

## Luminiscencia up-convertida de iones $TR^{3+}$

A. Lira-Campos

*Unidad Académica Profesional UAEM Nezahualcóyotl, Universidad Autónoma del Estado de México, Av. Bordo de Xochiaca S/N, Col. Benito Juárez, 57000, Nezahualcóyotl, Estado de México, México, Tel: 01 (55) 5112-6372, Ext. 7918; Fax: 01 (55) 5112 6426 e-mail: zooli@prodigy.net.mx*

M. Mayorga-Rojas

*Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México, Av. Instituto Literario 100, Toluca 50000, Estado de México, México, Tel: 01 (722) 296 5556; Fax: 01 (722) 296 5554 e-mail: mmr@uaemex.mx*

Recibido el 1 de febrero de 2011; aceptado el 13 de junio de 2011

En el escenario del inminente desarrollo de la tecnología fotónica, las aplicaciones de la luminiscencia up-convertida desplegada por los iones trivalentes de tierras raras (iones  $TR^{3+}$ ) son especialmente relevantes. Desde la producción de dispositivos láser compactos de estado sólido en el visible, pantallas de alta brillantez, relevadores ópticos hasta materiales para enfriamiento óptico. El presente trabajo pretende proporcionar información práctica sobre el proceso de conversión de frecuencia del infrarrojo al visible y algunas posibilidades de aplicación en la tecnología fotónica.

*Descriptores:* Luminiscencia up-convertida; estado sólido; iones  $TR^{3+}$ ; tecnología fotónica.

In the scenario of the imminent development of photonics technology, up-converted luminescence applications displayed by the trivalent rare earth ions ( $TR^{3+}$  ions) are especially relevant. From the production of compact solid-state lasers in the visible, high brightness displays, optical relays to materials for optical cooling. The present work aims to provide practical information on the process of frequency conversion from infrared to visible light and some possibilities of application in photonics technology.

*Keywords:* Up-converted luminescence; solid-state;  $TR^{3+}$  ions; photonics technology.

PACS: 78.55Hx

### 1. Introducción

Los iones trivalentes de Tierras Raras ( $TR^{3+}$ ) despliegan una respuesta de extendido espectro ante la interacción con un campo de radiación. La región espectral que abarcan estos iones lantánidos se presenta desde el ultravioleta (UV) hasta el infrarrojo (IR), por tal motivo han sido ampliamente usados en la fabricación de diversos dispositivos fluorescentes y, en particular, su capacidad de amplificación óptica ha permitido la generación de láseres de estado sólido en el visible [1-3]. Las propiedades fluorescentes de los iones  $TR^{3+}$  dependen fuertemente de las propiedades físicas y químicas de la red que los aloja así como de su estructura [4] y dimensiones [5]. Técnicamente, las transiciones  $4f$  de los iones  $TR^{3+}$  son prohibidas por Regla de Laporte [1], sin embargo su fluorescencia es debida a la pérdida del centro de inversión del complejo lantánido [1] y al acoplamiento vibracional ión-red que logran forzar las transiciones intraconfiguracionales por interacción dipolar eléctrica con el campo de radiación externo permitiendo una mezcla de estados de paridad opuesta [6-7].

### 2. Dispersión de fotones en medios sólidos

La interacción fotón-fonón en medios sólidos puede resumirse de la siguiente manera: los fotones incidentes durante su propagación pueden redistribuir la concentración local de iones ópticamente activos, en tanto que los fonones resultantes pueden modificar el índice de refracción del medio

modulando a su vez las propiedades ondulatorias de la onda refractada [8]. Es decir, la interacción fonón-fotón puede inducir la “creación” o “absorción” de fonones del medio con el respectivo incremento o disminución de la energía interna del sistema [9]. En estas circunstancias es posible que la señal de salida presente una frecuencia diferente a la del haz de bombeo y/o que el ancho, y con ello la metaestabilidad de la banda de fluorescencia, sean modificados. En términos generales, las posibilidades de dispersión de fotones en medios sólidos son:

#### Dispersión elástica de fotones

La dispersión elástica es una interacción lineal entre el campo de radiación y el medio, es decir, las propiedades del haz refractado: frecuencia, amplitud, polarización e intensidad son las mismas. El sistema absorbe la energía de la radiación incidente y la devuelve prácticamente sin absorberla, por tanto, el efecto neto es que la energía interna del sistema no aumenta.

#### Dispersión inelástica de fotones

El sistema absorbe la energía de la radiación incidente y emite luz a otra frecuencia. La dispersión inelástica puede originar efectos no lineales en el medio donde se refracta la onda incidente. Tres tipos de dispersión inelástica de fotones por iones equivalentes pueden presentarse: a) total absorción de la radiación de bombeo con la completa extinción de la luminiscencia y aumento de temperatura del medio; (b) corrimiento Stokes: relajación radiativa de menor energía que la radia-

ción de bombeo vía un decaimiento fonónico desde el nivel de excitación (GSA: ground state absorption) hacia algún nivel emisor, y (c) corrimiento anti-Stokes: relajación radiativa desde estados más superiores que el nivel de GSA por absorción secuencial de fotones. Si la energía de la radiación de salida es mayor que la de bombeo, se dice que la luminiscencia es up-convertida (LUC). Contrariamente, si la frecuencia de la radiación de salida es menor que la de bombeo, considerando que la emisión se produce desde un nivel de energía mayor al GSA, la fluorescencia es down-convertida (DC). Ambos procesos están asistidos por los canales fonónicos de la red.

### 3. Mecanismos generadores de la LUC de los iones TR<sup>3+</sup> en materiales sólidos

La propuesta de fotoionización debida a la absorción secuencial de varios fotones de bombeo de menor energía que la de ligadura, fue reportada por primera vez por Maria Göppert-Mayer en 1931 [10] y mostrada experimentalmente en iones divalentes de Eu<sup>2+</sup> en el cristal CaF<sub>2</sub> por Kaiser y Garret hasta 1961 [11]. Estos son los antecedentes teórico y experimental de la posibilidad de generación de LUC.

Específicamente, la fluorescencia UC desplegada por los iones RT<sup>3+</sup> es un proceso óptico no lineal de corrimiento anti-Stokes comparable con los procesos de absorción de multifotónica y la generación de armónicos ópticos superiores [12]. A diferencia de estos procesos donde se requieren fuertes intensidades de luz coherente de bombeo, LUC requiere un bajo umbral de potencia de bombeo debido a la existencia de transiciones electrónicas resonantes con la energía de bombeo o con alguna energía radiativa de relajamiento, y a la metaestabilidad de los niveles involucrados. Los iones RT<sup>3+</sup> son ideales para la producción de LUC ya que presentan un rico esquema de posibilidades de transiciones resonantes y niveles metaestables.

Suponiendo que: (1) la densidad de población del estado basal se mantiene constante, y (2) la GSA proviene de un bombeo continuo [13], los principales mecanismos responsables de la producción de LUC pueden ser: Absorción de Estados Excitados (Excited State Absorption: ESA) [14], Transferencia de Energía por UC (Energy Transfer Up-conversion: ETU) [15-18] y Relajación Cruzada (Cross Relaxation: CR).

**ESA.-** Es el proceso de absorción de fotones de bombeo resonantes con la GSA sobre un solo ión que lo promueve hacia estados excitados de más alta energía. La generación de LUC por ESA requiere de una baja concentración de iones ópticamente activos que evite una migración de energía no radiativa entre iones equivalentes, condiciones de multirresonancia con GSA y una más alta potencia de bombeo [19]. Es decir, ESA puede inducir pérdidas en la ganancia láser [20-22].

**ETU.-** Es el proceso de absorción de un fotón de bombeo por un ión el cual transfiere su energía de bombeo a un ión vecino en el mismo nivel, promoviendo al ión aceptor a estados excitados superiores en virtud de que las transiciones de absorción son resonantes con la energía de relajamiento del

ión donador. La probabilidad de que se presente el mecanismo ETU depende básicamente de la proximidad entre iones equivalentes [23-24], es decir, de una mayor concentración de iones que en ESA, la resonancia entre las energías de absorción y relajamiento y una baja densidad de bombeo [19]. Una concentración importante de iones no solamente conduce a la extinción de LUC por ETU sino que puede disminuir significativamente la vida media del nivel emisor láser exigiendo una mayor potencia de bombeo [4,25].

**CR.-** Es el proceso de absorción de un fotón proveniente de una relajación entre niveles intermedios por resonancia con tal relajación radiativa.

Los mecanismos ESA, ETU y CR pueden competir simultáneamente en la generación de LUC favorecidos por la presencia de niveles metaestables. Otros procesos adicionales pueden ocurrir simultáneamente al proceso UC como son: avalancha [26-28], transferencia de energía hacia otras impurezas, emisión espontánea amplificada y oscilación láser. En todos los casos la ocurrencia de absorciones y relajaciones no radiativas es posible.

Actualmente existen tratamientos estadísticos para determinar la variación en la energía interna del medio por interacción fotón-fotón [8-9,29-30] que proporcionan información útil para el diseño y procesamiento de materiales de baja energía fonónica que intensifiquen LUC debido al incremento en la metaestabilidad de los niveles electrónicos particularmente en el IR [31-33].

### 4. Orden del proceso de generación de LUC

El orden del proceso UC,  $n$  es simplemente el número de fotones requeridos para alcanzar un estado excitado superior al GSA o número de absorciones de estados excitados secuenciales. El orden del proceso UC,  $n$ , puede ser determinado usando la siguiente relación experimental [34]:

$$I_{em} \propto P_{bombeo}^n \Rightarrow \log I_{em} = n \log P_{bombeo}$$

donde  $n$  es la pendiente del logaritmo de la intensidad de emisión,  $I_{em}$ , contra el logaritmo de los cambios en la potencia de bombeo,  $P_{bombeo}$ . De esta manera se puede conocer si la LUC es originada por procesos no lineales de dos pasos  $n \approx 2$  (cuadrática), tres pasos  $n \approx 3$  (cúbica), o más pasos de reabsorción secuencial de fotones de bombeo [35-37].

### 5. Ejemplos de la dinámica de las transiciones UC de iones TR<sup>3+</sup> en medios sólidos

#### Sistema cristalino simple

En la Fig. 1 se muestra el esquema de transiciones del sistema cristalino simple Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub>: Er<sup>3+</sup> [38]. LUC por ESA (línea azul) de los iones de Er<sup>3+</sup> puede generarse de dos maneras considerando que la GSA se encuentra dentro de la transición <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> ( $\lambda_{exc} = 800$  nm): (a) el ión excitado

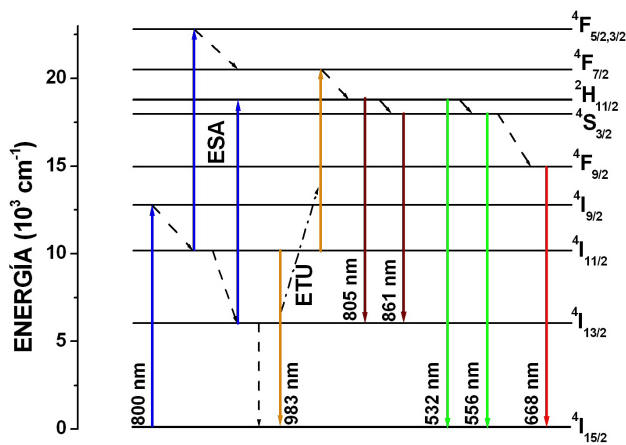


FIGURA 1. Esquema de transiciones por mecanismos de reabsorción ESA (línea azul) y ETU (línea naranja) propuestos para los iones de  $\text{Er}^{3+}$  en el cristal  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  con fuente de onda continua con  $\lambda_{\text{exc}} = 800.4 \text{ nm}$  con las emisiones UC en el verde (línea verde) y en el rojo (línea roja) y dos emisiones DC en el CIR (línea marrón) [38]. Los mecanismos ETU y ESA son probables con GSA hacia el nivel  $^4\text{I}_{9/2}$

en el nivel  $^4\text{I}_{9/2}$ , menos metaestable, tiene la posibilidad de decaer no radiativamente hacia los niveles excitados inferiores  $^4\text{I}_{11/2}$  y  $^4\text{I}_{13/2}$ . Si el ión decae hacia el nivel  $^4\text{I}_{11/2}$  un segundo fotón de bombeo, resonante con la GSA, puede promoverlo hacia los niveles  $^4\text{F}_{5/2,3/2}$  desde donde se producen relajamientos fonónicos en cascada hacia los niveles en equilibrio térmico  $^2\text{H}_{11/2}$  y  $^4\text{S}_{3/2}$ . Las emisiones UC verde ( $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) y roja ( $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ), y dos emisiones DC en el cercano infrarrojo ( $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ ) serán entonces desplegadas por tres diferentes iones que absorbieron secuencialmente fotones de bombeo. La segunda posibilidad de generación de LUC por ESA (línea azul) se debe a la promoción del ión, ahora relajado fonómicamente hasta el nivel  $^4\text{I}_{13/2}$ , hacia los niveles emisores  $^2\text{H}_{11/2}$  y  $^4\text{S}_{3/2}$  por la absorción de un segundo fotón de bombeo. Ambas transiciones:  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2,3/2}$  y  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}$ , son resonantes con GSA ( $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ ). LUC por ETU (línea naranja) se genera debido a la reabsorción de la radiación de relajación de un ión en el nivel  $^4\text{I}_{11/2}$  menos metaestable que el nivel  $^4\text{I}_{13/2}$ , por un segundo ión vecino que logra promoverse hasta el estado  $^4\text{F}_{7/2}$ , desde donde se presenta un decaimiento no radiativo hacia los niveles emisores  $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}$ . Como se puede verificar en la Fig. 1, para mecanismo ESA se requiere un ión que absorbe la energía de dos o más fotones de bombeo. Contrariamente, para mecanismo ETU se requieren dos iones equivalentes en el mismo nivel electrónico para transferirse mutuamente la energía de un sólo fotón de bombeo. En sistemas donde compiten los mecanismos ESA y ETU para la producción de LUC, la confirmación del predominio de alguno de ellos en la región espectral de interés puede determinarse mediante la solución analítica de las ecuaciones de razón siempre que el material sea sometido a un bombeo de onda continua [34,39].

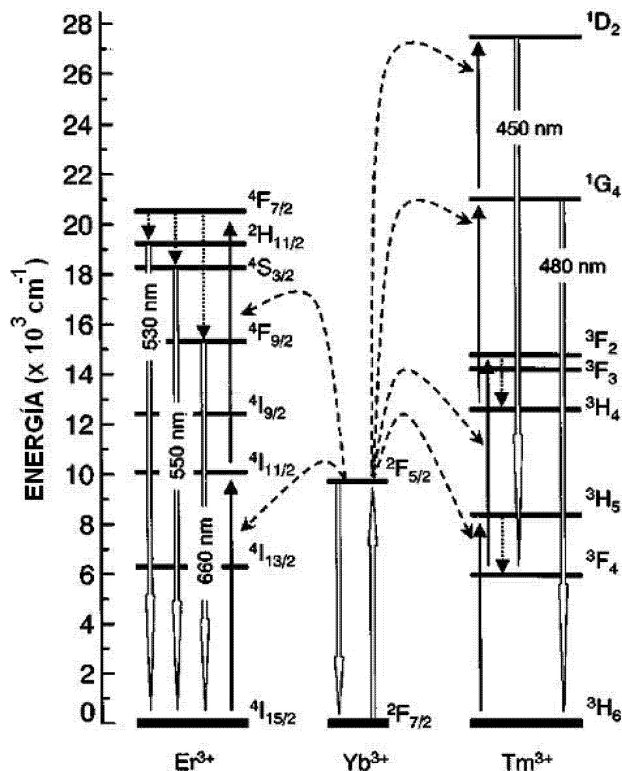


FIGURA 2. Esquema de transiciones de los iones activadores de  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$  en los nanocristales codopados  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}:\text{Tm}^{3+}$  después de excitar a los iones fotosensibilizadores de  $\text{Yb}^{3+}$  en el IR ( $\sim 980 \text{ nm}$ ) [40].

**Sistemas nanocristalinos codopados**

Los iones de  $\text{Yb}^{3+}$  en dos nanocristales sólidos:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}:\text{Tm}^{3+}$  [40], fueron excitados con longitud de onda de  $980 \text{ nm}$  a TA correspondiente a la diferencia de energía entre el más alto de los cuatro niveles Stark del estado basal,  $^2\text{F}_{7/2}$ , y el más bajo de los tres niveles Stark del estado excitado,  $^2\text{F}_{5/2}$ . La Fig. 2 muestra las transferencias de energía no radiativa desde los iones sensibilizadores de  $\text{Yb}^{3+}$  hacia los iones activadores  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$ . La LUC fue producida por mecanismo ETU, en ausencia de fotones de bombeo, entre niveles de  $\text{Er}^{3+}$  y de  $\text{Tm}^{3+}$ , respectivamente. Es importante mencionar que se detectó una disminución de temperatura del material sólido de aproximadamente 2% con respecto a las eficiencias en el enfriamiento de gases por efecto Doppler reportadas hasta esa fecha. LUC también fue observada en los sistemas nanoestructurados de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$  y  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Tm}^{3+}$  en solución con la misma dinámica de transiciones [41].

**6. Dos aplicaciones de LUC de iones  $\text{TR}^{3+}$  en materiales sólidos**

**Generación de dispositivos compactos láser de color de estado sólido**

Los iones  $\text{TR}^{3+}$  son útiles en amplificación óptica mostrando un espectro de energías desde la región infrarroja ( $3 \text{ 000 nm}$ )

hasta la zona del ultravioleta (200 nm). La fluorescencia UC ha permitido construir dispositivos láser de estado sólido compactos en el visible como medios alternos a los láseres dobladores de frecuencia de bombeo espectralmente restringida. Los muy actuales fotodiodos láser [42] están basados en iones de tierras raras con emisiones UC básicamente en el rojo, verde, azul y violeta [32].

### Aplicaciones de enfriamiento óptico

La absorción de fonones, que genera luminiscencia de longitud de onda más corta por corrimiento anti-Stokes, es un proceso endotérmico, como se ha explicado previamente, que conduce a la disminución de la temperatura en materiales de estado sólido hasta por debajo de 0°C al [33,43-44]. El primer enfriamiento de un material sólido basado en fluoruro dopado con iones de Yb<sup>3+</sup> (ZBLANP:Yb<sup>3+</sup>) con luz fue reportado por el Dr. Richard I. Eipstein [45] y el grupo de Materia Condensada y Física Térmica del Laboratorio Nacional de Los Álamos, en Nuevo México, U.S.A., en 1995. El grupo logró que la población del nivel basal del Yb<sup>3+</sup>, <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>, fuera ligeramente más grande que la población del nivel excitado, <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>, lo que favoreció la extracción de calor desde el sistema conduciéndolo a la restauración de su estado de equilibrio térmico.

Entre otras aplicaciones importantes del enfriamiento óptico se cuentan la producción de dispositivos láser de alta potencia con minimización de daño óptico, la tomografía óptica y la fototerapia. En estas aplicaciones se usa un sistema de bombeo láser dual, es decir, una longitud de onda se usa para excitar a los iones hacia el nivel deseado, en tanto que la otra longitud de onda se sintoniza con un ligero corrimiento con respecto de la primera para generar el enfriamiento del medio.

## 7. Conclusiones

En los últimos 110 años, los descubrimientos en el ámbito de la ciencia básica, especialmente de la mecánica cuántica, han promovido el desarrollado vertiginoso de la tecnología fundamentada en fenómenos ondulatorios. Especialmente los dispositivos basados en LUC han impactando favorablemente por sus bajos costos de producción, preservación del entorno ecológico, confiabilidad y eficiencia. La LUC desplegada por los iones RT<sup>3+</sup> por mecanismos ESA, ETU y CR, de interés en la tecnología fotónica, depende básicamente de los siguientes factores: (1) metaestabilidad de los niveles involucrados en el proceso de reabsorción, (2) potencia de la fuente de excitación, y (3) concentración de iones lantánidos en el material. LUC ha promovido acción láser de estados excitados superiores exitosamente, sin embargo cabe mencionar

que los mecanismos de reabsorción pueden disminuir de manera importante la ganancia de transiciones desde estados excitados inferiores cuando su población migra hacia estados excitados superiores [46]. En estas circunstancias es posible obtener una adecuada inversión de población en un estado excitado inferior al codopar el material con iones sensibilizadores con GSA menos metaestable para capturar rápidamente la radiación de bombeo evitando las reabsorciones indeseables [47]. Uno de los resultados más interesantes en la producción de LUC es que la energía interna del medio se incrementa debido a los múltiples decaimientos no radiativos desde niveles excitados más altos alcanzados por procesos ESA, ETU y CR hasta los niveles emisores. Contrariamente, en el corrimiento anti-Stokes los iones absorben energía interna del medio al promoverse asistidos por los canales fonónicos. Por tanto, las propiedades y dimensiones estructurales de los materiales deben ser considerados para generación de LUC o de corrimiento anti-Stokes, dependiendo de la aplicación requerida en tecnología fotónica.

## 8. Perspectivas

La tecnología fotónica, como previamente se ha mencionado, ha evolucionado significativamente desde hace medio siglo como resultado de una retroalimentación acelerada entre la teoría y la experimentación. En este escenario el corrimiento anti-Stokes continúa siendo una plataforma para el desarrollo tecnológico. En general, algunas de las perspectivas actuales de investigación en fotónica son: el enfriamiento óptico que ha permitido se alcance la condensación de Bose-Einstein [48], el desarrollo de materiales luminiscentes inorgánicos nanoestructurados biocompatibles (puntos cuánticos), que permite, adicionalmente a la fotodetección de microespecies [49], el tratamiento de la enfermedad a través de la liberación de fármacos al interior del organismo [50], el mejoramiento de emisión de luz blanca [51-52], en el campo de altas energías, los pulsos láser ultracortos (10<sup>-9</sup> y 10<sup>-12</sup> s) apoyados con sistemas cuánticos de enfriamiento con posibilidad de inducir procesos nucleares [53] permitiendo la desactivación de residuos nucleares, la detección de paquetes de onda de electrones ligados al núcleo atómico con pulsos láser de duración (attosegundos) menor que el tiempo orbital [54], en el campo de la física teórica los nexos entre la electrodinámica cuántica y la mecánica cuántica relativistas se comienzan a esclarecer con la trayectoria de un electrón libre detectado por láseres intensos (<10<sup>18</sup> W/cm<sup>2</sup>) [55], y muy posiblemente nuevas y sorprendentes propuestas se gesten en estos primeros años de siglo XXI.

1. B. Henderson, G.F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (Clarendon Press-Oxford, Great Britain, 1989) p.p. 387-406, 174, 78-145.
2. L.F. Johnson, H.J. Guggenheim, *Appl. Phys. Lett.* **172** (1971) 44.
3. A. Lenth, R.M. MacFarlane, *J. Lum.* **45** (1990) 346-350.
4. O.G. Gardens, *Trends in Optical Materials* (Nova Science Publisher, USA, 2007) p.p. 91-112.
5. G. Yi, C. Lu, H. Lu, S. Zhao, Y. Ge, W. Yang, D. Chen, L.H. Guo, *Nano Lett.* **4** (2004) 2191-2196.
6. B.R. Judd, *Phys. Rev.* **127** (1962) 750.
7. G.S. Ofelt, *Chem. Phys.* **37** (1962) 511-520.
8. S. Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds* (Academic Press, USA, 1978) p.p. 115-135.
9. C. Kittel, *Introducción a la física del estado sólido*, Ed. 2a (Reverté, España, 1975-1976) p.p. 165-206.
10. M. Göppert-Mayer, *Annalen der Physik* **9** (1931) 273-294.
11. W. Kaiser, C.G.B. Garrett, *Phys. Rev. Lett.* **7** (1961) 229-231.
12. P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Wienriech, *Phys. Rev. Lett.* **7** (1961) 118-120.
13. S. Guy, M.F. Joubert, B. Jacquier, M. Bouazaoui, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 11001-11006
14. T. Chuang, H. Verdún, *IEEE J. Quantum Electron.* **32** (1996) 79.
15. F. Ramos, D. Jaque, J. García-Solé, U. Caldiño G., *J. Phys.: Condens. Matt.* **12** (2000) L-441
16. D. Jaque, O. Enguita, U. Caldiño G., M.O. Ramírez, J. García-Solé, C. Zaldo, J.E. Muñoz-Santuste, A.D. Jiang, Z.D. Luo, *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 561-569.
17. F.E. Auzel, *Materials and devices using doubled-pumped phosphors with energy transfer*, *Proc. IEEE* **61** (1973) 758-786.
18. F.K. Fong (Ed), *Topics of Applied Physics, Vol 15* (Springer, Berlín, RFA, 1976) p.p. 239.
19. J.P. Jouart, E.W.J. Oomen, *Phys. Stat. Sol. (b)* **172** (1992) 461-470.
20. J.K. Lawson, S.A. Payne, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 14003-140010.
21. D. Narayana, J. Prasad, P.N. Prasad, *Phys. Rev.* **28** (1983) 20.
22. J.L. Doualan, C. Maunier, D. Descamps, J. Landais, R. Moncargé, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 4459-4463.
23. D.L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 863.
24. F.E. Auzel, *Upconversion processes in coupled ion systems*, *J. Lum. Proc.* **45** (1990) 341-345.
25. C. Bertini, A. Toncelli, M. Tonelli, E. Cavalli, N. Magnani, *J. Lumin.* **106** (2004) 235-242.
26. L. Núñez, B. Herreros, R. Duchowicz, G. Linfante, J.O. Tocho, F. Cussó, *J. Lum. International Conference of Luminiscence* **60-61** (1994) 81-84.
27. W.E. Case, M.E. Koch, A.W. Kueny, *J. Lumin.* **45** (1990) 351-353.
28. F. Lahoz, I.R. Martín, V.L. Guadalupe, J. Méndez-Ramos, V.D. Rodríguez, U.R. Rodríguez-Mendoza, *Opt. Mat.* **25** (2004) 209-213.
29. B. Di Bartolo, O. Forte (Eds), *Advances in spectroscopy for lasers and sensing* (NATO Science Series Vol. **231**, Springer, Netherlands, 2006) p.p. 83-101.
30. G. Liu, B. Jaquier, *Spectroscopic Properties of Rare Earths on Optical Materials*. (Springer Series in Materials Science Vol. **83** Springer, China, 2005) p.p. 130-186.
31. H. Wadi, E. Pollak, *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 11890-11905.
32. Q. Xiang, Y. Zhou, Y.L. Lam, C.H. Kam, Y.C. Chan, S. Buddhudu, *J. Mat. Scien. Lett.* **19** (2000) 2139-2140.
33. J. Ganem, J. Crawford, P. Schmidt, N.W. Jenkins, S.R. Bowman, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 245101-245115.
34. M. Pollnau, D.R. Gamelin, S.R. Lüthi, H.U. Güdel, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 3337-3346.
35. R.W. Waynant, M.N. Ediger, *Electro-Optics Handbook*, Ed. 2a (McGraw-Hill, USA, 2000) p.p. 5.4.
36. S. Singh, J.S. Geusic, *Phys. Rev. Lett.* **17** (1966) 865-868.
37. G.Y. Chen, C.H. Yang, B. Aghahadi, H.J. Liang, Y. Liu, L. Li, Z.G. Zhang, *J. Op. Soc. Am. B* **27** (2010) 1158-1164.
38. M.O. Ramírez, L.E. Bausá, A. Lira, U. Caldiño, *J. Mat. Sci. Lett.* **21** (2002) 1517-1519
39. A. Lira, M.O. Ramírez, J. García Solé, U. Caldiño G., *Opt. Mat.* **29** (2007) 605-609.
40. D. Matsuura, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 4526
41. J.R. Souvyer, J. Grimm, M.K. van Veen, D. Biner, K.W. Krämer, H.U. Güdel, *J. Lum.* **117** (2006) 1-12.
42. Photonic products. Sanyo Inc. (1995-2010).
43. C.W. Hoyt, M. Sheik-Bahae, R.I. Epstein, B.C. Edwards, J.E. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 3600-3603.
44. C.W. Hoyt, M.P. Hasselbeck, M. Sheik-Bahae, R.I. Epstein, S. Greenfield, J. Thiede, J. Distel, J. Valencia, *J. Opt. Soc. Am. B* **20** (2003) 1066-1074.
45. R.I. Epstein, M.I. Buchwald, B.C. Edwards, T.R. Gosnell, C.E. Mungan, *Letters to Nature* **377** (1995) 500.
46. S. Hocdé, S. Jiang, S., X. Peng, N. Peyghambarian, T. Luo, M. Morrel, *Opt. Mat.* **25** (2004) 149-156.
47. P. Le Boulanger, J.-L. Doualan, S. Girard, J. Margerie, R. Moncorgé, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 11380-11390.
48. E.A. Cornell, C.E. Wieman, *Scientific American* **278** (1998) 40-45.
49. M. Yu, F. Li, Z. Chen, H. Hu, C. Zhan, H. Yang, C. Huang, *Anal. Chem.* **81** (2009) 930-935.
50. B.W. Garner, T. Cai, Z. Hu, M. Kim, A. Neogi, *App. Phys. Exp.* **2** (2009) 075001.
51. N.K. Giri, D.K. Rai, S.B. Rai, *J. App. Phys.* **204** (2008) 113107-113111.
52. V. Mahalingam, F. Mangiarini, F. Vetrone, V. Venkatramu, M. Betinelli, A. Speghini, J.A. Capobianco, *J. Phys. Chem. Lett. C* **112** (2008) 17745-17749.
53. G.A. Mourou, C. Labaune, D. Hulin, A. Galvanauskas, *J. Phys.: Conference Series* **112** (2008) 032052.
54. G.A. Reider, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** (2004) R37-R48.
55. A. Pukhov, *Rep. Prog. Phys.* **66** (2003) 2847.