

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DANIEL FERREIRA DA LUZ

**CHAVEAMENTO ÓPTICO DE AVALANCHE DE FÓTONS, EM PARTÍCULAS DE
NdAl₃(BO₃)₄, EXCITADAS A 1064nm POR UM FEIXE AUXILIAR EM 808nm.**

MACEIÓ - AL

2025

DANIEL FERREIRA DA LUZ

**CHAVEAMENTO ÓPTICO DE AVALANCHE DE FÓTONS, EM PARTÍCULAS DE
NdAl₃(BO₃)₄, EXCITADAS A 1064nm POR UM FEIXE AUXILIAR EM 808nm.**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em física – UFAL, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. André de Lima Moura.

MACEIÓ - AL

2025

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária: Lívia Silva dos Santos – CRB-4 – 1670

L979c Luz, Daniel Ferreira da.

Chaveamento óptico de avalanche de fótons, em partículas de $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$, excitadas a 1064nm por um feixe auxiliar em 808nm / Daniel Ferreira da Luz. – 2025.
74 f. : il.

Orientador: André de Lima Moura.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Programa de Pós-Graduação em Física, Maceió, 2025.

Bibliografia: f. 68- 73.

Apêndice: f. 74

1. Íons terra-raras. 2. Avalanche de fótons Física. 3. Atômicos de excitação – Física. I. Título.

CDU: 535



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14, Campus A.C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL, Brasil
FONE : (82) 3214-1423

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**“Chaveamento ótico de avalanche de fótons em partículas de
 $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ excitadas a 1064 nm por um feixe auxiliar em 808 nm”
por**

Daniel Ferreira da Luz

A Banca Examinadora composta pelos professores André de Lima Moura, como presidente da banca examinadora e orientador, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Lauro June Queiroz Maia, da Universidade Federal de Goiás e Tasso de Oliveira Sales, da rede estadual de ensino público de Alagoas, **consideram o candidato aprovado.**

Maceió, 10 de junho de 2025.

Documento assinado digitalmente
gov.br ANDRÉ DE LIMA MOURA
Data: 10/06/2025 14:53:48-0300
verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. André de Lima Moura

Documento assinado digitalmente
gov.br LAURO JUNE QUEIROZ MAIA
Data: 10/06/2025 11:47:42-0300
verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Lauro June Queiroz Maia

Documento assinado digitalmente
gov.br TASSO DE OLIVEIRA SALES
Data: 10/06/2025 14:38:54-0300
verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Tasso de Oliveira Sales

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço ao meu Deus, senhor e rei criador de todas as coisas conhecidas e desconhecidas, animadas e inanimadas, por sua direção em todos os aspectos de minha ínfima vida.

Agradeço aos meus pais Marcos e Claudia, por tudo o que já fizeram por mim e por toda minha família, e por direcionarem meus olhos desde a infância ao que realmente importa – conhecer a Deus.

Agradeço também ao Yure e família, pela ajuda em desenvolver teorias da conspiração.

Agradeço aos 4 cachorros com quem convivo, pelas altas diversões diárias.

Agradeço aos amigos que estiveram comigo nessa caminhada, especialmente ao famígero maníaco do laboratório (Rodrigo Ferreira), por ter sido fundamental durante toda graduação e pós-graduação como um professor pessoal de grande paciência (menos com o Célio), como também a Déborah Crystina por ser uma amiga atemporal.

Agradeço também ao corpo docente do programa de pós-graduação em física - UFAL, por todo conhecimento que nos foi passado; de modo especial, ao professor e orientador dr. André de Lima Moura por sua paciência e didática maravilhosa, por sempre nos ensinar como se fossemos completamente estúpidos o que muito nos ajuda rs rs.

Agradecimento especial ao professor Guilherme Almeida, pelo excepcional curso de teoria quântica, como também ao professor Iram Gléria por transformar um curso de eletrodinâmica num continuo êxtase de aprendizado, não posso também deixar de mencionar o curso de óptica não linear ministrado pelo professor André Moura.

...os homens tremam e temam perante o Deus de Daniel, porque ele é o Deus vivo e que permanece para sempre; o seu reino não será destruído, e o seu domínio não terá fim.

Bíblia sagrada, Daniel 6:26.

RESUMO

Íons terras-raras em especial o Nd^{3+} oferecem diversas características no que se trata de fenômenos ópticos, seus abundantes níveis de energia o tornam um íon e dopante poderoso para matrizes cristalinas e vítreas, o capacitando para as mais diversas aplicações que vão desde meios de ganho para lasers convencionais e aleatórios, até fenômenos que envolvem não-linearidades consideráveis como a avalanche de fótons. Processo esse que tem como critério uma excitação não ressonante a partir do estado fundamental, sendo tal processo muito menos provável do que a absorção do estado excitado ($\text{GSA} \ll \text{ESA}$). No entanto resulta numa “explosão de luz”. Em íons de Nd^{3+} tal processo mencionado se dá com um mecanismo de bombeamento que consiste em um laser em 1064nm incidindo sobre uma amostra de $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$, não havendo excitação ressonante partindo do estado fundamental $^4\text{I}_{9/2}$, o aquecimento da amostra se torna característica inevitável, levando a geração de fônons cujo a aniquilação provoca uma excitação térmica a partir do estado fundamental $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$, a partir do estado $^4\text{I}_{11/2}$, entra em plena atividade a ESA, onde o íon presente recebe energia do laser de excitação ressonante com a transição $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$, populando o ultimo nível referido. Embora a GSA seja pouco provável, há um certa parcela de íons que usufruindo da aniquilação de fônons presentes na rede é capaz de completar a energia do fóton de excitação e popular o nível $^4\text{F}_{3/2}$ diretamente do $^4\text{I}_{9/2}$, sem necessariamente ocupar qualquer nível intermediário entre o estado fundamental e o $^4\text{F}_{3/2}$, desta maneira um íon presente no $^4\text{F}_{3/2}$, podem usufruir da relaxação cruzada (CR), onde o mesmo cede energia a um íon no estado fundamental e ambos se encontram num nível intermediário $^4\text{F}_{3/2}, ^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}, ^4\text{I}_{15/2}$, note que neste caso, os íons participantes e agora presentes no $^4\text{I}_{15/2}$ podem relaxar não radiativamente devido à proximidade com os níveis inferiores, e entre os níveis inferiores, gerando ainda mais fônons na rede que irão potencializar tanto a GSA como a ESA, como consequência dessas relaxações ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$), abastecemos o nível que é completamente ressonante com o feixe de excitação de volta ao $^4\text{F}_{3/2}$, fazendo com que apenas um íon inicialmente presente no $^4\text{F}_{3/2}$, após o referido processo até a nova excitação se tornem dois, e depois quatro, e assim por diante, sendo na verdade uma progressão geométrica de íons populando o $^4\text{F}_{3/2}$, e incrementando processos que serão discutidos ao longo texto como a transferência de energia, conversão ascendente (ETU) e acoplamentos térmicos para o níveis superiores a partir do $^4\text{F}_{3/2}$. Processos que tornam possível a emissão de luz em comprimentos de onda mais energéticos do que o do próprio mecanismo de excitação. Mas o que aconteceria se contrariando a improvável excitação ressonante do

estado fundamental, incidíssemos um feixe adicional em 808nm e ressonante a partir do estado fundamental ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$)? Como a dinâmica acima explicada seria alterada? Qual influência seria exercida nos comprimentos de onda prevalentes na avalanche já conhecida? E quais novas portas os efeitos agora observados podem nos abrir? Exploraremos estes e outros aspectos respondendo a estas perguntas ao longo de um texto que abordará, desde características de lasers aleatórios, lasers convencionais, características das matrizes cristalinas e íons terras-raras para explicar em mais detalhes a ocorrência do fenômeno até suas potenciais aplicações como comutador óptico.

Palavras-chave: Avalanche de fótons, não-linearidades, terras-raras, comutador óptico.

ABSTRACT

Rare-earth ions, especially Nd^{3+} , offer several features when it comes to optical phenomena. Their abundant energy levels make them a powerful ion and dopant for crystalline and glassy matrices, enabling a wide range of applications from gain media for conventional and random lasers to phenomena involving significant nonlinearities such as photon avalanche. This process requires a non-resonant excitation from the ground state, being much less probable than excited state absorption ($\text{GSA} \ll \text{ESA}$). However, it results in a "light explosion." In Nd^{3+} ions, this process occurs through a pumping mechanism consisting of a 1064 nm laser incident on a $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ sample. Since there is no resonant excitation from the ground state $^4\text{I}_{9/2}$, heating of the sample becomes inevitable, leading to the generation of phonons whose annihilation causes thermal excitation from $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$. From the $^4\text{I}_{11/2}$ state, ESA becomes fully active, where the ion absorbs energy from the laser, now resonant with the $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ transition, populating the latter level. Although GSA is unlikely, a fraction of the ions, taking advantage of the phonon annihilation within the lattice, can complete the energy of the excitation photon and directly populate the $^4\text{F}_{3/2}$ level from $^4\text{I}_{9/2}$, without occupying any intermediate level. Once in the $^4\text{F}_{3/2}$ state, an ion may undergo cross relaxation (CR), transferring energy to another ion in the ground state so that both end up in intermediate levels:

$$^4\text{F}_{3/2}, \quad ^4\text{I}_{9/2} \quad \rightarrow \quad ^4\text{I}_{15/2}, \quad ^4\text{I}_{11/2}.$$

Note that in this case, the ions now in the $^4\text{I}_{15/2}$ level can relax non-radiatively due to their proximity to lower levels, generating even more phonons that will enhance both GSA and ESA. As a consequence of these relaxations ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$), the level resonant with the excitation beam is repopulated, allowing re-excitation to $^4\text{F}_{3/2}$. This means that a single ion initially in $^4\text{F}_{3/2}$ can give rise to two, then four, and so on, forming a geometric progression of ions populating the $^4\text{F}_{3/2}$ state, thereby amplifying processes discussed throughout the text, such as energy transfer, upconversion (ETU), and thermal coupling to higher levels from $^4\text{F}_{3/2}$. These processes enable light emission at wavelengths more energetic than that of the excitation mechanism itself. But what would happen if, contrary to the unlikely resonant excitation from the ground state, an additional 808 nm beam, resonant with the $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$ transition, were applied? How would the above-described dynamics be altered? What influence would be exerted on the prevailing wavelengths in the already known photon avalanche? And what new doors might the effects now observed open for us? We will explore these and other aspects by addressing these questions throughout a text that will cover topics

ranging from the characteristics of random lasers and conventional lasers, to the properties of crystalline hosts and rare-earth ions, in order to explain the occurrence of the phenomenon in more detail, as well as its potential applications as an optical switch.

Keywords: Photon avalanche, nonlinearities, rare-earth, optical switch.

Lista de figuras

Figura 1 - Emissão espontânea; um íon realiza a transição $E_0 \rightarrow E_1$, por meio da absorção de um fóton de energia F_1 , passado um certo tempo médio τ_1 de permanência no nível E_1 , denominado tempo de vida, o íon relaxa espontaneamente, emitindo no processo a mesma energia que recebeu do fóton 1, através do fóton 2 de energia F_2	11
Figura 2 - Processo de emissão estimulada; um íon realiza a transição $E_0 \rightarrow E_1$, por meio de um fóton 1 de energia F_1 , antes que ocorra o processo de emissão espontânea, um segundo fóton, de energia F_2 , interage com o íon excitado, estimulando a relaxação do mesmo, através de emissão de um terceiro fóton de energia $F_3 = F_1$	12
Figura 3 - Representação de um processo de excitação ressonante por fótons, onde o íon absorve o fóton com energia F , e passa a ocupar o nível de maior energia E_1	15
Figura 4 - Representação de um processo de excitação ressonante via aniquilação de fônons, onde um fônon com energia E_f , ressonante com a transição $E_0 \rightarrow E_1$, é aniquilado promovendo o íon para E_1	16
Figura 5 - Processo de excitação não ressonante, onde um fóton com energia F menor que a energia necessária para a excitação, se mostra insuficiente para realizar a transição $E_0 \rightarrow E_1$	17
Figura 6 - Processo de excitação do tipo Stokes, onde o fóton de energia F , possui energia maior que a energia de transição $E_0 \rightarrow E_1$, cuja energia excedente é a geradora de um fônon na rede de energia E_f	18
Figura 7 - Excitação Anti-Stokes, onde o fóton de excitação possui energia F , inferior a energia de transição $E_0 \rightarrow E_1$, com o fim de completar a energia necessária para a transição e alcançar o estado excitado E_1 , ocorre a aniquilação de um fônon da rede de energia E_f	19
Figura 8 - Processo de transferência de energia, onde dois íons no mesmo nível de energia, compartilham energia entre si, o íon receptor é promovido para um nível superior, e o íon doador, relaxa para um nível inferior.....	20
Figura 9 - Processo de absorção de múltiplos fótons, onde um íon absorve mais de um fóton, com o fim de ser promovido ao nível superior, tendo em vista que a energia de um único não é suficiente para tal; vale ressaltar que na figura abaixo estamos tratando de um caso extremamente específico, onde a energia de um fóton é exatamente metade da energia da transição em questão, não correspondendo a maioria dos processos de absorção de múltiplos fótons.....	21

Figura 10 - Processo de relaxação cruzada, onde um íon no estado excitado $E2$, transfere parte de sua energia para um íon no estado de energia inferior $E0$, o íon doador relaxa para um nível intermediário, e o íon receptor é promovido para o nível intermediário.	22
Figura 11 - exemplificação dos componentes necessários, para o funcionamento de um laser convencional.....	25
Figura 12 - Níveis de energia Nd.....	29
Figura 13 - Diagrama reduzido dos níveis de energia do Nd, visando demonstrar simples da ação laser no mesmo, com mecanismo de bombeamento 808 nm.....	30
Figura 14 - Representação artística de um laser aleatório. Setas amarelas entre as bolas azuis representar o ricochetear da luz, em meio ao meio espalhador.....	32
Figura 15 - Representação de um pequeno cristal cúbico simples.....	37
Figura 16 - Representação artística de defeito de vacância e intersticial, em uma pequena rede cristalina finita, o fato de o defeito intersticial ser representado pela mesma cor das bolas que representam os íons constituintes da matriz, não significa que o defeito intersticial está restrito a ser gerado por íons iguais aos da matriz, sendo apenas um método ilustrativo.....	46
Figura 17 - níveis de energia do praseodímio trivalente Pr^{3+}	49
Figura 18 - Representação do setup experimental.....	54
Figura 19 - Diagrama de níveis de energia do Nd^{3+} , note na imagem mais a esquerda os detalhes dos processos de; absorção do estado fundamental (GSA), absorção do estado excitado (ESA), relaxação cruzada (CR), transferência de energia e conversão ascendente (ETU) e por fim as transições não radiativas (NRT). Na imagem ao centro a transição ressonante proveniente da excitação em 808 nm, na última imagem à direita, os comprimentos de onda relacionados com suas respectivas transições, todos mais energéticos do que o feixe de excitação em 1064 nm, denotando conversão ascendente.	56
Figura 20 - (a - d): Excitação exclusiva em 1064 nm, note o aumento intenso nas emissões para as potências de excitação a partir de 1.8 W, e em (d), as transições responsáveis por cada emissão. (e - h): curvas de temperatura, correspondentes a potência de excitação em 1064 nm das figuras (a - d), o aumento abrupto da temperatura se manifesta de maneira evidente, de “e” para “f”, a potência de excitação cresce em 0.4 W, um aumento de $\approx 28\%$, provoca um aumento de mais de 100% na temperatura que parte de 150 °C, para pouco mais de 300 °C. Ainda (e - h): observe o aumento na intensidade de emissões mais enérgicas que o próprio feixe de excitação. (i - l): Excitação exclusiva em 808 nm, onde não há comportamento que indique um processo de avalanche de fótons.....	58

Figura 21 - (a): Manifestação do comportamento de limiar para potência de excitação do feixe de 1064 nm em 1.5 W, seguindo pelo comportamento não linear nas emissões e temperatura.	
(b): Excitação exclusiva em 808 nm; para uma potência de 120 mW, o feixe contribuiu com incremento de temperatura de 150 °C.....	59
Figura 22 - Excitação simultânea 1064 nm + 808 nm, inicialmente excitado em 1064 nm com potência fixa de 1.4 W, abaixo do limiar para avalanche de fótons, após atingir o estado estacionário, inicia-se a incidência simultânea do 808 nm em várias potências. (a – d) mapa de cores. (e – h) curvas de emissão e temperaturas, observe a contribuição térmica dos feixes em 808 nm.....	61
Figura 23 - Iniciamos a com o feixe em 808 nm, com potência pré-definida, depois iniciamos a incidência em 1064 nm, variando a potência, comportamento de limiar/threshold mostrou redução a ponto de desaparecer para a mais alta potência utilizada no 808 nm (120 mW), comportamento devido ao efeito de termalização.....	62
Figura 24 - Exemplificação de transístor óptico.....	65

Sumário

1	ÍONS TERRAS-RARAS E PROCESSOS ATÔMICOS DE EXCITAÇÃO	
	ABSORÇÃO E EMISSÃO.	9
1.1	BREVE MENÇÃO AS CARACTERÍSTICAS DOS ÍONS TERRAS-RARAS	9
1.2	ABSORÇÃO, EMISSÃO ESPONTÂNEA E EMISSÃO ESTIMULADA.....	10
1.3	MECANISMOS DE EXCITAÇÃO E TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA.....	14
1.3.1	Excitação ressonante via absorção de fóton.	14
1.3.2	Excitação ressonante via aniquilação de fônon.	15
1.3.3	Excitação não ressonante com fótons.....	16
1.3.4	Excitação não ressonante combinada, fótons e fônons.	17
1.3.5	Transferência de energia.	19
1.3.6	Excitação por absorção de múltiplos fótons.....	20
1.3.7	Relaxação cruzada.	21
2	LASERS E TRANSIÇÕES NÃO RADIATIVAS	23
2.1	AÇÃO LASER	23
2.1.1	Descrição de um laser convencional	25
2.1.2	Lasers baseados em íons terras-raras.....	27
2.2	LASERS ALEATÓRIOS	30
2.3	FÔNONS.....	33
3	MATRIZES CRISTALINAS.	37
4	AVALANCHE DE FÓTONS	48
5	CHAVEAMENTO ÓPTICO.....	51
5.1	SÍNTESE DOS MATERIAIS.....	51
5.2	CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL.....	52
5.3	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	54
6	CONCLUSÃO E POTENCIAIS APLICAÇÕES.....	64
	REFERÊNCIAS	66
	APÊNDICE A.....	71
	APÊNDICE B.....	72

1. ÍONS TERRAS-RARAS E PROCESSOS ATÔMICOS DE EXCITAÇÃO ABSORÇÃO E EMISSÃO.

1.1 Breve menção as características dos íons terras-raras

Como já anunciado no resumo inicial de nosso trabalho, lidaremos com uma matriz cristalina dopada com um dos íons terras-raras — no nosso caso, o Nd^{3+} . Ao longo do texto, podem surgir questionamentos a respeito das propriedades desses íons, de sua abundância e de suas características mais marcantes.

Em primeiro lugar, a incoerência já se manifesta no próprio nome, uma vez que os terras-raras não são, de fato, raras em comparação a outros elementos. Um artigo publicado em abril de 1966, por exemplo, trazia o seguinte título: “*Dispersed and not-so-rare earths*” [1]. A abundância desses elementos pode variar de dezenas a centenas de partes por milhão. A grande similaridade química entre eles retardou significativamente sua identificação como um grupo distinto de elementos. Para se ter uma ideia, o primeiro registro da observação de um dos terras-raras ocorreu há 231 anos, quando o químico finlandês Johan Gadolin descreveu uma “nova terra” em 1794.

Atualmente, o grupo dos terras-raras é composto por 17 elementos: os 15 lantanídeos, mais o ítrio e o escândio. Vale ressaltar que alguns autores optam por não incluir o escândio nesse grupo, devido às suas propriedades geoquímicas consideravelmente distintas — aspecto que não será abordado aqui, por não ser de nosso interesse [1].

Esses elementos apresentam, de forma geral, preferência pelo estado de ionização 3^+ , embora em certos casos possam adotar os estados 2^+ ou 4^+ , dependendo das condições a que são submetidos. Além disso, ocorre uma redução gradual do raio iônico com o aumento do número atômico, fenômeno conhecido como *contração dos lantanídeos*, responsável por grande parte das peculiaridades químicas desse grupo. Os terras-raras estão posicionados na tabela periódica de modo que os orbitais 4f começam a ser preenchidos (princípio de Aufbau e regra de Madelung) [2]. Embora os orbitais 4f pertençam à camada de valência, encontram-se parcialmente protegidos pelos orbitais 5s e 5p, o que contribui para a estabilidade do estado trivalente.

Por fim, os terras-raras vêm sendo amplamente utilizados em diversas aplicações tecnológicas, tais como ímãs permanentes, telas de LED, fibras ópticas, dispositivos biomédicos e lasers — temas que discutiremos oportunamente [3].

1.2 Absorção, emissão espontânea e emissão estimulada.

Imagine um sistema de dois níveis, nível E_0 e nível E_1 , com respectivas energias E_0 e E_1 , sendo $E_1 > E_0$. A diferença $E_1 - E_0 = E$ representa a energia de transição que um elétron deve receber para migrar do nível como energia E_0 para o nível como energia E_1 . Podemos excitar o material com fótons de frequência ν , e, conseqüentemente, energia $h\nu$, sendo h a constante de Planck. Caso $E = h\nu$, temos uma transição ressonante, onde a energia do fóton de excitação corresponde à diferença de energia entre os níveis envolvidos na transição eletrônica [4].

Esse fenômeno inicial é, portanto, a absorção. Quanto maior a densidade de energia de excitação, mais rápido será o esgotamento dos íons opticamente ativos do nível inferior para o nível superior. Podemos descrever a absorção da seguinte maneira:

$$\frac{\partial N_0}{\partial t} = -B_{01}\rho(\nu)N_0, \quad (1)$$

o termo $B_{01}\rho(\nu)$ pode ser interpretado como a probabilidade, por unidade de frequência, de que ocorram transições induzidas, sendo N_0 o número de íons presentes no nível E_0 .

Chegamos, portanto, à condição em que o elétron, antes presente no nível E_0 , encontra-se agora no nível E_1 . No entanto, a permanência nesse estado mais energético, denominado *estado excitado*, depende do tempo de vida τ_1 do nível, que corresponde ao tempo médio que o elétron permanece excitado antes de relaxar espontaneamente (ver Figura 1). Após relaxar radiativamente, o elétron emite um fóton com a exata energia que recebeu, correspondente à diferença de energia entre E_0 e E_1 . Considerando um grande número N de íons opticamente ativos sob as mesmas condições, a taxa de relaxação pode ser descrita da seguinte forma:

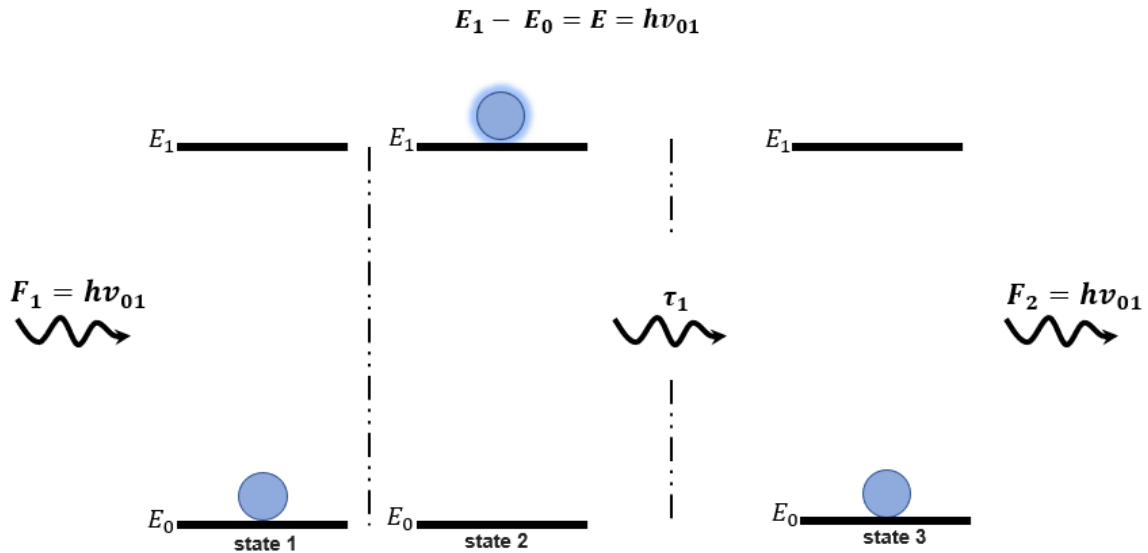
$$\frac{dN_1}{dt} = -\gamma_1 N_1, \quad (2)$$

nesta equação, γ_1 representa uma taxa de decaimento espontâneo. Note, portanto, que na equação acima temos a taxa de variação de uma grandeza sendo proporcional a ela mesma, o que resulta numa solução exponencial da seguinte forma:

$$N_1 = N_{10}e^{-\gamma_1 t} = N_{10}e^{\frac{-t}{\tau_1}}, \quad (3)$$

sendo N_{10} o número de íons que transitarão diretamente do estado excitado E_1 para o estado de menor energia E_0 . Neste caso, considerando que há apenas dois níveis de energia, N_{10} corresponde, ao número de íons que decaem de E_1 para E_0 [4–6].

Figura 1 - Emissão espontânea: após um íon ser excitado da energia E_0 para E_1 pela absorção de um fóton de energia $F_1 = E_1 - E_0$, ele permanece no nível excitado por um tempo médio τ_1 , denominado tempo de vida. Passado esse tempo, o íon relaxa espontaneamente para o nível fundamental E_0 , emitindo um fóton de energia $F_2 = E_1 - E_0$, correspondente à diferença entre os níveis.



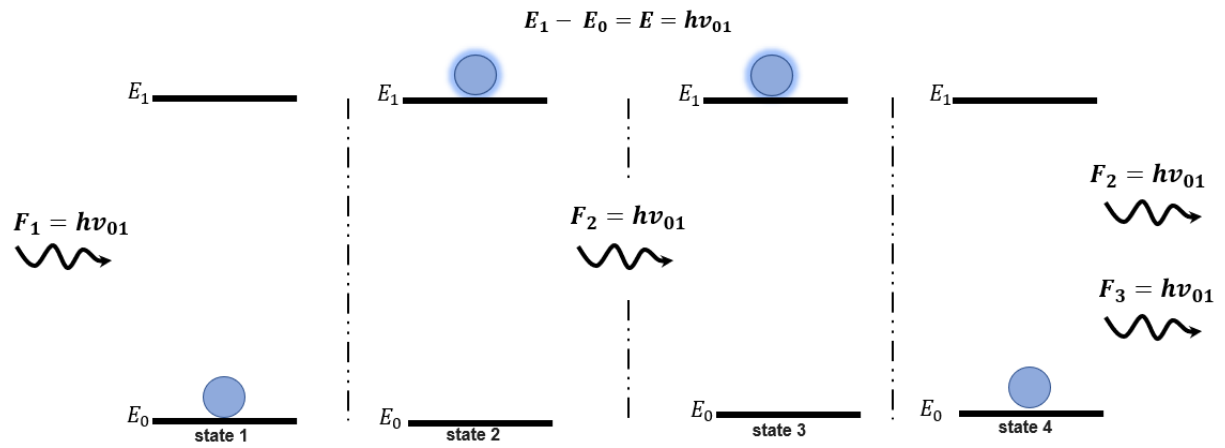
Fonte: Autor, 2025.

Note, portanto, que já apresentamos os efeitos de absorção e emissão espontânea. Mas como seria, então, um caso em que, antes de ocorrer a emissão espontânea, pudéssemos induzir a emissão? Tal processo é conhecido como *emissão estimulada*. Podemos tomar como exemplo a mesma disposição dos níveis de energia mencionados anteriormente. Imagine que um íon, ocupando o nível E_1 e sujeito às mesmas condições, seja perturbado por um fóton de energia $h\nu$. Note que $h\nu$ corresponde à mesma energia que o íon absorveu ao passar de E_0 para E_1 (energia de transição). Essa interação faz com que o íon relaxe para o nível inferior E_0 ,

liberando, nesse processo de transição radiativa, um fóton com a mesma energia $h\nu$, bem como a mesma fase, direção de propagação e polarização do fóton que estimulou a transição $E_1 \rightarrow E_0$ (ver Figura 2) [4,7].

Tome-se, por exemplo, que N_0 e N_1 sejam, respectivamente, o número de íons presentes nos níveis E_0 e E_1 , sendo E_0 e E_1 as energias correspondentes a esses níveis.

Figura 2 - Processo de emissão estimulada: um íon realiza a transição $E_0 \rightarrow E_1$ por meio da absorção de um fóton de energia F_1 . Antes que ocorra a emissão espontânea, um segundo fóton, também de energia F_1 , interage com o íon excitado, estimulando sua relaxação de E_1 para E_0 e resultando na emissão de um terceiro fóton, igualmente com energia F_1 e fase coerente com o fóton estimulador.



Fonte: Autor, 2025.

Este processo, no qual a maior parte dos íons opticamente ativos sai do estado fundamental e vai para o estado excitado, é chamado de inversão de população. Veja, portanto, a distribuição de Boltzmann (4) (válida apenas neste formato para níveis não degenerados).

$$\frac{N_1}{N_0} = \exp\left(\frac{-(E_1 - E_0)}{kT}\right). \quad (4)$$

Vamos fazer uma pequena análise da mesma. Note que, se tivermos uma condição em que $E_1 - E_0 \gg kT$, o termo do lado direito tenderá a zero. Isso indica que haverá mais átomos no estado fundamental do que no estado excitado, em equilíbrio térmico próximo à temperatura ambiente ($t \approx 300 \text{ K}$). Essa condição evidencia a tendência à absorção (como descrito acima no processo de absorção), em vez de emissão e amplificação.

A título de curiosidade, quando $T \rightarrow 0$, o lado direito tende a menos infinito, o que mostra que a razão N_1/N_0 tende rapidamente a zero. Isso indica que, próximo do zero absoluto, todos os íons tendem a ocupar o estado de menor energia. Por outro lado, quando $T \rightarrow \infty$, o lado direito vai a zero, o que é refletido na razão N_1/N_0 , indicando que as populações tendem a se distribuir igualmente entre os dois níveis em questão.

À temperatura ambiente, o termo kT , evidentemente com unidade de energia e que pode ser representado em unidades de $h\nu$, possui um comprimento de onda equivalente aproximado de $\lambda \approx 5 \cdot 10^{-5}m$. Isso significa que, para qualquer transição cuja energia associada esteja entre o infravermelho próximo e o visível, o expoente de Boltzmann será pequeno à temperatura ambiente, e o número de átomos nos níveis superiores será menor que o número de átomos nos níveis inferiores [3].

Podemos representar o processo de emissão estimulada por meio de uma equação diferencial que contemple os termos envolvidos nessa dinâmica (5).

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = -B_{10}\varrho(\nu_{10})N_1, \quad (5)$$

onde B_{10} é uma constante de proporcionalidade, e $\varrho(\nu_{10})$ é uma grandeza que representa a intensidade da radiação externa na frequência de transição. De modo semelhante à equação que descreve a absorção, o produto $B_{10}\varrho(\nu_{10})$ trata da probabilidade de que um íon no estado excitado realize a transição de modo estimulado. Note que, sendo o laser baseado no processo de emissão estimulada de radiação, esse parâmetro será extremamente útil para a ação laser, enquanto o termo γ_1 , relacionado com a emissão espontânea, poderá ser tratado como uma fonte de ruído, já que sua emissão tende a gerar fótons que não estão com a mesma fase e polarização do feixe laser.

Combinando a absorção, a emissão espontânea e emissão estimulada, chegamos a seguinte conclusão;

$$\frac{\partial N_0}{\partial t} = -\frac{\partial N_1}{\partial t} = B_{10}\varrho(\nu_{10})N_1 - B_{01}\varrho(\nu)N_0 + \gamma_1N_1 \quad (6)$$

Podemos escrever a expressão a seguir para uma condição de equilíbrio térmico, na qual o número de transições por unidade de tempo do nível E_0 para o nível E_1 é igual ao número de transições, no mesmo intervalo de tempo, de E_1 para E_0 . Teremos, portanto:

$$\frac{\partial N_0}{\partial t} = \frac{\partial N_1}{\partial t} = 0, \quad (7)$$

como também, a soma entre os termos referentes a emissão espontânea e estimulada se devem a absorção (8) [3].

$$B_{10}\varrho(\nu_{10})N_1 + \gamma_1 N_1 = B_{01}\varrho(\nu)N_0 \quad (8)$$

1.3 Mecanismos de excitação e transferência de energia.

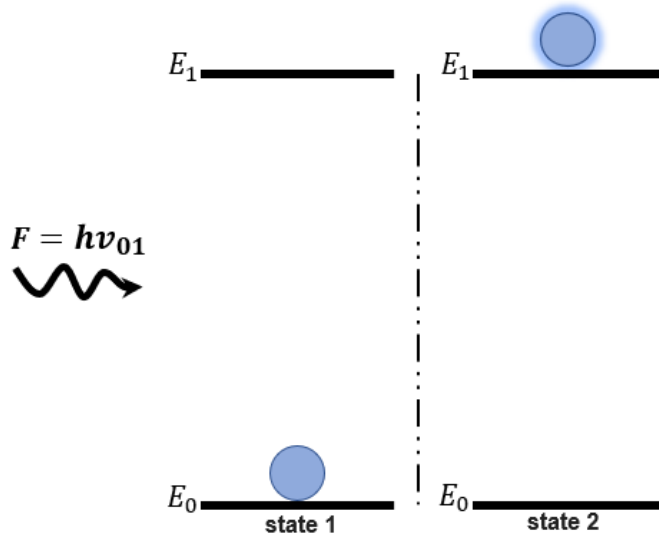
O processo de excitação de íons pode ocorrer de várias maneiras. Neste momento, mencionaremos brevemente algumas delas. Ao final de cada uma, indicaremos, quando pertinente, a relação com o trabalho em questão, visando proporcionar maior familiaridade ao leitor com o que será apresentado.

1.3.1 Excitação ressonante via absorção de fóton.

O processo de excitação ressonante via absorção de fóton, como mencionado no tópico anterior, é o mais simples e intuitivo de todos. Vamos novamente considerar o sistema de dois níveis citado anteriormente. Suponha, por um momento, que esse sistema simples, com o íon inicialmente no nível E_0 , absorva um fóton de energia $h\nu = E$. O íon absorvedor, por sua vez, passará a ocupar o nível E_1 . Esse é um caso de transição ressonante por absorção de um único fóton, sendo o processo caracterizado pela absorção de um fóton cuja energia coincide exatamente com a diferença entre os níveis da transição [4].

Figura 3 - Representação de um processo de excitação ressonante por fótons, no qual o íon absorve um fóton de energia F e é promovido para o nível de maior energia E_1 .

$$E_1 - E_0 = E = h\nu_{01}$$



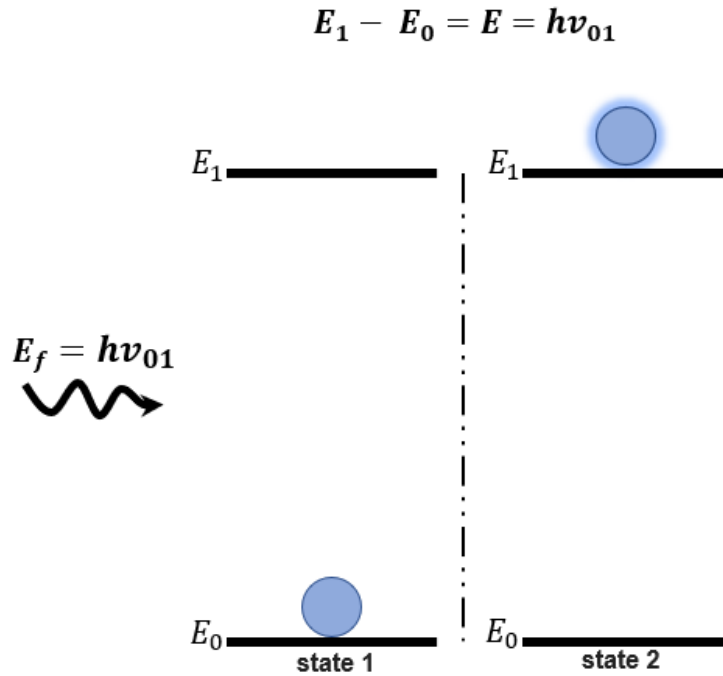
Fonte: O autor (2025).

Relação com o trabalho em questão: lidaremos com um processo de excitação ressonante em íons Nd^{3+} , utilizando um feixe de excitação em 1064 nm, responsável pela transição ressonante $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$.

1.3.2 Excitação ressonante via aniquilação de fônon.

Mais uma vez, tomemos como exemplo o mesmo sistema de dois níveis já mencionado. Suponha que, neste caso, não haja fótons em ação, mas sim as quasipartículas associadas às vibrações da rede responsáveis pelo transporte de energia térmica (fônons). Se a energia de um desses fônons disponíveis for exatamente igual à diferença de energia entre E_0 e E_1 (isto é, ressonante com a transição), o íon pode, portanto, aniquilar um fônon da rede, utilizando sua energia para se promover ao nível superior. Desta forma, teremos a excitação térmica [8].

Figura 4 - Representação de um processo de excitação ressonante via aniquilação de fônons, no qual um fônon de energia E_f , ressonante com a transição $E_0 \rightarrow E_1$, é aniquilado, promovendo o íon ao nível E_1 .



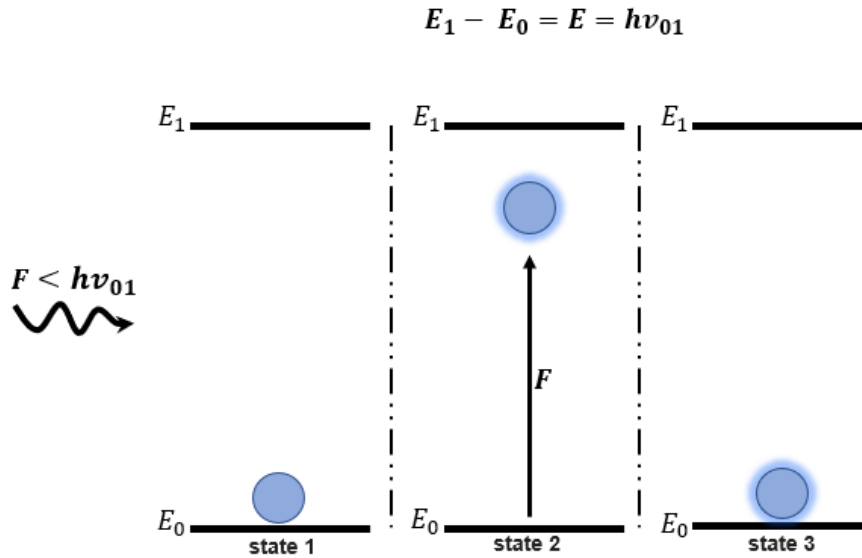
Fonte: O autor (2025).

Relação com o trabalho em questão: Lidaremos com um processo de excitação via aniquilação de fônons da matriz cristalina, que será detalhado nos tópicos apropriados. Esse processo ocorre no estado fundamental dos íons Nd^{3+} , promovendo a transição $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ por meio da aniquilação de um fônon com a energia correspondente. Além disso, abordaremos também os processos de excitação térmica em escada, partindo do nível $^4\text{F}_{3/2}$ para níveis superiores.

1.3.3 Excitação não ressonante com fótons.

Creio que já seja completamente intuitivo do que se trata esse mecanismo: ele ocorre justamente devido à energia insuficiente para provocar a transição eletrônica em questão. Considerando o sistema que estamos acostumados a utilizar, a energia do fóton $h\nu < E_1 - E_0$ [9].

Figura 5 - Processo de excitação não ressonante, no qual um fóton com energia F , menor que a energia necessária para a excitação, se mostra insuficiente para realizar a transição $E_0 \rightarrow E_1$.



Fonte: O autor (2025).

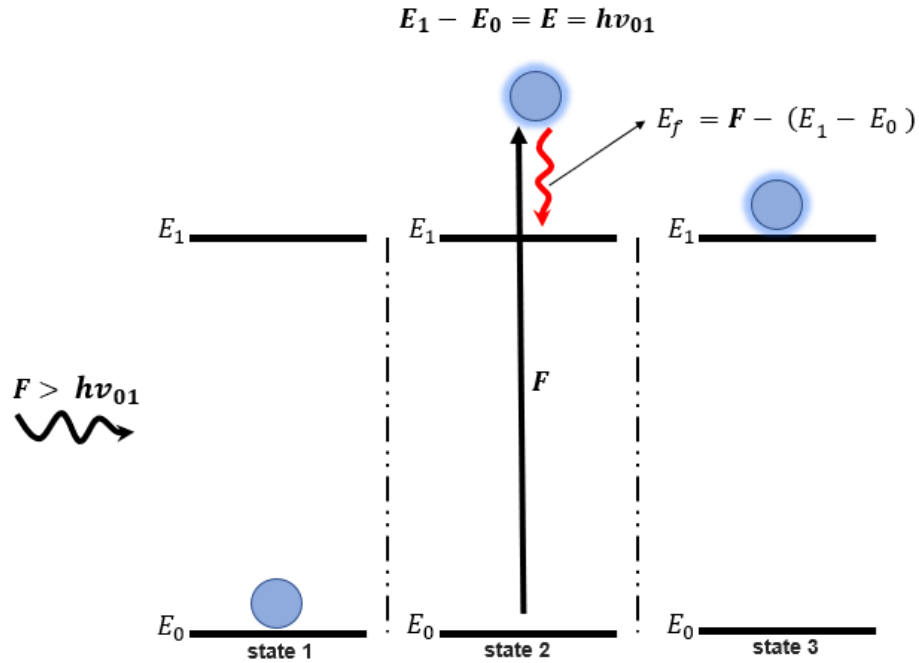
Relação com o trabalho em questão: Lidaremos com um processo de excitação não ressonante a partir do estado fundamental do íon Nd^{3+} , sob excitação em 1064 nm. A energia absorvida por um íon no estado fundamental $^4\text{I}_{9/2}$ não será ressonante com nenhum nível excitado superior. Isso terá implicações diretamente relacionadas com a descrição da avalanche de fótons, como será explicado no Capítulo 4.

1.3.4 Excitação não ressonante combinada, fótons e fônons.

1.3.4.1 Excitação Stokes.

Neste caso, envolveremos uma combinação entre fótons e fônons, considerando ainda o mesmo sistema de dois níveis ao qual estamos habituados. Lidaremos com a situação em que a energia do fóton é maior que a necessária para a transição, $h\nu > E_1 - E_0$. Isso, obviamente, implica em uma energia excedente. Esse excesso de energia resultará na geração de fônons na rede com energia $E_f = h\nu - (E_1 - E_0)$, o que contribui para o aumento do calor no material [10].

Figura 6 - Processo de excitação do tipo Stokes, no qual o fóton incidente, de energia $F = h\nu > E_1 - E_0$, possui energia ligeiramente superior à energia da transição eletrônica $E_0 \rightarrow E_1$. A diferença de energia $E_f = h\nu - (E_1 - E_0)$, é dissipada na forma de um fônon na rede.

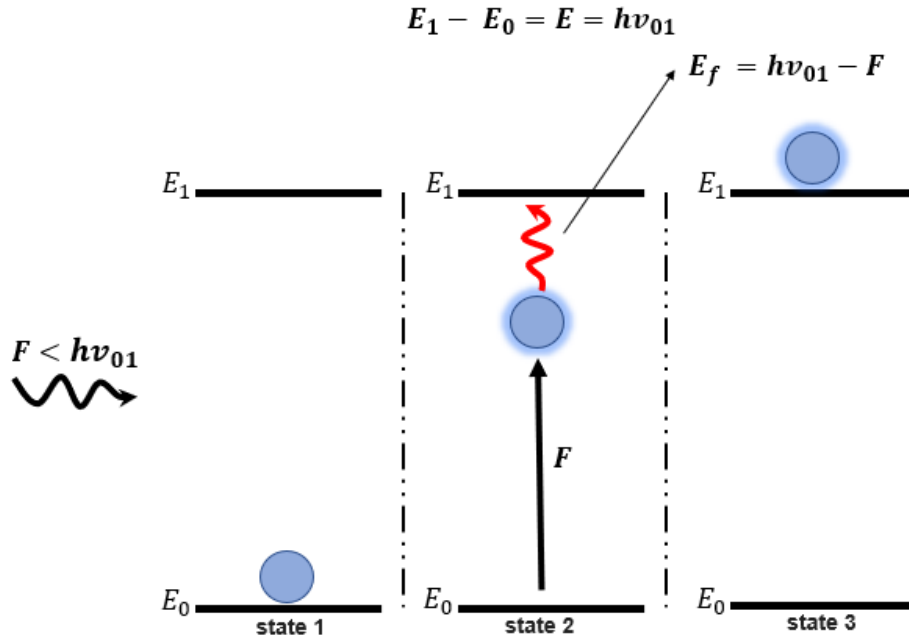


Fonte: O autor (2025).

1.3.4.2 Excitação Anti-Stokes.

Por sua vez, a excitação Anti-Stokes é caracterizada por um fóton cuja energia é **menor** do que a necessária para a transição, ou seja, $h\nu < E_1 - E_0$, exatamente como ocorre na excitação não ressonante com fótons de energia insuficiente. A diferença, neste caso, é que será aniquilado um fônon da rede, fornecendo a energia complementar necessária para completar a transição [11].

Figura 7 - Na excitação anti-Stokes, o fóton de excitação possui energia F , inferior à energia da transição $E_0 \rightarrow E_1$. Para completar a energia necessária e promover o sistema ao estado excitado E_1 , ocorre a aniquilação de um fônon da rede, com energia E_f .



Fonte: O autor (2025).

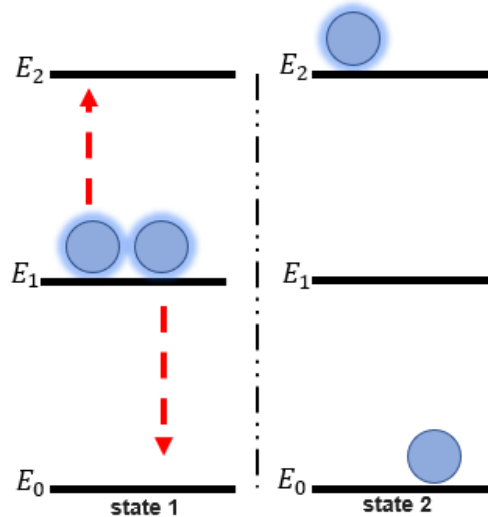
Relação com o trabalho em questão: Mencionamos anteriormente o caso em que um fóton de 1064 nm não possui energia suficiente para realizar a transição ressonante em íons de Nd^{3+} a partir do estado fundamental $^4\text{I}_{9/2}$. Entretanto, existe uma certa probabilidade de ocorrência de uma excitação Anti-Stokes: um íon pode absorver um fóton de 1064 nm que, somado à energia de um fônon aniquilado, consegue alcançar o nível $^4\text{F}_{3/2}$. Assim, o mecanismo Anti-Stokes efetua a transição $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$.

1.3.5 Transferência de energia.

Vamos, neste momento, adicionar um terceiro nível ao sistema que já conhecemos. Teremos então: E_0 , E_1 e E_2 . Suponhamos que $E_1 - E_0 = E_2 - E_1 = E = h\nu$. Por algum motivo, dois íons encontram-se excitados no nível E_1 . O processo de transferência consiste em um íon doador e um íon receptor: o íon doador relaxará para o nível E_0 , transferindo a energia correspondente a essa transição para o íon receptor. Nesse caso, $h\nu$ será a energia transferida do íon doador para o íon receptor, que, por sua vez, será excitado para o nível E_2 via transferência de energia [8].

Figura 8 - Processo de transferência de energia no qual dois íons, inicialmente no mesmo nível de energia, interagem entre si: o íon receptor é promovido para um nível de energia superior, enquanto o íon doador relaxa para um nível inferior.

$$E_1 - E_0 = E_2 - E_1 = E = h\nu$$



Fonte: O autor (2025).

Relação com o trabalho em questão: Este mecanismo estará presente nos íons de neodímio em nosso experimento e contribuirá para as emissões mais enérgicas. O processo inicia-se com íons no estado ${}^4F_{3/2}$; o íon doador relaxa para o estado ${}^4I_{13/2}$, enquanto o íon receptor é excitado para os estados (${}^4G_{7/2}$, ${}^2G_{3/2}$) devido à energia recebida. Podemos condensar essa informação da seguinte forma: [${}^4F_{3/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, (${}^4G_{7/2}$, ${}^2G_{3/2}$)].

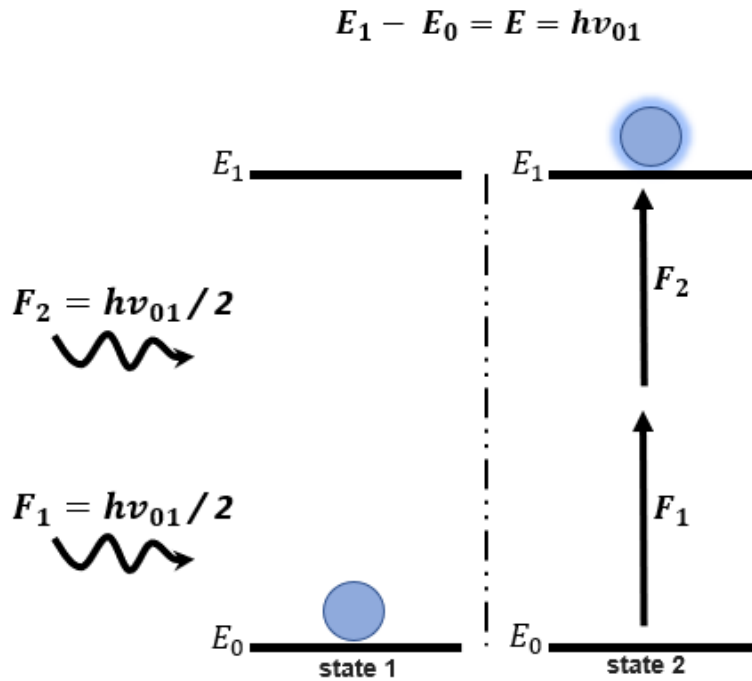
1.3.6 Excitação por absorção de múltiplos fótons.

Utilizando novamente o mesmo sistema de dois níveis, podemos exemplificar o processo de excitação por absorção de múltiplos fótons. Suponha que o mecanismo de excitação não tenha energia ressonante com a transição $E_0 \rightarrow E_1$, porém seus fótons possuem apenas metade da energia necessária para realizar essa transição. Dessa forma, será necessária a absorção de dois fótons para completar a transição. Esse caso pode ser generalizado, utilizando o mesmo raciocínio, para a absorção de mais de dois fótons. No entanto, é importante deixar claro que, quanto maior o número de fótons necessários para este processo, menor a probabilidade que ele ocorra. Em outras palavras, um processo que exige a absorção de três

fótons, é menos provável que o processo que exige a absorção de dois fótons por exemplo.

O caso da absorção de múltiplos fótons com energias distintas também é possível. Para a absorção de múltiplos fótons de mesma energia, falamos em absorção homogênea, enquanto que para fótons com energias diferentes, a absorção é denominada heterogênea [12].

Figura 9 - Processo de absorção de múltiplos fótons, no qual um íon absorve mais de um fóton para ser promovido a um nível de energia superior, uma vez que a energia de um único fóton não é suficiente para tal. Vale ressaltar que, na figura abaixo, estamos tratando de um caso extremamente específico, em que a energia de cada fóton corresponde exatamente à metade da energia da transição em questão, o que não representa a maioria dos processos de absorção de múltiplos fótons.



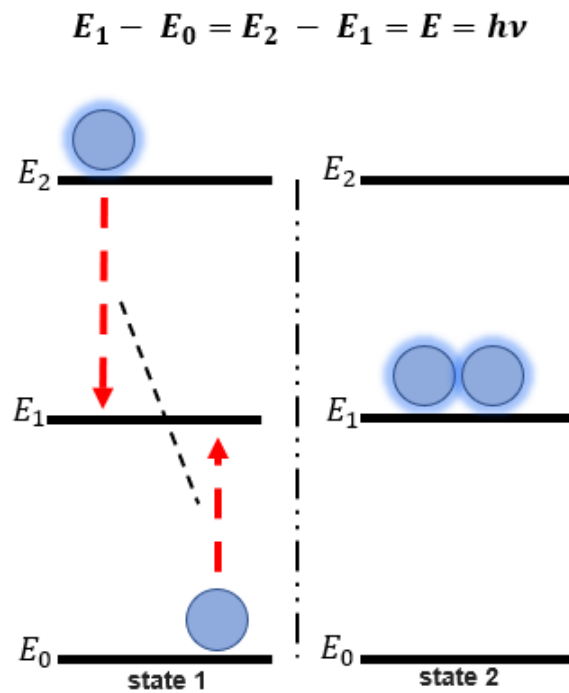
Fonte: O autor (2025).

1.3.7 Relaxação cruzada.

Este processo, por sua vez, pode ser melhor visualizado recordando o sistema descrito em 3.1. Porém, ao invés de termos dois íons no nível intermediário, teremos um íon em E_0 e outro em E_2 . Em determinado momento, ocorre uma transferência de energia entre eles: o íon presente em E_2 envia parte de sua energia para o íon em E_0 . O íon doador relaxa para o estado intermediário E_1 , enquanto o íon receptor, por sua vez, é excitado ao mesmo nível E_1 . Deve ficar claro que tal processo não obriga os íons envolvidos a se encontrarem no mesmo nível

intermediário após a transferência de energia, sendo essa apenas uma maneira mais simples de ilustrar o fenômeno [8].

Figura 10 - Processo de relaxação cruzada, no qual um íon no estado excitado E_2 transfere parte de sua energia para um íon vizinho no estado fundamental E_0 . Como resultado, o íon doador relaxa para um nível intermediário, enquanto o íon receptor é promovido a esse mesmo nível intermediário.



Fonte: O autor (2025).

Relação com o trabalho em questão: A relaxação cruzada é um mecanismo fundamental no processo de avalanche de fótons [13]. Em nossos experimentos com íons de neodímio, essa dinâmica se manifesta por meio de íons doadores no nível $^4F_{3/2}$ e íons receptores no nível $^4I_{9/2}$. Os íons doadores no $^4F_{3/2}$ relaxam para o nível $^4I_{15/2}$, enquanto os íons receptores são promovidos para o mesmo nível. Podemos representar esse processo de forma condensada da seguinte maneira: $[^4F_{3/2}, ^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}, ^4I_{15/2}]$.

2. LASERS E TRANSIÇÕES NÃO RADIATIVAS

2.1 Ação laser

Lasers convencionais são a forma mais utilizada de lasers, dotados de um meio ativo com características satisfatórias, como, por exemplo, um nível de energia metaestável que apresenta um tempo de vida τ relativamente longo em comparação aos outros níveis. Esse tempo de vida prolongado é essencial para que ocorra a inversão de população e uma emissão estimulada que propicie a ação laser.

A maioria das transições de íons, entretanto, apresenta um rápido decaimento não radiativo, devido à emissão de fônons para a rede cristalina. Isso ocorre pelo forte acoplamento das oscilações atômicas à rede circundante, o que não é interessante para a ação laser. Por outro lado, os níveis metaestáveis não se encontram fortemente acoplados as vibrações da rede, o que permite um decaimento mais lento.

Para se ter uma ideia, as rápidas relaxações associadas ao forte acoplamento com as oscilações atômicas da rede estão contidas na faixa de tempos de vida que variam, em média, entre $\tau \approx 10^{-8}$ até 10^{-11} segundos. No entanto, quando a diferença de energia entre os níveis é muito grande — o suficiente para que a rede não aceite uma relaxação não radiativa na forma de um único fônon com aquela energia correspondente (pois excederia a frequência máxima de vibração da rede cristalina) —, é necessária uma transição radiativa na forma de fóton ou uma relaxação multi-fônon.

De qualquer forma, ambos os processos são mais lentos que a relaxação não radiativa simples, podendo levar um tempo médio que varia entre 10^{-5} até 10^{-3} segundos. Fazendo um rápido comparativo entre os tempos extremos de permanência nos níveis — 10^{-11} s e 10^{-3} s —, a diferença pode ser de até 10^8 s.

Um dos aspectos ainda não mencionados que torna um material mais adequado para a geração de laser é sua eficiência quântica. Quanto maior a eficiência quântica de um material, maior será a fração dos fótons absorvidos que resultará em emissão espontânea. Essa emissão espontânea, quando associada a fatores como um nível metaestável e inversão de população adequada, pode levar a uma eficaz emissão estimulada.

Por curiosidade, uma das grandes referências a respeito da eficiência quântica que merece menção é a consolidada rodamina 6G [5,14], amplamente utilizada em lasers de corante. Em alguns experimentos sobre a eficiência quântica absoluta da rodamina, pesquisadores

conseguiram uma taxa de conversão de fótons absorvidos em emissão espontânea de fluorescência de até 95% [15].

Contido numa cavidade parcialmente espelhada, o meio ativo, por sua vez, sofre a ação de um mecanismo de bombeamento, que pode ser outro laser, lâmpadas incandescentes, descargas elétricas, feixes de elétrons, aquecimento, fotólise, entre outros métodos possíveis, responsáveis por provocar a inversão de população — condição na qual a maior parte dos íons opticamente ativos sai do estado fundamental e popula níveis mais energéticos.

A partir desta condição, como abordado no tópico referente, entra em ação o mecanismo de emissão espontânea. Passado o tempo médio de permanência do íon naquele nível, o mesmo relaxa radiativamente, emitindo um fóton com a mesma energia que absorveu para sair do estado fundamental e alcançar o estado excitado.

Tal energia tem a probabilidade de escapar da cavidade, afinal ela não é 100% refletora. Considerando um ensemble considerável de íons opticamente ativos, grande parte da luz emitida pelo processo de emissão espontânea irá obrigatoriamente ricochetear dentro da cavidade.

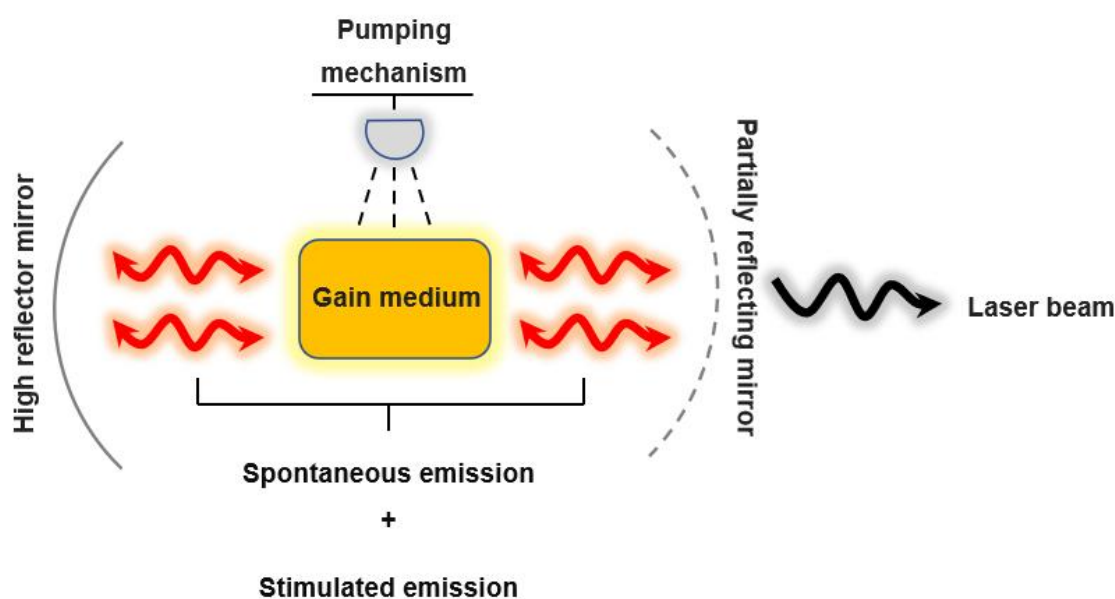
Infelizmente, não podemos ser precisos no que se refere ao percentual de luz que é deixado escapar e, conseqüentemente, qual percentual está fadado ao confinamento, absorção e interação com o meio ativo. Isso porque as diferentes formas das cavidades, as diversas composições dos meios ativos e os diferentes objetivos e desempenhos a serem alcançados influenciam diretamente esses aspectos. O que podemos dizer, em geral, é que menos de 10% da luz gerada na cavidade é deixada escapar para o meio externo.

Após esta viagem dentro da cavidade, o fóton encontra o meio ativo com íons no estado excitado. Através do processo de emissão estimulada, o fóton interage com o íon, que relaxa liberando outro fóton com a mesma energia, mesma polarização e mesma fase do fóton incidente [3]. Eis, por fim, a ação LASER (figura 11): o acrônimo significa *luz amplificada por emissão estimulada de radiação*, uma luz coerente, monocromática e colimada.

É importante destacar que a cavidade não é apenas um contêiner passivo onde a luz reflete, mas um componente essencial. Imagine, por exemplo, que estamos empenhados na construção de um laser em 400 nm. Mesmo que o meio ativo propicie as condições adequadas para a ação laser, com nível metaestável e transição que resulte na emissão de um fóton com comprimento de onda de 400 nm, como permitiremos a emissão estimulada para obter a ação laser se a cavidade não for construída de modo a permitir os modos de oscilação que

contemplem uma onda eletromagnética de 400 nm? Este é apenas um dos exemplos — talvez o mais direto — do quão fundamental é o ajuste do tamanho, da geometria e da eficiência da cavidade.

Figura 11 - Exemplificação dos componentes fundamentais de um laser convencional.



Fonte: Autor, 2025.

2.1.1 Descrição de um laser convencional

Assim como a cavidade e o mecanismo de bombeamento podem assumir as mais diversas características, o mesmo ocorre com os meios ativos, que podem ser formados por diferentes composições e estados da matéria, podendo ser baseados em estados sólido, gasoso e líquido (como é o caso do laser de corante).

Tendo em vista nossos objetivos ao longo deste texto, no resumo mencionamos as grandes capacidades dos íons de terras-raras, tanto como lasers convencionais, quanto aleatórios, além de sua atuação em fenômenos de alta não-linearidade, como é o caso da avalanche de fótons. A fim de ressaltar ainda mais a desenvoltura dos íons de terras-raras, vamos direcionar nossos esforços para discorrer sobre lasers aleatórios e convencionais, mais especificamente aqueles baseados nesses íons, especialmente o bem consolidado Nd:YAG, que corresponde a um dos mecanismos de excitação utilizados em nosso experimento.

Em primeira mão, podemos nos fazer uma pergunta básica: se os íons terras-raras são assim tão bons para a geração de laser — ricos em níveis de energia, níveis metaestáveis e

eficiência quântica adequada — por que não encontramos lasers baseados puramente em um íon terra-rara? Em outras palavras, por que, por exemplo, encontramos lasers Er:YAG e não simplesmente de Er^{3+} ? O que a granada de ítrio e alumínio dopada com érbio (Er:YAG) proporciona que o érbio por si só não é capaz de fazer, se o mesmo é assim tão adequado?

Para compreendermos esses aspectos, será necessário que mencionemos as características de cada um separadamente. Primeiro: o que acontece se tentarmos gerar um laser de íons terras-raras com meio ativo composto puramente do terra-rara em questão? Segundo: o que as matrizes cristalinas proporcionam que tornam viável sua larga utilização? É bom deixarmos claro que grande parte das explicações relacionadas às matrizes cristalinas e suas características gerais estará contida em seu respectivo tópico, a uma distância de apenas algumas páginas daqui.

Começemos pela primeira pergunta: por que não encontramos lasers baseados puramente em um íon terra-rara? Primeiro ponto: para que a emissão laser ocorra, é necessário que o meio ativo permita a absorção primária responsável pela inversão de população, seguida pela emissão espontânea e o retorno desta emissão para o meio ativo através da reflexão na cavidade. Agora, imagine este íon cercado por íons iguais; o mecanismo mais provável é a transferência de energia de modo não radiativo entre eles, o que significa que um íon densamente cercado por outros iguais está imerso numa rede disponível para forte acoplamento com todas as suas emissões. Isso transformaria a energia em fônons únicos, pois, por exemplo, para cada geração de fônon em qualquer frequência, haveria alta probabilidade de um íon vizinho estar disponível para recebê-lo de maneira não radiativa como fônon [8,16,17].

Mesmo que haja emissões radiativas, todas produzem fótons completamente ressonantes com as transições de seus vizinhos; logo, cada fóton emitido pode ser absorvido quase instantaneamente pelos íons que os cercam. Para a emissão estimulada, é necessário, portanto, que parte dos fótons encontre um meio praticamente transparente à sua radiação, que não permita forte acoplamento com os níveis metaestáveis, para que a energia não seja dissipada de modo não radiativo na geração de fônons na rede. Isso proporciona as condições para que os fótons viagem na cavidade e retornem ao meio ativo. Note que essa condição pode ser aproximada por um meio com alta concentração de dopantes. Esse fenômeno é conhecido como extinção da concentração, onde a energia tende a recircular em um meio não propício para ação laser eficaz, até encontrar um defeito ou impureza e ser, por fim, dissipada de maneira irreversível como calor [4].

Um meio ativo composto por um corpo cristalino dopado com íons terras-raras, por exemplo, torna-se ideal para a geração de laser. A estrutura cristalina proporciona características cruciais para uma boa dinâmica de absorção, emissão espontânea e emissão estimulada. Isso ocorre, em primeiro lugar, devido à regularidade da arquitetura cristalina, que permite que os íons dopantes estejam a distâncias adequadas para gerar as respectivas emissões, evitando a quase instantânea absorção da radiação por íons excessivamente próximos ou a forte interação entre eles, que poderia levar a transferências não radiativas de energia, resultando na extinção por concentração citada anteriormente. Essa condição torna-se menos provável em um cristal, cuja estrutura regular reduz a presença de impurezas e imperfeições [18].

Além do mais, tais meios devem oferecer tolerância considerável ao calor, o que tende a manter as propriedades ópticas iniciais ao longo de toda a operação. Também é evidente que se torna necessário que a estrutura cristalina seja transparente à radiação incidente do mecanismo de bombeamento, de modo a ser absorvida puramente pelos íons, assim como à radiação emitida durante a emissão espontânea e, consequentemente, estimulada. Além disso, não pode haver forte acoplamento devido às oscilações atômicas da rede cristalina com a energia dos fônons, que podem ser gerados especialmente pelos níveis metaestáveis dos íons dopantes.

Devem ainda oferecer certa resistência à alteração de sua estrutura cristalina por meio da dopagem com íons. Em outras palavras, a estrutura cristalina deve permanecer inalterada mesmo com a presença de íons em sua composição, o que é possível ao realizar a dopagem correta do meio. Pontualmente, o cristal pode ter seus elementos constituintes carregados, como é o caso do YAG, onde o ítrio é um íon do tipo Y^{3+} . Porém, ao ser bem alocado na estrutura, sua carga é compensada pelos átomos de oxigênio e alumínio, resultando em um cristal eletricamente neutro. Logo, a dopagem com íons de Nd^{3+} , que substituem o Y^{3+} , não altera a carga elétrica global do cristal. Dessa forma, os meios cristalinos adequados, aliados à dopagem correta, ainda mantêm a estabilidade dos íons presentes, o que está diretamente ligado às emissões e absorções [3,19,20].

2.1.2 Lasers baseados em íons terras-raras

Tendo em vista os pontos já mencionados e esclarecidos, vamos partir para uma descrição rápida de um laser de estado sólido baseado em íons de neodímio, tomando como exemplo o Nd:YAG. A escolha deste tipo, em específico, tem três motivos: o primeiro é que o

laser de Nd:YAG é considerado o mais importante nas mais variadas aplicações, que vão desde as científicas, industriais até as médicas [3]; o segundo motivo é que nós o utilizamos em nosso experimento, sendo o responsável pelo feixe de 1064 nm; e o terceiro motivo é que nossas amostras são dopadas com Nd^{3+} , portanto, abordar alguns aspectos do mesmo já trará características importantes do Nd.

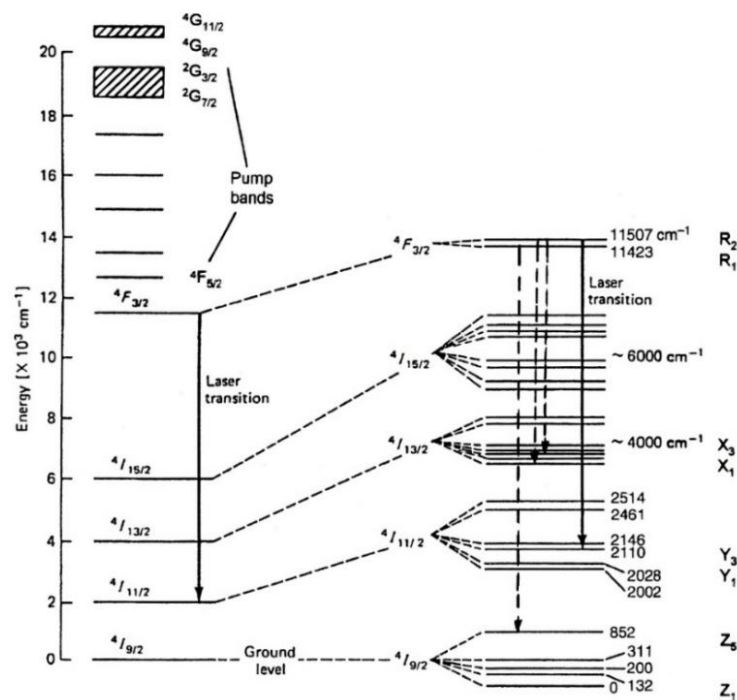
Curiosamente, esse material possui um conjunto de características excepcionais. Em primeiro lugar, a estrutura da granada de alumínio e ítrio (YAG) é especialmente adequada para a substituição por íons Nd^{3+} , a forma mais abundante e estável do neodímio na natureza. Isso se deve ao fato de o ítrio presente na composição do cristal também ser trivalente, o que dispensa a necessidade de compensação de carga por meio de vacâncias, defeitos intersticiais ou outros métodos [21]. Além disso, o material apresenta alta condutividade térmica, resistência a altas temperaturas — com ponto de fusão em 1970 °C — e largura de linha espectral estreita, decorrente da estrutura cúbica do cristal. Tais características, somadas, aumentam consideravelmente sua eficiência. No entanto, a baixa velocidade de fabricação é um fator a ser considerado, já que o crescimento, dopagem e tratamento térmico ocorrem a uma taxa de aproximadamente 0,5 mm/h, sendo esse processo considerado lento, o que eleva seus custos [3].

Nesta configuração, a substituição de Y^{3+} por Nd^{3+} é de apenas cerca de 1%, resultando em uma densidade de $1,38 \times 10^{20}$ íons/cm³. Pode-se imaginar que, se o Nd^{3+} apresenta características tão favoráveis, uma maior porcentagem de substituição seria propícia ao aumento de desempenho. No entanto, isso é uma ilusão: outros problemas começam a surgir, como a extinção por concentração em percentuais significativamente maiores que 1%, e outro efeito ainda mais proeminente, mesmo em baixas concentrações, decorrente da diferença entre os raios iônicos. O ítrio possui um raio cerca de 3% menor, o que já é suficiente para deformar a estrutura cristalina, tornando inviável a substituição total de ítrio por neodímio para a geração de laser a 1064 nm.

Observe que a transição laser ocorre em 1064 nm, resultado da seguinte transição; $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$, mais especificamente dos subníveis Stark, vale ressaltar que o efeito Stark referido, não é provocado por um campo elétrico externo ao cristal, mas ao campo elétrico proveniente da estrutura cristalina, formado pelos íons vizinhos ao Nd, constituintes da matriz [22-24], deste modo o $^4\text{F}_{3/2}$ divide-se entre R_1 e R_2 , a transição laser parte do R_2 que por sua vez é ocupado por íons que são termicamente excitados a partir de R_1 (figura 12).

Observe que a transição laser ocorre em 1064 nm, resultado da seguinte transição: ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, mais especificamente entre os subníveis de Stark. Vale ressaltar que o efeito Stark referido não é provocado por um campo elétrico externo ao cristal, mas sim pelo campo elétrico cristalino, formado pelos íons vizinhos ao Nd^{3+} , constituintes da matriz [22–24]. Desse modo, o nível ${}^4F_{3/2}$ divide-se em R_1 e R_2 , sendo que a transição laser parte de R_2 , o qual é ocupado por íons que são termicamente excitados a partir de R_1 (ver Figura 12).

Figura 12 - Níveis de energia Nd.



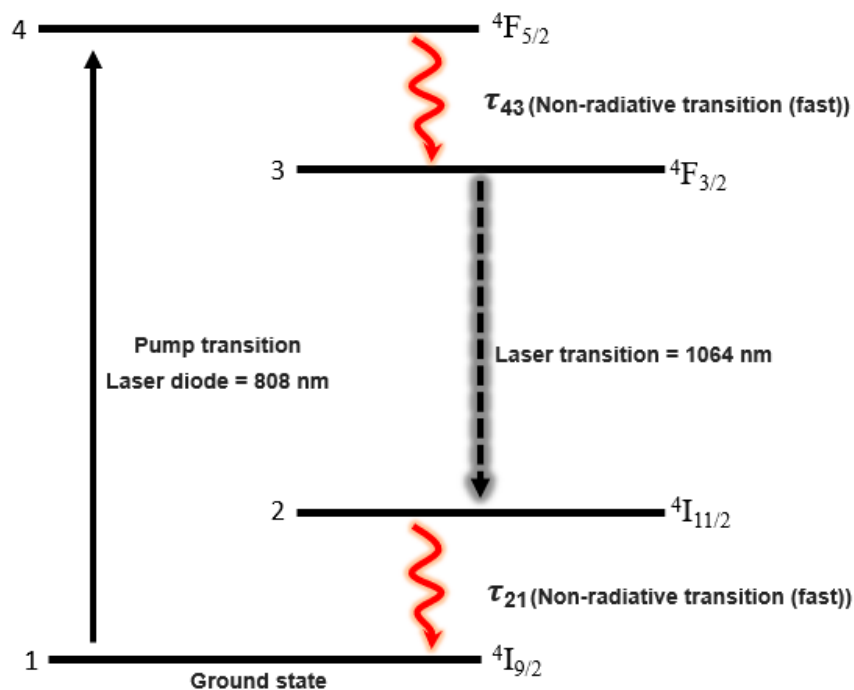
Fonte: Retirado de [3].

É possível reduzir o funcionamento deste laser a um sistema de quatro níveis (Figura 13), conforme a dinâmica a seguir. Vamos supor que o mecanismo de bombeamento seja um diodo laser de aproximadamente 808 nm, responsável pela transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$. Portanto, a partir do estado fundamental ${}^4I_{9/2}$, que corresponde ao nível 1, os íons são excitados até o nível 4, ${}^4F_{5/2}$. Caso o mecanismo de bombeamento não seja um laser com excitação tão específica e ressonante como o referido acima, o nível 4 representaria, na verdade, um conjunto de todos os níveis acima de ${}^4F_{3/2}$, cujas relaxações não radiativas abastecem o nível 3, correspondente a

$^4F_{3/2}$. A partir desse ponto, ocorre a transição laser a 1064 nm, do nível 3 para o nível 2 ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$), que, por fim, relaxa não radiativamente para o $^4I_{9/2}$.

Vale ressaltar que a dinâmica apresentada não explicita detalhadamente os níveis de Stark, que são os verdadeiros responsáveis pela emissão específica em 1064 nm, tratando-se apenas de um modelo esquemático do sistema de quatro níveis ao qual o Nd^{3+} pode ser reduzido neste caso.

Figura 13 - Diagrama reduzido dos níveis de energia do Nd, visando demonstração simples da ação laser no mesmo, com mecanismo de bombeamento 808 nm.



Fonte: Autor, 2025.

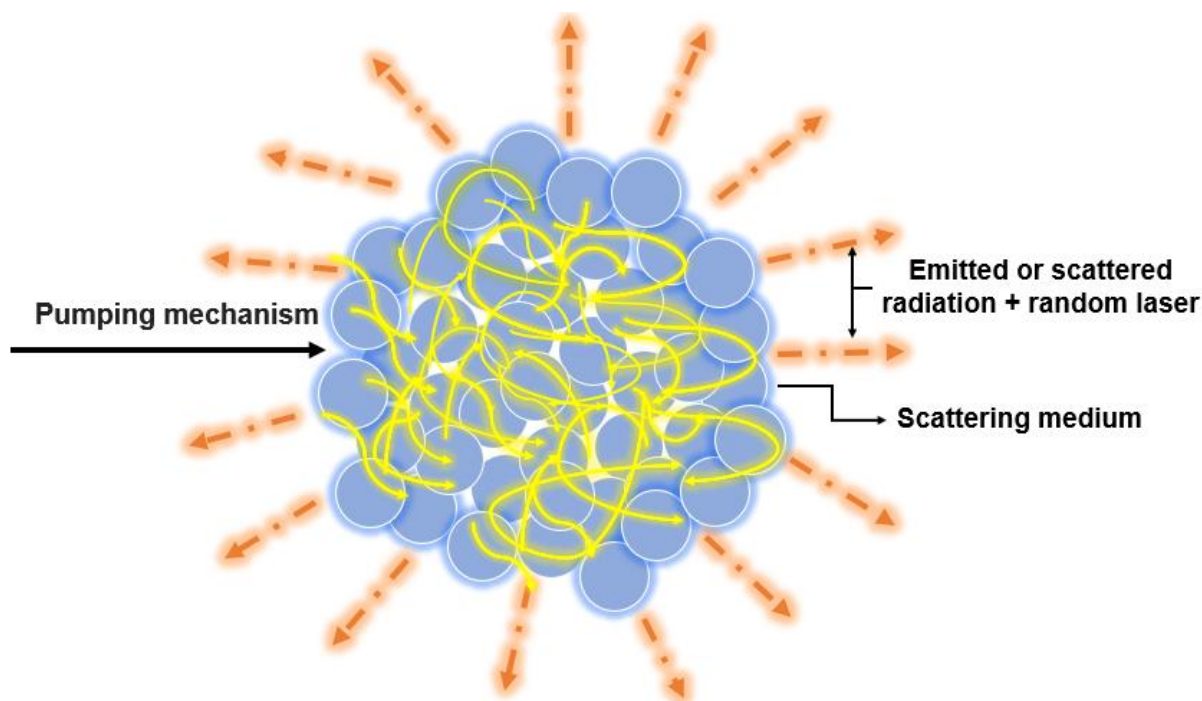
2.2 Lasers Aleatórios

O laser aleatório é caracterizado pela emissão laser a partir de um meio completamente desordenado. No caso convencional, o meio ativo está contido em uma cavidade. Já no laser aleatório, o próprio meio ativo atua como cavidade. Esse meio pode ser líquido, como nos lasers baseados em corantes [25]; sólido, como um pó [26]; ou até mesmo gasoso. No caso sólido, por exemplo, pode-se utilizar óxido de zinco para gerar laser aleatório próximo do ultravioleta [27], ou simplesmente moer o cristal de um laser de titânio-safira até obter um pó e incidir sobre ele um feixe Nd:YAG Q-switched com segundo harmônico [28,29].

Com um mecanismo de bombeamento, pode-se irradiar o elemento responsável pela ação laser. Naturalmente, e como já explicado, ocorre a absorção pelos íons opticamente ativos, resultando em sua excitação. Logo após os respectivos tempos de vida de cada nível excitado, ocorre a emissão espontânea. É natural que grande parte dessa luz gerada escape do material, não contribuindo para a ação laser. Outra parte dos íons viaja aleatoriamente no meio desordenado; durante esse percurso, ocorre emissão estimulada. Afinal, existem níveis metaestáveis nesses íons excitados e, com um caminho livre médio propício no meio desordenado, torna-se possível a excitação e a interação que resultam na emissão estimulada antes que ocorra a emissão espontânea. Assim, temos a ação laser aleatória [27]. Subitamente, o material passa a apresentar preferência por um determinado comprimento de onda, caracterizando a ação laser, que naturalmente apresentará o estreitamento espectral típico, embora, em geral, esses materiais exibam uma banda de emissão mais ampla [28].

Apesar da desordem no meio, curiosamente o laser aleatório apresenta uma coerência surpreendente, comparável até à dos lasers convencionais [28,30,31]. No entanto, como era de se esperar, a radiação laser emitida não será nem um pouco colimada, sofrendo espalhamento no meio aleatório em todas as direções possíveis. Além disso, haverá flutuações aleatórias na luz emitida — fato que, por sinal, já é discutido, levando-se em conta que tais flutuações geralmente seguem os padrões da distribuição estatística gaussiana e da distribuição estatística de Lévy [27].

Figura 14 - Representação artística de um laser aleatório. Setas amarelas entre as bolas azuis representam o ricochetear da luz, no meio espalhador.



Fonte: Autor, 2025.

Vale ressaltar o seguinte detalhe: em lasers convencionais, mencionamos a necessidade de definir os parâmetros da cavidade de modo a permitir apenas os modos desejados. Perceba que, em um meio espalhador gerador de laser aleatório, não há como definir os modos com tanta precisão como em uma cavidade convencional. Como resultado, a diversidade e a densidade de modos possíveis são muito maiores do que nos lasers convencionais [27], devido à ausência de restrição geométrica.

Esse fenômeno é capaz de gerar efeitos interessantes: a superposição de inúmeros modos possíveis, em regiões com forte interferência construtiva, pode formar modos localizados com perfil espacial que decai exponencialmente fora do centro. Teremos, então, uma espécie de "ilha" de radiação eletromagnética confinada, com alta densidade de energia. Essas regiões são denominadas localizações de Anderson, previstas originalmente em 1958 para elétrons e suas funções de onda em um cristal com certo grau de desordem [32]. Posteriormente, o conceito foi estendido à óptica, uma vez que esse fenômeno é considerado onipresente na física ondulatória, sendo observado em ondas de luz, ondas sonoras e gases de elétrons [33–35].

Embora ele apresente algumas desvantagens — como, por exemplo, a ausência de colimação —, a intensidade não é uma delas. O laser aleatório pode ser bastante intenso, afinal, devido ao movimento aleatório dos fótons dentro do meio espalhador, o caminho percorrido por um fóton pode ser muito maior do que dentro da cavidade de um laser convencional. Um bom estado de equilíbrio ocorre quando a distância percorrida por um fóton até estimular uma emissão é aproximadamente igual à distância necessária para que ele escape do material. Nessa condição, a luz não permanece tempo excessivo no meio ativo: ela é gerada, provoca uma emissão estimulada e logo escapa do material, o que exige menos energia de bombeamento e resulta em uma intensidade considerável.

Tratando-se de potenciais aplicações, a forte relação entre o desempenho do laser aleatório e a temperatura ambiente abre portas para sua utilização no monitoramento remoto de temperatura. Alguns estudos [27,36] propõem o uso de pós capazes de gerar emissão laser como revestimentos, que poderiam ser aplicados na iluminação pública, identificação de veículos, detecção de tecidos cancerosos [37], entre outras aplicações. No entanto, não nos deteremos em discutir esses aspectos, pois não estão diretamente relacionados ao escopo deste trabalho, sendo mencionados aqui apenas brevemente.

2.3 Fônons.

Em nossos resultados mais adiante, abordaremos uma rede cristalina dopada com íons opticamente ativos, responsáveis pela absorção de fótons. Devido ao comprimento de onda de excitação e à dinâmica das transições eletrônicas — como será explicado a seu tempo —, haverá a geração de fônons: quase-partículas resultantes da quantização das vibrações elásticas da rede cristalina, principais responsáveis pelo transporte de calor em uma rede cristalina eletricamente isolada [38].

Embora os íons dopantes possam emitir radiação no espectro visível ou ultravioleta, os fônons, por sua vez, possuem frequência de ressonância na região espectral do infravermelho. Essas frequências são determinadas pelas ligações entre os átomos que mantêm o cristal coeso, de modo que qualquer deslocamento atômico de sua posição de equilíbrio dá origem a uma força restauradora, a qual provoca oscilações e, conseqüentemente, vibrações em uma frequência característica. Em outras palavras, existem modos permitidos, e aqueles que interagem diretamente com a luz são chamados de modos ativos no infravermelho. [39,40]

Não detalharemos todos os cálculos apresentados em [40] relativos à capacidade térmica dos fônons neste trabalho, mas faremos algumas menções sobre como os resultados podem ser obtidos, pois eles podem esclarecer alguns aspectos curiosos. Vamos, primeiramente, escrever a energia total dos fônons como a soma sobre todos os modos, descritos pelo vetor de onda \mathbf{K} e pela polarização \mathbf{p} .

$$U_{\text{lat}} = \sum_{\mathbf{K}} \sum_{\mathbf{p}} U_{\mathbf{K},\mathbf{p}} = \sum_{\mathbf{K}} \sum_{\mathbf{p}} \langle n_{\mathbf{K},\mathbf{p}} \rangle \hbar \omega_{\mathbf{K},\mathbf{p}} \quad (9)$$

Sendo $\langle n_{\mathbf{K},\mathbf{p}} \rangle$ o número médio de ocupação, em equilíbrio térmico, de fônons com vetor de onda \mathbf{K} e polarização \mathbf{p} , dado pela distribuição de Planck:

$$\langle n_{\mathbf{K},\mathbf{p}} \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{K},\mathbf{p}}}{k_B T}\right) - 1}. \quad (10)$$

É importante ressaltar que a direção de polarização de um fônon é determinada pela relação entre sua direção de oscilação e sua direção de propagação. Caso a oscilação ocorra na mesma direção do vetor de onda \mathbf{K} , o fônon é considerado longitudinal; se ocorrer perpendicularmente a \mathbf{K} , trata-se de um fônon transversal. Portanto, relacionando as equações (9) e (10), podemos escrever:

$$U_{\text{lat}} = \sum_{\mathbf{K},\mathbf{p}} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{K},\mathbf{p}}}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{K},\mathbf{p}}}{k_B T}\right) - 1}. \quad (11)$$

Temos um somatório em \mathbf{K} , e outro em \mathbf{p} , vamos substituir o somatório em \mathbf{K} , por uma integral,

$$U_{\text{lat}} = \sum_{\mathbf{p}} \int d\omega D_{\mathbf{p}}(\omega) \frac{\hbar \omega}{\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1}, \quad (12)$$

note que estamos trabalhando com elementos que possuem energias quantizadas, associadas a modos discretos de vibração. Como, então, é possível relacionarmos os vetores \mathbf{K} — que são discretos — com algo contínuo, como uma integral? Isso só é possível devido a aproximações válidas no limite termodinâmico, no qual o número de átomos $N \rightarrow \infty$, e o volume $V \rightarrow \infty$. Nesse limite, os estados tornam-se suficientemente próximos para serem tratados como contínuos. Para isso, é necessário introduzir o termo $D_{\mathbf{p}}(\omega)$, que corresponde à densidade de

estados. Seja $C_{lat} = \left(\frac{\partial U_{lat}}{\partial T} \right)_V$ a capacidade térmica a volume constante do cristal. Utilizando a substituição $x = \hbar\omega/k_B T$ na equação (12) e derivando com relação à temperatura:

$$C_{lat} = k_B \sum_p \int d\omega D_p(\omega) \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (13)$$

Note que escrevi (9), afirmando ser a energia total dos fônons. Por outro lado, escrevi $C_{lat} = \left(\frac{\partial U_{lat}}{\partial T} \right)_V$, para a capacidade térmica a volume constante do cristal. Ou seja, estamos tratando de um caso bem específico, no qual nossos olhos estão voltados unicamente para a capacidade térmica do cristal devida aos fônons. De modo mais 'global', um cristal tem sua capacidade térmica total também influenciada por outros fatores, que não estão sendo considerados aqui, por se manifestarem apenas em condições mais extremas de temperatura ou, no caso dos metais, por efeitos adicionais. Para a energia interna total, portanto, deveríamos considerar:

$$U_{total} = U_{rede\ estática} + U_{elétrons} + U_{magnética} + U_{lat}, \quad (14)$$

porém, devido à complexidade que foge ao escopo do que queremos abordar, não daremos sequência à obtenção do parâmetro mais difícil, $D_p(\omega)$, que corresponde ao número de modos por unidade de frequência. Esse parâmetro assume valores distintos dependendo das diferentes das dimensões da rede cristalina. Para se obter seus valores, devem ser consideradas as condições de contorno da rede, que por sua vez determinam os valores permitidos no argumento da equação de uma onda estacionária.

Ainda existem outros modos de calcular a densidade de estados, como o modelo de Debye e o modelo de Einstein. O modelo de Einstein, ao obter a energia interna e a capacidade térmica de uma rede cristalina supondo que todos os átomos vibram com a mesma frequência — uma simplificação —, falha ao descrever corretamente o comportamento da capacidade térmica em baixas temperaturas, prevendo uma queda exponencial que não condiz com os dados experimentais. Já o modelo de Debye, por outro lado, não fixa uma frequência única para todos os átomos, mas estabelece um espectro contínuo de frequências até um valor máximo, a chamada frequência de Debye, que pode ser interpretada como uma condição de contorno. Por

ser mais fisicamente realista, o modelo de Debye apresenta maior precisão tanto em altas temperaturas, reproduzindo a lei de Dulong-Petit, quanto em baixas temperaturas, prevendo corretamente a dependência da capacidade térmica com o cubo da temperatura.

Até o momento, estamos tratando da contribuição da geração e propagação de fônons para a capacidade térmica de um cristal ideal. Por curiosidade, podemos nos perguntar como se dá a interação entre fônons na rede. Um fenômeno chamado *efeito Umklapp* trata justamente disso — embora não contemple toda a dinâmica das interações, muito pelo contrário, ele se refere a uma condição bastante específica.

Em situações normais, quando fônons colidem, formam um terceiro fônion (15), com conservação do momento cristalino [8]. Já no efeito Umklapp, a soma dos vetores de onda dos fônons excede o limite da zona de Brillouin*, e essa diferença é absorvida por algo chamado; vetor de rede \vec{G} (16):

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 \quad (15)$$

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{G}, \quad (16)$$

Curiosamente, do ponto de vista macroscópico, o momento não se conserva, sendo transferido para a rede como um todo, o que resulta em um mecanismo de resistência térmica. Esse efeito se manifesta pouco em baixas temperaturas. No mais, não nos deteremos a explorar os aspectos da propagação de fônons e suas contribuições térmicas, tampouco os efeitos resultantes de defeitos cristalinos [40]. Para uma leitura detalhada, ver [21,40].

*conceito não explicado devido à complexidade que foge do escopo de nosso trabalho.

3. MATRIZES CRISTALINAS.

Uma estrutura cristalina tem como principal característica a disposição regular de seus elementos constituintes — sejam eles átomos, moléculas, grupos de moléculas ou qualquer outro 'tijolo' dessa construção bem ordenada. Os cristais são caracterizados por um conceito fundamental: a rede de Bravais. Essa abordagem descreve o arranjo e a orientação da estrutura cristalina, sem tratar diretamente da sua constituição. A rede está sujeita aos seguintes parâmetros: deve ser infinitamente periódica no espaço tridimensional, ter a mesma aparência local — o que implica que cada pequena região deve apresentar o mesmo arranjo da vizinhança — e não pode ter orientação privilegiada. Logo, não importa qual ponto da rede se tome como origem: a estrutura deve parecer a mesma.

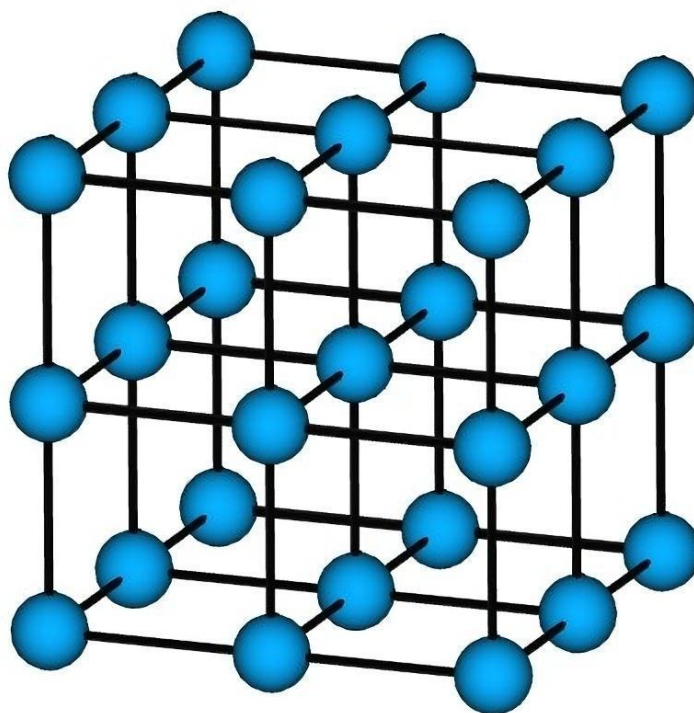
Uma rede de Bravais tridimensional é formada por pontos com vetores de posição \vec{R} , da forma:

$$\vec{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (17)$$

sendo $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ e \mathbf{a}_3 , 3 três vetores que não estão em um mesmo plano, e n_1, n_2 e n_3 os coeficientes inteiros que servem como incrementos aos vetores $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ e \mathbf{a}_3 , assumindo todos os valores possíveis na rede em questão, torna-se possível a descrição e localização dos elementos constituintes do cristal. A estrutura cristalina mais simples que podemos imaginar é de formato cúbico (figura 15). Evidentemente, cada um dos vetores elementares relativos a uma rede cúbica encontra-se em planos não apenas distintos entre si, mas obrigatoriamente ortogonais.

Note, porém, que ao descrever os vetores $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ e \mathbf{a}_3 , afirmamos apenas que eles devem ocupar planos distintos, sem impor restrição adicional a essa noção. Isso permite que as redes de Bravais consigam descrever 14 tipos distintos, distribuídos entre 7 sistemas cristalinos: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, hexagonal, trigonal, monoclinico e triclinico. Quanto às 14 redes de Bravais existentes, não nos deteremos a mencioná-las [21,40,41].

Figura 15 - Representação de um pequeno cristal cúbico simples.



Fonte: Autor, 2025.

É válido ressaltar que os sistemas cristalinos possuem efeitos de superfície. A fim de contornar as dificuldades impostas por tais efeitos, podemos fazer uso de um dos parâmetros que descrevem uma rede de Bravais: sua periodicidade infinita. Mesmo cristais finitos — que são os casos reais — podem ser aproximados por cristais infinitos, permitindo ignorar os efeitos de superfície, o que, para certos fins, produz resultados satisfatórios. Entretanto, é importante notar que, ao ignorar os efeitos de superfície em uma rede cristalina finita, estamos também ignorando a possibilidade de crescimento do cristal, fenômeno que é resultado direto desses efeitos. Felizmente, em nossa abordagem, o crescimento cristalino não é de interesse.

Mais adiante, no tópico apropriado, deixaremos claro que estamos lidando com partículas cristalinas em condições de alta densidade energética. Isso pode levar ao seguinte questionamento: até que ponto partículas cristalinas podem resistir à ejeção de elétrons? Essa questão implica diretamente nas propriedades ópticas do material. Afinal, se a partícula não for capaz de resistir a tal processo, qual seria a confiabilidade na reprodutibilidade dos fenômenos experimentais?

Tendo isso em vista, creio que vale a pena mencionar, ainda que minimamente, a contribuição dos efeitos volumétricos e de superfície no que se refere à energia necessária para a remoção de um elétron de um cristal em sua forma mais simples: cúbico e monoatômico.

Note que, ao dividirmos mentalmente tal cristal em células iguais, cada uma contendo um único átomo, obtemos um potencial associado à presença de cada átomo em sua respectiva célula — células essas conhecidas como células primitivas de Wigner-Seitz. Assim, na tentativa de contemplar todo o potencial presente na rede cristalina, temos que o potencial $U(\mathbf{r})$ se expressa como o somatório das contribuições dessas células primitivas.

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (18)$$

sendo

$$v(\mathbf{r}) = -e \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (19)$$

onde $\rho(\mathbf{r})$, é a densidade de carga.

Após uma expansão em série de Taylor no termo $\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$ (apêndice B), podemos analisar a contribuição dos campos individuais a longas distâncias que é o regime aplicável, considerando as dimensões de cada célula em relação às dimensões do cristal. Podemos, portanto, reescrever o potencial da seguinte maneira:

$$v(\mathbf{r}) = -e \frac{Q}{r} - e \frac{\mathbf{P} \cdot \hat{\mathbf{r}}}{r^2} + o\left(\frac{1}{r^3}\right), \quad (20)$$

sendo;

$$Q = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}'), \quad (21)$$

e

$$\mathbf{P} = \int d\mathbf{r}' \mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}'). \quad (22)$$

Note que Q e P, são respectivamente a carga total, e o momento de dipolo total, porém também é necessário se atentar ao fato, de que estamos tratando de um cristal sem carga resultante, temos, portanto, um cristal de carga elétrica neutra, aliando o fato da carga elétrica ser neutra com um dos critérios de uma rede de Bravais que é a simetria de inversão, temos que,

para cada dipolo gerado em \mathbf{r}' , temos um dipolo simétrico em $-\mathbf{r}'$, o que obriga também o termo não demonstrado acima, mas proporcional a $1/r^4$ a se anular.

Além disso sob a perspectiva da simetria cúbica, o termo que acompanha o potencial de quadrupolo, $1/r^3$ (apêndice B) também se anula. Assim, o termo dominante do potencial a grandes distâncias é o proporcional a $1/r$, embora ele decaia rapidamente com a distância.

Podemos dizer que somos praticamente presenteados com essa conclusão, pois a contribuição de células distantes é praticamente nula. Assim, podemos, neste caso, considerar com tranquilidade o cristal como finito, sem grandes implicações. Afinal, a única diferença entre o potencial medido em um ponto arbitrário de um cristal finito e de um cristal infinito reside em termos irrelevantes a partir de algumas constantes de rede. Em outras palavras, os termos que diferenciam um potencial do outro tornam-se desprezíveis ao percorrermos algumas células de Wigner-Seitz.

Isso implica que a energia do nível eletrônico mais alto ocupado dentro do cristal é a energia de Fermi, ε_f , calculada para um cristal infinito e ideal, com potencial periódico. Como consequência, a energia mínima necessária para a remoção de um elétron da estrutura cristalina seria, portanto, a própria energia de Fermi.

No entanto, tal conclusão não se sustenta em situações práticas. Apesar de a estrutura interna ser completamente cristalina, as superfícies podem apresentar rugosidades. Mesmo que a superfície seja perfeitamente plana, a orientação desse plano em relação aos eixos cristalográficos afeta a distribuição de cargas na superfície, podendo originar dipolos não nulos e até mesmo carga elétrica líquida.

A distribuição não uniforme de cargas dá, origem a campos elétricos intensos na superfície do material. Rugosidades geram regiões pontiagudas na superfície do cristal que, por sua vez, apresentam área muito reduzida. No entanto, como o fluxo do campo elétrico deve permanecer constante, a intensidade do campo aumenta pontualmente nessas regiões.

Vale ressaltar, que esse é o efeito predominante na geração de campos elétricos intensos em superfícies rugosas, mas não o único. Não nos atentaremos à discussão de outros efeitos relacionados à geração de campos na superfície devido a deformações ou discordâncias entre as faces cristalinas.

Tendo em vista a existência de campos elétricos intensos no material, torna-se evidente que a remoção de um elétron não deve apenas vencer a energia de Fermi, mas também realizar o trabalho de superar a ação desses campos elétricos (34).

$$W_s = \int e\mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} \quad (23)$$

Portanto a expressão correta que representa a função trabalho, mínimo necessário para a remoção de um elétron é;

$$W = -\varepsilon_f + W_s \quad (24)$$

Isso significa que o elétron se encontra preso ao material, oferecendo certa resistência à sua remoção e tendendo a preservar as características iniciais do cristal. Até o momento, focamos predominantemente em estruturas cristalinas ideais — exceto ao considerarmos a rugosidade da superfície, a qual apresentou implicações relevantes. Podemos, portanto, dedicar as próximas linhas à descrição de alguns defeitos cristalinos importantes, especialmente os defeitos pontuais [25].

Os defeitos pontuais em cristais são geralmente classificados em dois tipos principais: defeitos de vacância e defeitos intersticiais. Os defeitos de vacância ocorrem quando há a ausência de um íon em uma posição regular da rede cristalina. Essa ausência pode alterar propriedades físicas do material, como a cor e a condutividade elétrica. Idealmente, um cristal perfeito não apresentaria tais defeitos. No entanto, na prática, esses defeitos são quase sempre intrínsecos às redes cristalinas, sendo praticamente inevitáveis.

Considere, por exemplo, os lasers convencionais baseados em cristais, como o já mencionado Nd:YAG. Globalmente, o cristal de Nd:YAG é eletricamente neutro. No entanto, quando observamos pontualmente sua estrutura, notamos que seus átomos constituintes estão na forma de íons, que se ligam entre si por meio de ligações iônicas, caracterizando-o como um cristal iônico.

A remoção de um íon em um cristal ideal de Nd:YAG gera um defeito de vacância, o que pode modificar significativamente suas propriedades ópticas ou elétricas. Por outro lado, ao doparmos o cristal com um íon de valência diferente do Nd^{3+} — por exemplo, com o Ce^{4+} —, o sistema pode compensar essa diferença de carga através da criação de um defeito de vacância ou de um defeito intersticial, mantendo assim o equilíbrio eletrostático da estrutura.

Podemos, portanto, analisar algumas características termodinâmicas gerais dos cristais relacionadas a esses defeitos pontuais. Vamos começar escrevendo a energia livre de Gibbs (36), partindo do pressuposto de que o número n dessas vacâncias, a uma dada temperatura T , seja uma grandeza extensiva;

$$G = U - TS(n) + PV, \quad (25)$$

precisamos encontrar uma relação entre a energia livre de Gibbs, e o número n de vacâncias, vamos supor que o volume $V(n)$, seja formado por um cristal contendo N íons com n sítios vazios, supondo que v_0 , seja o volume unitário de um íon, teremos como volume total aproximado;

precisamos encontrar uma relação entre a energia livre de Gibbs e o número n de vacâncias. Suponha-se que o volume $V(n)$, seja o volume do cristal contendo N íons e n sítios vazios. Considerando v_0 como o volume unitário de um íon, o volume total aproximado será dado por;

$$V(n) \approx (N + n)v_0. \quad (26)$$

Podemos também afirmar que, na condição $n \ll N$, a energia livre de Helmholtz (38) pode ser escrita como dependente unicamente do número de vacâncias n , sem influência relevante da distribuição dos N íons.

$$F(n) = U - TS \quad (27)$$

$$U = F(n) + TS \quad (28)$$

Vamos ainda mais atribuir uma entropia $S' = k_b \ln \Omega$, para um número fixo de vacâncias, desta forma podemos escrever;

$$S' = k_b \ln \left(\frac{(N + n)!}{n! N!} \right). \quad (29)$$

Reescrevendo a energia livre de Gibbs, em termos da energia livre de Helmholtz, e do volume;

$$G = F(n) - TS(n) + P(N + n)v_0 \quad (30)$$

A partir da entropia;

$$S' = k_B [\ln(N+n)! - \ln N! - \ln n!], \quad (31)$$

utilizando Stirling, podemos chegar à seguinte conclusão;

$$\approx k_B [(N+n) \ln(N+n) - (N+n) - N \ln N + N - n \ln n + n] \quad (32)$$

$$= k_B [(N+n) \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n - ((N+n) - N - n)] \quad (33)$$

$$= k_B [(N+n) \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n] \quad (34)$$

$$\frac{d}{dn} [(N+n) \ln(N+n)] = \ln(N+n) + \frac{N+n}{N+n} = \ln(N+n) + 1 \quad (35)$$

$$\frac{d}{dn} [N \ln N] = 0 \quad (36)$$

$$\frac{d}{dn} [n \ln n] = \ln n + 1 \quad (37)$$

$$\frac{\partial S'}{\partial n} = k_B \ln \left(\frac{N+n}{n} \right) \approx k_B \ln \left(\frac{N}{n} \right). \quad (38)$$

Igualmente:

$$\frac{\partial G}{\partial n} = \frac{\partial F(n)}{\partial n} + P v_0 - k_B T \ln \left(\frac{N}{n} \right) \quad (39)$$

Note que estamos afirmando que $N \gg n$, logo podemos fazer a seguinte aproximação;

$$\frac{\partial F(n)}{\partial n} \approx \frac{\partial F(n)}{\partial n}_{n=0} = \varepsilon, \quad (40)$$

Aqui, ε independe de n , e representa a energia necessária para a remoção de um íon da rede. Trata-se, portanto, de um análogo da função trabalho no efeito fotoelétrico, embora, evidentemente, o mecanismo de remoção seja distinto, estando associado ao trabalho necessário para extrair um íon da matriz cristalina. Vale ressaltar que estamos considerando a condição de

equilíbrio térmico, o que traz uma implicação importante: no equilíbrio térmico, a energia livre de Gibbs atinge seu valor mínimo. Dessa forma, podemos proceder à análise da seguinte maneira antes de encontrar n e ε ;

$$0 = \varepsilon + P v_0 - k_B T \ln\left(\frac{N}{n}\right) \quad (41)$$

$$k_B T \ln\left(\frac{N}{n}\right) = \varepsilon + P v_0 \quad (42)$$

$$\frac{N}{n} = \exp\left(\frac{\varepsilon + P v_0}{k_B T}\right) \quad (43)$$

$$\ln\left(\frac{N}{n}\right) = \frac{\varepsilon + P v_0}{k_B T} \quad (44)$$

$$n = N \exp\left(\frac{\varepsilon + P v_0}{k_B T}\right)^{-1}. \quad (45)$$

Para encontrar especificamente ε , vamos escrever o hamiltoniano total para uma rede com N íons e n vacâncias (57), assim como também a energia potencial, da seguinte maneira (58).

$$H = H^{vac.} + H^{harm.} \quad (46)$$

$$U = U^{vac.} + U^{harm.} \quad (47)$$

A primeira parte do hamiltoniano trata da energia associada às vacâncias, enquanto a segunda corresponde a um termo harmônico relacionado às vibrações da rede. Utilizando o ensemble canônico, obteremos a função de partição Z a partir de:

$$F(n) = -K_B T \ln(Z) \quad (48)$$

$$e^{-\beta F(n)} = \sum_E e^{-\beta E} = \sum_{E^{vac.}} e^{-\beta U^{vac.}} \sum_{E^{harm.}} e^{-\beta E^{harm.}}, \quad (49)$$

sendo E_{harm} , os autovalores da parte harmônica do hamiltoniano, chegaremos, portanto, a;

$$F(n) = U^{\text{vac.}} + F^{\text{harm.}}. \quad (50)$$

Quando estamos a temperaturas baixas, quem domina a energia é a parte que contempla as vacâncias, isto nos permite escrever a expressão abaixo, tendo em mente que para este caso a parte responsável pela contribuição harmônica é desprezível.

$$\varepsilon_0 = \frac{\partial F(n)}{\partial n} \approx \frac{\partial U^{\text{vac.}}}{\partial n} \Big|_{n=0}. \quad (51)$$

Esta conclusão não é válida para altas temperaturas. Nessa condição, as vibrações na rede tornam-se muito intensas, fazendo com que a contribuição vibracional passe a dominar o hamiltoniano. Existem casos em que o material apresenta forte interação anarmônica, de modo que a geração de qualquer vacância altera significativamente as vibrações da rede. Além disso, materiais mais leves, como o berílio e o lítio, apresentam maior contribuição energética da parte harmônica, devido à sua relativamente baixa massa atômica, que permite vibrações em frequências mais elevadas — portanto, mais energéticas. Isso exige um cuidado adicional na decisão de desprezar ou não esse termo, bem como na definição das condições em que tal simplificação é válida.

Voltemos a expressão (56);

$$n = N \exp\left(\frac{\varepsilon + P v_0}{k_B T}\right)^{-1}, \quad (52)$$

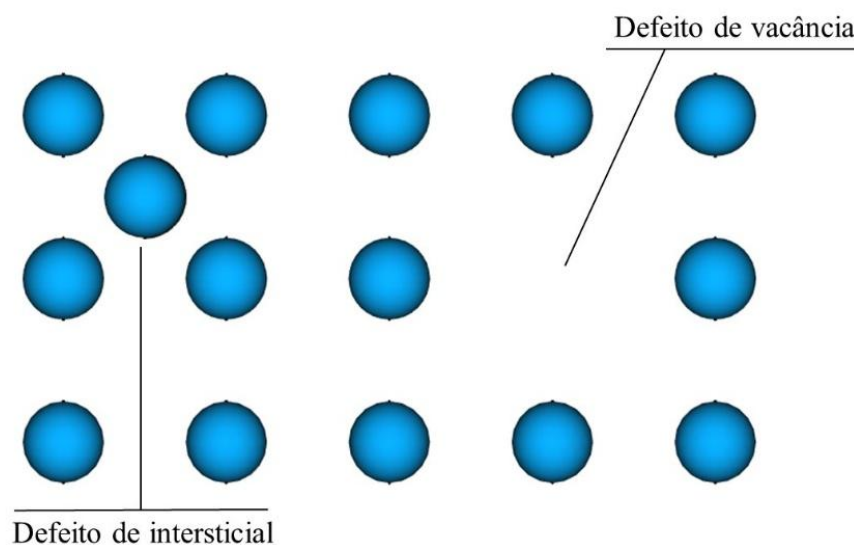
Em condições de pressão atmosférica por exemplo, o termo $P v_0$, torna-se irrelevante, e chegamos a;

$$n = N \exp\left(\frac{\varepsilon_0}{k_B T}\right)^{-1} \quad (53)$$

Tratamos aqui apenas de vacância, porém há a possibilidade de haver o caso do defeito intersticial, o que ao invés de resultar na remoção de um íon, resulta na introdução de um íon extra, em uma região antes não ocupada num cristal perfeito (figura 16), ficamos, portanto, com

esta noção a respeito de ε_0 , que se trata do esforço necessário para a remoção de um íon da rede desprezando as vibrações da mesma, e n , para o número de defeitos pontuais na rede.

Figura 16 – Representação artística de defeito de vacância e intersticial, em uma pequena rede cristalina finita. O fato de o defeito intersticial, ser representado pela mesma cor das bolas que representam os íons constituintes da matriz, não significa que o defeito intersticial está restrito a ser gerado por íons iguais aos da matriz; trata-se apenas de um método ilustrativo.



Fonte: Autor, 2025.

Deve-se deixar claro, que não é possível criar vacâncias livremente no cristal sem que haja um contrabalanço por meio de defeitos intersticiais que preservem a neutralidade de carga. A ausência desse contrabalanço provoca a instabilidade elétrica do cristal, resultando em efeitos indesejados. O ato de deslocar um íon de sua posição original na rede cristalina, criando uma vacância e reposicionando esse mesmo íon em um sítio intersticial (geralmente próximo da superfície), é conhecido como defeito de Frenkel. Nesse processo ocorre apenas a realocação do íon, preservando-se o balanceamento elétrico do cristal, o que pode ser descrito como um mecanismo de balanceamento interno. Por outro lado, quando ocorre a formação simultânea de vacâncias de íons de cargas opostas — de forma que a ausência de um íon é compensada pela ausência do outro —, caracteriza-se o defeito de Schottky [21,40,41].

Tratando-se de matrizes cristalinas dopadas com íons terras-raras, não é de vital importância conhecer apenas as propriedades intrínsecas do íon em si, mas também compreender como esse íon interage com o meio. Tome-se como exemplo um laser baseado em Tm:YAG: é evidente que a interação entre os íons de Tm e a estrutura cristalina na qual atuam como dopantes é fundamental para o seu funcionamento. O mesmo raciocínio se aplica, por exemplo, a processos como absorção de dois fótons ou geração de segundo harmônico.

Tendo em vista os desafios associados a esses aspectos, uma teoria foi desenvolvida de forma independente por Brian R. Judd e George S. Ofelt. Essa teoria permite calcular probabilidades de transição, como a emissão espontânea, bem como acoplamentos entre íons terras-raras e a matriz hospedeira. Além disso, ela possui a capacidade de prever intensidades de osciladores em absorção e luminescência, tempos de vida radiativos dos estados excitados e probabilidades de transferência de energia. Também permite estimar a eficiência quântica, baseada em apenas três parâmetros, os chamados parâmetros de intensidade Ω_λ [42,43]. Vale ressaltar que o desenvolvimento da teoria de Judd-Ofelt é hoje reconhecido como um feito extraordinário, especialmente considerando sua complexidade e o fato de ter sido desenvolvida em uma época sem recursos computacionais (décadas de 1950 e 1960).

Devido à sua complexidade, não exploraremos esses estudos. No entanto, dada sua relevância, não é adequado mencionarmos os íons terras-raras e sua relação com matrizes cristalinas sem ao menos fazer referência a essa importante teoria.

4. AVALANCHE DE FÓTONS

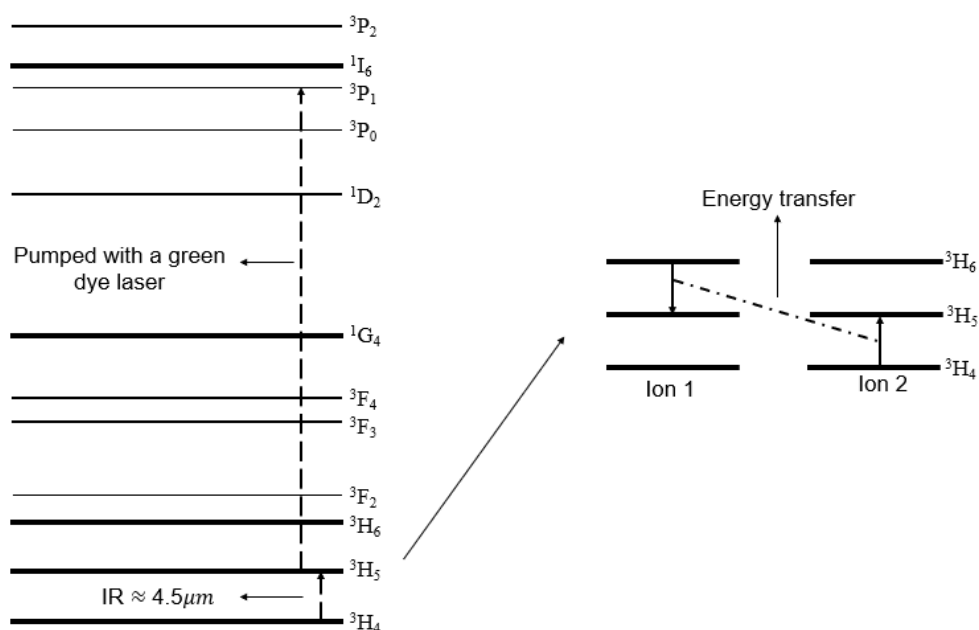
Publicado inicialmente em 1979, após ser observado em matrizes cristalinas de cloreto de lantânio (LaCl_3) e brometo de lantânio (LaBr_3), ambas dopadas com praseodímio trivalente (Pr^{3+}), o processo de avalanche de fótons recebeu essa denominação devido ao aumento da fluorescência do material em várias ordens de magnitude, uma vez que o mecanismo de bombeamento ultrapassa um limiar crítico.

No trabalho em questão [44], os pesquisadores buscavam excitar o nível metaestável $^3\text{H}_5$ do praseodímio a partir do estado fundamental $^3\text{H}_4$, utilizando uma radiação em torno de $4,5\ \mu\text{m}$, situada no infravermelho (IR) (figura 17). Também foi empregada uma excitação adicional proveniente de um laser verde de corante, responsável pela transição $^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{P}_1$. A fluorescência, por sua vez, resultava das seguintes transições: $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{F}_2$. Para detectar as emissões provenientes da transição $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$, os autores utilizaram uma fotomultiplicadora, juntamente com outros dispositivos de coleta.

Em um dado momento do experimento com o brometo de lantânio, foi observado que, acima de uma certa '*potência crítica de bombeamento*', como denominada pelos autores, as emissões dos íons de praseodímio perdiam subitamente seu caráter linear, apresentando não-linearidades consideráveis quando comparadas ao seu regime de emissão inicial.

A condição de não-linearidade das emissões, em relação à intensidade do mecanismo de bombeamento, indicava que a avalanche se iniciava por um processo de absorção múltipla de fótons do próprio mecanismo de bombeamento. Esse processo envolvia a participação do nível $^3\text{H}_5$: um íon, inicialmente no estado $^3\text{H}_6$, era promovido ao $^3\text{P}_1$ por meio de uma conversão ascendente a partir do $^3\text{H}_5$, relaxando posteriormente de forma fluorescente para o $^3\text{H}_6$. Logo após, esse íon decaía do $^3\text{H}_6$ para o $^3\text{H}_5$, transferindo energia para outro íon que se encontrava no estado fundamental $^3\text{H}_4$. Ao receber essa energia, ambos os íons passam a ocupar o nível $^3\text{H}_5$, prontos para repetir o processo descrito, elevando assim a população do $^3\text{H}_5$ como uma progressão geométrica. Isso, como era esperado, resulta em uma forte absorção no mecanismo de bombeamento responsável pela transição $^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{P}_1$.

Figura 17 - Níveis de energia do praseodímio.



Fonte: O autor (2025)*.

*Embora de própria autoria, a imagem foi puramente inspirada na contida no trabalho original [44], com o fim de apresentar melhor resolução tendo em vista o ano de publicação.

Note que, para se popular o nível 3H_5 dessa maneira, é necessária inicialmente uma conversão ascendente eficiente que popule o nível 3P_1 . Sendo assim, exige-se uma intensidade mínima para que tal processo ocorra, de modo que o mecanismo de bombeamento forneça energia suficiente tanto para realizar a transição inicial quanto para sustentar o aumento progressivo de íons nessa dinâmica. Mais detalhes a esse respeito podem ser encontrados no trabalho original.

Em um trabalho publicado em 2005 [13], os autores analisaram o processo de avalanche de fótons em vidros dopados com hólmio trivalente (Ho^{3+}), sob excitação por um laser em 750 nm. O processo consistiu em uma fraca absorção a partir do estado fundamental, seguida por transições não radiativas, mecanismos de relaxação cruzada e, por fim, uma progressão geométrica no número de íons excitados. Em 2018, outro trabalho foi publicado [45], analisando a termometria luminescente baseada em íons Nd^{3+} , com emissões no infravermelho próximo. A dinâmica apresentada, assim como em [13], também envolvia transições não radiativas. No estudo [45], observou-se uma forte dependência da temperatura no processo — o que era esperado, já que o fenômeno estava sendo investigado para aplicações em

termometria. Nas palavras dos autores, o processo foi descrito como “*temperature dependent Photon Avalanche (PA) type emission*”.

Em nosso trabalho como será mostrado no respectivo tópico, exemplificaremos como o processo de avalanche de fótons em questão depende vitalmente da temperatura — ou pode mesmo ser desencadeado por ela como demonstramos em [46]. Por isso, sempre que mencionamos o processo, dizemos que ele é semelhante a avalanche [8,46,47], e não uma avalanche pura. No entanto, deixado explícito este ponto, para fins de simplificação, vamos continuar nos referindo ao processo simplesmente como avalanche de fótons (PA).

Vale a pena mencionar que o processo de avalanche apresenta critérios bem definidos para ser caracterizado, sendo até chamado por alguns pesquisadores de '*impressão digital da avalanche*' [13]. É necessário que o fenômeno ocorra sob uma absorção fraca a partir do estado fundamental e uma absorção forte a partir do estado excitado. Além disso, as relaxações cruzadas devem ser suficientemente eficientes, não apenas para iniciar o processo, mas também para sustentá-lo. Como observado por [44], deve haver um comportamento de limiar (threshold), além do comportamento convexo-côncavo da curva que representa a evolução temporal das conversões ascendentes — também chamado de comportamento em “S”.

5. CHAVEAMENTO ÓPTICO.

5.1 Síntese dos materiais

Antes de abordarmos diretamente a configuração experimental de nosso trabalho, é oportuno mencionar alguns detalhes sobre a síntese dos materiais cujos resultados serão apresentados. Afinal, sua preparação e o desempenho final estão intimamente relacionados com o que discutimos até o momento sobre íons terras-raras, matrizes cristalinas e lasers de estado sólido. Todas as informações a seguir sobre os processos estão contidas em [48].

Como já mencionado anteriormente, para que se mantenha a estabilidade de um cristal iônico, preservando suas características ópticas e, no nosso caso, evitando efeitos indesejados, é necessário que haja um equilíbrio de cargas elétricas, de modo que o cristal como um todo seja eletricamente neutro. As partículas cristalinas utilizadas em nossos resultados são de $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$; entretanto, sua produção ocorre por meio da dopagem de íons de neodímio em partículas cristalinas de $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, na forma $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$, com $0,05 \leq x \leq 1,00$. Esses nanocristais, por sua vez, foram sintetizados pelo método do precursor polimérico, utilizando-se: nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), nitrato de neodímio hexahidratado ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ácido bórico (H_3BO_3), ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) e D-sorbitol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$).

Após alguns processos, os autores obtiveram uma resina seca, que foi posteriormente calcinada a 400°C por 24 horas. Em seguida, a amostra recebeu um tratamento térmico a 700°C , também por 24 horas, e, por fim, foi realizado um recozimento a 1.100°C por 5 minutos, em atmosfera rica em oxigênio. Esses processos térmicos visam induzir e aperfeiçoar a cristalização, além de remover os materiais indesejados.

É importante mencionarmos esses processos térmicos de preparo das partículas cristalinas, não apenas pelas características obtidas no que se refere à estrutura cristalina, mas também para termos uma noção da resistência e da tolerância a temperaturas relativamente elevadas desses materiais. Isso se deve ao fato de que o processo de avalanche de fótons em íons de neodímio, que mencionaremos a seguir, envolve acoplamentos térmicos que elevam drasticamente a temperatura do material e que, se não forem devidamente controlados, podem facilmente ultrapassar os 650°C .

Por fim, as amostras foram caracterizadas microestruturalmente utilizando um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução. Um aspecto que também merece atenção é que, tendo em vista a substituição do ítrio pelo neodímio, os autores podem escolher

certas porcentagens de ítrio para serem substituídas pelo neodímio. Por meio de algumas análises, eles chegaram à conclusão de que “o formato e as distribuições de tamanho das nanopartículas são independentes da concentração de Nd^{3+} , dependendo exclusivamente do método de síntese”. Esse fato traz segurança à análise dos fenômenos nessas partículas, principalmente quando, por exemplo, realizamos estudos com a mesma matriz e concentrações distintas de neodímio, como demonstrado por nossa equipe em [8]. Isso permite afirmar que os fenômenos analisados não estão relacionados ao formato ou à distribuição de tamanho das nanopartículas, mas sim aos parâmetros mutáveis sob nosso controle.

Além disso, foi observado que, com o aumento de x , as bandas de absorção relativas aos íons Nd^{3+} também aumentam de maneira proporcional, o que indica que o estado de trivalência dos íons está sendo mantido ao longo do processo de síntese.

5.2 Configuração experimental

O experimento foi iniciado com o posicionamento de um porta-amostras metálico, contendo cerca de 3 mm^3 de pós de nanopartículas cristalinas de $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$, suavemente pressionados. Em relação à energia máxima dos fônons, esta é de 1360 cm^{-1} , enquanto a densidade de íons é de $5 \times 10^{21} \text{ íons/cm}^3$ [49,50].

No que se refere à parte óptica do experimento, a amostra fica sob a incidência de dois feixes laser. O primeiro, baseado em Nd:YAG, emite radiação normal à superfície, com comprimento de onda de 1064 nm. Essa radiação não é ressonante com nenhuma transição partindo do estado fundamental, apenas com transições a partir do estado excitado (ESA), sendo ela $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$. O segundo feixe, com comprimento de onda de 808 nm, incide obliquamente em aproximadamente 20° em relação à normal, possuindo transição ressonante partindo do estado fundamental (GSA), sendo ela $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow (^4\text{F}_{5/2}, ^2\text{H}_{9/2})$. Ambos os feixes foram focalizados na amostra por lentes com distância focal de 10 cm, o que resultou em diâmetros focais de $30 \mu\text{m}$ para o feixe de 1064 nm e 0,2 mm para o feixe de 808 nm.

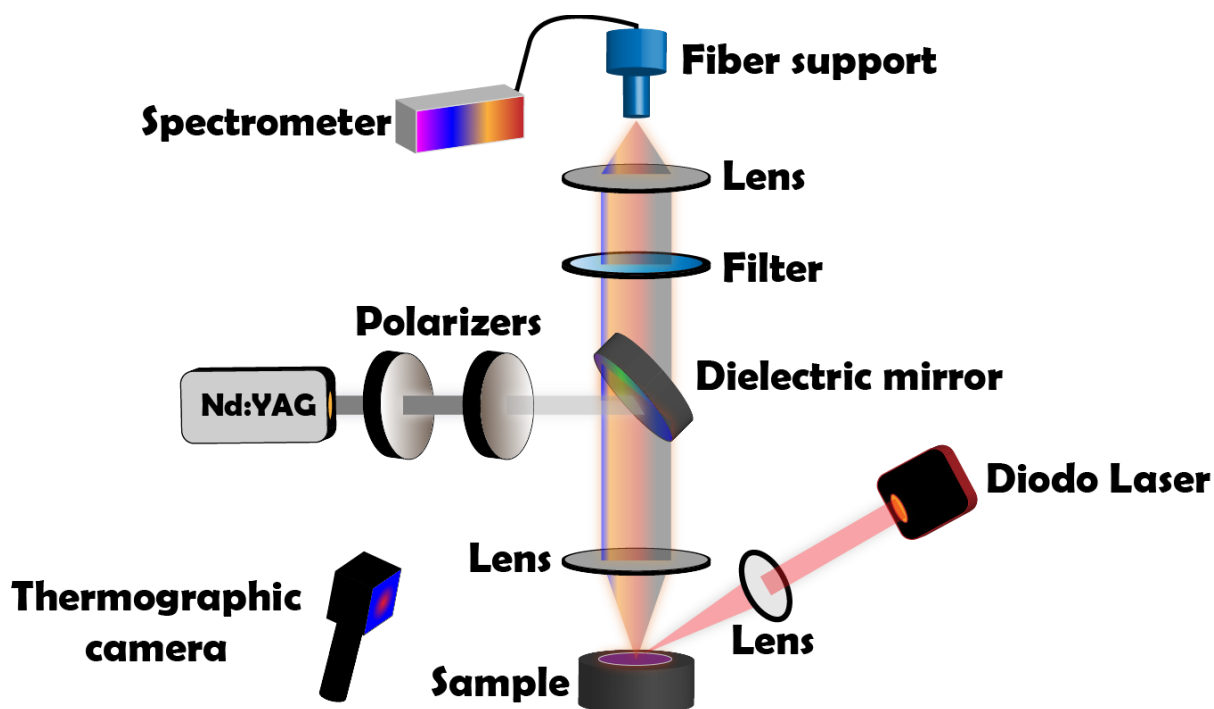
A luz emitida pela amostra, por sua vez, foi colimada e focalizada em uma fibra óptica multimodo, conectada a um espectrômetro capaz de realizar medições simultâneas na faixa de 330 nm a 1180 nm, equipado com um dispositivo de carga acoplada (CCD) que permite resolução espectral de 2,0 nm. O tempo de integração do CCD foi fixado para permitir a aquisição consecutiva de espectros a cada 50 ms. Utilizou-se um filtro para rejeitar os fótons espalhados elasticamente dos feixes de excitação em 1064 nm. A potência de cada feixe foi

medida com um medidor de potência e é representada aqui como p_{exc}^{1064} e p_{exc}^{808} , para os lasers em 1064 nm e 808 nm, respectivamente (figura 18).

As interações existentes entre os feixes e a amostra, neste processo de avalanche de fótons, resultam na geração de vários fônons devido a relaxações não radiativas, como será explicitado mais adiante. Isso provoca um aumento significativo da temperatura do material, conforme mencionado no tópico anterior. Tal condição nos leva à utilização de uma câmera térmica para o acompanhamento da temperatura do material, de modo a entender melhor a influência da mesma no processo. Além disso, para evitar excessos que levem as partículas a condições irreversíveis, utilizamos uma câmera termográfica (modelo FLIR-E40), capaz de detectar temperaturas numa faixa que vai desde -20°C até 650°C , com precisão de 1°C e a 30 quadros por segundo.

Considerando que o tempo de evolução espectral com a incidência dos feixes, ultrapassa o tempo mínimo de resposta tanto do espectrômetro quanto da câmera térmica, acompanhamos a evolução da temperatura em tempo real sem dificuldades. Quanto à contribuição dos defeitos de superfície para o aumento de temperatura, essa foi considerada irrelevante. Chegamos a essa conclusão ao excitar e analisar a matriz hospedeira sem nenhum íon de neodímio, apenas $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, o que deixou evidente que a contribuição da matriz é insignificante no aumento da temperatura, recaindo toda a responsabilidade sobre as transições não radiativas do Nd^{3+} .

Figura 18 - Representação do setup experimental.



Fonte: Autor, 2025.

5.3 Resultados experimentais

Em primeiro lugar, como critério para a ocorrência de uma avalanche de fótons, devemos considerar um processo pouco provável, como a absorção a partir do estado fundamental, que é muito menos provável do que a absorção a partir do estado excitado (GSA \ll ESA).

Na ausência de excitação ressonante partindo do estado fundamental $^4I_{9/2}$, o aquecimento da amostra torna-se uma característica inevitável, levando à geração de fônons cuja aniquilação provoca uma excitação térmica, partindo do estado fundamental e seguindo a rota $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$. A partir do estado $^4I_{11/2}$, a absorção do estado excitado (ESA) entra em plena atividade, onde o íon presente recebe energia do laser de 1064 nm, ressonante com a transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$, populando esse nível.

Embora a GSA seja pouco provável, há uma certa parcela de íons que, usufruindo da aniquilação de fônons presentes na rede, é capaz de completar a energia do fóton de excitação por meio de um processo de excitação anti-Stokes e popular diretamente o nível $^4F_{3/2}$ a partir do $^4I_{9/2}$, sem necessariamente “habitar” qualquer nível intermediário entre o estado fundamental

e o ${}^4F_{3/2}$. Dessa maneira, os íons presentes no ${}^4F_{3/2}$ têm à disposição dinâmicas mais prováveis: a relaxação cruzada (CR), a transferência de energia com conversão ascendente (ETU) e os acoplamentos térmicos para os níveis superiores

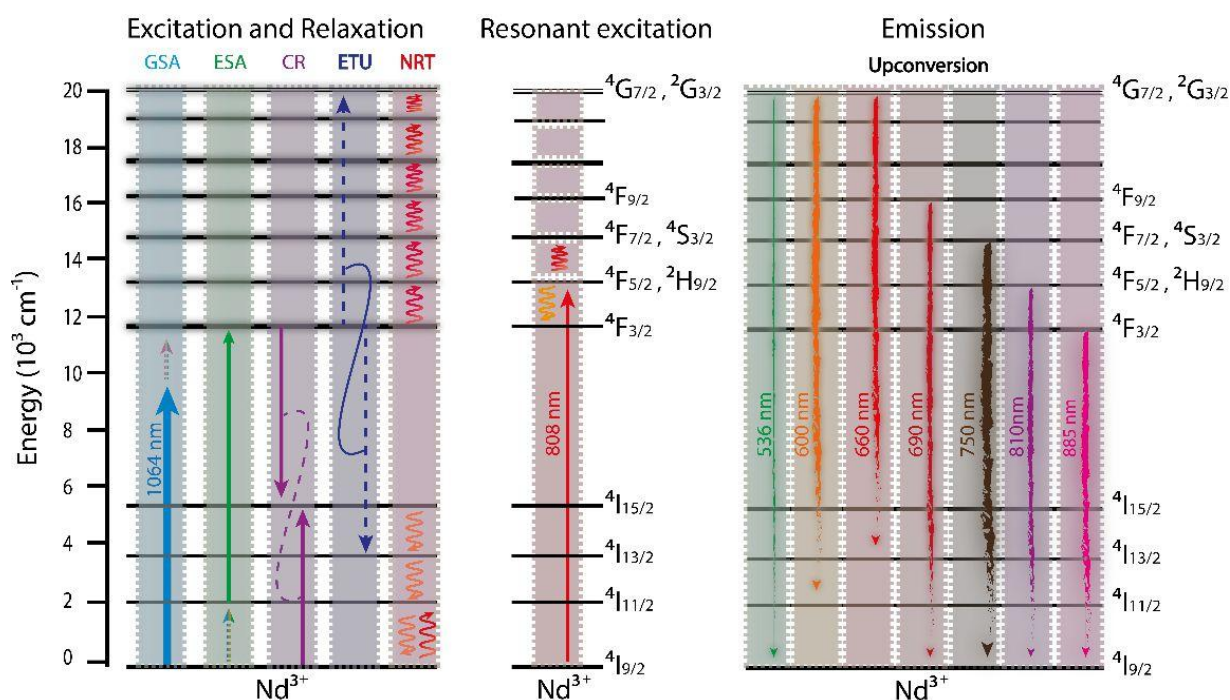
No primeiro caso, referente à relaxação cruzada (CR), um íon presente no nível ${}^4F_{3/2}$ transfere parte de sua energia a um íon no estado fundamental, e ambos se encontram em um nível intermediário, seguindo a dinâmica: ${}^4F_{3/2}, {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}, {}^4I_{15/2}$.

Note que os íons participantes, agora presentes no nível ${}^4I_{15/2}$, podem relaxar não radiativamente devido à proximidade com os níveis inferiores — e também entre esses níveis inferiores — gerando ainda mais fônons na rede. Esses fônons potencializam tanto a absorção do estado fundamental (GSA) quanto a absorção do estado excitado (ESA), quanto os acoplamentos térmicos acima do nível ${}^4F_{3/2}$. Como consequência das relaxações ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, abastecemos o nível que é completamente ressonante com o feixe de excitação que retorna ao ${}^4F_{3/2}$. Assim, um único íon inicialmente presente em ${}^4F_{3/2}$, após o processo e a nova excitação, dá origem a dois íons nesse nível, depois quatro, e assim por diante, configurando uma progressão geométrica de ocupação do nível ${}^4F_{3/2}$.

A segunda dinâmica mais provável consiste em um processo de transferência de energia e conversão ascendente (ETU), no qual dois íons presentes no nível ${}^4F_{3/2}$ realizam uma transferência de energia entre si: o íon receptor é promovido a um nível mais energético, enquanto o íon doador decai para um nível de menor energia, conforme a seguinte transição: ${}^4F_{3/2}, {}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^4G_{7/2}$.

No terceiro processo, os íons no nível ${}^4F_{3/2}$ sofrem acoplamentos térmicos com níveis superiores devido à proximidade energética. É importante notar que tanto o processo de ETU quanto esse mecanismo de acoplamento térmico, possibilitam a emissão de luz em comprimentos de onda mais energéticos do que o próprio processo de excitação, caracterizando assim um caso de conversão ascendente.

Figura 19 - Diagrama de níveis de energia do Nd^{3+} , note na imagem mais a esquerda os detalhes dos processos de; absorção do estado fundamental (GSA), absorção do estado excitado (ESA), relaxação cruzada (CR), transferência de energia e conversão ascendente (ETU), e por fim as transições não radiativas (NRT). Na imagem ao centro a transição ressonante proveniente da excitação em 808 nm, na última imagem à direita, os comprimentos de onda relacionados com suas respectivas transições, todos mais energéticos do que o feixe de excitação em 1064 nm, denotando conversão ascendente.



Fonte: Autor, 2025.

Como resultado deste processo, a absorvância do material em relação ao feixe de 1064 nm — ao qual era inicialmente transparente — aumenta significativamente. Estudos recentes indicam que, durante esse processo, as amostras ultrapassam facilmente os 400 °C [46,47]. Esse aumento considerável de temperatura facilita, como mencionado, o acoplamento térmico aos níveis superiores a partir do nível $^4\text{F}_{3/2}$, por meio da aniquilação de fônons da rede. Dessa forma, conseguimos detectar emissões em 810 nm ($(^4\text{F}_{5/2}, ^2\text{H}_{9/2}) \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$), 750 nm ($(^4\text{F}_{7/2}, ^4\text{S}_{3/2}) \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$), 690 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$), 660 nm ($(^4\text{G}_{7/2}, ^2\text{G}_{3/2}) \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$), 600 nm ($(^4\text{G}_{7/2}, ^2\text{G}_{3/2}) \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) e 536 nm ($(^4\text{G}_{7/2}, ^2\text{G}_{3/2}) \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$).

Perceba que há uma influência fundamental da temperatura nesse mecanismo mencionado. A dinâmica do que faremos a seguir será a seguinte: inicialmente, manteremos a excitação em 1064 nm e adicionaremos simultaneamente um feixe em 808 nm, responsável

pela transição a partir do estado fundamental, especificamente GSA: ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ({}^4\text{F}_{5/2}, {}^2\text{H}_{9/2})$. Note que o objetivo inicial por trás dessa estratégia é potencializar o aquecimento das partículas por meio da geração de fônons na rede, decorrente da transição não radiativa ${}^4\text{F}_{5/2}, {}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$.

Vale ressaltar que o processo de avalanche de fótons apresenta um comportamento com limiar (threshold), sendo a potência mínima necessária para desencadear a avalanche da excitação em 1064 nm aproximadamente $P_{th}^{1064} \approx 1.5\text{W}$. Tendo isso em vista, manteremos a potência de excitação do feixe em 1064 nm abaixo do limiar ($P_{ex}^{1064} < P_{th}^{1064}$), sob temperatura ambiente, enquanto excitamos simultaneamente com o feixe em 808 nm."

Inicialmente, incidimos o feixe de 1064 nm com potência P_{ex}^{1064} , e observamos emissões em 885 nm, 810 nm e 750 nm (Figura 20(a)), correspondentes a transições dos níveis (${}^4\text{F}_{3/2}$, $\{{}^4\text{F}_{5/2}, {}^2\text{H}_{9/2}\}$ e $\{{}^4\text{F}_{7/2}, {}^4\text{S}_{3/2}\}$) respectivamente até o estado fundamental ${}^4\text{I}_{9/2}$. Note que esses níveis estão todos imediatamente acima do ${}^4\text{F}_{3/2}$, o que, mesmo abaixo da potência limiar P_{th}^{1064} , já demonstra a presença de acoplamentos térmicos responsáveis pelas conversões ascendentes observadas.

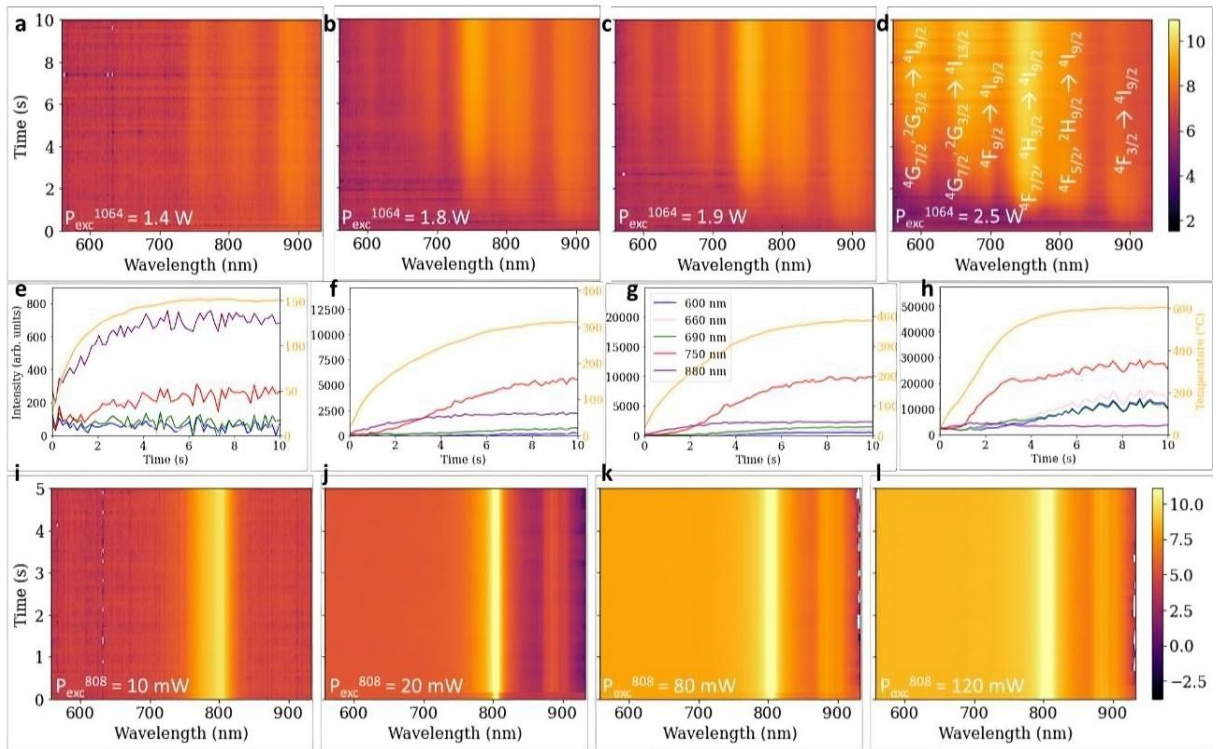
Ao atingir P_{th}^{1064} , em torno de 1,5 W — ou até potências maiores, como demonstrado na Figura 20 (b–d) —, nota-se um aumento nas intensidades mencionadas anteriormente, bem como o surgimento de outras emissões, atribuídas a acoplamentos térmicos que populam níveis ainda mais energéticos. Um exemplo é a transição responsável pela emissão em 690 nm, que ocorre do nível ${}^4\text{F}_{9/2}$ para o estado fundamental ${}^4\text{I}_{9/2}$. Também são observadas emissões em 660 nm, 600 nm e 536 nm, correspondentes às transições dos níveis (${}^4\text{G}_{7/2}, {}^2\text{G}_{3/2}$) para os níveis ${}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$ e ${}^4\text{I}_{9/2}$, respectivamente.

Esses níveis superiores são populados pela avalanche de fótons envolvendo excitação térmica em escada [47], a partir de estados intermediários. A dinâmica de transição segue a sequência: ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ({}^4\text{F}_{5/2}, {}^2\text{H}_{9/2}) \rightarrow ({}^4\text{F}_{7/2}, {}^4\text{S}_{3/2}) \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ({}^4\text{G}_{7/2}, {}^2\text{G}_{3/2})$.

Esse mecanismo é favorecido pela alta energia de fônon da matriz (1360 cm^{-1}), aliada à proximidade energética entre os níveis vizinhos, o que garante pequenos intervalos de energia entre eles. Diante disso, é natural que exista um intervalo de tempo até que os níveis superiores sejam efetivamente populados, proporcional ao aquecimento gradual das partículas.

Além disso, entra em ação o mecanismo de ETU, que também povoa o nível (${}^4\text{G}_{7/2}$, ${}^2\text{G}_{3/2}$), tornando possíveis as emissões em 660 nm, 600 nm e 536 nm, devidas às transições mencionadas desse nível para os respectivos níveis ${}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$ e ${}^4\text{I}_{9/2}$.

Figura 20 - (a - d): Excitação exclusiva em 1064 nm, note o aumento intenso nas emissões para as potências de excitação a partir de 1.8 W, e em (d), as transições responsáveis por cada emissão. (e - h): curvas de temperatura, correspondentes a potência de excitação em 1064 nm das figuras (a – d). O aumento abrupto da temperatura se manifesta de maneira evidente, de “e” para “f”, a potência de excitação cresce em 0.4 W, um aumento de $\approx 28\%$, provoca um aumento de mais de 100% na temperatura que parte de 150 °C, para pouco mais de 300 °C. Ainda (e - h): observe o aumento na intensidade de emissões mais energéticas que o próprio feixe de excitação. (i – l): Excitação exclusiva em 808 nm, onde não há comportamento que indique um processo de avalanche de fótons.



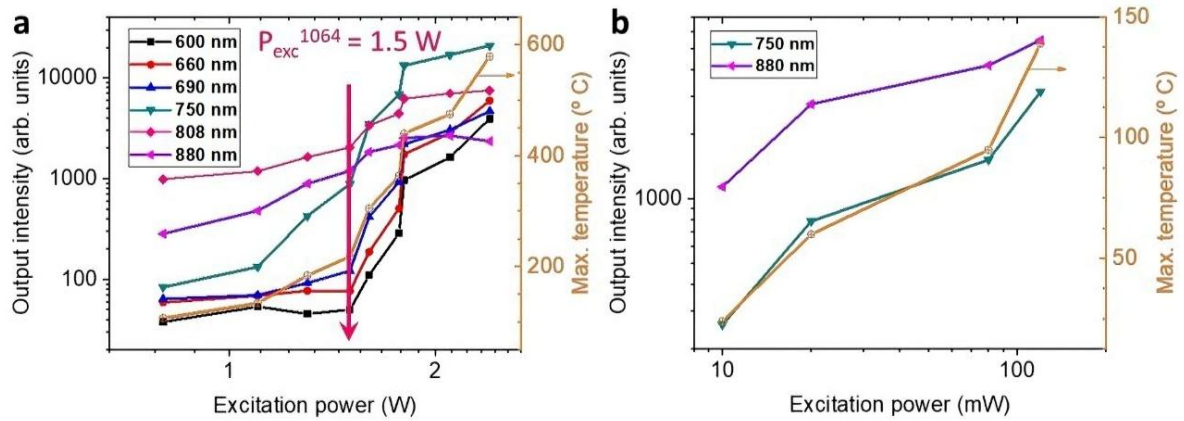
Fonte: Autor, 2025.

No processo de avalanche de fótons, observa-se que o tempo necessário para o acúmulo da fotoluminescência aumenta quando a potência de excitação se aproxima do limiar, mas se reduz significativamente em potências mais elevadas. Esse comportamento pode ser claramente visualizado nas Figuras. 20(e - h), onde são apresentadas as variações das intensidades de pico e da temperatura das partículas, ao longo do tempo de exposição ao feixe de 1064 nm.

Observe também o aumento abrupto da temperatura ao se ultrapassar P_{th}^{1064} , passando de 150 °C para uma potência de 1,4 W, para pouco mais de 300 °C, a 1,8 W (Figuras 20(e,f)). Note ainda como a temperatura se estabiliza em torno de 600 °C, como mostrado nas Figuras

20(h) e 21(a), para potências em torno de 2,5 W. Tal comportamento se deve ao fato de que o aumento de temperatura está relacionado à absorção de fótons. No entanto, uma característica chave da avalanche de fótons é a redistribuição populacional, a qual esgota os íons no estado fundamental, reduzindo a absorção e, conseqüentemente, a dinâmica de aquecimento via relaxações não radiativas. Isso leva à saturação da temperatura a partir de uma determinada potência de excitação [52,53].

Figura 21 - (a): Manifestação do comportamento de limiar, para potência de excitação do feixe de 1064 nm em 1.5 W, seguindo pelo comportamento não linear nas emissões e temperatura. (b): Excitação exclusiva em 808 nm; para uma potência de 120 mW, o feixe contribuiu com incremento de temperatura de 150 °C.



Fonte: Autor, 2025.

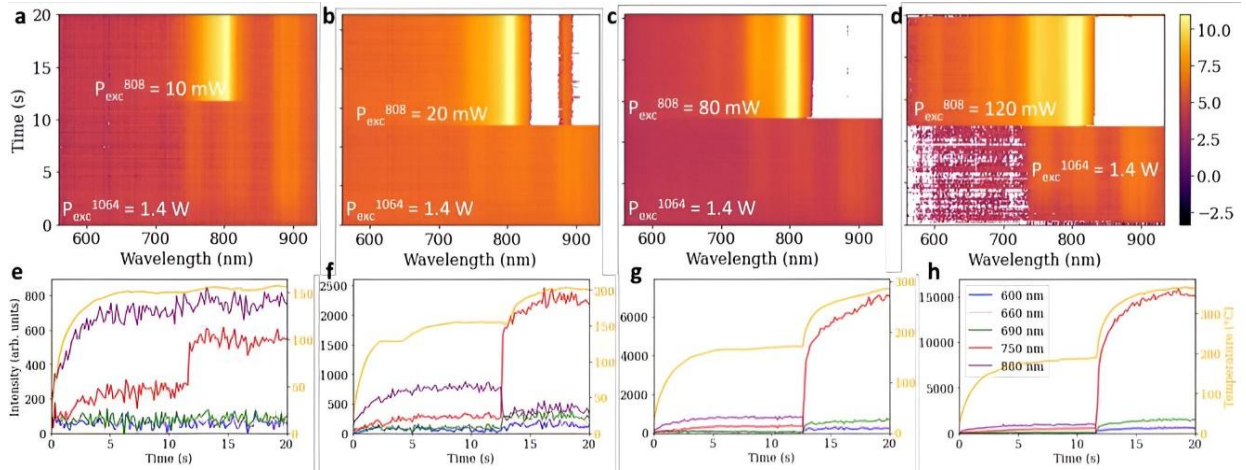
Um dos pontos que merece atenção, se refere à extinção por concentração. Tendo em vista a elevada densidade de íons Nd^{3+} , seria totalmente aceitável que tal fenômeno ocorresse. No entanto, vamos analisar o que ocorre neste processo de avalanche: a proximidade entre os íons favorece a CR (${}^4F_{3/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4I_{15/2}$). A partir do nível ${}^4I_{15/2}$, os íons relaxam não radiativamente para os níveis inferiores mais próximos, ${}^4I_{13/2}$ e ${}^4I_{11/2}$, respectivamente, gerando fônons na rede. Esses fônons favorecem tanto a excitação anti-Stokes a partir do estado fundamental (${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$), via aniquilação de fônons, como também abastecem o nível ${}^4I_{11/2}$, seja por relaxação direta, seja por excitação térmica a partir de ${}^4I_{9/2}$. De ambas as formas, esse processo fortalece a ESA, considerando que o feixe em 1064 nm é ressonante com a transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$.

Logo após, excitamos a amostra exclusivamente com o feixe em 808 nm, responsável pela excitação ressonante a partir do estado fundamental $^4I_{9/2} \rightarrow (^4F_{5/2}, ^2H_{9/2})$. A partir daí, já foi possível observar emissão em 885 nm (Figura 20 (i – l)). Note que não há comportamento de limiar, o que ressalta que, sob excitação exclusiva em 808 nm, não ocorre avalanche de fótons. Essa emissão, por sua vez, é proveniente da transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$. Vale ressaltar que o $^4F_{3/2}$ foi populado por íons provenientes de relaxações não radiativas e geração de fônons a partir dos estados ($^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}$), energeticamente vizinhos e superiores.

Tendo em vista as análises já realizadas sob excitação exclusiva do feixe em 1064 nm e, posteriormente, exclusivamente em 808 nm, iremos, por fim, incidir ambos os feixes simultaneamente. Nesta condição de excitação simultânea, fixaremos a potência do feixe em 1064 nm em $P_{ex}^{1064} = 1.4W$, ou seja, abaixo do limiar $P_{th}^{1064} = 1.5W$. Quanto ao feixe em 808 nm, utilizaremos as mesmas quatro potências previamente adotadas quando este incidia isoladamente, a saber: 10 mW, 20 mW, 80 mW e 120 mW. Inicialmente, ligaremos apenas o feixe em 1064 nm e, após o sistema atingir o estado estacionário, acionaremos o feixe em 808 nm para então analisarmos o comportamento.

Para a incidência única do feixe em 1064 nm (figura 22 (a – d)), o comportamento observado não difere daquele mostrado na figura 20 (a). Em seguida, ao ligarmos o feixe em 808 nm, nota-se uma superposição espectral entre este feixe de excitação e a emissão em 810 nm, proveniente da transição $(^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}) \rightarrow ^4I_{9/2}$. Tal superposição 'ofusca' a emissão dessa transição, impedindo-nos de analisar adequadamente seu comportamento.

Figura 22 - Excitação simultânea 1064 nm e 808 nm, inicialmente excitado em 1064 nm com potência fixa de 1.4 W, abaixo do limiar para avalanche de fótons. Após atingir o estado estacionário, inicia-se a incidência simultânea do 808 nm em várias potências. (a – d) mapa de cores. (e – h) curvas de emissão e temperaturas, observe a contribuição térmica dos feixes em 808 nm.



Fonte: Autor, 2025.

Observe que, para $P_{ex}^{808} = 80 \text{ mW}$ e, principalmente, $P_{ex}^{808} = 120 \text{ mW}$, subitamente se evidenciam as emissões mais energéticas em 690 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$), 660 nm ($(^4G_{7/2}, ^2G_{3/2}) \rightarrow ^4I_{13/2}$), 600 nm ($(^4G_{7/2}, ^2G_{3/2}) \rightarrow ^4I_{11/2}$). Essas emissões são produto do mecanismo de avalanche de fótons e de sua dinâmica de funcionamento, envolvendo processos como ESA, excitação do $^4F_{3/2}$ por meio da aniquilação de fônons potencializada por transições não radiativas, excitação térmica em escada e interação entre pares $\text{Nd}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$, que resulta em ETU. Esses processos, em conjunto com a excitação térmica em escada, tornam possível as emissões observadas nos comprimentos de onda mencionados. Em outras palavras, a avalanche de fótons foi ativada por um feixe auxiliar.

Neste caso, o feixe auxiliar em 808 nm funcionou como uma fonte de calor adicional, que por sua vez desencadeou o processo já previamente conhecido. Esse processo tem início na excitação ressonante a partir do estado fundamental GSA $^4I_{9/2} \rightarrow (^4F_{5/2}, ^2H_{9/2})$, seguida de uma relaxação não radiativa para o nível $^4F_{3/2}$. A partir deste nível, duas dinâmicas principais podem ocorrer, ambas gerando ainda mais fônons no sistema.

Na primeira dinâmica, ocorre a CR, onde, ao invés de termos um único íon no nível $^4F_{3/2}$ e outro no fundamental $^4I_{9/2}$, resultam dois íons no nível $^4I_{15/2}$. A partir deste, ambos tendem a relaxar não radiativamente, primeiro para o $^4I_{13/2}$ e, subsequentemente, para o $^4I_{11/2}$. Na segunda

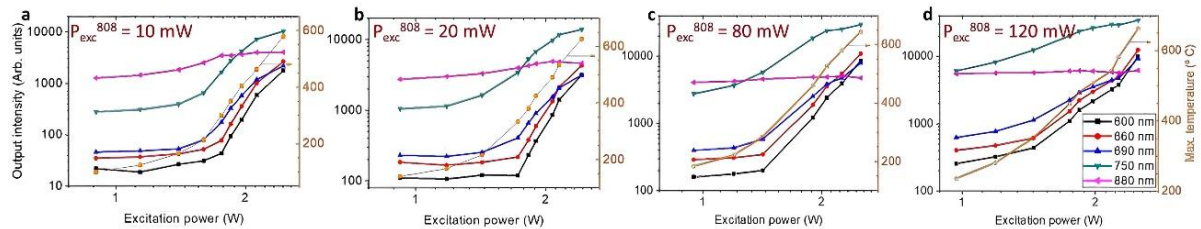
dinâmica, a partir do ${}^4F_{3/2}$, pode ocorrer uma relaxação multifônon direta para o ${}^4I_{15/2}$, que segue a mesma sequência de relaxações não radiativas até o ${}^4I_{11/2}$, de onde ocorre a excitação ressonante (ESA) promovida pelo feixe em 1064 nm.

Após essa contribuição adicional de fônons na rede, observa-se que, a partir do momento em que os íons promovidos pela excitação em 808 nm relaxam para o ${}^4F_{3/2}$, os eventos subsequentes não diferem daqueles observados na avalanche sob excitação exclusiva do feixe em 1064 nm. A única diferença reside no fato de que todas essas transições não radiativas geram fônons extras na rede, fato evidenciado pelas curvas de temperatura mostradas nas figuras 21(b) e 22(e – h). Nessas condições, para uma potência de 120 mW no feixe auxiliar, o aumento de temperatura foi da ordem de 150 °C. Esses resultados corroboram os dados apresentados em [46], onde demonstramos que um processo de avalanche de fótons, mesmo sob potência de excitação abaixo do limiar (threshold), pode ser desencadeado por uma fonte externa de calor — que, naquele caso, foi proporcionada por resistores.

Em uma outra bateria de experimentos, inicialmente incidimos o feixe em 808 nm com potência fixa. Após atingirmos o regime estacionário, aplicamos o feixe em 1064 nm, com uma potência previamente definida. Para cada valor de potência do primeiro feixe, realizamos diversas medidas variando a potência do feixe em 1064 nm (Figura 23 (a – d)).

Note-se a redução do comportamento de limiar com o aumento da potência em 808 nm, bem como a presença de fortes não-linearidades. Curiosamente, o comportamento de limiar desaparece quando o feixe em 808 nm atinge sua potência máxima. Tal efeito pode ser atribuído ao fenômeno de termalização em altas temperaturas, que aumenta o acoplamento térmico ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ [45], elevando consideravelmente a probabilidade de ESA com o 1064 nm, o que, por sua vez, suprime o comportamento de limiar.

Figura 23 - Iniciamos a com o feixe em 808 nm, com potência pré-definida, depois iniciamos a incidência em 1064 nm, variando a potência. O comportamento de limiar/threshold mostrou redução a ponto de desaparecer para a mais alta potência utilizada no 808 nm (120 mW), comportamento devido ao efeito de termalização.



Fonte: Autor, 2025.

6. CONCLUSÃO E POTENCIAS APLICAÇÕES.

Por meio do processo de avalanche de fótons sob excitação exclusiva do feixe em 1064 nm — cuja contribuição térmica é comprovadamente essencial, seja por aquecimento intrínseco ou extrínseco, como já demonstramos [47,46] — realizamos uma bateria de experimentos baseados na excitação simultânea por feixes em 1064 nm e 808 nm, respectivamente, em nanopartículas cristalinas de $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

Inicialmente, incidimos apenas o feixe em 1064 nm, não ressonante com nenhuma transição partindo do estado fundamental, com potência de excitação fixa e abaixo do limiar ($P_{ex}^{1064} < P_{th}^{1064}$) necessário para desencadear a avalanche. Após atingir o estado estacionário, passamos a incidir simultaneamente o feixe em 808 nm, responsável pela transição ressonante partindo do estado fundamental $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow (^4\text{F}_{5/2}, ^2\text{H}_{9/2})$, em potências específicas. Observamos, então, que o processo de avalanche de fótons foi desencadeado por meio da comutação óptica associada a esse segundo feixe.

A partir de nossa análise, considerando a rota de excitação via 808 nm e levando em conta a dependência da avalanche com a relaxação cruzada (CR) — e diversas relaxações não radiativas com emissão de fônons, como a que parte do $^4\text{I}_{15/2}$ até níveis inferiores —, concluímos que a assistência do feixe em 808 nm é puramente térmica. Esse efeito térmico gera variações de temperatura de até 150 °C, resultado das relaxações não radiativas a partir do $^4\text{F}_{5/2}$ e da provável relaxação multifônon $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, que intensificam ainda mais a dinâmica já previamente conhecida.

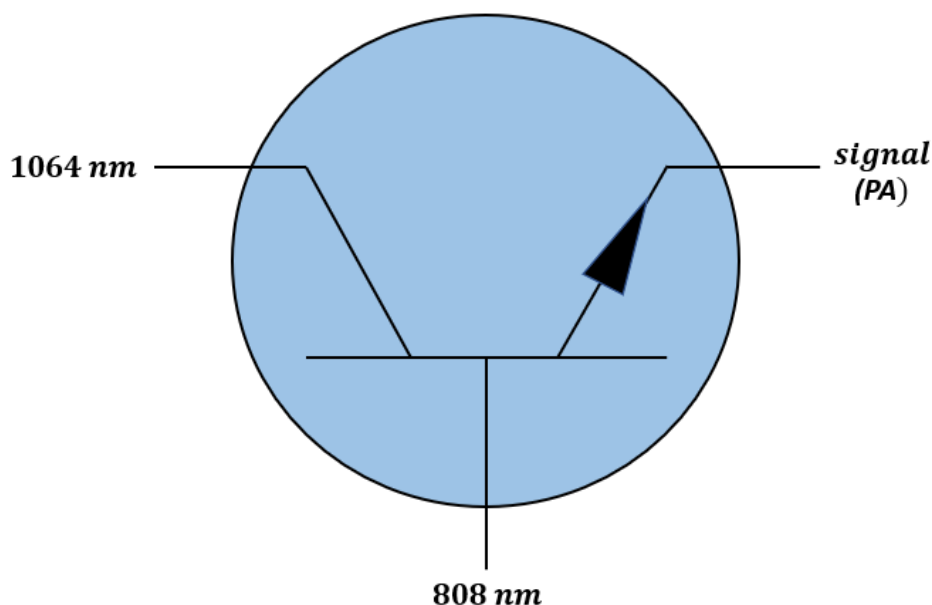
Em outra bateria de experimentos, fixamos a potência do feixe em 808 nm e, após atingir o estado estacionário, liberamos o feixe em 1064 nm, variando sua potência. Observamos que o comportamento de limiar diminuiu com o aumento da potência do feixe em 808 nm. No entanto, de modo contraintuitivo, o limiar desapareceu completamente na potência máxima testada para o feixe de 808 nm (120 mW). Esse comportamento indica a ocorrência de um processo de termalização em altas temperaturas, que intensifica o acoplamento térmico entre os níveis $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$, contribuindo para a ESA. Apesar da supressão do limiar, o sistema continua fornecendo intensidades consideráveis nos comprimentos de onda associados ao processo, semelhantes às observadas em fenômenos de avalanche de fótons.

Estes resultados representam um estudo fundamental com potenciais aplicações em termometria óptica [54], devido à dependência das intensidades e excitações térmicas com a

temperatura das partículas, bem como no desenvolvimento de nano-aquecedores [55]. Além disso, este processo fornece não-linearidades significativas, que podem ser exploradas na geração de imagens de super-resolução [56,57], o resultados estão publicados em [51].

No que diz respeito às aplicações potenciais, destaca-se também a possibilidade de utilizar este processo como um mecanismo de chaveamento óptico, funcionando como o equivalente óptico de um transistor convencional. Isso permite seu uso tanto como um amplificador de sinal luminoso controlado quanto como um interruptor óptico. Veja, portanto, a imagem abaixo:

Figura 24 - Exemplificação de transistor óptico.



Fonte: Autor, 2025.

Por sinal, essa mesma ideia foi proposta por uma equipe de pesquisadores que investigava a biestabilidade óptica associada à avalanche de fótons, em um trabalho publicado em fevereiro de 2025 [58]. Nessa ocasião, eles realizaram o chaveamento utilizando feixes também em 1064 nm e 808 nm, visando a detecção em 880 nm, correspondente à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. No nosso caso, ao focarmos na banda de emissão resultante da avalanche de fótons, temos outros comprimentos de onda disponíveis, sendo os mais pronunciados, com base em nossos resultados experimentais, o de 750 nm — associado à transição $({}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2}) \rightarrow {}^4I_{9/2}$ —, que se apresenta como um forte candidato para a detecção voltada ao chaveamento óptico.

REFERÊNCIAS

1. Haskin, Larry A., and Fred A. Frey. "Dispersed and Not-So-Rare Earths: The relative abundances of these elements reflect the earth's geochemical evolution from primordial matter." *Science* 152.3720 (1966): 299-314.
2. ATWOOD, David A. (Ed.). **The rare earth elements: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2013.
3. KOECHNER, Walter. **Solid-state laser engineering**. springer, 2013.
4. YARIV, Amnon; YEH, Pochi; YARIV, Amnon. **Photonics: optical electronics in modern communications**. New York: Oxford university press, 2007.
5. LUZ, Daniel Ferreira da. Fixação do ganho em lasers aleatórios. 2022.
6. SILVA, C. P. *et al.* Um Presente de Apolo: lasers, história e aplicações. **Revista brasileira de ensino de física**, v. 39, p. e1502-3, 2017.
7. SIEGMAN, A. E. **Lasers**. 1° Ed. California, University science books, 1986.
8. DA SILVA, Rodrigo F. et al. Energy-looping and photon-avalanche-like phenomena in $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-00-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ powders excited at 1064 nm. **Optical Materials**, v. 143, p. 114271, 2023.
9. HILÁRIO, Eloísa G. et al. Metallic nanoparticles-decorated $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ sub-micrometric particles to enhance anti-Stokes excitation performance. **Optical Materials: X**, v. 19, p. 100254, 2023.
10. R. F. da Silva, "Operação e caracterização de lasers para estudos de fenômenos lineares e não-lineares acerca dos processos envolvendo avalanche de fótons," (2022).
11. SHEIK-BAHAE, Mansoor; EPSTEIN, Richard I. Laser cooling of solids. **Laser & Photonics Reviews**, v. 3, n. 1-2, p. 67-84, 2009.
12. S. A. Vieira, N. Rakov, I. P. De Miranda, C. B. De Araújo, and E. L. Falcão-Filho, "Visible Luminescence of $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$ Powders Excited by Simultaneous Absorption of up to Five Photons in the Short Wavelength IR Band," *J. Phys. Chem. C* **125**(5), 3119–3126 (2021).
13. LAVÍN, V. et al. Infrared-to-visible photon avalanche upconversion dynamics in Ho^{3+} -doped fluorozirconate glasses at room temperature. **Optical Materials**, v. 27, n. 11, p. 1754-1761, 2005.

14. ZHANG, Xian-Fu; ZHANG, Yakui; LIU, Limin. Fluorescence lifetimes and quantum yields of ten rhodamine derivatives: Structural effect on emission mechanism in different solvents. **Journal of luminescence**, v. 145, p. 448-453, 2014.
15. WÜRTH, Christian et al. Determination of the absolute fluorescence quantum yield of rhodamine 6G with optical and photoacoustic methods—Providing the basis for fluorescence quantum yield standards. **Talanta**, v. 90, p. 30-37, 2012.
16. BENZ, Felix; STRUNK, Horst P. Rare earth luminescence: a way to overcome concentration quenching. **AIP Advances**, v. 2, n. 4, 2012.
17. WANG, Zijun; MEIJERINK, Andries. Concentration quenching in upconversion nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 45, p. 26298-26306, 2018.
18. LINDERÄLV, Christopher; ÅBERG, Daniel; ERHART, Paul. Luminescence quenching via deep defect states: a recombination pathway via oxygen vacancies in Ce-doped YAG. **Chemistry of Materials**, v. 33, n. 1, p. 73-80, 2020.
19. KAMINSKII, Alexander A. **Laser crystals: their physics and properties**. Springer, 2013.
20. ZAJIC, Frantisek et al. Nd: YAG single crystals grown by the floating zone method in a laser furnace. **Crystal Growth & Design**, v. 23, n. 4, p. 2609-2618, 2023.
21. ASHCROFT, Neil W.; MERMIN, N. D. Solid state. **Physics (New York: Holt, Rinehart and Winston) Appendix C**, v. 1, 1976.
22. KAMINSKII, Alexander A.; KAMINSKII, Alexander A. Prospects for the Development of Laser-Crystal Physics. **Laser Crystals: Their Physics and Properties**, p. 398-407, 1981.
23. HUA, Dao-hong et al. Study on YAG: Nd³⁺ spectra. I. Absorption spectra. **The Journal of chemical physics**, v. 89, n. 9, p. 5398-5403, 1988.
24. GRUBER, John B. et al. Comparative analysis of Nd ^{3+(4 f 3)} energy levels in four garnet hosts. **Physical Review B**, v. 41, n. 12, p. 7999, 1990.
25. LAWANDY, Nabil M. et al. Laser action in strongly scattering media. **Nature**, v. 368, n. 6470, p. 436-438, 1994.
26. GOUEDARD, C. et al. Generation of spatially incoherent short pulses in laser-pumped neodymium stoichiometric crystals and powders. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 10, n. 12, p. 2358-2363, 1993.
27. WIERSMA, Diederik S. The physics and applications of random lasers. **Nature physics**, v. 4, n. 5, p. 359-367, 2008.

28. WIERSMA, Diederik S. Disordered photonics. **Nature Photonics**, v. 7, n. 3, p. 188-196, 2013.
29. NOGINOV, Mikhail A. **Other types of solid-state random lasers**. Springer New York, 2005.
30. FLORESCU, Lucia; JOHN, Sajejev. Photon statistics and coherence in light emission from a random laser. **Physical review letters**, v. 93, n. 1, p. 013602, 2004.
31. CAO, H. et al. Photon statistics of random lasers with resonant feedback. **Physical Review Letters**, v. 86, n. 20, p. 4524, 2001.
32. ANDERSON, Philip W. Absence of diffusion in certain random lattices. **Physical review**, v. 109, n. 5, p. 1492, 1958.
33. BILLY, Juliette et al. Direct observation of Anderson localization of matter waves in a controlled disorder. **Nature**, v. 453, n. 7197, p. 891-894, 2008.
34. ROATI, Giacomo et al. Anderson localization of a non-interacting Bose–Einstein condensate. **Nature**, v. 453, n. 7197, p. 895-898, 2008.
35. AKKERMANS, Eric; MONTAMBAUX, Gilles. **Mesoscopic physics of electrons and photons**. Cambridge university press, 2007
36. LAINE, Richard M. et al. **Ultrafine powders and their use as lasing media**. U.S. Patent n. 6,656,588, 2 dez. 2003.
37. POLSON, Randal C.; VARDENY, Z. Valy. Random lasing in human tissues. **Applied physics letters**, v. 85, n. 7, p. 1289-1291, 2004.
38. SALINAS, Sílvia RA. **Introdução a física estatística vol. 09**. Edusp, 1997.
39. FOX, Mark. **Optical properties of solids**. Oxford university press, 2010.
40. KITTEL, Charles; MCEUEN, Paul. **Introduction to solid state physics**. John Wiley & Sons, 2018.
41. CALLISTER JR, William D.; RETHWISCH, David G. **Materials science and engineering: an introduction**. John wiley & sons, 2020.
42. LIU, Guokui; JACQUIER, Bernard (Ed.). **Spectroscopic properties of rare earths in optical materials**. Springer Science & Business Media, 2006.
43. HEHLEN, Markus P.; BRIK, Mikhail G.; KRÄMER, Karl W. 50th anniversary of the Judd–Ofelt theory: An experimentalist's view of the formalism and its application. **Journal of Luminescence**, v. 136, p. 221-239, 2013.

44. CHIVIAN, Jay S.; CASE, W. E.; EDEN, D. D. The photon avalanche: a new phenomenon in Pr³⁺-based infrared quantum counters. **Applied Physics Letters**, v. 35, n. 2, p. 124, 1979.
45. MARCINIAK, Lukasz; BEDNARKIEWICZ, Artur; ELZBIECIAK, Karolina. NIR–NIR photon avalanche based luminescent thermometry with Nd³⁺ doped nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 28, p. 7568-7575, 2018.
46. SANTOS, Emanuel P. et al. Temperature triggering a photon-avalanche-like mechanism in NdAl₃(BO₃)₄ particles under excitation at 1064 nm. **Journal of Luminescence**, v. 245, p. 118645, 2022.
47. DA SILVA, Jefferson F. et al. Photon-avalanche-like upconversion in NdAl₃(BO₃)₄ nanoparticles excited at 1064 nm. **Applied Physics Letters**, v. 117, n. 15, 2020.
48. CARREÑO, Sandra JM et al. Interplay between random laser performance and self-frequency conversions in Nd_xY_{1-x}Al₃(BO₃)₄ nanocrystals powders. **Optical Materials**, v. 54, p. 262-268, 2016.
49. KIM, Ha; SHI, Shan. Raman spectra of monoclinic neodymium-aluminum borate. **Chinese Physics Letters**, v. 5, n. 1, p. 1, 1988.
50. PIMENTA, J. O.; FABRIS, Z. V.; MAIA, L. J. Q. Blue photoluminescence behavior in Tm_xY_{1-x}Al₃(BO₃)₄ nanopowders and structural correlations. **Materials Science and Engineering: B**, v. 247, p. 114383, 2019.
51. LUZ, Daniel F. et al. Optical switching a photon-avalanche-like mechanism in NdAl₃(BO₃)₄ particles excited at 1064 nm by an auxiliary beam at 808 nm. **Applied Optics**, v. 62, n. 8, p. C30-C37, 2023.
52. GOMES, A. S. L. et al. Diode pumped avalanche upconversion in Pr³⁺-doped fibers. **Optics communications**, v. 103, n. 5-6, p. 361-364, 1993.
53. JOUBERT, Marie-France. Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials. **Optical materials**, v. 11, n. 2-3, p. 181-203, 1999.
54. STEFAŃSKA, Joanna; BEDNARKIEWICZ, Artur; MARCINIAK, Lukasz. Advancements in excited state absorption-based luminescence thermometry. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 10, n. 15, p. 5744-5782, 2022.
55. PASCIAK, Agnieszka et al. Quantitative comparison of the light-to-heat conversion efficiency in nanomaterials suitable for photothermal therapy. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 14, n. 29, p. 33555-33566, 2022.

56. LEE, Changhwan et al. Giant nonlinear optical responses from photon-avalanching nanoparticles. **Nature**, v. 589, n. 7841, p. 230-235, 2021.
57. BEDNARKIEWICZ, Artur; SZALKOWSKI, Marcin. Photon avalanche goes multicolour. **Nature Nanotechnology**, v. 17, n. 5, p. 440-442, 2022.
58. SKRIPKA, Artiom et al. Intrinsic optical bistability of photon avalanching nanocrystals. **Nature Photonics**, p. 1-7, 2025.

APÊNDICE A

C90 Vol. 62, No. 8 / 10 March 2023 / Applied Optics

Research Article

applied optics

Optical switching a photon-avalanche-like mechanism in $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ particles excited at 1064 nm by an auxiliary beam at 808 nm

DANIEL F. LUZ,¹ RODRIGO F. DA SILVA,¹ CÉLIO V. T. MACIEL,² GABRIELA SOARES,² EMANUEL P. SANTOS,³ CARLOS JACINTO,¹ LAURO J. Q. MAIA,⁴ BISMARCK C. LIMA,⁵ AND ANDRÉ L. MOURA^{1,*}

¹Programa de Pós-graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57072-900, Maceió-AL, Brazil

²Grupo de Física da Matéria Condensada, Núcleo de Ciências Exatas—NCEX, Campus Arapiraca, Universidade Federal de Alagoas, Arapiraca-AL, Brazil

³Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, Brazil

⁴Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Goiânia-GO, Brazil

⁵Center for Telecommunications Studies, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil

*Corresponding author: andre.moura@fis.ufal.br

Received 4 October 2022; revised 11 December 2022; accepted 22 December 2022; posted 22 December 2022; published 17 January 2023

In recent years, an unconventional excitation of trivalent neodymium ions (Nd^{3+}) at 1064 nm, not resonant with ground-state transitions, has been investigated with the unprecedented demonstration of a photon-avalanche-like (PA-like) mechanism, in which the temperature increase plays a fundamental role. As a proof-of-concept, $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ particles were used. A consequence of the PA-like mechanism is the absorption enhancement of excitation photons providing light emission at a broad range covering the visible and near-infrared spectra. In the first study, the temperature increase was due to intrinsic nonradiative relaxations from the Nd^{3+} and the PA-like mechanism ensued at a given excitation power threshold (P_{th}). Subsequently, an external heating source was used to trigger the PA-like mechanism while keeping the excitation power below P_{th} at room temperature. Here, we demonstrate the switching on of the PA-like mechanism by an auxiliary beam at 808 nm, which is in resonance with the Nd^{3+} ground-state transition $^4I_{9/2} \rightarrow \{^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}\}$. It comprises the first, to the best of our knowledge, demonstration of an optical switched PA, and the underlying physical mechanism is the additional heating of the particles due to the phonon emissions from the Nd^{3+} relaxation pathways when exciting at 808 nm. The present results have potential applications in controlled heating and remote temperature sensing. © 2023 Optica Publishing Group

<https://doi.org/10.1364/AO.477411>

APÊNDICE B

Expansão em série de Taylor no termo $\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$:

$$\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = \frac{1}{r} - (\mathbf{r}' \cdot \nabla) \frac{1}{r} + \frac{1}{2} (\mathbf{r}' \cdot \nabla)^2 \frac{1}{r} + \dots \quad (1)$$

Para o segundo termo;

$$-(\mathbf{r}' \cdot \nabla) \frac{1}{r} = \frac{\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}}}{r^2} \quad (2)$$

Para o terceiro termo;

$$(\mathbf{r}' \cdot \nabla)^2 \frac{1}{r} = (\mathbf{r}' \cdot \nabla) \cdot \left[(\mathbf{r}' \cdot \nabla) \frac{1}{r} \right] = (\mathbf{r}' \cdot \nabla) \left[-\frac{\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}}}{r^2} \right] \quad (3)$$

Rescrevendo $\left[-\frac{\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}}}{r^2} \right]$, como duas funções separadamente, sendo elas; - $(\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}})$ e $\frac{1}{r^2}$ podemos aplicar a regra do produto.

$$-\left[\frac{1}{r^2} (\mathbf{r}' \cdot \nabla)(\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}}) + (\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}})(\mathbf{r}' \cdot \nabla) \frac{1}{r^2} \right] \quad (4)$$

para o segundo termo de (23):

$$(\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}})(\mathbf{r}' \cdot \nabla) \frac{1}{r^2} = (\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}}) \cdot \frac{-2\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}}}{r^3} = \frac{-2(\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}})^2}{r^3}, \quad (5)$$

para o primeiro termo de (23), vamos utilizar a seguinte relação;

$$\nabla(\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}}) = \frac{1}{r} (\mathbf{r}' - (\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}})\hat{\mathbf{r}}), \quad (6)$$

Logo;

$$\frac{1}{r^2} (\mathbf{r}' \cdot \nabla)(\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}}) = \frac{\mathbf{r}'}{r^3} (\mathbf{r}' - (\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}})\hat{\mathbf{r}}) = \frac{1}{r^3} (\mathbf{r}'^2 - (\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}})\mathbf{r}'\hat{\mathbf{r}}), \quad (7)$$

$$\frac{\mathbf{1}}{r^3}(\mathbf{r}'^2 - (\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}})\mathbf{r}'\hat{\mathbf{r}}) = \frac{\mathbf{1}}{r^3}(\mathbf{r}'^2 - (\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}})^2), \quad (8)$$

substituindo os termos:

$$(\mathbf{r}' \cdot \nabla)^2 \frac{1}{r} = - \left[\frac{\mathbf{1}}{r^3}(\mathbf{r}'^2 - (\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}})\mathbf{r}'\hat{\mathbf{r}}) + \frac{-2(\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}})^2}{r^3} \right] \quad (9)$$

$$= - \left[\frac{\mathbf{r}'^2}{r^3} - \frac{(\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}})^2}{r^3} - \frac{2(\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}})^2}{r^3} \right] = \left[\frac{3(\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}})^2 - \mathbf{r}'^2}{r^3} \right]. \quad (10)$$

voltando a expansão;

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{1}{r} + \frac{\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}}}{r^2} + \frac{3(\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}})^2 - \mathbf{r}'^2}{r^3} + \dots \quad (11)$$