

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL**  
**CAMPUS DE ARAPIRACA**  
**FÍSICA - LICENCIATURA**

**RODRIGO FERREIRA DA SILVA**

**OPERAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LASERS PARA ESTUDOS DE  
FENÔMENOS LINEARES E NÃO-LINEARES ACERCA DOS PROCESSOS  
ENVOLVENDO AVALANCHE DE FÓTONS**

**ARAPIRACA**

**2022**

Rodrigo Ferreira da Silva

Operação e caracterização de lasers para estudos de fenômenos lineares e não-lineares acerca dos processos envolvendo avalanche de fótons

Monografia apresentada a banca examinadora do curso superior de Física Licenciatura da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), *Campus* de Arapiraca. Como requisito parcial para a obtenção do título de Graduado com licenciatura Plena em Física.

Orientador: Prof. Dr. André de Lima Moura.

Arapiraca

2022



Universidade Federal de Alagoas – UFAL  
Campus Arapiraca  
Biblioteca Setorial *Campus Arapiraca* - BSCA

S586o Silva, Rodrigo Ferreira da  
Operação e caracterização de lasers para estudos de fenômenos lineares e não-lineares acerca dos processos envolvendo avalanche de fótons / Rodrigo Ferreira da Silva. – Arapiraca, 2022.  
64 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. André de Lima Moura.  
Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Física) - Universidade Federal de Alagoas, *Campus Arapiraca*, Arapiraca, 2022.  
Disponível em: Universidade Digital (UD) – UFAL (*Campus Arapiraca*).  
Referências: f. 58-60.  
Apêndices: f. 61-64.

1. Avalanche de fótons. 2. Excitação não-convencional. 3. Energia – Conversão ascendente. I. Moura, André de Lima. II. Título.

CDU<sub>53</sub>

Rodrigo Ferreira da Silva

Operação e caracterização de lasers para estudos de fenômenos lineares e não-lineares acerca dos processos envolvendo avalanche de fótons

Monografia apresentada a banca examinadora do curso superior de Física Licenciatura da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), *Campus* de Arapiraca. Como requisito parcial para a obtenção do título de Graduada com licenciatura Plena em Física.

Data de Aprovação: 15/07/2022

### **Banca Examinadora**

Documento assinado digitalmente  
 ANDRE DE LIMA MOURA  
Data: 17/07/2022 15:46:15-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

**Prof. Dr. André de Lima Moura**  
Universidade Federal de Alagoas-UFAL  
Instituto de Física  
(Orientador)

Documento assinado digitalmente  
 SAMUEL SILVA DE ALBUQUERQUE  
Data: 18/07/2022 08:49:16-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

**Prof. Dr. Samuel Silva de Albuquerque**  
Universidade Federal de Alagoas-UFAL  
Campus de Arapiraca  
(Examinador)

Documento assinado digitalmente  
 WILLAMYS CRISTIANO SOARES SILVA  
Data: 18/07/2022 11:04:54-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

**Prof. Dr. Willamys Cristiano Soares Silva**  
Universidade Federal de Alagoas-UFAL  
Campus de Arapiraca  
(Examinador)

Dedico essa monografia à minha mãe Ana  
Neide e ao meu pai Edilton Carlos.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Ana Neide e Edilton Carlos por todo apoio, ensinamento e criação para me tornar quem eu sou.

Agradeço às melhores irmãs do mundo, Maria Julia (Gordinha) e Ana Letícia (Leu) por todo apoio e carinho ao longo dessa caminhada, e ao meu irmão Edilton Carlos (Jr.) por todo apoio e ensinamento.

A meus amigos da iniciação científica: Mestrando Emanuel Pinheiro (UFPE), Celio Vinicius, Daniel Ferreira (Rei delas) e Gabriela, por toda pesquisa, motivação e incansáveis estudos (Ceeeeerto).

Aos meus queridos amigos/as que fiz ao longo do curso: Lucas, Pedro, João (Ph), Henrique, Ismael, Deborah, Gabriela e a todos que participaram dessa jornada.

Um agradecimento especial ao meu grande amigo, irmão de outra mãe, Daniel Ferreira (Rei delas), por toda caminhada ao longo desse curso tranquilíssimo e por todo aprendizado (“Física é tudo aquilo que existe de mais tranquilo” - Prof. Dr. Samuel).

O meu grande irmão de outra mãe, Sandro (yShirooZ, o melhor jogador do esmeralda 4), por longos anos de amizade.

Ao Prof. Me. Fábio Boia e Iara Carla, por todo apoio, motivação e agradecimento por cuidarem de pessoas muito importantes para mim.

À minhas amigas Linda e Andressa, por longos anos de carinho e amizade.

Aos meus primos/as Murilo, Pedro e Bhianka (Bhi) por toda motivação.

À melhor engenheira do mundo, Erika Tavares.

À Mariane, por ser uma pessoa incrível.

À Paula Rafaella (Meu bem/Paulinha), por todo afeto.

À Maria Letícia (Best), por todo ensinamento, carinho e longos anos de amizade.

Agradeço a todo corpo docente do curso de física do campus Arapiraca: Prof. Dr. Askery, Prof. Dr. Emerson, Prof. Dr. Jefferson, Prof. Dr. Henrique, Prof. Dra. Lidiane, Prof. Dr. Willamys e Prof. Neto, por todo ensinamento e conhecimento transmitido com maestria.

Um agradecimento especial ao prof. Dr. Samuel, por todas as conversas sobre físicas, tempo disposto, brincadeiras, discernimento e extremo conhecimento acerca das ciências exatas. “O mal prevalece” - SSA.

Um agradecimento especial ao Prof. Dr. André de Lima Moura, por todos os anos de ensinamento, não só de física, mas de como ser um grande pesquisador e professor. Foram três ciclos de pesquisas no PIBIC (em torno de 3 mil horas), estudos, brincadeiras, muito

aprendizado e resultados publicados. Não tenho palavras para agradecer o quanto o senhor fez, só me resta continuar estudando para agradecer.

Agradeço a UFAL por todas as lembranças, alegrias, tristezas e pela oportunidade de conhecer tantas pessoas incríveis.

E agradeço a CNPq, por todo fomento ao longo do PIBIC.

“Não tem como dar errado se foi feito com a  
minha alma”

Costa Gold

## RESUMO

Íons terras-raras trivalentes têm demonstrado serem extremamente eficientes na absorção e emissão de diversos comprimentos de onda. Isto porque os elétrons opticamente ativos não são os mais externos e, assim, enfraquece o vínculo dos íons quando dopado em um material hospedeiro, devido a um processo denominado contração lantanídica. Neste texto vai ser mostrado a eficiência fluorescente do  $\text{Nd}^{3+}$  (neodímio) em nanopartículas de  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  sob uma excitação ( $\sim 1064$  nm) não-ressonante do estado fundamental para o nível  ${}^4\text{F}_{3/2}$ . Mesmo com uma excitação não-ressonante foram observadas intensidades acentuadas no espectro fotoluminescente da amostra estequiométrica e com diferentes concentrações, o que é explicado pelo mecanismo de avalanche de fótons (AF) que favoreceu de forma bastante eficiente a população do nível  ${}^4\text{F}_{3/2}$  juntamente com aniquilação de fônons para inicialmente popular o nível  ${}^4\text{F}_{3/2}$ . Na interação entre um íon excitado ( ${}^4\text{F}_{3/2}$ ) e outro no estado fundamental ( ${}^4\text{I}_{9/2}$ ), o íon excitado transfere parte da energia para o outro no estado fundamental de tal forma que o primeiro relaxa do nível  ${}^4\text{F}_{3/2}$  para o  ${}^4\text{I}_{15/2}$  e o segundo é excitado do  ${}^4\text{I}_{9/2}$  para  ${}^4\text{I}_{15/2}$ . No final desse processo, ambos os íons são promovidos para o nível  ${}^4\text{I}_{15/2}$ . Devido à proximidade com os níveis inferiores, esses íons relaxam não-radiativamente para os níveis  ${}^4\text{I}_{13/2}$  e  ${}^4\text{I}_{11/2}$ . Uma vez nesse nível, os íons podem absorver radiação do feixe de excitação que é ressonante com a transição  ${}^4\text{I}_{11/2}$  à  ${}^4\text{F}_{3/2}$ . Dessa forma, um íon inicialmente excitado no nível  ${}^4\text{F}_{3/2}$  de forma não-ressonante leva a dois íons nesse estado depois da sequência de eventos: transferência de energia; relaxações não-radiativas; absorção de estado excitado ressonante. Os dois íons no nível  ${}^4\text{F}_{3/2}$  podem transferir energia para dois vizinhos no estado fundamental e levar quatro íons para o nível  ${}^4\text{F}_{3/2}$ . A repetição desse conjunto de eventos leva a uma excitação que segue uma progressão geométrica de íons excitados. Com grandes números de íons no nível  ${}^4\text{F}_{3/2}$  podemos observar transições que caracterizam conversão ascendente de energia (UC) ao longo do espectro fotoluminescente. Além do mecanismo de AF foi investigado como a concentração de íons de  $\text{Nd}^{3+}$  influencia no mecanismo de AF. Os resultados desse projeto estão publicados no periódico Applied Physics Letters e além disso mais dois trabalhos já foram publicados nos periódicos Journal of Luminescence e Laser Physics Letters com títulos de “Photon-avalanche-like upconversion in  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  nanoparticles excited at 1064nm” e “Gain clamping in random lasers”, respectivamente.

**Palavras - Chave:** avalanche de fótons; excitação não-convencional; conversão ascendente de energia.

## ABSTRACT

Trivalent earth ions have been shown to be efficient in emitting different wavelengths. This is because the optically active electrons are no longer external and thus weaken the bond of ions when doped into a material host, due to a process called lanthanide contraction. In this text we will show an increase in efficiency ( $\text{Nd}^{3+}$  fluorescence) in  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  nanoparticles under an excitation ( $\sim 1064$  nm) non-resonant state from the ground to the  ${}^4\text{F}_{3/2}$  level. Even with not quite efficient excitation (AF) that favored the  ${}^4\text{F}_{3/2}$  level with a stoichiometric sample and with great impact (AF) that favored the  ${}^4\text{F}_{3/2}$  level with a  ${}^4\text{F}_{3/2}$  sample level. phonon annihilation to initially level  ${}^4\text{F}_{3/2}$ . In the interaction between an excited ion ( ${}^4\text{F}_{3/2}$ ) and another in the ground state ( ${}^4\text{I}_{9/2}$ ), the excited ion transfers part of the energy to the other in the ground state in such a way that the first one relaxes from the  ${}^4\text{F}_{3/2}$  level to the  ${}^4\text{I}_{15/2}$  and the second is excited from  ${}^4\text{I}_{9/2}$  to  ${}^4\text{I}_{15/2}$ . At the end of this process, both ions are promoted to the  ${}^4\text{I}_{15/2}$  level. Due to the proximity to the lower levels, these ions relax non-radiatively to the  ${}^4\text{I}_{13/2}$  and  ${}^4\text{I}_{11/2}$  levels. Once at this level, the ions can absorb radiation from the excitation beam that is resonant with the  ${}^4\text{I}_{11/2}$  to  ${}^4\text{F}_{3/2}$  transition. Thus, an ion initially excited at the  ${}^4\text{F}_{3/2}$  level in a non-resonant manner leads to two ions in this state after the sequence of events: energy transfer; non-radiative relaxations; resonant excited state absorption. The two ions at the  ${}^4\text{F}_{3/2}$  level can transfer energy to two neighbors in the ground state and take four ions into the  ${}^4\text{F}_{3/2}$  level. The repetition of this set of events leads to an excitation that follows a geometric progression of excited ions. With large numbers of ions at the  ${}^4\text{F}_{3/2}$  level we can observe transitions that characterize energy upconversion (UC) along the photoluminescent spectrum. In addition to the FA mechanism, it was investigated how the concentration of  $\text{Nd}^{3+}$  ions influences the FA mechanism. The results of this project are published in the journal Applied Physics Letters and two more works have already been published in the journals Journal of Luminescence and Laser Physics Letters with titles of “Photon-avalanche-like upconversion in  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  nanoparticles excited at 1064nm” and “Gain clamping in random lasers” respectively.

**Keywords:** photon avalanche; unconventional excitement; upconversion of energy.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Absorção de um fóton com energia $\hbar\omega$ do estado $E_0$ com densidade de íons $N_0$ para o estado $E_1$ com densidade de íons $N_1$ .....	18
Figura 2 - Emissão espontânea de um fóton por um elétron no estado $E_1$ para o estado $E_0$ , sendo $\tau_1$ o tempo para o elétron no estado $E_1$ emitir o fóton absorvido de maneira espontânea. ....	18
Figura 3 - Emissão estimulada de um fóton por um elétron no estado $E_1$ , que incidiu com um fóton e emitiu dois fótons em fase. O tempo da emissão estimulada é determinado por $\tau_2$ ....	20
Figura 4 - Excitação não-ressonante.....	21
Figura 5 - Excitação Anti-Stokes.....	22
Figura 6 - Excitação Stokes. ....	22
Figura 7 - Supressão da luminescência através da transferência de energia (TE) entre íons e transferência de energia não-radiativa (TEN) de um íon para matriz hospedeira. ....	23
Figura 8 - Representação do laser de Rubi construído por Maiman. ....	24
Figura 9 - Sistemas de 3 níveis para ação laser do nível $E_1$ para o $E_0$ , ou do nível $E_2$ para o $E_1$ , onde as setas vermelhas representam transições não-radiativas, as setas apontadas para transição são fótons entrando no sistema, e as setas onduladas são fótons representando o feixe laser com energia $\hbar\omega$ .....	26
Figura 10 - Sistemas de 4 níveis e luminescência. Representando a ação laser do nível $E_3$ para o nível $E_2$ , transições não-radiativas do nível $E_4$ para o $E_3$ e $E_2$ para o $E_0$ e a fluorescência do nível $E_3$ para o $E_0$ .....	27
Figura 11 - Gráfico de intensidade de saída em função da potência de entrada para ação laser (a) e luminescência (b). ....	28
Figura 12 - Estreitamente espectral do gráfico de intensidade de saída em função do comprimento de onda proveniente da ação laser para energia de 3.0 mJ e emissão espontânea para 1.4 mJ.....	29
Figura 13 - Diminuição do tempo de vida proveniente da ação laser (curva vermelha) e tempo da emissão espontânea (curva roxa). ....	29
Figura 14 - Flutuação de intensidade um laser aleatório de $Nd^{3+}$ próximo do threshold (lado esquerdo) e depois do threshold com flutuação intrínseca do laser aleatório. ....	30
Figura 15 - Regimes de Gaussiana-Lévy-Gaussiana.....	31
Figura 16 - Simulação numérica da fixação do ganho para íons de $Nd^{3+}$ . ....	32

Figura 17 - Resultados experimentais para os fenômenos de fixação do ganho para íons de $\text{Nd}^{3+}$ .....	33
Figura 18 - Fixação do ganho para rodamina 6G. Espectro fotoluminescente antes e depois do threshold da ação laser (a) e simulação numérica (b).....	34
Figura 19 - Representação de uma configuração de laser aleatória. ....	35
Figura 20 - Atenuação e amplificação da intensidade de uma onda se propagando em um meio com densidades de íons diferentes no estado excitado. Onde $N_2$ é a densidade de íons no estado excitado e $N_1$ no estado fundamental, $E_0$ representa a intensidade da onda de entrada e $E_1$ da onda de saída. ....	39
Figura 21 - Densidade temporal de íons no estado excitado. ....	41
Figura 22 - Ação laser aleatório. ....	42
Figura 23 - Configuração experimental para realização do experimento da avalanche de fótons. ....	44
Figura 24 - Tipos de conversão ascendente.....	45
Figura 25 - Espectro fotoluminescente de conversão ascendente de energia do borato de alumínio e neodímio com temperatura inicial de $23^\circ \text{C}$ excitado continuamente com laser em $\sim 1064 \text{ nm}$ com potência de excitação de $1.550 \text{ W}$ . ....	45
Figura 26 - Espectro de absorção do Neodímio em função do comprimento de onda.....	46
Figura 27 - Níveis de energia simplificado do $\text{Nd}^{3+}$ .....	47
Figura 28 - Intensidade luminescente e temperatura em função do tempo. ....	49
Figura 29 - Gráfico da intensidade de saída em função da potência de entrada para o $\text{Nd}_x\text{Y}_{1.00-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ excitado em $\sim 1064 \text{ nm}$ . ....	49
Figura 30 - Mapas de cores das intensidades em diferentes comprimentos de onda para diferentes potências de excitação. ....	50
Figura 31 - Mudança da potência de excitação de limiar para o desencadeamento da avalanche de fótons ao aumentar a temperatura das nanopartículas. ....	51
Figura 32 - Gráficos de intensidades de saída em função da potência de entrada para concentrações de 5%,10% e 20% de $\text{Nd}^{3+}$ . ....	52
Figura 33 - Gráficos de intensidades de saída em função da potência de entrada para concentrações de 5%,10% e 20% de $\text{Nd}^{3+}$ . ....	53
Figura 34 - Mudanças no coeficiente angular no gráfico de intensidade de entrada em função da potência de excitação. BT = Antes do threshold da avalanche, AT = Depois do threshold da avalanche. ....	54

Figura 35 - Sensibilidade relativa para amostra de  $\text{Nd}_{0.40}\text{Y}_{0.60}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  bombeado com potência de 2.230 W e razão de intensidade entre as curvas de 750 nm e 880 nm. .... 56

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Laser	Light amplification stimulation by emission of radiacion
LA	Laser aleatório
TE	Transferência de energia
TEM	Transferência de energia não-radiativa
Nd	Neodímio
RL	Random laser
GSA	Seção de choque do estado fundamental
ESA	Seção de choque do estado excitado
CR	Relaxação cruzada
ETU	Transferência de energia
NRT	Transições não-radiativas

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA</b> .....	15
1.1	O MODELO ATÔMICO .....	15
1.2	O PRIMEIRO LASER E APLICAÇÕES .....	15
<b>2</b>	<b>PROCESSOS ATÔMICOS</b> .....	17
2.1	ABSORÇÃO .....	17
2.2	EMISSÃO ESPONTÂNEA.....	18
2.3	EMISSÃO ESTIMULADA.....	18
<b>3</b>	<b>EXCITAÇÕES NÃO-RESONANTES</b> .....	21
3.1	EXCITAÇÃO ANTI-STOKES .....	21
3.2	EXCITAÇÃO STOKES.....	22
3.3	<i>Concentration Quenching</i> .....	22
<b>4</b>	<b>LASER</b> .....	24
4.1	O PRIMEIRO LASER .....	24
4.2	CONSTRUÇÃO EXPERIMENTAL DE UMA LASER CONVENCIONAL.....	25
4.3	MECANISMO PARA AÇÃO LASER .....	25
4.4	SISTEMA DE 3 NÍVEIS.....	26
4.5	SISTEMA DE 4 NÍVEIS E LUMINESCÊNCIA.....	27
4.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE THRESHOLD PARA LASERS .....	27
4.6.1	Fixação do ganho em lasers aleatórios .....	31
4.7	LASER ALEATÓRIO.....	35
4.8	REGIMES DE OPERAÇÃO E DISPOSITIVOS DE AMPLIFICAÇÃO .....	35
4.8.1	Q-Switched .....	36
4.8.2	Mode-Locker .....	36
4.8.3	Q-switched e Mode-Locker .....	37
4.9	COEFICIENTES DE EINSTEIN E MÉTODOS DE AMPLIFICAÇÃO.....	37

<b>5</b>	<b>EQUAÇÕES DE TAXA</b> .....	40
5.1	MODELO DE EQUAÇÕES DE TAXA PROPOSTO PELO NOGINOV .....	40
<b>6</b>	<b>INTRODUÇÃO A AVALANCHE DE FÓTONS E POSSÍVEL APLICAÇÕES</b> ....	43
6.1	METODOLOGIA EXPERIMENTAL PARA CONCEPÇÃO DA AVALANCHE DE FÓTONS .....	43
6.2	CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA.....	44
6.3	AVALANCHE DE FÓTONS .....	46
6.4	AVALANCHE DE FÓTONS PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE Nd <sup>3+</sup> ..	51
6.5	APLICAÇÕES PARA AVALANCHE DE FÓTONS .....	53
6.5.1	Imagens super-resolvidas .....	53
6.5.2	Tratamentos fototérmicos .....	54
6.5.3	Nanotermometria .....	56
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	58
	<b>APÊNDICE A - PUBLICAÇÕES</b> .....	61

## 1 CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA

A física vem sendo revolucionária desde os tempos de Galileu e Newton, até os tempos modernos com a mecânica quântica de Schrodinger e Dirac, e o eletromagnetismo de Maxwell. Os estudos de física clássica são capazes de resolver a grande maioria dos problemas clássicos e macroscópicos, já o eletromagnetismo de Maxwell é fundamental para entender a física eletromagnética. A física quântica é capaz de soluções e aproximações boas de problemas microscópicos. Com essas bases, conseguimos entender e solucionar a grande maioria dos problemas propostos pela natureza.

Nesse texto, vão ser estudados um pouco das três físicas. Envolvendo principalmente luz, átomos e interações da luz com a matéria.

Para começar, vai ser discutido o modelo atômico atual, para conseguirmos entender os processos e mecanismos que serão estudados ao longo do texto.

### 1.1 O MODELO ATÔMICO

Para simplificar, vamos discutir o átomo de hidrogênio, que é o átomo mais simples que pode ser estudado, devido a ele ter apenas 1 elétron. Atualmente já são conhecidas as cargas elétricas positivas (próton), negativa (elétrons) e os nêutrons. Graças aos experimentos de Rutherford e Thomson respectivamente. A partir dessas descobertas foram se desenvolvendo os modelos atômicos até chegarmos no modelo atual, onde se tem conhecimento sobre níveis de energia, cargas elétricas, spins e todas as quantizações conhecidas, principalmente, acerca do momento angular.

Nesse texto, as análises e discussões serão acerca do tratamento semi-clássico da interação da luz com a material, onde, o átomo é quântico, com todas as características citadas anteriormente, e a onda é clássica.

### 1.2 O PRIMEIRO LASER E APLICAÇÕES

O primeiro laser foi desenvolvido em 1960 por Maiman (MAIMAN, 1960), onde ele desenvolveu o laser à base de um cristal de rubi dopado com íons de cromo. Antes do Maiman desenvolver o primeiro laser, Einstein em 1917 desenvolveu as bases teóricas para sua criação. Essas bases serão discutidas ao longo do texto.

Desde o seu desenvolvimento, foram descobertas diversas aplicações para o laser, que é um acrônimo em inglês, que em tradução direta significa “amplificação da luz por emissão estimulada de radiação”.

As aplicações podem ser vistas em diferentes áreas de estudos. Da física à medicina, como envio de informação através de fibra óptica, a equipamentos de cirurgia.

O que torna o laser diferente de outras fontes luminosas são suas características fundamentais: altas intensidades, monocromático, alta coerência, colimado. Diferentes de luzes comuns, como lâmpadas incandescentes que emitem luz em diferentes frequências e não têm uma relação de fase bem definida.

Devidos às essas características, foram desenvolvidos em pouco tempo (1961), trabalhos na parte de óptica não-linear (BOYD, 2008; MOURA *et al.*, 2020), mais específico, gerações de segundo harmônicos (FRANKEN *et al.*, 1961; KAISER *et al.*, 1961), onde temos conversão de fótons menos energéticos, em fótons mais energéticos. No processo de geração de segundo harmônico, 2 fótons são absorvidos pelo sistema, e essa interação emite um fóton com metade do comprimento de onda do fóton de excitação, por exemplo, dois fótons de 1064 nm geram 1 fóton em 532 nm. Como o laser apresenta altas intensidades, ele é apropriado para estudar efeitos não-lineares, pois esses efeitos requerem campos elétricos intensos (MAIMAN *et al.*, 1960; SIEGMAN, 1986).

Além da ótica não-linear, outros estudos com os lasers são reproduzidos e geram fenômenos não-lineares. Como a avalanche de fótons, que essencialmente, são fenômenos Anti-Stokes altamente não lineares (SILVA *et al.*, 2020; BEDNARKIEWICZ *et al.*, 2021; SANTOS *et al.*, 2021), que levam grandes quantidades de íons para níveis superiores de energia com uma excitação não-ressonante. O processo de avalanche de fótons será o foco deste texto, logo, será discutido detalhadamente no decorrer do texto.

## 2 PROCESSOS ATÔMICOS

Os processos atômicos que caracterizam não só o laser, mas fenômenos de absorção e emissão de luz são os processos de emissão espontânea e emissão estimulada (YARIV, 2007; AMADEU, 2007; JAQUE *et al.*, 2005; AUZEL *et al.*, 2003). Esses processos são fundamentais para se caracterizar e perceber a diferença no fenômeno do Laser.

### 2.1 ABSORÇÃO

A interação de luz com a matéria são fenômenos que já eram conhecidos desde 1917, quando Einstein desenvolveu as bases teóricas para o Laser (EINSTEIN, 1917). Desde então, fenômenos de interação da luz com a matéria vêm sendo estudados amplamente.

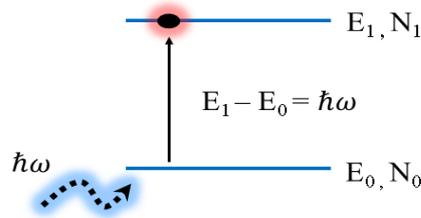
A emissão espontânea é um processo natural que ocorre em íons (átomo eletrizado) ou átomos que foram bombardeados por fótons e absorveram algum fóton. Podemos pensar no átomo de hidrogênio (H), que é o átomo mais simples que pode ser estudado, pois, ele possui apenas um elétron, tornando sua solução para um potencial eletrostático simples a partir da equação de Schrodinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi - \frac{ke^2}{r}\psi = E\psi \quad (1)$$

Onde  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $\nabla^2$  é o laplaciano,  $\mu$  é a massa reduzida do sistema elétron-próton,  $-\frac{ke^2}{r}$  é a energia potencial eletrostática,  $E$  a energia do sistema e  $\psi$  a função de onda, que para essa solução, podemos considerar que  $\psi$  é função de um produto de variáveis:  $R(r)$ ,  $\Theta(\theta)$  e  $\Phi(\varphi)$ . Considerando o laplaciano em coordenadas esféricas, as soluções dessa E.D.O serão exponenciais e séries de potência. Com essas soluções podemos determinar os números quânticos,  $m$ ,  $z$ ,  $l$  e  $s$  posteriormente com a introdução do spin e determinar a energia do sistema (EISBERG *et al.*, 1979).

Assim que esse átomo de H absorve um fóton, esse fóton força o seu único elétron a um estado ou nível de energia superior ao fundamental, que corresponde a energia fornecida pelo fóton. Esse processo é caracterizado como absorção de um fóton, e para este caso, absorção ressonante, pois, o fóton absorvido tem energia equivalente à diferença de energia do estado fundamental para com o estado excitado, que pode ser qualquer estado diferente do estado fundamental (YARIV, 2007).

Figura 1 - Absorção de um fóton com energia  $\hbar\omega$  do estado  $E_0$  com densidade de íons  $N_0$  para o estado  $E_1$  com densidade de íons  $N_1$ .

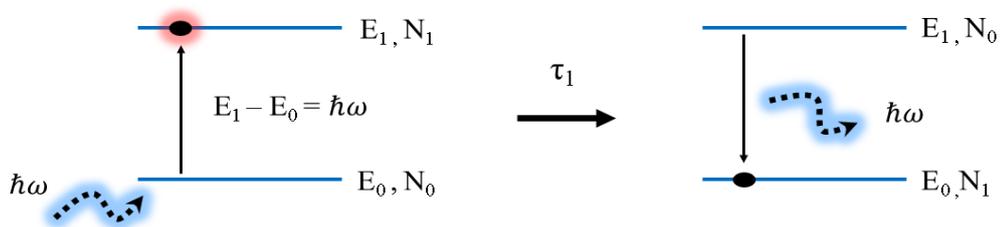


Fonte: O autor (2022).

## 2.2 EMISSÃO ESPONTÂNEA

Pelo processo de absorção citado anteriormente, é possível levar um ou uma grande quantidade de íons para o estado excitado. Uma vez que um íon está no estado excitado, (e quando falamos em estado excitado, podemos entender que um elétron está em uma órbita diferente da fundamental) esse elétron naturalmente volta para o seu estado fundamental, liberando assim, um fóton com energia idêntica ao fóton absorvido anteriormente. Além do elétron relaxar de forma natural, outra característica do processo de emissão espontânea é o tempo de vida ou tempo que o processo demora para acontecer. Para íons de  $\text{Nd}^{3+}$  por exemplo, esse processo acontece em uma escala de tempo de 20 ns.

Figura 2 - Emissão espontânea de um fóton por um elétron no estado  $E_1$  para o estado  $E_0$ , sendo  $\tau_1$  o tempo para o elétron no estado  $E_1$  emitir o fóton absorvido de maneira espontânea.



Fonte: O autor (2022).

## 2.3 EMISSÃO ESTIMULADA

O fenômeno de emissão espontânea pode ser vinculado a muitas situações usuais no decorrer de atividades simples. O corpo humano, por exemplo, absorve e emite luz solar naturalmente num dia ensolarado. Já o processo de emissão estimulada é mais difícil de ser observado em situações mais simples, mas, ainda podem ser observados na astrofísica, por exemplo. Letokhov publicou em 2009 o livro denominado “Astrophysical Lasers”

(LETOKHOV *et al.*, 2009) e nesse livro ele discute os fundamentos e bases do Laser aleatório (LA). A princípio foram observados fenômenos de LA (discutido ao longo desse texto) astrofísicos.

Como dito anteriormente, em 1917 Einstein publicou um artigo importante, e nele ele previu as bases teóricas para a amplificação de luz por emissão estimulada de radiação (Laser), e como o próprio nome já enfatiza, a emissão estimulada de radiação é um dos principais mecanismo para o desenvolvimento de um laser, que será discutido no decorrer do texto.

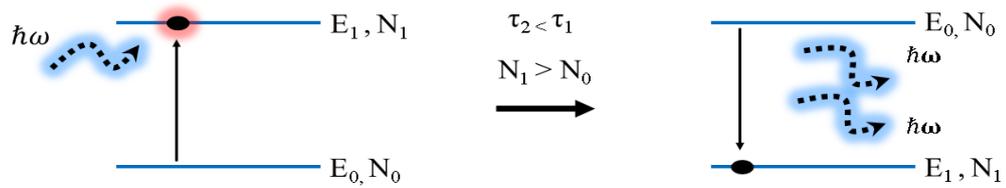
O processo de emissão estimulada, diferente da emissão espontânea, não ocorre de maneira natural, ou seja, se um elétron em um determinado estado excitado não for perturbado, ele naturalmente voltará ao estado fundamental, trazendo uma necessidade de perturbação para esse elétron para que ele seja estimulado a retornar ao estado fundamental. Essa perturbação se dá pela interação de um elétron no estado excitado, com outro fóton. Se um elétron absorver um fóton com energia:

$$E = \hbar\omega \quad (2)$$

Esse elétron irá para um determinado nível superior de energia. Se um fóton com a mesma energia do anterior atingir esse mesmo elétron, o elétron será estimulado a retornar ao estado fundamental, liberando 2 fótons idênticos e em fase. Se pensarmos nessa interação como duas ondas ambas com amplitude  $A$ , a interação provocada pela emissão estimulada irá gerar uma onda com amplitude  $2A$ , implicando que não existe uma diferença de fase entre elas.

Uma característica interessante para a emissão estimulada, e principalmente para emissão laser, é que a densidade de íons no estado excitado, precisa ser maior do que a densidade de íons no estado fundamental, pois, pode ocorrer do elétron emitir dois fótons em fase, e em vez de transicionar para o estado fundamental, ele pode absorver um dos fótons que ele mesmo emitiu, fazendo com que ele retorne ao estado excitado. A diferença entre as densidades de íons nos determinados estados é importante para que os elétrons possam retornar ao estado fundamental.

Figura 3 - Emissão estimulada de um fóton por um elétron no estado  $E_1$ , que incidiu com um fóton e emitiu dois fótons em fase. O tempo da emissão estimulada é determinado por  $\tau_2$ .



Fonte: O autor (2022).

Uma característica intrínseca da emissão estimulada é que ela demora um determinado tempo para ocorrer, de modo tal que esse tempo é naturalmente menor do que o tempo da emissão espontânea (MOURA *et al.*, 2015).

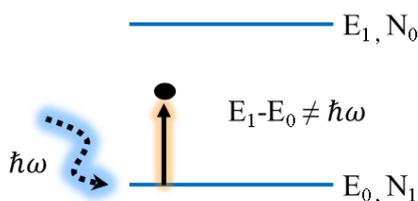
### 3 EXCITAÇÕES NÃO-RESSONANTES

Os mecanismos de excitação e emissão que foram discutidos anteriormente contemplam grande parte dos estudos com a luz, ou estudos de como a luz interage com a matéria. Entretanto, existem processos de excitação não-convencionais que se mostraram fundamentais para os estudos que serão descritos e estudados nesse texto, são eles: Excitações Stokes e Anti-Stokes.

#### 3.1 EXCITAÇÃO ANTI-STOKES

Foram discutidos anteriormente os processos de excitação ressonante, que englobam os processos nos quais a energia fornecida a um determinado íon é exatamente igual à diferença de energia entre o estado excitado e o fundamental. Embora, existem processos que são chamados não-ressonante, de modo tal que a energia fornecida por um fóton por exemplo, não é suficiente para popular um determinado nível de energia. Para o caso Anti-Stokes, a energia não é suficiente para popular o determinado nível.

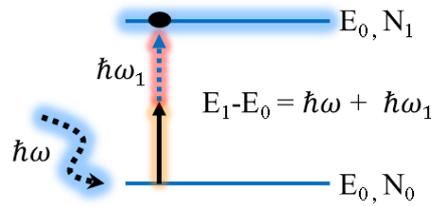
Figura 4 - Excitação não-ressonante.



Fonte: O autor (2022).

Mesmo com uma energia não suficiente para excitar um determinado estado, podemos ainda sim, levar um elétron de um estado fundamental para um excitado através de uma excitação não-ressonante. Para isso, o sistema precisará ceder parte da energia que falta para completar a transição. Essa energia é fornecida por fônons do sistema. Blakemore define fônons em seu livro “Solid State Physics” (BLAKERMORE, 2004) como a energia produzida pela vibração da estrutura cristalina dos átomos, e são criados por espalhamento inelástico de fótons ou nêutrons. O espalhamento inelástico acarreta um aumento na vibração dos átomos e conseqüentemente a criação de fônons no sistema (KITTEL, 2018). De modo geral, os fônons estão associados a temperatura.

Figura 5 - Excitação Anti-Stokes.

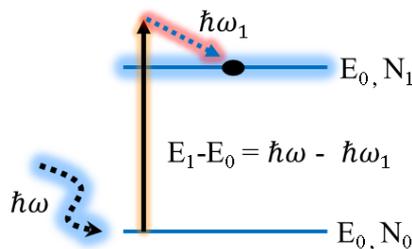


Fonte: O autor (2022).

### 3.2 EXCITAÇÃO STOKES

Análoga a excitação Anti-Stokes, a excitação Stokes ocorre agora, quando existe um excesso de energia fornecida pelo fóton, de modo tal que, a energia fornecida não coincide com nenhum nível de energia do sistema. Para conseguir excitar o sistema em questão, parte da energia fornecida pelo fóton é convertida em calor para o sistema, de modo que, a energia restante é absorvida pelo elétron, que dessa vez é levado para um determinado estado que coincide com a diferença de energia do estado excitado e fundamental.

Figura 6 - Excitação Stokes.



Fonte: O autor (2022).

### 3.3 Concentration Quenching

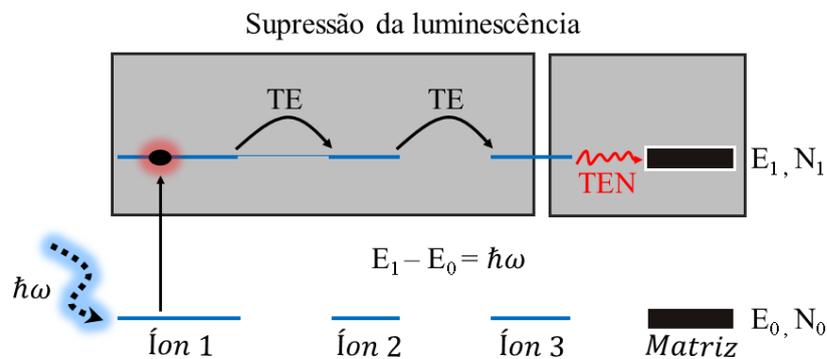
Em uma amostra estequiométrica, com 100% de um determinado dopante, como é o caso do  $\text{Nd}_x\text{Y}_{1.00-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  onde os átomos de Y são retirados totalmente dessa estrutura e são substituídos por íons trivalentes de Neodímio ( $\text{Nd}^{3+}$ ), de modo tal que, para qualquer concentração menor que 100% de  $\text{Nd}^{3+}$ , a amostra é considerada como dopada, para 100% ela é considerada estequiométrica. Acontece que devido a grande quantidade de íons de  $\text{Nd}^{3+}$  existem uma grande probabilidade de, ao excitar esse conjunto de íons, ao em vez deles emitirem radiação luminosa, essa radiação fica confinada no sistema, sendo transmitida de

íons para íons, até encontrar um defeito na rede, e essa energia é convertida em calor para o sistema (JAQUE, 2004; LAYNE *et al.*, 1977).

Embora o efeito de supressão de luminescência seja significativo para altas concentrações, existem maneiras de suprimir o efeito. Um método eficiente é levar a maioria dos íons do estado fundamental para um estado excitado, com uma grande potência de excitação. Uma vez que a grande maioria dos íons estão num estado excitado, a energia liberada por eles será muito pouco absorvida por íons de estado excitado, de modo tal que, essa radiação sai do sistema em forma de luz.

Outra técnica para suprimir o efeito do Quenching, é usando Core-Shell (XIAN *et al.*, 2015; BEDNARKIEWICZ *et al.*, 2018), essencialmente, essa casca bloqueia a transferência de energia dos íons para um defeito. Outra técnica é distribuir os íons de maneira uniforme dentro de um dopante (BEDNARKIEWICZ *et al.*, 2015).

Figura 7 - Supressão da luminescência através da transferência de energia (TE) entre íons e transferência de energia não-radiativa (TEN) de um íon para matriz hospedeira.



Fonte: O autor (2022).

Os fenômenos de absorção Stokes e Anti-Stokes podem ser considerados como processos de supressão de luminescência, como diz Amadeu em (AMADEU, 2007).

## 4 LASER

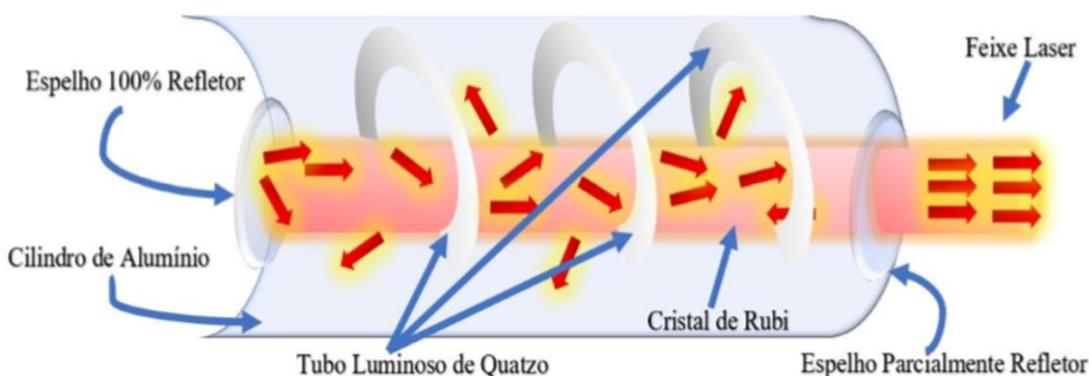
O laser é um fenômeno físico que envolve grande intensidade de luz produzida por fenômenos de amplificação dentro de uma cavidade com um ensemble de íons. A palavra laser é uma sigla cuja tradução direta significa amplificação da luz por emissão estimulada de radiação.

### 4.1 O PRIMEIRO LASER

Agora que foram discutidos e mostrados os processos atômicos de emissão e absorção, podemos começar a discutir sobre os lasers e suas características. Partindo desses entendimentos, podemos discutir os processos não-lineares, como avalanche de fótons que terá um foco maior ao longo do texto.

As bases teóricas para a criação do laser, e vamos entender laser inicialmente por laser convencional, foram primeiramente propostas por Einstein em 1917 (EINSTEIN, 1917), onde ele discutiu em seu artigo intitulado “Zur Quantentheorie Der Strahlung” o processo de emissão estimulada de um fóton, dando origem a fundamentação teórica e os fundamentos do laser. 43 anos depois, T. Maiman (MAIMAN, 1960) desenvolveu o primeiro laser, que era constituído por um meio de ganho, sendo um cristal de rubi ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dopado com íons de cromo ( $\text{Cr}^{3+}$ ). O cristal era excitado por tubos luminosos de quartzo, e a cavidade ótica era composta por um tubo de alumínio que refletia a luz de volta para o meio de ganho. Um espelho 100% refletor foi colocado na parte final do tubo, e outro espelho parcialmente refletor foi colocado no início do tubo, de modo que ele deixava parte da luz sair da cavidade.

Figura 8 - Representação do laser de Rubi construído por Maiman.



Fonte: Pinheiro (2021).

## 4.2 CONSTRUÇÃO EXPERIMENTAL DE UMA LASER CONVENCIONAL

Como dito anteriormente, para construção de um laser convencional são necessários, um meio de ganho, que pode ser sólido, como um ensemble de íons (Rubi, pó), líquido como um corante de Rodamina (SANTOS *et al.*, 2021) ou gasoso, como gases de He e Ne. Além do meio de ganho, que vai absorver e emitir luz como foi mostrado nos processos atômicos, é necessária uma fonte luminosa, que pode ser uma lâmpada incandescente, que emite luz em diferentes frequências, ou até mesmo outro laser, como é o caso de lasers sintonizáveis com Rodamina como meio de ganho, que essencialmente, é um corante excitado por outro laser. Essas fontes luminosas bombardeiam o meio de ganho com fótons, de modo que, os processos atômicos mostrados anteriormente possam acontecer. Como no laser do Maiman, espelhos são fundamentais para o laser convencional, pois, eles funcionam como uma realimentação, fazendo os fótons emitidos pela fonte voltarem para ela. Os espelhos precisam ser 100% refletor e parcialmente refletor, de modo tal que, o feixe laser sai da cavidade óptica pelo espelho parcialmente refletor. Como pode ser visto na figura 6.

## 4.3 MECANISMO PARA AÇÃO LASER

Para a ação laser acontecer precisam acontecer processos e características que ainda não foram discutidas, mas inicialmente, vamos discutir os processos de excitação para entendermos melhor a mecânica do laser.

Inicialmente vamos bombardear um *ensemble* de íons com uma determinada fonte luminosa na qual os fótons emitidos são ressonantes com determinado nível de energia desses íons. Dentro de uma cavidade óptica e com 2 espelhos. Ao fazer isso, os íons irão absorver e emitir os fótons da fonte de luz. Ao fazer isso, teremos uma dinâmica de absorção, reflexão total e parcial causada pelos espelhos, reabsorção dos fótons e assim, temos um ciclo de absorção e emissão de luz pela cavidade.

Com essa ideia em mente, vamos supor agora que a fonte de luz deu um pulso que levou a grande maioria dos íons para um estado excitado, logo, ao longo de um determinado tempo  $\tau$ , esses íons emitem os fótons absorvidos de maneira espontânea, e esses fótons se dirigem em direção ao espelho 100% refletor. No intervalo de tempo que os fótons emitidos são refletidos do espelho de volta para o meio de ganho, a fonte luminosa emite outro pulso de luz, levando mais uma vez uma grande quantidade de íons para um estado excitado. Uma vez que esses íons estão no estado excitado, eles interagem com os fótons emitidos anteriormente, de modo tal que, essa interação provoca uma grande emissão estimulada no

sistema. Essa grande emissão estimulada é chamada na literatura de inversão de população (SIEGMAN, 1976). Essa inversão de população libera no sistema uma grande quantidade de fótons em fase, o que gera uma emissão de luz muito intensa, coerente e com um comprimento de onda bem definido.

A cavidade do laser é um dos principais agentes para ação laser, pois ela vai relacionar os fatores de interferência destrutiva e construção dentro dela. Como os fótons pode ser entendido como uma onda eletromagnética, podemos ter interferência dentro da cavidade. imagine que, a cavidade não foi devidamente colocada, os modos longitudinais vão interagir entre si de modo tal que não vai produzir um interferências construtiva, logo a luminosidade será suprimida dentro da cavidade, em vez de ser amplificada (YARIV, 2007).

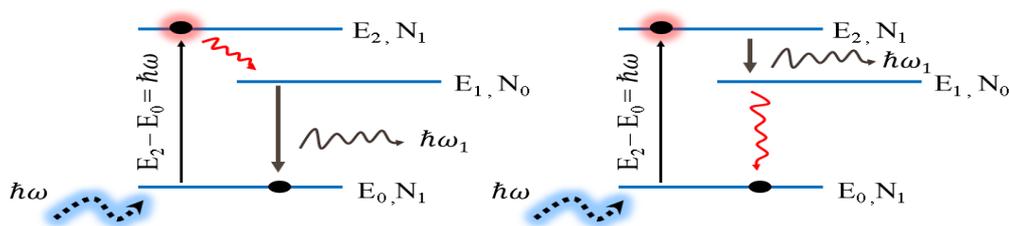
#### 4.4 SISTEMA DE 3 NÍVEIS

Uma vez definida as principais características de um laser: Alta intensidade luminosa, coerência, comprimento de onda bem definido e feixe colimado. Podemos entender melhor como a ação laser acontece em um sistema de 3 níveis. É importante falar que, o laser necessita de pelo menos 3 níveis de energia para poder acontecer, pois, se um sistema de 2 níveis for excitado por uma certa energia, ele irá emitir a mesma energia, e a inversão de população não irá existir. Logo, iremos considerar inicialmente um sistema de 3 níveis.

Para geração de laser em um sistema de 3 níveis, é necessário entender os processos de absorção e emissão Stokes e Anti-Stokes, essencialmente, transferências de energia em forma de calor (JAQUE, 2005; AUZEL, 2004).

Podemos excitar o terceiro nível de energia de um átomo com 3 níveis, uma vez que esse terceiro nível está populado, pode acontecer uma transição não-radiativa (transferência de energia em forma de calor) que leva os íons do nível 3 para o nível 2 sem emitir luz no sistema. Uma vez no nível 2 podemos ter inversão de população e ação laser.

Figura 9 - Sistemas de 3 níveis para ação laser do nível  $E_1$  para o  $E_0$ , ou do nível  $E_2$  para o  $E_1$ , onde as setas vermelhas representam transições não-radiativas, as setas apontadas para transição são fótons entrando no sistema, e as setas onduladas são fótons representando o feixe laser com energia  $\hbar\omega$ .

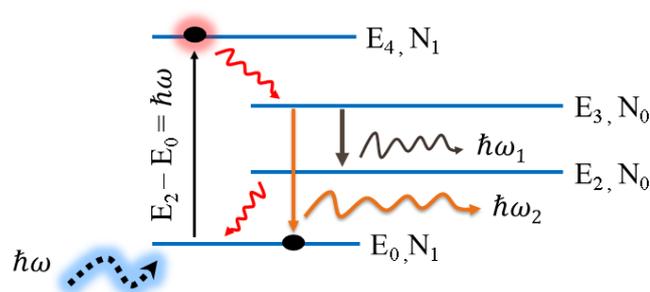


Fonte: O autor (2022).

#### 4.5 SISTEMA DE 4 NÍVEIS E LUMINESCÊNCIA

Podemos expandir o conhecimento do sistema de 3 níveis para o de 4, onde, podemos ter ação laser do nível 3 para o 2, transição não-radiativa do nível 4 para o 3, e do 2 para o 1. Podemos também observar processos de emissão espontânea que estão relacionados com a luminescência do material estudado.

Figura 10 - Sistemas de 4 níveis e luminescência. Representando a ação laser do nível  $E_3$  para o nível  $E_2$ , transições não-radiativas do nível  $E_4$  para o  $E_3$  e  $E_2$  para o  $E_0$  e a fluorescência do nível  $E_3$  para o  $E_0$ .



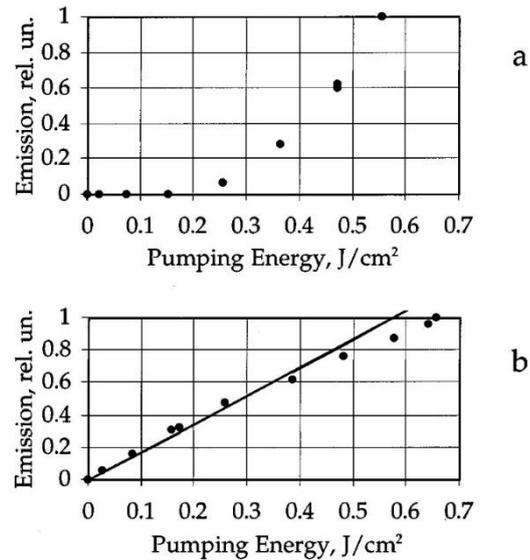
Fonte: O autor (2022).

#### 4.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE THRESHOLD PARA LASERS

Desde 1996 quando Noginov *et al.* (1996) publicou um importante artigo para caracterização de lasers, ou 1960 quando Maiman (1960) desenvolveu o primeiro laser, foram-se desenvolvendo técnicas para caracterizar o threshold para emissão de luz laser. Quando é falado em threshold, entendemos em limite, e para o laser, o limite de energia fornecido ao meio de ganho para o mesmo emitir luz laser.

Diferente de uma fluorescência, a ação laser necessita de uma potência determinada para sua ação, como podemos observar com bastante clareza em (NOGINOV *et al.*, 1996).

Figura 11 - Gráfico de intensidade de saída em função da potência de entrada para ação laser (a) e luminescência (b).

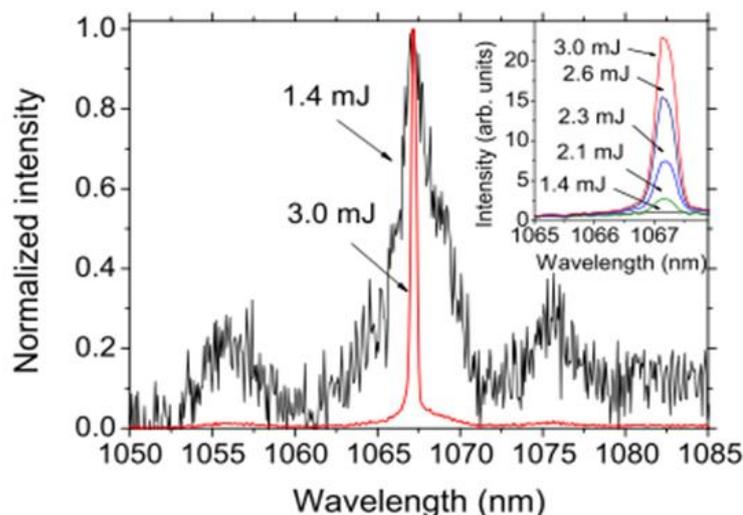


Fonte: Noginov *et al.* (1996).

É evidente a ação laser na figura acima. A mudança no coeficiente angular do gráfico (a) é uma característica de ação laser.

A mudança no coeficiente angular do gráfico de intensidade de saída em função da potência de entrada é um forte indício da ação laser, embora não seja a única. Como a emissão estimulada suprime a emissão espontânea é de se imaginar que a fluorescência proveniente da emissão espontânea é suprimida ou tende a um estado estacionário, logo, um estreitamento espectral pode ser observado. Como dito no decorrer do texto, uma característica do laser é sua monocromaticidade, logo, o estreitamento espectral é esperado para ação laser.

Figura 12 - Estreitamento espectral do gráfico de intensidade de saída em função do comprimento de onda proveniente da ação laser para energia de 3.0 mJ e emissão espontânea para 1.4 mJ.

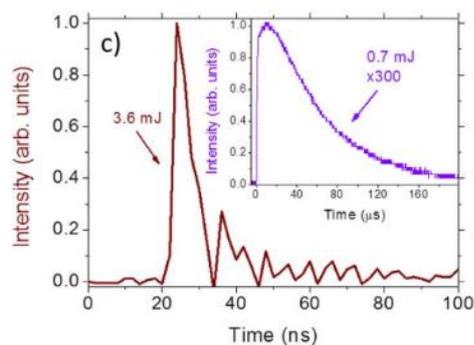


Fonte: Moura *et al.* (2015).

O estreitamento pode ser calculado pelo parâmetro FWHM, que essencialmente é medida da cintura ou largura meia altura do pico da emissão (MOURA *et al.*, 2015; MOURA *et al.*, 2017; ROCHA *et al.*, 2019).

Outra técnica já descrita indiretamente é a diminuição do tempo de vida dos íons em um determinado nível de energia. Uma vez que o tempo de emissão espontânea em um determinado nível de energia é  $\tau_1$ , se o tempo de vida dos íons nesse mesmo nível diminuir, esse comportamento é um indício de ação laser, um indício porque nem todo fóton emitido por emissão estimulada participa da ação laser.

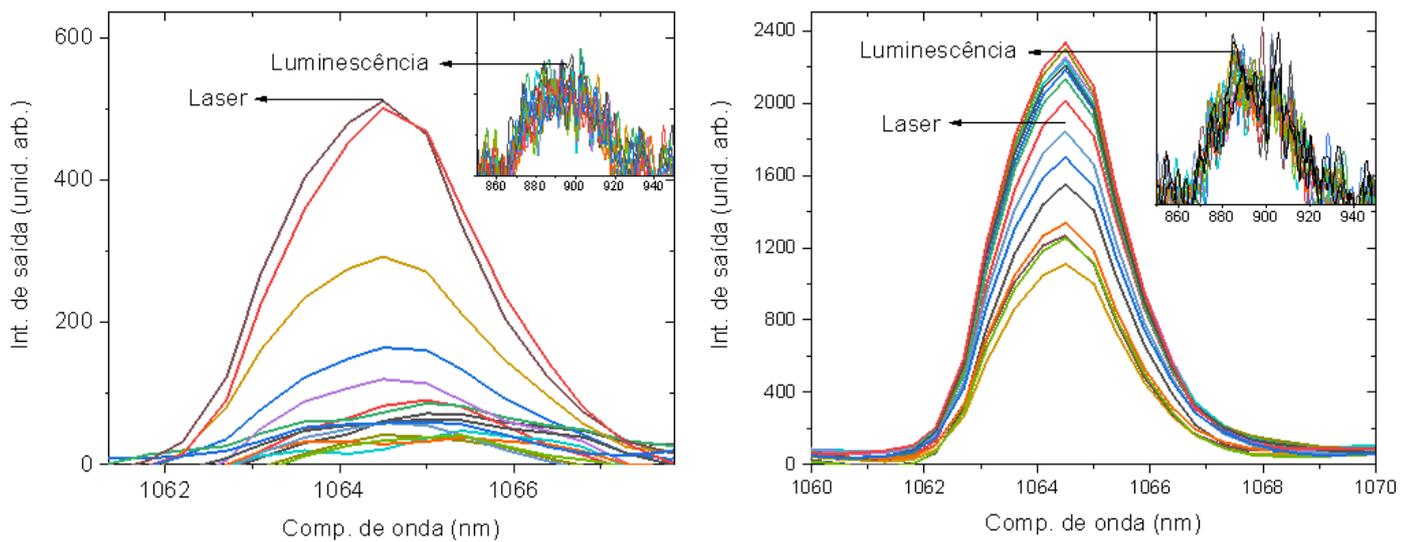
Figura 13 - Diminuição do tempo de vida proveniente da ação laser (cura vermelha) e tempo da emissão espontânea (curva roxa).



Fonte: Moura *et al.* (2015).

Na física estatística existem regimes ou curvas características, como por exemplo, uma curva gaussiana, que traça o perfil temporal ( $K(t)$ , no modelo de equações de taxa modelados posteriormente) de um laser de Nd:YAG, por exemplo. Ainda não foi falado, mas a intensidade da saída do pulso laser varia consideravelmente próximo do threshold e depois do threshold essa intensidade entra em um regime estacionário.

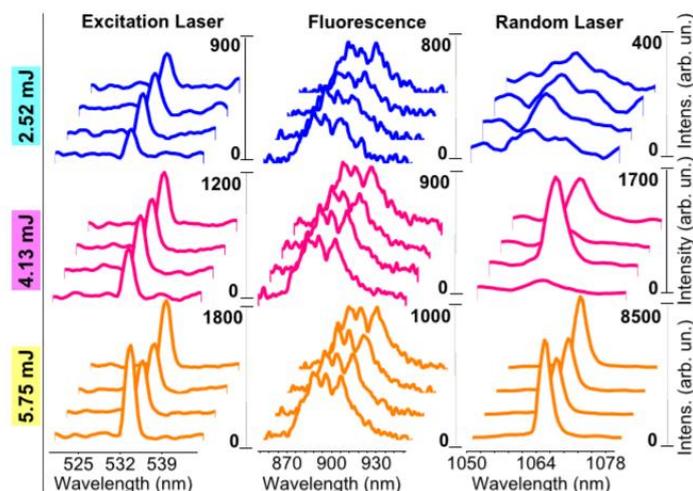
Figura 14 - Flutuação de intensidade um laser aleatório de  $\text{Nd}^{3+}$  próximo do threshold (lado esquerdo) e depois do threshold com flutuação intrínseca do laser aleatório.



Fonte: O autor (2022).

Esse é um regime conhecido na física estatística conhecido como regime gaussiana-Lévy-gaussiana, como mostrado por Rocha *et al.*, 2020. O interessante desse artigo é que os autores mostraram um limiar da ação laser que estava associado a refletividade dos espelhos dentro da cavidade. Essa mudança na refletividade afeta de maneira significativa a ação laser, devido a realimentação do meio de ganho ser afetada (ROCHA *et al.*, 2020).

Figura 15 - Regimes de Gaussiana-Lévy-Gaussiana.



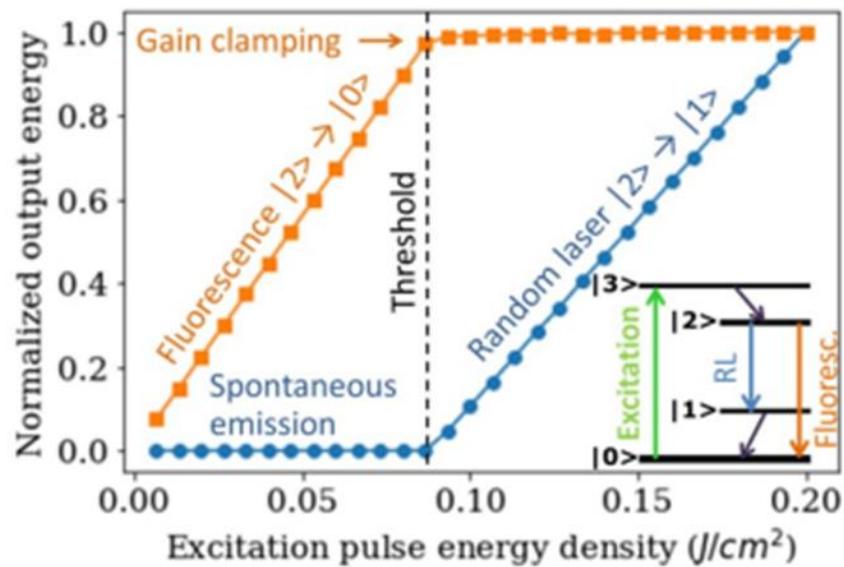
Fonte: Santos *et al.* (2021).

#### 4.6.1 Fixação do ganho em lasers aleatórios

Como dito por Sapienza (2019) no seu artigo “Determination random laser action” em 2019 (SAPIENZA, 2019), a fixação do ganho está bem estabelecida para laser convencional, que são os lasers tratados até o momento. Essa fixação consiste na observação da saturação das intensidades de saída para uma determinada fluorescência, devido a ação laser no sistema. Em outras palavras, a ação laser num determinado sistema tende a suprimir a curva de intensidade da emissão espontânea, de modo tal que a emissão espontânea se aproxima de um estado estacionário. Com esse artigo de revisão, Sapienza levantou uma questão que até então não tinha sido discutida de maneira direta. Em 2021 o grupo de física da matéria condensada do *campus* Arapiraca (UFAL) publicou pela primeira vez o artigo intitulado “Gain clamping in random laser” (SANTOS *et al.*, 2021), onde nele foi discutido a partir de simulações numéricas e resultados experimentais do fenômeno de fixação do ganho para lasers aleatórios.

A fixação do ganho é um mecanismo que indica com clareza o *threshold* para laser convencionais e como mostrado por Pinheiro *et al.* (2021) para lasers aleatórios, o fenômeno consiste na observação da saturação da curva da emissão espontânea.

Figura 16 - Simulação numérica da fixação do ganho para íons de  $\text{Nd}^{3+}$ .

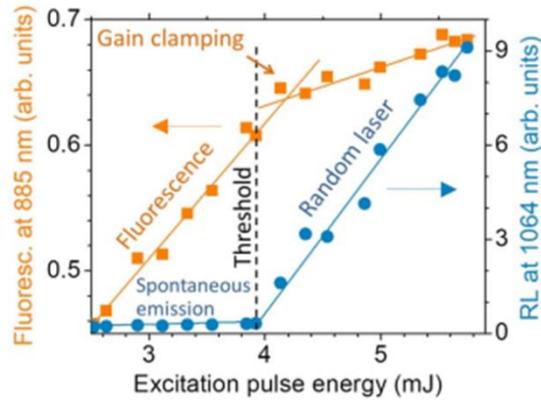


Fonte: Pinheiro *et al.* (2021).

Como visto na figura acima, a fixação do ganho, ou saturação da emissão espontânea é observada com início da ação laser. Caso a fixação não fosse verdadeira, iríamos observar um aumento contínuo que depende da potência de excitação, como é possível observar na fig. 11 (NOGINOV *et al.*, 1996), onde a intensidade da fluorescência cresce e é diferente de 0 para potências de excitação diferentes de 0.

Além do modelo numérico que foi construído com parâmetros conhecidos para os íons de  $\text{Nd}^{3+}$  em (NOGINOV *et al.*, 1996 e MOURA *et al.*, 2015), resultados experimentais também foram realizados pelo grupo.

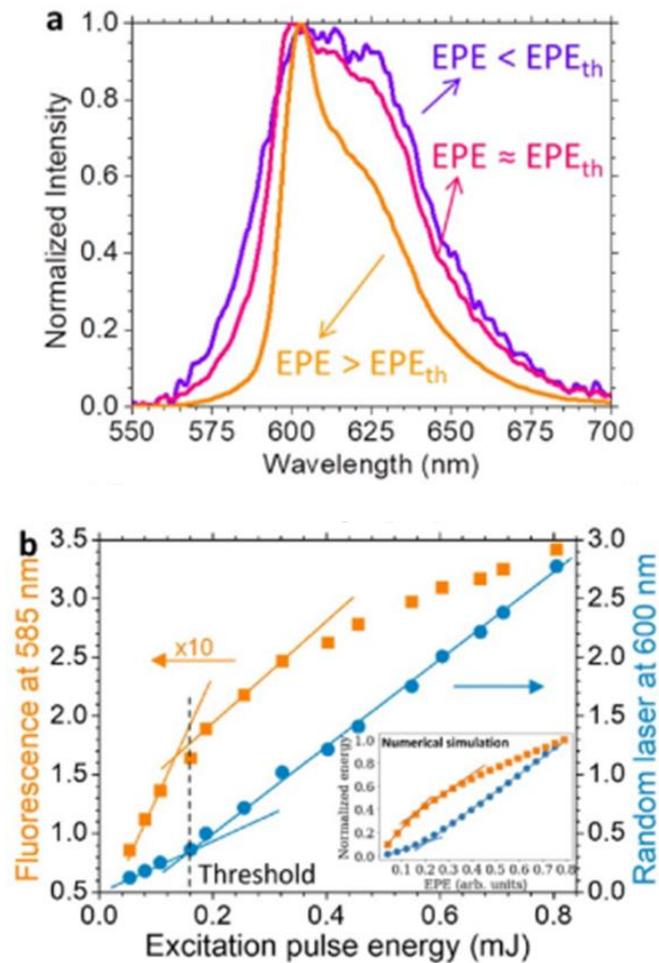
Figura 17 - Resultados experimentais para os fenômenos de fixação do ganho para íons de  $\text{Nd}^{3+}$ .



Fonte: Pinheiro *et al.* (2021).

Além dos resultados para íons de  $\text{Nd}^{3+}$ , também foi estudado o fenômeno para uma placa de Rodamina 6G, sintetizada pelo professor Dr. Emerson de Lima (UFAL). Já a amostra com íons de  $\text{Nd}^{3+}$  foi sintetizada pelo professor Dr. Lauro J. Q. Maia (UFG). A performance experimental foi realizada por Rodrigo Ferreira da Silva, Daniel Ferreira da Luz (UFAL), Emanuel Pinheiro Santos (UFPE) e Célio Vinícius Tomaz Maciel (UFAL). Os resultados foram discutidos por todos os autores.

Figura 18 - Fixação do ganho para rodamina 6G. Espectro fotoluminescente antes e depois do threshold da ação laser (a) e simulação numérica (b).



Fonte: Pinheiro *et al.* (2021)

Uma observação interessante para se notar, é que os resultados experimentais não são exatamente iguais as soluções numéricas, isto porque, embora no decorrer do texto tenha sido comentado que o laser é uma luz colimada, na prática não é 100% verdade. Uma das explicações para os resultados experimentais serem relativamente diferentes dos resultados experimentais é que o volume excitado pelo laser que foi usado para excitar essas amostras, não gerou fótons na transição laser. Ou seja, se a intensidade do laser de excitação é diferente e menos intensa do que a intensidade no centro do laser, os fótons mais no centro do laser de excitação vão gerar fótons na transição laser, já os fótons mais distantes do centro, vão gerar emissão espontânea. Outra explicação está relacionada com a flutuação intrínseca do laser de excitação.

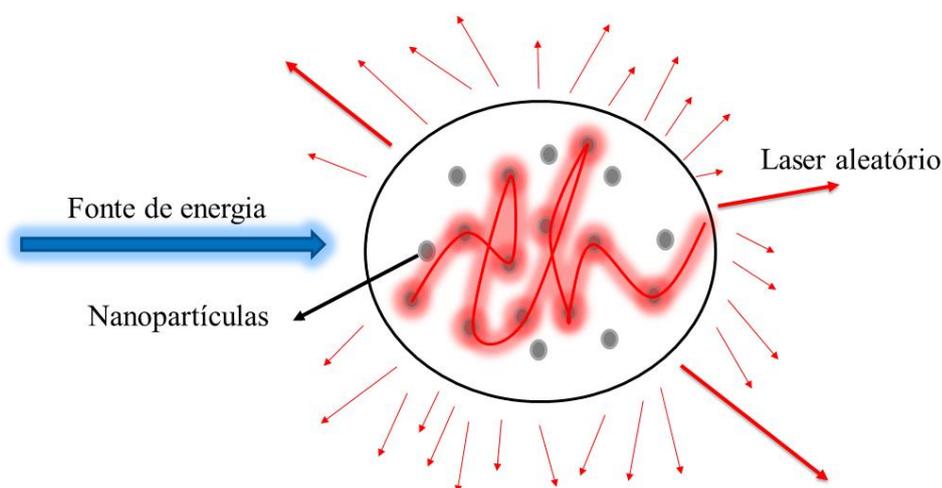
#### 4.7 LASER ALEATÓRIO

O laser aleatório (L.A.) (MOURA *et al.*, 2015; LETOKHOV, 1967; SAPIENZA, 2019) essencialmente funciona e apresenta todas as características dos lasers convencionais, exceto por não necessitar de espelho em sua cavidade para realimentação do meio de ganho. Por não necessitar de espelhos, o próprio meio de ganho tem a função dos espelhos. Dentro do meio de ganho com partículas espalhadoras, os fótons caminham de maneira aleatória se amplificando até conseguir sair do sistema. Esses fótons são chamados na estatística de fótons sortudos. Como os fótons percorrem um caminho aleatório, é natural que fótons saiam mais ou menos amplificados do que outros, trazendo uma característica intrínseca dos lasers aleatórios, que mesmo depois do threshold, a intensidade de saída ainda tem uma certa flutuação.

O L.A. foi proposto pelo Letokhov em 1967 e foi mostrado experimentalmente de maneira não ambígua pelo professor Dr. Anderson Stevens Leonidas Gomes e colaboradores da UFPE.

Depois de sua descoberta muitos trabalhos foram desenvolvidos acerca do assunto. Como dito antes, os L.A. apresentam características semelhantes aos lasers convencionais (MOURA *et al.*, 2015, NOGINOV *et al.*, 2005; GOMES *et al.*, 2021; ROCHA *et al.*, 2019).

Figura 19 - Representação de uma configuração de laser aleatória.



Fonte: O autor (2022).

#### 4.8 REGIMES DE OPERAÇÃO E DISPOSITIVOS DE AMPLIFICAÇÃO

Com o conhecimento adquirido sobre os lasers ao longo do texto, podemos discutir sobre seus regimes de operações e seus dispositivos de amplificação.

Os regimes de operação são de certa forma simples, temos os lasers que operam em regime pulsado, onde emitem pulsos de grande energia graças ao Q-switched e Mode-Locker (YARIV, 2007), e o regime contínuo, onde emitem energia de forma contínua, geralmente são pulsos menos “energéticos” do que os lasers pulsados.

#### 4.8.1 Q-Switched

O dispositivo Q-switched foi desenvolvido pouco tempo depois do surgimento do primeiro laser, e graças a ele é possível se operar laser com energia de pulso muito grandes. Essencialmente o Q-switched funciona como um atenuador de luz dentro da cavidade óptica. Como já foi discutido no tópico 4.3, o meio de ganho absorve e emite luz de maneira espontânea e estimulada até acontecer a inversão de população. a função do Q-switched, ou fator Q é fazer com que o meio de ganho não realize emissão estimulada, de modo que, o meio de ganho cresce a população no seu estado metaestável (estado com tempo de vida longo) até um ponto máximo, quando o sistema atinge esse ponto máximo de íons no estado excitado, o fator  $q$  do Q-switched diminui liberando a luz da cavidade para realizar a inversão de população e amplificação da luz. Esses dispositivos podem ser do tipo acústico-óptico ou eletro-óptico.

#### 4.8.2 Mode-Locker

No sistema laser operando com regime de Mode-Locker temos uma seleção de frequência que vai ser amplificada no interior da cavidade. A base dessa técnica é produzir uma relação e fase fixa dentro da cavidade, mesmo com o laser produzindo uma luz coerente, ainda podem existir frequências parasitas dentro de uma cavidade, principalmente pela sua configuração. Como os fótons de um laser, embora tenham comprimento de onda bem definido, a mecânica quântica proíbe que ele tenha um pico em um comprimento de onda único, o que observamos na prática condiz com essa afirmação. Um pico de emissão laser da figura x apresenta uma certa distribuição de energia, com um  $\Delta x$  em torno de 3 nm. Como os fótons se propaga como uma onda, é possível que ocorra interferência construtiva e destrutiva nos seus modos longitudinais dentro da cavidade. Essa propagação produz modos longitudinais dentro da cavidade com fases aleatórias. Dependendo da quantidade de modos, podemos ter feixes lasers com intensidades variando ao acaso, ou intensidades contínuas, como se fosse um pacote de onda. O regime de Mode-Locker produz ondas estacionárias se

propagando com fase bem definida, o que resulta em interferências periodicamente construtivas com acentuadas intensidades.

#### 4.8.3 Q-switched e Mode-Locker

Além dos lasers poderem funcionar nos regimes de Q-switched e Mode-Locker eles também podem funcionar nos dois regimes simultaneamente, gerando pulsos ainda mais coerentes e energéticos.

### 4.9 COEFICIENTES DE EINSTEIN E MÉTODOS DE AMPLIFICAÇÃO

Até o presente momento foram descritos detalhadamente o funcionamento de um laser, suas características e como caracterizar seu threshold de energia de bombeamento. Nesse subtópico, será mostrada a dinâmica de interação entre dois níveis de energia, e as consequência do trabalho desenvolvido por Einstein (1917). Embora se tenha dito nesse texto que é inviável obter uma inversão de população para se obter laser num sistema com apenas dois níveis, vamos considerar uma dinâmica entre apenas dois níveis, considerando que transições não radiativas para ambos os níveis são rápidas.

Vamos considerar que um ensemble de íons está interagindo com uma densidade de energia fornecida por um corpo negro, de modo tal que

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi n^3 h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (3)$$

onde  $n$  é a densidade de modos,  $h\nu$  é a energia do fóton,  $T$  a temperatura,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $c$  a velocidade da luz.

Considerando as emissões estimuladas e espontâneas, e que, íons só conseguem transicionar de estados fundamentais para excitados absorvendo energia, a taxa de transição do nível  $|1\rangle$  (ket, representação da mecânica quântica) é

$$w_1^2 = N_1 \beta_1^2 \rho(\nu). \quad (4)$$

Nesta equação,  $w_1^2$  é a taxa de transição de íons do nível  $|1\rangle$  para o nível  $|2\rangle$  e  $\beta_1^2$  é uma constante de proporcionalidade e  $N_1$  é a densidade de íons no estado  $|1\rangle$ . A equação 4 fornece a taxa de transição de íons do nível  $|1\rangle$  para o nível  $|2\rangle$  de maneira estimulada.

Naturalmente, o nível  $|2\rangle$  além de emitir fótons de maneira estimulada, também emite fótons de maneira espontânea.

$$w_2^l = N_2[\beta_2^l \rho(\nu) + A_2^l] \quad (5)$$

Análogo aos índices da equação 4,  $w_2^l$  é a taxa de transição de íons do nível  $|2\rangle$  para o  $|1\rangle$ ,  $N_2$  representa a densidade de íons no estado  $|2\rangle$  e  $A_2^l$  está relacionado com a taxa de transição da emissão espontânea.

Considerando que esse sistema está em equilíbrio térmico com a campo de radiação, logo, é fácil ver que as taxas de transição de  $w_2^l$  é igual a  $w_1^l$ . Logo pelo fator de Boltzmann:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (6)$$

Fazendo as devidas substituições, chegamos que:

$$\frac{8\pi n^3 h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{A_2^l}{\beta_1^2 e^{\frac{h\nu}{kT}} - \beta_2^1} \quad (7)$$

Essa igualdade pode ser satisfeita se  $\beta_1^2 = \beta_2^1$ . Portanto:

$$\frac{A_2^l}{\beta_2^1} = \frac{8\pi n^3 h\nu^3}{c^3} \quad (8)$$

Como a taxa de transição da emissão espontânea está relacionada com o tempo de vida dos íons que fornecem a luminescência do sistema. Podemos determinar esse tempo com auxílio de um osciloscópio e um laser com pulso que tenha a duração menor que o tempo de vida do meio. Fazendo isso, podemos determinar o tempo de vida desses íons para uma determinada emissão.

$$A_2^l = \frac{I}{t} \quad (9)$$

Com isso é possível determinar as constantes  $\beta_1^2$  e  $\beta_2^1$ .

Com esses resultados podemos igualar as equações 4 e 5, para determinar a intensidade de saída de uma onda que passa por um sistema de dois níveis. A potencial líquida gerada por unidades de volume depende da taxa de transição e a diferença entre as densidades de íons entre os níveis.

$$\frac{P}{Volume} = (N_2 - N_1) w_i h\nu \quad (10)$$

Logo, o aumento da intensidade por unidade de comprimento é dado por:

$$\frac{I}{dz} = (N_2 - N_1) w_i h\nu \quad (11)$$

De modo que podemos escrever o coeficiente de ganho do sistema, que está associado principalmente pela diferença na densidade de íons como:

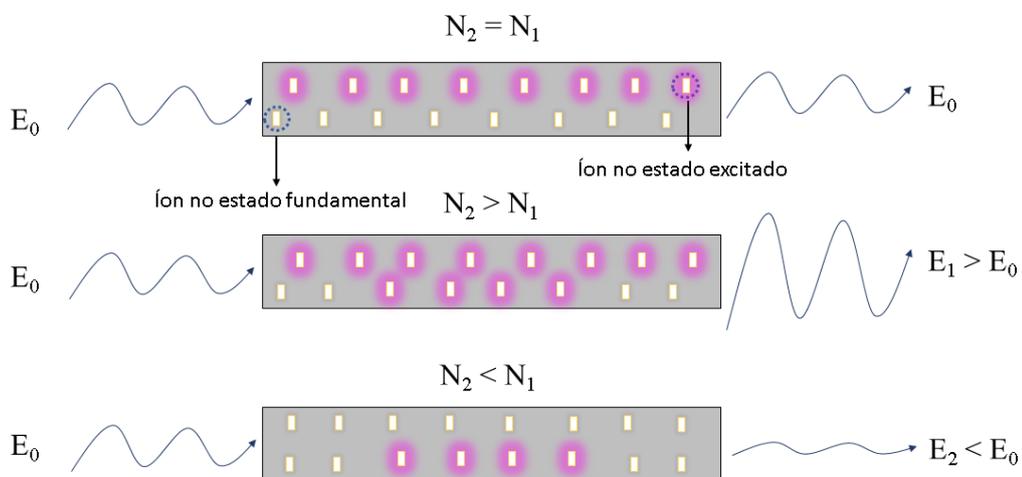
$$\gamma(\nu) = (N_2 - N_1) w_i h\nu \quad (12)$$

Resolvendo a equação 10 chegamos em:

$$I(z) = I(0) e^{\gamma(\nu)z} \quad (13)$$

Logo, numa breve análise, podemos concluir que, se o coeficiente de ganho for negativo, isto é,  $N_2 < N_1$  a onda que passa pelo meio de ganho será atenuada, no caso de  $N_2 > N_1$  a onda será amplificada (YARIV, 2007).

Figura 20 - Atenuação e amplificação da intensidade de uma onda se propagando em um meio com densidades de íons diferentes no estado excitado. Onde  $N_2$  é a densidade de íons no estado excitado e  $N_1$  no estado fundamental,  $E_0$  representa a intensidade da onda de entrada e  $E_1$  da onda de saída.



Fonte: O autor (2022).

## 5 EQUAÇÕES DE TAXA

Após determinar os coeficientes e determinar as taxas de transição, podemos escrever a dinâmica desse sistema de dois níveis. Se observar o nível  $|1\rangle$  ele perde íons para o nível  $|2\rangle$  e o nível  $|2\rangle$  perde íons de maneira espontânea e estimulada para o nível 1, logo a dinâmica pode ser escrita como:

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1 w_1^2 \rho(\nu) + N_2[\beta_2^1 \rho(\nu) + A_2^1] \quad (14)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 w_1^2 \rho(\nu) - N_2[\beta_2^1 \rho(\nu) + A_2^1] \quad (15)$$

As equações 14 e 15 estão acopladas, podemos solucioná-las usando métodos computacionais, por exemplo. Essas equações estão acopladas e suas taxas de transições são dadas pelas derivadas temporais das densidades de íons.

### 5.1 MODELO DE EQUAÇÕES DE TAXA PROPOSTO PELO NOGINOV

O modelo número para equações de taxa acopladas é muito usado para descrever dinâmica em sistemas complexos (SILVA *et al.*, 2020) que seriam praticamente impossíveis de determinar, usando equação de Schrodinger por exemplo, devido à complexidade dos ensembles de íons em um dado material. Visto essas dificuldades, podemos descrever as dinâmicas de transição, como Einstein fez em 1917. Descrevendo as dinâmicas e as taxas de transições de um nível de energia para outro.

Um dos pioneiros na introdução de equações de taxa para dinâmica em sistemas lasers foi o Noginov. Em 1996 (NOGINOV *et al.*, 1996) Noginov publicou um artigo discutindo os mecanismos de lasers aleatórios, e nesse artigo, além de mostrar os resultados experimentais esperados, como o Letokhov tinha proposto e o Maimann tinha executado para laser convencional, ele propôs um modelo numérico para descrever a dinâmica para sistema laser de 4 níveis.

$$\frac{dn}{dt} = \frac{K(t)N\sigma_{abs}}{h\nu_{pump}} - \frac{n}{\tau_1} - \beta nN - \frac{E}{h\nu_{em}} c \sigma_{em} n \quad (16)$$

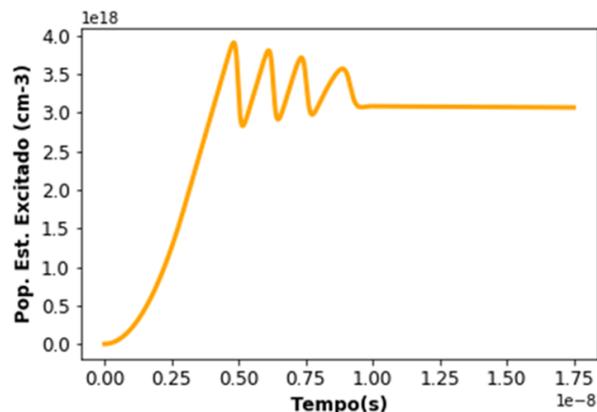
$$\frac{dE}{dt} = -\frac{E}{\tau_2} + \frac{n}{\tau_1} h\nu_{em} + Ec \sigma_{em} n, \quad (17)$$

onde  $K(t)$  representa a densidade temporal da potência de excitação,  $N$  a densidade de íons no estado fundamental,  $\sigma_{abs}$  representa a seção de choque de absorção e  $\sigma_{em}$  a seção de choque de emissão,  $\tau_1$  representa o tempo de vida no estado excitado e  $\tau_2$  é o tempo de vida que os fótons permaneceram na rede.  $n$  é a densidade de íons no estado excitado,  $c$  a velocidade da luz e  $E$  densidade de energia emitida e  $\beta$  representa que nem todos os fótons da emissão estimulada participam da ação laser.

O sistema é representado por 2 equações de taxa, de modo tal que as emissões não radiativas, como são representadas nas figuras para o sistema de 4 nível, são rápidas, logo são omitidas.

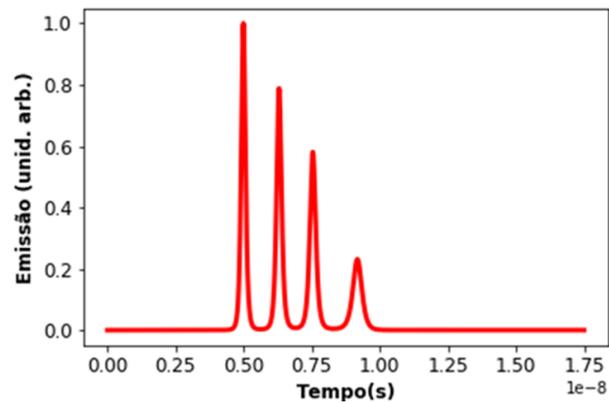
Essencialmente esse sistema descreve a dinâmica de íons desse sistema de lasers, como o que um nível perde o outro ganha, como é mostrado nas equações 14 e 15. O sistema é excitado por uma densidade de energia  $K(t)$ , que para um laser de Nd:YAG tem perfil temporal de uma gaussiana. Essa energia leva os íons do estado fundamental para um metaestável, onde eles ficam um determinado tempo  $\tau_1$  e são emitidos, dependendo da potência de excitação, como um feixe laser. Quando esse sistema é resolvido (para esse sistema foi usado o python, com a função de odeint da biblioteca Numpy para solucionar esse sistema de equações de taxa acopladas) chegamos ao seguinte resultado.

Figura 21 - Densidade temporal de íons no estado excitado.



Fonte: O autor (2022).

Figura 22 - Ação laser aleatório.



Fonte: O autor (2022).

Como vemos na figura 21, a densidade de energia  $K(t)$  leva os íons do estado fundamental para o estado excitado, ao atingir uma certa população no estado excitado, a emissão estimulada leva o sistema a uma inversão de população, como visto na figura. Como visto na equação 12 e 13, a intensidade de saída de um laser depende da diferença de íons entre os níveis, logo quando o sistema atinge o estado estacionário, não é possível ter ação laser.

## 6 INTRODUÇÃO A AVALANCHE DE FÓTONS E POSSÍVEL APLICAÇÕES

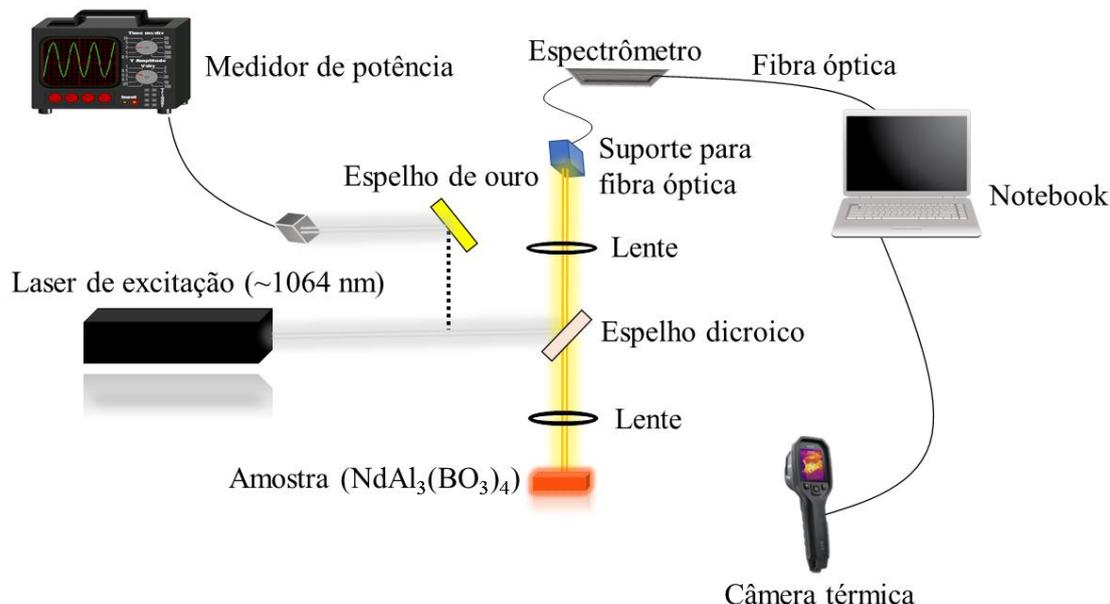
Mostramos no artigo: “Photon-avalanche-Like upconversion in  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  nanoparticles excited at 1064 nm” (SILVA *et al.*, 2020) que podemos ter absorção mesmo com uma excitação fora da ressonância, por auxílio ou aniquilação de fônons e o desencadeamento de um mecanismo de um tipo de avalanche de fótons (SANTOS *et al.*, 2021; BEDNARKIEWICZ *et al.*, 2018; BEDNARKIEWICZ *et al.*, 2021). No presente texto vão ser estudadas os processos de conversão ascendente de energia (JAQUE *et al.*, 2005; MAKIYAMA, 2016; MENEZES *et al.*, 1997; CARLOS *et al.*, 2015) e o mecanismo de avalanche de fótons nas nanopartículas de  $\text{Nd}_x\text{Y}_{1.00-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  que apresentam propriedades ópticas excelentes, como possíveis aplicações a nanotermometria e emissão laser aleatório em regime pulsado (MOURA *et al.*, 2015). Quando as nanopartículas de borato de alumínio, ítrio e neodímio ( $\text{Nd}_x\text{Y}_{1.00-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ ) a temperatura ambiente são excitadas por um laser em  $\sim 1064$  nm é necessária uma certa potência para desencadear a avalanche de fótons. Visto isso, os objetivos deste texto foram observar e caracterizar a avalanche de fótons, observar uma diminuição ou aumento na potência de threshold para desencadear a avalanche de fótons para concentrações diferentes de  $\text{Nd}^{3+}$ , estudar os fenômenos de conversão ascendente de energia com uma excitação não-ressonante e observar a importância da concentração de íons de  $\text{Nd}^{3+}$  para avalanche de fótons. Nesse contexto, demonstramos efeitos novos investigando a interação da radiação com a matéria, o que tem potencial, não apenas científico, mas tecnológico, uma vez que os resultados demonstram potencial para o desenvolvimento de nanotermômetros ópticos e nanoaquecedores, tratamento de câncer por hipertermia e geração de imagens superresolvidas. A combinação de aquecimento e medida da temperatura pode ser aplicada em tratamentos de hipertermia controlada, onde a luz é utilizada para aquecer e medir a temperatura de tecidos cancerígenos infiltrados com nanopartículas.

### 6.1 METODOLOGIA EXPERIMENTAL PARA CONCEPÇÃO DA AVALANCHE DE FÓTONS

A configuração experimental utilizada é representada na Fig. 23. O experimento foi montado utilizando uma configuração na vertical com auxílio de um espelho dicróico, e consistiu em excitar as amostras com um laser no regime cw (contínuo) para observar a interação da amostra com diferentes potências. A temperatura da amostra foi medida por uma câmera térmica (FLIR E40), posicionada a 30 cm da amostra, com tempo de aquisição de 0,3

segundos. O feixe do laser foi desbloqueado e focalizado na amostra com auxílio de uma lente com 10 cm de distância focal. A área do feixe do laser foi de 0,03 mm e foi medida pelo método da faca (MARCOS *et al.*, 2009). A evolução do espectro fotoluminescente foi observada com auxílio de um espectrofotômetro acoplado com uma câmera ccd (charge-coupled device) a qual permitia realizar medidas simultâneas de 360 nm a 1180 nm. Uma lente de 5 cm de distância focal foi usada para focalizar a luz emitida pela amostra numa fibra óptica acoplada ao espectrômetro. A evolução térmica foi observada no programa da FLIR E40. As nanopartículas foram sintetizadas pelo professor Lauro J. Q. Maia da Universidade Federal de Goiás utilizando a técnica do precursor polimérico (MOURA *et al.*, 2016).

Figura 23 - Configuração experimental para realização do experimento da avalanche de fótons.



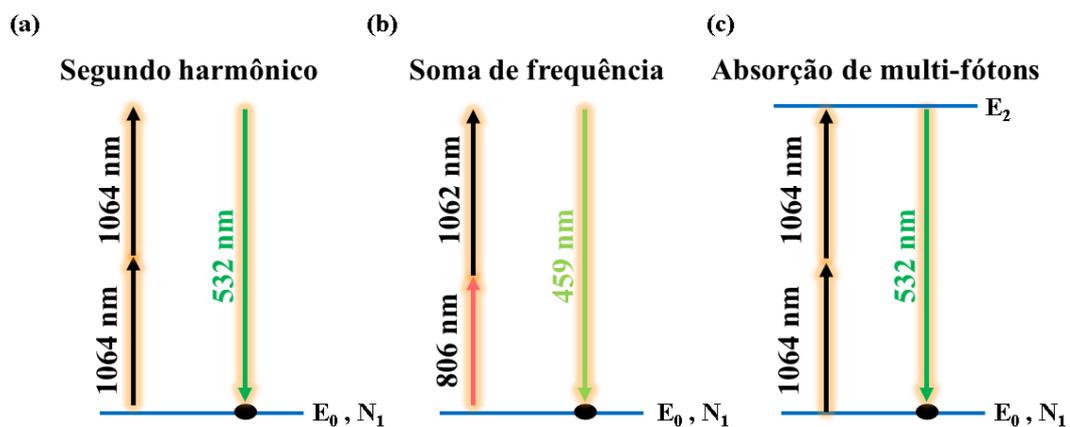
Fonte: O autor (2022).

## 6.2 CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA

A luz apresenta um comportamento dual, comportando-se tanto como onda (eletromagnética) e como partícula. A natureza corpuscular da luz é relacionada às características da equação 2, onde  $E$  é a energia dos fótons associados,  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$  e  $\omega$  a frequência angular da radiação. Sabendo desse fato, podemos entender a conversão ascendente de energia como a geração de fótons com energia maior do que os fótons de excitação. Isso pode ser possível se, por exemplo, dois fótons de excitação (a) interagirem com níveis virtuais de energia de um dado material para gerar um fóton com o

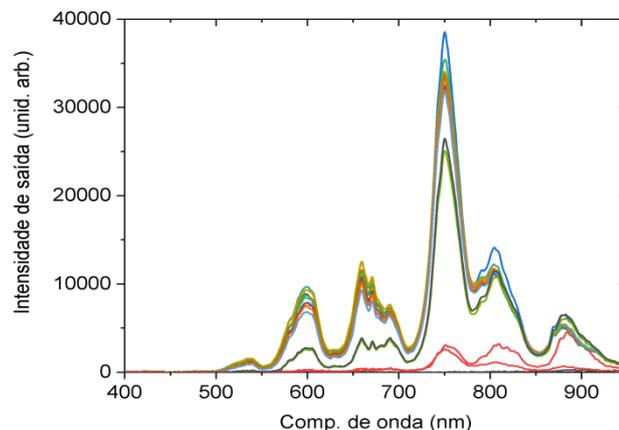
dobro de energia (segundo harmônico), dois fótons com energia diferentes interagindo por soma ou diferença de frequência (b), absorção simultânea de um ou mais fótons (c), por exemplo (AMADEU, 2007). Logo, podemos relacionar a energia com comprimento de onda das emissões fotoluminescente do espectro usando a relação Plank-Einstein, já que  $c = \lambda \cdot f$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $c$  a velocidade de luz no vácuo e  $f$  a frequência linear. Podemos substituir  $\omega$  por  $f$ , visto que  $\omega = 2\pi f$ , com isso podemos observar que,  $E = h \cdot c / \lambda$ , e concluímos que quanto menor o comprimento de onda, maior a energia.

Figura 24 - Tipos de conversão ascendente.



Fonte: O autor (2022).

Figura 25 - Espectro fotoluminescente de conversão ascendente de energia do borato de alumínio e neodímio com temperatura inicial de 23 ° C excitado continuamente com laser em ~1064 nm com potência de excitação de 1.550 W.

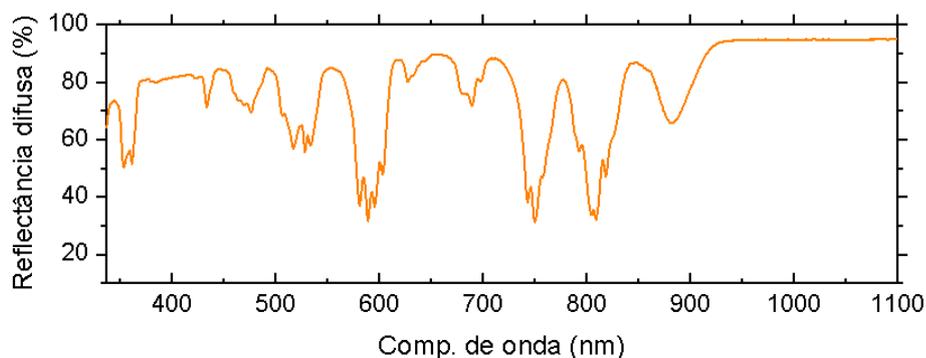


Fonte: O autor (2022).

Como visto na figura acima, o espectro fotoluminescente do  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  excitado continuamente em ~1064 nm apresenta diversas emissões caracterizadas como conversão

ascendente de energia. A caracterização da conversão ascendente de energia além de ser confirmada pelas emissões Anti-Stokes da Fig. 5, também é observada pela equação mostrada anteriormente. Como o  $\text{Nd}^{3+}$  a princípio não absorve o comprimento de onda de  $\sim 1064$  nm, é fácil observar uma excitação não-ressonante no material.

Figura 26 - Espectro de absorção do Neodímio em função do comprimento de onda.



Fonte: Silva *et al.* (2020).

A excitação não-ressonante como visto anteriormente, consiste na criação ou aniquilação de fônons no sistema, onde os fônons para autores como J. S. Blakemore são a quantização dos modos vibracionais da estrutura cristalina. Quando a energia de excitação não coincide com nenhum nível de energia do sistema, pode ocorrer excitação assistida por fônons, onde parte da energia excessiva é transferida para o sistema em forma de calor. Já na aniquilação de fônons, os fônons do sistema auxiliam a energia de excitação que não é suficiente para promover íons a determinados níveis de energia a promover os íons a níveis superiores de energia. Para excitar os níveis de energia do  $\text{Nd}^{3+}$  foi utilizado um mecanismo como o descrito anteriormente. Como a energia do laser operando em regime cw e com energia inversamente proporcional a  $\sim 1064$  nm não conseguem popular o nível  ${}^4\text{F}_{3/2}$  inicialmente, é necessária uma excitação com auxílio de fônons. Uma vez que alguns íons são promovidos ao nível  ${}^4\text{F}_{3/2}$  podemos descrever o processo de avalanche de fótons.

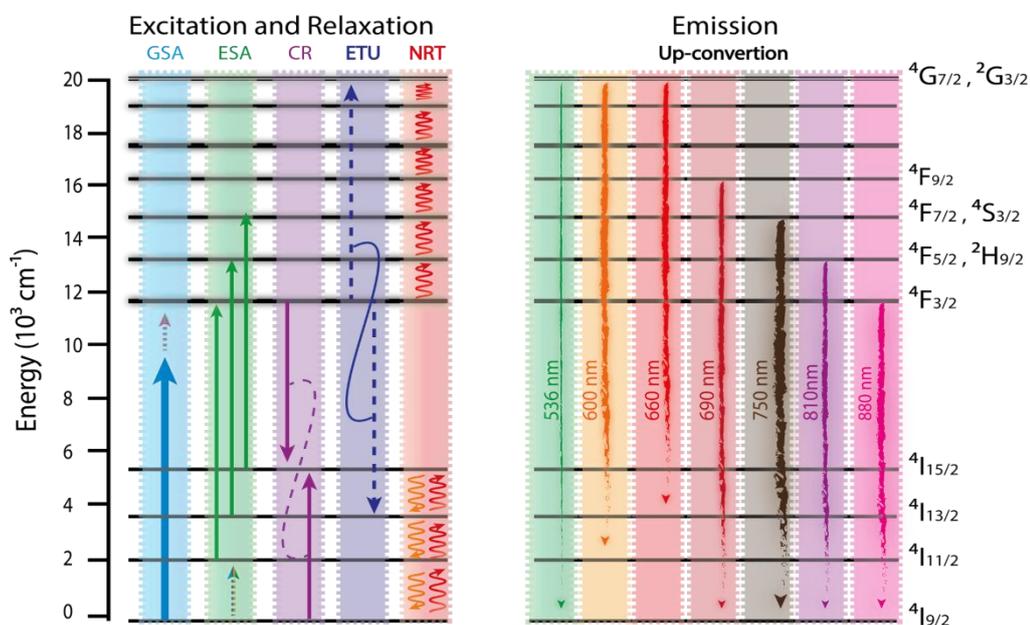
### 6.3 AVALANCHE DE FÓTONS

O mecanismo de avalanche de fótons pode ser entendido como um processo Anti-Stokes altamente não linear (BEDNARKIEWICZ *et al.*, 2021; SILVA *et al.*, 2020) onde íons são promovidos de maneira parecida com uma progressão geométrica para níveis superiores de energia. Nesse sistema temos inicialmente íons no nível  ${}^4\text{F}_{3/2}$  realizando relaxações

cruzadas com íons no nível  $^4I_{9/2}$ . Como é de se imaginar, na relaxação cruzada, os íons no nível  $^4F_{3/2}$  transferem parte da sua energia para íons do estado fundamental  $^4I_{9/2}$  e esses íons que antes estavam no nível  $^4F_{3/2}$  e  $^4I_{9/2}$  vão para o nível intermediário  $^4I_{15/2}$ . Uma vez no nível intermediário, os dois íons sofrem relaxação não-radiativa para os níveis  $^4I_{13/2}$  e  $^4I_{11/2}$ , respectivamente. Uma vez no nível  $^4I_{11/2}$  a excitação é ressonante com a absorção de estado excitado, devido a secção de choque de absorção ser grande, como podemos observar no espectro de reflectância difusa. Uma vez no nível  $^4I_{11/2}$  podemos observar duas transições do  $^4I_{11/2}$  à  $^4F_{3/2}$ . Agora temos dois íons no nível  $^4F_{3/2}$  que podem realizar relaxações cruzadas com íons no estado fundamental novamente. Depois da sequência de eventos de relaxação cruzada, relaxações fonônicas e absorção de estado excitado, ter-se-á quatro íons no nível  $^4F_{3/2}$ . Com isso, partindo de um íon, teremos 2,4,8,16... íons no estado excitado  $^4F_{3/2}$ , caracterizando uma progressão geométrica de íons excitados. Essa progressão aumenta bastante a absorbância do sistema para com o laser de excitação, visto vez que a transição  $^4I_{11/2}$  à  $^4F_{3/2}$  é ressonante com a energia de  $\sim 1064$  nm e as transições não-radiativas aumentam a temperatura do sistema favorecendo a transição Anti-Stokes  $^4I_{9/2}$  à  $^4F_{3/2}$ ,  $^4I_{13/2}$  à  $\{^4F_{5/2}, ^4H_{9/2}\}$  e  $^4I_{15/2}$  à  $\{^4F_{7/2}, ^2S_{3/2}\}$ .

Devido ao aumento significativo da temperatura no material favorecendo as excitações térmicas dos níveis  $^4I_{15/2}$  e  $^4I_{13/2}$  podemos observar uma diminuição da intensidade de saída da transição que parte do nível  $^4F_{3/2}$ . Também podemos atribuir essas diminuições aos acoplamentos térmicos com o nível  $^4F_{3/2}$ , que levam íons para os níveis superiores.

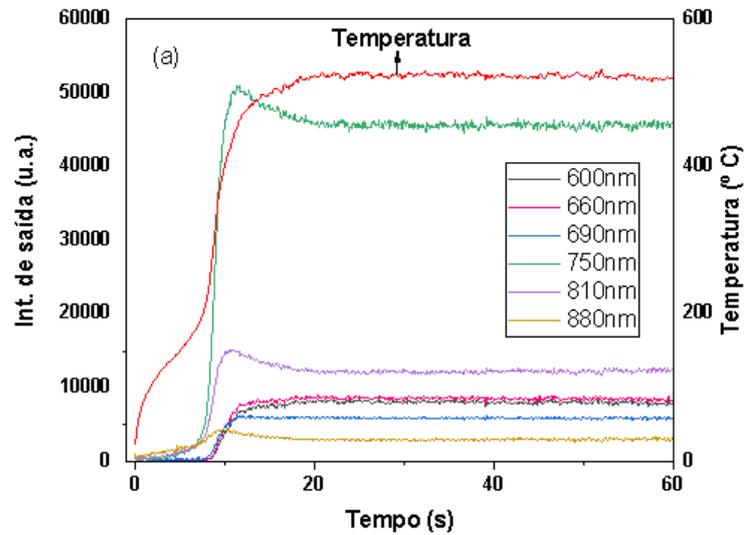
Figura 27 - Níveis de energia simplificado do  $Nd^{3+}$ .



A representação simplificada dos níveis de energia do  $\text{Nd}^{3+}$  representa a seção GSA como absorção do estado fundamental, ESA seção de choque do estado excitado, CR representa a relaxação cruzada, ETU representa a transferência de energia e NRT representa as transições não radiativas. As setas do lado esquerdo representam os processos de excitações radiativas e não-radiativas. O lado direito representa as emissões luminescentes.

Com o nível  ${}^4\text{F}_{3/2}$  populado pelo mecanismo de avalanche de fótons, temos várias distribuições de população entre os níveis. Partindo do estado  ${}^4\text{F}_{3/2}$  temos transições para os estados  $\{{}^4\text{F}_{5/2}, {}^4\text{H}_{9/2}\}$  e  $\{{}^4\text{F}_{7/2}, {}^2\text{S}_{3/2}\}$  por acoplamentos térmicos, com isso vemos emissões em 810 nm e 750 nm para o estado fundamental. A relaxação dos íons no nível  ${}^4\text{F}_{3/2}$  para o estado fundamental gera emissão em 880 nm. Do nível  $\{{}^4\text{G}_{7/2}, {}^2\text{G}_{3/2}\}$  populado com transições ressonantes  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow \{{}^4\text{G}_{7/2}, {}^2\text{G}_{3/2}\}$ , temos emissão em 660 nm para o nível  ${}^4\text{I}_{13/2}$  e 600 nm para o nível  ${}^4\text{I}_{11/2}$ , como vemos na Fig. 27, onde as setas azul e verdes são fótons entrando no sistema, as linhas contínuas coloridas na parte direita da figura são emissões, as setas vermelhas são transferências de excitação não-radiativas e as setas laranja são relaxações não-radiativas, setas roxas na parte da PA é a relaxação cruzada e as setas azuis escuras são um mecanismo de transferência de energia. Devido aos processos de relaxações não-radiativas para popular os níveis  $\{{}^4\text{G}_{7/2}, {}^2\text{G}_{3/2}\}$  levarem um certo tempo para acontecer, é plausível a demora para as emissões  ${}^4\text{G}_{7/2}, {}^2\text{G}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  e  ${}^4\text{G}_{7/2}, {}^2\text{G}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  serem observadas. Esse atraso pode gerar dúvidas sobre a relevância de um possível processo de transferência de energia (ETU) entre dois íons no estado  ${}^4\text{F}_{3/2}$ , onde um íon transfere energia para promover o outro para o nível  ${}^4\text{G}_{7/2}, {}^2\text{G}_{3/2}$  e o íon que doou energia relaxa para o estado intermediário  ${}^4\text{I}_{11/2}$ . Esse processo explica as emissões em 600 nm e 660 nm, mas como existem um atraso significativo entre essas emissões para processos de ETU praticamente instantâneo, é mais conveniente atribuir essas emissões as excitações térmicas (acoplamentos térmicos ou transições não-radiativas), que naturalmente demoram um certo tempo para acontecer.

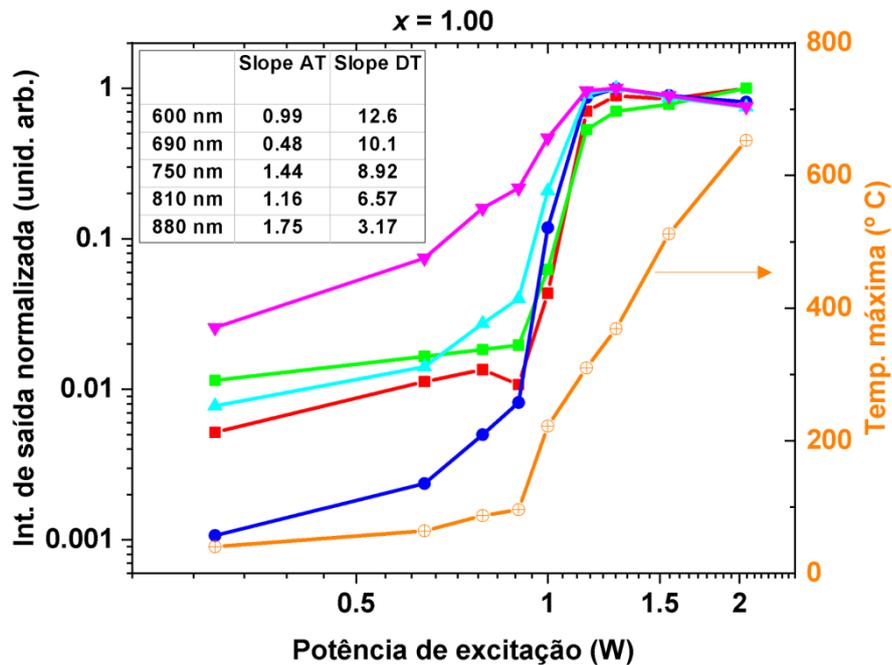
Figura 28 - Intensidade luminescente e temperatura em função do tempo.



Fonte: O autor (2022).

Para finalizar o entendimento sobre avalanche de fótons, mais algumas características precisam ser explicadas, onde, a partir de uma potência bem definida temos um aumento abrupto no coeficiente angular do gráfico de intensidade de saída em função da potência de entrada.

Figura 29 - Gráfico da intensidade de saída em função da potência de entrada para o  $\text{Nd}_x\text{Y}_{1.00-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  excitado em  $\sim 1064$  nm.

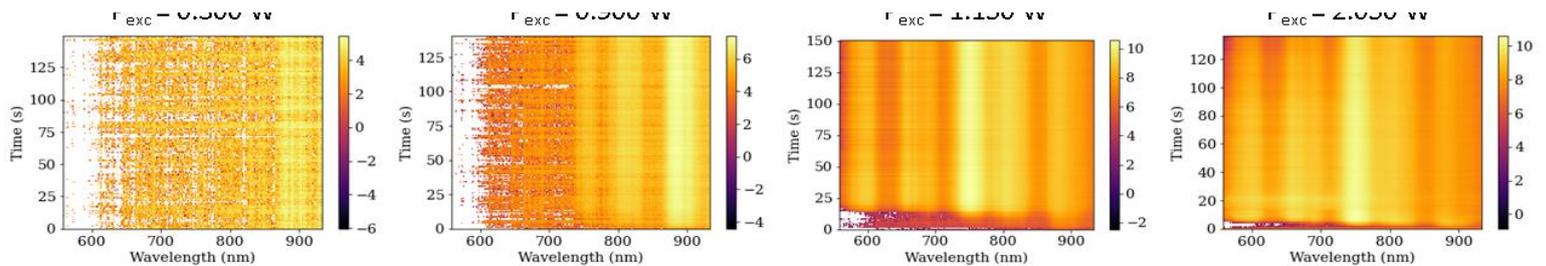


Fonte: O autor (2022).

Na figura 29 podemos observar uma mudança abrupta no coeficiente angular do gráfico em escala logarítmica, onde  $x$  representa a concentração de  $\text{Nd}^{3+}$ , logo para um  $x$  igual a 1.00, a amostra é estequiométrica. As inclinações são representadas por At (antes de threshold) e Dt (depois do threshold)

Para maiores potências, a avalanche de fótons acontece mais rapidamente, como podemos observar nos mapas de cores para diferentes potências de excitação.

Figura 30 - Mapas de cores das intensidades em diferentes comprimentos de onda para diferentes potências de excitação.



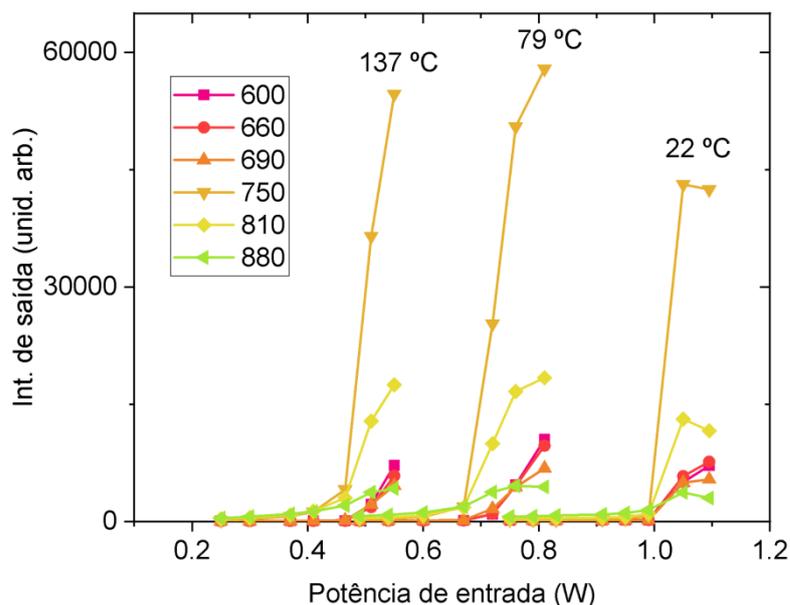
Fonte: O autor (2022).

No mapa de cores fica evidente as mudanças nos comportamentos para diferentes potências de excitação. Para potências de 0.300 W e 0.900 W, temos um comportamento monótono e de baixa intensidade proveniente de absorções por espalhamento inelástico da luz no material, ou seja, embora o neodímio não absorva muito bem os fótons do laser de excitação, essa interação do laser com a amostra gera calor no sistema. a partir de uma certa potência essa interação gera calor suficiente para desencadear o mecanismo de avalanche de fótons já discutido.

E para avalanche de fótons ser de fato uma avalanche, a seção de choque de absorção do estado fundamental precisa ser menor que a seção de choque de absorção do estado excitado, ou seja, a transição  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$  precisa ser muito menos provável de acontecer do que a  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ .

No artigo denominado “Temperature triggering a photon-avalanche-like mechanism in  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  particles under excitation at 1064 nm” mostramos que a potência de limiar (threshold) da avalanche pode ser reduzida aquecendo as nanopartículas externamente (SANTOS *et al.*, 2021).

Figura 31 - Mudança da potência de excitação de limiar para o desencadeamento da avalanche de fótons ao aumentar a temperatura das nanopartículas.



Fonte: O autor (2021).

Isso acontece porque o aquecimento aumenta o número de fônons na estrutura cristalina, essenciais para popular inicialmente o nível  $^4F_{3/2}$  e subsequentemente desencadear a avalanche de fótons. Com a criação de fônons no sistema por meio externos (aquecimento), e a própria criação de fônons devido às transições não-radiativas, a absorbância do material aumenta significativamente. Esse resultado é importante, pois o processo de avalanche de fótons pode ser observado com lasers com potência de excitação baixas para altas concentrações.

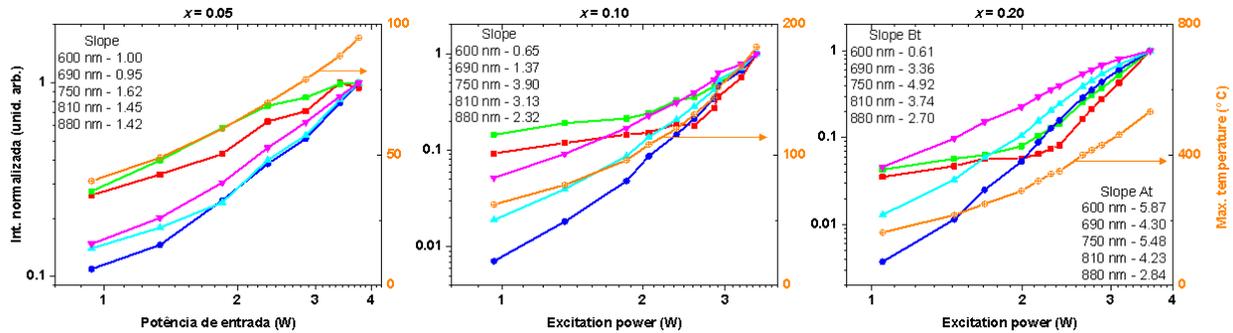
#### 6.4 AVALANCHE DE FÓTONS PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE $Nd^{3+}$

A proximidade entre os níveis de energia do  $Nd^{3+}$  também facilita as relaxações cruzadas, como mostra Layne *et al.* (1977). Essa constatação é importante, visto que, dependendo da concentração de íons em uma determinada matriz essas transferências por multifônons podem ser dificultadas devido à proximidade de íons-matriz (JAQUE *et al.*, 2004), uma vez que essas interações são do tipo dipolo-elétrico, cuja dependência cai com o cubo da distância.

Para verificar a importância da concentração de íons de  $Nd^{3+}$  no processo de avalanche de fótons, foram estudados um conjunto de amostras com concentrações de 5%, 10%, 20%,

40%, 60%, 80% e 100% de  $\text{Nd}^{3+}$ . Nessa investigação, foi realizada a mesma metodologia experimental que foi discutida no início do texto.

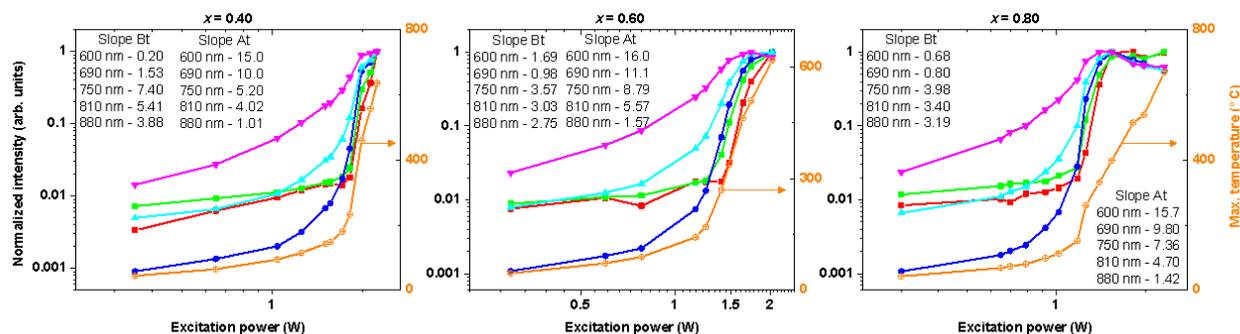
Figura 32 - Gráficos de intensidades de saída em função da potência de entrada para concentrações de 5%, 10% e 20% de  $\text{Nd}^{3+}$ .



Fonte: O autor (2022).

Como podemos observar, os comportamentos das amostras de 5%, 10% e 20% não apresentam um comportamento que se assemelha a uma avalanche de fótons, como por exemplo uma mudança abrupta no coeficiente angular a partir de uma certa potência. Para essas concentrações podemos observar um crescimento linear, entretanto, mesmo com uma excitação não-ressonante ainda é possível observar emissão de luz da amostra, o que implica em um loop de energia que se assemelha a uma avalanche de fótons, por sua absorção, relaxação cruzada, transições não-radiativas e aumento da temperatura, mas não apresenta mudanças no coeficiente angular e mudança no tempo de emissão, que para esse conjunto de amostra está na faixa de segundos. Onde a curva vermelha representa 600 nm, 690 nm é verde, 750 nm azul, 810 nm azul claro e 880 nm rosa. Os in-sets representam as inclinações. Já para amostras com concentrações maiores ou iguais a 40%, fica evidente um processo de avalanche de fótons. Para Bt representando as inclinações antes do threshold e At depois do threshold.

Figura 33 - Gráficos de intensidades de saída em função da potência de entrada para concentrações de 5%,10% e 20% de  $\text{Nd}^{3+}$ .



Fonte: O autor (2022).

## 6.5 APLICAÇÕES PARA AVALANCHE DE FÓTONS

### 6.5.1 Imagens super-resolvidas

A avalanche de fótons foi descoberta em 1979 por Chivian *et al.* (1979), mas logo se tornou um assunto de pouco interesse por não ter aplicações imediatas. Ao longo dos anos, e principalmente em 2020, a comunidade voltou a falar sobre avalanche de fótons, com resultados interessantes de Bednarkiewicz *et al.* (2020 e 2021) e Moura *et al.* (2020 e 2021) discutidos ao longo do texto.

Os trabalhos desenvolvidos por Moura *et al.* (2020 e 2021), com foco em matrizes de borato de alumínio dopada com partículas de neodímio e Bednarkiewicz *et al.* (2020 e 2021) trazendo trabalho com íons de  $\text{Tm}^{3+}$ .

No artigo intitulado “Giant nonlinear optical responses from photon-avalanching nanoparticles” (BEDNARKIEWICZ *et al.*, 2021) Bednarkiewicz *et al.* (2021) mostra uma aplicação promissora para o fenômeno de avalanche de fótons, devido a sua alta não-linearidade. Essa aplicação seria a possibilidade de desenvolver imagens super-resolvidas, que essencialmente, implica na ampliação de imagens além do limite da difração, utilizando a configuração de um microscópio confocal.

No artigo de 2021, Bednarkiewicz *et al.* (2021) mostra não-linearidades diferentes para diferentes concentrações de íons de  $\text{Tm}^{3+}$ , com inclinações no gráfico de intensidade de saída em função da intensidade de excitação próximas de 22, com concentrações de 1%,4% e 8% de  $\text{Tm}^{3+}$ . No mesmo trabalho eles mostram mudanças no coeficiente angular para concentrações de 20% e 100% de  $\text{Tm}^{3+}$ , com a técnica de Core-Shell para diminuir os efeitos de “concentration quenching” e mostrar inclinações de até 31.6.

Além do Bednarkiewicz *et al.* (2021) trazer resultados significativos para aplicações com avalanche de fótons, o grupo de física da matéria condensada do campus Arapiraca mostrou resultados promissores para avalanche com diferentes concentrações de íons de  $\text{Nd}^{3+}$  no artigo intitulado “Energy-looping and photon-avalanche-like phenomena in  $\text{Nd}_x\text{Y}_{1.00-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ ” sob fase de revisão por pares. No artigo foi mostrado altas não-linearidades para amostras com concentrações iguais ou maiores a 40%.

Figura 34 - Mudanças no coeficiente angular no gráfico de intensidade de entrada em função da potência de excitação. BT = Antes do threshold da avalanche, AT = Depois do threshold da avalanche.

Slope BT	X = 1.00	X = 0.80	X = 0.60	X = 0.40	X = 0.20	X = 0.10	X = 0.05
600 nm	0.99	0.68	1.69	-0.2	0.61	0.65	1
660 nm	0.68	0.53	1.00	0.39	0.30	1.22	0.97
690 nm	0.48	0.80	0.98	1.53	3.36	1.37	0.95
750 nm	1.44	3.98	3.57	7.40	4.92	3.90	1.62
810 nm	1.16	3.40	3.03	5.41	3.74	3.13	1.45
880 nm	1.75	3.19	2.75	3.88	2.70	2.32	1.42
Slope AT	X = 1.00	X = 0.80	X = 0.60	X = 0.40	X = 0.20	X = 0.10	X = 0.05
600 nm	12.60	15.70	15.91	15.06	5.87	5.47	-
660 nm	12.55	15.29	16.13	14.63	3.62	-	-
690 nm	10.1	9.80	11.1	10	4.30	-	-
750 nm	8.92	7.36	8.79	5.20	5.48	-	-
810 nm	6.57	4.70	5.57	4.02	4.23	-	-
880 nm	3.17	1.42	1.57	1.01	2.84	-	-

Fonte: Silva *et al.* (2022).

Com os promissores resultados que foram mostrados, o intuito agora é desenvolver um microscópio confocal com graus de libertado nas direções x,y e z para construir imagens utilizando a luminescência da avalanche de fótons em 600 nm e construir as imagens super-resolvidas.

### 6.5.2 Tratamentos fototérmicos

Os tratamentos térmicos para diferentes tipos de doenças ainda não são consolidados, pois envolvem aumentos de temperatura corporal, que na maioria das vezes está associado

com algum tipo de inflamação ou infecção, quando a temperatura está acima de 37° C. Entretanto, os tratamentos fototérmicos têm se mostrado eficientes em tratamentos de câncer ou tumores, devido a destruição celular malignas mais localizadas do que os tratamentos envolvendo quimioterapia.

O trabalho pioneiro foi realizado no século 19, onde foram introduzidas bactérias vivas em pacientes com câncer, o que resultou em infecção e febre no paciente, esse aumento da temperatura resultante da infecção, se mostrou eficiente na regressão parcial do tumor (JAQUE *et al.*, 2014).

Os tratamentos fototérmicos essencialmente se dão pelo incremento de certos materiais numa região próxima a um câncer ou tumor, seguido do aquecimento deste material para provocar a morte das células malignas. Alguns tratamentos que podem ser observados são: tratamentos de lesões irreversíveis, tratamento de hipertermia e tratamentos de diatermia (JAQUE *et al.*, 2014).

Os tratamentos de lesões irreversíveis são quando as células são aquecidas a temperaturas acima de 48° C. Nessa temperatura ocorre necrose coagulativa nas células. Esses tratamentos são considerados muito eficientes, entretanto além do aumento da temperatura na região do câncer ou tumor, células saudáveis também são destruídas, levando a efeitos não-reversíveis nas células saudáveis (JAQUE *et al.*, 2014).

Já os tratamentos por hipertermia são realizados em temperaturas acima de 41° C a 48° C, e está relacionado com diferentes efeitos dentro desse espectro de temperatura. Essencialmente os tratamentos de hipertermia estão associados a mudanças celulares que proporcionam uma maior eficiência para tratamentos de radioterapia e quimioterapia, ou aumentando a eficiência de drogas para tratamentos dessas doenças (JAQUE *et al.*, 2014).

Para finalizar, os tratamentos de diatermia são de certa forma mais simples, pois estão relacionados com temperaturas relativamente baixas de até 41° C. Os tratamentos de diatermia aumentam o fluxo sanguíneo, favorecendo a relaxação muscular e alívio de dores. Os tratamentos de diatermia também funcionam para aumentar a eficiência de tratamentos tradicionais (JAQUE *et al.*, 2014).

Com esse entendimento acerca dos possíveis tratamentos fototérmicos e os entendimentos sobre avalanche de fótons, estudos relacionados com o aumento da temperatura de íons de  $\text{Nd}^{3+}$  dopados em uma determinada matriz, sendo excitado de maneira não-radiativa, e graças aos inúmeros processos térmicos que estão relacionados com o tipo de avalanche de fótons que foi estudado, pode ser eficiente em tratamentos fototérmicos, misto

que o pó do borato de alumínio e neodímio pode ser excitado e introduzido de maneira mais precisa em áreas afetadas.

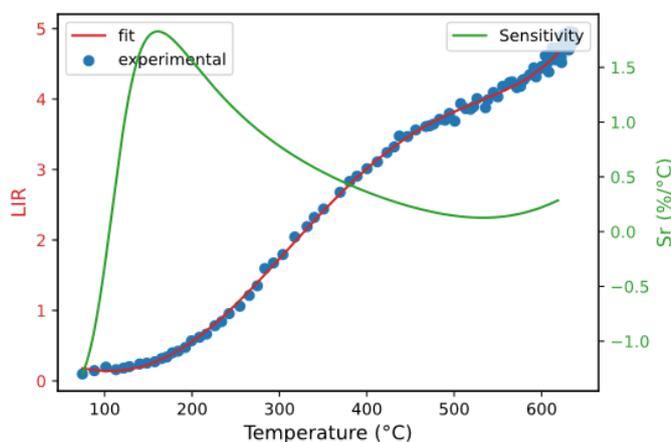
### 6.5.3 Nanotermometria

Os estudos envolvendo luminescência de íons no estado trivalente ( $\text{Tr}^{3+}$ ) estão consolidados (CHEM *et al.*, 1962) a muito tempo. embora, até os dias atuais mais aplicações e fenômenos estão sendo descobertos para esses íons dopados em diferentes matrizes hospedeiras, devido a essa configuração de  $\text{Tr}^{3+}$  blindar os íons. Uma prova disso, é o trabalho publicado em 2020 intitulado “Giant sensitivity of an optical nanothermometer based on parametric and non-parametric emissions from  $\text{Tm}^{3+}$  doped  $\text{NaNbO}_3$  nanocrystals” (SILVA *et al.*, 2020) os autores demonstraram um termômetro óptico com sensibilidade gigante para o espectro de temperatura de 20° C a 40° C.

Essencialmente a sensibilidade relativa é calculada através de razão de intensidade entre duas curvas e a variação da razão de intensidade em função da temperatura. Neste trabalho os autores propuseram a razão entre as curvas de 532 nm e 695 nm, devido a diferença na dinâmica de crescimento dessas curvas, enquanto a curva de 532 nm decrescia a curva de 695 nm cresce começando de uma intensidade próxima de 0.

Entendendo que a sensibilidade relativa para um termômetro ópticos, entendo que a avalanche de fótons proporciona emissões com atrasos e intensidades significativas, podemos propor uma curva de sensibilidade relativa para emissões dos íons de  $\text{Nd}^{3+}$ .

Figura 35 - Sensibilidade relativa para amostra de  $\text{Nd}_{0,40}\text{Y}_{0,60}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  bombeado com potência de 2.230 W e razão de intensidade entre as curvas de 750 nm e 880 nm.



Fonte: Silva *et al.* (2022).

## 7 CONCLUSÕES

Ao realizar um estudo sobre os lasers, foi investigado a excitação não-convencional com fótons de comprimento de onda de  $\sim 1064$  nm em íons de  $\text{Nd}^{3+}$  que a princípio não absorvem esse comprimento de onda, foi possível observar emissões que caracterizam conversão ascendente de energia em diferentes comprimentos de onda. É possível observar essas emissões graças ao mecanismo de avalanche de fótons e o auxílio de fônons criados no sistema. O mecanismo de avalanche de fótons tem aplicações promissoras para nanotermometria, na criação de imagens superesolvidas, tratamento de hipertermia. Além dos estudos com temperatura inicial diferente do ambiente, foi investigado o fenômeno de avalanche de fótons em diferentes concentrações de  $\text{Nd}^{3+}$ , e foi constatado que para concentrações abaixo de 40% a avalanche de fótons não é observada, embora um loop de energia seja responsável pelas emissões fotoluminescentes do material, como os resultados não apresentam as mudanças esperadas para avalanche de fótons. Para concentrações maiores ou iguais a 40% o fenômeno de avalanche de fótons é observado como o esperado. Como consequência dessas pesquisas de iniciação científica, tem-se 3 artigos publicados em periódicos internacionais, sendo eles: *Journal of Luminescence* com o título “Temperature triggering photon avalanche-like mechanism in  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  particles under excitation at 1064 nm”, *Applied Physics Letters* com título “Photon-avalanche-like upconversion in  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  nanoparticles excited at 1064nm” e *Optical Materials* com título de “Energy-looping and photon-avalanche-like phenomena in  $\text{Nd}_x\text{Y}_{1.00-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ ”, além desses trabalhos relacionados com avalanches de fótons, temos também um trabalho publicado no *Laser physics Letters* relacionado com Laser aleatório, que foi discutido no decorrer do texto.

## REFERÊNCIAS

- AUZEL, François. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 1, p. 139-174, 2004.
- BANDEIRA, Amadeu de Souza. **Transferência de energia entre íons Tm<sup>3+</sup> e Er<sup>3+</sup> em vidro telurito**. 2017. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Alagoas, Campus A. C. Simões, Maceió, 2017.
- BEDNARKIEWIC, A. *et al.* Giant nonlinear optical responses from photon-avalanching nanoparticles. **Nature**, v. 589, n. 7841, p. 230-235, 2021.
- BLAKEMORE, J. S. **Solid state physics**. 2<sup>nd</sup>. th. Cambridge: University Press, 1985. 506 p.
- BOYD, Robert W. **Nonlinear optics**. Cambridge: Academic Press, 2020.
- CARLOS, J. T. *et al.* Fluorescence quantum efficiency and Auger upconversion losses of the stoichiometric laser crystal NdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. **Physical Review B**, v. 72, n. 23, p. 235111, 2005.
- CHEN, Xian *et al.* Photon upconversion in core-shell nanoparticles. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 6, p. 1318-1330, 2015.
- DEL ROSAL, Blanca *et al.* Neodymium-doped nanoparticles for infrared fluorescence bioimaging: the role of the host. **Journal of Applied Physics**, v. 118, n. 14, p. 143104, 2015.
- EINSTEIN, A. Zur Quantentheorie der Strahlung (On the Quantum Theory of Radiation). **Physika Zeitschrift**, Alemanha, v. 18, p.121-128, 1917.
- EISBERG, Robert; RESNICK, Robert. **Física quântica**. Rio de Janeiro: Campus, 1979.
- FRANKEN, P. A. *et al.* Generation of optical harmonics. **Physical Review Letters**, v. 7, n. 4, p. 118, 1961.
- GOMES, A. S. *et al.* Recent advances and applications of random lasers and random fiber lasers. **Progress in Quantum Electronics**, v. 78, p. 100343, 2021.
- JAQUE, Daniel *et al.* Nanoparticles for photothermal therapies. **Nanoscale**, v. 6, n. 16, p. 9494-9530, 2014.
- JAQUE, D. *et al.* **An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids**. Chichester: John Wiley & Sons, 2005.
- KAISER, W. G. C. G. B.; GARRETT, C. G. B. Two-photon excitation in Ca F<sub>2</sub>: Eu<sup>2+</sup>. **Physical Review Letters**, v. 7, n. 6, p. 229, 1961.
- LAYNE, C. B. *et al.* Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses. **Physical Review B**, v. 16, n. 1, p. 10-22, 1977.
- LETOKHOV, V. **Astrophysical lasers**. Oxford: Oxford University Press, 2009
- LETOKHOV, V. S. Stimulated emission of an ensemble of scattering particles with negative absorption. **ZhETF Pisma Redaktsiiu**, v. 5, p. 212-215, 1967.

MAIMAN, T. Radiação óptica estimulada em rubi. **Nature**, v. 187, p. 493-494, 1960

MAKIYAMA, Lays de Araújo. **Processos de conversão ascendente de energia entre íons terras-raras em vidros como parte ativa de dispositivos**: correlação entre coordenadas de cor e dose de radiação gama. 2016. Dissertação (Mestrado em física) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

MARCOS A. C. *et al.* Measurement of Gaussian laser beam radius using the knife-edge technique: improvement on data analysis. **Applied Optics**, v. 48, n. 2, p. 393-396, 2009.

MENEZES, L. de S. *et al.* Thermally enhanced frequency upconversion in Nd<sup>3+</sup>-doped fluorindate glass **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 213, p. 256-260, 1997.

MOURA, A. L. *et al.* Nonlinear effects and photonic phase transitions in Nd<sup>3+</sup>-doped nanocrystal-based random lasers. **Applied Optics**, v. 59, n. 13, p. D155-D162, 2020.

MOURA, André L. *et al.* Multi-wavelength emission through self-induced second-order wave-mixing processes from a Nd<sup>3+</sup> doped crystalline powder random laser. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 1-7, 2015.

MOURA, André L. *et al.* Two-color random laser based on a Nd<sup>3+</sup> doped crystalline powder. **Journal of Luminescence**, v. 181, p. 44-48, 2017.

MOURA, A. L. *et al.* Tunable ultraviolet and blue light generation from Nd:YAB random laser bolstered by second-order nonlinear processes. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 1-6, 2016.

NOGINOV, M. A. *et al.* Short-pulsed stimulated emission in the powders of NdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, NdSc<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, and Nd:Sr<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F laser crystals. **JOSA B**, v. 13, n. 9, p. 2024-2033, 1996.

NOGINOV, M. **Solid-State Random Lasers**. Berlin: Springer. 2005.

OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 3, p. 511-520, 1962.

ROCHA, Erick G. *et al.* Self-induced optical parametric amplification of random laser emission. **Laser Physics**, v. 29, n. 4, p. 045402, 2019.

ROCHA, Erick. G. *et al.* Lévy flights for light in ordered lasers. **Physical Review A**, v. 101, n. 2, p. 023820, 2020.

SANTOS, Emanuel P. **Observações estatísticas e experimentais das flutuações de intensidade de lasers**. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Física) – Universidade Federal de Alagoas, Campus Arapiraca, Arapiraca, 2021.

SANTOS, Emanuel P. *et al.* Temperatura desencadeando um mecanismo do tipo avalanche de fótons em partículas de NdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> sob excitação a 1064 nm. **Journal of Luminescence**, v. 245, p. 118645, 2022.

SANTOS, Emanuel P. *et al.* Ganho de fixação em lasers aleatórios. **Laser Physics Letters**, v. 18, n. 12, p. 125002, 2021.

SAPIENZA, R. Determining random lasing action. **Nature Reviews Physics**, v. 1, n. 11, p. 690-695, 2019.

SIEGMAN, E. A. **Lasers**. California: University Science Books, 1986

SILVA J. F. *et al.* Photon-avalanche-like upconversion in NdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> nanoparticles excited at 1064 nm. **Applied Physics Letters**, v. 117, n. 15, p. 151102, 2020.

WEN, Shihui *et al.* Avanços em nanopartículas de upconversion altamente dopadas. **Comunicações da Natureza**, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2018.

YARIV, Amnon; YEH, Pochi. **Photonics: optical electronics in modern communications**. Oxford: Oxford University Press, 2007.

## APÊNDICE A - PUBLICAÇÕES

Fig. A.1 - Print do artigo publicado em 2020

### Photon-avalanche-like upconversion in $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ nanoparticles excited at 1064 nm

Cite as: Appl. Phys. Lett. **117**, 151102 (2020); <https://doi.org/10.1063/5.0024619>

Submitted: 09 August 2020 . Accepted: 02 October 2020 . Published Online: 13 October 2020

Jefferson F. da Silva , Rodrigo F. da Silva, Emanuel P. Santos , Lauro J. Q. Maia, and André L. Moura 



View Online



Export Citation



CrossMark

#### ARTICLES YOU MAY BE INTERESTED IN

[Quantum neuromorphic computing](#)

Applied Physics Letters **117**, 150501 (2020); <https://doi.org/10.1063/5.0020014>

[Scalable wafer-to-fiber transfer method for lab-on-fiber sensing](#)

Applied Physics Letters **117**, 151101 (2020); <https://doi.org/10.1063/5.0021701>

[A highly efficient nanofocusing system for soft x rays](#)

Applied Physics Letters **117**, 151104 (2020); <https://doi.org/10.1063/5.0027118>



Meet the Next Generation  
of Quantum Analyzers

And Join the Launch  
Event on November 17th



Register now

 Zurich  
Instruments

Appl. Phys. Lett. **117**, 151102 (2020); <https://doi.org/10.1063/5.0024619>

117, 151102

© 2020 Author(s).

Fonte: O autor (2022).

Fig. A.2 - Print do artigo publicado em 2021.



## Temperature triggering a photon-avalanche-like mechanism in $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ particles under excitation at 1064 nm

Emanuel P. Santos<sup>a</sup>, Célio V.T. Maciel<sup>a</sup>, Rodrigo F. da Silva<sup>a</sup>, Daniel F. Luz<sup>a</sup>, Jefferson F. Silva<sup>a</sup>, Carlos Jacinto<sup>b</sup>, Lauro J.Q. Maia<sup>c</sup>, Francisco A.M.G. Rego-Filho<sup>d,e</sup>, André L. Moura<sup>a,e,\*</sup>

<sup>a</sup> Grupo de Física da Matéria Condensada, Núcleo de Ciências Exatas – NCEX, Campus Arapiraca, Universidade Federal de Alagoas, 57309-005, Arapiraca, AL, Brazil

<sup>b</sup> Group of Nano-Photonics and Imaging, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57072-900, Maceió, AL, Brazil

<sup>c</sup> Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO, Brazil

<sup>d</sup> Instituto Federal de Alagoas – Unidade Penedo, Brazil

<sup>e</sup> Programa de Pós-graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57072-900, Maceió, AL, Brazil

### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Photon avalanche  
Up-conversion  
Trivalent neodymium ions

### ABSTRACT

Photon avalanche (PA) is a fascinating mechanism for exciting trivalent rare-earth ions ( $\text{RE}^{3+}$ ). It occurs when cross-relaxation mechanisms provide a non-zero population at a lower excited state. Then, photons that are non-resonant with ground-state transitions can be increasingly absorbed from this level. PA has been demonstrated with some  $\text{RE}^{3+}$ -doped materials under specific excitation wavelengths and temperature regimes. Here the PA-like was observed on  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  particles at some fixed temperature values (within  $23^\circ\text{C} \leq T \leq 215^\circ\text{C}$ ), while the excitation power was increased. In this study, the PA-like is associated to a cross-relaxation mechanism [ ${}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow [{}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{I}_{15/2}]$ ]. After multiphonon emissions, the population of  $\text{Nd}^{3+}$  ions at the  ${}^4\text{I}_{11/2}$  state doubles at every iteration, a process followed by a resonant excited-state absorption ( ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$ ). In this case, the excitation power threshold decreased threefold. In a second round of experiments, we demonstrate for the first time the triggering the PA-like mechanism by increasing the temperature ( $27^\circ\text{C} \leq T < 35^\circ\text{C}$ ) at a fixed excitation power (1064 nm, cw). We foresee applications of the present results in optical thermometry, hyperthermia treatments, super-resolution imaging, and the development of super-sensitive sensors.

### 1. Introduction

Trivalent neodymium ions ( $\text{Nd}^{3+}$ ) possess several absorption bands within the near-infrared, visible and ultraviolet regions. Under proper excitation, they can emit radiation in the same ranges. The excitation mechanisms can be by resonant or nonresonant absorption, the last one involving the annihilation or emission of phonons [1]. Among the possible optical applications for  $\text{Nd}^{3+}$ -doped materials, we highlight the generation of laser, random laser radiation, and optical thermometry [2–5]. In most of the laser-related applications, the  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  transition (1064 nm) is involved, due to its large oscillator strength. In optical thermometry, thermally-coupled energy levels (e.g., the  $\text{R}_1$  and  $\text{R}_2$  Stark levels of the  ${}^4\text{F}_{3/2}$  manifold), whose relative populations are governed by the Boltzmann distribution, can be used to calibrate the relative emissions associated with the  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  transition (corresponding to the emission around 880 nm) as a function of the host temperature.

Until 2018, the description of excitation and emission mechanisms of  $\text{Nd}^{3+}$  were well-established [6]. Despite the wide use of its emission at 1064 nm as a laser source, resonant ground state absorption is negligible at this wavelength since the  ${}^4\text{I}_{11/2}$  level is relatively far from the ground state ( ${}^4\text{I}_{9/2}$ ). This is actually one of the main reasons why  $\text{Nd}^{3+}$  ions generate laser emission so efficiently at this wavelength [7]. However, upconversion emissions mediated by multiphoton absorption and energy transfer have been reported in  $\text{Nd}^{3+}$ -doped materials under excitation at 1064 nm [8–10]. Also, as demonstrated by Marciniak et al. [11] and da Silva et al. [12], the excitation of  $\text{Nd}^{3+}$  at 1064 nm can also be feasible by a photon-avalanche-like (PA-like) mechanism, which involves the creation and annihilation of phonons. The annihilation of phonons, or thermal excitation from the ground state, can provide a small population at  ${}^4\text{I}_{11/2}$ , from which a resonant excited-state absorption (ESA) transition ( ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$ ) occurs, poorly populating the  ${}^4\text{F}_{3/2}$  level. Once at this level, an  $\text{Nd}^{3+}$  ion can transfer the stored energy to a neighbor  $\text{Nd}^{3+}$  ion at the ground state ( ${}^4\text{I}_{9/2}$ ). After this cross-relaxation

\* Corresponding author. Grupo de Física da Matéria Condensada, Núcleo de Ciências Exatas – NCEX, Campus Arapiraca, Universidade Federal de Alagoas, 57309-005, Arapiraca, AL, Brazil.

E-mail address: [andre.moura@fis.ufal.br](mailto:andre.moura@fis.ufal.br) (A.L. Moura).

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118645>

Received 19 August 2021; Received in revised form 24 November 2021; Accepted 25 November 2021  
0022-2313/© 2021

Note: Low-resolution images were used to create this PDF. The original images will be used in the final composition.

Fig. A.3 - Print do artigo publicado em 2021.

## Letter

# Gain clamping in random lasers

Emanuel P Santos<sup>1,\*</sup>, Rodrigo F Silva<sup>1</sup>, Jefferson F Silva<sup>1</sup>, Célio V T Maciel<sup>1</sup>, Daniel F Luz<sup>1</sup>, Emerson De Lima<sup>1</sup>, Lauro J Q Maia<sup>2</sup>, Bismarck C Lima<sup>3</sup> and André L Moura<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Física da Matéria Condensada, Núcleo de Ciências Exatas—NCEX, Campus Arapiraca, Universidade Federal de Alagoas, 57309-005 Arapiraca, AL, Brazil

<sup>2</sup> Grupo Física de Materiais, Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, 74690-900 Goiânia, GO, Brazil

<sup>3</sup> Center for Telecommunications Studies, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil

<sup>4</sup> Programa de Pós-graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57072-900 Maceió, AL, Brazil

E-mail: [emanuel.santos@arapiraca.ufal.br](mailto:emanuel.santos@arapiraca.ufal.br)

Received 6 May 2021

Accepted for publication 19 October 2021

Published 3 November 2021



CrossMark

## Abstract

Random lasers (RLs) rely on obtaining laser emission in disordered systems with gain. The characterization of the RLs are performed by the observations of bandwidth narrowing, increasing in the slope efficiency, time shortening of the upper level of the RL transition, intensity and spectral fluctuations, and even photon statistics transitions when increasing the optical gain. However, the gain clamping, which is a known phenomenon in conventional lasers, i.e. lasers with well-defined cavity, was never investigated in RLs. Here we realize an experimental-theoretical investigation of the gain clamping in RLs, and demonstrate that it can be used as an alternative tool to characterize the transition from spontaneous emission to the RL regime.

Keywords: random laser, gain clamping, gain saturation

(Some figures may appear in color only in the online journal)

## 1. Introduction

Random lasers (RLs) are based on the propagation of light in scattering materials with gain [1–4]. Due to the absence of a well-defined optical cavity, which usually is composed of a couple of mirrors, the RL emission was considered an amplification of the spontaneous emission rather than a true laser in the sense of oscillations [5]. One definite demonstration of oscillations was provided by the photon statistics, in which the photon number distribution changes from Bose–Einstein to Poisson [6] as the gain is increased. Actually, the RLs are characterized by the increasing of the input–output slope efficiency, bandwidth narrowing, and shortening of the decay time of the upper level of the RL transition

[7, 8]. Furthermore, the RL threshold can be found by statistical mechanics analyses [9]. Upon identical experimental realizations, the output spectra of the RLs can change dramatically from one experimental to another [10–14]. For optical gain below the threshold, the probability distribution for the output intensity is Gaussian. At the onset of laser emission the distribution can present Lévy statistics, which can be used to characterize the RL threshold [15]. However, it seems that it is not a universal feature, since some RLs (those for larger scattering strength) do not present this feature [14]. In another interdisciplinary study, there is an analogy between the optical modes of the RLs and the spins of magnetic systems [16, 17]. In the experimental realization, instead of looking only to the output intensity, the full spectra of the RL transition are analyzed [18]. By defining a correlation function ( $q$ ) among the spectra obtained under the same starting conditions (replicas), the shape of the probability distribution

\* Author to whom any correspondence should be addressed.

Fig A.4 – Artigo submetido a Optical Materials

**Optical Materials**  
**Energy-looping and photon-avalanche-like phenomena in Nd<sub>x</sub>Y<sub>1.00-x</sub>Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> powders excited at 1064 nm**  
 --Manuscript Draft--

<b>Manuscript Number:</b>	
<b>Article Type:</b>	Original research article
<b>Section/Category:</b>	Luminescence; phosphors; scintillators; quantum dots; nanomaterials; OLED; Glasses; Electroluminesce
<b>Keywords:</b>	photon avalanche; energy-looping; upconversion; trivalent neodymium ions
<b>Corresponding Author:</b>	Andre de Lima Moura Federal University of Alagoas Arapiraca, AL BRAZIL
<b>First Author:</b>	Rodrigo da Silva
<b>Order of Authors:</b>	Rodrigo da Silva Daniel Luz Célio Maciel Emanuel Santos Gabriela Soares Lauro Maia Carlos Jacinto Andre de Lima Moura
<b>Abstract:</b>	<p>Recently, a photon-avalanche-like (PA-like) process based on trivalent neodymium ions (Nd<sup>3+</sup>) under an unconventional excitation at 1064 nm was demonstrated using stoichiometric NdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> particles. Although the Nd<sup>3+</sup> can emit radiation at 1064 nm efficiently, they present very small absorption at this wavelength due to the absence of resonant ground-state transitions. However, phonon-assisted excitation (4I<sub>9/2</sub> → 4F<sub>3/2</sub> and/or 4I<sub>11/2</sub> → 4F<sub>3/2</sub>) followed by cross-relaxation between one excited ion (4F<sub>3/2</sub>) with another at the ground state (4I<sub>9/2</sub>), and subsequent phonon emissions {4I<sub>15/2</sub>, 4I<sub>15/2</sub> → 4I<sub>13/2</sub>, 4I<sub>13/2</sub> → 4I<sub>11/2</sub>, 4I<sub>11/2</sub>}, provide two ions at the 4I<sub>11/2</sub> state, from which can occur the resonant excited-state absorption to the 4F<sub>3/2</sub> level. Reestablishing the sequence of events, the absorption of photons at 1064 nm can increase greatly. Besides the emission around 880 nm (4F<sub>3/2</sub> → 4I<sub>9/2</sub>), there are thermal excitations to upper-lying states, with subsequent emissions in the visible and near-infrared regions (480 – 2000 nm). Here, we investigate the role of the Nd<sup>3+</sup> content on the PA characteristics in Nd<sub>x</sub>Y<sub>1.00-x</sub>Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> particles with x ranging from 0.05 to 1.00. It is known that the replacement of Y<sup>3+</sup> by Nd<sup>3+</sup> into the YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> crystalline structure can introduce strong modifications of the lattice properties as well as in the photoluminescence characteristics, such as luminescence concentration quenching and broadening of spectral lines. Despite that, we observe, for low x (≤ 0.20) an energy-looping preceding the PA-like that ensues for x ≥ 0.40. It is associated to the proximity among the Nd<sup>3+</sup> ions, fundamental to the electric dipole-electric dipole interaction responsible for the Nd<sup>3+</sup> energy transfer {4F<sub>3/2</sub>, 4I<sub>9/2</sub>} → {4I<sub>15/2</sub>, 4I<sub>15/2</sub>}. We discuss the present results focusing on emerging technologies with development of ultra-sensible thermal sensors, and super-resolution imaging thanks to the giant nonlinearities in the input-output power dependences.</p>
<b>Suggested Reviewers:</b>	Eva Hemmer ehemmer@uottawa.ca  Daniel Jaque daniel.jaque@uam.es  Bruce Cohen becohen@lbl.gov

*Powered by Editorial Manager® and Prodxion Manager® from Aries Systems Corporation*

Fonte: O autor (2022).