

# Làsers d'upconversion: llum làser visible a partir de llum infraroja

Frank Güell\*

## Introducció

Els làsers aporten solucions a una gran varietat de problemes de la vida diària com ara les comunicacions amb la fibra òptica, la cirurgia i dermatologia, l'emmagatzemament d'informació amb els discos compactes, la visualització i el guiatge industrial, etc., i són una eina clau en el desenvolupament de les noves tecnologies. Aquesta versatilitat força també la necessitat de disposar de fonts de llum cada vegada més potents, més compactes, més eficients i, per sobre de tot, que permetin cobrir una zona més gran de la regió òptica de l'espectre electromagnètic, constituïda per l'ultraviolat (UV), el visible (VIS) i l'infraroig (IR).

Un làser és un dispositiu amplificador de radiació en la regió òptica de l'espectre electromagnètic de manera coherent, monocromàtica i direccional. L'emissió de radiació làser s'inicia amb l'excitació d'àtoms, ions o molècules, procés conegut com a *bombatge*. Aquesta aportació d'energia pot tenir un origen òptic, tèrmic o electrònic. Si l'excitació es fa amb radiació lluminosa s'anomena *bombatge òptic*. Qualsevol àtom, ió o molècula que es trobi en un estat excitat té una tendència natural a relaxar-se a l'estat fonamental mitjançant l'emissió d'un fotó i/o de vegades produint vibracions a la xarxa cristal·lina mitjançant fonons. Aquest fotó es pot emetre mitjançant dos mecanismes clarament diferenciats: l'emissió espontània i l'emissió estimulada. L'emissió espontània correspon a l'emissió del fotó en qualsevol direcció i amb una fase arbitrària. La dispersió, tant en la direcció d'emissió com en la fase dels fotons emesos en una emissió espontània, fa que la radiació resultant sigui poc útil per generar una radiació coherent com l'associada a la radiació làser. En canvi, l'emissió estimulada és capaç de generar un fotó idèntic a l'incident (en freqüència, direcció i fase) i produir una reacció en cadena que, a partir d'un fotó incident, provoqui una allau de fotons idèntics que es desplacen en la mateixa direcció, amb idèntica fase, i constitueixin la radiació làser. En condi-

cions normals, l'emissió espontània és molt més probable que l'estimulada. En el seu desenvolupament teòric inicial, Einstein va demostrar que l'emissió estimulada únicament seria possible a elevades densitats d'energia i, especialment, en condicions d'inversió de població, és a dir, quan la població de l'estat excitat supera la de l'estat d'arribada. La inversió de població està prohibida per l'estadística de Boltzmann en condicions normals i, per tant, requereix un bombatge òptic intens cap a l'estat excitat perquè sigui generada i mantinguda.

Els làsers d'estat sòlid estan compostos per un cristall o un vidre que fa de matriu dels ions òpticament actius, que són la part activa des del punt de vista òptic del sistema matriu-íó, i donen lloc a les transicions quàntiques generadores dels fotons constitutius de la radiació làser. Actualment hi ha una gran varietat de materials que s'utilitzen com a matrius làser d'estat sòlid. D'entre les matrius cristal·lines destaquen alguns òxids  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) i  $Al_2O_3$  (safir), fluorats  $YLiF_4$  (YLF) i  $BaY_2F_8$ , vanadats  $GdVO_4$  i  $YVO_4$ , molibdatos  $KLa(MoO_4)_2$  i  $NaLa(MoO_4)_2$ , i tungstats  $KGd(WO_4)_2$  i  $KYb(WO_4)_2$ . Els ions més idonis per produir radiació làser són aquells que presenten nivells electrònics excitats metastables, amb vides mitjanes molt elevades, que possibiliten assolir una inversió de població i incrementen l'emissió de radiació estimulada, base de l'emissió làser. D'entre els ions òpticament actius destaquen alguns metalls de transició com ara  $Cr^{3+}$  i  $Ti^{3+}$ , i les terres rares  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  i  $Yb^{3+}$ . Els ions de terres rares són molt interessants perquè són capaços de generar radiació làser visible a partir d'una excitació en l'infraroig proper mitjançant mecanismes d'*upconversion*.

La recerca de làsers que permetin obtenir radiació visible és molt important en el camp de la tecnologia d'enregistrament òptic de dades i particularment en la densitat d'informació emmagatzemada que depèn, en gran manera, de la longitud d'ona utilitzada. Així, la mida d'un feix làser focalitzat està limitada per difracció a un punt en funció de la longitud d'ona làser, de manera que la densitat d'informació emmagatzemada és inversament proporcional a la longitud d'ona al quadrat. Com es pot

\*Frank Güell (Vila-rodonà, 1973) és doctor en Ciències Físiques per la Universitat de Barcelona. Actualment és professor lector al Departament d'Electrònica de la Facultat de Física de la Universitat de Barcelona.

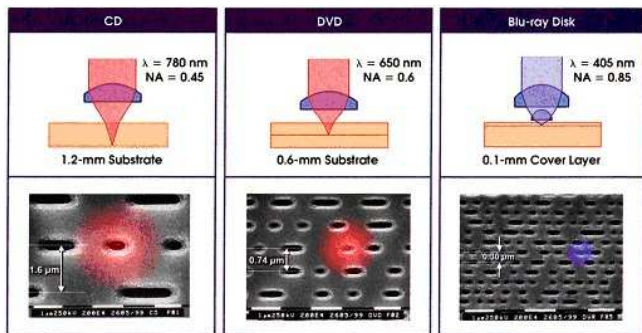


Figura 1: Tecnologies d'emmagatzematge òptic de dades CD, DVD i Blu-ray Disc (DVD d'alta densitat). Font: Photonics Spectra (Febrer 2006)

veure en la figura 1, com més petit sigui aquest punt més petites podran ser les pistes de lectura i consegüentment la densitat d'informació podrà ser més gran. A mesura que disminueix la longitud d'ona làser, infraroja (780 nm) en el CD, vermella (650 nm) en el DVD i blava (405 nm) en el *Blu-ray Disc*, la capacitat augmenta en un ordre de magnitud. Els 700 MB de capacitat d'un CD són ideals per emmagatzemar música però no suficients per a una pel·lícula, i per aquest motiu es va desenvolupar el DVD el qual assoleix una capacitat de 4,7 GB. Actualment amb la tecnologia *Blu-ray Disc* (DVD d'alta densitat) s'assoleixen capacitats de desenes de GB.

En aquest treball, en primer lloc es presenten els mecanismes d'*upconversion*, a continuació es fa un repàs històric dels làsers d'*upconversion*, i per acabar es mostren els resultats experimentals de la luminescència per *upconversion* observada en cristalls de  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  i  $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$  dopats amb ions  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  i  $\text{Yb}^{3+}$ , en els quals es generen emissions blaves i verdes a partir d'una excitació en l'infraroig proper.

### Mecanismes d'*upconversion*

Els mecanismes d'*upconversion* o de conversió a major freqüència són fenòmens que consisteixen bàsicament en la conversió de fotons poc energètics, normalment amb una longitud d'ona associada a l'infraroig proper, a fotons d'elevada energia, amb longituds d'ona associades al visible. L'avantatge que presenten respecte a altres mecanismes d'òptica no lineal, com la generació de segon harmònic, suma i resta de freqüències, etc., és que no necessiten ni la restricció rigorosa de l'acoblament de fase, ni l'elevada estabilitat en la longitud d'ona d'excitació. A més a més, la longitud d'ona obtinguda no està tan restringida com la donada per un harmònic. Aquests processos també tenen certs avantatges respecte a excitacions directes en l'ultraviolat, ja que redueixen la degradació induïda per la fotoionització en les matrius.

Els nivells energètics quantificats dels ions tenen la

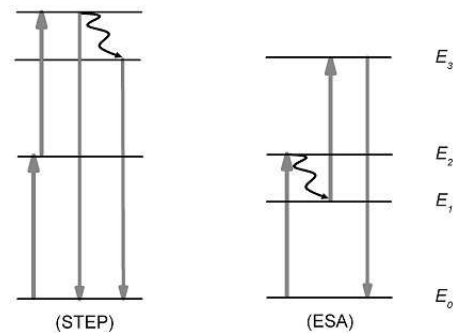


Figura 2: Esquemes dels mecanismes d'*upconversion*: (STEP) excitació seqüencial de dos fotons i (ESA) absorció des d'estats excitats

proprietat que, excitant-los amb l'energia idònia, es poden d'electrons. Aquest fenomen es coneix com a *absorció òptica*. Un cop els electrons es troben en un nivell excitat concret, una nova absorció de fotons del bombatge òptic aplicat des d'aquest nivell excitat fa que els electrons assoleixin un nivell excitat de més energia. Aquest procés s'anomena *excitació seqüencial de dos fotons* (STEP, *sequential two-photon excitation process*). L'emissió radiant des d'aquest nou nivell excitat pot ser d'energia doble que la del fotó del bombatge òptic, i dona lloc a la conversió de dos fotons poc energètics en un amb més energia, tal com es pot veure en la figura 2. També hi ha la possibilitat que des d'aquest nivell excitat de més energia es donin relaxacions no radiants cap a nivells d'energia inferior, des dels quals té lloc també una emissió radiant d'energia superior a la del fotó del bombatge òptic. D'altra banda, també pot succeir que abans d'absorbir el segon fotó, hi hagi una relaxació no radiant cap a un nivell d'energia inferior, des d'on es produeix l'absorció del segon fotó, s'assoleixen nivells d'energia superior i, per tant, es generen emissions radiants d'energia superior a l'associada al bombatge òptic. Aquest segon mecanisme, lleugerament diferent de l'anterior, és l'absorció des d'estats excitats (ESA, *excited state absorption*), i es presenta en la figura 2, on es poden veure els nivells excitats  $E_1$ ,  $E_2$  i  $E_3$  relatius a un nivell fonamental  $E_0$  d'un ió òpticament actiu. El fet que distingeix els mecanismes STEP i ESA és que en el primer cas el nivell d'energia excitat pels fotons absorbits coincideix amb el nivell d'energia des del qual s'absorbeixen novament fotons, mentre que els processos d'ESA involucren diferents nivells.

Altres mecanismes d'*upconversion* tenen lloc mitjançant transferències d'energia entre parelles d'ions, en les quals un ió sensibilitzador transfereix l'energia acumulada cap a un ió activador. Els ions sensibilitzadors són els que absorbeixen l'energia d'excitació i els ions activadors, els que donen l'emissió làser per *upconversion*. El primer procés presentat en la figura 3 s'a-

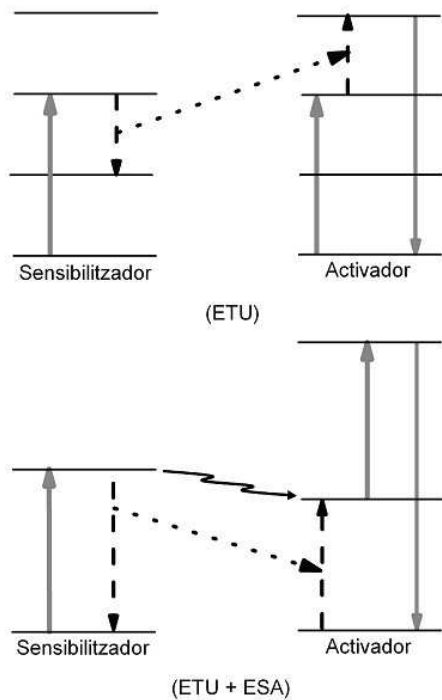


Figura 3: Esquemes dels processos de transferència d'energia per upconversion: (ETU) per relaxació creuada i (ETU+ESA) per relaxació creuada més absorció des d'estats excitats

nomena transferència d'energia entre ions idèntics per relaxacions creuades (ETU, *energy transfer upconversion*). Aquest procés es produeix quan hi ha una relaxació creuada entre l'ió sensibilitzador i l'ió activador que es troben en un mateix nivell excitat, en el qual l'ió sensibilitzador, en relaxar-se cap al nivell fonamental, excita l'ió activador cap a un nivell de més energia. En el segon procés de la figura 3 es dona una transferència d'energia entre ions diferents per relaxacions creuades, seguida d'una absorció des d'estats excitats (ETU + ESA), en què la relaxació de l'ió sensibilitzador cap al nivell fonamental permet poblar un nivell excitat de l'ió activador mitjançant una relaxació creuada i l'emissió d'un fonó. D'aquesta manera, l'ió activador des del nivell excitat pot absorbir un fotó del bombatge òptic si la diferència energètica entre aquest nivell i un segon nivell excitat coincideix amb la del bombatge. Aquest segon procés també es podria donar en el cas que només els ions sensibilitzadors absorbissin els fotons del bombatge òptic, ja que les relaxacions d'aquests cap al nivell fonamental permetrien relaxacions creuades successives per poblar el primer i segon nivells excitats de l'ió activador (ETU).

El procés d'*upconversion* presentat en la figura 4 es basa en els fenòmens de luminescència cooperativa (CL, *cooperative luminescence*), que es produeixen quan l'energia acumulada per dos ions sensibilitzadors excitats

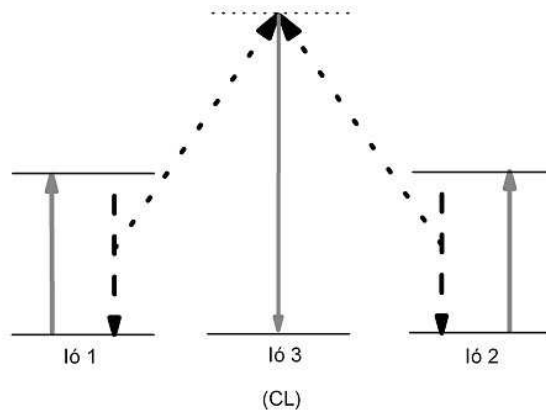


Figura 4: Esquema del procés d'upconversion per luminescència cooperativa (CL)

és transferida de cop a un altre ió activador que assoleix un estat excitat de més energia. En el cas que només hi hagi ions sensibilitzadors, pot succeir que aquests facin també la funció d'activadors i generin luminescència cooperativa des d'un nivell virtual més energètic. La luminescència cooperativa consisteix en un procés únic amb l'emissió d'un fotó a partir de la interacció de dos ions excitats.

Finalment, la figura 5 presenta el mecanisme d'*upconversion* entre parelles d'ions anomenat allau de fotons (PA, *photon avalanche*). El fet diferencial respecte a tots els processos anteriors és que només té lloc a partir d'una potència d'excitació crítica, que provoca un augment sobtat en uns quants ordres de magnitud de la fluorescència. Abans de superar aquest llindar d'excitació, la fluorescència és dèbil i el material es comporta de manera transparent per a l'excitació. Un cop superat l'esmentat llindar, es produeix una forta absorció de fotons i es desencadena l'allau de fotons. El mecanisme d'excitació de la figura 5 no és gens convencional, perquè l'energia d'excitació no és ressonant amb la diferència d'energies entre el nivell fonamental i un estat excitat, però sí entre dos estats excitats. Per tant, només es produeix una absorció des d'estats excitats gràcies a les eficients transferències d'energia per relaxacions creuades que permeten poblar els nivells excitats.

### Breu història dels làsers d'*upconversion*

La història dels làsers d'*upconversion* és relativament recent. Entre els primers estudis relacionats, encara que indirectament, amb aquest fenomen cal esmentar l'article de N. Bloembergen, en què s'introdueix per primera vegada el concepte d'*upconversion* l'any 1959. Aquest autor utilitza raonaments de transferència d'energia i els aplica per construir un comptador quàntic, sense un lligam amb les emissions luminescents. Els primers a demostrar experimentalment un procés d'emissió lumi-

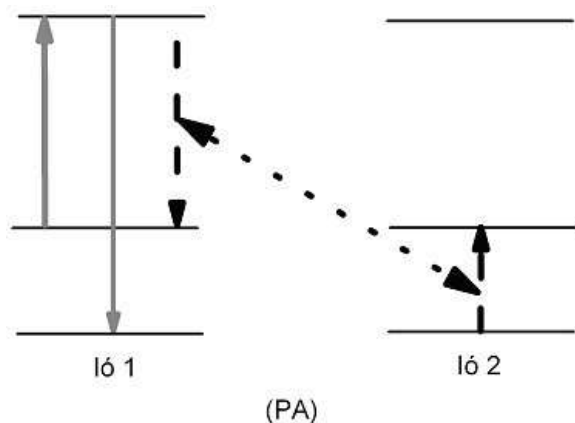


Figura 5: Esquema del procés d'upconversion per allau de fotons (PA)

nescent per *upconversion* foren L. F. Johnson et al. l'any 1971. Van assolir-lo amb la matriu cristal·lina  $BaY_2F_8$  dopada amb ions  $Yb^{3+}$  i  $Ho^{3+}$  en un cas i amb  $Yb^{3+}$  i  $Er^{3+}$  en l'altre. Aquests autors van obtenir emissions estimulades a 551,5 nm ( $Yb^{3+}$ - $Ho^{3+}$ ) i 670 nm ( $Yb^{3+}$ - $Er^{3+}$ ) a partir d'una excitació a 960 nm. Van haver de passar més de deu anys abans que es trobessin emissions per *upconversion* de potència raonable. Entre les realitzacions més destacades es troben les de A. J. Silversmith et al. l'any 1987, amb una emissió estimulada a 550 nm i 1 mW de potència en  $YAlO_3 : Er^{3+}$ , a partir de dues excitacions a 792 i 840 nm. El 1989 F. Tong et al. realitzen un làser en verd a 551 nm excitat per un díode làser a 797 nm en  $YLiF_4 : Er^{3+}$ , que generava 34 mW. Posteriorment, el 1991 R. M. McFarlane assolí 500 mW amb el mateix dispositiu. El primer làser d'*upconversion* blau el van aconseguir C. Nguyen et al. l'any 1989 en  $YLiF_4 : Tm^{3+}$ , amb una emissió estimulada a 450 nm a partir de dues excitacions a 648,8 i 780,9 nm. Tots aquests autors treballen amb materials refredats a 77 K. L'avantatge de treballar a baixes temperatures és perquè es despobla tèrmicament el nivell d'arribada, s'afavoreix la inversió de població i l'emissió es concentra en un pic estret, de manera que s'augmenta la intensitat d'emissió.

La consecució de làsers d'*upconversion* operant a temperatura ambient ha estat més recent. En concret, l'any 1993 R. Brede et al. demostren per primera vegada un làser d'*upconversion* a temperatura ambient amb dues emissions a 551 i 562 nm a partir d'una excitació a 810 nm en  $YLiF_4 : Er^{3+}$ . I el 1994 R. J. Thrash et al. donen a conèixer emissions làser per *upconversion* a 456, 482, 512, 649 i 799 nm a partir d'una excitació a 960 nm en  $BaY_2F_8 : Yb^{3+} - Tm^{3+}$ . L'any 2006 E. Heumann et al. aconseguixen una potència làser d'*upconversion* de 0,8 W a 552 nm a partir d'una excitació a 974 nm en

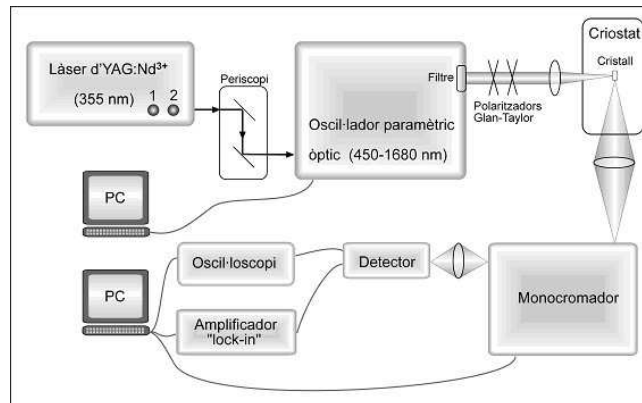


Figura 6: Esquema del dispositiu experimental utilitzat en les mesures de luminescència

$LiLuF_4 : Er^{3+}$ .

### Luminescència per *upconversion*

Els darrers anys, el grup de Física i Cristal·lografia de Materials de la Universitat Rovira i Virgili de Tarragona ha centrat una de les línies de recerca en el creixement i la posterior caracterització òptica de cristalls tungstats dobles monocònics de potassi i terra rara,  $KGd(WO_4)_2$  i  $KYb(WO_4)_2$ , dopats amb ions de terres rares  $Tm^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  i  $Yb^{3+}$ . A la bibliografia hi ha una gran varietat de mètodes per obtenir materials cristal·lins, d'entre els quals destaquen el mètode de Brigman, el de Czochralski, l'hidrotermal i els mètodes en solució a baixa o alta temperatura. Els mètodes de creixement a partir de solució a alta temperatura són de gran aplicació en el creixement de materials que són difícils d'obtenir amb altres tècniques, i s'apliquen per preparar compostos de fusió incongruent, materials amb alts punts de fusió, o bé, compostos on la fase d'interès està per sota del seu punt de fusió com és el cas de la fase monocònica dels tungstats. D'entre tots els mètodes de creixement en solució a alta temperatura utilitzem el mètode *top-seeded-solution-growth* (TSSG), que es basa a fer créixer un cristall sobre un germen cristal·lí en contacte amb la superfície de la solució i en rotació. Les estructures cristal·lines monocòniques presenten una marcada anisotropia òptica que permet obtenir radiació làser polaritzada. Els ions  $Tm^{3+}$  i  $Er^{3+}$  són capaços de generar emissions per *upconversion* susceptibles de ser estimulades en la regió blava i verda de l'espectre visible, respectivament. Els ions  $Yb^{3+}$  transfereixen eficientment la seva energia als ions  $Tm^{3+}$  i  $Er^{3+}$ , i per aquest motiu s'utilitzen com a ions sensibilitzadors.

Els estudis de luminescència s'han dut a terme mitjançant el dispositiu experimental presentat a la figura 6. El sistema de bombatge òptic està constituït per un làser polsat tipus Q-commutat (6-8 ns) de  $YAG : Nd^{3+}$ ,

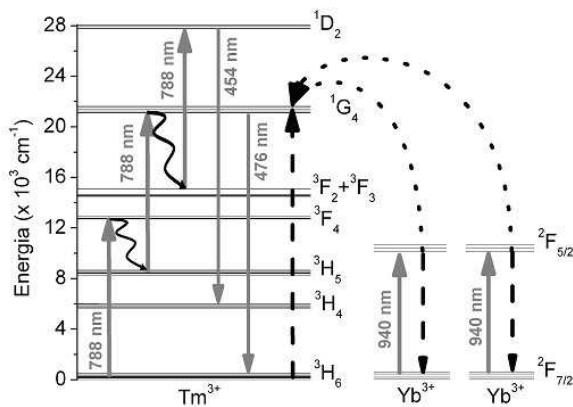


Figura 7: Esquema dels mecanismes d'upconversion que generen les emissions blaves a 454 i 476 nm dels ions  $Tm^{3+}$ . A la part esquerra, mitjançant l'excitació directa dels ions  $Tm^{3+}$  per absorció des d'estats excitats (788 nm), i a la part dreta, mitjançant la sensibilització cooperativa dels ions  $Tm^{3+}$  pels ions  $Yb^{3+}$  (940 nm)

el qual emet a 355 nm i que s'utilitza com a font d'excitació d'un oscil·lador paramètric òptic (OPO), el qual permet sintonitzar el rang espectral de 450 a 1680 nm. La sortida del làser de YAG :  $Nd^{3+}$  i l'entrada de l'OPO es troben a alçades diferents i, per tant, és necessari utilitzar un periscopi format per dos miralls dicròics, els quals reflecteixen només una longitud d'ona determinada. L'OPO genera simultàniament dos senyals a longituds d'ona diferents, un dels quals és eliminat mitjançant un filtre col·locat a la sortida. El rang de longituds d'ona generades per l'OPO es controla amb un ordinador personal (PC) i la selecció de l'energia d'excitació a la sortida de l'OPO es fa per mitjà de dos polaritzadors Glan-Taylor. El feix làser és focalitzat sobre el cristall amb una lent. El cristall es col·loca en el suport d'un criòstat, el qual permet fer mesures de luminescència a temperatura ambient i baixes temperatures. La llum emesa pels ions òpticament actius del cristall és focalitzada mitjançant una segona lent a l'entrada d'un monocromador, el qual analitza les diferents longituds d'ona que la componen i és controlat per un PC. A la sortida del monocromador la llum torna a ser focalitzada amb una tercera lent al detector fotomultiplicador. Finalment, les mesures es recullen en un amplificador lock-in o un oscil·loscopi digital connectats a un ordinador personal (PC).

A la part esquerra de la figura 7 es presenta el mecanisme d'upconversion que genera dues emissions blaves a 454 i 476 nm a partir d'una excitació a 788 nm en cristalls de  $KGd(WO_4)_2$  dopats amb ions  $Tm^{3+}$ . Com es pot veure, a 788 nm s'exciten els electrons des de

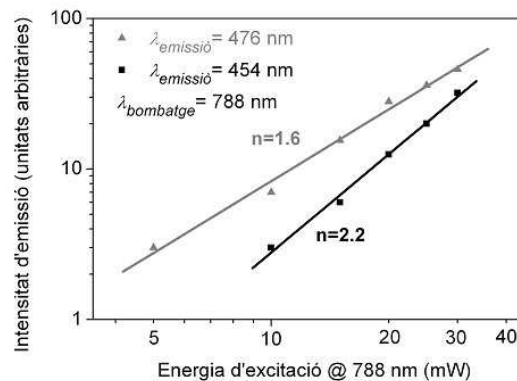


Figura 8: Intensitat d'emissió a 454 i 476 nm en funció de l'energia d'excitació a 788 nm

l'estat fonamental  $^3H_6$  cap al nivell  $^3F_4$ , des d'on es relaxen radiant i no radiant cap al nivell  $^3H_5$  i inferiors. Des del nivell  $^3H_5$  s'absorbeixen novament fotons del bombatge òptic que exciten els electrons cap al nivell  $^1G_4$ , ja que la diferència energètica entre aquests dos nivells és ressonant amb l'energia d'excitació. La relaxació dels electrons des del nivell  $^1G_4$  cap a l'estat fonamental genera l'emissió blava a 476 nm. Des del nivell  $^1G_4$  hi ha relaxacions radiants i no radiants cap als nivells  $^3F_2 + ^3F_3$  que els poblen d'electrons, des d'on hi ha una nova absorció de fotons i s'exciten els electrons cap al nivell  $^1D_2$ , ja que la diferència energètica entre els nivells  $^3F_2 + ^3F_3$  i  $^1D_2$  torna a ser ressonant amb l'energia d'excitació. La relaxació dels electrons des del nivell  $^1D_2$  cap al primer nivell excitat  $^3H_4$  genera l'emissió blava a 454 nm. Aquest mecanisme d'upconversion es basa en successius processos d'absorció des d'estats excitats (ESA). La participació de dos i tres fotons a 788 nm en la generació de les emissions blaves a 476 i 454 nm, respectivament, queda demostrada amb la dependència quadràtica ( $n = 1,6$ ) i cúbica ( $n = 2,2$ ) observada en els pendents de la intensitat d'emissió en funció de l'energia d'excitació (vegeu la figura 8). A la part superior de la figura 10 es presenta l'espectre de les emissions blaves generades a temperatura ambient a partir de l'excitació a 788 nm en cristalls de  $KGd(WO_4)_2$  dopats amb ions  $Tm^{3+}$ .

En cristalls de  $KGd(WO_4)_2$  dopats amb ions  $Tm^{3+}$ , podem estudiar la luminescència dels ions  $Tm^{3+}$  a partir de la sensibilització pels ions  $Yb^{3+}$ , tal com es pot veure a la part dreta de la figura 7. En aquest cas, a 940 nm s'exciten els electrons dels ions  $Yb^{3+}$  des de l'estat fonamental  $^2F_{7/2}$  cap al primer i únic estat excitat  $^2F_{5/2}$ , i la interacció simultània de dos ions  $Yb^{3+}$  excitats permet transferir la seva energia de manera que es pobla d'electrons el nivell  $^1G_4$  dels ions  $Tm^{3+}$ . Com ja sabem, la

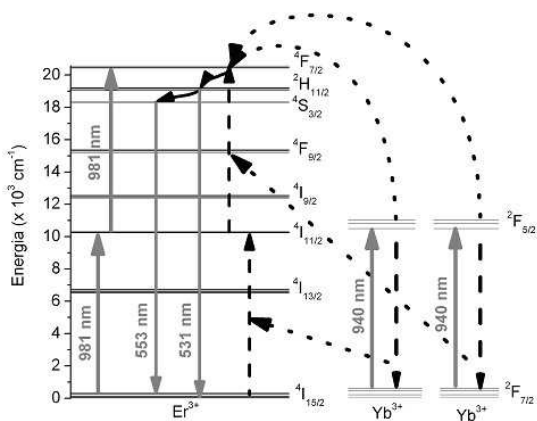


Figura 9: Esquema dels mecanismes d'upconversion que generen les emissions verdes a 531 i 553 nm dels ions  $\text{Er}^{3+}$ . A la part esquerra, mitjançant l'excitació directa dels ions  $\text{Er}^{3+}$  per excitació seqüencial de dos fotons (981 nm), i a la part dreta, mitjançant transferències d'energia per relaxacions creuades dels ions  $\text{Yb}^{3+}$  (940 nm)

relaxació posterior dels electrons des del nivell  $^1\text{G}_4$  cap a l'estat fonamental  $^3\text{H}_6$  genera l'emissió blava a 476 nm. Aquest mecanisme d'upconversion es basa en la sensibilització cooperativa dels ions  $\text{Tm}^{3+}$  per parelles d'ions  $\text{Yb}^{3+}$  (CL), i la participació de dos fotons a 940 nm en la generació a temperatura ambient de l'emissió blava a 476 nm queda demostrada amb la dependència quadràtica ( $n = 1,7$ ) observada en el pendent de la intensitat d'emissió en funció de l'energia d'excitació.

Per acabar es presenten els mecanismes d'upconversion que generen dues emissions verdes a 531 i 553 nm dels ions  $\text{Er}^{3+}$ . A la part esquerra de la figura 9 es mostra com es generen a partir d'una excitació a 981 nm en cristalls de  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  dopats amb ions  $\text{Er}^{3+}$ . Com es pot veure, a 981 nm s'exciten els electrons des de l'estat fonamental  $^4\text{I}_{15/2}$  cap al nivell  $^4\text{I}_{11/2}$ , des d'on s'exciten novament cap al nivell  $^4\text{F}_{7/2}$  per mitjà d'una excitació seqüencial de dos fotons (STEP), ja que la diferència d'energia entre els nivells  $^4\text{I}_{11/2}$  i  $^4\text{F}_{7/2}$  és ressonant amb l'energia d'excitació. Des del nivell  $^4\text{F}_{7/2}$  els electrons es relaxen de forma no radiant cap als nivells  $^2\text{H}_{11/2}$  i  $^4\text{S}_{3/2}$ , des d'on es generen les emissions verdes a 531 i 553 nm, respectivament, per la relaxació dels electrons cap a l'estat fonamental  $^4\text{I}_{15/2}$ . En aquest cas, s'observa una dependència quadràtica ( $n = 1,8$ ) en els pendents de les intensitats d'emissió a 531 i 553 nm en funció de l'energia d'excitació a 981 nm, i queda demostrada la participació de dos fotons del bombatge òptic en la generació de les emissions verdes, les quals es generen també a temperatura ambient.

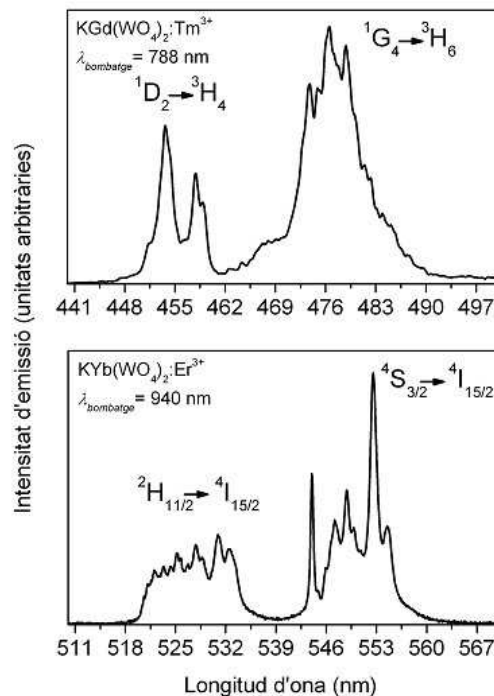


Figura 10: Espectres d'emissió a temperatura ambient obtinguts a partir dels mecanismes d'upconversion que generen les emissions blaves a 454 i 476 nm dels ions  $\text{Tm}^{3+}$ , i verdes a 531 i 553 nm dels ions  $\text{Er}^{3+}$

Igual que en la luminescència dels ions  $\text{Tm}^{3+}$ , podem estudiar la luminescència dels ions  $\text{Er}^{3+}$  a partir de la sensibilització pels ions  $\text{Yb}^{3+}$  en cristalls de  $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$  dopats amb ions  $\text{Er}^{3+}$ , tal com es pot veure a la part dreta de la figura 9. Com hem dit abans, a 940 nm s'exciten els electrons des del nivell  $^2\text{F}_{7/2}$  al nivell  $^2\text{F}_{5/2}$  dels ions  $\text{Yb}^{3+}$ . En aquest cas, com que els nivells  $^2\text{F}_{5/2}$  dels ions  $\text{Yb}^{3+}$  i  $^4\text{I}_{11/2}$  dels ions  $\text{Er}^{3+}$  estan superposats energèticament, l'energia corresponent a la relaxació dels ions  $\text{Yb}^{3+}$  és transferida als ions  $\text{Er}^{3+}$  de manera que es pobla d'electrons el nivell  $^4\text{I}_{11/2}$ . Com que la diferència energètica entre els nivells  $^4\text{I}_{11/2}$  i  $^4\text{F}_{7/2}$  dels ions  $\text{Er}^{3+}$  és ressonant amb l'energia de relaxació dels ions  $\text{Yb}^{3+}$ , aquests transfereixen la seva energia als ions  $\text{Er}^{3+}$  i poblen d'electrons el nivell  $^4\text{F}_{7/2}$ . Aquest mecanisme d'upconversion es basa en transferències successives d'energia per relaxacions creuades (ETU) entre parelles d'ions  $\text{Yb}^{3+}$  i  $\text{Er}^{3+}$ . Els processos de sensibilització cooperativa dels ions  $\text{Yb}^{3+}$  (CL) competeixen amb els processos d'ETU, però a causa de les posicions energètiques dels nivells dels ions  $\text{Er}^{3+}$ , els processos d'ETU predominen. En tot cas, el fet d'observar una dependència quadràtica ( $n = 1,7$ ) en els pendents de

les intensitats d'emissió en funció de l'energia d'excitació confirma la participació sempre de dos fotons a 940 nm. L'espectre de les emissions verdes generades a temperatura ambient a partir de l'excitació a 940 nm en cristalls de  $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$  dopats amb ions  $\text{Er}^{3+}$  es presenta a la part inferior de la figura 10.

## Conclusions

Mitjançant processos d'*upconversion* s'obtenen emissions en el visible a partir d'una excitació en l'infraroig proper. Aquestes emissions per *upconversion* provenen de les transicions dels ions òpticament actius inclosos en matrius cristallines que s'inicien en un nivell energètic iònic més alt que aquell al qual es pot accedir directament amb l'excitació d'un únic fotó. Com a resultats experimentals hem presentat la luminescència per *upconversion* observada en cristalls de  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  i  $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$  dopats amb ions  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  i  $\text{Yb}^{3+}$ . De la mateixa manera que en altres matrius cristallines s'han amplificat les emissions estimulades en el visible a partir d'una excitació en l'infraroig proper, és d'esperar la consecució de nous làsers d'*upconversion* per a les emissions blaves dels ions  $\text{Tm}^{3+}$  a 454 i 476 nm en cristalls de  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  i a 476 nm en cristalls de  $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$ , i de les emissions verdes dels ions  $\text{Er}^{3+}$  a 531 i 553 nm en cristalls de  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  i  $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$ .

## Agraïments

Els resultats s'han obtingut al laboratori làser del grup de Física i Cristal·lografia de Materials (FiCMA) de la Universitat Rovira i Virgili (URV) a Tarragona. Agraïco sincerament les discussions sobre el tema a Xavier Mateos, Jaume Massons i Francesc Díaz.

## Bibliografia

- GOSNELL, T.R., *Selected papers on upconversion lasers, SPIE Milestone Series Volume 161*, SPIE Optical Engineering Press, 2000.
- RISK, W.P., GOSNELL, T.R. I NURMIKKO, A.V., *Compact blue-green lasers*, Cambridge University Press, 2003.
- SCHEPS, R., Upconversion laser processes, *Progress in Quantum Electronics*, **20**, 271–358 (1996).
- HEUMANN, E., BÄR, S., RADEMAKER, K., HUBER, G., BUTTERWORTH, S., DIENING, A. I SEELERT, W., Semiconductor-laser-pumped high-power upconversion laser, *Applied Physics Letters*, **88**, 61–108 (2006).
- MATEOS, X., GÜELL, F., PUJOL, M.C., BURSUKOVA, M.A., SOLÉ, R., GAVALDÀ, JNA., AGUILÓ, M., DÍAZ, F. I MASSONS, J., Green luminescence of  $\text{Er}^{3+}$  in stoichiometric  $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$  single crystals, *Applied Physics Letters*, **80**, 4510–4512 (2002).
- GÜELL, F., SOLÉ, R., GAVALDÀ, JNA., AGUILÓ, M., GALÁN, M., DÍAZ, F. I MASSONS, J., Upconversion luminescence of  $\text{Tm}^{3+}$  sensitized by  $\text{Yb}^{3+}$  ions in monoclinic  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  single crystals, *Optical Materials*, **30**, 222–226 (2007).