

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS**  
**INSTITUTO DE FÍSICA**

Rodrigo Ferreira da Silva

Efeitos da concentração de  $\text{Nd}^{3+}$  na conversão ascendente de energia devido a um mecanismo do tipo avalanche de fótons em partículas cristalinas de  $\text{Nd}_x\text{Y}_{1.00-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  sob excitação não-ressonante em 1064 nm

Maceió - AL

2024

Rodrigo Ferreira da Silva

Efeitos da concentração de  $\text{Nd}^{3+}$  na conversão ascendente de energia devido a um mecanismo do tipo avalanche de fótons em partículas cristalinas de  $\text{Nd}_x\text{Y}_{1.00-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  sob excitação não-ressonante em 1064 nm

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Professor Dr. André de Lima Moura

Maceió - AL

2024

i

**Catálogo na fonte Universidade Federal  
de Alagoas Biblioteca Central**

**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecária: Girlaine da Silva Santos – CRB-4 – 1127

S586e Silva, Rodrigo Ferreira da.  
. Efeitos da concentração de Nd<sup>3+</sup> na conversão ascendente de energia devido a um mecanismo do tipo avalanche de fótons em partículas cristalinas de Nd<sub>x</sub>Y<sub>1.00-x</sub>Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> sob excitação não-ressonante em 1064 nm / Rodrigo Ferreira da Silva. – 2024.  
110 f.: il.

Orientadora: André de Lima Moura.  
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Programa de Pós-Graduação em Física, Maceió, 2024.

Bibliografia: f. 93-96.  
Apêndice: f. 97-110.

1. Fótons - Absorção. 2. Conversão ascendente de energia. 3. Absorção da luz. 4. Íons terras-raras I. Título.

CDU: 535.14



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

*“Effects of Nd<sup>3+</sup> concentration on energy upconversion due to a photon avalanche-type mechanism in crystalline Nd<sub>x</sub>Y<sub>1.00-x</sub>Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> particles under non-resonant excitation at 1064 nm”*

por

**Rodrigo Ferreira da Silva**

A Banca Examinadora composta pelos professores André de Lima Moura, como presidente da banca examinadora e orientador, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Anderson Stevens Leônidas Gomes, da Universidade Federal de Pernambuco; e Tasso de Oliveira Sales, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, consideram o **candidato aprovado com conceito “A”**.

Maceió, 11 de março de 2024.

Documento assinado digitalmente:  
 **ANDRÉ DE LIMA MOURA**  
Data: 12/03/2024 20:01:24-0300  
Verifique em <https://validar.ifi.gov.br>

Prof. Dr. André de Lima Moura

Documento assinado digitalmente:  
 **ANDERSON STEVENS LEONIDAS GOMES**  
Data: 11/03/2024 13:36:35-0300  
Verifique em <https://validar.ifi.gov.br>

Prof. Dr. Anderson Stevens Leônidas Gomes

Documento assinado digitalmente:  
 **TASSO DE OLIVEIRA SALES**  
Data: 12/03/2024 18:59:11-0300  
Verifique em <https://validar.ifi.gov.br>

Dr. Tasso de Oliveira Sales

Dedico essa dissertação a Maria Julia, Ana Leticia,  
Edilton Carlos (Jr) e Larissa Silva.

Aos meus amigos: Sandro (yShirooZ), Daniel,  
Célio, Pedro, Tasso e André.

## AGRADECIMENTOS

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

Agradeço às minhas irmãs, Maria Julia (Gordinha) e Ana Letícia (Leu), por todo apoio e carinho, e ao meu irmão Edilton Carlos (Jr.) por todo apoio e ensinamento.

Aos meus amigos/as cientistas: Emanuel Pinheiro (UFPE), Celio Vinicius (UFAL), Daniel Ferreira (UFAL), Gabriela (UFAL), Pedro (UFAL), Tasso (Prof. Dr. Tassinho), e Prof. André, por toda pesquisa e amizade.

Aos meus queridos amigos/as que fiz ao longo da graduação: Lucas e João (Ph) e a todos que participaram daquela jornada.

Agradeço a Fernanda Lucena (Feh), por todas as conversas, motivações e muitos áudios ao longo dessa jornada.

O meu irmão de outra mãe, Sandro (yShirooZ), por longos anos de amizade e ensinamento.

Agradeço à minha namorada, Larissa (Lari), por todo carinho, afeto, apoio, motivação e ajuda durante essa jornada, que não seria possível sem ela.

Um agradecimento especial ao Prof. Dr. Samuel Albuquerque, por todas as conversas sobre física, tempo disposto, brincadeiras, discernimento e o conhecimento extremamente elevado acerca das ciências exatas. 'O mal prevalece' - SSA.

Agradeço aos professores da pós-graduação: Prof. Marcelo Lira, Prof. Ítalo Nunes, Prof. Iram Gléria, Prof. Vinicius Manzoni e Prof. Dr. André de Lima, pelas disciplinas ministradas, e um agradecimento especial ao Prof. Iram, pelo curso extraordinário de eletromagnetismo.

Um agradecimento especial ao meu amigo e professor Dr. André de Lima Moura, por todas as conversas e resenhas, por todos os anos de ensinamento, não só de física, mas de como ser um grande pesquisador e professor.

Agradeço à UFAL por todas as lembranças e agradeço à CAPES, por todo fomento durante meu mestrado.

Meus sinceros agradecimentos a todos e a todas que me levaram até onde cheguei.

“Ouça, Harry. Por acaso você tem muitas das qualidades que Salazar Slytherin prezava nos alunos que selecionava. O seu dom raro de falar a língua das cobras, criatividade, determinação, um certo desprezo pelas regras – acrescentou, os bigodes tremendo outra vez. – Contudo, o Chapéu Seletor colocou você na Grifinória. E você sabe o porquê. Pense.

– Ele só me pôs na Grifinória – disse Harry com voz de derrota – porque pedi para não ir para a Sonserina...

– Exatamente – disse Dumbledore, abrindo um grande sorriso. – O que o faz muito diferente de Tom Riddle. São as nossas escolhas, Harry, que revelam o que realmente somos, muito mais do que as nossas qualidades.” – J. K. Rowling

## RESUMO

Íons terras-raras trivalentes têm demonstrado ser extremamente eficientes na absorção e emissão de diversos comprimentos de onda. Isto porque os elétrons opticamente ativos não são os mais externos, o que enfraquece o vínculo dos íons quando dopado em um material hospedeiro, devido a uma blindagem parcial do estado  $4f$ . Neste texto foi mostrado a eficiência fluorescente do  $\text{Nd}^{3+}$  (neodímio) em partículas de  $\text{Nd}_x\text{Y}_{1.00-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  sob uma excitação (1064 nm) não-ressonante do tipo Anti-Stokes partindo do estado fundamental para o nível  $^4\text{F}_{3/2}$ . Mesmo com uma excitação não-ressonante, foram observadas intensidades no espectro fotoluminescente bastante amplo, desde o visível ao infravermelho, o que é explicado pelo mecanismo de excitação do tipo 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 realiza uma relaxação cruzada (não-radiativa) interagindo com um íon 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 promovido excitado do  $^4\text{I}_{9/2}$  para  $^4\text{I}_{15/2}$ . 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 no nível  $^4\text{I}_{11/2}$ , os íons podem absorver radiação do feixe de excitação que é ressonante com a transição  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ . Dessa forma, um íon inicialmente excitado no nível  $^4\text{F}_{3/2}$  por um mecanismo de probabilidade baixa a temperatura ambiente, leva dois íons para o estado  $^4\text{F}_{3/2}$  e depois da sequência de eventos: absorção do estado fundamental assistida por fônons; relaxação cruzada; relaxações não-radiativas e 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, aumentando de forma abrupta a absorção dos fótons em 1064 nm. Com grandes números de íons no nível  $^4\text{F}_{3/2}$  podemos observar transições que caracterizam conversão ascendente e conversão descendente de energia cobrindo o espectro visível e infravermelho. Também foi investigado a influência das concentrações da quantidade de neodímio para diferentes amostras, e foi constatado uma forte dependência da relaxação cruzada para o mecanismos de avalanche de fótons, devido à proximidade dos íons, e com isso foi proposto uma mecanismos de *looping* de energia para concentrações de 5% a 20% de  $\text{Nd}^{3+}$ , e para concentrações maiores que 20%, a avalanche de fótons é estabelecida. Os resultados dessa dissertação estão publicados nos periódicos: *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 "*Energy-looping and photon-avalanche-like phenomena in  $\text{Nd}_x\text{Y}_{1.00-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  powders excited at 1064 nm*".

## ABSTRACT

Trivalent rare earth ions have proven to be extremely efficient in the absorption and emission of various wavelengths. This is because the optically active electrons are not the outermost ones, thus weakening the bond of ions when doped into a host material due to partial shielding of the 4f state. In this text, the fluorescent efficiency of Nd<sup>3+</sup> (neodymium) in Nd<sub>x</sub>Y<sub>1.00-x</sub>Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> particles under non-resonant (~1064 nm) Anti-Stokes excitation from the ground state to the <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> level was demonstrated. Even with non-resonant excitation, broad intensities were observed in the photoluminescent spectrum, spanning from visible to infrared. This is explained by the avalanche photon excitation (AF) mechanism, which efficiently favored the population of the <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> level along with phonon annihilation to initially populate the <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> level. In the interaction between an excited ion (<sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>) and another in the ground state (<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>), the excited ion undergoes cross-relaxation by interacting with a ground-state ion, causing the first to relax from the <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> level to <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> and the second to be excited from <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> to <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, both in a non-radiative manner. Due to the proximity to lower levels, these ions non-radiatively relax to the <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> and <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> levels. Once at the <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> level, ions can absorb radiation from the excitation beam resonant with the <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> transition. Thus, an ion initially excited to the <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> level with low probability at room temperature, in a non-resonant manner, leads two ions to the <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> state. Following the sequence of events: ground state absorption assisted by phonons, cross-relaxation, non-radiative relaxations, and resonant excited state absorption, the two ions at the <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> level can transfer energy to two ground state neighbors and bring four ions to the <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> level. The repetition of this set of events leads to excitation that follows a geometric progression of excited ions, abruptly increasing photon absorption at ~1064 nm. With large numbers of ions at the <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> level, transitions characterizing upconversion (UC) throughout the visible and infrared photoluminescent spectrum can be observed. The influence of neodymium concentrations on different samples was also investigated, revealing a strong dependence on cross-relaxation for photon avalanche mechanisms, due to the proximity of ions. Thus, an energy-looping mechanism was proposed for concentrations from 5% to 20% Nd<sup>3+</sup>, and for concentrations greater than 20%, the photon avalanche is reestablished. The results of this dissertation are published in the journals *Applied Physics Letters* with the title “*Photon-avalanche-like upconversion in NdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> nanoparticles*” and *Optical Materials* with the title “*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*”.

## FIGURAS

- Figura 1: Diagrama ilustrando a hierarquia de divisão de níveis de energia resultante das várias interações com potências que quebram suas degenerescência..... 16
- Figura 2: Absorção ressonante partindo do estado fundamental com energia  $E_0$  e densidade de íons  $N_0$ , de um fóton com energia  $\hbar\omega$  populando o nível com energia  $E_1$  com densidade de íons  $N_1$ . ..... 18
- Figura 3: Absorção ressonante partindo do estado fundamental com energia  $E_0$  e densidade de íons  $N_0$ , de um fóton com energia  $\hbar\omega$  populando o nível com energia  $E_1$  e densidade de íons  $N_1$ , e após um intervalo de tempo um fóton com mesma energia é emitindo fazendo com que o átomo volte a seu estado fundamental. .... 19
- Figura 4: Emissão estimulada de um fóton que foi absorvido anteriormente. Essa emissão ocorre em um tempo  $T_2$  mais rápido que  $T_1$ , e gera 2 fótons idênticos e em fase. .... 20
- Figura 5: Dinâmica na mudança de densidade de íons nos estados 1,2,3 e 4, representados pelas variáveis 1,2,3 e 4. (a) representa a dinâmica temporal para estados com taxas de transições iguais e (b) para taxas de transições diferentes. ... 21
- Figura 6: Sistema excitado fora da ressonante, conseqüentemente, não realiza absorção do fóton incidente com energia  $\hbar\omega$ . .... 22
- Figura 7: Excitação não-ressonante do tipo Anti-Stokes assistida por fônons. O fóton incidente com energia  $\hbar\omega$  é absorvido pelo sistema com auxílio de fônons com energia  $\hbar\omega_1$  da própria rede cristalina. Como existe aniquilação de fônons, esse tipo de excitação pode ser usado como resfriamento. .... 23
- Figura 8: Excitação não-ressonante do tipo Stokes assistida por fônons. A energia do fóton incidente  $\hbar\omega$  é absorvida pelo sistema que transforma a energia excedente em fônons com energia  $\hbar\omega_1$ . Como existe criação de fônons, esse tipo de excitação pode ser usado como um aquecedor. .... 24
- Figura 9: Absorção simultânea de 2 fótons com frequência  $\omega_1$  para popular a estado com energia  $E_1$ , e absorção simultânea de 3 fótons com frequência  $\omega_2$  para popular o estado com energia  $E_2$ . As excitações não-ressonante  $E_0 \rightarrow E_1$  e  $E_0 \rightarrow E_2$  não são possíveis absorvendo 1 fóton com frequência  $\omega_1$  e  $\omega_2$  respectivamente, fazendo com que o sistema absorva 2 e 3 fótons para realizar as transições. .... 25

|   |    |
|---|----|
| Figura 10: Fotografia da emissão azul em uma fibra ótica dopada com íons de $Tm^{3+}$ proveniente de uma absorção do estado excitado de 3 fótons com participação de fônons de rede por transições térmicas. ....   | 26 |
| Figura 11: Absorção sequencial de 2 fótons com frequência $\omega_1$ para popular o estado com energia $E_2$ que não pode ser populado com um único fóton com frequência $\omega_1$ . ....  | 26 |
| Figura 12: Interação não-radiativa entre 2 átomos no mesmo nível de energia. Essa interação é uma transferência de energia do tipo Auger Energy transfer, e tem como consequência possíveis conversões ascendente de energia, com a transição $E_2 \rightarrow E_0$ . ....  | 27 |
| Figura 13: Relaxação cruzada entre 2 átomos. (a) Representa uma interação não-radiativa entre 2 átomos que por consequência leva os dois átomos a um estado intermediário entre ele com energia $E_1$ . (b) Absorção ressonante de 1 fóton com frequência $\omega_1$ para popular o estado com energia $E_3$ que antes era não-ressonante para os fótons com frequência $\omega_1$ . (c) Emissão em conversão ascendente de energia do estado com energia $E_3$ para o estado com energia $E_0$ . ....  | 28 |
| Figura 14: Absorção ressonante de um fóton com frequência $\omega$ e excitação térmica do estado com energia $E_2$ , dada a transição não-radiativa $E_1 \rightarrow E_2$ , com auxílio de fônons da rede com energia $\hbar\omega_1$ . ....  | 29 |
| Figura 15: Esquema para avalanche de fótons. (a) Mostra uma absorção do estado fundamental assistida por fônons do tipo GSA que leva o íon 1 do estado $ 1\rangle$ para o $ 3\rangle$ , seguida de uma interação não-radiativa do íon 1 com o íon 2, (b) como consequência, os dois íons são levados para o estado intermediário $ 2\rangle$ , onde realizam transições não-radiativas para o estado $ 1\rangle$ , uma vez no estado ( $ 1\rangle$ , (c) realizam uma absorção do estado excitado ressonante para popular o nível $ 3\rangle$ . ....  | 30 |
| Figura 16: Sistema de níveis de energia simplificados para representar o mecanismo de avalanche de fótons. As setas para cima representadas por $R_1$ e $R_2$ , descrevem absorção de fótons, sendo $R_1$ absorção do tipo Stokes, com criação de fônons na rede, representadas pelas setas curtas e onduladas e curtas para baixo, excitando os estados 2 e 3. $W_2$ e $W_3$ representam emissões de luz nas relaxações para os estados 1 e 2, respectivamente. A relaxação cruzada representada pela letra "s" e setas tracejadas para cima e para baixo, leva dois íons para o estado 2, podendo agora absorver fótons e realizar a transição ressonante $R_2$ para popular o estado 3. .... | 31 |

Figura 17: Solução das equações de taxa 5, 5.1 e 5.2. (a) Representando a solução para potência suficiente para desencadear a avalanche de fótons. A curva azul representa os íons no estado fundamental, a curva laranja no estado intermediário e a verde no estado mais excitado. A curva verde apresenta uma característica típica do processo de avalanche de fótons, que a partir de um determinado instante de tempo, as densidades crescem abruptamente, enquanto o estado fundamental perde íons também abruptamente. Já a curva laranja que recebe os 2 íons da relaxação cruzada, perde íons por absorção ressonante e popula o estado mais energético representado pela variável 3. (b) Representa a simulação quando os termos da relaxação cruzada são negligenciados nas equação 5, 5.1 e 5.2. ....33

Figura 18: Intensidade no estado estacionário das emissões da variável 3 em função das energias de entrada.....34

Figura 19: Extinção de concentração em nanopartículas de conversão ascendente. (a) Aumentar a concentração de dopagem de íons dopantes nas nanopartículas aumenta o número de sensibilizadores e emissores de fótons, encurta a distância do sensibilizador ao ativador e, portanto, aumenta o brilho da emissão, mas ultrapassar um limite de concentração poderia tornar o processo de transferência de energia em cascata menos eficaz, já que a extinção da concentração domina com altos níveis de dopantes. Em um sistema altamente dopado, é provável que a extinção da concentração seja induzida por: (b) migração de energia não radiativa para supressores de superfície e (c) perda de energia não radiativa por relaxamento cruzado. O termo  $h\nu$  representa a energia do fônon. ....35

Figura 20: (a) Configuração experimental na montagem vertical utilizada para realização dos experimentos dos resultados descritos. (b) Imagem microscópica para amostra de  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , (c) representação das interações não-radiativas das partículas de  $\text{Nd}^{3+}$  umas com as outras, (d) Fotografia do pó das partículas de  $\text{Nd}^{3+}$ , (e) fotografia com filtro para cortar o infravermelho das emissões das partículas de  $\text{Nd}^{3+}$  excitadas em  $\sim 1064$  nm com energia acima do threshold da avalanche de fótons. ....39

Figura 21: Reflectância difusiva à temperatura ambiente. Os níveis indicados são os estados finais das transições de absorção do estado fundamental dos íons  $\text{Nd}^{3+}$ . A seta para baixo indica o comprimento de onda de excitação utilizado nos experimentos de fotoluminescência.....42

Figura 22: Emissão em 1064 nm do tipo laser associada à transição  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4F_{11/2}$ , proveniente de uma excitação ressonante em 808 nm para popular o estado  $\{{}^4F_{5/2}, {}^4H_{9/2}\}$  e transições não-radiativas do estado  $\{{}^4F_{5/2}, {}^4H_{9/2}\}$  para o estado  ${}^4F_{3/2}$ . .....42

Figura 23: Espectro fotoluminescente do  $Nd^{3+}$  excitado a  $\sim 1064$  nm com intensidade próxima a  $200 \text{ kW/cm}^2$  e suas respectivas transições:  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  gerando luz em torno de 900 nm,  $\{{}^4F_{5/2}, {}^2H_{9/2}\} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  gerando luz em torno de 800 nm,  $\{{}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2}\} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  gerando luz em torno de 750 nm,  $\{{}^4G_{7/2}, {}^2G_{3/2}\} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  com emissão em torno de 660 nm,  $\{{}^4G_{7/2}, {}^2G_{3/2}\} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  com luz em torno de 600 nm e a transição  $\{{}^4G_{7/2}, {}^2G_{3/2}\} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  com emissão próxima a 532 nm. ....43

Figura 24: Absorção do estado fundamental (GSA) em íons de  $Nd^{3+}$  excitado em  $\sim 1064$  nm, representada pela transição  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ . ....44

Figura 25: Absorção do estado excitado (ESA) em íons de  $Nd^{3+}$  excitado em  $\sim 1064$  nm. Inicialmente, podemos observar possíveis excitações térmicas populando os estados  ${}^4I_{11/2}$ ,  ${}^4I_{13/2}$  e  ${}^4I_{15/2}$ . Com esses estados populados, podemos observar as excitações:  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{4/2}$ ,  ${}^4I_{13/2} \rightarrow \{{}^4F_{4/2}, {}^2H_{9/2}\}$  e  ${}^4I_{15/2} \rightarrow \{{}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2}\}$ . ....44

Figura 26: Níveis de energia simplificados do  $Nd^{3+}$ . GSA representa a absorção do estado fundamental pela transição  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ . ESA representa a absorção do estado excitado pelas possíveis transições:  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{4/2}$ ,  ${}^4I_{13/2} \rightarrow \{{}^4F_{4/2}, {}^2H_{9/2}\}$  e  ${}^4I_{15/2} \rightarrow \{{}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2}\}$ . CR indica uma relaxação cruzada entre íons no estado  ${}^4F_{3/2}$  e  ${}^4I_{9/2}$  cuja interação leva 2 íons para o nível  ${}^4I_{15/2}$ . ETU representa o mecanismo de conversão ascendente de energia por transferência de energia entre 2 íons no mesmo estado, também denominado de Auger energy transfer. Essa interação faz com que o íon doador, decaia não-radiativamente para um estado que corresponde a energia doada, e o íon que recebeu a energia não-radiativamente popule o estado superior correspondente a energia recebida. NRT representa as excitações térmicas em escada para os níveis superiores no material. O lado direito da figura são as emissões provenientes dos mecanismos de excitações ao lado esquerdo. As emissões em torno de 600 nm, 660 nm, 690 nm, 750 nm, 810 nm e 890 nm correspondem às transições:  $\{{}^4G_{7/2}, {}^2G_{3/2}\} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ,  $\{{}^4G_{7/2}, {}^2G_{3/2}\} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ,  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ,  $\{{}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2}\} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ,  $\{{}^4F_{5/2}, {}^2H_{9/2}\} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , e  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , respectivamente. ....48

Figura 27: Esquema representando a avalanche de fótons nos íons de  $Nd^{3+}$ . Inicialmente se tem uma possível excitação GSA ou ESA para popular o estado  ${}^4F_{3/2}$ , seguido de uma relaxação cruzada que leva 2 íons para o nível  ${}^4I_{15/2}$  seguida de

|  |    |
|--|----|
| transições não-radiativas para popular o nível $^4I_{11/2}$ . Uma vez no $^4I_{11/2}$ , a absorção do estado excitado (ESA) acontece, levando os íons para o nível $^4F_{3/2}$ .....   | 48 |
| Figura 28: Intensidades de saída em função das energias de entrada para uma amostra cristalina de $NdAl_3(BO_3)_4$ excitada em $\sim 1064$ nm. A indicação $I_{th}$ representa o threshold para o mecanismos de avalanche de fótons iniciar. Os gráficos abaixo do gráficos das intensidade normalizadas representam as derivadas das intensidades e o tempo de subida.....  | 50 |
| Figura 29: Evolução temporal dos espectros luminescentes para uma série de intensidades de excitação para amostra de $NdAl_3(BO_3)_4$ . Nos gráficos é possível observar as intensidades em função do tempo, e a curva da temperatura em vermelho, em função do tempo.....   | 53 |
| Figura 30: Os mapas de cores 2D representam a evolução espectral com o eixo de intensidade em escala logarítmica para facilitar a visualização das emissões menos intensas. As emissões em torno de 600 nm, 660 nm, 690 nm, 750 nm, 810 nm e 890 nm correspondem às transições: $\{^4G_{7/2}, ^2G_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{11/2}$ , $\{^4G_{7/2}, ^2G_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{13/2}$ , $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , $\{^4F_{7/2}, ^4S_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , $\{^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}\} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , respectivamente..... | 53 |
| Figura 31: Distribuição de tamanho das partículas na amostra cristalina de $NdAl_3(BO_3)_4$ .....  | 55 |
| Figura 32: Dependência simulada da intensidade de entrada-saída para as emissões em torno de 880 nm e 810 nm desconsiderando as relaxações cruzadas entre os íons $Nd^{3+}$ . (a) Para a temperatura das nanopartículas fixada em 22 °C. (b) Considerando que a temperatura das nanopartículas aumentou com a intensidade de excitação a uma razão de 140 K/( $7 \times 10^6$ unidade arb.). .....   | 57 |
| Figura 33: Dependência de intensidade de entrada-saída simulada. O mecanismo da avalanche de fótons é evidente pela mudança no comportamento à medida que a intensidade de excitação aumenta. ....   | 58 |
| Figura 34: Espectro de fotoluminescência das partículas de $NdAl_3(BO_3)_4$ sob excitação laser pulsada com potência média de 1,8 W.....   | 59 |
| Figura 35: Espectro infravermelho das partículas de $NdAl_3(BO_3)_4$ sob excitação semelhante a uma avalanche de fótons a 1064 nm. A transição eletrônica $Nd^{3+}$ correspondente a cada faixa de emissão está indicada na figura. ....   | 60 |
| Figura 36: Espectro de fotoluminescência das partículas de $NdAl_3(BO_3)_4$ para um poder de excitação de 1,8 W em diferentes temperaturas das partículas.....   | 61 |

Figura 37: Dependência da intensidade de fotoluminescência da intensidade de excitação para diferentes x nos pós de partículas submicrométricas de  $Nd_xY_{1.00-x}Al_3(BO_3)_4$ , com  $x = 0,05, 0,10$  e  $0,20$ , bem como da temperatura das partículas, que aumentou intrinsecamente devido às emissões por fônons dos íons  $Nd^{3+}$ . A parte inferior de cada figura representa as derivadas de cada linha de emissão e o intervalo de tempo necessário para se atingir o estado estacionário. ....62

Figura 38: Evolução temporal das emissões para diferentes potencias na amostra de  $Nd_{0.05}Y_{0.95}Al_3(BO_3)_4$ . O aumento da temperatura é devido ao relaxamento intrínseco não-radiativo com emissões de fônons nas vias de excitação do  $Nd^{3+}$  .....64

Figura 39: Evolução temporal das emissões para diferentes potências e amostra de  $Nd_{0.1}Y_{0.90}Al_3(BO_3)_4$ . O aumento da temperatura é devido ao relaxamento intrínseco não-radiativo com emissões de fônons nas vias de excitação do  $Nd^{3+}$  .....65

Figura 40: Os mapas de cores 2D representam a evolução espectral com o eixo de intensidade em escala logarítmica para facilitar a visualização das emissões menos intensas da amostra de  $Nd_{0.1}Y_{0.9}Al_3(BO_3)_4$ . As emissões em torno de 600 nm, 660 nm, 690 nm, 750 nm, 810 nm e 890 nm correspondem às transições:  $\{^4G_{7/2}, ^2G_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ,  $\{^4G_{7/2}, ^2G_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ,  $\{^4F_{7/2}, ^4S_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ,  $\{^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}\} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , e  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , respectivamente. ....65

Figura 41: Evolução temporal das emissões para diferentes potencias e amostra de  $Nd_{0.2}Y_{0.80}Al_3(BO_3)_4$ . O aumento da temperatura é devido ao relaxamento intrínseco não-radiativas.....67

Figura 42: Os mapas de cores 2D representam a evolução espectral com o eixo de intensidade em escala logarítmica para facilitar a visualização das emissões menos intensas da amostra de  $Nd_{0.2}Y_{0.8}Al_3(BO_3)_4$ . As emissões em torno de 600 nm, 660 nm, 690 nm, 750 nm, 810 nm e 890 nm correspondem às transições:  $\{^4G_{7/2}, ^2G_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ,  $\{^4G_{7/2}, ^2G_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ,  $\{^4F_{7/2}, ^4S_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ,  $\{^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}\} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , e  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , respectivamente. ....67

Figura 43: Dependência da intensidade de fotoluminescência com a intensidade de excitação para diferentes x nos pós  $Nd_xY_{1.00-x}Al_3(BO_3)_4$  ( $x = 0,40, 0,60$  e  $1,00$ ) bem como da temperatura das partículas, que aumentou intrinsecamente devido às emissões de fônons nos processos de relaxação dos íons  $Nd^{3+}$ . A parte inferior de cada figura representa as derivadas de cada linha de emissão e o tempo para se chegar ao estado estacionário. ....69

|   |    |
|---|----|
| Figura 44: Evolução temporal das emissões para diferentes potencias e amostra de $\text{Nd}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ .....  | 70 |
| Figura 45: Os mapas de cores 2D representam a evolução espectral com o eixo de intensidade em escala logarítmica para facilitar a visualização das emissões menos intensas da amostra de $\text{Nd}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ . As emissões em torno de 600 nm, 660 nm, 690 nm, 750 nm, 810 nm e 890 nm correspondem às transições: $\{^4\text{G}_{7/2}, ^2\text{G}_{3/2}\} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ , $\{^4\text{G}_{7/2}, ^2\text{G}_{3/2}\} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ , $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ , $\{^4\text{F}_{7/2}, ^4\text{S}_{3/2}\} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ , $\{^4\text{F}_{5/2}, ^2\text{H}_{9/2}\} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ , e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ , respectivamente. ....  | 70 |
| Figura 46: Evolução temporal das emissões para diferentes potencias e amostra de $\text{Nd}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ .....  | 72 |
| Figura 47: Os mapas de cores 2D representam a evolução espectral com o eixo de intensidade em escala logarítmica para facilitar a visualização das emissões menos intensas da amostra de $\text{Nd}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ . As emissões em torno de 600 nm, 660 nm, 690 nm, 750 nm, 810 nm e 890 nm correspondem às transições: $\{^4\text{G}_{7/2}, ^2\text{G}_{3/2}\} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ , $\{^4\text{G}_{7/2}, ^2\text{G}_{3/2}\} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ , $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ , $\{^4\text{F}_{7/2}, ^4\text{S}_{3/2}\} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ , $\{^4\text{F}_{5/2}, ^2\text{H}_{9/2}\} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ , e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ , respectivamente. ....  | 72 |
| Figura 48: Evolução temporal das emissões para diferentes potências e amostra de $\text{Nd}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ .....  | 73 |
| <i>Figura 49: Os mapas de cores 2D representam a evolução espectral com o eixo de intensidade em escala logarítmica para facilitar a visualização das emissões menos intensas da amostra de <math>\text{Nd}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4</math>. As emissões em torno de 600 nm, 660 nm, 690 nm, 750 nm, 810 nm e 890 nm correspondem às transições: <math>\{^4\text{G}_{7/2}, ^2\text{G}_{3/2}\} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}</math>, <math>\{^4\text{G}_{7/2}, ^2\text{G}_{3/2}\} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}</math>, <math>^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}</math>, <math>\{^4\text{F}_{7/2}, ^4\text{S}_{3/2}\} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}</math>, <math>\{^4\text{F}_{5/2}, ^2\text{H}_{9/2}\} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}</math>, e <math>^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}</math>, respectivamente. ....</i> | 74 |
| Figura 50: Comparação do threshold das amostras de $\text{Nd}_x\text{Y}_{1.00-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ para concentrações de 40% a 100% de $\text{Nd}^{3+}$ .....  | 74 |
| Figura 51: Os espectros de fotoluminescência e a temperatura das partículas $\text{Nd}_x\text{Y}_{1.00-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ ( $0,05 \leq x \leq 1,00$ ) são dados em função do tempo de exposição à excitação laser a 1064 nm. Os valores de x bem como as intensidades de excitação ( $I_{\text{exc}}$ ) são mostrados na figura. As bandas de emissão são observadas em 600 nm, 660 nm, 690 nm, 750 nm, 810 nm e 890 nm associados a transições eletrônicas do $\text{Nd}^{3+}$ . Luz azul em 480 nm, luz verde em 536 nm e emissões no infravermelho próximo ( $1200 \text{ nm} < \lambda < 2000 \text{ nm}$ ) também foram medidos na figura 35. A temperatura das partículas, que   |    |

|   |    |
|---|----|
| aumentou intrinsecamente devido à relação luz-calor conversão, é mostrado no eixo direito de cada figura. ....  | 75 |
| Figura 52: Gráfico acumulativo das intensidades para todas as concentrações para diferentes potencias de excitação. ....  | 77 |
| Figura 53: Intensidades dos comprimentos de onda de 660 nm,690 nm,750 nm,810 nm e 880 nm em função da temperatura, para as potencias de excitação de (a) $P_{exc} = 3.6 \text{ W}$ para $x = 0.20$ , (b) $P_{exc} = 2.23 \text{ W}$ para $x = 0.40$ , (c) $P_{exc} = 2.03 \text{ W}$ para $x = 0.60$ , (d) $P_{exc} = 1.54 \text{ W}$ para $x = 0.80$ e (e) $P_{exc} = 1.28 \text{ W}$ para $x = 1.00$ . .... | 77 |
| Figura 54: Sensibilidade térmica calcula entre as curva de 750 nm e 880 nm. (a) sensibilidade calculada para amostra de $\text{Nd}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ e (b) para amostra de $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ com 100% de $\text{Nd}^{3+}$ . ....  | 78 |

## TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1: Inclinação das curvas de intensidade para amostra $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ antes e depois do threshold. ....                         | 52 |
| Tabela 2: Inclinações das curvas antes e depois do threshold para todas as concentrações e emissões de 600 nm, 690 nm, 750 nm, 810 nm e 880 nm. .... | 76 |

## ABREVIATÖES

|                  |   |
|------------------|---|
| Laser            | <i>Light amplification stimulation by emission of radiacion</i> |
| Nd <sup>3+</sup> | Neodímio Trivalente   |
| GSA              | Seção de choque do estado fundamental                           |
| ESA              | Seção de choque do estado excitado                              |
| CR               | Relaxação cruzada   |
| ETU              | Conversão ascendente por transferência de energia               |
| NRT              | Transições não-radiativas                                       |
| AF               | Avalanche de fótons   |

## Sumário

|   |    |
|---|----|
| <b>1 APRESENTAÇÃO</b> .....   | 11 |
| <b>2 MECANISMOS DE CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA EM ÍONS TERRAS-RARAS</b> .....                                 | 13 |
| 2.1 íons terras-raras.....  | 13 |
| 2.1.1 Elétron-fônon.....  | 16 |
| 2.2 Mecanismos de absorção e emissão de luz.....  | 17 |
| 2.2.1 Absorção de luz.....  | 18 |
| 2.2.2 Emissão espontânea.....   | 18 |
| 2.2.4 Equações de taxa para absorção e emissão de luz.....  | 20 |
| 2.3 Excitações não-ressonantes.....   | 22 |
| 2.3.1 Excitação Anti-Stokes.....  | 22 |
| 2.3.2 Excitação Stokes.....   | 23 |
| 2.4 Mecanismos de conversão ascendente de energia.....  | 24 |
| 2.4.1 Absorção de 2 e 3 fótons.....   | 25 |
| 2.4.2 Absorção do estado excitado.....  | 26 |
| 2.4.3 Transferência de energia entre dois íons no mesmo estado.....   | 26 |
| 2.4.4 Relaxação cruzada.....  | 27 |
| 2.4.5 Transições não-radiativas.....  | 28 |
| 2.4.6 Avalanche de fótons.....  | 29 |
| 2.4.7 <i>Concentration quenching</i> .....  | 34 |
| <b>3 EXCITAÇÃO NÃO-RESSONANTE DOS ÍONS ND<sup>3+</sup> EM 1064 NM VIA AVALANCHE DE FÓTONS</b> .....               | 38 |
| 3.1 Configuração experimental.....  | 39 |
| 3.1.2 Síntese dos materiais.....  | 40 |
| 3.2 Resultados experimentais.....   | 41 |
| 3.3 Caracterização da avalanche de fótons.....  | 49 |
| 3.3.1 Absorção GSA e ESA.....   | 49 |
| 3.3.2 Limiar de potência.....   | 50 |
| 3.3.3 Tempo de subida.....  | 54 |
| 3.4 Modelo de equações de taxa para descrever o processo de avalanche de fótons em íons de Nd <sup>3+</sup> ..... | 56 |
| 3.5 Contribuição da absorção de 2 fótons.....   | 58 |
| 3.6 Relação da luminescência com a temperatura.....   | 59 |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 3.7      | Emissão de luz azul .....  | 60        |
| 3.8      | Considerações do capítulo.....   | 61        |
| <b>4</b> | <b>INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS DE ND<sup>3+</sup> NO MECANISMO DE AVALANCHE DE FÓTONS .....</b> | <b>62</b> |
| 4.1      | <i>Energy looping</i> .....  | 62        |
|          | <b>CONCLUSÕES .....</b>  | <b>80</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS.....</b>  | <b>81</b> |
|          | <b>APÊNDICE A – PUBLICAÇÕES .....</b>  | <b>85</b> |
|          | <b>APÊNDICE B – CÓDIGOS EM PYTHON .....</b>  | <b>88</b> |

## 1 APRESENTAÇÃO

Os Terra-raras têm sido objeto de estudo em diversos campos devido à sua ampla faixa de energia e propriedades ópticas resultantes de suas configurações eletrônicas. Essas configurações, que blindam eletrostaticamente a camada  $4f$  através das camadas  $5s^2$  e  $6p^6$  totalmente preenchidas, tornam esses elementos pouco suscetíveis a campos externos provenientes das matrizes que os hospedam. Os terras-raras exibem um fenômeno crucial nos íons (átomo eletrizado), conhecido como a contração dos lantanídeos, uma consequência da camada  $4f$  parcialmente preenchida. Apesar da expectativa de aumento do raio atômico com o número atômico ( $Z$ ), observa-se o efeito oposto, exceto para o itérbio; todos os outros elementos diminuem o raio com o aumento do número atômico. Essas características singulares resultam em íons terras-raras apresentando diversos efeitos, não-paramétricos, que continuam sendo objeto de estudo até os dias de hoje.

Nesta dissertação, forneceremos uma visão abrangente dos processos não-lineares e não-paramétricos em íons terras-raras, destacando seus efeitos em cristais dopados com íons de neodímio trivalente.

O Capítulo 2 aborda, de maneira geral, os efeitos que serão discutidos nos capítulos subsequentes, incluindo processos de transições eletrônicas como absorção, emissão espontânea e emissão estimulada, bem como processos não-lineares, como Excitações-Stokes e Anti-Stokes. Esses mecanismos explicam transições que partem de uma excitação não-ressonante. Na seção 2.4, uma revisão explora os mecanismos de absorção de dois e três fótons, absorção do estado excitado e transferência de energia entre íons idênticos partindo do mesmo estado energético, incluindo a relaxação cruzada. Esses fenômenos são fundamentais para compreender o principal mecanismo de excitação estudado nesta dissertação, a avalanche de fótons, caracterizada pelas altas não-linearidades nas emissões.

O Capítulo 3 detalha a abordagem experimental da pesquisa, desde a excitação não-ressonante em íons de neodímio até os resultados obtidos, incluindo a caracterização dos mecanismos de excitação observados a partir da excitação em 1064 nm. A seção 3.3 concentra-se exclusivamente em caracterizar o fenômeno e suas determinadas características, enquanto na seção 3.4 é desenvolvido um modelo

heurístico, implementado em Python, para validar os dados experimentais relacionados ao processo. As demais seções abordam outros processos observados que complementam a fenomenologia geral.

Os experimentos conduzidos no Capítulo 4 representam um avanço, mantendo as configurações experimentais constantes, com exceção da amostra, onde a concentração dos íons de neodímio na matriz hospedeira foi variada. Observou-se uma mudança no regime dos mecanismos de excitação, passando de uma avalanche de fótons para um mecanismo de *looping* de energia em baixas concentrações. Os estudos realizados destacam o potencial dos terra-raras e a razão pela qual continuam a ser objeto de pesquisa. Os resultados obtidos mostram-se promissores para diversas aplicações, aproveitando as altas não-linearidades para o desenvolvimento de imagens superresolvidas. Além disso, há a perspectiva de aplicação em nanotermometria, explorando a sensibilidade térmica desses elementos para o desenvolvimento de nanotermômetros.

## 2 MECANISMOS DE CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA EM ÍONS TERRAS-RARAS

### 2.1 íons terras-raras

Ao longo dos anos muitos trabalhos foram desenvolvidos estudando diferentes tipos de interação da luz com a matéria. Na grande maioria dos trabalhos, são usados tipos de radiações específicas bem como materiais específicos. Devidos suas propriedades específicas, o laser é uma das principais fontes de radiação usada em pesquisas científicas. Devido à rica distribuição de níveis de energia, os quais podem ser excitados opticamente, termicamente e eletricamente. Os íons terras-raras no estado trivalente vêm sendo estudados de forma intensa há pelo menos 60 anos [1–4].

O laser, é um acrônimo do inglês que em tradução direta significa *amplificação de luz por emissão estimulada de radiação*. Como características têm-se, alta intensidade, coerência e comprimento de onda bem definido. Em muitos lasers, íons terras-raras trivalentes ( $\text{Tr}^{3+}$ ) são usados como meio de ganho. Um laser bastante conhecido é o Nd:YAG no qual os íons de neodímio trivalentes ( $\text{Nd}^{3+}$ ) estão incorporados à matriz cristalina  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Sob excitação em diferentes comprimentos de onda, por exemplo, 808 nm, 660 nm e 532 nm, tem-se várias transições não-radiativas no material até a população do nível metaestável  $^4\text{F}_{3/2}$  de onde se tem a emissão laser em 1064 nm [5] associada à transição eletrônica  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  [6]. Temos também os laser aleatórios, que tem suas características discutidas por Gomes e colaboradores [7].

É importante mencionar que os  $\text{Tr}^{3+}$  têm esse nome devido à dificuldade de retirar esses compostos de seus agregados na hora da sua extração [8–10]. Os  $\text{Tr}^{3+}$  são amplamente conhecidos por suas propriedades ópticas e seus ricos níveis de energia [11]. Essas propriedades ópticas são diversas, desde conversão ascendente e descendente de energia [12,13], e produção de meios de ganho para diferentes tipos de laser. Uma característica associada à configuração eletrônica faz desses íons muito interessantes para a óptica e fotônica [14]: os elétrons mais ativos não são os mais distantes dos núcleos atômicos. Isso cria uma blindagem eletrostática parcial dos elétrons opticamente ao campo cristalino ao redor do íon pelas camadas  $5d^16s^2$  que

são preenchidas totalmente. Tem-se assim, uma superfície que se assimila a uma casca esférica condutora de eletricidade. Pela lei de Gauss, sabemos que o campo elétrico interno a uma superfície condutora ideal é nulo. Como o número de elétrons nas camadas  $5s^2$  e  $5p^6$  é limitado, a blindagem dos elétrons opticamente ativos é parcial. A configuração eletrônica dos  $\text{Tr}^{3+}$  podem ser representadas pela configuração  $4f^n 5d^1 6s^2$ , do gás nobre Xenônio (Xe). Essa configuração das camadas  $5d^1 6s^2$  são totalmente preenchidas, como dito antes, gerando essa blindagem parcial do tipo eletrostática da camada  $4f$ . Como os elétrons da camada  $4f$  estão mais próximos do núcleo atômico, isso gera uma interação mais forte entre esses elétrons e a luz incidente num dado material. Com consequências, têm-se que as posições dos níveis de energia não mudam muito de um meio hospedeiro para outro. Essa é uma das razões para que os  $\text{Tr}^{3+}$  são amplamente utilizados para pesquisas e desenvolvimento de tecnologias fotônicas.

Sabemos do eletromagnetismo que as interações elétricas do tipo Coulomb existem quando estudamos interações entre dois corpos elétricos, como é o caso de um átomo com prótons e elétrons. Em elementos da família dos terras-raras, as interações são elétricas do tipo Coulomb e interações quântica, como Spin-Órbita, sendo essas interações responsáveis por quebrar a degenerescência da camada  $4f$ . Com essas considerações, podemos calcular os níveis de energia do íon, dado um hamiltoniano dessas interações.

$$H_F = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Z^* e^2}{r_i} + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \vec{s}_i \vec{l}_i . \quad (1)$$

Com  $N = 1, 2, 3, \dots, 14$ , sendo  $N$  o número de elétrons na camada  $4f$ ,  $Z^*$  é a carga blindada do núcleo,  $\vec{s}_i$  é o momento angular do spin  $i$ ,  $\vec{l}_i$  é o momento angular orbital do  $i$ -ésimo elétron e  $\zeta(r_i)$  é a função do acoplamento Spin-Órbita, que é dado pela equação 1.1:

$$\zeta(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{dU(r_i)}{dr_i}, \quad (1.1)$$

onde  $U(r_i)$  é o potencial associado ao elétron  $i$ . O primeiro termo da equação (1) é a energia cinética dos elétrons  $4f$  e o segundo representa suas interações Coulombianas com o núcleo, e eles não removem a degenerescência do sistema. Os dois últimos termos da equação (1) representam as interações Coulombianas mútuas e Spin-Órbita, respectivamente. Elas são responsáveis pela estrutura de níveis de energia dos íons terras-raras e são tratados como perturbações.

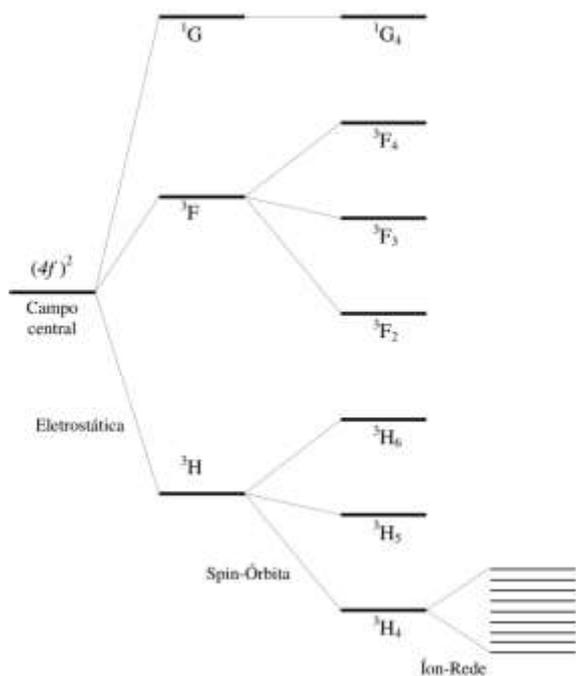
Podemos considerar então as interações do tipo Coulomb e Spin-Órbita, que são responsáveis por quebrar a degenerescência do estado  $4f$ , e escrever um hamiltoniano dado pela equação 2:

$$H = H_c + H_{so}. \quad (2)$$

Não está no escopo desse texto usar procedimentos da álgebra linear e mecânica quântica para calcular autovalores e autovetores, mas é importante sabermos de onde vêm as nomenclaturas e representações dos níveis de energia dos íons estudados nesse texto.

Uma solução possível para os estados são combinações lineares das autofunções de Russel-Saunders [15]. As interações do tipo elétron-elétron quebram a degenerescência angular, enquanto as interações do tipo Spin-Órbita, quebram a degenerescência do momento angular total. Na figura 1, vemos as possíveis quebras de degenerescência dadas as perturbações do tipo elétron-elétron e Spin-Órbita.

Figura 1: Diagrama ilustrando a hierarquia de divisão de níveis de energia resultante das várias interações com potências que quebram suas degenerescência.



Fonte: Retirada de [16].

Na maioria dos casos, os  $\text{Tr}^{3+}$  são dopados em uma determinada matriz hospedeira, e até então, discutimos as interações em íons inseridos em matrizes. A diferença para quebra de degenerescência em um íon dopado em uma matriz vem por meios das interações elétron-fônon e interações por potenciais Coulombianos, visto que na matéria existe uma distribuição de carga elétrica. Essas interações têm as mesmas características de quebra de degenerescência que já discutimos, mas as interações do tipo elétron-fônon são diferentes, embora, também produzam quebra de degenerescência.

### 2.1.1 Elétron-fônon

As interações elétron-fônon se dão pelas vibrações da rede e estão relacionadas com as transições não-radiativas entre níveis de energia, influenciando no tempo de vida de um determinado nível de energia, visto que esse nível pode perder íons para estados próximos em tempo diferentes do tempo de emissão espontânea. Para esse tipo de transferência de energia, quanto mais fônons ou energia de fônons o material tiver, mais fácil as transições não-radiativas acontecem.

A energia de fônons do material pode ser calculada por espalhamento inelástico da luz, por técnicas de espectroscopia Raman [17–19]

A probabilidade de transição de íons entre níveis de maneira não-radiativas, podem ser calculadas pela teoria de multiquanta [20], cuja probabilidade de transição é dada por:

$$w_{nT}^{NR} = w_{n0}^{NR} \left[ 1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right]^{-n}, \quad (3)$$

onde  $n$  é o número de fônons emitidos simultaneamente,  $T$  é a temperatura absoluta,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $\hbar\omega$  é a energia do fônons e  $w_{n0}^{NR}$  é a probabilidade de emissão espontânea de  $n$  fônons em  $T = 0$  K. Logo, o principal fator para ocorrer uma transição não-radiativa no material é a proximidade entre os estados. Conseqüentemente, quanto maior a separação entre esses estados, maior será a probabilidade de emissão radiativa no material, ou seja, emissão de luz.

A transição inversa, de decaimento não-radiativo também pode ocorrer, onde íons num dado nível são promovidos para um nível mais energético com a aniquilação de fônons da rede com probabilidade

$$\Lambda(T) = C_{ij}^{ep} \left[ e^{\frac{E_{fônons}}{k_B T}} - 1 \right]^{-n}, \quad (3.1)$$

onde  $C_{ij}^{ep}$  é uma constante do acoplamento elétron-fonôn e  $E_{fônons}$  a energia do fônons.

Em resumo, mostramos os principais aspectos dos íons terras-raras e suas ricas distribuições de energia que proporcionam emissão de luz em todo o espectro visível e invisível aos nossos olhos, abrindo um universo de possibilidades para estudos em diferentes áreas de ciência e tecnologia [17].

## 2.2 Mecanismos de absorção e emissão de luz

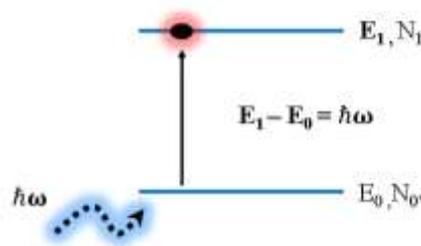
Fenômenos de absorção e emissão de luz são observados no dia a dia de qualquer pessoa. Desde simples observações de cores emitidas por objetos, ou fenômenos mais complexos, como a absorção de luz pelas placas de sinalizações e suas respectivas emissões para melhor visualização no escuro. Graças a mecânica

clássica, eletromagnetismo clássico e mecânica quântica, esses fenômenos podem ser descritos tanto física como matematicamente de maneira que abrangem um número muito grande de fenômenos possíveis. Por exemplo, considerando uma abordagem clássica, podemos descrever a interação da luz com um conjunto de dipolos elétricos que constitui o material. Nessa abordagem é possível descrever efeitos ópticos lineares (absorção e refração) e não-lineares (geração de segundo-harmônico, soma de frequência, absorção multi-fotônica) [21–24].

### 2.2.1 Absorção de luz

Podemos representar uma interação ou absorção, chamada ressonante, quando a energia do fóton incidente em um determinado átomo é suficiente para levar o átomo, ou mais específico, um elétron do seu estado fundamental para um determinado estado, sendo a diferença entre a energia desse estado excitado e do estado fundamental igual a energia do fóton incidente, como mostra a figura 2.

Figura 2: Absorção ressonante partindo do estado fundamental com energia  $E_0$  e densidade de íons  $N_0$ , de um fóton com energia  $\hbar\omega$  populando o nível com energia  $E_1$  com densidade de íons  $N_1$ .



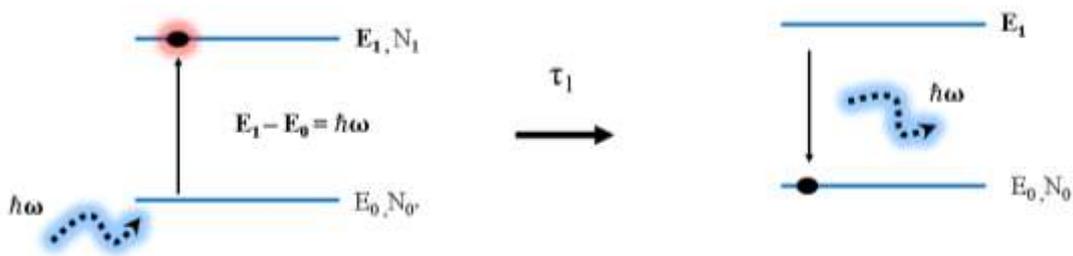
Fonte: Retirada de [25]

Na figura 2, a energia do estado fundamental (0) é  $E_0$  e a energia do estado excitado (1) é representada por  $E_1$ ;  $N_0$  representa a população do estado 0 e  $N_1$  a população do estado 1. Os fótons podem ser fornecidos por uma lâmpada ou laser, por exemplo. Esse sistema está interagindo com fótons com energia  $\hbar\omega$ , que coincide com a diferença de energia entre os estados 1 e 0. Logo, essa transição é dita ressonante.

### 2.2.2 Emissão espontânea

Uma vez excitado, naturalmente esse átomo vai retornar a seu estado fundamental de energia, possivelmente com a liberação de um fóton idêntico ao absorvido anteriormente. Esse retorno ao estado fundamental leva um determinado tempo médio  $T_1$  para acontecer, como está representado na figura 3. Vale destacar que o processo de relaxação de um único átomo ou íon é estocástico, o que significa dizer que é aleatório e o instante de tempo no qual ocorre a relaxação pode mudar de um átomo ou íon para outro preparado sob as mesmas condições experimentais. Entretanto, quando se considera um conjunto muito grande de átomos ou íons excitados sob as mesmas condições experimentais (*ensemble*), pode se determinar um tempo médio de relaxação  $T_1$ , sendo esse o parâmetro importante quando tratamos de espectroscopia de materiais dopados com  $\text{Tr}^{3+}$ .

Figura 3: Absorção ressonante partindo do estado fundamental com energia  $E_0$  e densidade de íons  $N_0$ , de um fóton com energia  $\hbar\omega$  populando o nível com energia  $E_1$  e densidade de íons  $N_1$ , e após um intervalo de tempo um fóton com mesma energia é emitido fazendo com que o átomo volte a seu estado fundamental.

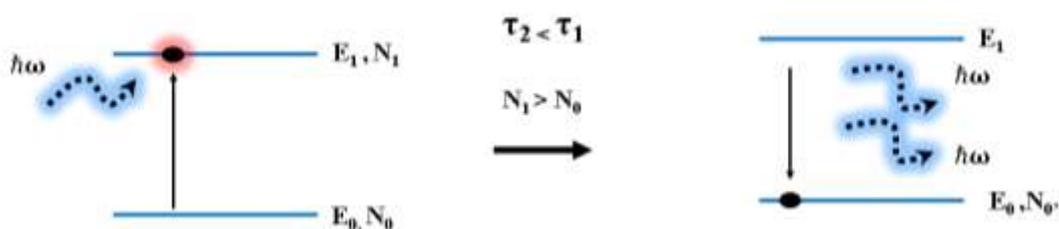


Fonte: Retirada de [25]

### 2.2.3 Emissão estimulada de radiação

Um átomo ou íon excitado pode interagir com outro fóton, de modo tal que essa interação vai proporcionar o retorno a um estado de menor energia, com a liberação de um fóton idêntico ao que estimulou a transição. Considerando um *ensemble* de átomos ou íons, em geral, o intervalo de tempo médio tempo  $T_2$  para que ocorra essa relaxação estimulada é mais curto que o tempo médio da emissão espontânea. Esse fenômeno é conhecido por emissão estimulada de radiação e foi proposto por Einstein sendo uma das bases para geração de luz amplificada [26–28], e representada pela figura 4.

Figura 4: Emissão estimulada de um fóton que foi absorvido anteriormente. Essa emissão ocorre em um tempo  $\tau_2$  mais rápido que  $\tau_1$ , e gera 2 fótons idênticos e em fase.



Fonte: Retirada de [25]

Naturalmente, existem tipos de interações da luz com a matéria que vão gerar ondas ou partículas em frequências diferentes da frequência de incidência. Podemos ter noção dos tipos de equações que estamos descrevendo para luz, podendo se comportar como onda ou partícula. Como vemos nas equações que descrevem campos elétricos ou energia de fótons, ambas equações são função da frequência angular. Logo, podemos nos preocupar apenas nas frequências de saídas. Uma alternativa é falar dos comprimentos de onda, os quais estão diretamente relacionados com as frequências.

#### 2.2.4 Equações de taxa para absorção e emissão de luz

Os processos de absorção e emissão de luz por um único átomo são regidos pela mecânica quântica e são probabilísticos, ou seja, não é possível afirmar em qual momento irão ocorrer. Porém, em se tratando de um número muito grande de átomos, da ordem de  $10^{23}/\text{cm}^3$ , podemos tomar vantagem da teoria de campo médio da mecânica estatística e escrever equações de taxas que descrevem a dinâmica de absorção e emissão de luz para esses sistemas de 2 níveis. Nos tópicos 2.4.6 e 3.4, mostraremos como pode ser feito para sistema de mais níveis, e como a modelagem de equações de taxas podem ser diabólicas e tediosas para sistemas de  $n$  níveis e diversos mecanismos de troca de energia.

Para começar, iremos usar um tipo de fonte de luz em um amplo espectro de frequências, conhecido como espectro de radiação de corpo negro, cuja densidade de energia num dado comprimento de onda  $\lambda$  e temperatura  $T$  é dada por:

$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}. \quad (4)$$

Podemos considerar que o nível de energia 0 perde população para o nível 1 com uma taxa de variação dada por uma densidade de energia, e uma constante. Conseqüentemente, o nível  $E_1$  ganhará população, mudando o sinal da interação.

$$w_{1-2} = \rho B_{12} n_1, \quad (4.1)$$

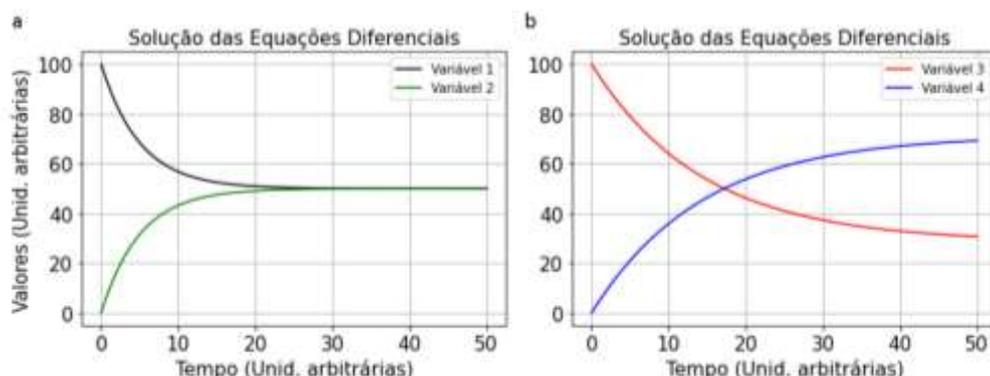
$$w_{2-1} = \rho B_{21} n_2, \quad (4.2)$$

$$w_{3-4} = \rho B_{34} n_3, \quad (4.3)$$

$$w_{4-3} = \rho B_{43} n_4. \quad (4.4)$$

Nesse sistema de equações,  $W_{i-j}$  são as taxas de transições (número de transições por unidade de tempo) para o outro estado, e podem ou não ser iguais, dependendo das características dos níveis, porque existem níveis de energia com tempos de vida médio diferentes.  $B_{ij}$  são constantes que caracterizam o meio. Caso as taxas  $W_{1-2}$  e  $W_{2-1}$  fossem iguais (fig. 5a,) no estado estacionário, as densidades de íons nos estados 1 e 2 seriam iguais. Caso contrário, como nas equações 4.3 e 4.4, as densidades de íons podem ser diferentes. Nessas equações,  $n_i$  são as densidades de íons em cada estado. Se resolvermos essa dinâmica de íons, considerando que  $W_{3-4}$  e  $W_{4-3}$  não interagem com os outros dois estados teremos as dinâmicas representadas na figura 5.

Figura 5: Dinâmica na mudança de densidade de íons nos estados 1,2,3 e 4, representados pelas variáveis 1,2,3 e 4. (a) representa a dinâmica temporal para estados com taxas de transições iguais e (b) para taxas de transições diferentes.



Fonte: Autor, 2024.

Para a figura 5a foi considerado que o estado 1 representado pela variável 1 perde íons com uma taxa igual ao estado 0, e na figura 5b, as taxas foram consideradas diferentes. Note que, no estado estacionário da figura 5a e 5b, as densidades de íons são iguais as iniciais (100), mostrando a conservação da quantidade de íons no sistema.

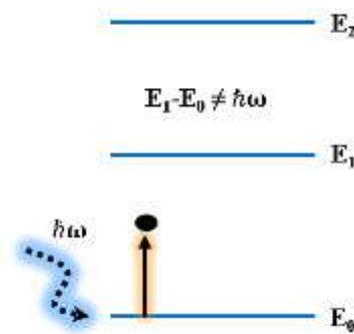
É fácil de se imaginar como podemos escrever sistemas mais complexos e dinâmicos, mas deixaremos para capítulos mais à frente.

### 2.3 Excitações não-ressonantes

Os fenômenos que vamos estudar nesse tópico são conhecidos como mecanismos de excitação Stokes e Anti-Stokes. Esses fenômenos descrevem excitações cujas energias não coincidem com nenhum nível de energia real do sistema, mas o sistema ainda assim, pode absorver essas energias.

Como temos ciência da mecânica quântica, mesmo no estado eletrônico mais fundamental do material, ainda existem vibrações no sistema, e graças as essas vibrações, os materiais ou conjunto de átomos conseguem absorver determinadas energias não-ressonante com transições partindo do estado fundamental, conforme representado na figura 6, onde a energia fornecida ao meio não é suficiente para promover um elétron a um estado mais energético.

Figura 6: Sistema excitado fora da ressonante, conseqüentemente, não realiza absorção do fóton incidente com energia  $\hbar\omega$ .

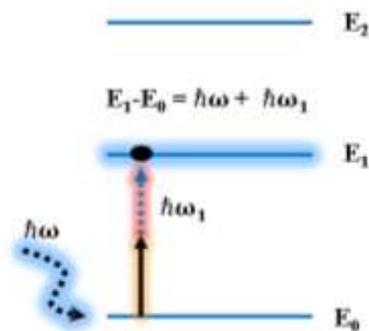


Fonte: Retirada de [25].

#### 2.3.1 Excitação Anti-Stokes

Graças às vibrações dos átomos, em sua determinada rede ou matriz hospedeira, ele consegue absorver a energia incidente criando ou aniquilando fônons do sistema. Na literatura, os fônons são a quantização dos modos vibracionais da matéria, e podemos associá-los à temperatura do sistema. Se a energia fornecida for menor que a energia necessária para uma dada transição, o sistema pode ceder parte da sua energia de fônons para completar a transição. Como representado na figura 7, a seta em azul tracejado e vermelho representa a aniquilação de fônons para completar uma transição com calor sendo tirado do sistema para completar a transição. De fato, esse tipo de transição pode ser explorada como refrigeradores ópticos, onde é possível refrigerar um sistema com a incidência de luz [29,30].

Figura 7: Excitação não-ressonante do tipo Anti-Stokes assistida por fônons. O fóton incidente com energia  $\hbar\omega$  é absorvido pelo sistema com auxílio de fônons com energia  $\hbar\omega_1$  da própria rede cristalina. Como existe aniquilação de fônons, esse tipo de excitação pode ser usado como resfriamento.



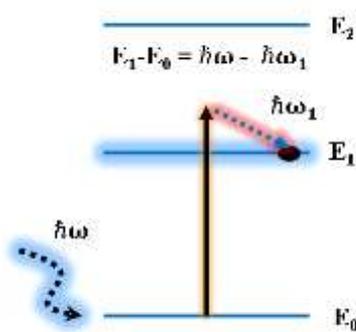
Fonte: Retirada de [25].

### 2.3.2 Excitação Stokes

Se a energia fornecida for maior que a necessária para uma dada transição, essa excitação é dita Stokes. A energia excedente é convertida em fônons com a excitação dos modos vibracionais do material. Como consequência, tem-se um aumento da temperatura do material.

Em resumo, as excitações Stokes e Anti-Stokes podem aumentar ou diminuir a temperatura do material em questão, respectivamente. Na figura 8, a seta tracejada em azul e vermelho, representa calor sendo gerado no sistema.

Figura 8: Excitação não-ressonante do tipo Stokes assistida por fônons. A energia do fóton incidente  $\hbar\omega$  é absorvida pelo sistema que transforma a energia excedente em fônons com energia  $\hbar\omega_1$ . Como existe criação de fônons, esse tipo de excitação pode ser usado como um aquecedor.



Fonte: Retirada de [25].

Mais à frente nesse estudo, iremos mostrar alguns processos que são conhecidos como conversão ascendente de energia, o qual tem como característica a emissão de luz em frequências maiores que as frequências de excitação.

## 2.4 Mecanismos de conversão de energia

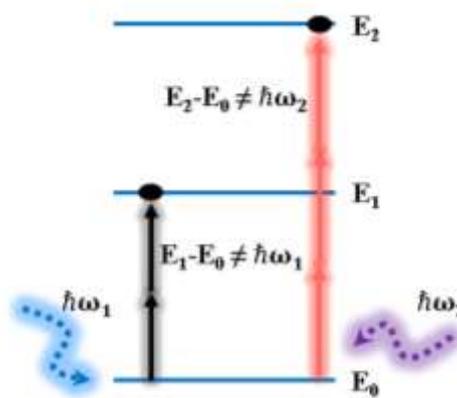
Ao longo dos anos, milhares de trabalhos científicos são produzidos com foco em estudar tipos de transferência de energia entre íons idênticos ou diferentes [31–34]. É bastante nítido o esforço da comunidade científica para produções de artigos relevantes na área. Uma das motivações para esses estudos de transferência de energia é promover mecanismos de conversão ascendente ou descendente de energia em diferentes materiais, visando a geração de luz em altas frequências ou baixas frequências para diferentes aplicações. O objetivo desse texto introdutório é mostrar os processos que estão relacionadas com o fenômeno de avalanche de fótons, para quando chegar na parte de resultados o fenômeno ficar mais claro para o leitor.

Os fenômenos de conversão ascendente de energia têm características de, dada uma interação com um determinado material, emitir luz com um comprimento de onda menor que o comprimento de onda de excitação ou energia de fóton emitido maior que a do fóton incidente [35].

### 2.4.1 Absorção de 2 e 3 fótons

Um efeito simples de se observar em íons de  $Tm^{3+}$ , com o material sendo excitado com uma alta densidade de fótons, como por exemplo, utilizando um laser, é possível observar absorção simultânea de 2 ou 3 fótons, como mostra na figura 9.

Figura 9: Absorção simultânea de 2 fótons com frequência  $\omega_1$  para popular a estado com energia  $E_1$ , e absorção simultânea de 3 fótons com frequência  $\omega_2$  para popular o estado com energia  $E_2$ . As excitações não-ressonante  $E_0 \rightarrow E_1$  e  $E_0 \rightarrow E_2$  não são possíveis absorvendo 1 fóton com frequência  $\omega_1$  e  $\omega_2$  respectivamente, fazendo com que o sistema absorva 2 e 3 fótons para realizar as transições.



Fonte: Autor, 2024.

A principal diferença entre o material absorver 2 ou 3 fótons, vai depender da excitação. A distribuição dos níveis de energia pode satisfazer a absorção de 3 fótons para uma frequência de excitação  $\omega_1$  ou absorção de 2 fótons para uma frequência  $\omega_2$ . Os fótons que o sistema irá emitir têm comprimento de onda 3 ou 2 vezes menor, como é de se imaginar.

Excitando um determinado material dopado com íons de  $Tm^{3+}$  em 1064 nm, à princípio, o material seria transparente a esse tipo de excitação. Entretanto é possível observar um azul intenso sendo emitido. Como podemos ver na figura 10, uma fibra ótica dopada com íons de  $Tm^{3+}$  excitada em 1064 nm, é capaz de emitir luz azul, devido a absorção do estado excitado envolvendo 3 fótons e transições não-radiativas [36,37].

Esse mecanismo de excitação não se limita a 3 fótons. Logo, podemos observar materiais absorvendo multi-fótons [38].

Figura 10: Fotografia da emissão azul em uma fibra ótica dopada com íons de  $Tm^{3+}$  proveniente de uma absorção do estado excitado de 3 fótons com participação de fônons de rede por transições térmicas.



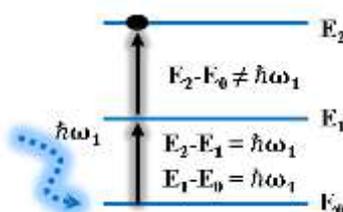
Fonte: Autor, 2024.

Esse processo de absorção do estado excitado de 3 fótons envolve níveis reais de energia, sendo chamados de processo não-paramétricos [39], e gera conversão ascendente de frequência, caracterizado pelo comprimento de onda de saída ser menor que o de entrada.

#### 2.4.2 Absorção do estado excitado

Podemos ter também absorção do estado excitado [36], onde a energia de entrada é ressonante com uma transição do estado 0 para o 1, mas não do 0 para o 2, como mostra a figura 11. Mas, uma vez que o nível 1 esteja populado, se a luz incidente for ressonante com a transição do estado 1 para o 2, fótons de excitação podem ser absorvidos para promover o íon para o estado 2. Como a absorção dos fótons se deu em um nível excitado (1), essa transição é chamada absorção de estado excitado ressonante [40].

Figura 11: Absorção sequencial de 2 fótons com frequência  $\omega_1$  para popular o estado com energia  $E_2$  que não pode ser populado com um único fóton com frequência  $\omega_1$ .

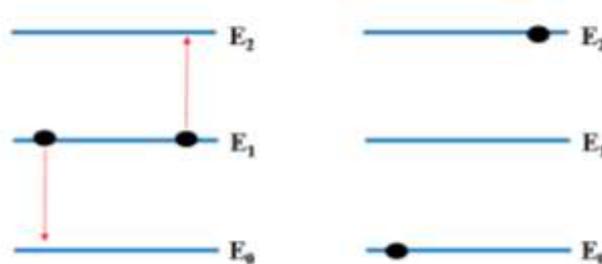


Fonte: Autor, 2024

#### 2.4.3 Transferência de energia entre dois íons no mesmo estado

O processo de transferência de energia entre dois íons é bastante conhecido da literatura [20,31–33]. Podemos ter a situação onde dois íons no mesmo estado trocam energia entre si, com um íon cedendo, de maneira não-radiativa, energia para o outro. O íon que recebeu energia vai para um estado cuja energia seja equivalente a energia que ele já tinha mais a energia cedida pelo outro íon. Já o íon que doou energia, irá para um estado de menor energia, compatível com a energia cedida, como visto na figura 12. Esse processo é também chamado de *Auger Energy Transfer Upconversion* [41–43] e é facilmente observado em íons  $\text{Nd}^{3+}$  no estado  $^4\text{F}_{3/2}$  [44].

Figura 12: Interação não-radiativa entre 2 átomos no mesmo nível de energia. Essa interação é uma transferência de energia do tipo *Auger Energy transfer*, e tem como consequência possíveis conversões ascendente de energia, com a transição  $E_2 \rightarrow E_0$ .



Fonte: Autor, 2024.

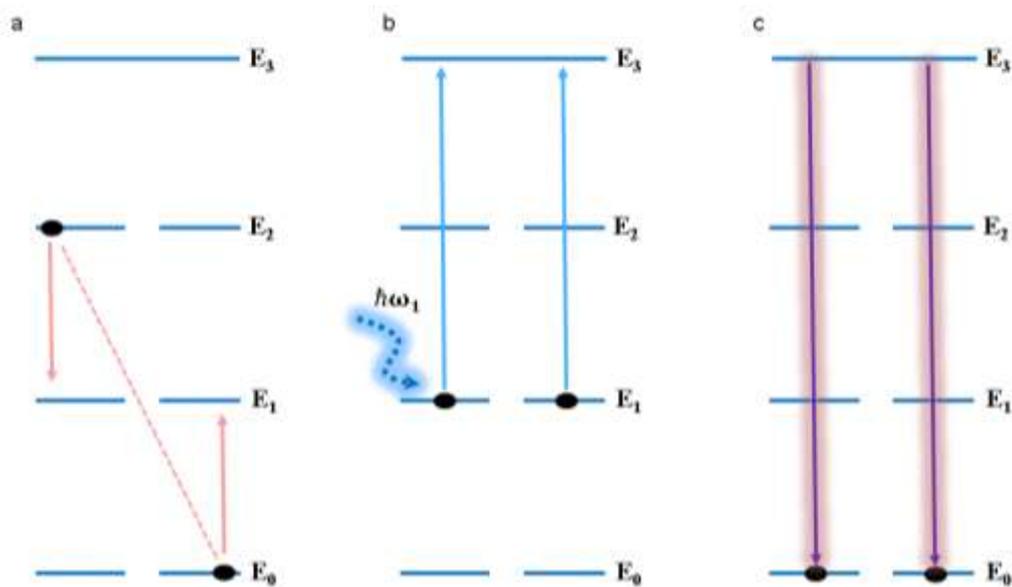
Atualmente essas transições por transferência de energia são bastante conhecidas na literatura, tanto experimentalmente, quanto teoricamente. A teoria de Förster-Dexter [45] descreve as probabilidades de transições por transferência de energia, e descrevem com bastante rigor a dependência com a distâncias entre os íons para acontecer a interação de troca de energia. Essas interações são do tipo dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo. Para interações de troca, a taxa de transferência de energia depende da distância e pode ser descrita como a expressão  $\exp(-2R/L)$ , onde  $L$  é um raio de Bohr médio efetivo para os estados excitado e não-excitado.

#### 2.4.4 Relaxação cruzada

Na relaxação cruzada (Fig. 13), temos um caso parecido com o da transferência de energia, a diferença está nos estados que os íons se encontram e nos estados subsequentes. Considere um íon no estado com energia  $E_3$ , como mostra a figura 13, e outro íon no estado fundamental com energia  $E_0$ . A relaxação cruzada poderá ocasionar uma interação entre esses 2 íons, de modo tal que essa interação vai levar

os dois íons para um estado intermediário com energia  $E_1$ , correspondente as energias em questão. Essa interação não ocorre liberação ou absorção de energia, somente interações elétricas entre íons. Ou seja, não ocorre liberação de luz no meio. Uma vez no estado intermediário, os íons podem absorver energia de uma determinada fonte de luz, e ir para estados que não eram acessíveis via absorção de um fóton.

Figura 13: Relaxação cruzada entre 2 átomos. (a) Representa uma interação não-radiativa entre 2 átomos que por consequência leva os dois átomos a um estado intermediário entre ele com energia  $E_1$ . (b) Absorção ressonante de 1 fóton com frequência  $\omega_1$  para popular o estado com energia  $E_3$  que antes era não-ressonante para os fótons com frequência  $\omega_1$ . (c) Emissão em conversão ascendente de energia do estado com energia  $E_3$  para o estado com energia  $E_0$ .



Fonte: Autor, 2024.

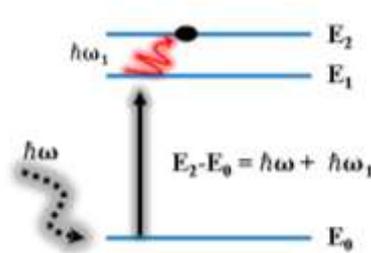
Uma vez nos estados superiores ao estado com energia  $E_3$ , que não era ressonante com os fótons de excitação partindo do estado  $E_0$ , o material pode emitir luz que caracteriza conversão ascendente de energia.

#### 2.4.5 Transições não-radiativas

Para finalizar, um mecanismo bastante conhecido, são as excitações não-radiativas, onde um íon pode absorver fótons da fonte de excitação e ir para um estado 1 de energia. Devido a energia de fônons do material, esse íon pode ir para estados superiores de energia, sem emitir luz, e uma vez em um determinado estado com energia  $E_2$ , ele pode emitir luz que caracteriza conversão ascendente de energia,

como mostra na figura 14. Nesse caso, a excitação é assistida por aniquilação fônons, conforme reportado nas referências [46–49].

Figura 14: Absorção ressonante de um fóton com frequência  $\omega$  e excitação térmica do estado com energia  $E_2$ , dada a transição não-radiativa  $E_1 \rightarrow E_2$ , com auxílio de fônons da rede com energia  $\hbar\omega_1$ .



Fonte: Autor, 2024.

Esse mecanismo de excitação térmica, juntamente com os processos de absorção Stokes e Anti-stokes, é capaz de fornecer diversas emissões de conversão ascendente.

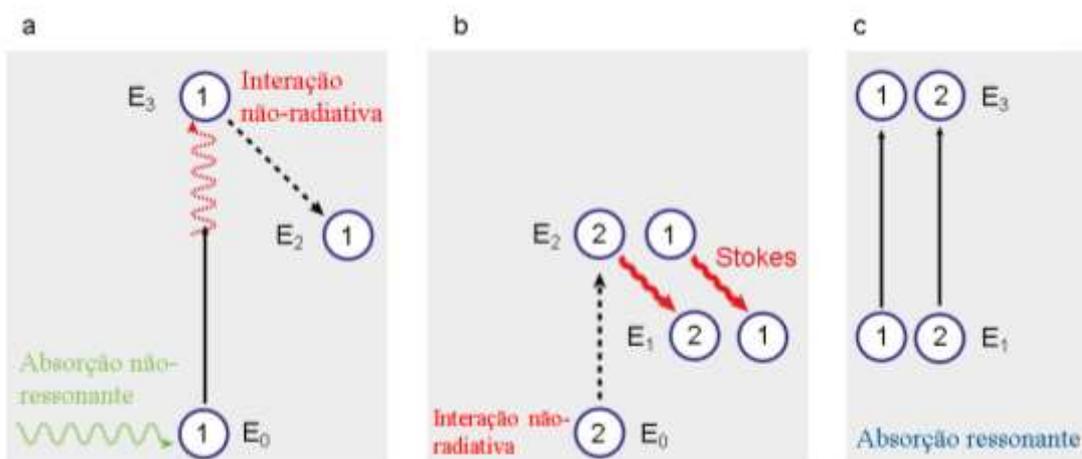
#### 2.4.6 Avalanche de fótons

O fenômeno de avalanche de fótons na excitação de  $\text{Tr}^{3+}$  foi visto pela primeira vez em 1979 [50], e desde então, muitos trabalhos foram publicados mostrando o fenômeno em diferentes materiais e proporcionando diferentes aplicações [51,52]. Mais adiante no texto, vamos discutir as características desses mecanismos para íons de  $\text{Nd}^{3+}$ . Entretanto, nesse tópico vamos descrever o fenômeno de maneira mais geral e mostrar como equações de taxas podem ser úteis para descrever sistemas desse tipo, do ponto de vista macroscópico.

A avalanche de fótons pode ser entendida como um mecanismo que cresce de maneira não-linear à população de um determinado nível de energia, devido a interações de relaxação cruzada e transições não-radiativas. Na figura 15, podemos observar algumas características que o processo de avalanche de fótons necessita para acontecer, sendo o primeiro deles, uma excitação não-ressonante partindo do estado fundamental para um dado estado excitado. Por ser uma absorção não-ressonante, é necessária participação de fônons para completar a transição (figura 15a). Uma vez que o estado mais energético, denominado por  $E_3$ , está excitado, o sistema pode realizar uma relaxação cruzada entre um íon no estado mais excitado ( $E_3$ ), e um íon no estado fundamental ( $E_0$ ) (figura 15b). Essa interação leva os dois

íons para um estado intermediário ( $E_2$ ), onde irão relaxar de maneira não-radiativa para um estado ainda menos energético ( $E_1$ ), onde agora a transição é ressonante com os fótons incidentes ( $E_1 \rightarrow E_3$ ) (figura 15c). Essa interação irá levar agora dois íons para o estado mais excitado e, uma vez no estado excitado, o sistema pode realizar novamente uma relaxação cruzada, que irá gerar quatro íons no estado mais excitado ( $E_2$ ). Com a repetição do conjunto de eventos acima, isso dará origem a um tipo de progressão geométrica para a população de íons excitados. Além desse tipo de progressão geométrica, é possível observar um aumento na temperatura do material, visto que as transições do tipo Stokes geram calor no sistema.

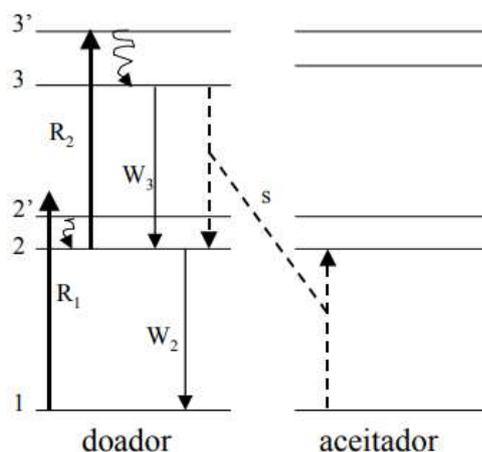
Figura 15: Esquema para avalanche de fótons. (a) Mostra uma absorção do estado fundamental assistida por fônons do tipo GSA que leva o íon 1 do estado  $E_1$  para o  $E_3$ , seguida de uma interação não-radiativa do íon 1 com o íon 2, (b) como consequência, os dois íons são levados para o estado intermediário  $E_2$ , onde realizam transições não-radiativas para o estado  $E_1$ , uma vez no estado ( $E_1$ ), (c) realizam uma absorção do estado excitado ressonante para popular o nível  $E_3$ .



Fonte: Autor, 2024.

Podemos escrever algumas equações de taxa que envolvam as transições dos íons pelos níveis de energia de um dado material. A vantagem dessa caracterização dos elementos é que, conseguimos fazer aproximações eficientes dos fenômenos apresentados, com um poder computacional mais baixo e abordagem matemática simples. Primeiramente, vamos considerar um sistema com 3 equações, negligenciando as transições não-radiativas, para estados próximos. Como indicado no diagrama hipotético da figura 16, as transições  $3' \rightarrow 3$  e  $2' \rightarrow 2$  não serão descritas nas equações de taxa uma vez que ocorrem em escalas de tempo muito curtas.

Figura 16: Sistema de níveis de energia simplificados para representar o mecanismo de avalanche de fótons. As setas para cima representadas por  $R_1$  e  $R_2$ , descrevem absorção de fótons, sendo  $R_1$  absorção do tipo Stokes, com criação de fônons na rede, representadas pelas setas curtas e onduladas e curtas para baixo, excitando os estados 2 e 3.  $W_2$  e  $W_3$  representam emissões de luz nas relaxações para os estados 1 e 2, respectivamente. A relaxação cruzada representada pela letra "s" e setas tracejadas para cima e para baixo, leva dois íons para o estado 2, podendo agora absorver fótons e realizar a transição ressonante  $R_2$  para popular o estado 3.



Fonte: Retirada de [51].

Nesse sistema hipotético, temos uma absorção não-ressonante (com baixa probabilidade) do estado fundamental (1) para o estado 2' com taxa  $R_1$ . Uma vez nesse estado, os íons relaxam rapidamente com a emissão de fônons para o estado inferior mais próximo (2). Podemos ter a absorção de estado excitado ressonante do nível 2 para o 3' (taxa  $R_2$ ), com posterior relaxação fonônica para o nível 3. Com a população dos estados 3 e 2, pode-se ter relaxações radiativas para os níveis 2 (taxa  $W_3$ ) e 1 (taxa  $W_2$ ), respectivamente. Além disso, dada a configuração idealizada de níveis de energia, os íons no estado 3 podem realizar uma relaxação cruzada com um íon vizinho no estado fundamental, de tal forma que os dois são promovidos para o estado intermediário 2. Uma vez nesse estado, ambos os íons podem absorver fótons do feixe de excitação de forma ressonante (com alta taxa de ocorrência) para promover dois íons para estado 3. A repetição desse ciclo de eventos de relaxação cruzada (3, 1  $\rightarrow$  2, 2) e absorção de estado excitado (2  $\rightarrow$  3) leva a um aumento não-linear da população de íons no nível 3 e conseqüentemente da energia absorvida pelo sistema, e uma emissão de luz acentuada. O mecanismo inicia com baixa probabilidade de ocorrência com a excitação não-ressonante de estado fundamental (1  $\rightarrow$  2'). Dada a coexistência de vários mecanismos de excitação e relaxação, existe competição e o desencadeamento da avalanche de fótons apresenta um limiar de intensidade excitação para ocorrer.

Para modelagem das equações, usaremos 3 equações de taxa, que descreverão as ações de cada nível de energia. Essa modelagem vai nos fornecer a dinâmica temporal dos íons em cada estado.

$$\frac{dn_1}{dt} = -R_1n_1 + W_2n_2 + bW_3n_3 - sn_1n_3 \quad (5.1)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = R_1n_1 - (W_2 + R_2)n_2 + (1 - b)W_3n_3 + 2sn_1n_3 \quad (5.2)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = R_2n_2 - W_3n_3 - sn_1n_3 \quad (5.3)$$

Na equação 5.1, temos a dinâmica de interações do nível 1, com  $R_1n_1$  sendo a taxa de transição não-ressonante partindo do nível 1 para o 2;  $W_2n_2$  está relacionado com a taxa de decaimento do nível 2 para o nível 1;  $bW_3n_3$  do nível 3 para o nível 1; e  $sn_1n_3$  está relacionado com a relaxação cruzada entre os nível 3 e 1.

Na equação 5.2, estamos descrevendo a dinâmica das interações do nível 2. O termo  $2sn_1n_3$  se deve à relaxação cruzada (3,1  $\rightarrow$  2, 2), ou seja, os níveis 1 e 3 estão perdendo 1 íon cada para o nível 2, por isso acréscimo do fator 2 na descrição. Além disso, o nível 2 ganha íons do nível 1 pela fator  $R_1n_1$  (excitação não-ressonante) e ganha íons do nível 3 pelo fator  $(1 - b)W_3n_3$  associado à fração de íons do nível 3 que relaxa para o nível 2.

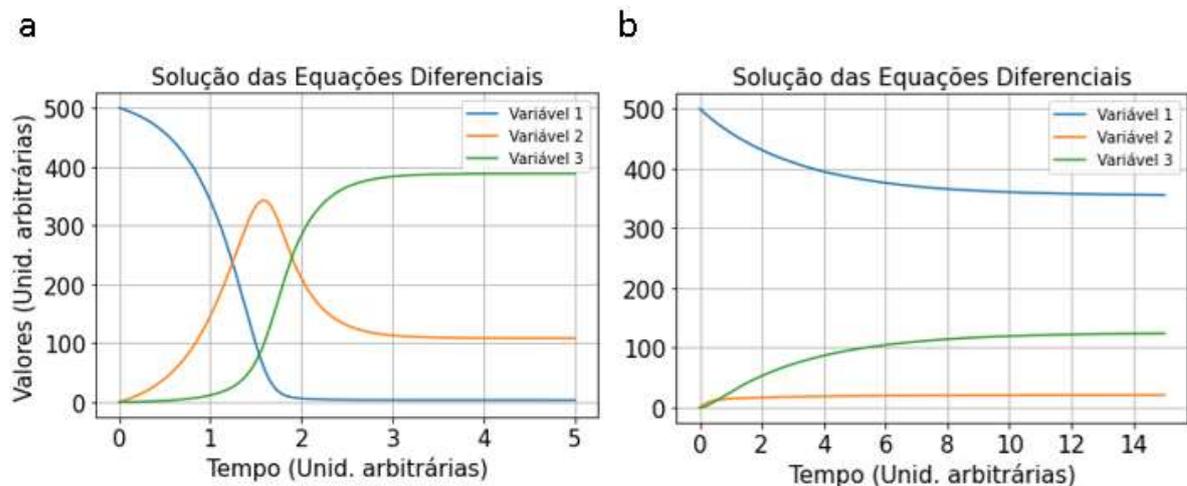
Na equação 5.3, o termo  $R_2n_2$  representa uma absorção do estado excitado partindo do nível 2 para o 3, a taxa de  $W_3n_3$  representa o decaimento total do nível 3 para o os níveis inferiores e, mais uma vez,  $sn_1n_3$  representa o termo da relaxação cruzada.

Note nas equações 5.1 e 5.3 que a relaxação cruzada ( $-sn_1n_3$ ) dobra a população do nível 2 ( $2sn_1n_3$ ) ao remover íons dos estados 3 e 2 promovendo-os para o estado 2. Esse fato é fundamental para o mecanismo de avalanche de fótons. Esse modelo foi proposto pela Joubert e colaboradores [51], em "*The photon-avalanche effect: review, model and application*".

Podemos resolver esse sistema de equações considerando diferentes parâmetros ou métodos. As secções de choque de absorção podem ser calculadas dada a absorbância do material, e as taxas de transições radiativas e não-radiativas

podem ser estimadas com medidas de tempo de vida. Resolvendo esse sistema, temos curvas com características de avalanche de fótons, como mostra a figura 17a, onde a curva da variável 3 ( $n_3$ ) apresenta crescimento não-linear a partir de um dado instante de tempo a curva da variável 1 ( $n_1$ ) vai a 0, devido à grande eficiência na absorção não-ressonante ao longo do tempo dado o desencadeamento da avalanche de fótons. E a curva da variável 2 ( $n_2$ ) cresce e decai ao longo do tempo, pois sua taxa de transição para o nível 3 é alta na simulação. Negligenciando os parâmetros das interações da relaxação cruzada, que dobram a população do estado intermediário (2) a cada interação, temos as curvas da figura 17b, que podemos observar um comportamento monótono quando comparado com a figura 17a.

Figura 17: Solução das equações de taxa 5, 5.1 e 5.2. (a) Representando a solução para potência suficiente para desencadear a avalanche de fótons. A curva azul representa os íons no estado fundamental, a curva laranja no estado intermediário e a verde no estado mais excitado. A curva verde apresenta uma característica típica do processo de avalanche de fótons, que a partir de um determinado instante de tempo, as densidades crescem abruptamente, enquanto o estado fundamental perde íons também abruptamente. Já a curva laranja que recebe os 2 íons da relaxação cruzada, perde íons por absorção ressonante e popular o estado mais energético representado pela variável 3. (b) Representa a simulação quando os termos da relaxação cruzada são negligenciados nas equação 5, 5.1 e 5.2.



Fonte: Autor, 2024.

Com isso, podemos concluir mais uma vez, que a relaxação cruzada é um fator fundamental para o desencadeamento da avalanche de fótons. E como consequência, também explica a dependência de uma concentração limite de íons para o fenômeno surgir, uma vez que a relaxação cruzada depende da distância entre os íons. Outra característica da avalanche de fótons é o intervalo de tempo para o sistema atingir o estado estacionário. Em potências de excitação baixa, o tempo é relativamente longo (principalmente para íons de  $\text{Nd}^{3+}$ ); aumenta com o aumento da potência de excitação;

e diminui em potências altas. Já na figura 18, podemos observar para potências ligeiramente próximas do *threshold* (limite da potência de excitação para desencadear o fenômeno) como o mecanismo é fortemente dependente da potência, e como o aumento das intensidades são abruptos.

Figura 18: Intensidade no estado estacionário das emissões da variável 3 em função das energias de entrada.



Fonte: Autor,2024.

#### 2.4.7 Concentration quenching

Muitos estudos que tentam minimizar os fenômenos de *concentration quenching*, ou supressão da luminescência com o aumento da concentração ou ainda extinção de concentração, ainda são bastante relevantes para diferentes áreas de pesquisa. Isso porque, durante muito tempo, o problema da extinção de concentração foi o principal obstáculo na busca por materiais altamente luminescentes. A teoria da extinção de concentração em hospedeiros inorgânicos foi introduzida em 1954 por Dexter e Schulman, que apontaram que a luminescência sofre extinção considerável em materiais *bulk* quando a concentração do ativador estiver entre  $10^{-3} - 10^{-2}$  M [53]. Diferentes mecanismos de extinção de concentração como interações moleculares [54] e transferência de elétrons intermolecular foto-induzida [55] têm sido estudados desde o início dos anos 1980. A extinção de concentração em materiais luminescentes impõe uma restrição no acesso a um elevado nível de intensidade de luminescência, dificultando, conseqüentemente, futuras aplicações do material.

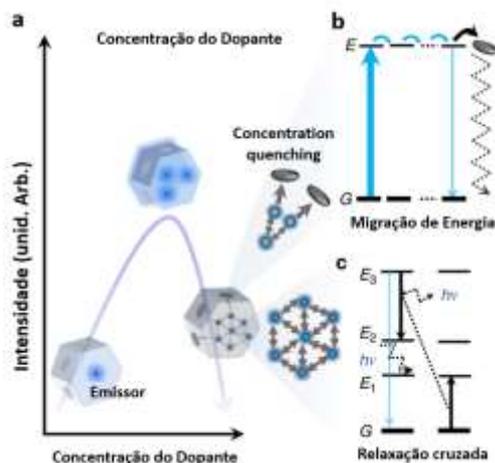
A limitação estabelecida pelo limiar de extinção de concentração torna-se um problema real para materiais luminescentes em nanoescala (Figura 19a). Conforme

ilustrado na Figura 19b e 19c, a causa geral se deve a alta concentração de dopagem (distância mais curta) que leva ao aumento da ocorrência do processo de transferência de energia entre os dopantes. Os elétrons no estado excitado podem ser rapidamente levados a superfície dos nanomateriais, onde existe um número relativamente alto de supressores. Portanto, é observada uma intensa diminuição na intensidade da luminescência. Mais especificamente, a alta concentração de dopagem facilita tanto a migração de energia dos níveis excitados; normalmente dentro da rede sensibilizadora, para os supressores de superfície (Figura 19b) [56] quanto o relaxamento cruzado interdopante (normalmente entre ativadores) que causa perda na intensidade de emissão a cada processo (Figura 19c).

Para evitar a extinção de concentração, convencionalmente, o nível de dopagem é mantido relativamente baixo para garantir uma separação considerável entre os dopantes e evitar a interação parasitária. Conseqüentemente, a distância crítica (distância crítica de Förster) está normalmente na faixa de 2 - 6 nm [57], o que significa que a faixa de dopagem sempre permanece abaixo de  $10^{-3}$  M. Para que ocorra uma emissão eficiente, as concentrações relativamente baixas de sensibilizadores (normalmente em torno de 20% em mol) e ativadores (abaixo de 2% em mol) são geralmente usadas. A baixa concentração de dopagem é o principal obstáculo para produzir nanomateriais luminescentes menores e mais brilhantes, o que requer uma abordagem do ponto de vista da síntese para otimizar a composição e a arquitetura química das nanopartículas, bem como esquemas de fotoexcitação.

Figura 19: Extinção de concentração em nanopartículas de conversão ascendente. (a) Aumentar a concentração de dopagem de íons dopantes nas nanopartículas aumenta o número de sensibilizadores e emissores de fótons, encurta a distância do sensibilizador ao ativador e, portanto, aumenta o brilho da emissão, mas ultrapassar um limite de concentração poderia tornar o processo de transferência de energia em cascata menos eficaz, já que a extinção da concentração domina com altos níveis de dopantes. Em um sistema altamente dopado, é provável que a extinção da concentração seja induzida

por: (b) migração de energia não radiativa para supressores de superfície e (c) perda de energia não radiativa por relaxamento cruzado. O termo  $h\nu$  representa a energia do fônon.



Fonte: Retirada de [58].

Em geral, os estudos que mostram fenômenos de luminescência são feitos para baixas concentrações de um determinado íon dopante num material. Por exemplo, no artigo *“Concentration dependent luminescence and cross-relaxation energy transfers in  $Tb^{3+}$  doped fluoroborate glasses”* [59] os autores mostram a influência da concentração de íons em  $Tr^{3+}$  nos processos de luminescência e relaxação cruzada, que foram discutidos nos tópicos anteriores. Esses estudos são importantes porque, como mostra a figura 19a, existe um valor ideal para a concentração de um determinado dopante que otimiza a sua luminescência, e naturalmente, se conseguimos minimizar a supressão da luminescência para altas concentrações de íons, é esperado material com altas concentrações e altas eficiências quânticas [58], como podemos observar na figura 20e, onde o material emite luz intensa no visível com alta concentração de íons de  $Nd^{3+}$ .

Esse tipo de supressão se dá pela proximidade dos íons uns com os outros. Como quanto maior a concentração, maior a proximidade entre os íons, mais fácil eles conseguem trocar energia entre si, e isso gera um tipo de supressão de luminescência, porque em vez de liberar energia em forma de luz, os íons interagem entre si sem liberar sua energia em forma de luz, mas sim em forma de calor para a estrutura cristalina, devido aos defeitos na matriz, eles podem perder essa energia em forma de calor. Isso leva à supressão da luminescência no material, visto que a matriz hospedeira não emite luz [60,61].

Porém, como o mecanismo de avalanche de fótons envolve uma relaxação cruzada, deve-se buscar um bom compromisso entre a concentração de  $\text{Tr}^{3+}$  e a eficiência do processo. Isto é, não necessariamente um material cuja concentração esteja no regime de *quenching* não é adequado para o mecanismo de avalanche de fótons. De fato, partículas submicrométricas de  $\text{Nd}_x\text{Y}_{1,00-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  com  $0,05 \leq x \leq 1,00$  mostraram maior eficiência para ação laser aleatório para maiores concentrações de  $\text{Nd}^{3+}$ . Devido a fluorescência (emissão espontânea) reduzida para altas concentrações ( $x > 0,20$ ), a eficiência da emissão laser aleatório foi maior. Isso se deve ao tempo necessário para a emissão laser que é muito menor ( $\sim 10$  ns) que o tempo necessário para que ocorra de forma significativa transferência não-radiativa entre os íons  $\text{Nd}^{3+}$  [62–65].

### 3 EXCITAÇÃO NÃO-RESSONANTE DOS ÍONS $\text{Nd}^{3+}$ EM 1064 NM VIA AVALANCHE DE FÓTONS

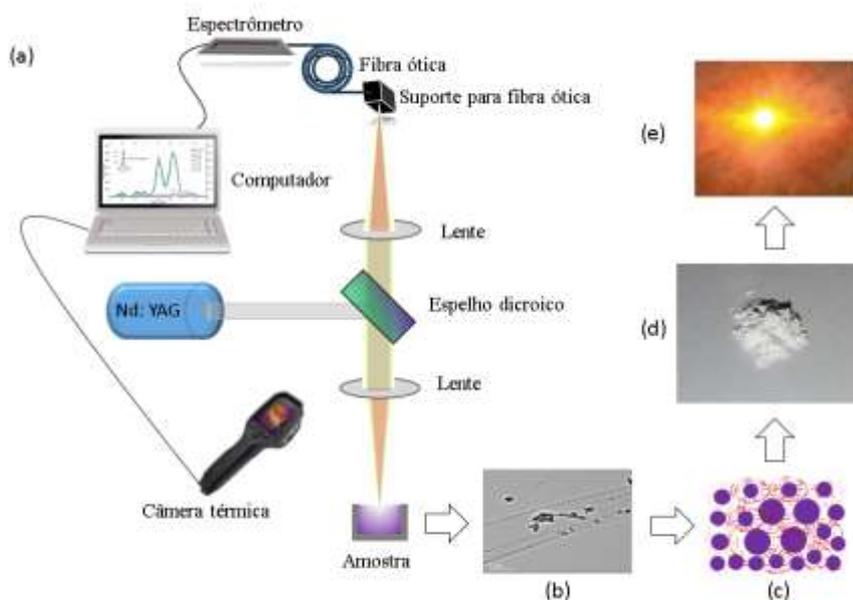
Íons terras-raras trivalentes ( $\text{Tr}^{3+}$ ) podem ser extremamente eficientes na absorção e emissão de luz em diversos comprimentos de onda. Isto porque os elétrons opticamente ativos não são os mais externos e, assim, enfraquece o vínculo dos íons quando dopado em um material hospedeiro, devido a uma blindagem eletrostática parcial. Num primeiro trabalho [66], mostramos a eficiência fluorescente do  $\text{Nd}^{3+}$  (neodímio) em partículas de  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  sob uma excitação contínua em 1064 nm não-ressonante partindo 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, 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 da rede 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 maneira não-radiativa, de tal forma que o primeiro relaxa  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  e o segundo é excitado para  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . 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 agora é ressonante com a transição  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ . 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 por relaxação cruzada; relaxações não-radiativas; absorção de estado excitado ressonante. Os dois íons no nível  $^4\text{F}_{3/2}$  podem transferir energia para dois íons 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 um tipo de 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 ao longo do espectro fotoluminescente. A seguir vamos descrever esse mecanismo de forma detalhada.

### 3.1 Configuração experimental

A configuração experimental utilizada para esses estudos é representada na Fig. 20. O experimento foi montado utilizando uma configuração na vertical com auxílio de um espelho dicróico, e consistiu em focalizar o feixe do laser na amostra usando uma lente com 5 cm de distância focal. O espelho dicróico serviu para refletir o feixe para baixo e filtrar os fótons espalhados elasticamente na interação com as amostras para impedir de chegar ao sistema de detecção. A mesma lente de focalização foi usada para colimar a luz gerada na interação do laser com as partículas. Uma segunda lente foi usada para focalizar a luz emitida pela amostra na fibra ótica. A evolução do espectro fotoluminescente foi observada com auxílio de um espectrômetro acoplado com uma câmera ccd (*Charge-Coupled Device*) a qual permitia realizar medidas simultâneas de 360 nm a 1180 nm, com 2 nanômetros de resolução. A evolução térmica das partículas foi observada no programa da FLIR E40 com auxílio de uma câmera térmica. O diâmetro do feixe do laser foi de 0,03 mm e foi medido pelo método da faca [67]. As partículas foram sintetizadas pelo professor Lauro J. Q. Maia da Universidade Federal de Goiás utilizando a técnica do precursor polimérico [62,68]. As distribuições de tamanho podem ser vistas na figura 30, e apresentam uma semelhança para diferentes concentrações. Uma série de programas desenvolvidos em Python foram utilizados para facilitar as análises dos dados, e se encontram no apêndice B.

Figura 20: (a) Configuração experimental na montagem vertical utilizada para realização dos experimentos dos resultados descritos. (b) Imagem microscópica para amostra de  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , (c) representação das interações não-radiativas das partículas de  $\text{Nd}^{3+}$  umas com as outras, (d) Fotografia

do pó das partículas de  $\text{Nd}^{3+}$ , (e) fotografia com filtro para cortar o infravermelho das emissões das partículas de  $\text{Nd}^{3+}$  excitadas em  $\sim 1064$  nm com energia acima do *threshold* da avalanche de fótons.



Fonte: Autor, 2024.

### 3.1.2 Síntese dos materiais

Cristais de  $\text{Nd}_x\text{Y}_{1.00-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ , com  $0.05 \leq x \leq 1.00$ , foram sintetizados pelo método do precursor polimérico utilizando nitrato de alumínio nonahidratado ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), nitrato de neodímio hexahidratado ( $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), ácido cítrico ( $\text{C}_5\text{O}_7\text{H}_8$ ) como agente complexante, e D-sorbitol ( $\text{C}_6\text{O}_6\text{H}_{14}$ ) como agente polimerizante, como pode ser visto em [62].

A síntese do material foi realizada dissolvendo nitratos de alumínio e neodímio em uma solução aquosa de ácido cítrico à temperatura ambiente. Esta solução foi adicionada a outra solução de D-sorbitol e ácido bórico previamente dissolvido em água. A solução obtida foi tratada termicamente a  $150$  °C em um forno para iniciar o processo de polimerização e formar uma resina seca. A razão molar de ácido cítrico para elementos (metais mais boro) foi de 3:1. A razão de massa de ácido cítrico/D-sorbitol foi definida como 3:2. A resina seca foi calcinada a  $400$  °C ao longo de 24 h, tratada termicamente a  $700$  °C durante 24 h e finalmente *annealed* a  $1100$  °C por 5 min sob atmosfera rica em oxigênio.

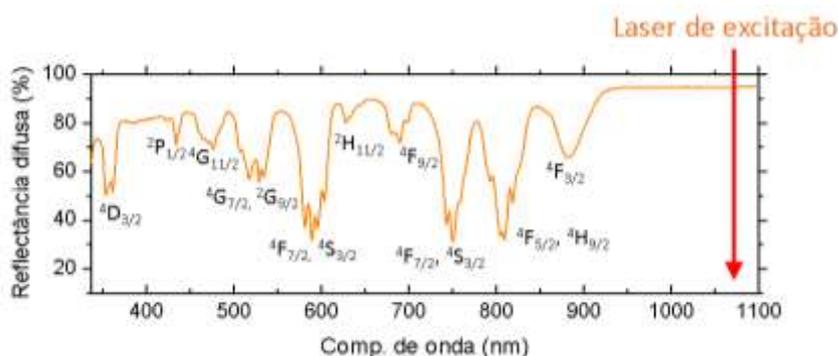
Medições de difração de raios-X (figura 31 (b)) foram realizadas com um difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-6000 com geometria theta-2 theta de Bragg-Brentano, a uma velocidade de varredura contínua de 1°/min de 10° a 70° com passo de amostragem de 0.01°. Foi utilizada radiação Ka de 1.54059 Å de um tubo de Cu operando a 40 kV. As amostras foram caracterizadas microestruturalmente usando um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (HRTEM) JEOL JEM 2010 operando a 200 keV. Certamente  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  e  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  se combinam para formar uma solução sólida com  $\text{Nd}^{3+}$  ocupando os sítios de  $\text{Y}^{3+}$  na estrutura de  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ . No entanto, para  $x = 1.00$ , a estrutura cristalina mudou para uma célula monoclinica com grupo espacial C2/c. As duas fases cristalinas são não centrossimétricas e apresentam grandes propriedades ópticas não lineares de segunda ordem. Observa-se na Figura 31 (b) que o pico principal de difração muda de posição de ângulos mais altos para mais baixos quando a concentração de  $\text{Nd}^{3+}$  é aumentada. Isso indica a incorporação de  $\text{Nd}^{3+}$  nos sítios de  $\text{Y}^{3+}$  na estrutura de  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ .

Os pós cristalinos têm forma isométrica e grãos em forma de agulha; na verdade, o TEM fornece uma imagem bidimensional de nanopartículas. Todos os materiais são bem cristalizados. A distribuição de tamanho das nanopartículas é mostrada na Figura 31 (a) para  $x = 1.00$ , medindo pelo menos 350 partículas. Note que as distribuições de tamanhos das nanopartículas medidas por TEM têm uma ampla dispersão e apresentam uma quantidade maior de partículas entre 100 e 200 nm, tendo distribuição semelhante para todas as amostras [62]. Da Figura 31 (a) observamos que a forma e as distribuições de tamanho das nanopartículas dependem apenas do método de síntese. Finalmente, os espectros de reflectância difusa (figura 21) foi coletada por um espectrofotômetro UV/Vis/NIR (PerkinElmer, modelo Lambda 1050) de 250 nm a 1200 nm usando um acessório Praying Mantis e pó de  $\text{BaSO}_4$  como referência.

### 3.2 Resultados experimentais

Os íons de  $\text{Nd}^{3+}$  são bastante conhecidos na literatura por absorver luz em um amplo espectro de frequências, como pode ser observado no espectro de reflectância difusa da Fig. 21.

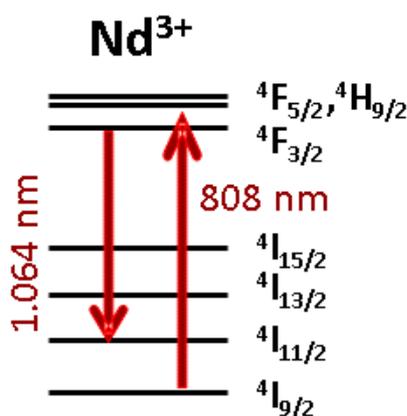
Figura 21: Reflectância difusa à temperatura ambiente. Os níveis indicados são os estados finais das transições de absorção do estado fundamental dos íons  $\text{Nd}^{3+}$ . A seta para baixo indica o comprimento de onda de excitação utilizado nos experimentos de fotoluminescência.



Fonte: Autor, 2020.

Embora esses íons emitam luz com bastante eficiência e com características de luz laser ou laser aleatório em torno de 1064 nm [69,70] (figura 22), a seção de choque de absorção para esse comprimento de onda é muito baixa e muito pouco provável de acontecer à temperatura ambiente ( $\sim 23^\circ \text{C}$ ), como mostra a figura 21.

Figura 22: Emissão em 1064 nm do tipo laser associada à transição  $4F_{3/2} \rightarrow 4F_{11/2}$ , proveniente de uma excitação ressonante em 808 nm para popular o estado  $\{4F_{5/2}, 4H_{9/2}\}$  e transições não-radiativas do estado  $\{4F_{5/2}, 4H_{9/2}\}$  para o estado  $4F_{3/2}$ .

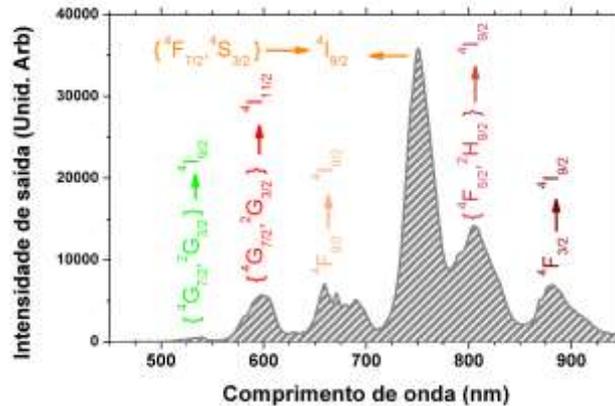


Fonte: Autor, 2024.

Entretanto, ao excitar o material de  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  com uma intensidade de entrada em torno de  $200 \text{ kW/cm}^2$ , foi possível observar a olho nu uma emissão intensa

e laranja como visto na figura 20e, e junto dessa luz visível, foi observado um espectro amplo de frequência que tinha características de conversão ascendente de energia.

Figura 23: Espectro fotoluminescente do  $\text{Nd}^{3+}$  excitado a  $\sim 1064$  nm com intensidade próxima a  $200 \text{ kW/cm}^2$  e suas respectivas transições:  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  gerando luz em torno de  $900 \text{ nm}$ ,  $\{ {}^4\text{F}_{5/2}, {}^2\text{H}_{9/2} \} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  gerando luz em torno de  $800 \text{ nm}$ ,  $\{ {}^4\text{F}_{7/2}, {}^4\text{S}_{3/2} \} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  gerando luz em torno de  $750 \text{ nm}$ ,  $\{ {}^4\text{G}_{7/2}, {}^2\text{G}_{3/2} \} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  com emissão em torno de  $660 \text{ nm}$ ,  $\{ {}^4\text{G}_{7/2}, {}^2\text{G}_{3/2} \} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  com luz em torno de  $600 \text{ nm}$  e a transição  $\{ {}^4\text{G}_{7/2}, {}^2\text{G}_{3/2} \} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  com emissão próxima a  $532 \text{ nm}$ .

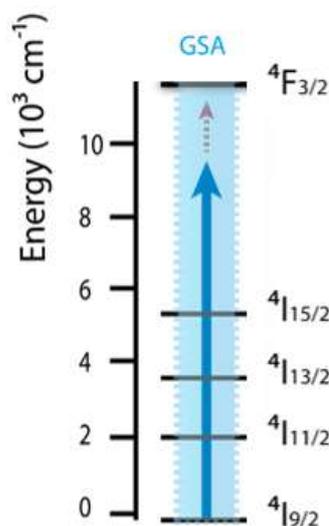


Fonte: Autor, 2024.

Essas emissões só podem ser possíveis de observar se o material conseguir absorver com bastante eficiência fótons do laser de excitação, cuja absorção é não-ressonante. Para isso, é necessário que exista criação ou aniquilação de fônons no sistema, onde os fônons 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, ou excitação Stokes, onde parte da energia excessiva é transferida para o sistema em forma de calor. Já na aniquilação de fônons, os fônons do sistema são aniquilados, fazendo com que o sistema consiga absorver a energia, conseqüentemente, com a aniquilação de fônons o sistema é resfriado. Para excitar os níveis de energia do  $\text{Nd}^{3+}$ , foi observado um mecanismo como o descrito anteriormente na seção 2.3.

Como o laser operando em regime cw (contínuo) e fótons em torno de  $1064 \text{ nm}$ , o sistema não consegue popular o nível  ${}^4\text{F}_{3/2}$  inicialmente, sendo necessária a participação de fônons, ou mais especificamente, uma excitação Anti-Stokes. O sistema consegue absorver fótons do laser de excitação, com a aniquilação de fônons, promovendo os íons ao nível  ${}^4\text{F}_{3/2}$ , como visto na figura 24.

Figura 24: Absorção do estado fundamental (GSA) em íons de  $\text{Nd}^{3+}$  excitado em  $\sim 1064$  nm, representada pela transição  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ .

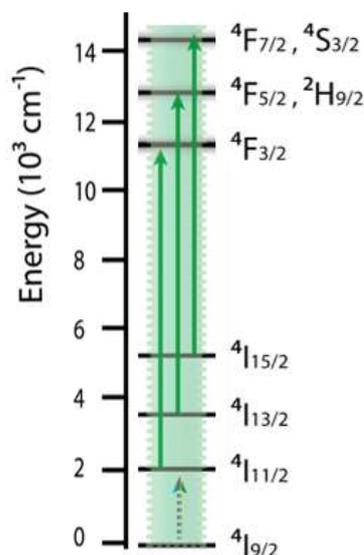


Fonte: Modificada de [71].

Para esse mecanismo de excitação em íons de  $\text{Nd}^{3+}$ , o sistema consegue popular o nível  ${}^4F_{3/2}$ , devido a excitação Anti-Stokes, podendo realizar relaxações cruzadas (Figura 13) com íons vizinhos no estado fundamental ( ${}^4I_{9/2}$ ). Como já discutido, na relaxação cruzada, os íons, em específico, no nível  ${}^4F_{3/2}$  transferem parte da energia para íons do estado fundamental  ${}^4I_{9/2}$ , de maneira não-radiativa, e esses íons que antes estavam nos níveis  ${}^4F_{3/2}$  e  ${}^4I_{9/2}$  vão para o nível intermediário  ${}^4I_{15/2}$ . Uma vez no nível intermediário, os dois íons sofrem relaxações não-radiativas em cascata para os níveis  ${}^4I_{13/2}$  e  ${}^4I_{11/2}$ , respectivamente, gerando fônons no material. No nível  ${}^4I_{11/2}$ , a excitação é ressonante com a transição para o estado  ${}^4F_{3/2}$ , devido a absorção ressonante de estado excitado (ESA), como é possível ver na figura 25.

Figura 25: Absorção do estado excitado (ESA) em íons de  $\text{Nd}^{3+}$  excitado em  $\sim 1064$  nm. Inicialmente, podemos observar possíveis excitações térmicas populando os estados  ${}^4I_{11/2}$ ,  ${}^4I_{13/2}$  e  ${}^4I_{15/2}$ . Com esses

estados populados, podemos observar as excitações:  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{4/2}$ ,  ${}^4I_{13/2} \rightarrow \{{}^4F_{4/2}, {}^2H_{9/2}\}$  e  ${}^4I_{15/2} \rightarrow \{{}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2}\}$ .



Fonte: Modificada de [71].

Outra rota para popular o nível  ${}^4I_{11/2}$  é via excitação térmica do estado fundamental:  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ . Além dessa excitação, podemos ter  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  e  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  em temperaturas elevadas. Com os estados  ${}^4I_{13/2}$  e  ${}^4I_{15/2}$  populados, podemos observar outros processos de ESA, como as transições  ${}^4I_{13/2} \rightarrow \{{}^5F_{5/2}, {}^2H_{9/2}\}$  e  ${}^4I_{15/2} \rightarrow \{{}^5F_{7/2}, {}^4S_{3/2}\}$ . No artigo “*Metallic nanoparticles-decorated  $Nd_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$  sub-micrometric particles to enhance anti-Stokes excitation performance*” [72] um aquecimento intrínseco mais elevado na amostra, devido a uma decoração do material com nanopartículas metálicas de prata e ouro promove com muita facilidade os íons para esses estados, como é esperado pela mecânica estatística. Entretanto, foi observado que o mecanismo de avalanche de fóton é suprimido com essa decoração, pois, a relaxação cruzada é um fator importante para o mesmo, e como o estado  ${}^4I_{9/2}$  perde íons com facilidade de maneira térmica, as interações de relaxação cruzada são enfraquecidas, mas as transições  ${}^4I_{13/2} \rightarrow \{{}^5F_{5/2}, {}^2H_{9/2}\}$  e  ${}^4I_{15/2} \rightarrow \{{}^5F_{7/2}, {}^4S_{3/2}\}$  ocorrem, o que fornece emissões intensas no material.

Essas distribuições de estados podem ser explicadas do ponto de vista da mecânica estatística do equilíbrio, devido as probabilidades de transições entre os níveis, descrita pela equação 3 e 3.1, no formalismo do *ensemble* canônico, como mostram as equações 6 e 6.2.

$$P = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(p, q)}, \quad (6)$$

onde  $Z(p, q)$  é a função de partição no *ensemble* canônico, e, como a probabilidade é normalizada, a função de partição é escrita como uma soma em todas as possíveis energia de um dado hamiltoniano, como mostra a equação 6.1.

$$Z(p, q) = \frac{1}{C_n} \int d^f q d^f p e^{-\beta H(p, q)}. \quad (6.1)$$

Para uma dado hamiltoniano,  $H(p, q)$  que depende das coordenadas generalizadas de posição e momento, onde  $C_n$  representa o fator de correção de Gibbs para contagem dos possíveis estados acessíveis ao sistema, o índice  $f$  indica a dimensão do problema.

Do ponto de vista da distribuição de Boltzmann, podemos escrever a probabilidade de transição entre os estados acoplados como na equação 6.2.

$$P = e^{-\beta(E_i - E_f)}, \quad (6.2)$$

onde  $E_i$  e  $E_f$  são as energia dos estados iniciais e finais. Lembrando que tanto a distribuição de Boltzmann, quanto os processos estatísticos, são considerados no equilíbrio termodinâmico.

Poderíamos calcular o hamiltoniano do  $\text{Nd}^{3+}$ , e escrever suas probabilidades de transições, mas seria um processo exaustivo, visto que, existem métodos mais simples para se estudar determinados íons. Esses métodos são através das equações de taxas, que descrevem bem os sistemas nos limites macroscópicos e serão vistas no decorrer do texto.

Depois da sequência de eventos de relaxação cruzada, relaxações fonônicas e absorção de estado excitado, teremos um aumento não-linear na quantidade de íons no nível  ${}^4F_{3/2}$ . Com isso, partindo de um íon excitado com baixa probabilidade pelo feixe de excitação, teremos 2,4,8,16... íons no estado excitado  ${}^4F_{3/2}$ , caracterizando um tipo de progressão geométrica de íons excitados.

Esse tipo de progressão geométrica aumenta bastante a absorbância do sistema para com o laser de excitação, visto que as transições  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ,  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  geram fônons no material, e conseqüentemente aumentam sua temperatura proporcionando a transição  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ , devido à proximidade desses estados, ou favorecendo a transição  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$  e  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ , devido ao processo Anti-Stokes.

Até o momento foram descritos os mecanismos do tipo de avalanche de fótons que fazem com que os  $\text{Nd}^{3+}$  consigam absorver fótons que estão fora do seu espectro de absorção. Com os mecanismos descritos, podemos partir do estado  ${}^4F_{3/2}$  populado pelo mecanismo de GSA ou ESA, e descrever as várias distribuições de população entre os níveis dos íons de  $\text{Nd}^{3+}$ .

Partindo do estado  ${}^4F_{3/2}$  temos transições não-radiativas para os estados  $\{{}^4F_{5/2}, {}^4H_{9/2}\}$  e  $\{{}^4F_{7/2}, {}^2S_{3/2}\}$  por acoplamentos térmicos, devido à proximidade entre esses estados. Com isso, vemos emissões em 810 nm e 750 nm, dada as transições radiativas  $\{{}^4F_{5/2}, {}^4H_{9/2}\} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  e  $\{{}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2}\} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , respectivamente. A transição dos íons no nível  ${}^4F_{3/2}$  para o estado fundamental  ${}^4I_{9/2}$  gera emissão em 880 nm. Verificando os comprimentos de onda emitidos, é possível calcular a energia de fônon necessária para absorver um fóton do laser de excitação em 1064 nm. A diferença entre a energia excitação ressonante do nível  ${}^4F_{3/2}$ , em torno de 880 nm ( $\approx 11360 \text{ cm}^{-1}$ ), e a excitação Anti-Stokes em 1064 nm ( $\approx 9400 \text{ cm}^{-1}$ ), está em torno de  $1960 \text{ cm}^{-1}$ , um valor compatível com a energia de fônon efetiva máxima ( $1360 \text{ cm}^{-1}$ ) da matriz  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  [73]. É possível observar emissão em 690 nm, devido a transição  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , onde o estado  ${}^4F_{9/2}$  é excitado por acoplamentos térmicos com o nível  $\{{}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2}\}$ , dado o aumento intrínseco de temperatura das partículas com as relaxações por fônons. O nível  $\{{}^4G_{7/2}, {}^2G_{3/2}\}$  pode ser populado por transições não-radiativas (excitações térmicas) do tipo em escada partindo do estado  ${}^4F_{3/2}$ , ou por transferência de energia Auger (ETU) entre dois íons no estado  ${}^4F_{3/2}$ . Essa interação vai levar os íons receptor para o estado  $\{{}^4G_{7/2}, {}^2G_{3/2}\}$  e o doador para o estado  ${}^4I_{13/2}$ , que correspondem as trocas de energia não-radiativas entre eles, que precisam satisfazer a conservação de energia. Mais para frente iremos mostrar o porquê as transições em escada são mais pronunciadas do que o mecanismo de ETU. Uma vez com o estado superior excitado, temos emissão em 660 nm dada transição  $\{{}^4G_{7/2}, {}^2G_{3/2}\} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ , 600 nm para transição  $\{{}^4G_{7/2}, {}^2G_{3/2}\} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  e para transição  $\{{}^4G_{7/2}, {}^2G_{3/2}\} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , observamos luz em torno de 532 nm. A Figura 26 resume os processos de excitação

e emissão dos íons  $\text{Nd}^{3+}$ . As setas para baixo no lado direito da figura representam emissões nos comprimentos de onda descritos, e o lado esquerdo representa os possíveis mecanismos de excitações dos íons de  $\text{Nd}^{3+}$ .

Figura 26: Níveis de energia simplificados do  $\text{Nd}^{3+}$ . GSA representa a absorção do estado fundamental pela transição  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ . ESA representa a absorção do estado excitado pelas possíveis transições:  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{4/2}$ ,  $^4I_{13/2} \rightarrow \{^4F_{4/2}, ^2H_{9/2}\}$  e  $^4I_{15/2} \rightarrow \{^4F_{7/2}, ^4S_{3/2}\}$ . CR indica uma relaxação cruzada entre íons no estado  $^4F_{3/2}$  e  $^4I_{9/2}$  cuja interação leva 2 íons para o nível  $^4I_{15/2}$ . ETU representa o mecanismo de conversão ascendente de energia por transferência de energia entre 2 íons no mesmo estado, também denominado de *Auger energy transfer*. Essa interação faz com que o íon doador, decaia não-radiativamente para um estado que corresponde a energia doada, e o íon que recebeu a energia não-radiativamente popule o estado superior correspondente a energia recebida. NRT representa as excitações térmicas em escada para os níveis superiores no material. O lado direito da figura são as emissões provenientes dos mecanismos de excitações ao lado esquerdo. As emissões em torno de 600 nm, 660 nm, 690 nm, 750 nm, 810 nm e 890 nm correspondem às transições:  $\{^4G_{7/2}, ^2G_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ,  $\{^4G_{7/2}, ^2G_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ,  $\{^4F_{7/2}, ^4S_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ,  $\{^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}\} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , e  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , respectivamente.

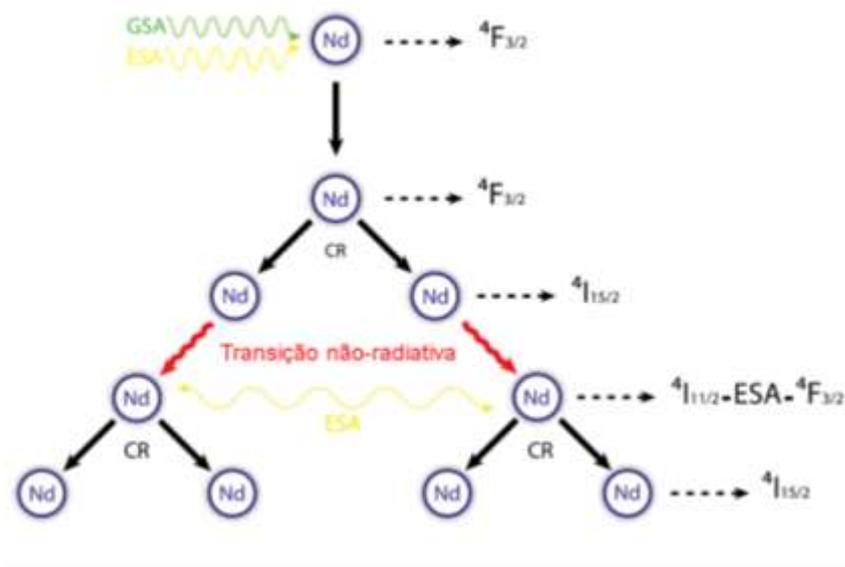


Fonte: Autor, 2023.

Podemos também resumir os processos de excitação, relaxações não-radiativas, relaxação cruzada e absorção do estado excitado do processo de avalanche de fótons nos íons de  $\text{Nd}^{3+}$  na figura 27.

Figura 27: Esquema representando a avalanche de fótons nos íons de  $\text{Nd}^{3+}$ . Inicialmente se tem uma possível excitação GSA ou ESA para popular o estado  $^4F_{3/2}$ , seguido de uma relaxação cruzada que

leva 2 íons para o nível  ${}^4I_{15/2}$  seguida de transições não-radiativas para popular o nível  ${}^4I_{11/2}$ . Uma vez no  ${}^4I_{11/2}$ , a absorção do estado excitado (ESA) acontece, levando os íons para o nível  ${}^4F_{3/2}$ .



Fonte: Autor, 2023.

Na figura 27, temos uma representação das absorções GSA e ESA, seguidas da transição  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ . No estado  ${}^4F_{3/2}$  é possível acontecer uma relaxação cruzada que leva 2 íons para o estado  ${}^4I_{15/2}$ . Do estado  ${}^4I_{15/2}$ , transições não-radiativas em cascata levam os íons para o estado  ${}^4I_{11/2}$ , que por sua vez, tem excitação ressonante para o estado  ${}^4F_{3/2}$ , com absorção do tipo ESA.

### 3.3 Caracterização da avalanche de fótons

A característica do tipo de progressão geométrica que a avalanche de fótons proporciona na população dos estados dos íons  $\text{Nd}^{3+}$  gera mudanças significativas na dinâmica de população dos níveis energéticos e, conseqüentemente, nas emissões de luz desses íons.

#### 3.3.1 Absorção GSA e ESA

Algumas características fundamentais para que ocorra a avalanche de fótons são os processos de absorção do estado excitado (ESA) e fundamental (GSA), sendo o de absorção do estado fundamental pouco provável de acontecer, devida a secção

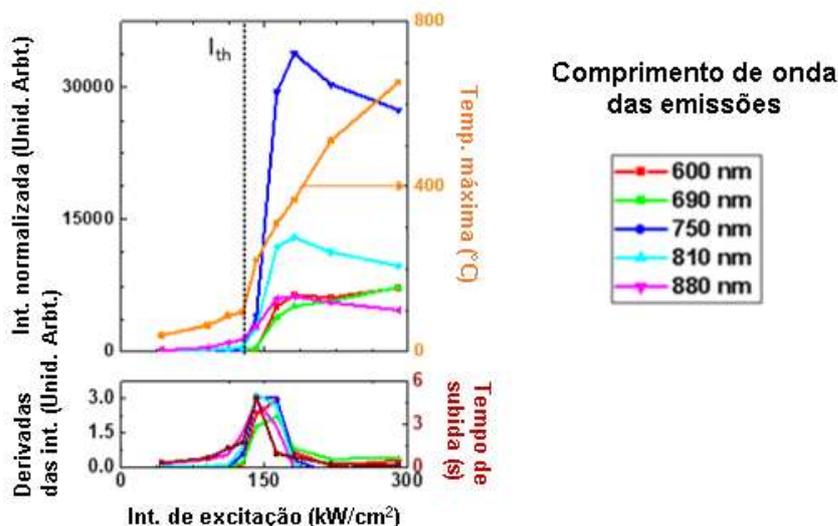
de choque de absorção para os fótons incidentes, enquanto que a absorção de estado excitado é ressonante, como é possível ver na figura 26.

### 3.3.2 Limiar de potência

Outra característica é a existência de um limiar (*threshold*) de potência para desencadear o mecanismo de avalanche de fótons. Isso se deve à competição entre os mecanismos que fazem parte do ciclo da avalanche e os mecanismos que retiram íons desse ciclo. Essa característica de limiar de potência, apresenta comportamentos não-lineares nas curvas de intensidade de saída em função da energia de entrada, como visto na figura 28 e na tabela 1. Para potências menores que o limiar, as emissões são praticamente nulas, e a partir de um limiar, elas crescem de maneira abrupta. Nota-se que a partir da potência de entrada de  $150 \text{ kW/cm}^2$  as excitações térmicas são eficientes devido ao aumento intrínseco da temperatura das partículas com a emissão de fônons. Isso favorece a excitação térmica em escada dos íons  $\text{Nd}^{3+}$  a partir do estado  $^4\text{F}_{3/2}$ . Como consequência, tem-se uma redução significativa das emissões cujo estados estão mais próximos do nível  $^4\text{F}_{3/2}$ . Em contrapartida, observa-se um crescimento nas emissões cujo os níveis são mais afastados do  $^4\text{F}_{3/2}$ . Isso indica que a população dos níveis mais energéticos se dá de forma mais pronunciada pela excitação térmica em escada ao invés da transferência de energia *Auger* entre dois íons no estado  $^4\text{F}_{3/2}$ .

Figura 28: Intensidades de saída em função das energias de entrada para uma amostra cristalina de  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  excitada em  $\sim 1064 \text{ nm}$ . A indicação  $I_{\text{th}}$  representa o *threshold* para o mecanismos de

avalanche de fótons iniciar. Os gráficos abaixo do gráficos das intensidade normalizadas representam as derivadas das intensidades e o tempo de subida.



Fonte: Autor, 2023.

Na figura 28, estão representadas as curvas das derivadas da intensidades com a intensidade de excitação. Observa-se um aumento das derivadas, passando por máximos, seguidos de redução. Isso reforça a existência do mecanismo de avalanche de fótons, o qual apresenta saturação das intensidades em potências elevadas. As saturações estão relacionadas com as redistribuições pronunciadas de população entre os níveis dos íons  $\text{Nd}^{3+}$ . Além da derivadas, temos o tempo de subida, que será explicado a frente.

As inclinações das curvas das intensidades foram calculadas, e como esperado, apresentaram comportamento não-linear. Para amostra estequiométrica, é possível observar na tabela 1, não-linearidade de ordens 12 depois do limiar de potência, e antes do limiar, o comportamento se aproxima do linear.

Tabela 1: Inclinação das curvas de intensidade para amostra  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  antes e depois do *threshold*.

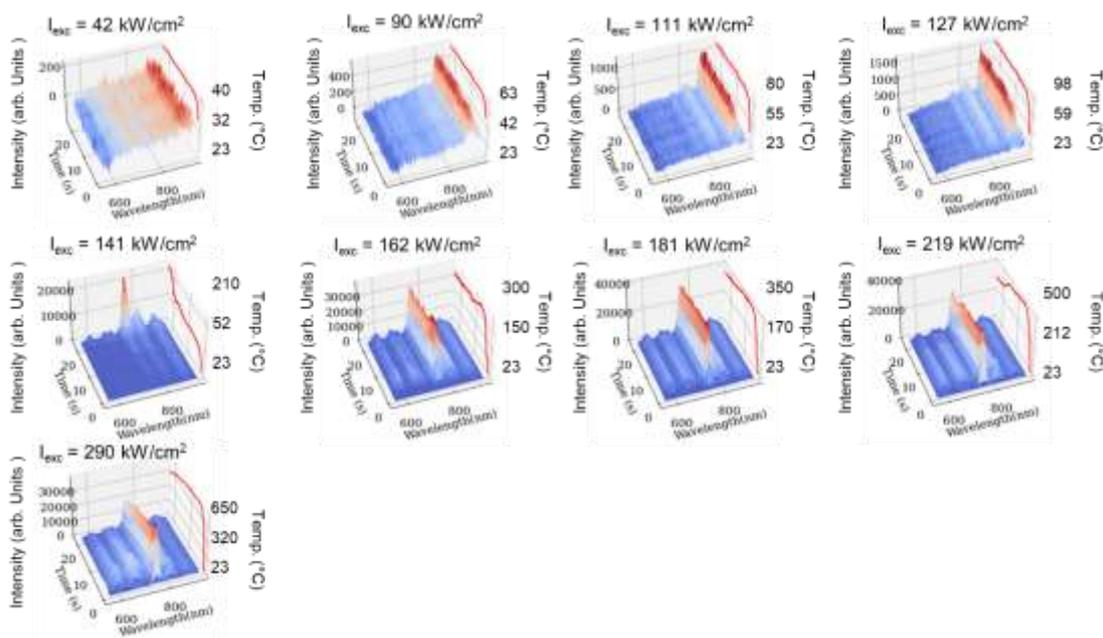
| <b>Antes do <i>threshold</i></b>  |                              |
|-----------------------------------|------------------------------|
|                                   | <b><math>x = 1.00</math></b> |
| <b>600 nm</b>                     | <b>1.0</b>                   |
| <b>690 nm</b>                     | <b>0.5</b>                   |
| <b>750 nm</b>                     | <b>1.4</b>                   |
| <b>810 nm</b>                     | <b>1.2</b>                   |
| <b>880 nm</b>                     | <b>1.8</b>                   |
| <b>Depois do <i>threshold</i></b> |                              |
|                                   | <b><math>x = 1.00</math></b> |
| <b>600 nm</b>                     | <b>12.6</b>                  |
| <b>690 nm</b>                     | <b>10.1</b>                  |
| <b>750 nm</b>                     | <b>8.9</b>                   |
| <b>810 nm</b>                     | <b>6.6</b>                   |
| <b>880 nm</b>                     | <b>3.2</b>                   |

Fonte: Autor, 2023.

As características não-lineares dessas curvas têm aplicações bastante promissoras para geração de imagens super-resolvidas [74], onde é possível resolver imagens além do limite da difração. Isso se deve às altas não-linearidades para potências de excitação próximas ao limiar da avalanche.

Além disso, podemos observar uma mudança drástica no comportamento das intensidades na evolução temporal dos espectros em função do tempo, para diferentes potências, como mostra a figura 29, principalmente com o surgimento das emissões comprimento de onda entre 500 e 690 nm, sendo o mecanismos de excitações térmicas em escada responsáveis pela preenchimento dos níveis responsáveis por essa emissões. Para potencias maiores, a interação do material com o laser de excitação consegue gerar calor no sistema, o que é benéfico para essa transições não-radiativas. Essas características são compatíveis com o mecanismo de avalanche de fótons. Na figura 29, podemos observar os diferentes comportamentos do material para diferentes intensidades de excitação, onde fica evidente o *threshold* para avalanche de fótons. Conforme mencionado anteriormente, o tempo para se chegar ao estado estacionário aumenta à medida que a intensidade de excitação se aproxima do *threshold* e diminui em potências mais elevadas.

Figura 29: Evolução temporal dos espectros luminescentes para uma série de intensidades de excitação para amostra de  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ . Nos gráficos é possível observar as intensidades em função do tempo, e a curva da temperatura em vermelho, em função do tempo.

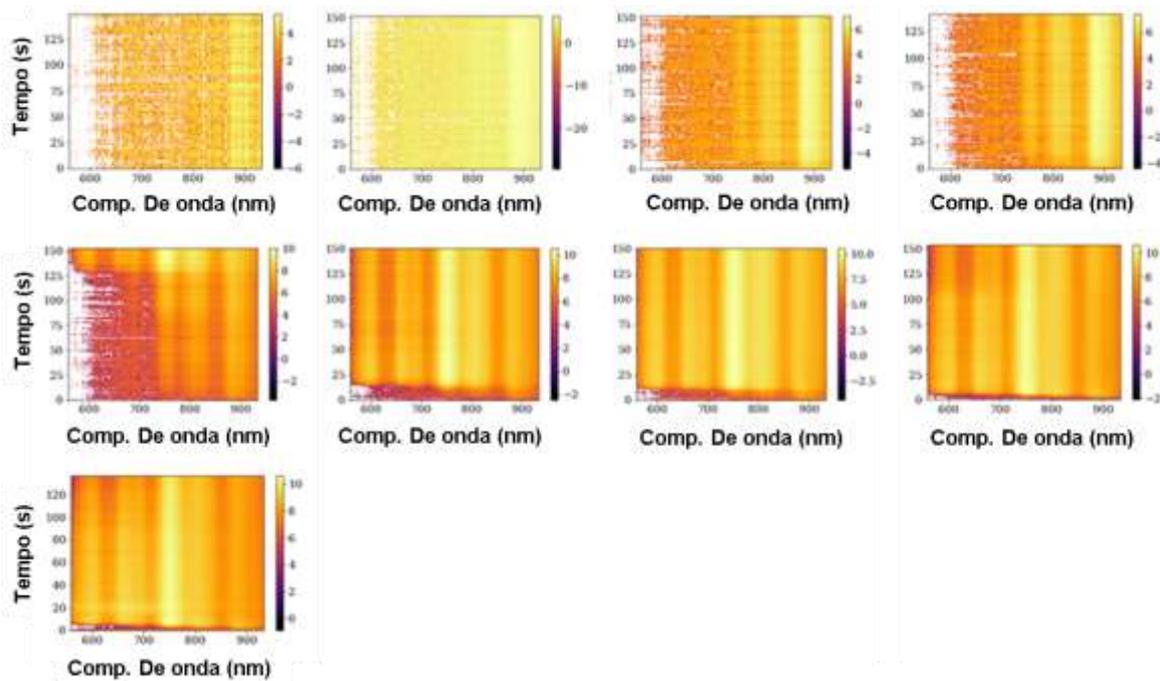


Fonte: Autor, 2023.

Na figura 30, podemos observar de um ponto de vista diferente as emissões da avalanche de fótons, no mapa de cores que representam as intensidades em função do tempo. Nele podemos observar a dinâmica temporal das emissões em torno de 600 nm, devido as excitações térmicas para os níveis superiores, envolvendo fônons. Como as emissões levam um certo tempo para aparecer e chegar no estado estacionário, mostramos a pouca ou quase nula contribuição dessas emissões mais energéticas do processo de transferência de energia ou absorção de 2 fótons comparados com as excitações térmicas, que levam alguns segundos para conseguir popular os níveis mais afastados do estado  ${}^4F_{3/2}$ . Como as emissões levam um tempo para acontecer, as NRT são mais relevantes para essas emissões.

Figura 30: Os mapas de cores 2D representam a evolução espectral com o eixo de intensidade em escala logarítmica para facilitar a visualização das emissões menos intensas. As emissões em torno de 600 nm, 660 nm, 690 nm, 750 nm, 810 nm e 890 nm correspondem às transições:  $\{{}^4G_{7/2}, {}^2G_{3/2}\} \rightarrow$

$4I_{11/2}, \{4G_{7/2}, 2G_{3/2}\} \rightarrow 4I_{13/2}, 4F_{9/2} \rightarrow 4I_{9/2}, \{4F_{7/2}, 4S_{3/2}\} \rightarrow 4I_{9/2}, \{4F_{5/2}, 2H_{9/2}\} \rightarrow 4I_{9/2}$ , e  $4F_{9/2} \rightarrow 4I_{9/2}$ , respectivamente.



Fonte: Autor, 2023.

Como podemos perceber analisando os gráficos, para potências baixas os espectros apresentam suas intensidades estacionárias praticamente de maneira instantânea, e com o aumento da energia de excitação, a partir da energia de 141 kW/cm<sup>2</sup> já é possível observar altas intensidades e o surgimento de novas emissões com comprimentos de onda menores. Isso se deve a um aumento na eficiência da excitação em escada (NRT) com o aumento intrínseco da temperatura. Em potência da ordem de 290 kW/cm<sup>2</sup> fica evidente a diminuição da intensidade em torno de 750 nm devida a redistribuição dos seus íons para outros níveis.

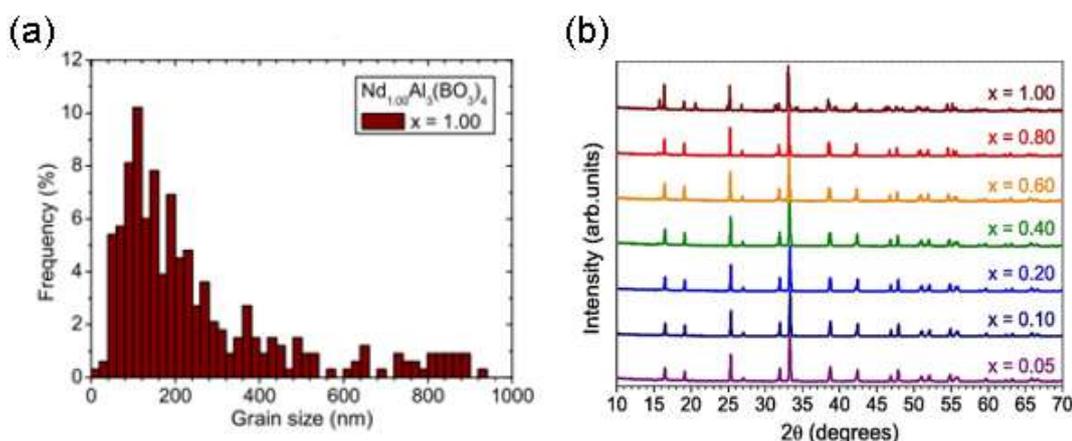
### 3.3.3 Tempo de subida

Além da não-linearidade das intensidades emitidas em função da intensidade de excitação, outra característica do mecanismo de avalanche de fótons é sua curva de tempo de subida. Essa curva descreve o tempo para as emissões chegarem em seu estado estacionário para cada energia de entrada. Tem-se um tempo praticamente instantâneo para energia de entrada abaixo do *threshold*, porque o número de íons que entram no ciclo da avalanche é menor que o número que sai por outros mecanismos de relaxação. Para energia de entrada próxima ao *threshold* da

avalanche o tempo é maior, e para energia acima do *threshold*, um tempo curto. A curva do tempo de subida da figura 28 foi feita tomando como referência a emissão em torno de 750 nm. Tomar a derivada das curvas das intensidades pode nos fornecer uma curva que se aproxima de uma curva gaussiana, e que pode auxiliar na identificação do ponto de *threshold* para o mecanismo se desencadear.

O material usado para obtenção dos resultados mostrados foi uma amostra estequiométrica de  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , onde temos uma total substituição do elemento de ítrio (Y) por neodímio na amostra de  $\text{Nd}_x\text{Y}_{1.00-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ , com isso esse material apresenta estrutura cristalina e de célula monoclinica, e sua distribuição do tamanho das partículas é ampla como mostra a figura 31 (a), e tem seu pico centrado em torno de 150 nm, e como mostra na figura 31 (b), o raio-x dessas amostras para diferentes concentrações são praticamente idênticos, mostrando que os fenômenos observados para concentrações diferentes vem principalmente devido a diferença da concentração [56].

Figura 31: (a) Distribuição de tamanho das partículas na amostra cristalina de  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  e (b) Difração de raio-x das amostras.



Fonte: modificada de [62].

Parte desses resultados para amostra de  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  estão publicados no periódico *Applied Physics Letters* com título de “*Photon-avalanche-like upconversion in  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  nanoparticles excited at 1064 nm*” [66], e foi a primeira vez demonstrado na literatura o fenômeno de avalanche de fótons em íons de neodímio excitado em 1064 nm.

### 3.4 Modelo de equações de taxa para descrever o processo de avalanche de fótons em íons de Nd<sup>3+</sup>

Usando a mesma abordagem do tópico 2.2.4 e 2.4.6, podemos escrever um modelo de equações de taxas para descrever as interações que ocorrem na amostra estudada ao longo desse texto. Com um modelo de 7 equações de taxas, podemos descrever as dinâmicas de interações dos níveis de energia que foram estudados até o momento, e mostrar suas dinâmicas temporais.

$$\dot{n}_0 = -[\sigma_g(T)\phi + \Lambda_{01}(T)]n_0 + (\beta_{20}/\text{tal}_2^{\text{rad}} - k_{\text{av}}n_0)n_2 + W_1^{\text{nr}}(T)n_1 + n_3/\tau_3^{\text{rad}} + n_4/\tau_4^{\text{rad}} + n_5/\tau_5^{\text{rad}}, \quad (7)$$

$$\dot{n}_1 = \Lambda_{01}(T)n_0 - [\sigma_{\text{ESA}}\phi + W_1^{\text{nr}}(T)]n_1 + [(1 - \beta_{20})/\text{tal}_2^{\text{rad}} + kn_2 + W_2^{\text{nr}}(T) + 2k_{\text{av}}n_0]n_2, \quad (7.1)$$

$$\dot{n}_2 = \sigma_g(T)\phi n_0 + \sigma_{\text{ESA}}\phi n_1 - [\gamma_2(T) + \Lambda_{23}(T) + kn_2 + k_{\text{av}}n_0]n_2 + W_3^{\text{nr}}(T)n_3, \quad (7.2)$$

$$\dot{n}_3 = \Lambda_{23}(T)n_2 - [\Lambda_{34}(T)n_3 + \gamma_3(T)]n_3 + W_4^{\text{nr}}(T)n_4, \quad (7.3)$$

$$\dot{n}_4 = \Lambda_{34}(T)n_3 - [\gamma_4(T)n_4 + \Lambda_{45}(T)]n_4 + W_5^{\text{nr}}(T)n_5, \quad (7.4)$$

$$\dot{n}_5 = \Lambda_{45}(T)n_4 - [\gamma_5(T)n_5 + \Lambda_{56}(T)]n_5 + W_6^{\text{nr}}(T)n_6, \quad (7.5)$$

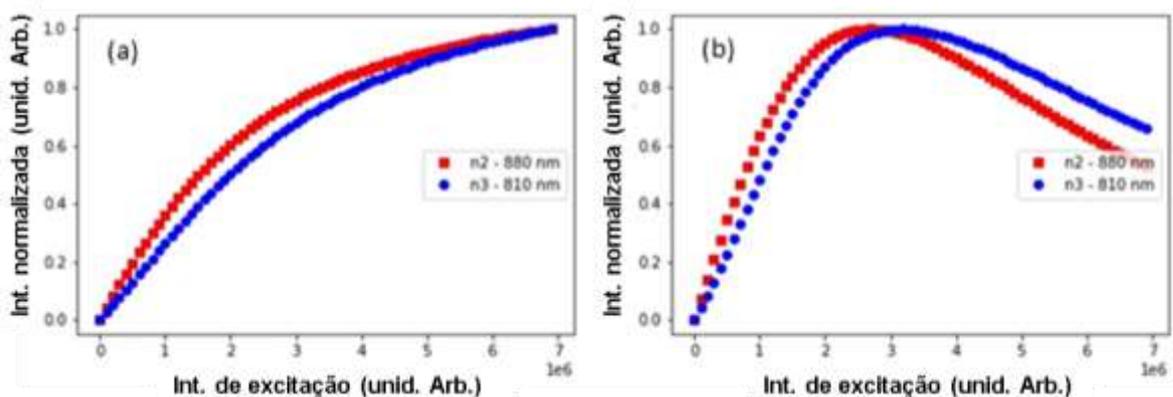
$$\dot{n}_6 = kn_2^2 + \Lambda_{56}(T)n_5 - \gamma_6(T)n_6. \quad (7.6)$$

Nestas equações,  $\dot{n}_i$  é a derivada temporal da densidade da população do nível  $n_i$ ,  $\Lambda_{ij}(T) = C_{ij}P_{ij}(T)$ , é uma função proporcional à força de acoplamento do elétron-fônon dada por  $C_{ij}$ , e  $P_{ij}(T) = [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^{-q_{ij}}$  corresponde ao número de ocupações de fônons,  $q_{ij}$  é o número de fônons efetivos com energia  $\hbar\omega$ ,  $1 - \beta_{20}$  são todas as transições possíveis diretas ou indiretas entre os níveis  $\dot{n}_2$  e  $\dot{n}_1$ .  $\gamma_i(T)$  é a taxa de decaimento total do nível  $i$ , que inclui o tempo de vida radiativo e a relaxação não-radiativa multifônica,  $W_i^{\text{nr}}(T)$  é o número de fônons efetivos necessários para que o íon relaxe até o nível de energia mais próximo.  $k_i$  é o parâmetro de conversão ascendente de energia,  $\sigma_{\text{ESA}}$  é a secção de choque de estado excitado e  $\sigma_g$  a secção

de choque de absorção do estado fundamental não ressonante.  $\beta_{20} = 0,46$  é a razão de ramificação do nível  $n_2$  para o estado fundamental. Como existe uma carência de informações sobre os parâmetros das partículas  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , consideramos os tempos de vidas radiativos como  $T_{1^{\text{ad}}} = \infty$ ,  $T_{2^{\text{ad}}} = 188 \times 10^{-6}$  s,  $T_{3^{\text{ad}}} = 90 \times 10^{-6}$  s,  $T_{4^{\text{ad}}} = 90 \times 10^{-6}$  s,  $T_{5^{\text{ad}}} = 90 \times 10^{-6}$  s, e  $T_{6^{\text{ad}}} = 90 \times 10^{-6}$  s,  $W_{1^{\text{r}}}(T_0) = 10^6$  s $^{-1}$ . Os parâmetros  $C_{ij}$  foram dados por,  $C_{01} = W_{1^{\text{r}}}(T_0)$ ,  $C_{23} = 10 \times W_{3^{\text{r}}}(T_0)$ ,  $C_{34} = 8 \times W_{4^{\text{r}}}(T_0)$ ,  $C_{45} = 8 \times W_{5^{\text{r}}}(T_0)$ , e  $C_{56} = 8 \times W_{6^{\text{r}}}(T_0)$ . Como  $\sigma_{\text{GSA}}$  e  $\sigma_{\text{ESA}}$  são parâmetros diferentes, sendo GSA uma absorção que depende de fônons da rede, e a princípio, é uma excitação não-ressonante, e ESA é uma absorção ressonante, consideramos  $\sigma_{\text{GSA}}/\sigma_{\text{ESA}} \ll 1$ . A energia de fônons máxima do material foi medida por espectroscopia Raman e está em torno de  $1360$  cm $^{-1}$  [73]. Diferentes valores de  $\sigma_{\text{GSA}}$  somente alteram o *threshold*.

Podemos ver pela figura 32a que se desconsiderarmos os termos ligados à relaxação cruzada (ki), vemos um crescimento linear até a saturação da emissão. Poderia se pensar que o aumento da temperatura levaria ao comportamento descrito acima, com a característica em S na potência de saída versus a energia de excitação. Porém, como se observa na figura 32b, onde foi considerado que a temperatura da amostra aumenta com a intensidade de excitação numa razão de  $140$  K/( $7 \times 10^6$  unidade arb.), o comportamento simulado é muito diferente do experimental. Porém, considerando a relaxação cruzada forma a curva característica da avalanche de fótons (figura 28). Com isso, podemos observar mais uma vez a influência da relaxação cruzada no processo de avalanche.

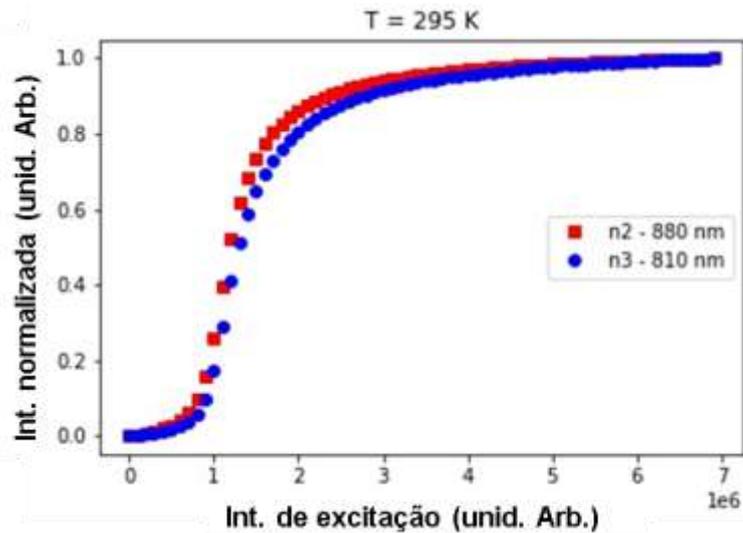
Figura 32: Dependência simulada da intensidade de entrada-saída para as emissões em torno de 880 nm e 810 nm desconsiderando as relaxações cruzadas entre os íons  $\text{Nd}^{3+}$ . (a) Para a temperatura das nanopartículas fixada em  $22$  °C. (b) Considerando que a temperatura das nanopartículas aumentou com a intensidade de excitação a uma razão de  $140$  K/( $7 \times 10^6$  unidade arb.).



Fonte: Autor, 2020.

Como discutido ao longo do texto, a mudança abrupta nas intensidades em função da potência é um comportamento fundamental para caracterizar a avalanche de fótons. Na figura 33, vemos uma mudança abrupta na intensidade relativa as emissões de 880 nm e 810 nm, que são proporcionais a densidade dos íons dos níveis  $\hat{n}_1$  e  $\hat{n}_2$ . Nessas simulações, as relaxações cruzadas foram consideradas.

Figura 33: Dependência de intensidade de entrada-saída simulada. O mecanismo da avalanche de fótons é evidente pela mudança no comportamento à medida que a intensidade de excitação aumenta.



Fonte: Autor, 2020.

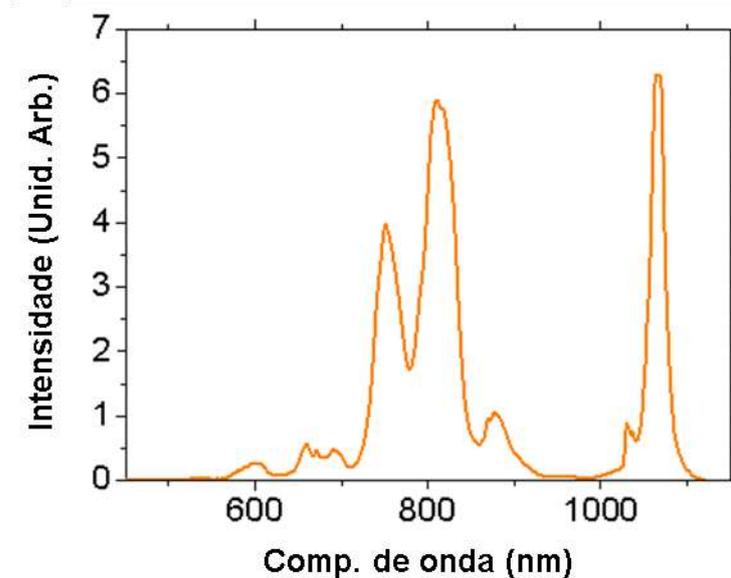
Com isso, o modelo de equações de taxa com os parâmetros conhecidos dos íons de  $\text{Nd}^{3+}$  corroboram bem com os resultados experimentais apresentados ao longo do texto.

### 3.5 Contribuição da absorção de 2 fótons

Como vimos ao longo do texto, diferentes mecanismos de excitação são possíveis em um dado material, podendo existir excitações ressonante, não-ressonantes, absorção de multi-fótons, entre outras. No  $\text{Nd}^{3+}$ , como vimos na figura 21, as possibilidades de absorção em diferentes comprimentos de onda são diversas, devido a seu amplo espectro de absorção e a riqueza dos níveis de energia. Logo, podemos imaginar que diferentes mecanismos de excitação podem ser responsáveis pelo espectro visto na figura 23. Como existem diferentes regimes de operação para o laser de  $\text{Nd}:\text{YAG}$  (quantonix 416), verificamos uma possível contribuição de absorção de 2 fótons [76,77] para as emissões mais energéticas próximos a 600 nm.

Para verificar essa possível absorção de 2 fótons, foi utilizado o mesmo laser com regime de operação diferente. Para os resultado descritos até aqui, o laser estava no regime de onda contínua (cw). Mas, para essa verificação, foi utilizado o regime de *Q-switched* e *Mode-Locked* simultaneamente, para gerar pulsos curtos e com intensidade relativamente alta. Nesse regime, o *Q-switcher* gera pulsos com duração de 150 ns a uma frequência de 1 kHz, e o *Mode-locker* em conjunto com o *Q-switched* dão origem a pulsos de 100 ps a 100 MHz dentro do envelope do *Q-switch*. É importante usar essa configuração de operação simultânea, porque os efeitos e absorção de mais de 1 fótons são mais prováveis de acontecer com altas intensidades.

Figura 34: Espectro de fotoluminescência das partículas de  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  sob excitação laser pulsada com potência média de 1,8 W.



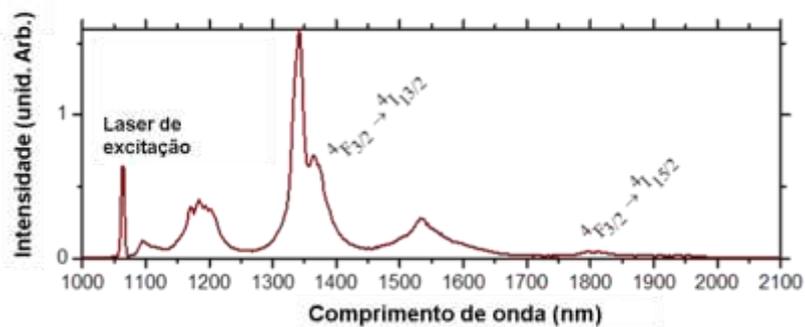
Fonte: Autor, 2020.

Na figura 34, podemos ver o espectro da amostra excitado com potência média em torno de 1,8W. Esse espectro apresenta as mesmas características dos observados sob excitação contínua. Logo, o processo de absorção de 2 ou mais fótons não é relevante quando comparado com a avalanche de fótons e a consequente excitação térmica em escada partindo do nível  $^4F_{3/2}$ .

### 3.6 Relação da luminescência com a temperatura

Uma pergunta interessante a se fazer é se o material é capaz de emitir luz apenas sendo aquecido, como é o caso de uma barra de ferro que a partir de uma determinada temperatura, apresenta emissão de corpo negro. Embora a equação 3 e 3.1 mostre possíveis transferências de energia não-radiativa entre os níveis do material, o *gap* de energia do estado  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$  é muito grande para ser excitado por vias térmicas impossibilitando emissão no visível por excitação térmica. Embora as emissões do nível  ${}^4I_{15/2}$  para os estados abaixo sejam possíveis e devem gerar luz no infravermelho. Parte dessas emissões foram verificadas experimentalmente e podem ser verificadas na figura 35, podemos observar as emissões no infravermelho quando o material foi excitado em 1064 nm.

Figura 35: Espectro infravermelho das partículas de  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  sob excitação semelhante a uma avalanche de fótons a 1064 nm. A transição eletrônica  $\text{Nd}^{3+}$  correspondente a cada faixa de emissão está indicada na figura.

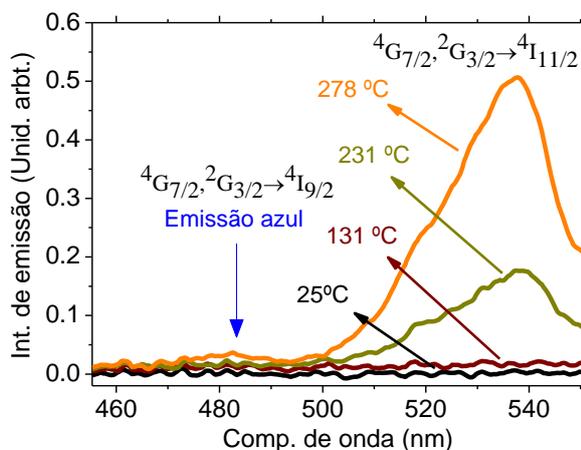


Fonte: Autor, 2023.

### 3.7 Emissão de luz azul

Uma pequena emissão em torno do comprimento de onda 480 nm (azul) foi observado, como consequência da transição radiativa  ${}^2G_{9/2}, {}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ . Essa transição é possível devido as excitações térmicas NRT da figura 26, já discutidas no texto. Na figura 36, podemos observar uma pequena emissão quando o material é excitado com uma potência média de 1,8 W. Podemos ver também a influência da temperatura com as emissões em torno de 532 nm (verde). Quanto maior a temperatura maior as transições não-radiativa para os níveis superiores, que geram as emissões verde e azul.

Figura 36: Espectro de fotoluminescência das partículas de  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  para um poder de excitação de 1,8 W em diferentes temperaturas das partículas.



Fonte: Autor, 2020.

### 3.8 Considerações do capítulo

Desde a descoberta do mecanismo de avalanche de fótons na década de 70, diferentes trabalhos se mostraram bastante promissões para a comunidade científica, devido a diferentes aplicações. Até então, foram constatados fenômenos de avalanche de fótons em íons de  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ , por exemplo, e em íons de neodímio com uma rota de excitação diferente da proposta nesse trabalho. A novidade desse trabalho descrito no texto, é o novo mecanismo de excitação dos íons de  $\text{Nd}^{3+}$ , com secção de choque ainda menor do que no trabalho proposto pela Jourbet e com emissões intensas em diversos comprimentos de onda. Além do  $\text{Nd}^{3+}$  ser um íon bastante conhecido pelos seus lasers de Nd:YAG que operam em 1064 nm e são amplamente disponíveis comercialmente. A luz produzida pela avalanche de fótons pode ser viável para fazer imagens super-resolvidas, por exemplo e pelas altas temperaturas, pode se pensar em aplicações industriais. O desenvolvimento de avalanche de fótons com temperaturas finais abaixo de 50 graus pode ser fundamental para fazer imagens super-resolvidas de células e tratamentos fototerápicos, mas é um desafio em andamento para futuras pesquisas e trabalho.

## 4 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS DE $\text{Nd}^{3+}$ NO MECANISMO DE AVALANCHE DE FÓTONS

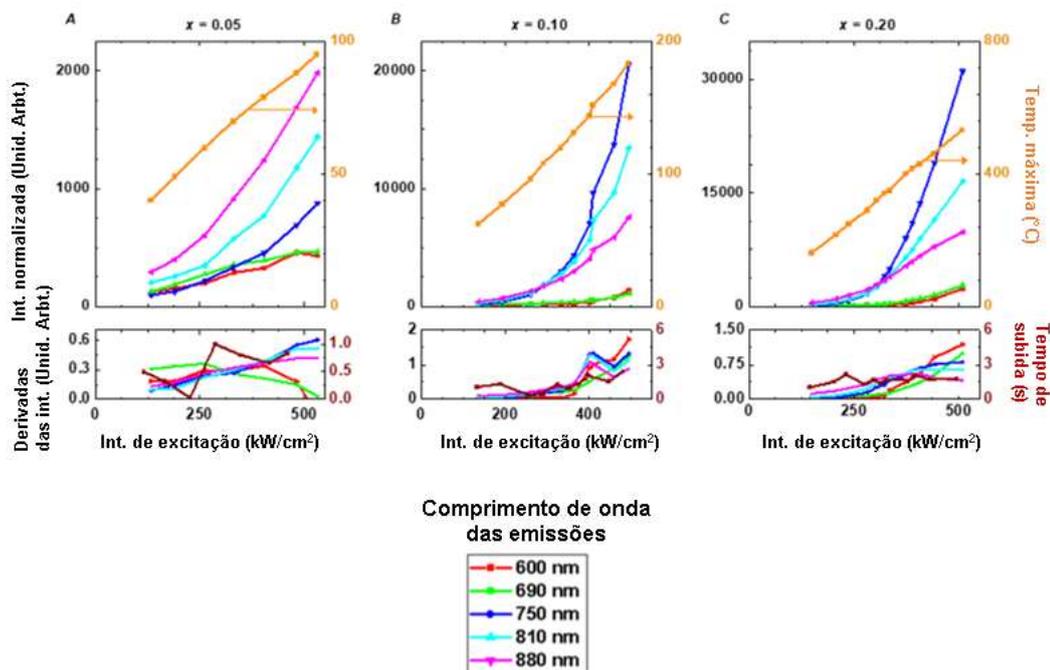
Já foram discutidos ao longo do texto possíveis interações ocasionadas pela proximidade dos íons numa determinada matriz. Um dos propósitos desse capítulo é estudar a influência dos íons de  $\text{Nd}^{3+}$  na estrutura  $\text{Nd}_x\text{Y}_{1,00-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  com  $x = 0,05, 0,10, 0,20, 0,40, 0,60, 0,80$  e  $1,00$ . Foram realizadas uma série de medidas para amostras com diferentes concentrações e com os resultados pudemos analisar os efeitos de cada concentração para o mecanismo de avalanche de fótons.

### 4.1 *Energy looping*

Para amostras de 5% a 20%, com quantidade moderada de  $\text{Nd}^{3+}$  ( $x \leq 0,20$ ), as propriedades estruturais (fase hexagonal) são quase independentes de  $x$ . Assim como o campo cristalino ao redor do  $\text{Nd}^{3+}$  dando características fotoluminescentes semelhantes. Com essa características estruturais, podemos observar na figura 37 suas emissões sob excitação em 1064 nm, sob as mesma condições experimentais e metodologia discutida anteriormente. Uma das primeiras ações para investigar o mecanismo é verificar as dependências da intensidade de saída em função da energia de entrada. E como mostra na figura 37, as emissões para  $x \leq 0,20$  são diferentes das emissões para  $x = 1,00$ .

Figura 37: Dependência da intensidade de fotoluminescência da intensidade de excitação para diferentes  $x$  nos pós de partículas submicrométricas de  $\text{Nd}_x\text{Y}_{1,00-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ , com  $x = 0,05, 0,10$  e  $0,20$ , bem como da temperatura das partículas, que aumentou intrinsecamente devido às emissões por

fônons dos íons  $\text{Nd}^{3+}$ . A parte inferior de cada figura representa as derivadas de cada linha de emissão e o intervalo de tempo necessário para se atingir o estado estacionário.



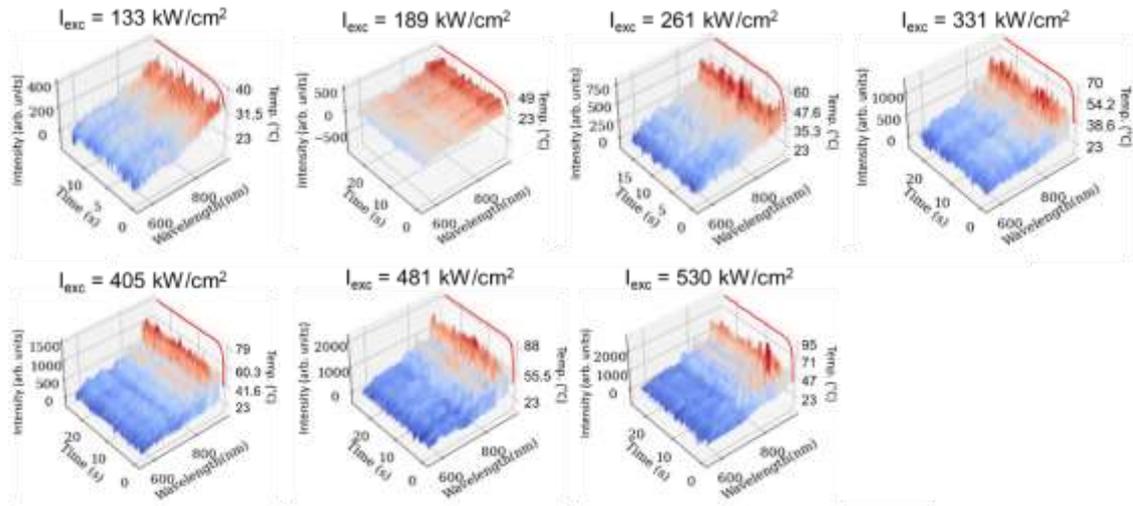
Fonte: Autor, 2023.

Observando os gráficos da figura 37 fica claro a diferença no comportamento das emissões para as concentrações de 5% a 20% para amostra de 100% com avalanche de fótons caracterizada. As emissões para baixas concentrações não apresentam as mesmas características que a avalanche de fótons apresenta, mas ainda assim, é evidente que as intensidades emitidas são acentuadas e intensas. A principal diferença ou característica que a mudança na concentração de íons de  $\text{Nd}^{3+}$  traz para o material, é a separação entre os íons. Conforme estudado no tópico de efeitos de concentração, a separação entre os íons, que podemos considerá-los como dipolos elétricos, gera consequências na relaxação cruzada. Como podemos ver, as curvas das intensidades crescem quase que linearmente para x pequeno (0,05) e o grau de não linearidade aumenta com x (0,10 e 0,20).

Com a relaxação cruzada enfraquecida, o material consegue absorver os fótons, e realizar as transições gerando fônons e as excitações em escada que proporcionam as emissões de luz em alta frequência, mas sem apresentar as características de avalanche de fótons: mudança drástica no coeficiente angular na curva de intensidade de saída em função da energia de entrada. O tempo de subida apresenta curvas rápidas, como podemos observar nas figuras em 3D, que representa

as intensidades em função do tempo e para diferentes potências, as intensidades aparecem de maneira praticamente instantânea, e suas derivadas apresentam comportamento próximo ao linear.

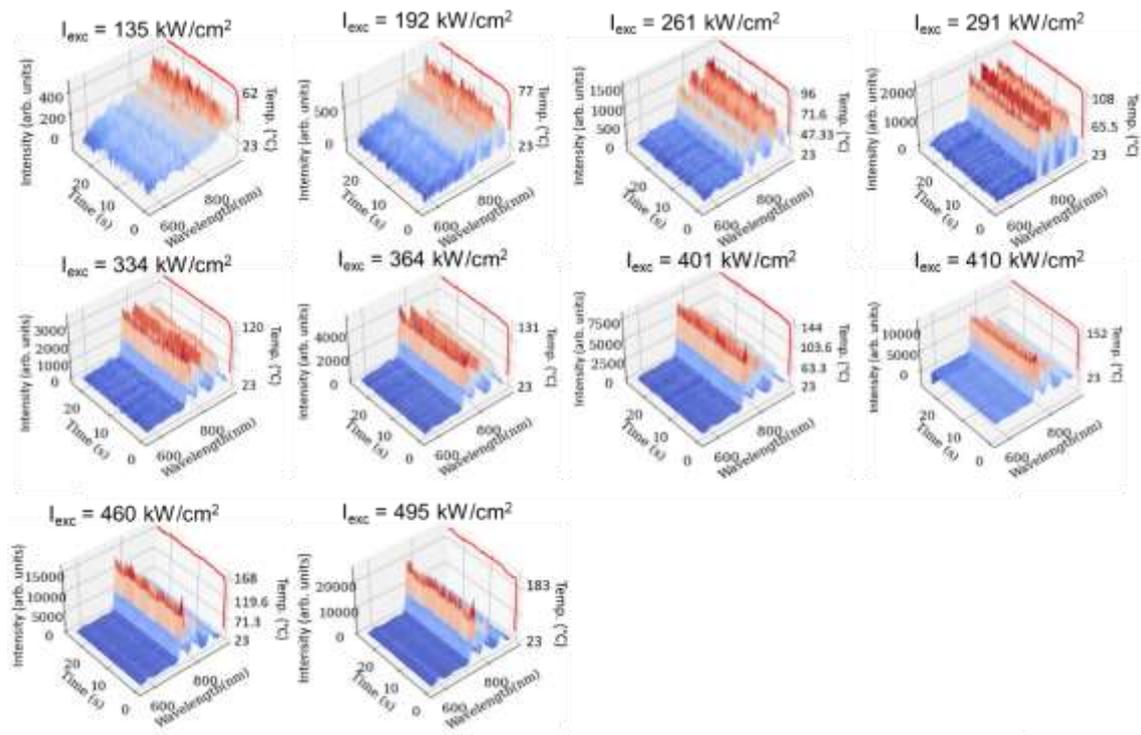
Figura 38: Evolução temporal das emissões para diferentes potências na amostra de  $\text{Nd}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ . O aumento da temperatura é devido ao relaxamento intrínseco não-radiativo com emissões de fônons nas vias de excitação do  $\text{Nd}^{3+}$ .



Fonte: Autor, 2023.

Com comportamento praticamente idêntico ao anterior, a amostra de  $\text{Nd}_{0.10}\text{Y}_{0.90}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ , apresenta suas intensidades de forma instantâneas, só que mais intensas, como é esperado pelos efeitos de supressão de luminescência primeiro crescer a luminescência com a concentração, e a partir de uma dada porcentagem, suprimir a luminescência, como mostra a figura 39.

Figura 39: Evolução temporal das emissões para diferentes potências e amostra de  $\text{Nd}_{0.1}\text{Y}_{0.90}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ . O aumento da temperatura é devido ao relaxamento intrínseco não-radiativo com emissões de fônons nas vias de excitação do  $\text{Nd}^{3+}$ .

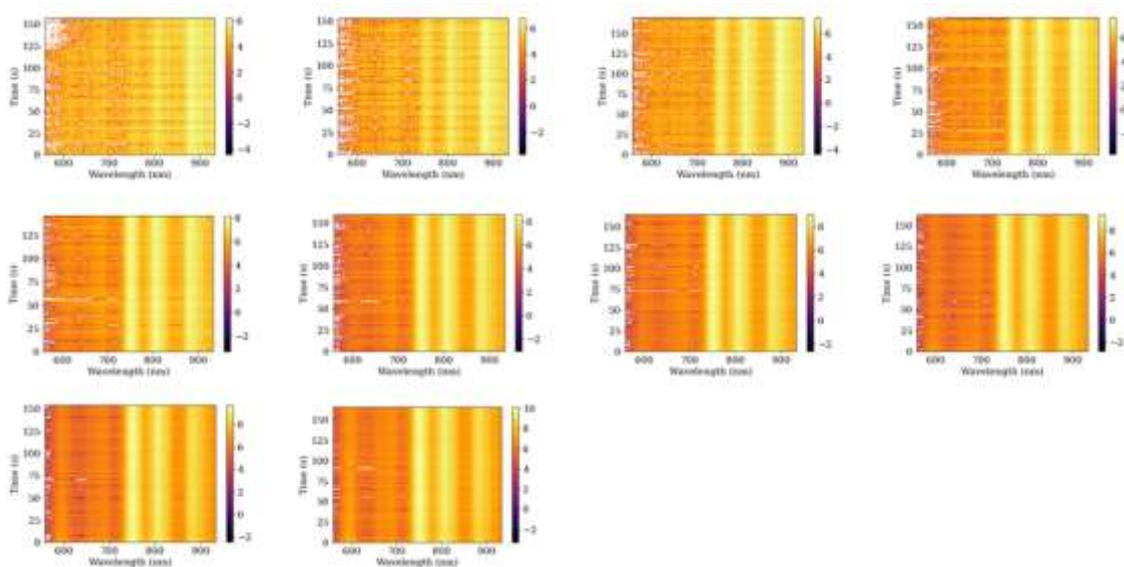


Fonte: Autor, 2023.

Uma figura de fácil interpretação é a figura 40, que apresenta gráficos de cores representando as intensidades das emissões na escala logarítmica em função do tempo. Na figura 40, temos as intensidades em função do tempo representadas pelas cores alaranjadas, da amostra com 10% de  $\text{Nd}^{3+}$ .

Figura 40: Os mapas de cores 2D representam a evolução espectral com o eixo de intensidade em escala logarítmica para facilitar a visualização das emissões menos intensas da amostra de  $\text{Nd}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ . As emissões em torno de 600 nm, 660 nm, 690 nm, 750 nm, 810 nm e 890 nm

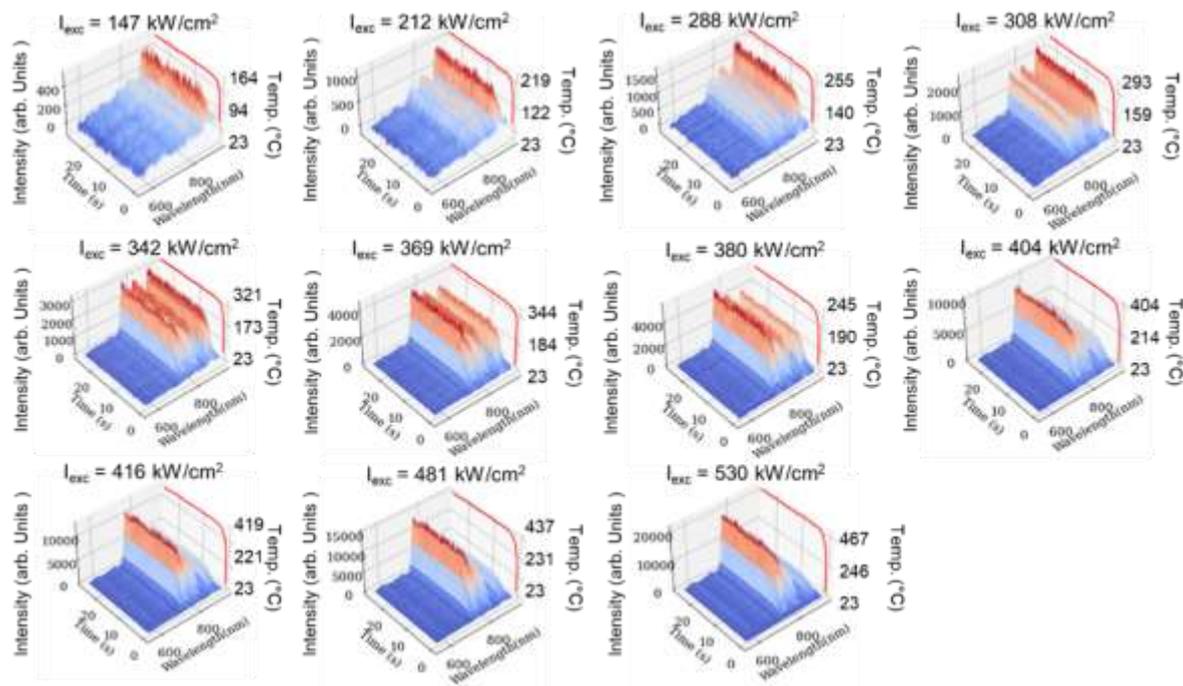
correspondem às transições:  $\{^4G_{7/2}, ^2G_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ,  $\{^4G_{7/2}, ^2G_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ,  $\{^4F_{7/2}, ^4S_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ,  $\{^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}\} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , e  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , respectivamente.



Fonte: Autor, 2023.

Para amostra de  $\text{Nd}_{0.20}\text{Y}_{0.80}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  começamos a observar diferenças nas intensidades pela figura 41, onde elas começam a demorar um certo tempo para entrar no estado estacionário. Esse comportamento é esperado, por causa das características que o material apresenta para concentrações acima de 20%. Mesmo apresentando essas diferenças nas intensidades, como vemos na figura 37, as intensidades não apresentam comportamento de avalanche.

Figura 41: Evolução temporal das emissões para diferentes potências e amostra de  $\text{Nd}_{0.2}\text{Y}_{0.80}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ . O aumento da temperatura é devido ao relaxamento intrínseco não-radiativas.

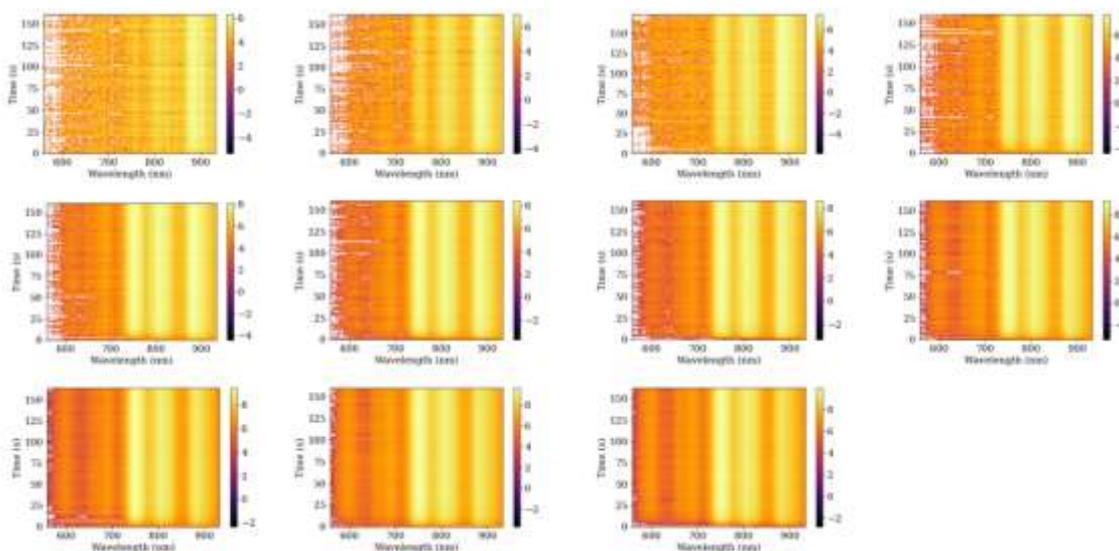


Fonte: Autor, 2023.

Para amostra de 20%, temos os mapas de cores representados pela figura 42, e o surgimento de emissões em torno de 600 nm, devido ao começo da eficiência das relaxações não-radiativas.

Figura 42: Os mapas de cores 2D representam a evolução espectral com o eixo de intensidade em escala logarítmica para facilitar a visualização das emissões menos intensas da amostra de  $\text{Nd}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ . As emissões em torno de 600 nm, 660 nm, 690 nm, 750 nm, 810 nm e 890 nm

correspondem às transições:  $\{^4G_{7/2}, ^2G_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ,  $\{^4G_{7/2}, ^2G_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ,  $\{^4F_{7/2}, ^4S_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ,  $\{^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}\} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , e  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , respectivamente.

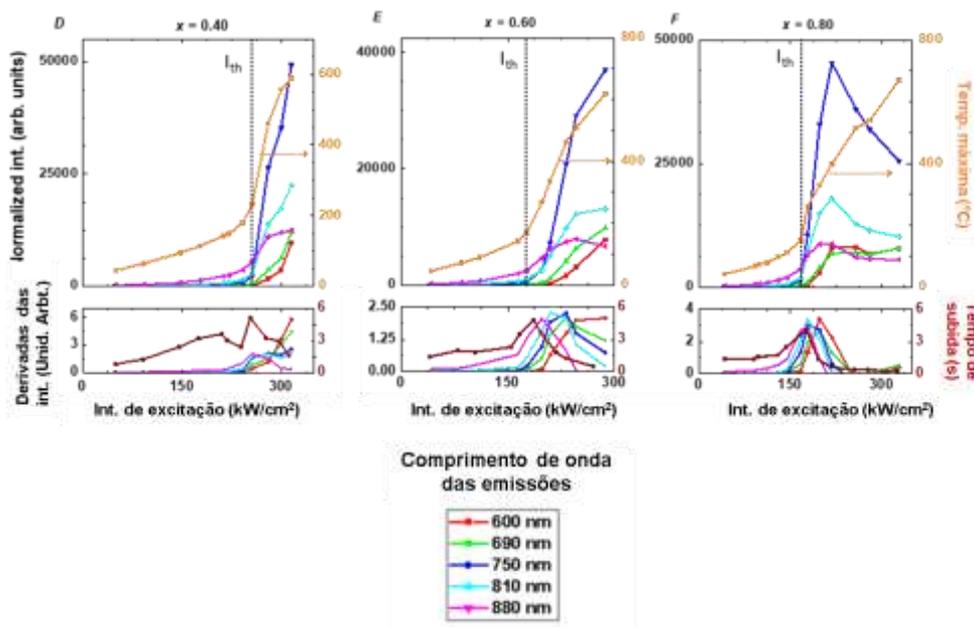


Fonte: Autor, 2023.

Uma observação importante são as temperaturas das amostras apresentarem uma curva do tipo carga de capacitor. Essa curva características não condiz com a dinâmica da temperatura no processo de avalanche, que apresenta ponto de inflexão, como visto para amostra estequiométrica. Com isso, é proposto um tipo de *looping* de energia que apresenta absorção GSA e ESA, e os mecanismos de excitação em escada, idênticos aos da avalanche de fótons, mas com uma baixa eficiência na relaxação cruzada, o que inviabiliza a avalanche de fótons de acontecer, mas fornece intensidades acentuadas de conversão ascendente de energia. Na figura 43 podemos ver o quão importante é a proximidade dos íons para as emissões com comprimentos menores. Comparando essa figura com a figura 3d da amostra estequiométrica, podemos observar emissões intensas em comprimentos de onda menores que 750 nm.

Com a constatação dos mecanismos de *looping* de energia que apresenta as mesmas características de absorção da avalanche de fótons, mas não apresenta o mesmo comportamento das intensidades, mais especificamente a ausência de *threshold*, agora iremos estudar as concentrações acima de 20% de  $Nd^{3+}$ . Uma das maneiras mais simples e segura de identificar a avalanche de fótons, é observar os gráficos de intensidade de saída em função da energia de entrada. Assim como fizemos para baixas concentrações, a figura 43 mostra os resultados obtidos para concentrações acima de 20%.

Figura 43: Dependência da intensidade de fotoluminescência com a intensidade de excitação para diferentes  $x$  nos pós  $\text{Nd}_x\text{Y}_{1.00-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $x = 0,40, 0,60$  e  $1,00$ ) bem como da temperatura das partículas, que aumentou intrinsecamente devido às emissões de fônons nos processos de relaxação dos íons  $\text{Nd}^{3+}$ . A parte inferior de cada figura representa as derivadas de cada linha de emissão e o tempo para se chegar ao estado estacionário.

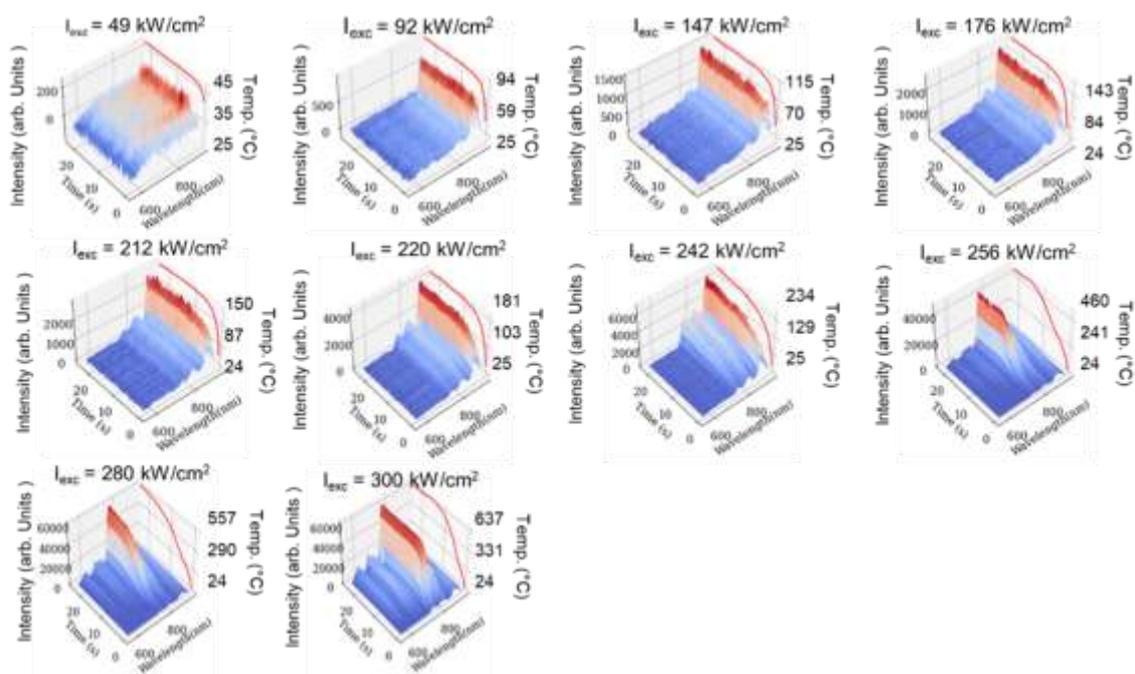


Fonte: Autor, 2023.

Assim como as figuras anteriores de intensidade em função da potência de entrada, para altas concentrações temos os gráficos das derivadas e tempo de subida, com características de avalanche de fótons, como na figura 27, para amostra estequiométrica. Além disso, fica evidente as linhas de *threshold* para cada concentração. As linhas identificadas como  $I_{th}$  representam a intensidade mínima para desencadear o mecanismo de avalanche. A partir desse ponto, é possível observar uma mudança abrupta no coeficiente angular dos gráficos, o que é característica de um processo não-linear. Para potências mais altas, acima da energia de *threshold*, é possível observar para as amostras de  $\text{Nd}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  e  $\text{Nd}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  uma saturação nas intensidades de 880 nm, 810 nm e 750 nm, devido à grande perda de população por acoplamentos térmicos com os níveis superiores. Como consequência, é observado no gráfico um aumento nas intensidades dos comprimentos de onda menores. Para amostra de  $\text{Nd}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  temos as características da avalanche de fótons, mas não vemos uma saturação e crescimento claro das intensidades, devido ao limite de energia do laser de excitação está próximo do limite de segurança do equipamento, que está em torno de  $300 \text{ kW/cm}^2$ . Poderíamos observar uma saturação mais evidente para potências maiores, mas temos que lembrar que uma

concentração de 40% de  $\text{Nd}^{3+}$  está próximo do *threshold* da concentração, que está entre 20% e 40%. Como não temos amostras com concentrações nesse limite, estimamos que acima de 20% o mecanismo existe. Para  $\text{Nd}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ , na figura 44, vemos as intensidades em função do tempo para todas as potências de excitação do material. Com comportamentos diferentes das amostras com baixa concentração, vemos uma mudança esperada a partir de uma dada potência de excitação e o surgimento de novas emissões com característica de conversão ascendente de energia.

Figura 44: Evolução temporal das emissões para diferentes potências e amostra de  $\text{Nd}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ .

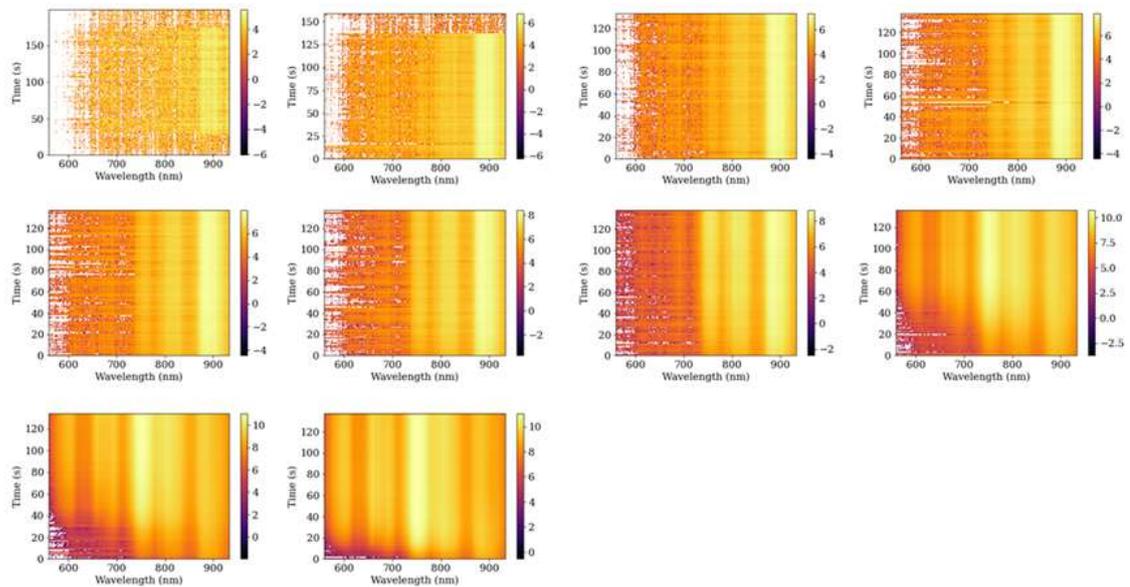


Fonte: Autor, 2023.

Com o aumento da concentração, começamos a observar as emissões mais energéticas, e numa dinâmica lenta, devido aos processos térmicos serem lentos, como também observado na figura 45.

Figura 45: Os mapas de cores 2D representam a evolução espectral com o eixo de intensidade em escala logarítmica para facilitar a visualização das emissões menos intensas da amostra de  $\text{Nd}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ . As emissões em torno de 600 nm, 660 nm, 690 nm, 750 nm, 810 nm e 890 nm

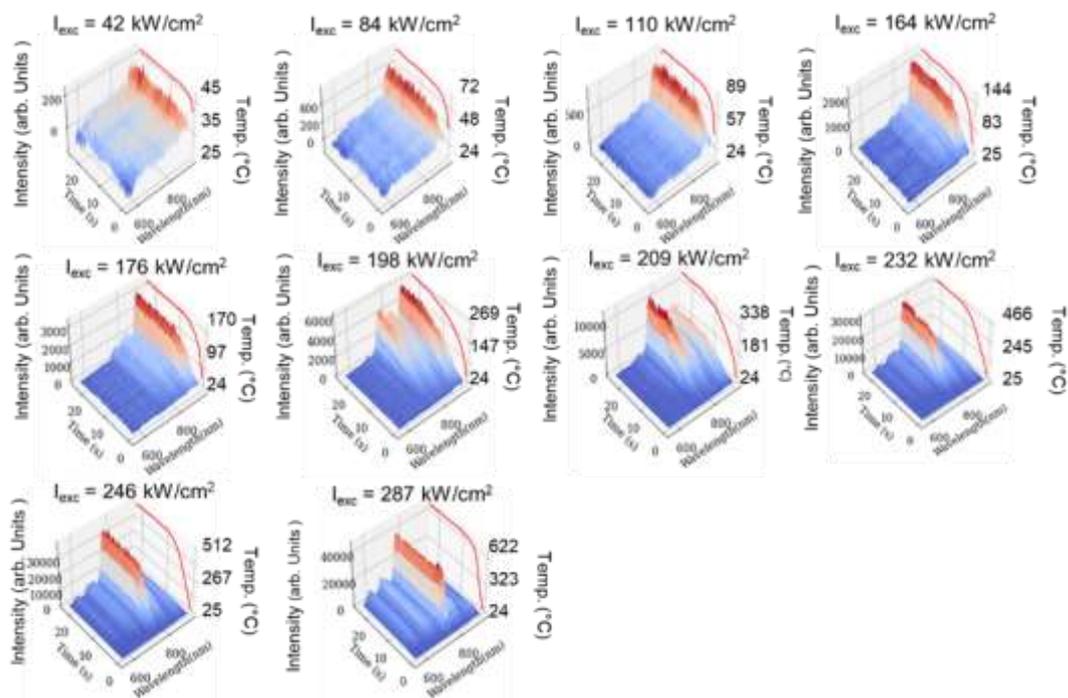
correspondem às transições:  $\{^4G_{7/2}, ^2G_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ,  $\{^4G_{7/2}, ^2G_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ,  $\{^4F_{7/2}, ^4S_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ,  $\{^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}\} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , e  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , respectivamente.



Fonte: Autor, 2023.

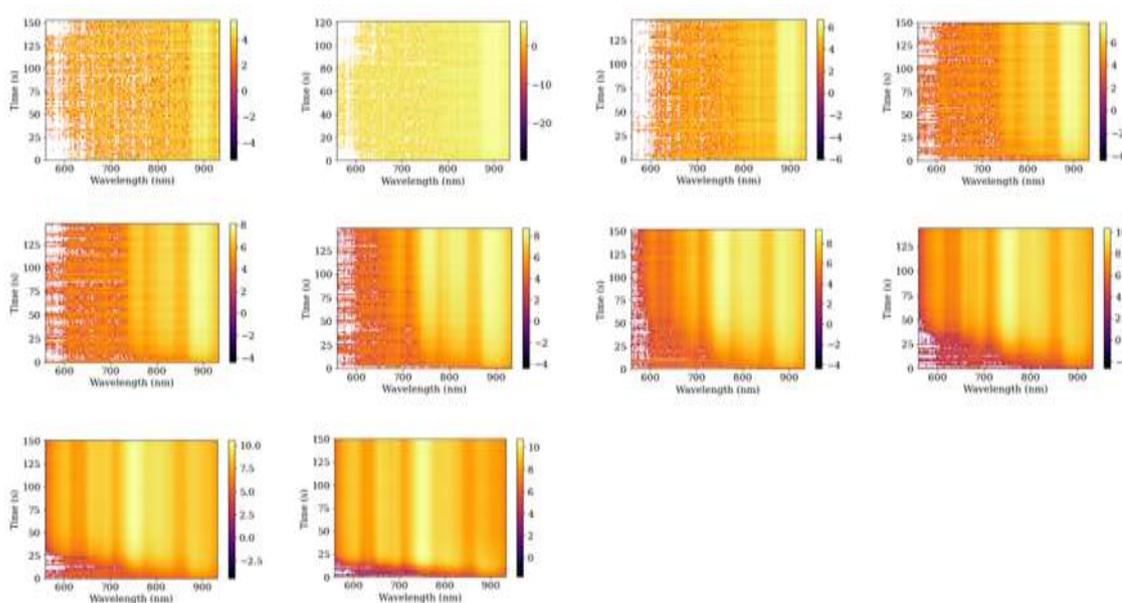
Para amostra de  $\text{Nd}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  a principal diferença é na energia necessária para o mecanismo desencadear, como mostra a figura 43, 46 e 47.

Figura 46: Evolução temporal das emissões para diferentes potências e amostra de  $\text{Nd}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$



Fonte: Autor, 2023.

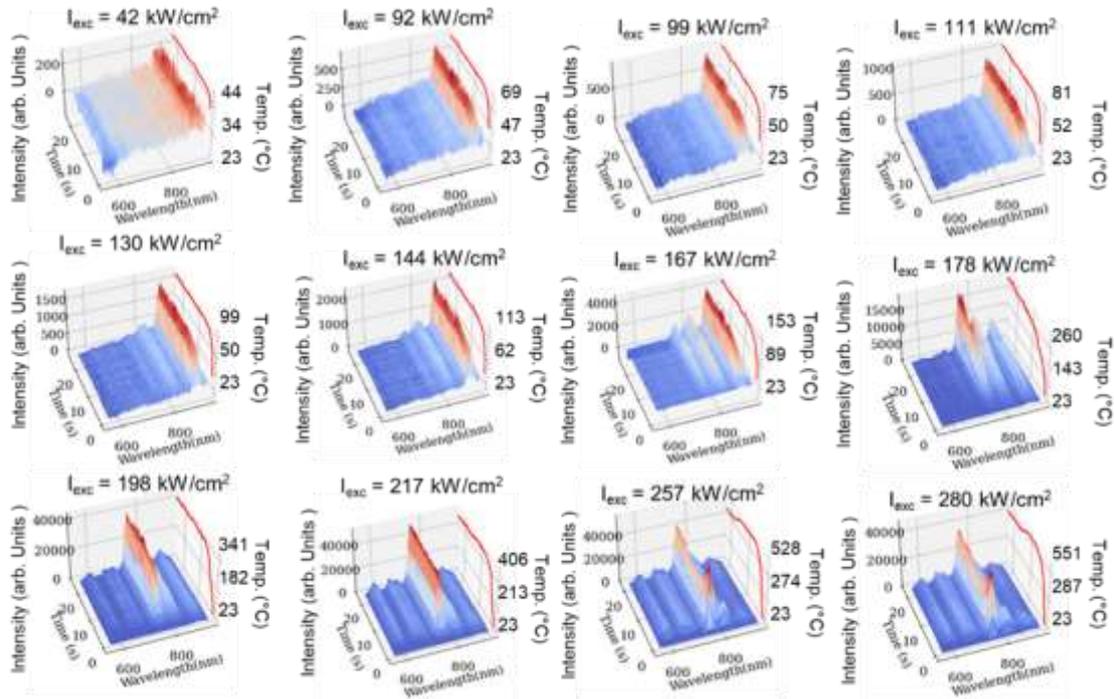
Figura 47: Os mapas de cores 2D representam a evolução espectral com o eixo de intensidade em escala logarítmica para facilitar a visualização das emissões menos intensas da amostra de  $\text{Nd}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ . As emissões em torno de 600 nm, 660 nm, 690 nm, 750 nm, 810 nm e 890 nm correspondem às transições:  $\{^4\text{G}_{7/2}, ^2\text{G}_{3/2}\} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ ,  $\{^4\text{G}_{7/2}, ^2\text{G}_{3/2}\} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ ,  $\{^4\text{F}_{7/2}, ^4\text{S}_{3/2}\} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ ,  $\{^4\text{F}_{5/2}, ^2\text{H}_{9/2}\} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ , e  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ , respectivamente.



Fonte: Autor, 2023.

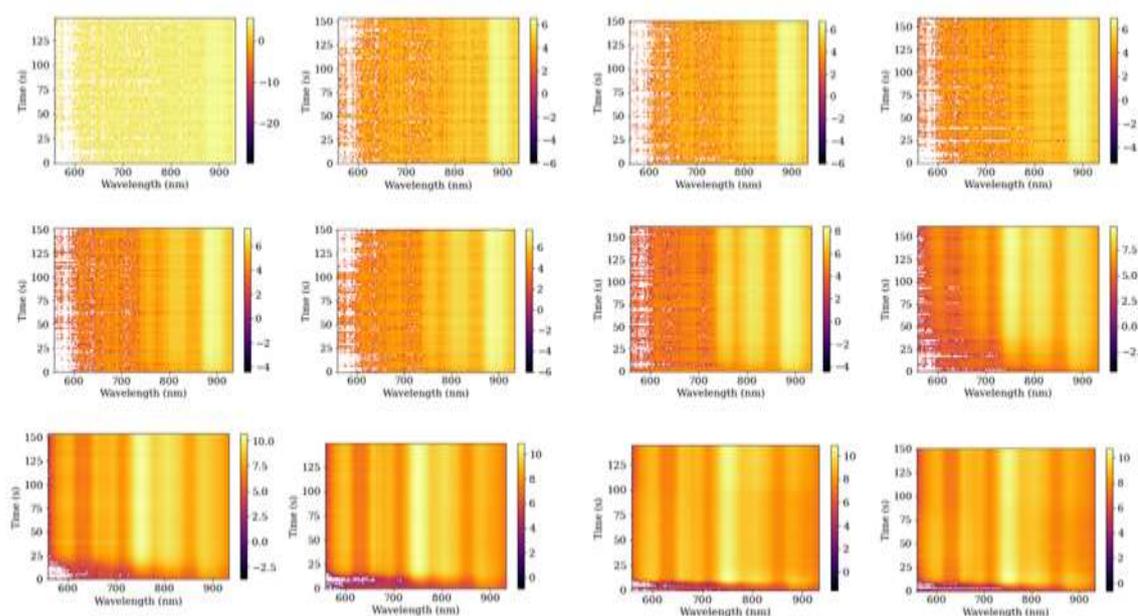
De forma semelhante para a amostra de  $\text{Nd}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ ; mais uma redução no *threshold* e na velocidade das emissões aparecerem, como visto na figura 48 e no mapa de cores da figura 49.

Figura 48: Evolução temporal das emissões para diferentes potências e amostra de  $\text{Nd}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ .



Fonte: Autor, 2023.

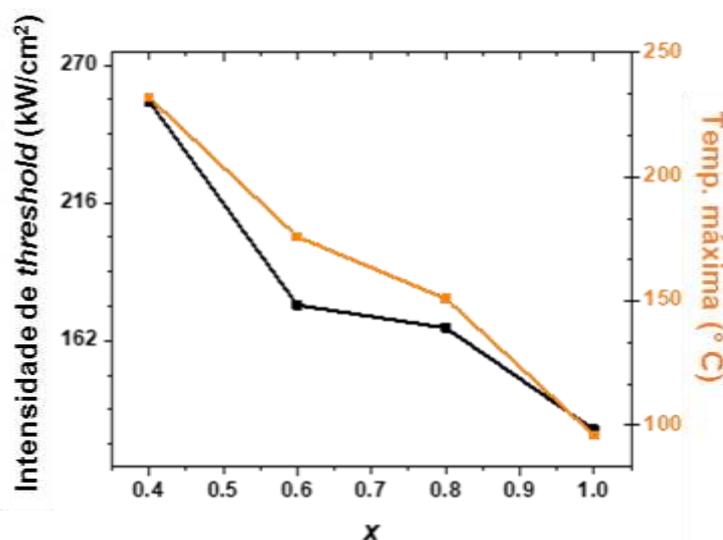
Figura 49: Os mapas de cores 2D representam a evolução espectral com o eixo de intensidade em escala logarítmica para facilitar a visualização das emissões menos intensas da amostra de  $Nd_{0.8}Y_{0.2}Al_3(BO_3)_4$ . As emissões em torno de 600 nm, 660 nm, 690 nm, 750 nm, 810 nm e 890 nm correspondem às transições:  $\{^4G_{7/2}, ^2G_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ,  $\{^4G_{7/2}, ^2G_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ,  $\{^4F_{7/2}, ^4S_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ,  $\{^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}\} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , e  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , respectivamente.



Fonte: Autor, 2023.

Na figura 50, podemos comparar o limiar de energia para as 4 concentrações de  $Nd^{3+}$  e suas temperaturas máximas para as respectivas potências e verificar que o crescimento do limiar de energia é quase linear com a concentração.

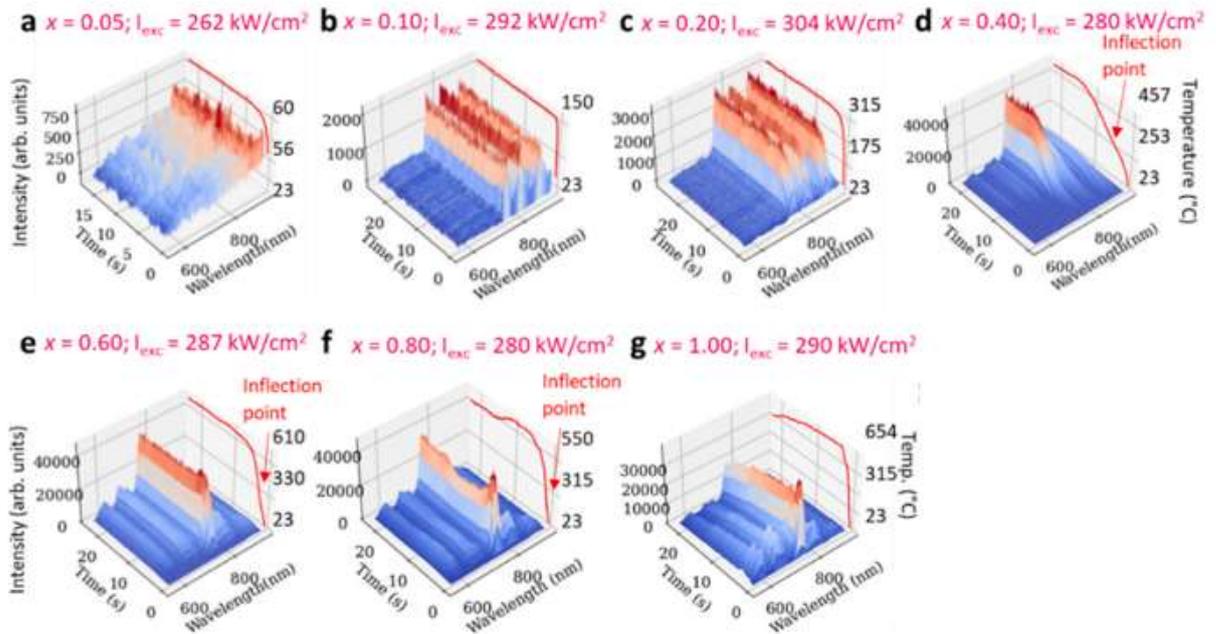
Figura 50: Comparação do *threshold* das amostras de  $Nd_xY_{1.00-x}Al_3(BO_3)_4$  para concentrações de 40% a 100% de  $Nd^{3+}$ .



Fonte: Autor, 2023.

Na figura 51, vemos para potências ligeiramente idênticas, as intensidade emitidas para comparar as emissões das amostras com todas as diferentes concentrações. Nessa comparação, fica evidente que as concentrações influenciam tanto no tempo para desencadear a avalanche de fótons, tanto para o fenômeno acontecer.

Figura 51: Os espectros de fotoluminescência e a temperatura das partículas  $\text{Nd}_x\text{Y}_{1.00-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $0,05 \leq x \leq 1,00$ ) são dados em função do tempo de exposição à excitação laser a 1064 nm. Os valores de  $x$  bem como as intensidades de excitação ( $I_{exc}$ ) são mostrados na figura. As bandas de emissão são observadas em 600 nm, 660 nm, 690 nm, 750 nm, 810 nm e 890 nm associados a transições eletrônicas do  $\text{Nd}^{3+}$ . Luz azul em 480 nm, luz verde em 536 nm e emissões no infravermelho próximo ( $1200 \text{ nm} < \lambda < 2000 \text{ nm}$ ) também foram medidos na figura 35. A temperatura das partículas, que aumentou intrinsecamente devido à relação luz-calor conversão, é mostrado no eixo direito de cada figura.



Fonte: Autor, 2023.

Além das figuras das intensidades e evolução temporal, foram calculadas as inclinações das curvas, na tabela 2, para cada concentração de 40% a 80%.

Tabela 2: Inclinações das curvas antes e depois do *threshold* para todas as concentrações e emissões de 600 nm, 690 nm, 750 nm, 810 nm e 880 nm.

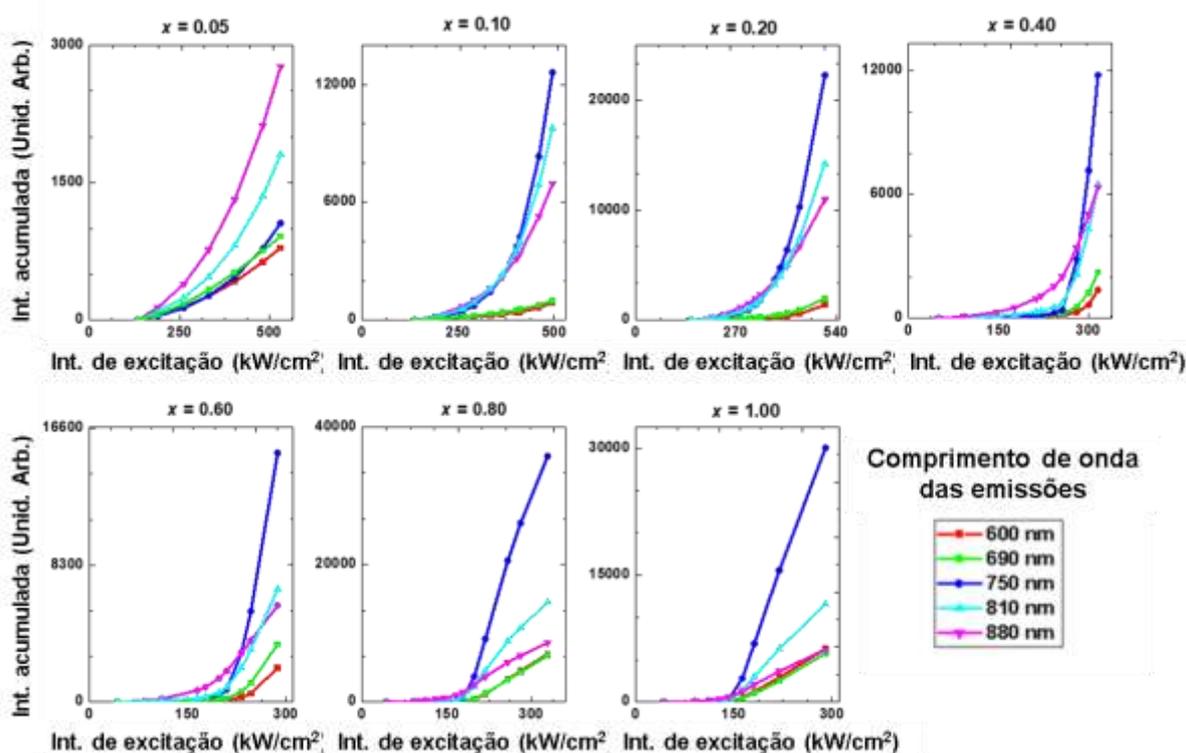
| <b>Antes do <i>threshold</i></b>  |                        |                        |                        |                        |
|-----------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|                                   | <b><i>x</i> = 1.00</b> | <b><i>x</i> = 0.80</b> | <b><i>x</i> = 0.60</b> | <b><i>x</i> = 0.40</b> |
| <b>600 nm</b>                     | <b>1.0</b>             | <b>0.7</b>             | <b>1.7</b>             | <b>---</b>             |
| <b>690 nm</b>                     | <b>0.5</b>             | <b>0.8</b>             | <b>1.0</b>             | <b>1.5</b>             |
| <b>750 nm</b>                     | <b>1.4</b>             | <b>4.0</b>             | <b>3.6</b>             | <b>7.4</b>             |
| <b>810 nm</b>                     | <b>1.2</b>             | <b>3.4</b>             | <b>3.0</b>             | <b>5.4</b>             |
| <b>880 nm</b>                     | <b>1.8</b>             | <b>3.2</b>             | <b>2.8</b>             | <b>3.9</b>             |
| <b>Depois do <i>threshold</i></b> |                        |                        |                        |                        |
|                                   | <b><i>x</i> = 1.00</b> | <b><i>x</i> = 0.80</b> | <b><i>x</i> = 0.60</b> | <b><i>x</i> = 0.40</b> |
| <b>600 nm</b>                     | <b>12,6</b>            | <b>15.7</b>            | <b>15.9</b>            | <b>15.1</b>            |
| <b>690 nm</b>                     | <b>10.1</b>            | <b>9.8</b>             | <b>1.,1</b>            | <b>10.0</b>            |
| <b>750 nm</b>                     | <b>8.9</b>             | <b>7.4</b>             | <b>8.8</b>             | <b>5.2</b>             |
| <b>810 nm</b>                     | <b>6.6</b>             | <b>4.7</b>             | <b>5.6</b>             | <b>4.0</b>             |
| <b>880 nm</b>                     | <b>3.2</b>             | <b>1.4</b>             | <b>1.6</b>             | <b>1.0</b>             |

Fonte: Autor, 2023.

Vemos altas inclinações para as concentrações, sendo as maiores para o comprimento de onda de 600 nm, esse comportamento não-linear é esperado, visto que a dinâmica nos níveis superiores mudam de maneira drástica com a potência de excitação, e como os comprimentos de onda maiores estão mais próximas do nível  $^4F_{3/2}$  as dinâmicas, embora sejam não-lineares, atingem um estado estacionário mais rapidamente.

Na figura 52, temos uma gráficos das intensidades acumuladas, onde também fica evidente as mudanças nos comportamentos das intensidades com o aumento das concentrações.

Figura 52: Gráfico acumulativo das intensidades para todas as concentrações para diferentes potencias de excitação.



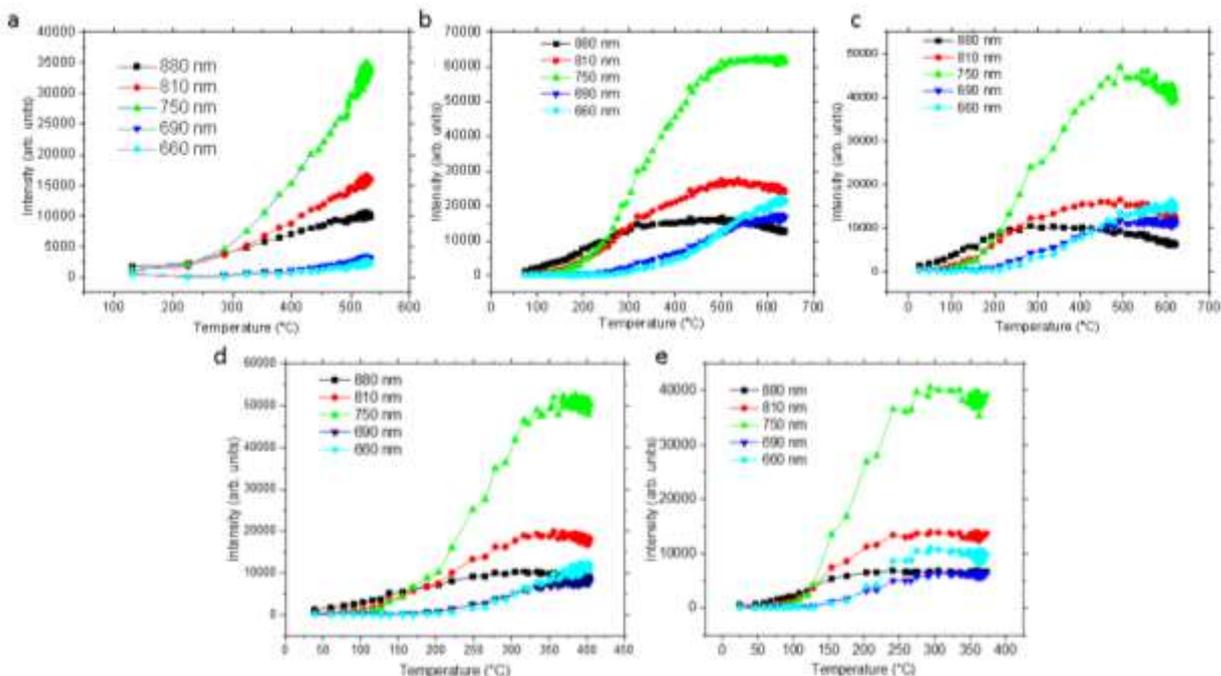
Fonte: Autor, 2023.

Com esses resultados, propomos um mecanismo de *looping* de energia para amostras com concentrações menores ou iguais a 20%, e para amostras com concentrações maiores ou iguais a 40%, o mecanismo de avalanche de fótons é observado.

Uma aplicação que é bastante estudada quando um material apresenta diversas emissões em bandas diferentes, são estudos para desenvolvimento de nanotermômetro. Em tese, esses termômetros são calibrados dado razões de intensidades entre duas bandas de emissões. E para calcular a sensibilidade térmica desses nanotermômetro é necessária a informação das intensidades, temperaturas e as derivadas das razões das intensidades em relação a temperatura. Na figura 53, vemos a dinâmica das intensidades em função das temperaturas.

Figura 53: Intensidades dos comprimentos de onda de 660 nm, 690 nm, 750 nm, 810 nm e 880 nm em função da temperatura, para as potencias de excitação de (a)  $P_{exc} = 3.6$  W para  $x = 0.20$ , (b)  $P_{exc} = 2.23$

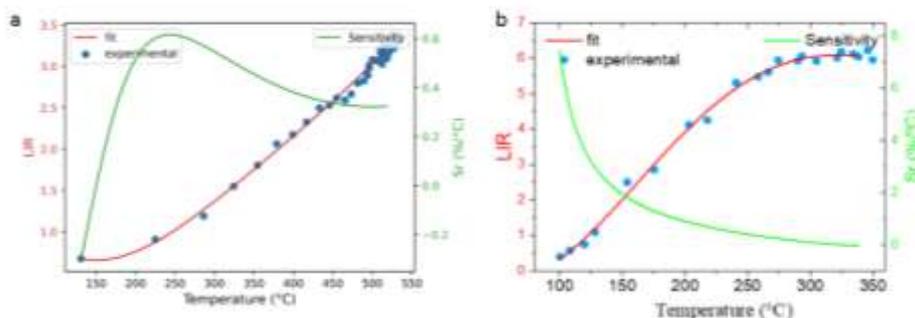
W para  $x = 0.40$ , (c)  $P_{exc} = 2.03$  W para  $x = 0.60$ , (d)  $P_{exc} = 1.54$  W para  $x = 0.80$  e (e)  $P_{exc} = 1.28$  W para  $x = 1.00$ .



Fonte: Retirada do material suplementar de [71].

Para o cálculo das sensibilidades térmicas [78–80], a expressão é dada por  $S_r = R^{-1} \times dR/dT \times 100\%$ , sendo  $R$  a razão entre 2 curvas de intensidades,  $T$  a temperatura. Na figura 54 vemos as sensibilidades relativas para as amostras de  $Nd_{0.20}Y_{0.80}Al_3(BO_3)_4$  e  $Nd_{0.80}Y_{0.20}Al_3(BO_3)_4$ , respectivamente.

Figura 54: Sensibilidade térmica calcula entre as curva de 750 nm e 880 nm. (a) sensibilidade calculada para amostra de  $Nd_{0.2}Y_{0.8}Al_3(BO_3)_4$  e (b) para amostra de  $NdAl_3(BO_3)_4$  com 100% de  $Nd^{3+}$ .



Fonte: Retirada do material suplementar de [71].

Esses resultados estão publicados no periódico *Optical materials* com título de “Energy looping and photon-avalanche-like phenomena in  $Nd_xY_{1.00-x}Al_3(BO_3)_4$  powders

*excited at 1064 nm*" [71] funcionando uma complementação aos resultados publicados no *Applied Physics Letters* [66].

Com isso, foi estudado os íons de  $\text{Nd}^{3+}$  em matrizes de  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , e mostramos que embora esses íons de  $\text{Nd}^{3+}$  sejam a princípio transparente a rota de excitação proposta, foi possível observar diferentes emissões que tem grande potenciais de aplicações, pois estão dentro das janelas biológicas, e com características não-lineares que são favoráveis para geração de imagens e aplicações tanto biológicas quanto industriais.

## CONCLUSÕES

Foi investigada a excitação não-convencional assistida por fônons com fótons de comprimento de onda de ~1064 nm em íons de Nd<sup>3+</sup>. Esses íons, à princípio, não absorvem esse comprimento de onda. Porém, ao realizar essa excitação foi possível observar emissões que caracterizam conversão ascendente de energia em diferentes comprimentos de onda no espectro visível, assim como emissões descendentes no infravermelho. Essas emissões são devido ao mecanismo de avalanche de fótons e os processos não-radiativos que ocorrem no material. Uma das características é a alta não-linearidade com a intensidade de excitação. O mecanismo de avalanche de fótons tem aplicações promissoras para criação de imagens superesolvidas, tratamento de hipertermia. Além dos estudos com temperatura inicial próximas a do ambiente, para a absorção GSA ser pouco provável, também foi investigado o fenômeno de avalanche de fótons em diferentes concentrações de Nd<sup>3+</sup>. Foi constatado que para concentrações abaixo de 5% a 20% a avalanche de fótons não é observada, embora um *looping* de energia seja responsável pelas emissões fotoluminescentes do material. Nesse *looping* de energia, tem-se, os mesmos mecanismos de excitação e relaxação da avalanche de fótons, mas com uma relaxação cruzada enfraquecida pela distância relativamente alta entre os íons para baixas concentrações. Para concentrações maiores ou iguais a 40% o fenômeno de avalanche de fótons é observado. Os resultados obtidos são promissores para a geração de imagens com resolução muito além do limite de difração da luz, dada as grandes não-linearidades observadas [74]. Outra aplicação promissora é no desenvolvimento de sensores de temperatura, uma vez que foram observadas redistribuição pronunciada de população entre os níveis dos íons Nd<sup>3+</sup> [81]. Como consequência dessas pesquisas, tem-se 3 artigos publicados em periódicos internacionais, sendo eles: *Journal of Luminescence* com o título “*Temperature triggering photon avalanche-like mechanism in NdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> particles under excitation at 1064 nm*”, que não foi abordado no texto, *Applied Physics Letters* com título “*Photon-avalanche-like upconversion in NdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> nanoparticles excited at 1064nm*” e *Optical Materials* com título de “*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>*”.

## REFERÊNCIAS

1. L. A. Riseberg and M. J. Weber, "III relaxation phenomena in rare-earth luminescence," *Progress in optics* **14**, 89–159 (1977).
2. F. Auzel, D. Pecile, and D. Morin, "Rare earth doped vitroceraamics: new, efficient, blue and green emitting materials for infrared up-conversion," *Journal of the Electrochemical Society* **122**(1), 101 (1975).
3. H. Yamamoto, S. Okamoto, and H. Kobayashi, "Luminescence of rare-earth ions in perovskite-type oxides: from basic research to applications," *Journal of luminescence* **100**(1–4), 325–332 (2002).
4. T. Aitasalo, P. Dereń, J. Hölsä, H. Jungner, J.-C. Krupa, M. Lastusaari, J. Legendziewicz, J. Niittykoski, and W. Stręk, "Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions," *Journal of Solid State Chemistry* **171**(1–2), 114–122 (2003).
5. E. P. Santos, R. F. Silva, J. F. Silva, C. V. T. Maciel, D. F. Luz, E. D. Lima, L. J. Q. Maia, B. C. Lima, and A. L. Moura, "Gain clamping in random lasers," *Laser Phys. Lett.* **18**(12), 125002 (2021).
6. D. C. Brown, "Ultrahigh-average-power diode-pumped Nd: YAG and Yb: YAG lasers," *IEEE Journal of Quantum Electronics* **33**(5), 861–873 (1997).
7. A. S. Gomes, A. L. Moura, C. B. de Araújo, and E. P. Raposo, "Recent Advances and Applications of Random Lasers and Random Fiber Lasers," *Prog. Quantum Electron.* **78**, 100343 (2021).
8. A. Akcil, N. Akhmediyeva, R. Abdulvaliyev, Abhilash, and P. Meshram, "Overview On Extraction and Separation of Rare Earth Elements from Red Mud: Focus on Scandium," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* **39**(3), 145–151 (2018).
9. N. N. Hidayah and S. Z. Abidin, "The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review," *Minerals Engineering* **121**, 146–157 (2018).
10. T. Liu and J. Chen, "Extraction and separation of heavy rare earth elements: A review," *Separation and Purification Technology* **276**, 119263 (2021).
11. W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak, "Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Pm<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, and Tm<sup>3+</sup>," *The Journal of chemical physics* **49**(10), 4424–4442 (1968).
12. F. Auzel, "Upconversion processes in coupled ion systems," *Journal of Luminescence* **45**(1–6), 341–345 (1990).
13. F. Auzel, "Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids," *Chem. Rev.* **104**(1), 139–174 (2004).
14. W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak, "Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution. II. Pm<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, and Ho<sup>3+</sup>," *The journal of chemical physics* **49**(10), 4412–4423 (1968).
15. P. E. S. Wormer, "Russell-Saunders states arising from configurations of equivalent electrons," *Chemical Physics Letters* **5**(6), 355–356 (1970).
16. P. V. Santos, "Efeitos térmicos sobre conversão ascendente de energia em vidros especiais dopados com íons terras-raras," Instituto de Física (2003).
17. D. J. Gardiner, "Introduction to Raman Scattering," in *Practical Raman Spectroscopy*, D. J. Gardiner and P. R. Graves, eds. (Springer Berlin Heidelberg, 1989), pp. 1–12.
18. C.-S. Wang, "Theory of Stimulated Raman Scattering," *Phys. Rev.* **182**(2), 482–494 (1969).
19. L. A. Lyon, C. D. Keating, A. P. Fox, B. E. Baker, L. He, S. R. Nicewarner, S. P. Mulvaney, and M. J. Natan, "Raman spectroscopy," *Analytical Chemistry* **70**(12), 341–362 (1998).
20. T. Miyakawa and D. L. Dexter, "Phonon Sidebands, Multiphonon Relaxation of Excited States, and Phonon-Assisted Energy Transfer between Ions in Solids," *Phys. Rev. B* **1**(7), 2961–2969 (1970).
21. Y. R. Shen, "Optical Second Harmonic Generation at Interfaces," *Annu. Rev. Phys. Chem.* **40**(1), 327–350 (1989).
22. A. L. Moura, V. Jerez, L. J. Maia, A. S. Gomes, and C. B. De Araújo, "Multi-wavelength emission through self-induced second-order wave-mixing processes from a Nd<sup>3+</sup> doped crystalline powder random laser," *Scientific Reports* **5**(1), 13816 (2015).
23. P. Cronstrand, Y. Luo, and H. Ågren, "Multi-photon absorption of molecules," *Advances in Quantum Chemistry* **50**, 1–21 (2005).

24. T. Wang, N. Venkatram, J. Gosciniaik, Y. Cui, G. Qian, W. Ji, and D. T. Tan, "Multi-photon absorption and third-order nonlinearity in silicon at mid-infrared wavelengths," *Optics express* **21**(26), 32192–32198 (2013).
25. R. F. da Silva, "Operação e caracterização de lasers para estudos de fenômenos lineares e não-lineares acerca dos processos envolvendo avalanche de fótons," (2022).
26. A. Einstein, "7. Zur Quantentheorie der Strahlung," in *Quantentheorie* (De Gruyter, 1969), pp. 209–228.
27. T. H. Maiman, "Stimulated optical radiation in ruby," (1960).
28. F. W. Cummings, "Stimulated Emission of Radiation in a Single Mode," *Phys. Rev.* **140**(4A), A1051–A1056 (1965).
29. M. Sheik-Bahae and R. I. Epstein, "Laser cooling of solids," *Laser & Photonics Reviews* **3**(1–2), 67–84 (2009).
30. D. J. Wineland and W. M. Itano, "Laser cooling," *Physics Today* **40**(6), 34–47 (1987).
31. N. J. Turro, "Energy transfer processes," *Pure and Applied Chemistry* **49**(4), 405–429 (1977).
32. J. D. Anderson, J. K. Campbell, and M. M. Nieto, "The energy transfer process in planetary flybys," *New Astronomy* **12**(5), 383–397 (2007).
33. P. R. Selvin, T. M. Rana, and J. E. Hearst, "Luminescence Resonance Energy Transfer," *J. Am. Chem. Soc.* **116**(13), 6029–6030 (1994).
34. R. M. Clegg, "Fluorescence resonance energy transfer," *Current opinion in biotechnology* **6**(1), 103–110 (1995).
35. H. Wang, M. Batentschuk, A. Osvet, L. Pinna, and C. J. Brabec, "Rare-Earth Ion Doped Up-Conversion Materials for Photovoltaic Applications," *Advanced Materials* **23**(22–23), 2675–2680 (2011).
36. D. C. Hanna, R. M. Percival, I. R. Perry, R. G. Smart, J. E. Townsend, and A. C. Tropper, "Frequency upconversion in Tm- and Yb: Tm-doped silica fibers," *Optics communications* **78**(2), 187–194 (1990).
37. D. A. Simpson, W. K. Gibbs, S. F. Collins, W. Blanc, B. Dussardier, G. Monnom, P. Peterka, and G. W. Baxter, "Visible and near infra-red up-conversion in Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped silica fibers under 980 nm excitation," *Optics Express* **16**(18), 13781–13799 (2008).
38. S. A. Vieira, N. Rakov, I. P. De Miranda, C. B. De Araújo, and E. L. Falcão-Filho, "Visible Luminescence of Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Tb<sup>3+</sup> Powders Excited by Simultaneous Absorption of up to Five Photons in the Short Wavelength IR Band," *J. Phys. Chem. C* **125**(5), 3119–3126 (2021).
39. R. W. Boyd, A. L. Gaeta, and E. Giese, "Nonlinear Optics," in *Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics*, G. W. F. Drake, ed., Springer Handbooks (Springer International Publishing, 2023), pp. 1097–1110.
40. C. Bruschini, H. Homulle, I. M. Antolovic, S. Burri, and E. Charbon, "Single-photon avalanche diode imagers in biophotonics: review and outlook," *Light: Science & Applications* **8**(1), 87 (2019).
41. A. S. S. De Camargo, C. Jacinto, T. Catunda, and L. A. O. Nunes, "Auger upconversion energy transfer losses and efficient 1.06 μm laser emission in Nd<sup>3+</sup> doped fluorindogallate glass," *Appl. Phys. B* **83**(4), 565–569 (2006).
42. N. S. Makarov, Q. Lin, J. M. Pietryga, I. Robel, and V. I. Klimov, "Auger Up-Conversion of Low-Intensity Infrared Light in Engineered Quantum Dots," *ACS Nano* **10**(12), 10829–10841 (2016).
43. V. Pilla, T. Catunda, H. P. Jenssen, and A. Cassanho, "Fluorescence quantum efficiency measurements in the presence of Auger upconversion by the thermal lens method," *Optics letters* **28**(4), 239–241 (2003).
44. C. Jacinto, T. Catunda, D. Jaque, and J. G. Solé, "Fluorescence quantum efficiency and Auger upconversion losses of the stoichiometric laser crystal NdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>," *Phys. Rev. B* **72**(23), 235111 (2005).
45. D. L. Dexter, "A theory of sensitized luminescence in solids," *The journal of chemical physics* **21**(5), 836–850 (1953).
46. A. K. Singh, K. Kumar, A. C. Pandey, S. B. Rai, and D. Kumar, "Multi-phonon assisted upconversion emission and power dependence studies in LaF<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> phosphor," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **106**, 236–241 (2013).
47. K. Trejgis, K. Maciejewska, A. Bednarkiewicz, and L. Marciniak, "Near-Infrared-to-Near-Infrared Excited-State Absorption in LaPO<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup> Nanoparticles for Luminescent Nanothermometry," *ACS Appl. Nano Mater.* **3**(5), 4818–4825 (2020).
48. M. S. Marques, L. D. S. Menezes, W. Lozano B., L. R. P. Kassab, and C. B. De Araújo, "Giant enhancement of phonon-assisted one-photon excited frequency upconversion in a Nd<sup>3+</sup>-doped tellurite glass," *Journal of Applied Physics* **113**(5), 053102 (2013).

49. L. de S. Menezes, G. S. Maciel, C. B. de Araújo, and Y. Messaddeq, "Thermally enhanced frequency upconversion in Nd<sup>3+</sup>-doped fluoroindate glass," *J Appl Phys* **90**(9), 4498–4501 (2001).
50. J. S. Chivian, W. E. Case, and D. D. Eden, "The photon avalanche: A new phenomenon in Pr<sup>3+</sup>-based infrared quantum counters," *Applied Physics Letters* **35**(2), 124–125 (1979).
51. M.-F. Joubert, S. Guy, B. Jacquier, and C. Linarés, "The photon-avalanche effect: review, model and application," *Optical Materials* **4**(1), 43–49 (1994).
52. A. S. L. Gomes, G. S. Maciel, R. E. De Araujo, L. H. Acioli, and C. B. de Araújo, "Diode pumped avalanche upconversion in Pr<sup>3+</sup>-doped fibers," *Optics communications* **103**(5–6), 361–364 (1993).
53. D. L. Dexter and J. H. Schulman, "Theory of Concentration Quenching in Inorganic Phosphors," *The Journal of Chemical Physics* **22**(6), 1063–1070 (1954).
54. I. L. Arbeloa, "Dimeric and trimeric states of the fluorescein dianion. Part 2.—Effects on fluorescence characteristics," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **77**(10), 1735–1742 (1981).
55. G.-J. Zhao, J.-Y. Liu, L.-C. Zhou, and K.-L. Han, "Site-Selective Photoinduced Electron Transfer from Alcoholic Solvents to the Chromophore Facilitated by Hydrogen Bonding: A New Fluorescence Quenching Mechanism," *J. Phys. Chem. B* **111**(30), 8940–8945 (2007).
56. J. Wang, R. Deng, M. A. MacDonald, B. Chen, J. Yuan, F. Wang, D. Chi, T. S. Andy Hor, P. Zhang, G. Liu, Y. Han, and X. Liu, "Enhancing multiphoton upconversion through energy clustering at sublattice level," *Nature Mater* **13**(2), 157–162 (2014).
57. E. A. Jares-Erijman and T. M. Jovin, "FRET imaging," *Nature biotechnology* **21**(11), 1387–1395 (2003).
58. S. Wen, J. Zhou, K. Zheng, A. Bednarkiewicz, X. Liu, and D. Jin, "Advances in highly doped upconversion nanoparticles," *Nature communications* **9**(1), 2415 (2018).
59. T. O. Sales, R. J. Amjad, C. Jacinto, and M. R. Dousti, "Concentration dependent luminescence and cross-relaxation energy transfers in Tb<sup>3+</sup> doped fluoroborate glasses," *Journal of Luminescence* **205**, 282–286 (2019).
60. J. Solé, L. Bausa, and D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (John Wiley & Sons, 2005).
61. C. Santos, I. Guedes, C. Loong, L. Boatner, A. Moura, M. De Araujo, C. Jacinto, and M. Vermelho, "Spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup>-doped lead phosphate glasses for photonic application," *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**(2), 025102 (2009).
62. S. J. Carreño, A. L. Moura, P. I. Pincheira, Z. V. Fabris, L. J. Maia, A. S. Gomes, and C. B. de Araújo, "Interplay between random laser performance and self-frequency conversions in Nd<sub>x</sub>Y<sub>1-00-x</sub>Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> nanocrystals powders," *Opt. Mat.* **54**, 262–268 (2016).
63. L. J. Maia, A. L. Moura, V. Jerez, and C. B. de Araújo, "Structural properties and near infrared photoluminescence of Nd<sup>3+</sup> doped YBO<sub>3</sub> nanocrystals," *Opt Mater* **95**, 109227 (2019).
64. A. L. Moura, L. J. Maia, V. Jerez, A. S. Gomes, and C. B. de Araújo, "Random laser in Nd:YBO<sub>3</sub> nanocrystalline powders presenting luminescence concentration quenching," *J. Lumin.* **214**, 116543 (2019).
65. A. L. Moura, S. J. Carreño, P. I. Pincheira, L. J. Maia, V. Jerez, E. P. Raposo, A. S. Gomes, and C. B. de Araújo, "Nonlinear effects and photonic phase transitions in Nd<sup>3+</sup>-doped nanocrystal-based random lasers," *Appl. Opt.* **59**(13), D155–D162 (2020).
66. J. F. da Silva, R. F. da Silva, E. P. Santos, L. J. Maia, and A. L. Moura, "Photon-avalanche-like upconversion in NdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> nanoparticles excited at 1064 nm," *Applied Physics Letters* **117**(15), (2020).
67. Y. Suzaki and A. Tachibana, "Measurement of the μm sized radius of Gaussian laser beam using the scanning knife-edge," *Applied optics* **14**(12), 2809–2810 (1975).
68. A. L. Moura, S. J. M. Carreño, P. I. R. Pincheira, Z. V. Fabris, L. J. Q. Maia, A. S. L. Gomes, and C. B. de Araújo, "Tunable ultraviolet and blue light generation from Nd:YAB random laser bolstered by second-order nonlinear processes," *Sci. Rep.* **6**, 27107 (2016).
69. A. L. Moura, L. J. Maia, A. S. Gomes, and C. B. de Araújo, "Optimal performance of NdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> nanocrystals random lasers," *Opt. Mat.* **62**, 593–596 (2016).
70. E. G. Rocha, Í. R. Paz, B. J. Santos, W. C. Soares, E. de Lima, L. M. Leão, L. J. Maia, and A. L. Moura, "Self-induced optical parametric amplification of random laser emission," *Laser Phys.* **29**(4), 045402 (2019).
71. R. F. da Silva, D. F. Luz, C. V. Maciel, E. P. Santos, G. Soares, J. F. da Silva, L. J. Maia, C. Jacinto, and A. L. Moura, "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," *Optical Materials* **143**, 114271 (2023).
72. E. G. Hilário, T. Habib, C. V. T. Maciel, R. F. da Silva, D. F. Luz, G. S. Soares, B. Caillier, C. Jacinto, L. J. Q. Maia, J. M. A. Caiut, and A. L. Moura, "Metallic nanoparticles-decorated Nd<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> sub-micrometric particles to enhance anti-Stokes excitation performance," (2023).

73. A. Benayas, D. Jaque, J. G. Solé, N. I. Leonyuk, E. Bovero, E. Cavalli, and M. Bettinelli, "Effects of neodymium incorporation on the structural and luminescence properties of the  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ – $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  system," *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**(24), 246204 (2007).
74. C. Lee, E. Z. Xu, Y. Liu, A. Teitelboim, K. Yao, A. Fernandez-Bravo, A. M. Kotulska, S. H. Nam, Y. D. Suh, and A. Bednarkiewicz, "Giant nonlinear optical responses from photon-avalanching nanoparticles," *Nature* **589**(7841), 230–235 (2021).
75. J. F. da Silva, R. F. da Silva, E. P. Santos, L. J. Maia, and A. L. Moura, "Photon-avalanche-like upconversion in  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  nanoparticles excited at 1064 nm," *Appl. Phys. Lett.* **117**, 151102 (2020).
76. M. Pawlicki, H. A. Collins, R. G. Denning, and H. L. Anderson, "Two-Photon Absorption and the Design of Two-Photon Dyes," *Angew Chem Int Ed* **48**(18), 3244–3266 (2009).
77. A. Karotki, M. Drobizhev, M. Kruk, C. Spangler, E. Nickel, N. Mamardashvili, and A. Rebane, "Enhancement of two-photon absorption in tetrapyrrolic compounds," *JOSA B* **20**(2), 321–332 (2003).
78. U. Rocha, C. Jacinto Da Silva, W. Ferreira Silva, I. Guedes, A. Benayas, L. Martínez Maestro, M. Acosta Elias, E. Bovero, F. C. J. M. Van Veggel, J. A. García Solé, and D. Jaque, "Subtissue Thermal Sensing Based on Neodymium-Doped  $\text{LaF}_3$  Nanoparticles," *ACS Nano* **7**(2), 1188–1199 (2013).
79. E. C. Ximendes, W. Q. Santos, U. Rocha, U. K. Kagola, F. Sanz-Rodríguez, N. Fernández, A. D. S. Gouveia-Neto, D. Bravo, A. M. Domingo, B. Del Rosal, C. D. S. Brites, L. D. Carlos, D. Jaque, and C. Jacinto, "Unveiling in Vivo Subcutaneous Thermal Dynamics by Infrared Luminescent Nanothermometers," *Nano Lett.* **16**(3), 1695–1703 (2016).
80. E. C. Ximendes, U. Rocha, T. O. Sales, N. Fernández, F. Sanz-Rodríguez, I. R. Martín, C. Jacinto, and D. Jaque, "In Vivo Subcutaneous Thermal Video Recording by Supersensitive Infrared Nanothermometers," *Adv Funct Materials* **27**(38), 1702249 (2017).
81. E. P. Santos, C. V. Maciel, R. F. da Silva, D. F. Luz, J. F. Silva, C. Jacinto, L. J. Maia, F. A. Rego-Filho, and A. L. Moura, "Temperature triggering a photon-avalanche-like mechanism in  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  particles under excitation at 1064 nm," *Journal of Luminescence* 118645 (2022).

## APÊNDICE A – PUBLICAÇÕES

Fig. A.1 - *print screen* da capa do artigo publicado em 2020.



Fonte: Autor, 2024.

Fig. A.2 - *print screen* da capa do artigo publicado em 2022.



Fonte: Autor, 2024.

Fig. A.3 - *print screen* da capa do artigo publicado em 2023.



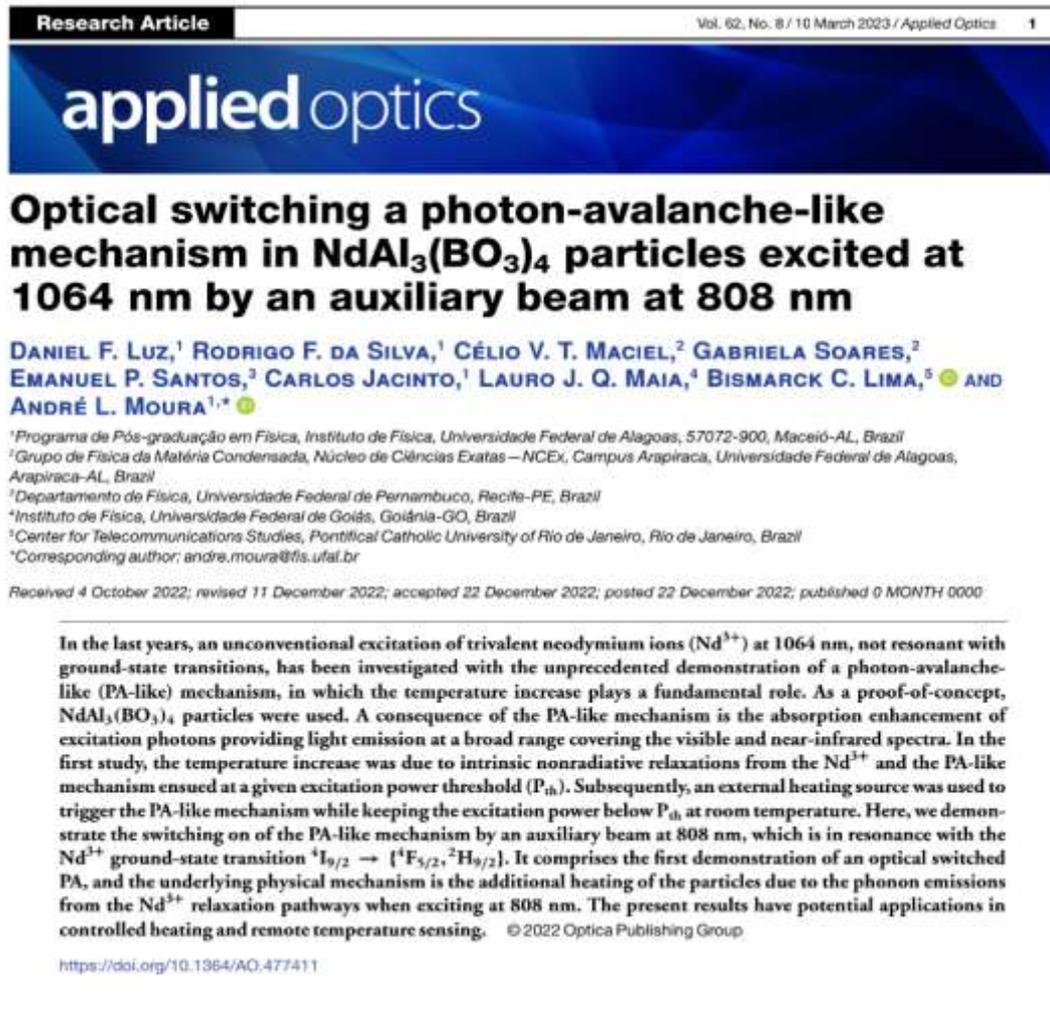
Fonte: Autor, 2024.

Fig. A.4 - *print screen* da capa do artigo publicado em 2023.



Fonte: Autor, 2024.

Fig. A.1 - print screen da capa do artigo publicado em 2023.



Fonte: Autor, 2023.

## APÊNDICIE B – CÓDIGOS EM PYTHON

Código para resolver equações de taxas do tópico 2.4.6.

```
import numpy as np
from scipy.integrate import odeint
import matplotlib.pyplot as plt

y3e = []
y2e = []
y1e = []
lexc = []
R1 = 0
for i in np.arange(0, 100, 0.1):
    R1 += i*5*10**-12
    R2 = 7000
    W2 = 1905
    b = 0.2
    W3= 20000
    s = 15600
    # Definindo as equações diferenciais
    def equacoes_diferenciais(y, t):
        # y[0] representa a primeira variável, y[1] a segunda, e y[2] a terceira
        dy1dt = -R1*y[0] + W2*y[1]+ b*W3*y[2] -s*y[0]*y[2]
        dy2dt = R1*y[0]-(W2+R2)*y[1]+(1-b)*W3*y[2] + 2*s*y[0]*y[2]
        dy3dt = R2*y[1] - W3*y[2] -s*y[0]*y[2]
        return [dy1dt, dy2dt, dy3dt]
    # Condições iniciais
    y0 = [500, 0, 0]
    # Tempo
    t = np.linspace(0, 1000e-6, 1000)
    # Resolvendo as equações diferenciais
    sol = odeint(equacoes_diferenciais, y0, t)
```

```

# Extrair as soluções para cada variável
y1, y2, y3 = sol[:, 0], sol[:, 1], sol[:, 2]
lexc.append(R1)
y3e.append(y3[-1])
y2e.append(y2[-1])
y1e.append(y1[-1])
# Plotando os gráficos
plt.xticks(fontsize=15)
plt.yticks(fontsize=15)
plt.plot(t, y1, label='Variável 1')
plt.plot(t, y2, label='Variável 2')
plt.plot(t, y3, label='Variável 3')
plt.xlabel('Tempo (Unid. arbitrárias)', fontsize='15')
plt.ylabel('Valores (Unid. arbitrárias)', fontsize='15')
plt.title('Solução das Equações Diferenciais', fontsize='15')
plt.legend()
plt.grid(True)
plt.show()

plt.xticks(fontsize=15)
plt.yticks(fontsize=15)
plt.plot(lexc, y3e, label='Variável 3', color="green")
#plt.plot(lexc, y2e, color="orange")
#plt.plot(lexc, y1e, color="blue")
plt.xlabel('Intensidade de entrada (Unid. arbitrárias)', fontsize='15')
plt.ylabel('Valores (Unid. arbitrárias)', fontsize='15')
plt.title('Solução das Equações Diferenciais para diferentes potências', fontsize='15')
plt.legend()
plt.xlim(0,80)

```

Código para calcular as intensidades relativas do artigo de avalanche de fótons para amostra  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  com excitação cw em 1064 nm, discutido no capítulo 3.

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.integrate import odeint
#from google.colab import files

kB = 0.695 #cm-1/K
n0 = 5e21 #ions/cm3

#definição dos parâmetros - tempo de vida radiativo
tal1_rad = 100000 #s como não temos emissões a partir desse nível, considere
extremamente grande
tal2_rad = 188e-6 #s
tal3_rad = 90e-6 #s chutei
tal4_rad = 90e-6 #s chutei
talalfa_rad = 90e-6 #s chutei
tal5_rad = 90e-6 #s chutei
tal6_rad = 90e-6 #s chutei

#razão de ramificação do nível 2 para o zero
beta20 = 0.46

#definição dos parâmetros - energy trnsfer upconversion
k = 30e-16 #cm3/s
k_av = 30e-16

#definição dos parâmetros - taxas de relaxação não-radiativas
W1nrT0 = 1e5 #s-1 chutei
W2nrT0 = 4e4 #s-1 - jaque
W3nrT0 = 1e6#1e6 #s-1 chutei
W4nrT0 = 1e6 #s-1 chutei
WalfanrT0 = 1e6 #s-1 chutei
W5nrT0 = 1e6 #s-1 chutei
```

```

W6nrT0 = 1e6 #s-1 chutei
# energia de fônons máxima
Ephon = 1360 #cm-1
# números de fônons
# absorção 01
p = round(1965/Ephon)
# acoplamento níveis 01
p01 = round(1870/Ephon)
# acoplamento níveis 23
p23 = round(1000/Ephon)
# acoplamento níveis 34
p34 = round(900/Ephon)
# acoplamento níveis 4alfa
p4alfa = p34
# constantes de acoplamento
lam010 = 1
lam230 = W3nrT0#W2nrT0
lam340 = W3nrT0*1000
lam4alfa0 = WalfanrT0

#relaxações
p1gama = p01
p2gama =round(5400/Ephon)
p3gama = p23
p4gama = p34
palfagama = p4alfa
p5gama = p34
p6gama = p3gama
# seções de choque
sig00 = 1

```

```

sigESA = 1000

FI = 1

# definição - relaxações não-radiativas do nível j.

#talj0 = tempo de vida radiativo; Wjgama0 = cte na temperatura de referência;
pjpgama = n. de fônons

def gamaj(T,talj_rad,WjnrT0,pjpgama):

    return 1/talj_rad+WjnrT0*((1-np.exp(-Ephon/(kB*T)))/(1-np.exp(-
Ephon/(kB*293))))**(-pjpgama)

#seção de choque de absorção dependente da temperatura - transição 02

def sigg(T):

    return sig00*(np.exp(Ephon/(kB*T))-1)**(-p)

# acoplamentos térmicos

def lamij(T,lamij0,pij):

    return lamij0*(np.exp(Ephon/(kB*T))-1)**(-pij)

# grid temporal

num_pon_t = 100000

t=np.linspace(0,100e-6,num_pon_t) #não está suficiente para observar saturação no
domínio temporal para intensidades baixas

# condição inicial

y0 = [n0,0,0,0,0,0,0]

# definição das esquações de taxa

def n(y,t):

    n0 = y[0]

    n1 = y[1]

    n2 = y[2]

    n3 = y[3]

    n4 = y[4]

    n5 = y[5]

    n6 = y[6]

    dn0dt = -lamij(T,lam010,p01)*n0 - sigg(T)*FI*n0 + beta20*n2/tal2_rad - n0*n2*k_av
+ gamaj(T,10000,W1nrT0,p1gama)*n1 + n3/tal3_rad + n4/tal4_rad +n5/tal5_rad

```

```

dn1dt = lamij(T,lam010,p01)*n0-sigESA*FI*n1+(1-beta20)*n2/tal2_rad +
k*n2**2+gamaj(T,10000,W2nrT0,p2gama)*n2 + 2*n0*n2*k_av -
gamaj(T,100000,W1nrT0,p1gama)*n1

dn2dt = sigg(T)*FI*n0 + sigESA*FI*n1 - gamaj(T,tal2_rad,W2nrT0,p2gama)*n2 -
lamij(T,lam230,p23)*n2 - k*n2**2 - n0*n2*k_av +
gamaj(T,100000,W3nrT0,p3gama)*n3

dn3dt = lamij(T,lam230,p23)*n2 - 10*lamij(T,lam340,p34)*n3 -
gamaj(T,tal3_rad,W3nrT0,p3gama)*n3# +gamaj(T,100000,W4nrT0,p4gama)*n4

dn4dt = 10*lamij(T,lam340,p34)*n3 - gamaj(T,tal4_rad,W4nrT0,p4gama)*n4 -
5000*lamij(T,lam4alfa0,p4alfa)*n4# + gamaj(T,100000,WalfanrT0,palfagama)*n5

dn5dt = 5000*lamij(T,lam4alfa0,p4alfa)*n4 - gamaj(T,tal4_rad,W4nrT0,p4gama)*n5
- 50000*lamij(T,lam4alfa0,p4alfa)*n5# + gamaj(T,100000,WalfanrT0,palfagama)*n6

dn6dt = k*n2**2 - gamaj(T,tal6_rad,W6nrT0,p6gama)*n6

return (dn0dt, dn1dt, dn2dt, dn3dt, dn4dt, dn5dt, dn6dt)

# resolução temporal
T = 300
FI = 100
y=odeint(n,y0,t)
n0 = y[:,0]
n1 = y[:,1]
n2 = y[:,2]
n3 = y[:,3]
n4 = y[:,4]
n5 = y[:,5]
n6 = y[:,6]
plt.plot(t,n0/max(n0), label='n0')
plt.plot(t,n1/max(n1), label='n1')
plt.plot(t,n2/max(n2), label='n2 - 880 nm')
plt.plot(t,n3/max(n3), label='n3 - 808 nm')
plt.plot(t,n4/max(n4), label='n4 - 750 nm')
plt.plot(t,n5/max(n5), label='n5 - 690 nm')
plt.plot(t,n6/max(n6), label='n6 - 650;600; 530')
plt.legend(loc='center left')

```

```

plt.xlabel('Time (s)')
plt.ylabel('Normalized intensity', labelpad=1)
plt.title('T = '+str(T)+' K, '+ 'FI = '+str(FI))
#exportar figura
plt.savefig("Tempo-Intens_RT.jpg")
#files.download("Tempo-Intens_RT.jpg")
plt.show()
#salvar dados
np.savetxt('Tempo-Intens_RT.txt', np.transpose([t,n2,n3,n4]))
#files.download('Tempo-Intens_RT.txt')
#solução estacionária em função de T
FI = 225
plt.title('FI=225')
n0s = []
n1s = []
n2s = []
n3s = []
n4s = []
n5s = []
n6s = []
T_ = []
for j in range(250):
    T = 290+ j
    T_.append(T)
    y=odeint(n,y0,t)
    n0s.append(y[num_pon_t-1,0])
    n1s.append(y[num_pon_t-1,1])
    n2s.append(y[num_pon_t-1,2])
    n3s.append(y[num_pon_t-1,3])
    n4s.append(y[num_pon_t-1,4])

```

```

n5s.append(y[num_pon_t-1,5])
n6s.append(y[num_pon_t-1,6])
#plt.plot(T_,n1s/max(n1s))
plt.plot(T_,n0s/max(n0s), label='n0')
plt.plot(T_,n1s/max(n1s), label='n1')
plt.plot(T_,n2s/max(n2s), label='n2 - 880 nm')
plt.plot(T_,n3s/max(n3s), label='n3 - 808 nm')
plt.plot(T_,n4s/max(n4s), label='n4 - 750 nm')
plt.plot(T_,n5s/max(n5s), label='n5 - 690 nm')
plt.plot(T_,n6s/max(n6s), label='n6 - 650;600; 530')
plt.legend(loc='center right')
plt.xlabel('Temperature (K)')
plt.ylabel('Normalized intensity', labelpad=1)
#exportar figura
plt.savefig("variando_temperatura.png")
#files.download("variando_temperatura.png")
#salvar dados
np.savetxt('Temp-Intens.txt', np.transpose([T_,n2s,n3s,n4s]))
#files.download('Temp-Intens.txt')

#solução estacionária em função da intensidade do feixe incidente
T = 300
n0sl = []
n1sl = []
n2sl = []
n3sl = []
n4sl = []
n5sl = []
n6sl = []
I_ = []

```

```

for j in range(80):
    FI = 100 + j*3
    l_.append(FI)
    y=odeint(n,y0,t)
    n0sl.append(y[num_pon_t-1,0])
    n1sl.append(y[num_pon_t-1,1])
    n2sl.append(y[num_pon_t-1,2])
    n3sl.append(y[num_pon_t-1,3])
    n4sl.append(y[num_pon_t-1,4])
    n5sl.append(y[num_pon_t-1,5])
    n6sl.append(y[num_pon_t-1,6])
    plt.plot(l_,n0sl/max(n0sl), label='n0')
    plt.plot(l_,n1sl/max(n1sl), label='n1')
    plt.plot(l_,n2sl/max(n2sl), label='n2 - 880 nm')
    plt.plot(l_,n3sl/max(n3sl), label='n3 - 808 nm')
    plt.plot(l_,n4sl/max(n4sl), label='n4 - 750 nm')
    plt.plot(l_,n5sl/max(n5sl), label='n5 - 690 nm')
    plt.plot(l_,n6sl/max(n6sl), label='n6 - 650;600; 530')
    plt.legend(loc='center left')
    plt.xlabel('Excitation intensity (arb. units)')
    plt.ylabel('Normalized intensity', labelpad=1)
    plt.title('T=300 K')
    #exportar figura
    plt.savefig("variando_intensiade_SE.jpeg")
    #files.download("variando_intensiade_SE.jpeg")
    plt.plot(n1s+n2s+n3s+n4s+n5s+n6s)
    #salvar dados
    np.savetxt('input-output.txt', np.transpose([l_,n2sl,n3sl,n4sl]))
    #files.download('input-output.txt')
    plt.plot(n1s+n2s+n3s+n4s+n5s+n6s)

```

Programa para corrigido arquivos brutos e analisar intensidades emitidas.

```
import numpy as np
nome_do_arquivo = "0.15 Tm sem filtro"
ext = ".ep1x" #colocar extensão aqui
file = np.loadtxt(nome_do_arquivo + ext)
espectros = file.shape[1] - 1
matriznova = []
wavelength = file[:, 0]
matriznova.append(wavelength)
for i in range(1, espectros + 1):
    maximo = max(file[:, i])
    if maximo > 1000:
        corr = np.mean(file[10:50, i])
        corrigir_espectros = file[:, i] - corr
        matriznova.append(corrigir_espectros)
matriznova = np.array(matriznova).T
np.savetxt("corrigido_" + nome_do_arquivo + ".txt", matriznova, delimiter=' ', fmt='%d')
```

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
file = np.loadtxt("corrigido_33.00 A 2.050 W.EP1.txt")
plt.plot(file[:,0], file[:,50])
n = len(file[0])-1
print(n)
int532 = []
int600 = []
int750 = []
int810 = []
int880 = []
for i in range(n):
```

```
file_532 = max(file[450:580,i])
int532.append(file_532)
file_600 = max(file[650:750,i])
int600.append(file_600)
file_750 = max(file[1060:1080,i])
int750.append(file_750)
file_810 = max(file[1150:1300,i])
int810.append(file_810)
file_880 = max(file[1300:1500,i])
int880.append(file_880)
```