

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

Facultad de Ciencias

Departamento de Física de Materiales

---

Caracterización espectroscópica y aplicaciones de  
la conversión infrarrojo-visible en  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{YF}_3$   
activados con iones  $\text{Tm}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$

Memoria presentada por:

Marta Quintanilla Morales

Para optar al grado de:

Doctora en Ciencias Físicas

Directores de Tesis:

Prof. Fernando Cussó Pérez  
Prof. Eugenio Cantelar Alcaide

Madrid, 14 de septiembre de 2010



## Agradecimientos

Dicen que lo importante no sólo es llegar a nuestro destino, sino también el camino que debemos recorrer para lograrlo. Por eso, antes de empezar a hablar de procesos de transferencia, materiales, etc. quiero dedicar unas palabras a todos aquellos que me habéis acompañado durante estos últimos cinco años (¡¡¡cinco años!!!) y, de un modo u otro, habéis influido en el resultado final.

Para empezar, quiero dar las gracias a mis dos directores de tesis, porque sin duda alguna también ellos han dedicado mucho tiempo a su desarrollo. Fernando, gracias por tus esfuerzos para llegar siempre al fondo de todas las cuestiones, por preocuparte por mí en tantas ocasiones en que las cosas no iban del todo bien o las medidas se alargaban más de lo deseable. Tengo que reconocer (aunque nunca lo diré en voz alta) que casi siempre tienes razón (casi...). Eugenio, gracias por haberme enseñado todo lo que sé de trabajar en un laboratorio, por tu paciencia, tu disponibilidad y por ser, además, un amigo.

Muchas otras personas, con las que he tenido la suerte de colaborar, han intervenido en la elaboración de este trabajo y me han ayudado a progresar. Todos ellos me han tratado estupendamente bien y han resultado ser personas encantadoras, por lo que no puedo más que darles también las gracias. Ellos son Concha Domingo, del Instituto de Estructura de la Materia (CSIC); Marina Villegas y Amador Caballero, del Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC); y Manuel Ocaña y NÚria NÚñez, del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC).

Además, y muy especialmente, debo dar las gracias a aquellos que me habéis acogido en vuestros laboratorios y vuestras ciudades para trabajar directamente con vosotros: Fernando Rodríguez, de la Universidad de Cantabria, y, por supuesto, Thomas Han, de la Universidad de Strathclyde, en Glasgow.

Durante el desarrollo de esta tesis he pasado muchas horas en el laboratorio. Por suerte, siempre he tenido a un pequeño grupo de personas a mí alrededor dispuestos a echar una mano, ya sea con los experimentos, consiguiendo la necesaria dosis de azúcar de media tarde o simplemente escuchando con paciencia todo lo que necesitara decir.

En primer lugar quiero mencionar a Emma. Mi Amiga. Has hecho tantas cosas por mí que me parece que la palabra “gracias” no expresa ni la mitad de lo que

necesito que exprese. Gracias a ti todo es más interesante, más agradable, más divertido... en definitiva, mejor. También quiero dar las gracias a Pablo Molina, por ese don especial para saber cuándo algo no anda bien y su infinita paciencia para escucharme a pesar de todas mis “neuras”, ¡incluso desde Japón! Pero aquí no acaba la cosa, porque también está Jorge. Mi compañero favorito de estancia y congresos (cuánto nos han hecho sufrir, ¿verdad?), siempre dispuesto a apuntarse a cualquier plan... eres sin duda alguien con quien siento que puedo contar para lo que haga falta. Gracias también al resto de mis compañeros de laboratorios y comidas por todo el tiempo que hemos pasado juntos: Airán, Mariola, Antonio, Pablo Díaz, e Isaac.

También he de mencionar a los últimos fichajes, especialmente a Laura, la paciente dueña de esa despensa que atacamos todos sin ninguna consideración. Recuerdo que te he dicho un montón de veces eso de “por esto saldrás en los agradecimientos de mi tesis” así que aquí estás (he olvidado los motivos concretos por los que lo dije, pero no tu buena disposición para ayudar). Debo dar las gracias también a Nina, que aunque ha llegado cuando estaba ya metida hasta las cejas en la fase final de prisas y falta de paciencia, se ha mostrado más que dispuesta a colaborar en todo lo posible. Por último, debo mencionar a Luis y Chusvi, con los que quizá he tenido menos contacto, pero que sin duda forman parte también del buen ambiente creado en el laboratorio.

Subiendo unos cuantos pisos en el departamento, llegamos a mi despacho. Muchas horas en la universidad discurrieron en él (...o debiera decir en ellos), con mis compañeros, los del despacho del principio de los tiempos, a los que, quizá por ser el primero, recuerdo con especial cariño: Sne, Iván, Eugenio y a los del otro lado del cristal, Dipankar, Juancho, Lola y Olga; y los de los despachos posteriores (el del exilio y el flamante y luminoso despacho final): Eva, Javi, Susana, Jorge, Anna, Loles, Daniele y los reincidentes Juancho e Iván. Gracias a todos por haber sido los protagonistas de un montón de buenos momentos. Todo es más fácil en un ambiente agradable.

Por último debo dar las gracias otros miembros imprescindibles del departamento o de la universidad, como son Elías, Teo y Nuria (de taller) por todo su esfuerzo dedicado al arreglo, adaptación y diseño de distintos sistemas del laboratorio. También a Cris, nuestra gestora, que con tan buena disposición va a remover cielo y tierra para facilitarnos la vida. A Paco Jaque, que me trajo aquí, me

acompañó en Glasgow y es, junto a Ginés, la persona que más se ha interesado por mi evolución. Además quiero mencionar a Juan Antonio Sanz, el padre de muchas de mis muestras y, al igual que Fernando López, compañero de docencia.

La vida no solo es trabajar, aunque cuando estás haciendo la tesis, en muchas ocasiones lo puede parecer. Así que, por su paciencia, y por ser los catalizadores de un montón de cosas, también merecen un agradecimiento mis amigos de siempre, que habéis estado ahí durante todo este tiempo e incluso antes: Alejandro, Ángela (además está aquella hoja... ya sabes), Beatriz, Isabel, Juanma, Laura, Manuel y Ricardo. Sé que os he abandonado un poco en la fase final, ¡pero ya vuelvo!.

Por último, quiero mencionar a mi familia. A toda ella, desde mis abuelos (estén ya o no) a la más joven (¡Laura!), por ser esas personas que siempre se han alegrado por mi cuando las cosas iban bien, y se han preocupado si algo, aunque fuese un algo pequeñito, no iba tan bien. Aunque por supuesto, quisiera destacar a mis padres que me apoyan incondicionalmente en todo lo que hago, se enfadan con quien me enfado y aprecian a quienes me ayudan. Gracias por todos vuestros consejos, por vuestro esfuerzo por entender mis problemas y por animarme siempre.



# Contenido

<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>3</b>
<b>CONTENIDO</b>	<b>7</b>
<b>MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS</b>	<b>11</b>
<b>MOTIVATION AND AIMS</b>	<b>15</b>
<b><u>CAPÍTULO 1. LOS IONES LANTÁNIDOS</u></b>	<b><u>21</u></b>
<b>1.1 INTRODUCCIÓN/ INTRODUCTION</b>	<b>22</b>
<b>1.2 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA</b>	<b>24</b>
I. APROXIMACIÓN DEL IÓN LIBRE	26
II. EFECTO DEL CAMPO CRISTALINO.	30
<b>1.3 PROBABILIDADES DE TRANSICIÓN</b>	<b>33</b>
I. TRANSICIONES RADIATIVAS: TEORÍA DE JUDD-OFELT.	34
II. TRANSICIONES NO-RADIATIVAS: LEY DEL GAP.	37
<b><u>CAPÍTULO 2. TRANSFERENCIA DE ENERGÍA Y PROCESOS DE “UP-CONVERSION”</u></b>	<b><u>41</u></b>
<b>2.1 INTRODUCCIÓN/INTRODUCTION</b>	<b>42</b>
<b>2.2 TRANSFERENCIA DE ENERGÍA</b>	<b>44</b>
I. TRANSFERENCIA DE ENERGÍA RADIATIVA.	47
II. TRANSFERENCIA DE ENERGÍA NO RADIATIVA.	48
I. TRANSFERENCIA DE ENERGÍA ASISTIDA POR FONONES.	56
III. ESTUDIO MACROSCÓPICO DE LA TRANSFERENCIA DE ENERGÍA.	59
IV. FENÓMENOS DE “UP-CONVERSION” GENERADOS MEDIANTE PROCESOS SECUENCIALES DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA.	68
<b>2.3 ABSORCIÓN DE ESTADO EXCITADO</b>	<b>77</b>
<b>2.4 AVALANCHA FOTÓNICA</b>	<b>80</b>
<b><u>CAPÍTULO 3. MATERIALES</u></b>	<b><u>85</u></b>
<b>3.1 INTRODUCCIÓN/INTRODUCTION</b>	<b>86</b>
<b>3.2 EL NIOBATO DE LITIO</b>	<b>89</b>
I. ESTRUCTURA CRISTALINA	89
II. ESTEQUIOMETRÍA Y DEFECTOS INTRÍNSECOS	91
III. DEFECTOS EXTRÍNSECOS.	94
IV. PROPIEDADES ÓPTICAS GENERALES.	95
<b>3.3 EL TRIFLUORURO DE ITRIO</b>	<b>98</b>

I. ESTRUCTURA CRISTALINA	98
<b>CAPÍTULO 4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES</b>	<b>101</b>
4.1 INTRODUCCIÓN/INTRODUCTION	102
4.2 ABSORCIÓN ÓPTICA	103
4.3 FOTOLUMINISCENCIA	105
4.4 ESPECTROSCOPIA DE ALTAS PRESIONES	115
4.5 MICROSCOPIA CONFOCAL	119
<b>CAPÍTULO 5. PREPARACIÓN DE CRISTALES DE <math>\text{LiNbO}_3:\text{TM}^{3+}</math></b>	<b>121</b>
5.1 INTRODUCCIÓN/INTRODUCTION	122
5.2 CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE CRISTALES DE $\text{LiNbO}_3:\text{TM}^{3+}$	124
I. INCORPORACIÓN DE IONES TULIO AL CRISTAL	126
II. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN.	130
I. CÁLCULO DE LAS SECCIONES EFICACES DE EMISIÓN.	137
5.3 CONCLUSIONES	141
<b>CAPÍTULO 6. TRANSFERENCIA DE ENERGÍA ENTRE IONES <math>\text{TM}^{3+}</math> EN <math>\text{LiNbO}_3</math></b>	<b>143</b>
6.1 INTRODUCCIÓN	144
6.2 PRINCIPALES EMISIONES INFRARROJAS	146
I. EL PROCESO DE RELAJACIÓN CRUZADA EN EL INFRARROJO DESDE EL PUNTO DE VISTA MICROSCÓPICO. 150	
II. CONEXIÓN CON EL FORMALISMO MACROSCÓPICO.	155
6.3 EMISIONES VISIBLES Y ULTRAVIOLETAS	161
I. MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA DESDE LOS NIVELES $^1\text{D}_2$ Y $^1\text{G}_4$	163
6.4 CONCLUSIONES	175
<b>CAPÍTULO 7. GENERACIÓN DE LUZ AZUL Y ULTRAVIOLETA</b>	<b>177</b>
7.1 INTRODUCCIÓN	178
7.2 GENERACIÓN DE EMISIÓN AZUL A TRAVÉS DE LA EXCITACIÓN AL NIVEL $^3\text{H}_4$	180
I. EXCITACIÓN A 772 NM	185
II. EXCITACIÓN A 795 NM	191
7.3 GENERACIÓN DE EMISIÓN AZUL BAJO EXCITACIÓN EN TORNO A LOS 650 NM	205
7.4 CONCLUSIONES	215

<b>CAPÍTULO 8. GUÍAS DE ONDA EN <math>\text{LiNbO}_3:\text{TM}^{3+}</math></b>	<b>217</b>
8.1 INTRODUCCIÓN/ INTRODUCTION	218
8.2 MÉTODO DE FABRICACIÓN	221
8.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS GUÍAS	225
8.4 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE LAS GUÍAS	228
I. LUMINISCENCIA.	230
II. ESPECTROSCOPIA RAMAN.	241
8.5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS	252
<b>CAPÍTULO 9. NANOPARTÍCULAS DE <math>\text{LiNbO}_3</math></b>	<b>253</b>
9.1 INTRODUCCIÓN	254
9.2 OBTENCIÓN DE NANOCRISTALES DE $\text{LiNbO}_3$ .	263
9.3 NANOPARTÍCULAS DE $\text{LiNbO}_3:\text{ER}^{3+}/\text{YB}^{3+}$	279
9.4 NANOPARTÍCULAS DE $\text{LiNbO}_3:\text{TM}^{3+}$	294
9.5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN FUTURAS.	297
<b>CAPÍTULO 10. NANOPARTÍCULAS DE <math>\text{YF}_3</math></b>	<b>299</b>
10.1 INTRODUCCIÓN/INTRODUCTION	300
10.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{YF}_3$	302
10.3 ESTUDIO DE LAS EMISIONES DE NANOCRISTALES DE $\text{YF}_3:\text{ER}^{3+}/\text{YB}^{3+}$	312
10.4 NANOCRISTALES DE $\text{YF}_3:\text{TM}^{3+}/\text{YB}^{3+}$	323
I. DEPENDENCIA DE LAS EMISIONES CON LA CONCENTRACIÓN DE DOPANTES	328
II. EXCITACIÓN PULSADA Y PROBABILIDAD DE TRANSFERENCIA	337
10.5 COMPORTAMIENTO DE LAS NANOPARTÍCULAS EN SUSPENSIÓN ACUOSA	346
10.6 CONCLUSIONES	349
<b>CONCLUSIONES GENERALES</b>	<b>351</b>
<b>GENERAL CONCLUSIONS</b>	<b>355</b>
<b>APÉNDICE A: INCORPORACIÓN DE DOPANTES AL <math>\text{LiNbO}_3</math>.</b>	<b>359</b>
INTRODUCCIÓN	360
EL MODELO DE ENLACE DE VALENCIA	361
I. ANÁLISIS ESTRUCTURAL DEL $\text{LiNbO}_3$ DOPADO CON IONES LANTÁNIDOS.	363
II. CÁLCULO DEL ÍNDICE DE INESTABILIDAD GLOBAL PARA EL CASO DE $\text{LiNbO}_3:\text{ZN}^{2+}$ .	373
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>381</b>



## Motivación y Objetivos

La miniaturización de componentes ópticos, desarrollada a lo largo de la segunda mitad del siglo XX, ha dado lugar a la aparición de una serie de dispositivos cuyas múltiples aplicaciones comienzan a hacerse realidad en el siglo XXI. La utilización de fibras ópticas como meros transmisores pasivos de luz ha dado paso a nuevos componentes ópticos activos que, gracias al control de las características de generación, propagación y modulación de la luz, permiten un rango mucho más amplio de aplicaciones. El término “fotónica”, acuñado como paralelo al de “electrónica”, pretende proyectar los conceptos y dispositivos desarrollados mediante el “uso” de electrones a otros equivalentes implicando fotones. Los retos básicos por resolver son la integración de distintas funcionalidades en un mismo “chip” óptico y el desarrollo de “all-optical-devices”, es decir, dispositivos donde su funcionalidad se realice y controle por métodos exclusivamente ópticos.

Para ello, es imprescindible encontrar nuevos materiales con propiedades tales que permitan la generación de fuentes de luz coherentes (láseres), que hagan posible la modulación y control de los mismos y en los que se pueda llevar a cabo la fabricación de guías de onda, necesarias para lograr la mencionada miniaturización. Una posible opción es la utilización de monocristales de niobato de litio ( $\text{LiNbO}_3$ ) impurificado con tierras raras, que ha permitido ya realizar diversos componentes ópticos integrados (láseres, amplificadores ópticos, convertidores de frecuencia, etc.) combinando las propiedades de la matriz (alta transparencia en el infrarrojo cercano, altos valores de los coeficientes electroópticos, etc.) con las elevadas eficiencias cuánticas de las tierras raras (Das y col., 2001; Cantelar y col., 2003; Arizmendi, 2004; Suárez y col., 2007; Sohler y col., 2008; Chen, 2009; Molina y col., 2009).

En particular, utilizando iones  $\text{Nd}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$ , ha sido posible desarrollar una amplia gama de dispositivos operando en el infrarrojo cercano, entre 1,0 y 1,5  $\mu\text{m}$ , aproximadamente (Lallier y col., 1990; Hempstead y col., 1992; Sohler y col., 2005; Cantelar y col., 2008). Sin embargo, resulta necesario extender el rango de longitudes de onda disponibles a fin de poder ofrecer soluciones a ciertos problemas de interés prioritario en Ciencias de la Salud, Medio Ambiente y Comunicaciones Ópticas.

Adicionalmente, el dopaje con iones de tierras raras, tanto en  $\text{LiNbO}_3$  como en otras matrices altamente transparentes en el visible, como son las pertenecientes a la familia de los fluoruros, está dando lugar a la evolución de otro tipo de componentes ópticos de utilidad dentro del campo de la Biología y las Ciencias de la Salud. Debido a la posibilidad que ofrecen estos materiales de transformar eficientemente la luz infrarroja en luz visible, estos materiales están siendo creados en tamaños nanométricos, dando lugar a nanocristales luminiscentes. Puesto que los tejidos vivos son en gran medida transparentes al infrarrojo, dichas investigaciones están encaminadas, en un primer momento, a utilizar los nanocristales como marcadores luminiscentes que faciliten la investigación en citología y medicina al posibilitar una mejor localización de ciertas células o partes de ellas, incluso estando estas en el interior de un órgano o un ser vivo (Chatterjee y col., 2008; Nyk y col., 2008; Tian y col., 2010). Por otra parte, se está estudiando la posibilidad de que estos nanocristales no sean meros marcadores inactivos, sino que además cumplan una función como sensores de magnitudes tales como la temperatura (Alencar y col., 2004; Aigouy y col., 2005).

En la presente tesis se propone el  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$  como material de interés por sus propiedades espectroscópicas, que incluyen la existencia de emisiones en el infrarrojo, adecuadas para el campo de las Comunicaciones Ópticas, y la posibilidad de generar emisiones azules y ultravioletas a través de procesos de “up-conversion”. Por ello, gran parte de la tesis se dedica a la caracterización espectroscópica del material y de los distintos mecanismos de transferencia que pueden tener lugar en el mismo y afectar a la intensidad de las distintas bandas de emisión.

A continuación, se investiga la posibilidad de adaptar el material para aplicaciones relevantes en distintos campos, como son las expuestas anteriormente. Por ello, en primer lugar se han fabricado guías de onda acanaladas encaminadas a estudiar si el proceso de fabricación interfiere sensiblemente en las propiedades luminiscentes del material, lo cual podría ser determinante a la hora de obtener láseres eficientes en configuración guiada.

Seguidamente, se ha explorado la posibilidad de adaptar el material al mundo de lo nanométrico, para lo cual se ha desarrollado un proceso de fabricación de nanopartículas cuyas propiedades luminiscentes han sido caracterizadas en comparación con los resultados propios del material en volumen. En este sentido,

además de en  $\text{LiNbO}_3$ , se ha juzgado oportuno realizar experimentos con otras matrices destacadas por la alta eficiencia que presentan en ellas las emisiones visibles. Concretamente, se ha seleccionado el  $\text{YF}_3$  dopado con iones lantánidos como candidato para la elaboración de marcadores luminiscentes en el rango azul del espectro.

### **Organización del trabajo.**

Este trabajo de tesis se compone de diez capítulos en los cuales está contenida, además de los resultados obtenidos, la información teórica que se ha considerado necesaria para su interpretación. Por último, se ha añadido un breve resumen de las principales conclusiones elaboradas a lo largo de los diez capítulos.

#### Capítulo 1. Los iones lantánidos.

En este capítulo se expone la teoría general sobre el conjunto de elementos conocidos como lantánidos y de la cual se desprenden muchas de las propiedades tratadas en este trabajo.

#### Capítulo 2. Procesos de transferencia de energía y “up-conversion”.

Uno de los objetivos fundamentales de este trabajo es la caracterización de las propiedades espectroscópicas de los iones  $\text{Tm}^{3+}$ , poniendo especial énfasis en su capacidad para la generación de luz azul y ultravioleta a través de procesos de “up-conversion”. Por ello, se ha considerado necesario dedicar un capítulo a exponer con cierto grado de detalle las teorías existentes relativas a este tipo de procesos, así como los modelos que nos permitirán más adelante caracterizar los mecanismos observados en los materiales objeto de estudio.

#### Capítulo 3. Materiales.

En este capítulo se presentan las características estructurales más relevantes de las dos matrices estudiadas en esta tesis: el  $\text{LiNbO}_3$  y el  $\text{YF}_3$ . Como es lógico, se ha prestado especial atención a aquellos datos que deberán ser tenidos en cuenta a la hora de interpretar los resultados, incluyendo los relacionados con la incorporación de dopantes al material.

#### Capítulo 4. Técnicas experimentales.

Las principales técnicas experimentales, los equipos utilizados y los montajes realizados a lo largo de esta tesis se describen en este capítulo.

#### Capítulo 5. Preparación de monocristales de $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$ .

Este capítulo está dedicado a la preparación de los cristales de  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$  estudiados a lo largo de este trabajo. En primer lugar se explica el procedimiento por el cual se han crecido dichos monocristales, una tarea llevada a cabo en el laboratorio de crecimiento de cristales asociado a los grupos de Guías Ópticas Activas (AMIGO) y de Espectroscopia Láser (GIEL) de la Universidad Autónoma de Madrid. En una segunda parte, se exponen los primeros resultados obtenidos, enfocados a caracterizar la calidad óptica y el contenido en iones  $\text{Tm}^{3+}$  de los mismos.

#### Capítulo 6. Transferencia de energía entre iones $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{LiNbO}_3$ .

En este capítulo se aborda la caracterización espectroscópica de los iones  $\text{Tm}^{3+}$  en una matriz de  $\text{LiNbO}_3$ . Para ello, se han analizado los distintos procesos de relajación cruzada y “down-conversion” a los que da lugar cada uno de ellos. En primer lugar se ha tratado el mecanismo de relajación cruzada existente entre los niveles de menor energía, característicos por sus emisiones en el rango infrarrojo. A continuación, se han analizado las distintas vías de relajación de los niveles más energéticos, relevantes debido a su capacidad para generar emisiones en el rango azul y ultravioleta del espectro.

#### Capítulo 7. Generación de luz azul y ultravioleta.

En el capítulo anterior se estudiaron los procesos de “down-conversion” encontrados en el  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$ . En este se tratan los procesos de “up-conversion” gracias a los cuales bajo excitación roja o infrarroja se obtienen emisiones azules y ultravioletas.

#### Capítulo 8. Guías de onda en $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$ .

En este capítulo se expone el proceso de fabricación de guías de onda por difusión de zinc en el material. A continuación, las guías fabricadas se caracterizan mediante distintas técnicas para determinar, por una parte, su calidad, y por otra,

hasta qué punto el proceso de fabricación puede modificar las propiedades del material.

### Capítulo 9. Nanopartículas de LiNbO<sub>3</sub>.

Este capítulo trata el proceso de fabricación de LiNbO<sub>3</sub> a través de una técnica “top-down” (llevada a cabo en los laboratorios del Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC), su optimización y caracterización espectroscópica. En primer lugar, se estudiarán las nanopartículas co-dopadas con iones Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> y se caracterizará la dependencia de su emisión con la temperatura a la que se encuentran de cara a probar su eficiencia como sensores ópticos. A continuación, se abordará el problema de obtener nanopartículas de LiNbO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup> con emisiones visibles eficientes.

### Capítulo 10. Nanopartículas de YF<sub>3</sub>.

En este último capítulo se expone, en primer lugar, el proceso de síntesis química desarrollado en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC) para la elaboración de nanopartículas de YF<sub>3</sub>. A continuación, se optimiza el proceso de fabricación para obtener emisiones visibles mediante procesos de “up-conversion” altamente eficientes. Finalmente, se estudia el sistema YF<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> como material para marcación biológica, por lo que se presta especial atención a sus propiedades luminiscentes.

~~~~~

## **Motivation and Aims**

The miniaturization of optical components, developed throughout the second half of 20th century has given rise to the appearance of a series of devices whose multiple applications begin to become reality in the 21st century. The use of optical fibres as mere passive transmitters of light has been replaced for new active optical components that, thanks to the control of the generation, propagation and modulation characteristics of the light, allow a much more wide range of applications. The term “photonics”, chosen to be the equivalent to the name “electronics”, tries to project the concepts and devices developed by means of the “use” of electrons to other equivalent ones implying photons. The basic challenges

to be solved are the integration of different functionalities in a same “optical chip” and the development of “all-optical-devices”, i.e., devices where its functionality is made and controlled only by optical methods.

With this aim, it is essential to find new materials with properties that allow the generation of coherent light sources (lasers), in which it is possible their modulation and control and in which it can be carried out the fabrication of waveguides, necessary to obtain the mentioned miniaturization. A possible option is the use of single-crystals of lithium niobate ( $\text{LiNbO}_3$ ) doped with rare-earth ions, that has already allowed the fabrication of several integrated optical components (lasers, optical amplifiers, frequency converters, etc.) combining the properties of the host (high transparency in the near infrared, high values of the electro-optics coefficients, etc) with the high quantum efficiencies of rare-earth ions (Das y col., 2001; Cantelar y col., 2003; Arizmendi, 2004; Suárez y col., 2007; Sohler y col., 2008; Chen, 2009; Molina y col., 2009).

In particular, by using  $\text{Nd}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  ions, it has been possible the development of wide range of devices operating in the near infrared, between 1.0 and 1.5  $\mu\text{m}$ , approximately (Lallier y col., 1990; Hempstead y col., 1992; Sohler y col., 2005; Cantelar y col., 2008). Nevertheless, it is necessary to extend the range of available wavelengths in order to be able to offer solutions to certain problems of high-priority interest in Health Sciences, Environment, and Optical Communications.

Additionally, doping  $\text{LiNbO}_3$  with rare-earth ions, as well as other matrices highly transparent in the visible region, for instance the fluorides family, is giving place to the evolution of a different type of optical components of utility within the field of Biology and Health Sciences. Due to the possibility offered by these materials to efficiently transform the infrared light into visible light, they are being created in nanometric sizes, giving place to luminescent nanocrystals. Since the biological tissues are, to a great extent, transparent to the infrared radiation, these investigations are directed, in a first step, to the use of nanocrystals as luminescent markers that could facilitate the investigation in cytology and medicine, making it possible a better imaging of certain cells or parts of them, even if they are inside an organ or an alive being (Chatterjee y col., 2008; Nyk y col., 2008; Tian y col., 2010). On the other hand, it is being studied the use of these nanocrystals not only as passive markers, but also as sensors of other magnitudes such as the temperature (Alencar y col., 2004; Aigouy y col., 2005).

In the present thesis,  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$  is proposed as an interesting material due to its spectroscopic properties, which include the availability of emissions in the infrared, suitable for the field of Optical Communications, and the possibility of generating blue and ultraviolet emissions through up-conversion processes. For that reason, great part of the thesis is devoted to the spectroscopic characterization of this material and the different energy transfer mechanisms that could modify the intensity of the different emission bands.

Then, the possibility of adapting the material for relevant applications in different fields, such as the ones previously presented, is investigated. For that reason, channel waveguides have been fabricated, and the changes induced in the luminescent properties of the material by the fabrication process have been studied, since it could be a determining fact to obtain efficient lasers in waveguide configuration.

Next, the possibility of adapting the material to the nanometric world has been explored. With that purpose, a fabrication process of nanoparticles has been developed, and the luminescent properties of the material have been characterized in comparison with those related to the bulk material. In this aim, experiments have been made with other matrices (in addition to  $\text{LiNbO}_3$ ) characterized by their highly efficient visible emissions. Particularly,  $\text{YF}_3$  doped with lanthanides ions has been selected as a candidate for the elaboration of luminescent markers in the blue range of the visible spectrum.

### **Organization of the work.**

This thesis work is made up of ten chapters that contain, in addition to the obtained results, the theoretical background that has been considered necessary for their interpretation. Finally, a brief summary of the main conclusions obtained throughout the ten chapters has been added.

#### Chapter 1. The lanthanides metals ions.

In this chapter the general theory on the group of elements known as lanthanides metals, which is in the basis of many of the properties applied in this work, is exposed.

## Chapter 2. Energy transfer and up-conversion processes.

One of the main objectives of this work is the characterization of the spectroscopic properties of  $\text{Tm}^{3+}$  ions, lending special emphasis to their capacity for the generation of blue and ultraviolet light through up-conversion processes. For that reason, it has been considered necessary to devote a chapter to expose with certain degree of detail the existing theories relative to this type of processes, as well as the models that will allow us to characterize the mechanisms observed in the studied material.

## Chapter 3. Materials.

In this chapter, the most relevant structural characteristics of the two matrices studied in this thesis: the  $\text{LiNbO}_3$  and the  $\text{YF}_3$ , are presented. Especial attention is paid to those data that will have to be considered during the discussion of the results, including the ones related to the incorporation of dopants to the material.

## Chapter 4. Experimental techniques.

The main experimental techniques, the equipment and the set-ups used throughout this thesis are described in this chapter.

## Chapter 5. $\text{LiNbO}_3$ : $\text{Tm}^{3+}$ single-crystals preparation.

This chapter is devoted to the preparation of  $\text{LiNbO}_3$ :  $\text{Tm}^{3+}$  crystals studied in this work. Firstly, it is explained the growth procedure of the boules, a task carried out in the Crystal Growth Laboratory associated the groups of Active Optical Waveguides (AMIGO) and of Laser Spectroscopy (GIEL) of the Universidad Autónoma de Madrid. Secondly, the first results obtained, focused on the characterization of the optical quality and  $\text{Tm}^{3+}$  content of the crystals, are exposed.

## Chapter 6. Energy transfer between $\text{Tm}^{3+}$ ions in $\text{LiNbO}_3$ .

In this chapter the spectroscopic characterization of the  $\text{Tm}^{3+}$  ions in a  $\text{LiNbO}_3$  host is approached. For this purpose, the different cross-relaxation processes have been analyzed. In the first place, the cross-relaxation mechanism linking the levels of smaller energy, which produce the main infrared emissions, has been treated. Next, the different relaxation routes of the most energetic levels, which are relevant

due to their capacity to generate emissions in the blue and ultraviolet range of the spectrum, have been analyzed.

#### Chapter 7. Generation of blue and ultraviolet light.

In the previous chapter, down-conversion processes in  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$  were studied. In this chapter, the up-conversion processes that allows blue and ultraviolet emissions under red or infrared excitation, are studied.

#### Chapter 8. Waveguides in $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$ .

In this chapter, the waveguides fabrication process by zinc in-diffusion is presented. Next, the obtained waveguides are characterized by means of different techniques to determine their quality, and how the fabrication technique can modify the properties of the material.

#### Chapter 9. $\text{LiNbO}_3$ nanoparticles.

This chapter deals with the fabrication process of  $\text{LiNbO}_3$  nanoparticles using a “top-down” technique (carried out in the laboratories of the Institute of Ceramics and Glass of the CSIC), its optimization and spectroscopic characterization. Firstly, nanoparticles co-doped with  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  ions will be studied. The dependency of the emission with the temperature will be characterized, testing their efficiency as optical sensor. Next, the problem of obtaining  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$  nanoparticles with efficient visible emissions will be studied.

#### Chapter 10. $\text{YF}_3$ nanoparticles.

In this last chapter, it is firstly exposed the process of chemical synthesis developed in the Institute of Science of Materials of Seville (CSIC) for the synthesis of  $\text{YF}_3$  nanoparticles. Next, the fabrication process is optimized to obtain efficient visible emissions by means of up-conversion mechanisms. Finally, the system  $\text{YF}_3:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  is studied as material for biological tagging, so it is paid a special attention to their luminescent properties.



# Capítulo 1. Los iones lantánidos

## 1.1 Introducción/ Introduction

Se conoce como lantánidos a los elementos de la tabla periódica cuyos números atómicos van desde el 58 al 71 (Tabla 1.1), es decir, desde el cerio hasta el lutecio, aunque por extensión suele incluirse entre ellos también al lantano (número atómico 57). Estos elementos, además, forman junto al escandio y al itrio (números atómicos 21 y 39) el conjunto de elementos conocido tradicionalmente como “tierras raras” (RE) (Connelly y col., 2005).

Aunque se trata de elementos relativamente comunes en la corteza terrestre, reciben este nombre por encontrarse generalmente en pequeñas cantidades y altamente mezclados entre sí, lo cual dificulta la labor de obtenerlos con un alto grado de pureza.

Los lantánidos aparecen en la tabla periódica, al igual que los actínidos, en una fila apartada del resto de los elementos. Esto se debe a que sus propiedades, aunque son muy similares dentro del grupo de los lantánidos, no siguen las mismas reglas periódicas según las cuales están ordenados el resto de elementos en la fila.

La explicación a esta “excepción” de las reglas Mendeléyev por las que se rige la tabla periódica está relacionada con la estructura electrónica de los iones lantánidos. En la mayor parte de los elementos, los electrones de valencia, de los cuales depende mayoritariamente su comportamiento químico, se encuentran en las capas electrónicas más alejadas del núcleo. Sin embargo, en el caso de los iones lantánidos esto no es así, lo cual, además de convertirlos en una excepción, les aporta una serie de propiedades físicas y químicas distintas a las del resto de los elementos (Liu y col., 2005).

Estas propiedades hacen que los iones lantánidos sean elementos de gran interés para aplicaciones en materiales fotónicos, por lo que en las últimas décadas se ha desarrollado un gran número de trabajos encaminados a estudiar y explotar las posibilidades que ofrecen (Risk y col., 2003; Liu y col., 2005; Bünzli y col., 2007). Puesto que este es un de los principales objetivos de la presente tesis, en este capítulo se resumen las propiedades básicas de los iones lantánidos en la medida en que éstas son de interés para este trabajo y deberán ser tenidas en cuenta más adelante.



Lanthanides are the elements of the periodic table whose atomic numbers range from 58 to 71 (Figura 1.1), i.e., from cerium to lutetium, although it is often included also lanthanum (atomic number 57). These elements also form, together with scandium and yttrium (atomic numbers 21 and 39) the set of elements traditionally known as “Rare Earths” (RE) (Connelly y col., 2005).

Although RE are relatively common elements in Earth’s crust, they get that name because they are always found in small quantities and highly mixed together, making it difficult to obtain them with a high degree of purity.

In the periodic table, lanthanides, as well as actinides, are located in a row apart from the other elements. This is due to the properties of those elements that, although are highly similar in the group of lanthanides, do not follow the periodic rules of the row where they belong in the table.

The explanation to this “exception” of the rules of Mendeláyev governing the periodic table is related to the electronic configuration of lanthanides ions. Most of the elements have the valence electrons located in the outermost electron shell. However, this is not the case of lanthanides that, for this reason, in addition of being separated in the periodic table, hold a wide range of physical and chemical properties from which they can be distinguished from the other elements (Liu y col., 2005).

Due to these properties, lanthanide ions are highly interesting elements to be used in photonic materials and, therefore, during the last decades, lots of works devoted to the study of the possibilities they offer have been published (Risk y col., 2003; Liu y col., 2005; Bünzli y col., 2007). Since this is one of the main aims of this PhD thesis, in this chapter the basic properties of lanthanide ions are going to be summarized, at least to the extent they are relevant to this work and should be taken into account later.

## 1.2 Estructura electrónica

La estructura electrónica de cada uno de los elementos lantánidos viene dada en la Tabla 1.1. Como se puede ver, a medida que aumenta el número atómico en la serie de los lantánidos el orbital 4f se llena progresivamente, teniendo todos estos átomos el orbital 6s<sup>2</sup> completo. En consecuencia, los electrones de valencia serán en estos casos los que se encuentran en la capa 4f (Wybourne, 1965).

| Número atómico | Elemento    | Símbolo | Radio iónico (pm)<br>Coordinación 6<br>Valencia 3+ | Configuración electrónica                            |
|----------------|-------------|---------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 58             | Cerio       | Ce      | 1,010                                              | [Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>  |
| 59             | Praseodimio | Pr      | 0,990                                              | [Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>                  |
| 60             | Neodimio    | Nd      | 0,983                                              | [Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>                  |
| 61             | Prometio    | Pm      | 0,970                                              | [Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>                  |
| 62             | Samario     | Sm      | 0,958                                              | [Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>                  |
| 63             | Europio     | Eu      | 0,947                                              | [Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>                  |
| 64             | Gadolinio   | Gd      | 0,938                                              | [Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>  |
| 65             | Terbio      | Tb      | 0,923                                              | [Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>                  |
| 66             | Disproσιο   | Dy      | 0,912                                              | [Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>                 |
| 67             | Holmio      | Ho      | 0,901                                              | [Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>                 |
| 68             | Erbio       | Er      | 0,890                                              | [Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>                 |
| 69             | Tulio       | Tm      | 0,880                                              | [Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>                 |
| 70             | Iterbio     | Yb      | 0,868                                              | [Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>                 |
| 71             | Lutecio     | Lu      | 0,861                                              | [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> |

Tabla 1.1: Elementos de la serie lantánida con su radio iónico en estado trivalente (Shannon, 1976) y configuración electrónica del átomo.

Los lantánidos pueden encontrarse en distintos estados de ionización, como por ejemplo  $(RE)^{2+}$ ,  $(RE)^{3+}$  o  $(RE)^{4+}$ , siendo la segunda posibilidad la más habitual (Wybourne, 1965; Henderson y col., 1989). En el primer caso, el átomo ha perdido los dos electrones externos de la capa 6s. En el segundo, pierde un electrón adicional procedente del nivel 5d o del 4f, con lo cual su configuración electrónica pasa a ser de la forma  $[Xe]4f^n$ , con  $[Xe] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$  y  $n$  aumentando de uno en uno desde el cerio ( $n = 1$ ), hasta el lutecio ( $n = 14$ ) (Wybourne, 1965; Liu, 2005).

Como es habitual, a medida que avanzamos por una fila de la tabla periódica el radio iónico de los átomos disminuye. Este hecho es especialmente relevante en el caso de los iones lantánidos, como puede verse en la Tabla 1.1, donde se dan los valores de radio iónico en coordinación seis de los iones trivalentes (Shannon, 1976).

Esta característica de los iones lantánidos está relacionada con la distribución espacial de los orbitales 4f alrededor del núcleo atómico en comparación con la del resto de orbitales (Wybourne, 1965). En la Figura 1.1 se muestra la parte radial de las funciones de onda asociadas a los electrones en cada uno de los orbitales del  $Gd^+$  (apenas habría variaciones si se tratase del  $Gd^{3+}$ , en cuyo caso habría que eliminar el efecto de la capa 6s) obtenidos mediante el formalismo de Hartree-Fock (Freeman y col., 1962). En ella se aprecia la profundidad a la que se encuentra la capa 4f en relación a las 5s, 5p, y 6s.

Como se puede observar, los electrones externos en  $5s^2 5p^6$  y en 6s generan un apantallamiento de los electrones de valencia 4f que hacen que, cuando un ión lantánido se introduce en un sólido, estos electrones no estén fuertemente afectados por los ligandos vecinos. Siendo así, los niveles energéticos de los iones lantánidos en una matriz estarán muy próximos a los del ión libre (Henderson y col., 1989).

De acuerdo con la Tabla 1.1, las transiciones electrónicas más probables tendrán lugar entre los estados  $4f^n$ , por estar estos parcialmente desocupados (aunque también es posible observar las transiciones más energéticas  $4f \rightarrow 5d$ ). Las energías requeridas para que un electrón pase de una posición energética a otra entre orbitales 4f se encuentran en el rango de energías de la luz visible, por lo que estas transiciones pueden tener lugar tras la absorción o emisión de fotones con estas longitudes de onda, pudiendo en ciertos casos alcanzar el infrarrojo o ultravioleta cercanos (Henderson y col., 1989; Liu, 2005).

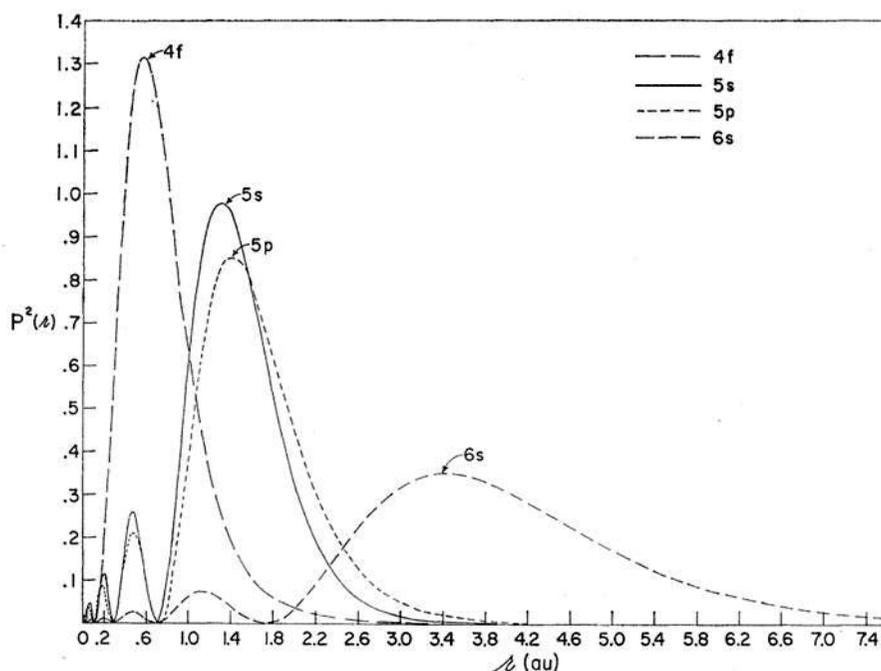


Figura 1.1: Parte radial de la función de onda en función de la distancia asociada a los orbitales atómicos 4f, 5s, 5p y 6s del ión  $Gd^{3+}$  (Freeman y col., 1962).

Desde el punto de vista de las propiedades ópticas de los iones, el hecho de que los orbitales 4f se encuentren apantallados se traduce en que las bandas de emisión y absorción asociadas a las mencionadas transiciones presentan anchos de banda muy reducidos y que sus posiciones energéticas apenas se ven afectadas por el medio cristalino, en contraste con lo que ocurre en el caso de los metales de transición, también muy utilizados como centros ópticos activos (Henderson y col., 1989). Por consiguiente, una buena forma de aproximarse al problema es partir de las posiciones energéticas de los distintos niveles energéticos calculadas para ión libre.

### I. Aproximación del ión libre

El hamiltoniano que define los niveles de energía de los electrones en capas incompletas del ión libre puede expresarse como la suma de tres términos:

$$\mathcal{H} = H_0 + H_{e-e} + H_{s-o}$$

Ecuación 1.1: Hamiltoniano del ión libre.

donde  $H_0$  es el término relacionado con la interacción coulombiana entre el electrón, el núcleo atómico y un promedio de los electrones que ocupan los orbitales más cercanos a este,  $H_{e-e}$  describe la interacción con los electrones en capas incompletas y  $H_{s-o}$  la interacción espín-órbita, es decir, es un término asociado al efecto del campo magnético que siente el electrón en el átomo.

El primer término,  $H_0$ , se describe en la aproximación de campo central, es decir, se considera que cada electrón se mueve independientemente de los demás electrones de su capa en un campo electrostático con simetría esférica. Las soluciones de este hamiltoniano están caracterizadas por los números cuánticos  $n$  (número cuántico principal) y  $l$  (número cuántico de momento orbital). En el caso de los iones lantánidos los electrones en la capa 4f se traducen en valores de  $n = 4$  y  $l = 3$ .

Los dos siguientes términos son correcciones más o menos débiles, pero necesarias, a las soluciones de este primer hamiltoniano. A menudo, el término electrón-electrón,  $H_{e-e}$ , es el más importante, seguido del término espín-órbita,  $H_{s-o}$ , lo cual indica que deben ser tratados en este orden, de acuerdo con la aproximación de Russell-Saunders. Sin embargo, la validez de esta aproximación dependerá del número atómico, pues en átomos con número atómico alto esta relación se invierte y el análisis de los niveles energéticos debe realizarse de otro modo.

Los iones lantánidos se encuentran en una situación intermedia en la que los dos términos  $H_{e-e}$  y  $H_{s-o}$  son comparables, por lo que deben considerarse simultáneamente como una perturbación de los niveles 4f. No obstante, se ha demostrado que como punto de partida es adecuado abordar el problema a partir de la aproximación de Russell-Saunders y modificar luego el resultado (Eisberg y col., 1992).

El hamiltoniano  $H_{e-e}$ , introduce la corrección al campo eléctrico que ve el electrón debido a la existencia de otros electrones en capas sin llenar, por lo que el campo ya no seguirá siendo esférico. En este caso, el vector momento angular total,  $\vec{L}$  (en adelante  $\mathbf{L}$ ), y el de espín total,  $\vec{S}$  (en adelante  $\mathbf{S}$ ), construidos como una suma vectorial de los números cuánticos orbitales y de espín de cada electrón ópticamente activo, resultan ser adecuados para describir los estados cuánticos posibles del átomo. Siendo así, estados con la misma configuración electrónica  $4f^n$  pero distintos valores de  $L$  y  $S$ , tendrán distinta energía. Generalmente, los distintos términos resultantes se etiquetan utilizando la notación  $^{2S+1}L$ , donde  $L$  se designa

por una letra (S, P, D, F, G, H, I...) en función de su valor numérico (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6...).

Estos términos presentan una degeneración dada por  $(2L+1)(2S+1)$ . El hamiltoniano espín-órbita,  $H_{s-o}$ , tratado como una perturbación a los niveles de energía calculados rompe parcialmente esta degeneración. Este término produce un acoplamiento de los vectores  $\mathbf{L}$  y  $\mathbf{S}$ , por lo que estos valores ya no serán suficientes para definir los nuevos niveles. En cambio, su suma vectorial,  $\mathbf{J}$ , conocida como momento angular total, sí describirá adecuadamente esta interacción.

Los nuevos niveles cuánticos se designan a través de las etiquetas  $^{2S+1}L_J$  y están separados energéticamente entre sí una distancia proporcional al valor de  $J$  del nivel de más energía, según indica la “regla del intervalo de Landé”. Estos niveles presentan una degeneración dada por  $(2J+1)$ , que puede romperse total o parcialmente con la aplicación de un campo externo, dando lugar a estados caracterizados por diferentes valores del número cuántico  $M_J$ .

En la Figura 1.2 se presenta el conocido diagrama de Dieke que muestra las posiciones energéticas de los estados, etiquetados de acuerdo a las explicaciones previas, de los distintos iones lantánidos en estado trivalente en  $\text{LaCl}_3$  (Dieke, 1968). De la comparación entre iones como el  $\text{Pr}^{3+}$  y el  $\text{Tm}^{3+}$  o el  $\text{Nd}^{3+}$  y el  $\text{Er}^{3+}$  en el diagrama, se puede ver que el nivel menos energético es el estado con menor valor posible de  $J$  en los casos en que la capa 4f está ocupada por debajo de la mitad. En cambio, si esta capa está llena por encima de la mitad, el estado menos energético vendrá dado por el mayor valor de  $J$ .

A la hora de desarrollar el formalismo, este cambio aparece en las soluciones del hamiltoniano al considerar, en el caso de orbitales llenos por encima de la mitad, los huecos existentes en lugar de los electrones presentes. En este sentido, un hueco libre actúa exactamente igual que un electrón que tuviera carga positiva, salvo por el hecho de que el campo magnético que genera la interacción espín-órbita cambia de signo al cambiar el signo de la carga del electrón, de modo que la ruptura de la degeneración tiene lugar en sentido contrario (Henderson y col., 1989).

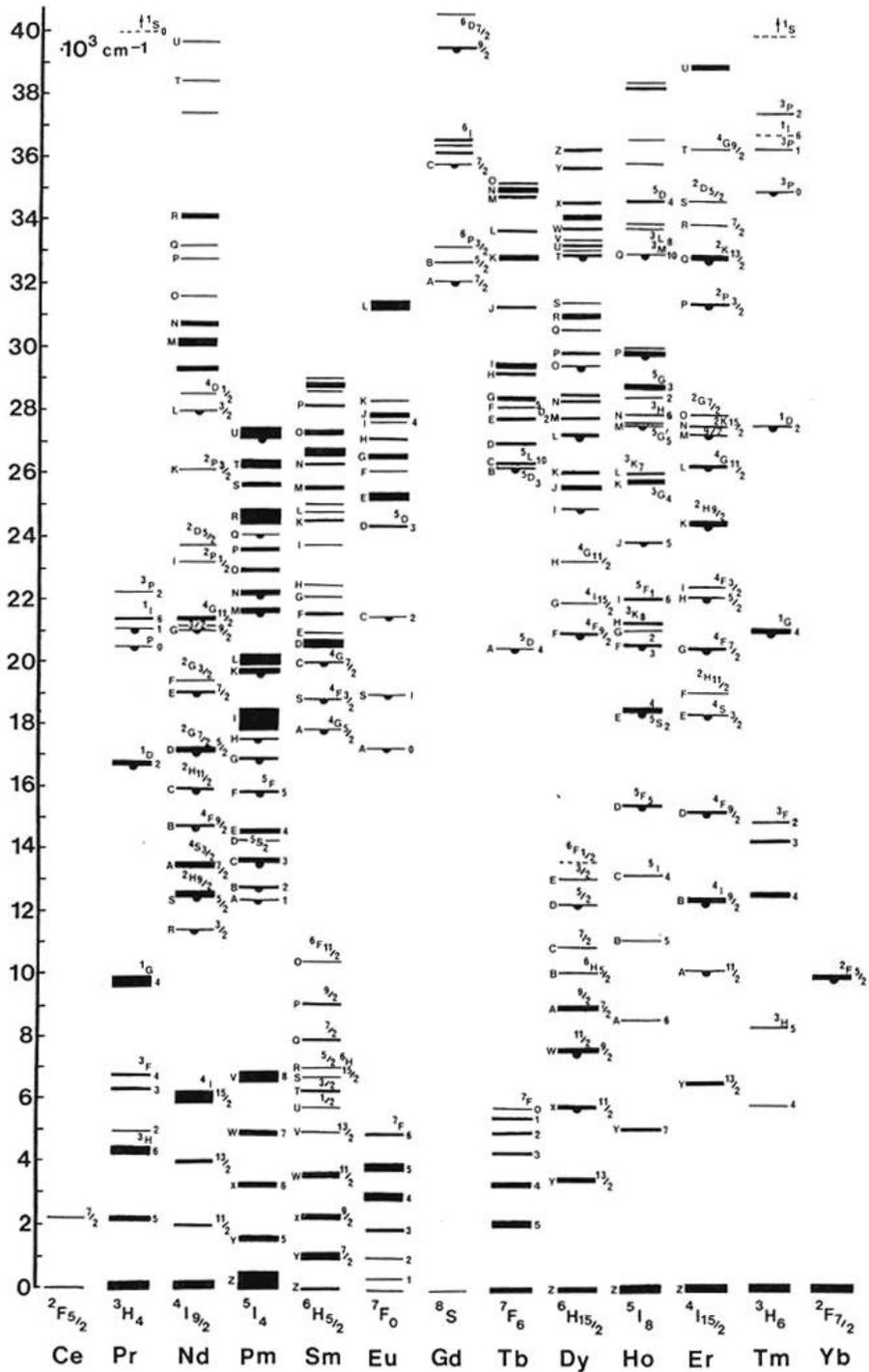


Figura 1.2: Diagrama de Dieke con los niveles de energía de los iones lantánidos trivalentes (Dieke, 1968).

Hasta aquí, se ha estado considerando el caso en que la aproximación de Russell-Saunders es válida. Sin embargo, como ya se dijo, en el caso de los iones lantánidos este tratamiento no es totalmente correcto por ser ambas correcciones,  $H_{e-e}$  y  $H_{s-o}$ , del mismo orden de magnitud. En este caso, conocido como acoplamiento intermedio, se produce una mezcla de estados con igual  $J$  pero distintos valores de  $L$  y  $S$ . Siendo así, las soluciones del hamiltoniano están dadas por una determinada combinación lineal de las obtenidas suponiendo que la aproximación de Russell-Saunders sí fuera válida, por lo que las etiquetas dadas por  $L$ ,  $S$ ,  $J$  y  $M_J$  seguirán siendo correctas, aunque es necesario el uso de un nuevo número cuántico  $\gamma$  (Wybourne, 1965; Henderson y col., 1989; Liu, 2005).

Debe mencionarse que en la Figura 1.2 se representa el diagrama tal y como fue dado por Dieke (Dieke, 1968). Sin embargo, desde entonces se han llevado a cabo extensiones y revisiones de acuerdo con las cuales ciertos niveles pueden ser re-etiquetados (Carnall y col., 1989; Wegh y col., 2000; Ogasawara y col., 2004).

## ***II. Efecto del campo cristalino.***

Cuando el ión se incorpora a un sólido, ya sea este cristalino o vítreo, la interacción entre el ión analizado y los iones vecinos presentes en el material debe ser considerada. En general, la distribución de carga asociada a estos iones circundantes generará un campo eléctrico conocido como “campo cristalino” que actuará sobre el ión estudiado.

Como ya se ha dicho, una de las principales características de los iones lantánidos es el hecho de tener los electrones de valencia apantallados por las capas  $5s$  y  $5p$ . Por ello, en estos iones el efecto provocado por el campo cristalino será muy pequeño y apenas modificará sus propiedades. Siendo así, el diagrama de Dieke de la Figura 1.2 suele ser utilizado como patrón general para identificar los distintos iones de tierras raras y las posiciones de sus estados en cualquier matriz.

Aún siendo su efecto en los iones débil, el campo cristalino es un campo eléctrico externo y en consecuencia puede romper, aunque sea parcialmente, la degeneración en  $M_J$  de los distintos niveles. El grado de ruptura de la degeneración dependerá de la simetría puntual del sitio que ocupe el ión en el material y será mayor cuanto menor sea el grado de simetría. En cualquier caso, de acuerdo con el teorema de Kramers, si el número de electrones es impar la degeneración no podrá

ser rota por completo en presencia de un campo eléctrico (Wybourne, 1965). En cualquier caso, debe tenerse en cuenta que independientemente del número de subniveles Stark generado, el centro de gravedad del conjunto será siempre la posición energética del nivel  $^{2S+1}L_J$  del que provienen.

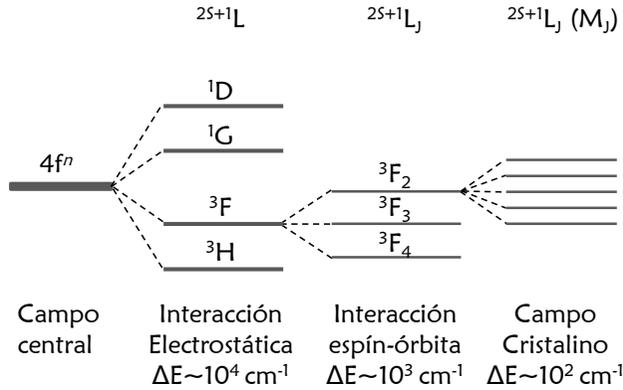


Figura 1.3: Efecto de las distintas perturbaciones sobre el ión.

Experimentalmente se puede ver que para los iones lantánidos la separación de niveles,  $\Delta E$ , asociada a la existencia del campo cristalino es generalmente menor que la relacionada con cualquiera de los efectos estudiados con anterioridad. Por ejemplo, la ruptura de degeneración producida por el término espín-órbita suele dar niveles separados energéticamente en unos  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que el desdoblamiento Stark crea niveles distanciados en energías unos  $10^2 \text{ cm}^{-1}$  (Liu, 2005). En la Figura 1.3 se ha representado esquemáticamente la ruptura de degeneración asociada a cada una de las interacciones consideradas, incluyendo el orden de magnitud de  $\Delta E$ .

Para estudiar el número y la energía de los subniveles Stark generados por la presencia del campo cristalino es necesario añadir el término correspondiente a esta nueva interacción en la Ecuación 1.1. De acuerdo con lo expuesto, este nuevo término podrá ser tratado como una perturbación a los niveles  $^{2S+1}L_J$  obtenidos para el ión libre (Wybourne, 1965).

El nuevo término del hamiltoniano puede definirse de la forma:

$$H_{CC} = \sum_{i=1}^N eV(r_i, \theta_i, \varphi_i)$$

Ecuación 1.2: Hamiltoniano de la interacción con el campo cristalino.

donde los distintos sumandos de la expresión representan la energía potencial creada por los iones circundantes en la posición del  $i$ -ésimo electrón del ión estudiado (dada la posición en coordenadas polares), y el sumatorio se extiende sobre los  $N$  electrones de valencia del ión.

Para hallar las soluciones de este problema sería necesario conocer detalladamente la distribución de cargas en el sólido, lo cual, aunque en ciertas ocasiones puede hacerse de un modo razonablemente sencillo, es en general un problema de gran complejidad. De hecho, el mayor avance en la determinación de los parámetros precisos del campo cristalino ha tenido lugar a lo largo de la última década gracias al fuerte desarrollo tecnológico y la evolución de las técnicas computacionales (Liu, 2005).

No obstante, aún sin conocer los parámetros exactos del campo cristalino es posible deducir información sobre el sistema mediante el formalismo de teoría de grupos, un método aplicado por primera vez al estudio del desdoblamiento de niveles por efecto del campo cristalino por Hans Bethe en 1929 (Bethe, 1929). A través de este formalismo es posible determinar el número de subniveles Stark en los que se desdoblará un nivel  $^{2S+1}L_J$ , aunque no la posición energética de cada estado. Por otra parte, este procedimiento también es útil para deducir las reglas de selección para transiciones n-polares eléctricas o magnéticas entre los distintos subniveles Stark generados (Wybourne, 1965; García-Solé y col., 2005).

### 1.3 Probabilidades de transición

Una vez determinados los distintos estados energéticos, quedan por estudiar los modos en que un electrón puede pasar de uno a otro tras captar energía (absorción) o cediéndola (emisión). Cuando un ión pasa de un estado excitado a otro de menor energía, el excedente energético puede ser liberado de varios modos, siendo las dos vías principales la emisión de fotones, y la emisión de fonones.

La probabilidad de que un estado excitado se relaje de forma radiativa, es decir, mediante la generación de fotones, a otro estado está dada por el coeficiente de emisión espontánea de Einstein:

$$A = \frac{n\omega_0^3}{3\pi\hbar\epsilon_0 c} |\mu|^2$$

Ecuación 1.3: Probabilidad de emisión espontánea.

donde  $n$  es el índice de refracción del medio,  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío,  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío,  $|\mu|$  es el elemento de matriz del momento dipolar eléctrico y  $\omega_0$  es la distancia energética entre el estado inicial y el final en unidades de frecuencia. Como se puede ver, la probabilidad de la transición será mayor cuanto mayor sea esta separación energética, yendo esta dependencia como una ley cúbica (Henderson y col., 1989).

Por otra parte, la probabilidad de que la transición tenga lugar de forma no-radiativa, es decir, mediante la emisión de fonones a la red, dependerá igualmente de la distancia energética existente entre un nivel y el inmediatamente inferior, pero ahora esta relación va en sentido inverso a la asociada a la probabilidad de relajación radiativa, es decir, cuanto menor sea la separación energética, más probable será la transición no-radiativa (Riseberg y col., 1968; Layne y col., 1977).

En el diagrama de Dieke (Figura 1.2), los niveles que son básicamente radiativos aparecen marcados con un pequeño punto, con lo que el resto presentará una importante componente no-radiativa. Como se puede ver, estos niveles radiativos son principalmente los que se encuentran a una mayor distancia del siguiente nivel excitado.

Sin embargo, en los iones lantánidos, de acuerdo con las reglas de selección generales, las transiciones entre estados en la configuración  $4f^n$  están prohibidas

por paridad (regla de Laporte), al menos a orden dipolar eléctrico, por lo que no deberían observarse las emisiones fotónicas propias de cada transición. Aún así, las emisiones y absorciones asociadas a estas transiciones pueden ser observadas con bastante intensidad, resultando además muy características, pues dan lugar a bandas muy estrechas y bien localizadas debido al apantallamiento de los orbitales 4f.

Podría pensarse que la intensidad de las bandas de emisión y absorción se debe a transiciones a órdenes como el cuadripolar eléctrico o el dipolar magnético. No obstante, la intensidad obtenida experimentalmente con iones lantánidos es mucho mayor que la que cabría esperar de estos ordenes, incluso aunque sí estén permitidos por las reglas de selección (Broer y col., 1945).

Para entender el porqué de la intensidad observada, debe tenerse en cuenta que, como resultado de la interacción entre el ión y el campo cristalino (si este es no centrosimétrico) puede tener lugar la mezcla de estados  $4f^n$  con estados de distinta paridad ( $4f^{n-1}5d$ ). Esta mezcla, aunque apenas modifica la posición energética de los estados, sí puede hacer que las transiciones dipolares eléctricas pasen de ser prohibidas a estar forzadas, lo cual aumenta significativamente la intensidad de la emisión.

El estudio de las intensidades de línea (o probabilidades de transición) obtenidas en estos casos fue realizado simultáneamente, aunque de forma independiente, por Judd y Ofelt en 1962, y sus resultados van ser resumidos a continuación (Judd, 1962; Ofelt, 1962).

### ***I. Transiciones radiativas: Teoría de Judd-Ofelt.***

El principal problema a la hora de calcular la probabilidad de transición entre un estado y otro estado, ya sea en un proceso de absorción o de emisión, se encuentra precisamente en la determinación precisa de los estados mezclados inicial y final. Para ello, en el caso de los iones lantánidos, podría tratarse el campo cristalino como una perturbación a primer orden que da lugar a los estados con mezcla de paridad.

No obstante, para poder aplicar este procedimiento se requiere un conocimiento detallado de los parámetros del campo cristalino y de las energías y autofunciones de las distintas configuraciones, lo cual, como ya quedó dicho, es un problema

altamente complejo. Por ello, la teoría de Judd-Ofelt aplica una serie de aproximaciones que hacen más accesible el cálculo, a saber:

- El desdoblamiento por efecto Stark dentro de un multiplete en una configuración excitada es despreciable comparado con la energía de la configuración como un todo, es decir, se consideran configuraciones degeneradas.
- La separación energética entre los estados de la configuración fundamental,  $4f^n$ , y la  $4f^{n-1}5d$ , es independiente del momento angular total,  $J$ , por lo que puede tomarse un valor promedio.
- Los distintos subniveles Stark de cada multiplete están homogéneamente poblados.
- El material en que se encuentran los iones lantánidos es isótropo.

A pesar de que en algunos casos las dos primeras aproximaciones pueden no ser muy rigurosas, los resultados obtenidos a través de la teoría de Judd-Ofelt suelen ser buenos, como ha sido ya demostrado en un gran número de matrices y para distintos iones (Walsh, 2006).

La validez de la tercera aproximación depende fuertemente de la temperatura, ya que la distribución de poblaciones entre los distintos subniveles Stark está regida por una distribución de Boltzmann. En la mayor parte de los casos, esta aproximación puede considerarse aceptable a temperatura ambiente y, por supuesto, a temperaturas mayores, especialmente cuando el desdoblamiento en subniveles Stark es pequeño.

El último punto hace que la teoría desarrollada por Judd y Ofelt sólo sea válida para ciertas matrices, sin embargo, existe la posibilidad de ampliar el estudio al caso de materiales anisótropos (Dai y col., 1991; Ryan y col., 1992).

En cualquier caso, utilizando estas aproximaciones es posible obtener una expresión sencilla para la intensidad de línea del orden dipolar eléctrico forzado,  $S_{de}$ , en función de los elementos reducidos de matriz del operador tensorial del ión libre (Walsh, 2006):

$$S_{de} = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle 4f^n (\gamma SL) J \| U^{(\lambda)} \| 4f^n (\gamma' S' L') J' \rangle|^2$$

Ecuación 1.4: Intensidad de línea según la teoría de Judd-Ofelt.

donde  $U^{(\lambda)}$  es el operador tensorial de rango  $\lambda$  del ión libre y los valores  $\Omega_\lambda$  se conocen como “parámetros de Judd-Ofelt”.

Los elementos reducidos de matriz se refieren, como se ha dicho, al ión libre, y los estados inicial y final son los propios del acoplamiento intermedio de los iones lantánidos (combinación lineal de los estados Russell-Saunders). Por ello, sus valores no cambiarán mucho de una matriz a otra y están, de hecho, ya tabulados (Carnall y col., 1968a; 1968b; 1968c; 1968d). En cambio, los parámetros  $\Omega_\lambda$  varían en función del ión y de la matriz, aunque son independientes de la transición  $J \rightarrow J'$  particular ya que caracterizan la fuerza y la naturaleza del campo cristalino sobre el ión.

Resulta claro a partir de la Ecuación 1.4 que, conocidos los parámetros de Judd-Ofelt, será posible determinar intensidad de línea de todas las transiciones asociadas a un determinado ión. Para determinarlos, suele seguirse un procedimiento en el cual, a partir de un espectro de absorción, se determina el valor de  $S_{de}$  experimentalmente de acuerdo con la ecuación (Moncorgé, 2005):

$$S_{de}^{exp} = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \left[ \frac{3\hbar(2J + 1)}{4\pi^2 e^2 \lambda} \int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda - nS_{DM} \right]$$

Ecuación 1.5: Intensidad de línea expresada en función de parámetros experimentales.

donde  $n$  es el índice de refracción,  $\lambda$  la longitud de onda media de la banda de absorción,  $\sigma_{abs}$  la sección eficaz de absorción y  $S_{DM}$  la intensidad de línea dipolar magnética para transiciones dentro del multiplete, dada por la Ecuación 1.6, y que puede ser calculada a partir de las funciones de onda del ión libre (Carnall y col., 1965).

$$S_{dm} = \left( \frac{\hbar}{2nc} \right)^2 \left| \langle 4f^n(\gamma SL)J || L + 2S || 4f^n(\gamma' S' L')J' \rangle \right|^2$$

Ecuación 1.6: Intensidad de línea de las transiciones dipolares magnéticas.

Teniendo en cuenta que los elementos reducidos de matriz son conocidos, es posible determinar a partir de la comparación de la Ecuación 1.4 y la Ecuación 1.5 un conjunto de valores  $\Omega_\lambda$  que, además de darnos un valor de la intensidad de línea del resto de transiciones no medidas, pueden ser utilizados para determinar las

probabilidades de emisión espontánea (coeficientes de Einstein) y el valor de vida media radiativa de cada multiplete (Moncorgé, 2005; Walsh, 2006).

Por otra parte, a partir de la teoría de Judd-Ofelt se pueden derivar reglas de selección para las transiciones dipolares eléctricas forzadas que incluyen, además de la necesidad de tener estados iniciales y finales con distinta paridad (Henderson y col., 1989):

- $\Delta S = 0$ ,  $\Delta L \leq 6$  si  $J$  y  $J'$  son distintos de cero.
- $\Delta J \leq 6$  ó  $\Delta J = 2, 4, 6$  si  $J$  ó  $J'$  son nulos.

Si ambos momentos angulares totales,  $J$  y  $J'$  fueran nulos, la transición sería prohibida.

## II. Transiciones no-radiativas: Ley del gap.

Hasta aquí hemos considerado sólo la posibilidad de que el electrón cambie de un estado a otro a través de la absorción o emisión de fotones, aunque, como se dijo anteriormente, existe también la probabilidad de que la transición tenga lugar de forma no-radiativa a través de la emisión de fonones.

La probabilidad de relajación multifonónica,  $W_{RM}$ , depende de forma exponencial de la separación energética o “gap”,  $\Delta E$ , entre el nivel inicial y el final, y está dada por la ecuación conocida como “ley del gap” (Riseberg y col., 1968; Miyakawa y col., 1970):

$$W_{RM}(\Delta E) = W_{RM}(0) \cdot \exp(-\alpha \Delta E)$$

Ecuación 1.7: Ley del “gap”.

donde  $W_{RM}(0)$  y el parámetro  $\alpha$  son independientes del carácter  $4f^n$  de los estados involucrados y tan sólo dependen de la matriz cristalina, siendo esta dependencia más fuerte en el caso del parámetro  $W_{RM}(0)$  que en el de  $\alpha$ , que de hecho presenta una variación muy suave (Layne y col., 1977; Schuurmans y col., 1984).

En la Figura 1.4 se muestra a modo de ejemplo la dependencia de la probabilidad de relajación multifonónica con la distancia energética entre niveles en dos matrices distintas,  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (LLS), calculadas a partir de datos procedentes de distintas fuentes (Núñez, 1995; Cantelar, 1999; Cantelar y

col., 2010). En ella, los distintos valores de  $W_{RM}$  han sido calculados a partir de la vida media experimental,  $\tau_{exp}$ , y la vida media radiativa obtenida mediante el método de Judd-Ofelt,  $\tau_{rad}$ , según la ecuación:

$$W_{RM} = \frac{1}{\tau_{exp}} - \frac{1}{\tau_{rad}}$$

Ecuación 1.8:  $W_{RM}$  en función de vidas medias.

Como se puede ver, los resultados obtenidos cumplen la Ecuación 1.7 y presentan una dependencia exponencial (obsérvese la escala logarítmica del eje de abscisas) en ambos materiales, eso sí, con distintos parámetros  $W_{RM}(0)$  y  $\alpha$  en cada uno. Además, queda patente que la ley del “gap” es independiente del ión lantánido incorporado a la matriz. Por ello en los datos mostrados en la Figura 1.4 se utilizan valores de  $W_{RM}$  asociados a multipletes de distintos iones lantánidos ( $Er^{3+}$  y  $Tm^{3+}$ ). En cualquier caso, debe tenerse en cuenta que ésta no es una ley genérica y que en principio se cumplirá sólo para los iones de tierras raras debido al bajo nivel de interacción existente entre el ión y la red.

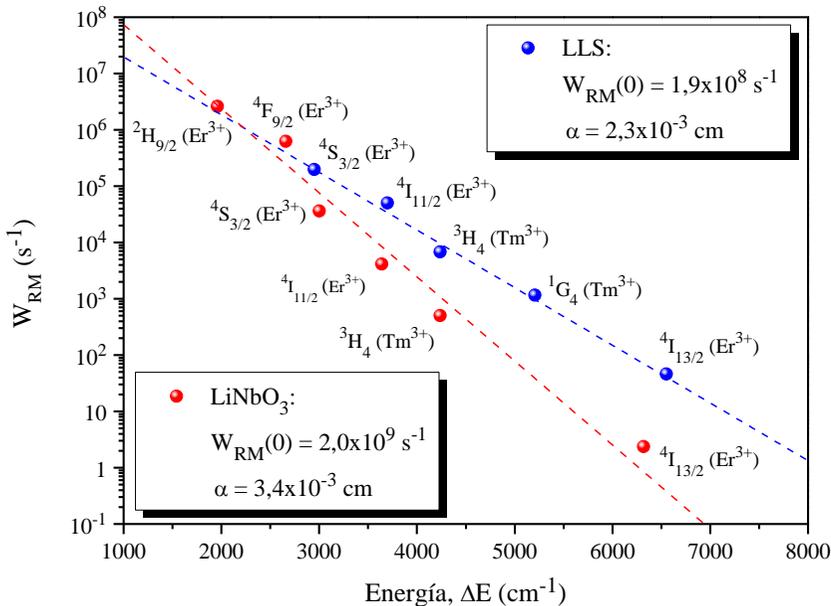


Figura 1.4: Probabilidad de relajación multifonónica frente al “gap” de energía  $\Delta E$  en dos matrices distintas.

El hecho de que la probabilidad de relajación multifonónica dependa de la matriz está relacionado con las distintas energías que presentan los modos

vibraciones en cada material. Para procesos multifonónicos, la tasa de decaimiento es fuertemente dependiente del número de fonones necesarios para cubrir la separación energética entre los niveles implicados. En estos casos, el número de fonones necesario suele calcularse considerando sólo el modo más energético del material, pues será el que dará lugar al proceso en el que menos fonones deban intervenir y, por tanto, al más probable (Layne y col., 1977).

Schuurmans y col. (Schuurmans y col., 1984) encontraron que si se representa la ley del “gap” en función del número de fonones requeridos,  $p$ , para cubrir cada separación energética en lugar de en función de la separación energética propiamente dicha (como se hizo en la Figura 1.4), las dependencias encontradas para distintos materiales prácticamente convergen en  $p = 2$ . En consecuencia, la ley del “gap” puede reescribirse de la forma:

$$W_{NR} = \beta \exp[-\alpha(\Delta E - 2\hbar\omega)]$$

Ecuación 1.9: Ley del gap modificada.

donde  $\hbar\omega$  es la energía del mayor fonón,  $\alpha$  es la misma constante que en la Ecuación 1.7 y  $\beta$  es una nueva constante de ajuste llamada “factor electrónico” y que, al igual que  $\alpha$  y en contraste con el utilizado anteriormente  $W_{RM}(0)$ , presenta una dependencia muy suave con la matriz en que se encuentran los iones.



# Capítulo 2.

## Transferencia de energía y procesos de “up- conversion”

## 2.1 Introducción/Introduction

Generalmente, los procesos de emisión radiativa y no-radiativa, tratados en el capítulo anterior, constituyen el mecanismo más habitual de despoblación de un determinado estado excitado. Sin embargo, en ocasiones existen vías alternativas de relajación, como pueden ser la transferencia de la energía a otro ión vecino sin que tenga lugar la emisión de fotones intermedios, o la absorción de nuevos fotones, lo cual permitiría la población estados aún más energéticos.

En ciertos casos estas vías alternativas pueden dar como resultado la emisión de fotones en longitudes de onda en el visible o ultravioleta a partir de excitaciones menos energéticas, como pueden ser las infrarrojas. Los procesos que generan este tipo de efectos suelen conocerse como procesos de “up-conversion”.

En los últimos años, la conversión de energía infrarrojo-visible causada por la presencia de iones lantánidos actuando como iones activos en distintas matrices ha ganado protagonismo debido a sus potenciales aplicaciones, que incluyen la fabricación de sensores ópticos (Rai, 2007), marcadores luminiscentes (Chatterjee y col., 2008) o dispositivos tricolor (RGB) (Downing y col., 1996). Sin embargo, en otros campos en los que el interés principal se centra en las emisiones infrarrojas (comunicaciones ópticas, LIDAR, geología...), estos son mecanismos a evitar, pues pueden generar una cierta pérdida de intensidad en las longitudes de onda de interés.

Por todo ello, durante las últimas décadas se ha dedicado un gran esfuerzo al estudio de estos materiales y a la búsqueda de modelos que expliquen los principales mecanismos de generación de “up-conversion”. El objetivo de este capítulo es exponer con cierto grado de detalle los resultados de dichos estudios, lo cual incluye la descripción de las características más relevantes de cada proceso, así como de los distintos modelos disponibles para evaluar la probabilidad de que cada uno de ellos tenga lugar. El formalismo aquí expuesto será aplicado en los capítulos siguientes de esta memoria de tesis.

~~~~~

Usually, radiative and non-radiative processes, analyzed in the previous chapter, are the highest probable depopulation paths of an excited energy state. Nevertheless, alternative depopulating mechanisms can occasionally take place. For instance, it is possible to observe energy transfer from a first excited ion to a second neighbouring ion, not involving intermediate photons, or it can also be found the absorption of new photons, allowing the excitation to even higher energy states.

Sometimes, those alternative paths are responsible for the emission of photons at visible or ultraviolet wavelengths under lower energy excitations, such as infrared light. The processes generating these effects are commonly known as up-conversion mechanisms.

During the last decades, infrared-to-visible energy-conversion related to the presence of lanthanide ions in different materials has obtained a wide attention due to its potential applications, including optical sensors engineering (Rai, 2007), luminescent labels (Chatterjee y col., 2008) or RGB devices (Downing y col., 1996). However, in different applications realms, where the main attention is devoted to the infrared emissions (optical communications, LIDAR, geology...), up-conversion mechanisms could generate some intensity leak in the wavelengths of interest.

For those reasons, a big effort has been dedicated to the experimental and theoretical research of energy transfer and up-conversion phenomena. The main aim of that chapter is to describe the most important features of each process and to explain some of the available models to evaluate the probability of each mechanism. The formalism here explained, will be applied in the next chapters of this thesis work.

## 2.2 Transferencia de energía

Se llama transferencia de energía al proceso por el cual un ión previamente excitado se relaja total o parcialmente cediendo su energía a un segundo ión cercano a él, que la invierte en pasar un electrón de un estado a otro más energético. Se suele llamar dador (o sensibilizador) al primero de los iones implicados y aceptor (o activador) al segundo.

Según esta definición, un fenómeno de transferencia de energía no necesariamente tiene que dar lugar a la generación de emisiones de “up-conversion”. De hecho, hay procesos de transferencia relevantes en un gran número de materiales en los cuales los fotones emitidos son iguales o menos energéticos que los de excitación. En cualquiera de estos casos, la existencia de estos fenómenos puede modificar fuertemente las propiedades luminiscentes del material. A modo de ejemplo, en la Figura 2.1 se muestran esquemáticamente tres procesos sencillos de transferencia de energía que dan lugar a distintos efectos.

El mecanismo presentado en la Figura 2.1 (A) se conoce como proceso de “down-conversion”. En él, el ión dador se relaja cediendo parte de su energía al aceptor, que se encuentra en su estado fundamental. En consecuencia, ambos iones quedan en un estado excitado intermedio de modo que los dos podrían emitir un fotón, modificando así las probabilidades de obtener una u otra emisión. Cuando dador y aceptor son iones de la misma especie atómica suele llamarse a este tipo de procesos “relajación cruzada” (Auzel, 2005).

En la Figura 2.1 (B) se muestra un proceso de migración de energía en el cual un ión se relaja cediendo su energía a otro ión semejante. Mediante este tipo de mecanismos la forma de línea de los espectros de emisión no se ve alterada, pues el estado con capacidad para emitir fotones es el mismo antes y después de la transferencia. Sin embargo, se trata de procesos muy comunes cuando se utilizan concentraciones altas de dopantes, y pueden resultar relevantes como consecuencia de la difusión de energía que conllevan, llegando en muchos casos a modificar la eficiencia de ciertos dispositivos ópticos como láseres o amplificadores.

Por último, en la Figura 2.1 (C) se muestra un caso sencillo de “up-conversion” a través de un mecanismo de transferencia de energía, del tipo que puede dar lugar a emisiones visibles a partir de excitación infrarroja.

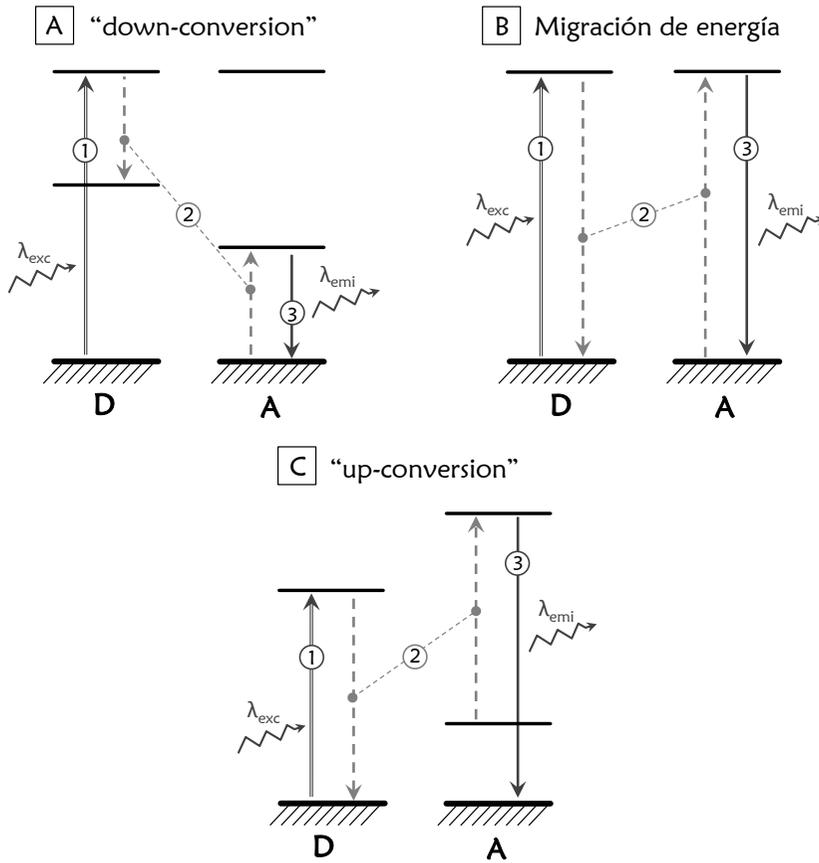


Figura 2.1: Tres mecanismos relevantes de transferencia de energía: “down-conversion” (A), migración (B) y “up-conversion” (C). En todos los casos el ión dador se designa con D y el aceptor con A.

Independientemente de cómo sea el proceso particular que tenga lugar, para que durante la transferencia se cumpla la ley de conservación de la energía es necesario que la banda de emisión del ión dador coincida, o se solape, con la banda de absorción del ión aceptor en un cierto rango de longitudes de onda. Aun así, en algunos casos en los que el solapamiento entre ambas bandas es nulo o muy pequeño, sigue siendo posible observar procesos de transferencia de energía. Para que esto pueda ocurrir, es necesario ajustar el balance energético del proceso, lo cual se puede lograr tomando o cediendo energía del medio en que se encuentran los iones, es decir, de la matriz. Debido a que la energía se encuentra en la red en forma de fonones, se dice que estos procesos están “asistidos por fonones”. En contraposición a este término, se dice que el proceso es resonante si no es necesaria la intervención de los fonones de la matriz, como ocurre en todos los casos mostrados en la Figura 2.1.

Ya sean resonantes o no, los fenómenos de transferencia de energía se pueden clasificar en función del tipo de interacción que tiene lugar entre el ión dador y el ión aceptor. Desde este punto de vista, se pueden diferenciar dos grandes bloques (Figura 2.2A): transferencia radiativa, si la interacción tiene lugar mediante la emisión y absorción de un fotón, y transferencia no radiativa si esto no ocurre. Además, dentro de este último bloque existen distintos tipos de interacciones posibles que serán comentadas más adelante (Figura 2.2B). No obstante, centraremos la atención especialmente en la interacción multipolar eléctrica, por ser esta la más probable en los sistemas estudiados en esta memoria de tesis.

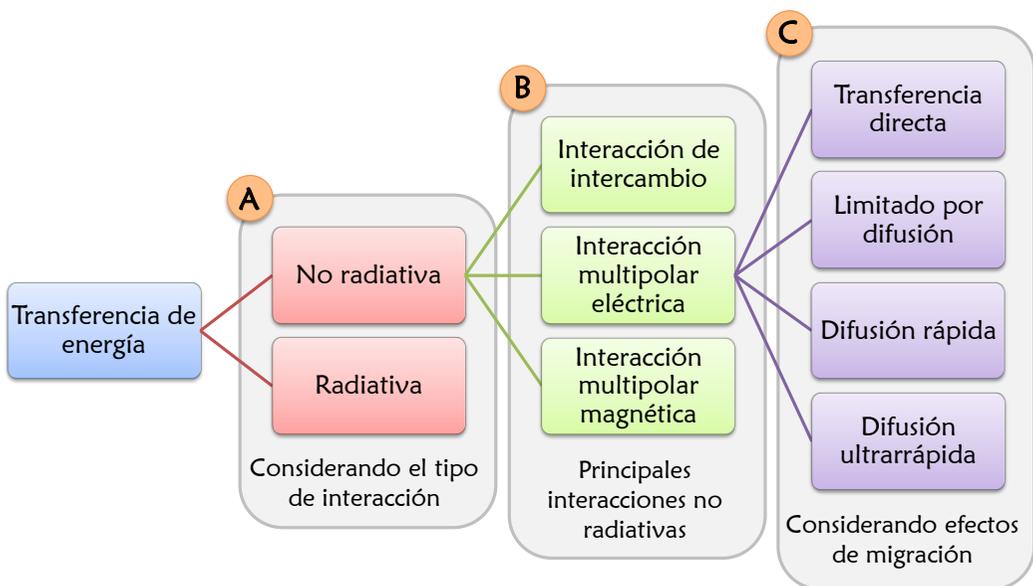


Figura 2.2: Clasificación de los distintos procesos transferencia de energía tratados en este capítulo.

Es habitual que al mismo tiempo que tiene lugar un proceso de transferencia de energía entre iones como los de la Figura 2.1 (A ó C), se dé también un proceso de migración como el de la Figura 2.1 (B). El hecho de que tengan lugar simultáneamente los dos procesos podrá generar cambios relevantes en las distintas vías de relajación de cada multiplete involucrado. En función de cuál de los dos mecanismos se dé con mayor probabilidad las modificaciones generadas en las características luminiscentes del material serán ligeramente distintas, por lo que suelen distinguirse distintos rangos de comportamiento que serán también discutidos más adelante (Figura 2.2C).

En la Figura 2.2 se presentan de forma esquemática los distintos mecanismos de transferencia de energía que, en mayor o menor medida, serán tratados a continuación.

### ***I. Transferencia de energía radiativa.***

Cuando el proceso de transferencia de energía tiene lugar de forma radiativa, el ión dador se desexcita emitiendo un fotón que posteriormente es absorbido por un ión aceptor. Por este motivo, se suele llamar a este tipo de mecanismos “procesos de reabsorción”.

Aunque este fenómeno no solo tiene lugar entre iones iguales, es común en matrices dopadas con una alta concentración de iones de la misma especie atómica, puesto que la banda de emisión de una transición concreta del ión dador siempre se solapará con la banda de absorción de la misma transición del ión aceptor.

Si un mecanismo como el descrito tiene lugar, las propiedades de la emisión del ión dador sufren diversas modificaciones respecto al caso en que esto no ocurre:

- La forma de línea de la emisión se ve afectada al disminuir su intensidad en la región de solapamiento con la banda de absorción, siendo este efecto fuertemente dependiente de la concentración de iones aceptores.
- El tiempo que un ión dador tarda en relajarse permanece invariable. Sin embargo, si los iones dador y aceptor son de la misma especie, la transferencia de energía radiativa hará que no todos los iones se exciten exactamente al mismo tiempo y en consecuencia, la vida media obtenida experimentalmente puede resultar ser más larga de lo que es en ausencia de transferencia.

En general es posible reducir experimentalmente la probabilidad de que este tipo de procesos de transferencia de energía tenga lugar, si bien esto no es siempre sencillo. En este sentido, son favorables las geometrías experimentales en las cuales la excitación atraviesa la menor cantidad de muestra posible y la radiación recogida proviene únicamente del punto exacto de excitación, y no de otras zonas de la muestra.

## II. *Transferencia de energía no radiativa.*

Un proceso de transferencia de energía no radiativa es aquel en el que la energía pasa de un ión a otro sin mediación de fotones. Por supuesto, es necesario que exista algún tipo de interacción entre ambos iones para que esto sea posible. En función del origen de dicha interacción, se distinguen tres tipos principales de procesos de transferencia de energía no radiativa: de interacción de intercambio, de interacción multipolar eléctrica y de interacción multipolar magnética.

El problema de la transferencia de energía no radiativa fue en su inicio cuantitativamente estudiado por Förster y Dexter (Förster, 1948; Dexter, 1953). Desde entonces, un gran número de autores han contribuido al desarrollo de las teorías, creando diversos modelos aplicables a situaciones distintas. En esta sección se ofrece un resumen de los principales resultados obtenidos.

En cualquiera de estos tres casos se puede expresar la probabilidad,  $W_{DA}$ , de que un proceso de transferencia resonante tenga lugar entre un ión dador,  $D$ , y un ión aceptor,  $A$ , según la ecuación:

$$W_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_{D^*} \Psi_A | H_{DA} | \Psi_D \Psi_{A^*} \rangle|^2 \int L_D(E) \cdot L_A(E) dE$$

Ecuación 2.1: Probabilidad de transferencia.

en la cual llamamos  $H_{DA}$  al hamiltoniano de la interacción;  $\Psi_{D^*}$  y  $\Psi_A$  a las funciones de onda del dador y el aceptor en la situación inicial;  $\Psi_D$  y  $\Psi_{A^*}$  a las mismas funciones de onda, pero en la situación final (el asterisco indica que el ión está excitado, mientras que la ausencia de él denota que el ión se encuentra en la situación de menor energía); por último,  $L_D(E)$  y  $L_A(E)$  son las formas de línea de la emisión del dador y la absorción del aceptor, respectivamente, normalizadas según:

$$\int L_{D,A}(E) dE = 1$$

Ecuación 2.2: Normalización de la forma de línea.

Considerando estas definiciones, resulta claro que la integral de la Ecuación 2.1 representa el solapamiento entre ambas bandas implicadas en la transferencia de energía que, como se ha dicho ya, es un parámetro clave en relación con la eficiencia del proceso. A fin de obtener una expresión analítica para cada tipo

específico de interacción y poder estudiar sus características, es preciso sustituir  $H_{DA}$  por la expresión concreta correspondiente a cada una.

### Interacción de intercambio.

La interacción de intercambio está asociada al solapamiento entre las funciones de onda electrónicas de los iones dador y aceptor. Dirac (Dirac, 1929) demostró que esta interacción se puede escribir como el producto escalar de las variables de espín, según:

$$H_{int} = \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j$$

Ecuación 2.3: Hamiltoniano de la interacción de intercambio isótropa.

donde  $J_{ij}$  es el tensor de intercambio y  $\vec{S}_i$  y  $\vec{S}_j$  simbolizan el espín del  $i$ -ésimo electrón del ión dador y el  $j$ -ésimo del aceptor.

En el caso en que los iones se encuentran formando parte de moléculas o sólidos, la degeneración orbital hace que la Ecuación 2.3 pueda resultar incompleta y que sea preciso considerar posibles anisotropías en la interacción de intercambio. En estos casos, el hamiltoniano toma la forma (Levy, 1969):

$$H_{int} = - \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} P_{ij}$$

Ecuación 2.4: Hamiltoniano de la interacción de intercambio anisótropa.

donde los subíndices  $j$  e  $i$  toman valores que designan a cada uno de los electrones de la capa de valencia,  $e$  es la carga del electrón,  $r$  designa su posición y  $P_{ij}$  es el operador de la interacción de intercambio, que está dado por

$$P_{ij} = \frac{1}{2} + 2\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

Ecuación 2.5: Operador de la interacción de intercambio.

Introduciendo el hamiltoniano de la Ecuación 2.5 en la Ecuación 2.1, se obtiene una expresión para la probabilidad de transferencia a través de interacción de intercambio. Para que esta probabilidad de transferencia juegue un papel dominante frente a otras posibles contribuciones, es imprescindible que exista solapamiento

entre las funciones de onda electrónicas del dador y el aceptor, por lo que la distancia entre los dos iones debe ser muy pequeña.

Por ejemplo, para el caso en que la transferencia tiene lugar entre iones  $\text{Yb}^{3+}$ , a distancias de un par de angstroms, la interacción de intercambio es dominante. En cambio, a distancias superiores a  $4 \text{ \AA}$  esta contribución es depreciable frente a otras como la multipolar eléctrica (Malta, 2008). Aunque esta distancia límite puede cambiar en función de la matriz y de los iones concretos implicados en el proceso, su valor final será de este orden de magnitud siempre que la transferencia tenga lugar entre dos iones lantánidos (con capa de valencia  $4f$ ).

Siendo así, cuando los iones dador y aceptor se encuentran dentro de una matriz cristalina, sólo a distancia de primeros o segundos vecinos los iones estarán lo suficientemente cerca como para que la interacción de intercambio deba ser tomada en cuenta (Dexter, 1953; Hadad y col., 1999). En el caso concreto del niobato de litio ( $\text{LiNbO}_3$ ), la distancia menor a la que se pueden encontrar ambas impurezas en posiciones substitutivas es de unos  $3,7 \text{ \AA}$  (distancia  $\text{Li}^+-\text{Li}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}-\text{Nb}^{5+}$  o  $\text{Li}^+-\text{Nb}^{5+}$ ), lo cual imposibilita que en este material los procesos de transferencia de energía estén asociados a la interacción de intercambio (Lehnert y col., 1997).

### **Interacción multipolar.**

Como se dijo anteriormente, la interacción multipolar puede ser tanto de tipo eléctrico como magnético. No obstante, los resultados que se obtienen para la interacción magnética muestran que sus efectos son importantes sólo si la interacción eléctrica está prohibida por las reglas de selección, y siempre a distancias muy cortas entre iones. Además, a estas distancias óptimas, los efectos multipolares magnéticos resultan ser muy pequeños en comparación con los asociados a la interacción de intercambio, al menos siempre que esta esté permitida por las reglas de selección de espín (Dexter, 1953). Por estos motivos, a partir de ahora se va a considerar sólo la interacción multipolar eléctrica.

La interacción coulombiana o multipolar eléctrica se puede definir a través del hamiltoniano,

$$H_{Coulomb} = \sum_{ij} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R} + \vec{r}_{Di} + \vec{r}_{Aj}|}$$

Ecuación 2.6: Hamiltoniano de la interacción multipolar eléctrica.

donde  $\vec{R}$  representa la separación entre dador y aceptor y los vectores  $\vec{r}_{Di}$  y  $\vec{r}_{Aj}$  designan la posición del  $i$ -ésimo electrón respecto al dador y el  $j$ -ésimo respecto al aceptor.

Cuando  $\vec{R}$  es mucho mayor que  $\vec{r}_{Di}$  y  $\vec{r}_{Aj}$ , el potencial coulombiano puede ser desarrollado en serie de potencias, de modo que cada término representará un orden del multipolo. Entonces, la probabilidad de transferencia,  $W_{DA}$ , se puede expresar desarrollando la Ecuación 2.1 como la suma de las contribuciones de los distintos órdenes multipolares según:

$$W_{DA} = \frac{C_{DA}^{(6)}}{R_{DA}^6} + \frac{C_{DA}^{(8)}}{R_{DA}^8} + \frac{C_{DA}^{(10)}}{R_{DA}^{10}} + \dots = \sum_S \frac{C_{DA}^{(S)}}{R_{DA}^S}$$

Ecuación 2.7: Probabilidad de transferencia en función del orden multipolar de la interacción.

donde cada valor que toma  $S$  está asociado a un orden de la interacción ( $S = 6$  para dipolo-dipolo,  $S = 8$  para dipolo-cuadrupolo,  $S = 10$  para cuadrupolo-cuadrupolo...). Los coeficientes  $C_{DA}$  son los llamados microparámetros de transferencia de energía, que dependen de las características espectroscópicas de ambos iones involucrados en el proceso, pero son independientes de la concentración en que los iones aparezcan en la matriz. Por tanto, en la Ecuación 2.7 toda la dependencia con la concentración de dopantes se encuentra en  $R_{DA}$ , que representa, una vez más, la distancia entre dador y aceptor.

Habitualmente, la contribución dominante en la Ecuación 2.7 es la del orden dipolo-dipolo, ya que su alcance es mayor. Sin embargo, en algunos casos en los que las transiciones dipolares eléctricas no están completamente permitidas para al menos uno de los iones, los siguientes órdenes pueden no ser despreciables, pudiendo llegar a ser incluso más importantes que el orden dipolo-dipolo (Dexter, 1953).

Se puede estimar el peso de cada contribución a partir del radio crítico,  $R_0$ , entendido este como la distancia dador-aceptor para la cual la probabilidad de que tenga un lugar un proceso de transferencia de energía es igual a la probabilidad intrínseca de decaimiento:

$$W_{DA} = \frac{C_{DA}^{(S)}}{R_0^{(S)}} = \tau_0^{-1}$$

Ecuación 2.8: Probabilidad de transferencia a la distancia crítica.

donde  $\tau_0$  es la vida media intrínseca, es decir, en ausencia de aceptores. La Ecuación 2.8 se puede reescribir para definir  $R_0$  como:

$$R_0^{(S)} = \left( C_{DA}^{(S)} \tau_0 \right)^{1/S}$$

Ecuación 2.9: Definición del radio crítico.

Considerando un cierto nivel excitado, se puede escribir la eficiencia de la relajación a través del proceso de transferencia frente a la probabilidad de relajación total del nivel dador (que incluirá tanto  $W_{ET}$  como la probabilidad de relajación  $1/\tau_0$ ) como:

$$\eta_{ET} = \frac{W_{ET}}{W_{ET} + \frac{1}{\tau_0}} = \frac{1}{1 + \left( \frac{R_{DA}}{R_0} \right)^S}$$

Ecuación 2.10: Eficiencia de la relajación de un determinado nivel a través de transferencia de energía.

donde para dar el último paso se ha tenido en cuenta la definición del radio crítico dada por la Ecuación 2.9. En la Figura 2.3 se representa  $\eta_{ET}$  en tanto por ciento frente al cociente de distancias  $R_{DA}/R_0$  para cada uno de los tres órdenes principales de la interacción.

Como se puede observar, para distancias dador-aceptor menores que  $R_0$  la probabilidad de transferencia está por encima del 50%, mientras que para separaciones mayores entre iones esta va disminuyendo hasta hacerse nula. Además, se puede ver como la caída de  $\eta_{ET}$  es más rápida cuanto mayor es el orden del multipolo.

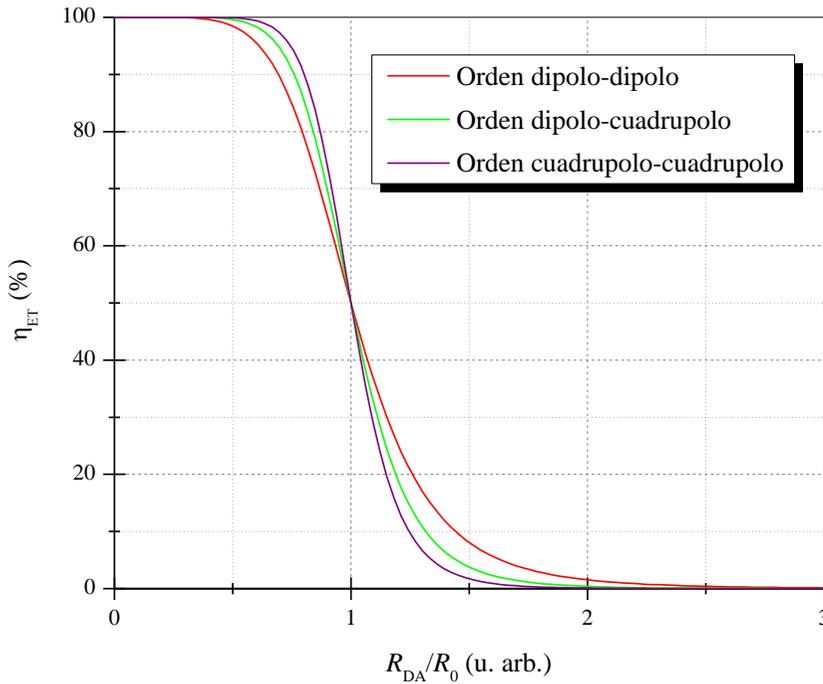


Figura 2.3: Eficiencia de la relajación a través de transferencia de energía en función de la distancia dador-aceptor para los tres órdenes principales de la interacción.

El problema de cuantificar el valor de los microparámetros de transferencia para cada orden de la interacción ha sido estudiado aplicando varios métodos distintos. La primera solución fue la propuesta por Förster (Förster, 1948), que halló una expresión basada en las vidas medias y las secciones eficaces de emisión y absorción de los iones implicados. Esta expresión, válida tan solo para el orden dipolo-dipolo, fue poco tiempo después extendida a los siguientes órdenes multipolares por Dexter (Dexter, 1953), dando lugar al conjunto de ecuaciones Förster-Dexter:

$$C_{DA}^{(6)} = \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi n^4} \frac{Q_A}{\tau_0} \int \frac{L_D(E) \cdot L_A(E)}{E^4} dE$$

$$C_{DA}^{(8)} = \frac{135\alpha \hbar^6 c^6}{4\pi n^4} \frac{Q_A}{\tau_0} \frac{g_A^* g_D}{g_A g_D^*} \int \frac{L_D(E) \cdot L_A(E)}{E^6} dE$$

$$C_{DA}^{(10)} = \frac{225\varepsilon \hbar^8 c^8}{4\pi n^4} \frac{Q_A}{\tau_0} \int \frac{L_D(E) \cdot L_A(E)}{E^8} dE$$

Ecuaciones 2.11: Ecuaciones de Förster-Dexter.

En estas ecuaciones,  $\tau_0$  es la vida media intrínseca, es decir, en ausencia de aceptores, del nivel de partida del ión dador; los parámetros  $\alpha$  y  $\varepsilon$  son constantes adimensionales que toman valores próximos a la unidad (Tonucci y col., 1991);  $n$  es el índice de refracción del medio a la longitud de onda a la que tiene lugar el fenómeno de transferencia;  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío;  $g_A$  y  $g_D^*$  son las degeneraciones de los estados iniciales en que se encuentran el aceptor y el dador, respectivamente, y  $g_A^*$  y  $g_D$  son las degeneraciones de los estados finales. Por su parte,  $Q_A$  se relaciona con la sección eficaz de absorción ( $\sigma_{abs}$ ) de la transición implicada de la siguiente manera:

$$Q_A = \int \sigma_{abs}(E) dE$$

Ecuación 2.12: Definición del parámetro  $Q_A$ .

Años después de que Förster y Dexter expusieran su teoría, Kushida (Kushida, 1973) dedujo un nuevo conjunto de ecuaciones para definir los microparámetros de transferencia, el cual desarrolló específicamente para ser aplicado al caso de iones de tierras raras trivalentes. Su objetivo era tener en cuenta por separado las características de cada uno de los niveles involucrados en el proceso de transferencia. Para ello, en lugar de utilizar las magnitudes espectroscópicas experimentales que aparecen en las ecuaciones de Förster-Dexter (vida medias,  $\tau$ , y sección eficaz de absorción,  $Q_A$ ), hizo uso de los parámetros de Judd-Ofelt (Judd, 1962; Ofelt, 1962),  $\Omega_{i,j}$ , y los elementos de matriz reducidos,  $\langle J||U||J^* \rangle$ , referentes a cada transición implicada en el proceso. Las ecuaciones obtenidas son,

$$\begin{aligned}
 C_{DA}^{(6)} &= \left(\frac{2}{3}\right) \frac{2\pi e^4}{\hbar g_D^* g_A} \left[ \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{D\lambda} \langle J_D | U_D^{(\lambda)} | J_D^* \rangle^2 \right] \left[ \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{A\lambda} \langle J_A | U_A^{(\lambda)} | J_A^* \rangle^2 \right] I_S \\
 C_{DA}^{(8)} &= \frac{2\pi e^4 \langle 4f | r_A^2 | 4f \rangle^2}{\hbar g_D^* g_A} \langle f | C^{(2)} | f \rangle^2 \langle J_A | U_A^{(2)} | J_A^* \rangle^2 \left[ \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{D\lambda} \langle J_D | U_D^{(\lambda)} | J_D^* \rangle^2 \right] I_S \\
 C_{DA}^{(10)} &= \left(\frac{14}{5}\right) \frac{2\pi e^4 \langle 4f | r_A^2 | 4f \rangle^2 \langle 4f | r_D^2 | 4f \rangle^2}{\hbar g_D^* g_A} \langle f | C^{(2)} | f \rangle^4 \langle J_A | U_A^{(2)} | J_A^* \rangle^2 \langle J_D | U_D^{(2)} | J_D^* \rangle^2 I_S \\
 C_{DA}^{(14)} &= \left(\frac{75}{28}\right) \frac{\langle 4f | r_A^4 | 4f \rangle^2 \langle J_A | U_A^{(4)} | J_A^* \rangle^2}{\langle 4f | r_A^2 | 4f \rangle^2 \langle J_A | U_A^{(2)} | J_A^* \rangle^2} C_{DA}^{(10)}
 \end{aligned}$$

Ecuaciones 2.13: Ecuaciones de Kushida.

donde  $\langle 4f | r_{A,D}^2 | 4f \rangle$  es la integral radial del aceptor o el dador, respectivamente; los elementos  $\langle f | C^{(k)} | f \rangle$  son factores numéricos definidos por

$$\langle l | C^{(k)} | l' \rangle = (-1)^l \{(2l+1)(2l'+1)\}^{1/2} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Ecuación 2.14

donde  $l$  es el número cuántico de momento angular y el elemento  $\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$  es un símbolo 3-j de Wigner. Por último,  $I_S$  representa a la integral de solapamiento tal y como fue expresada en la Ecuación 2.1.

A la hora de aplicar las Ecuaciones 2.13, se debe tener en cuenta que se han expresado utilizando unidades CGS. En caso de querer utilizar el sistema internacional de unidades, se debe añadir un factor  $(4\pi\epsilon_0)^{-2}$  a cada una de las expresiones anteriores.

De acuerdo con la teoría de Kushida, los órdenes octupolares dan una contribución nula, por lo que el siguiente término del desarrollo multipolar distinto de cero, después del cuadrupolo-cuadrupolo, es aquel con  $S = 14$ , es decir, el orden

cuadrupolo-hexadecapolo. En general, este término es despreciable frente a los anteriores, motivo por el cual no suele ser tenido en cuenta.

Como se ha dicho, la teoría de Förster-Dexter y la de Kushida son equivalentes, y por tanto aplicándolas deben resultar valores semejantes para los microparámetros de transferencia. Aún así, se debe tener en cuenta que las ecuaciones de Kushida están restringidas a los casos en que la teoría de Judd-Ofelt es válida. Por su parte, el tratamiento de Förster-Dexter es más genérico, siendo incluso adecuado para describir procesos de transferencia entre moléculas orgánicas en los cuales no es necesario extender el cálculo a órdenes mayores que el dipolo-dipolo (Beardsley y col., 1970; Smentek, 2002).

### ***I. Transferencia de energía asistida por fonones.***

Hasta ahora se han considerado únicamente casos de transferencia de energía en los que existe solapamiento directo entre la emisión del ión dador y la absorción del ión aceptor. Sin embargo, como se dijo anteriormente, en casos en los que la integral de solapamiento toma valores muy pequeños o es cero, es posible aún observar fenómenos de transferencia eficientes gracias a la intervención de fonones.

En la Figura 2.4 se comparan esquemáticamente un proceso resonante, es decir, en el que la emisión del ión dador y la absorción del ión aceptor solapan (izquierda) y un proceso en el que esto no ocurre y por tanto es necesaria la asistencia de fonones (derecha).

Si para ajustar el balance energético es preciso “crear” un fonón, se dice que el proceso es exotérmico (caso mostrado en la Figura 2.4), en cambio, si falta energía y es necesario tomarla de la red “destruyendo” para ello un fonón, el proceso será endotérmico.

En estos casos, las ecuaciones expuestas anteriormente para calcular la probabilidad de transferencia (Ecuaciones 2.11 y Ecuaciones 2.13) dejan de ser válidas. Para obtener una expresión adecuada, es necesario realizar varias modificaciones en la Ecuación 2.1 que definía la probabilidad de transferencia. Estas modificaciones consisten en adaptar la integral de solapamiento para tener en cuenta la participación del fonón, añadir al hamiltoniano la interacción electrón-

fonón y considerar el número de fonones excitados a cada temperatura dada (Orbach, 1975).

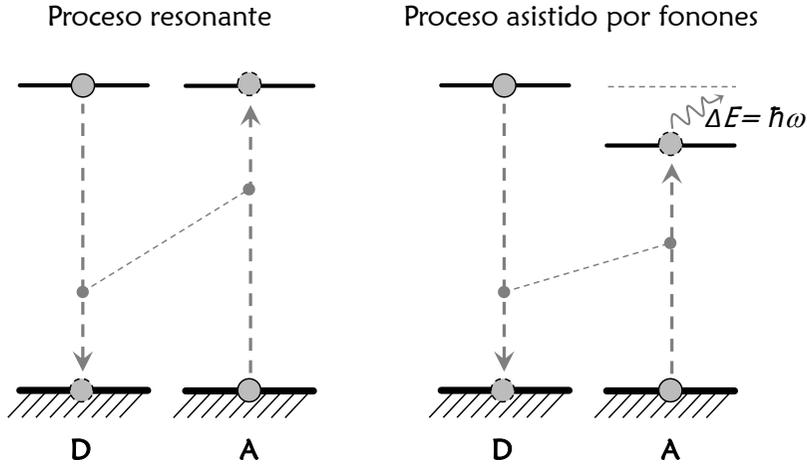


Figura 2.4: Representación esquemática de un proceso de transferencia de energía resonante (izquierda) y uno asistido por fonones (derecha).

De este modo, la Ecuación 2.1 queda, en caso de que intervenga un solo fonón de frecuencia  $\omega_f$ , de la forma:

$$W_{fon} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{DA}|^2 C(G_D, G_A) D_{\pm N}(T) \int L_D(E) L_A(E \pm \Delta E) dE$$

Ecuación 2.15: Probabilidad de transferencia asistida por fonones.

donde el hamiltoniano es el de la interacción correspondiente entre dador y aceptor;  $C(G_A, G_D)$  es el factor de acoplamiento electrón-fonón, que depende de las correspondientes constantes electrón-fonón  $G_A$  y  $G_D$  del aceptor y el dador, respectivamente;  $D_{\pm N}(T)$  es la densidad de ocupación de los estados fonónicos para el caso endotérmico ( $-N$ ) o exotérmico ( $+N$ ); por último  $\Delta E$  es el intervalo de energía que cubre el fonón, es decir,  $\Delta E = \hbar\omega_f$ .

Como se puede observar, la integral de solapamiento en esta ecuación ha dejado de ser nula porque la forma de línea de absorción del ión aceptor se ha desplazado en energías una cantidad igual a la energía del fonón. Dicho desplazamiento será hacia energías mayores ( $+\Delta E$ ) o menores ( $-\Delta E$ ) según sea el proceso exotérmico o endotérmico.

La densidad de ocupación de los estados fonónicos es importante ya que en el caso exotérmico,  $D_{+N}(\omega, T)$ , determina la probabilidad de emisión estimulada de un fonón, mientras que en el caso endotérmico,  $D_{-N}(\omega, T)$ , determina la densidad de fonones disponibles para que el proceso pueda tener lugar. Su dependencia con la temperatura está dada por la distribución de Bose-Einstein y es, para el caso endotérmico:

$$D_{-N}(T) = \left( \exp\left(\frac{\hbar\omega_f}{k_B T}\right) - 1 \right)^{-1}$$

Ecuación 2.16: Densidad de ocupación de estados fonónicos (caso endotérmico).

y para el exotérmico:

$$D_{+N}(T) = 1 + D_{-N}(T)$$

Ecuación 2.17: Densidad de ocupación de estados fonónicos (caso exotérmico).

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann.

Por último, a la hora de aplicar la Ecuación 2.15 debe tenerse en cuenta que el factor de acoplamiento electrón-fonón,  $C(G_D, G_A)$ , cuando se trata de transferencia de energía entre iones lantánidos trivalentes toma valores próximos a la unidad, puesto que  $G_D$  y  $G_A$  tomarán valores pequeños y, en general, no muy distintos entre sí, aunque esto depende del par de iones seleccionado (Ellens y col., 1997).

En algunas ocasiones, es posible encontrar intervalos de energía entre niveles,  $\Delta E$ , mayores que la energía de un solo fonón y que aún así el proceso tenga lugar. En estos casos es necesario considerar que más de un fonón está participando para equilibrar el balance energético del proceso, es decir,  $\Delta E = N\hbar\omega_f$ , siendo  $N$  el número de fonones de mayor energía necesarios.

La teoría aplicada a estas situaciones fue desarrollada por Miyakawa y Dexter (Miyakawa y col., 1970) que mostraron que la probabilidad de transferencia con la asistencia de varios fonones o multifonónica,  $W_{MF}$ , sigue una dependencia exponencial con el intervalo de energía  $\Delta E$ ,

$$W_{MF}(\Delta E) = W_{MF}(0) \cdot \exp(-\beta\Delta E)$$

Ecuación 2.18: Probabilidad de transferencia multifonónica.

En esta ecuación,  $W_{MF}(0)$  es la probabilidad de transferencia según la Ecuación 2.15 y  $\beta$  es un parámetro relacionado con el acoplamiento electrón-fonón y con la naturaleza del fonón implicado. Este parámetro se puede obtener fácilmente, ya que está directamente relacionado con el exponente,  $\alpha$ , de la “ley del gap”, dada en el capítulo anterior por la Ecuación 1.7 según  $\beta = \alpha - \gamma$ , donde  $\gamma$  es (Miyakawa y col., 1970)

$$\gamma = \frac{1}{\hbar\omega} \ln \left( 1 + \frac{G_A}{G_D} \right)$$

Ecuación 2.19

que resulta fácil de calcular si tenemos en cuenta que, como ya quedó dicho, para el caso de iones trivalentes de tierras raras en una misma matriz, a menudo se cumple que  $G_A \cong G_D$ .

### ***III. Estudio macroscópico de la transferencia de energía.***

Hasta aquí se han considerado en todo momento procesos que tienen lugar entre un único par de iones dador-aceptor con una distancia  $R_{DA}$  bien determinada. Sin embargo, en un medio cristalino los iones lantánidos se encontrarán distribuidos aleatoriamente por los sitios de red que puedan ocupar, por lo que deberá considerarse que no existe una única distancia  $R_{DA}$ , sino multitud de ellas. En consecuencia, para estudiar los efectos de los fenómenos de transferencia de energía en la luminiscencia global del material será necesario llevar a cabo un estudio estadístico de la probabilidad de cada proceso en función de las distancias entre iones. Además, será necesario considerar que existiendo más de un ión, es posible que tengan lugar varios procesos simultáneos.

Tal y como se ha explicado hasta ahora, para que un proceso de transferencia de energía sea eficiente, es determinante que la integral de solapamiento tome un valor alto. Por ello, la transferencia entre iones vecinos de la misma especie será siempre un efecto a tener en cuenta, ya que la emisión y la absorción asociadas a una misma transición siempre solaparán parcialmente, dando lugar a un proceso resonante como el de la Figura 2.4 (izquierda), generalmente conocido como migración de energía.

Supongamos ahora que tenemos en una matriz iones de dos especies atómicas distintas,  $A$  y  $B$ , tales que  $A$  puede transferir energía a  $B$ . En este caso un ión

excitado,  $A^*$ , puede relajarse cediendo energía a un ión vecino  $B$ , pero también será posible que la energía se transfiera a otro ión vecino,  $A$ , en su estado fundamental. Es fácil ver que en este sistema habrá dos procesos de transferencia competitivos:  $A^* + B \rightarrow A + B^*$  y  $A^* + A \rightarrow A + A^*$ .

Además, se debe tener en cuenta que es posible que un ión excitado,  $A^*$ , transfiera su energía a otro ión vecino,  $A$ , y que este a su vez, la transfiera a un tercero (Figura 2.5, izquierda). Esta cadena de transferencias, conocida como migración de energía, podrá continuar hasta que uno de los iones se relaje, o bien de forma espontánea (radiativa o no radiativa), o bien transfiriendo su energía a un ión  $B$ . Por supuesto, todos estos procesos pueden tener lugar también en casos en los que hay una única especie iónica presente en el material pero, por claridad, es preferible seguir considerando la existencia de dos especies distintas.

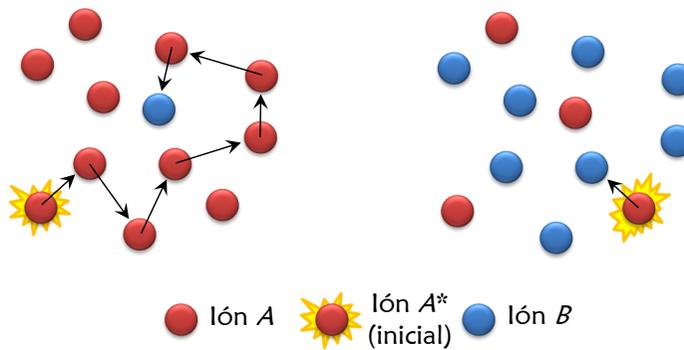


Figura 2.5: Representación esquemática de dos situaciones con dos especies atómicas  $A$  y  $B$ , en una de las cuales la concentración de  $A \gg B$  (izquierda) y otra con  $A < B$  (derecha).

La probabilidad de que cada uno de los dos mecanismos de transferencia tenga lugar dependerá únicamente del microparámetro de transferencia y de la distancia entre los iones implicados, es decir, de su concentración, como se muestra esquemáticamente en la Figura 2.5, pero será independiente de cuál sea la probabilidad de que tenga lugar el otro proceso, al menos desde el punto de vista microscópico. Por lo tanto, la migración de energía no supone ninguna modificación a lo expuesto hasta aquí.

En cambio, la competencia entre ambos procesos dará lugar a modificaciones importantes en magnitudes macroscópicas tales como la evolución temporal de la intensidad de emisión de los iones dadores,  $I(t)$ .

Las magnitudes experimentales macroscópicas son el resultado de la interacción simultánea de un gran número de iones distribuidos por la matriz. Por ello, para estudiarlas es preciso considerar todas las posibles distancias entre dador y aceptor, al menos desde un punto de vista estadístico.

En consecuencia, tan sólo es posible obtener expresiones analíticas sencillas para ciertos casos límite. Si llamamos  $W_{DA}$  a la probabilidad de que tenga lugar la transferencia del ión  $A^*$  al  $B$  (proceso dador-aceptor) y  $W_{DD}$  a la probabilidad de transferencia del ión  $A^*$  al  $A$  (proceso dador-dador o de migración de energía), entonces estos casos se pueden reducir a los siguientes cuatro:

- Régimen de transferencia directa ( $W_{DD}/W_{DA} \approx 0$ ) si el proceso de migración de energía es despreciable frente a la transferencia dador-aceptor.
- Régimen de transferencia limitada por difusión ( $0 < W_{DD}/W_{DA} \ll 1$ ) si aun habiendo migración de energía la transferencia dador-aceptor resulta ser más probable debido, posiblemente, a un alto grado de solapamiento entre las bandas de absorción y emisión asociadas a este proceso.
- Régimen de difusión rápida o “*hopping*” ( $W_{DD}/W_{DA} \geq 1$ ) si la probabilidad de que tenga lugar un proceso u otro es comparable.
- Régimen de difusión ultrarrápida ( $W_{DD}/W_{DA} \gg 1$ ) si el proceso dador-aceptor es poco probable en comparación con el dador-dador.

Para estos cuatro casos particulares, se pueden desarrollar expresiones que describan  $I(t)$ , tal y como se verá a continuación.

### **Régimen de transferencia directa ( $W_{DD} \sim 0$ ).**

Suponiendo una distribución aleatoria de iones aceptores alrededor de un ión dador, es decir, suponiendo despreciable la posibilidad de que tenga lugar un proceso de migración (Figura 2.5, derecha), Inokuti e Hirayama (Inokuti y col., 1965) desarrollaron una fórmula para describir  $I(t)$  para el caso dipolo-dipolo y que fue posteriormente extendida al caso de interacción multipolar por Watts (Watts, 1975), dando lugar a la expresión:

$$I(t) = I(0) \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_0} - \frac{4\pi}{3} \Gamma \left( 1 - \frac{3}{S} \right) N_A R_0^3 \left( \frac{t}{\tau_0} \right)^{3/S} \right\}$$

Ecuación 2.20: Ecuación de Inokuti-Hirayama.

donde  $N_A$  es la concentración de aceptores;  $\Gamma$  es la función gamma;  $\tau_0$  es la vida media intrínseca del ión dador;  $S$  vuelve a representar al parámetro multipolar de la interacción ( $S = 6, 8, 10, \dots$ ) y  $R_0$  a la distancia crítica.

Como se puede observar en la Ecuación 2.20, el decaimiento temporal asociado a este caso no será una exponencial simple, como lo sería en ausencia de todo mecanismo de transferencia de energía. Esta es una característica particular de este tipo de procesos en los que no existe migración entre iones dadores, y permite diferenciarlos fácilmente de cualquier otra situación posible.

Se debe tener en cuenta a la hora de aplicar el modelo de Inokuti-Hirayama que el hecho de suponer una distribución aleatoria de aceptores admite la posibilidad de que estos se encuentren a distancias muy pequeñas del ión dador. Puesto que no todas las distancias entre iones son posibles dentro de una red cristalina, dicha suposición implica una sobreestimación del valor de  $I(t)$  a tiempos muy cortos.

### **Régimen de transferencia limitada por difusión ( $0 < W_{DD}/W_{DA} \ll 1$ ).**

Cuando el proceso de migración ( $A^* \rightarrow A$ ) y la transferencia de energía ( $A^* \rightarrow B$ ) se dan a la vez y ninguno de los dos fenómenos es despreciable, existen dos formas posibles de abordar el problema. Cada una de ellas ofrece una solución distinta, ambas válidas en ciertas condiciones, pero no equivalentes entre sí, por lo que no pueden ser aplicadas a los mismos casos. Por este motivo, se diferencian los regímenes de transferencia limitada por difusión y difusión rápida o “*hopping*”, aunque en general la frontera entre uno y otro no está definida con exactitud.

Para el régimen de transferencia limitada por difusión, la solución surge de tratar la migración de energía entre iones dadores como si fuera un proceso de difusión. Este camino fue abordado por primera vez por Yokota y Tanimoto (Yokota y col., 1967) y la expresión obtenida fue después generalizada para los distintos ordenes de la interacción por Martín y col. (Martin y col., 1999).

La solución final obtenida para el decaimiento temporal de la emisión a partir de este supuesto es:

$$I(t) = I(0) \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_0} - \frac{4\pi}{3} N_A \Gamma \left( 1 - \frac{3}{S} \right) (C_{DA} t)^{3/S} \left( \frac{1 + a_1 X + a_2 X^2}{1 + b_1 X} \right)^{\frac{S-3}{S-2}} \right\}$$

Ecuación 2.21: Ecuación generalizada de Yokota-Tanimoto.

donde las constantes  $a_i$  y  $b_i$  son coeficientes de Padé,  $N_A$  la concentración de iones aceptores y  $X = DC_{DA}^{-2/S} t^{(1-\frac{2}{S})}$ , siendo  $D$  el coeficiente de difusión dado por la relación:

$$D^{(S)} = \frac{1}{2S - 10} \left( \frac{4\pi N_D}{3} \right)^{S-2/3} C_{DD}^{(S)}$$

Ecuación 2.22: Definición del coeficiente de difusión para los distintos órdenes multipolares.

donde  $N_D$  es la concentración de iones dadores. Los valores numéricos de cada coeficiente para cada orden multipolar y el respectivo coeficiente de difusión de acuerdo con la Ecuación 2.22 están recogidos en la Tabla 2.1.

Orden	$a_1$	$a_2$	$b_1$	$D$
Dipolo-dipolo (dd)	10,866	15,500	8,743	$D = 3.376 C_{DD}^{dd} N_D^{4/3}$
Dipolo-cuadrupolo (dq)	17,072	35,860	13,882	$D = 2.924 C_{DD}^{dq} N_D^2$
Cuadrupolo-cuadrupolo (qq)	24,524	67,909	20,290	$D = 4.559 C_{DD}^{qq} N_D^{8/3}$

Tabla 2.1. Parámetros de la ecuación generalizada de Yokota-Tanimoto (Ecuación 2.21).

De la Ecuación 2.21 se puede deducir que en este régimen el decaimiento de la luminiscencia tendrá forma exponencial a tiempos largos, siendo la constante de tiempo menor que  $\tau_0$ . Sin embargo, a tiempos cortos  $I(t)$  no tendrá forma exponencial.

Weber (Weber, 1971) mostró que esta exponencial simple que aparece a tiempos largos ( $X \rightarrow \infty$  en la Ecuación 2.21) puede escribirse, para bajas concentraciones de aceptores, como,

$$I(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - \frac{t}{\tau_D}\right)$$

Ecuación 2.23: Decaimiento a tiempos largos.

donde  $\tau_D$  es la constante de tiempo asociada a la difusión, que queda definida como:

$$\tau_D^{-1} = \Lambda C_{DD}^\alpha C_{DA}^\beta N_D^\gamma N_A$$

Ecuación 2.24: Dependencia de  $\tau_D$  con la concentración en el caso dipolo-dipolo.

con

$$\Lambda = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1+\gamma} \Gamma\left(1 - \frac{3}{S}\right) \left(\frac{1}{2S - 10}\right)^\alpha \left(\frac{a_2}{b_1}\right)^\alpha$$

Ecuación 2.25: Definición del parámetro  $\Lambda$ .

y

$$\alpha = \frac{S - 3}{S - 2}; \beta = \frac{1}{S - 2}; \gamma = \frac{S - 3}{3}$$

Ecuación 2.26: Definición de los exponentes  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

donde  $N_A$  es la concentración de iones aceptores y  $N_D$  la de dadores. Así, para el caso dipolo-dipolo la constante de tiempo  $\tau_D$  resulta ser linealmente proporcional tanto a la concentración de dadores como de aceptores.

### Régimen de difusión rápida o “hopping” ( $W_{DD}/W_{DA} \geq 1$ ).

La segunda forma de abordar el problema surge de considerar la migración entre iones dadores de forma estadística como si se tratase de un problema de camino aleatorio. Fue Burshtein (Burshtein, 1972) quien realizó estos cálculos por primera vez, obteniendo así la expresión:

$$I(t) = \bar{P}(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_h}\right) + \frac{1}{\tau_h} \int_0^t I(t - t') \bar{P}(t') \exp\left(-\frac{t'}{\tau_h}\right) dt'$$

Ecuación 2.27: Evolución temporal en el régimen de difusión rápida.

donde  $\bar{P}(t)$  es la función de decaimiento de los dadores en ausencia de migración, motivo por el cual puede ser calculada a partir de la ecuación de Inokuti-Hirayama (Ecuación 2.20).  $\tau_h$  es el tiempo de difusión o tiempo medio que la excitación se mantiene en un ión dador antes de saltar al siguiente, y será siempre menor que  $\tau_0$ . Esta constante de tiempo asociada al régimen de difusión rápida se puede definir para el orden dipolo-dipolo (Watts, 1975; Cases, 1989; Henderson y col., 1989):

$$\frac{1}{\tau_h} \cong \left(\frac{2\pi}{3}\right)^3 N_D^2 C_{DD}^{(6)}$$

Ecuación 2.28: Constante de tiempo de la difusión para el orden dipolo-dipolo.

Utilizando métodos numéricos se puede ver que la Ecuación 2.27, al igual que la Ecuación 2.21, describe un decaimiento temporal que a tiempos largos tiende a tomar la forma de una exponencial simple (Gandrud y col., 1968; Cases, 1989).

El rango de valores de  $C_{DD}$  y  $C_{DA}$  para los cuales esta descripción se ajusta más a los resultados que la que aporta el modelo de Yokota y Tanimoto fue definido por Huber (Huber, 1979). De acuerdo con sus resultados, se puede decir que el modelo de difusión rápida es el más adecuado si se cumple que

$$N_D^{(1-S_{DD}/S_{DA})} \left(\frac{C_{DA}}{C_{DD}}\right)^{3/S_{DA}} \leq 1$$

Ecuación 2.29: Criterio de validez del modelo de difusión.

donde  $S_{DD}$  y  $S_{DA}$  son los órdenes multipolares de interacción de la transferencia dador-dador y dador-aceptor, respectivamente, y  $N_D$  es la concentración de dadores. Por otra parte, debe considerarse el modelo de transferencia limitada por difusión si se cumple que (Huber, 1979):

$$N_D^{(1-S_{DD}/S_{DA})} \left(\frac{C_{DA}}{C_{DD}}\right)^{3/S_{DA}} \gg 1$$

Ecuación 2.30: Criterio de validez del modelo de transferencia limitada por difusión.

### Régimen de difusión ultrarrápida ( $W_{DD}/W_{DA} \gg 1$ ).

Finalmente, en el caso en que la concentración de iones dadores sea mucho más alta que la de aceptores, el proceso de migración será mucho más probable que la transferencia de energía dador-aceptor. En esta situación, conocida como régimen de difusión ultrarrápida,  $I(t)$  vuelve a tomar la forma de una exponencial simple en todo el rango de tiempos, como ocurre en ausencia de procesos de transferencia. Sin embargo, la vida media asociada a este decaimiento exponencial será mucho más corta, un efecto asociado a que, como se ha dicho, el tiempo de difusión ( $\tau_R$ ) es mucho más breve que la vida media intrínseca ( $\tau_0$ ) (Henderson y col., 1989).

Siendo tan rápido el proceso de migración, tan sólo cuando un ión aceptor esté en una posición muy cercana a un ión dador podrá tener lugar el proceso de transferencia entre ellos, poniendo fin a la difusión (Henderson y col., 1989). De hecho, se encuentra experimentalmente que el decaimiento exponencial asociado a este régimen depende linealmente de la concentración de iones aceptores. En cambio, la difusión alcanza una saturación aparente que hace que el valor de vida media sea independiente de la concentración de dadores. Esta exponencial puede definirse según la Ecuación 2.23 al igual que ocurría en el régimen de transferencia limitada por difusión, solo que en este caso, la constante de tiempo,  $\tau_R$ , vendrá definida por

$$\tau_R^{-1} = UN_A$$

Ecuación 2.31: Definición del tiempo de difusión en el régimen de difusión rápida.

donde  $U$  es una constante que depende del tipo de interacción entre dador y aceptor (Watts y col., 1972).

### Resumen.

En la Figura 2.6 se muestra a modo de resumen la evolución de la intensidad de emisión del ión dador,  $I(t)$ , para los distintos casos discutidos. La línea negra corresponde al decaimiento de un ión que se relaja de forma radiativa con una vida media,  $\tau_0$ , de 1 ms sin que tenga lugar ningún fenómeno de transferencia.

Conservando este valor de  $\tau_0$  pero añadiendo transferencia de energía dador-aceptor se obtiene, según la ecuación de Inokuti-Hirayama para el caso dipolo-dipolo (Ecuación 2.20 con  $S = 6$ ), la curva azul de la figura. El cálculo se ha

llevado a cabo con un valor de  $C_{DA} = 2 \times 10^{-38} \text{ cm}^6/\text{s}$  y una concentración de aceptores  $N_A = 1 \times 10^{20} \text{ iones/cm}^3$ . Como se puede observar, este decaimiento no tiene forma de exponencial simple en el rango de tiempos considerado y sería necesario irse a tiempos aún mayores para encontrar un comportamiento próximo a la exponencial.

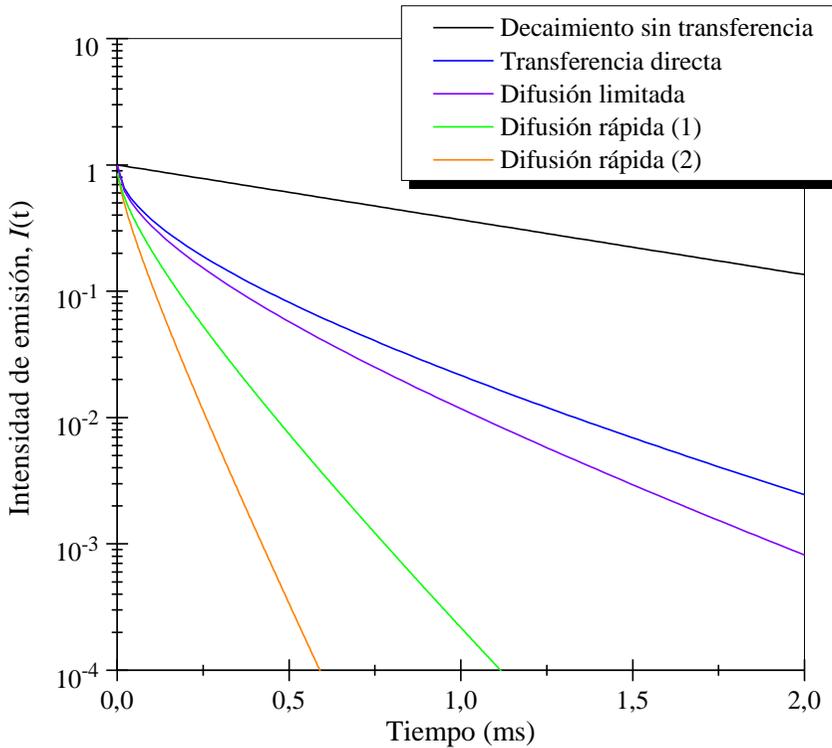


Figura 2.6: Evolución de la intensidad de emisión del ión dador en cada uno de los distintos regímenes: ausencia de transferencia (línea negra), transferencia directa (línea azul), limitada por difusión (línea violeta) y dos difusiones rápidas con distinto  $C_{DD}$  (líneas verde y naranja).

Si aumentamos un poco la concentración de iones dadores pero dejamos constante la de aceptores, de modo que la migración de energía empiece a tener un efecto visible, entramos en el régimen de transferencia limitada por difusión. Aplicando la ecuación de Yokota-Tanimoto (Ecuación 2.21 con  $S = 6$ ) se obtiene el decaimiento correspondiente a este caso (curva violeta). Para el cálculo se ha utilizado una concentración de dadores  $N_D = 0,5 \times 10^{20} \text{ iones/cm}^3$  y un valor del microparámetro de transferencia  $C_{DD} = 1 \times 10^{-38} \text{ cm}^6/\text{s}$ , con lo que  $C_{DA}/C_{DD} = 2$ . Como se puede observar, a tiempos cortos la curva obtenida para el régimen de transferencia directa y la correspondiente al régimen limitado por difusión están

muy próximas entre sí, pues el microparámetro de transferencia  $C_{DA}$  que gobierna en ese rango de tiempos permanece constante. En cambio, a tiempos mayores las curvas evolucionan separándose cada vez más a medida que la asociada al régimen limitado por difusión (violeta) se aproxima más rápidamente a la forma de una exponencial simple.

Haciendo ahora el proceso de migración más probable, por ejemplo, con un  $C_{DD} = 3 \times 10^{-38} \text{ cm}^6/\text{s}$ , entraremos en el régimen de difusión rápida en el que el mejor ajuste lo da el modelo de “hopping” (Ecuación 2.27). El decaimiento obtenido en este caso (curva verde) es, como puede verse, más rápido que el anterior y adopta a tiempos menores la forma de una exponencial simple. De hecho cuanto mayor es la probabilidad de que tenga lugar la migración, el rango en que el decaimiento puede ser considerado exponencial llega antes, y además el tiempo de vida es más corto. A modo de ejemplo se ha añadido a la Figura 2.6 un segundo proceso de difusión rápida (curva naranja) con  $C_{DD} = 30 \times 10^{-38} \text{ cm}^6/\text{s}$ . Como se puede ver, ésta última curva ya está próxima al caso límite de difusión ultrarrápida en que los iones dadores vuelven a presentar un decaimiento mono-exponencial.

#### ***IV. Fenómenos de “up-conversion” generados mediante procesos secuenciales de transferencia de energía.***

Los procesos más sencillos de transferencia de energía suelen involucrar transiciones de los iones aceptores que parten desde el estado fundamental y pueblan un estado excitado. Sin embargo, aunque dada la alta densidad de población del nivel fundamental estos procesos suelen estar entre los más probables, no debe desestimarse la posibilidad de que, como se mostró en la Figura 2.1C, el ión aceptor haya sido previamente excitado y, por lo tanto, pueda tener lugar una transición que parta desde un nivel distinto al fundamental (Auzel, 1966b; 2005). Es precisamente este tipo de procesos el que puede dar lugar a emisiones de “up-conversion” a través de mecanismos de transferencia de energía.

Existen varios mecanismos distintos que podrían ser responsables de la densidad de población en el nivel intermedio inicial del ión aceptor, como una excitación directa o la relajación del ión desde un nivel de mayor energía. En algunos casos, es también posible que sea un mecanismo de transferencia de energía anterior el que excite al ión aceptor, con lo cual la emisión de “up-conversion” se generaría gracias a la participación de dos mecanismos de

transferencia, de la forma que se muestra esquemáticamente en la Figura 2.7. Del mismo modo, en ocasiones es posible que tengan lugar un mayor número de procesos consecutivos de transferencia de energía, como ocurre en los casos en que se llegan a tener emisiones de “up-conversion” azules o ultravioletas a partir de excitación infrarroja (Geusic y col., 1971; Wang y col., 2008).

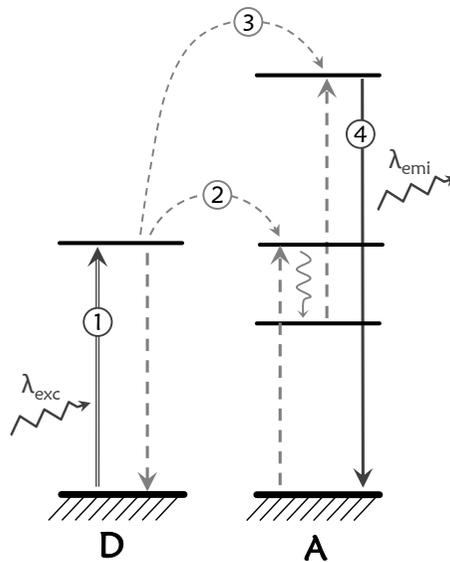


Figura 2.7. Procesos secuenciales de transferencia de energía que dan lugar a emisiones de “up-conversion”.

Cuando se da una situación como ésta, el estudio macroscópico de los distintos niveles involucrados puede llegar a complicarse mucho, pues un mismo nivel podría participar en varios procesos distintos de transferencia de energía. En estos casos, ninguno de los modelos expuestos hasta aquí podrá ofrecer resultados satisfactorios para estudiar la evolución temporal del sistema completo y será necesario hacer uso de un nuevo formalismo conocido como “formalismo de ecuaciones dinámicas de población”.

### Formalismo de ecuaciones dinámicas de población.

Un modo de evaluar el efecto de la transferencia en las magnitudes macroscópicas es el uso del formalismo de ecuaciones dinámicas, especialmente útil, como se ha dicho, cuando tienen lugar múltiples procesos simultáneos de transferencia de energía. Además, este formalismo presenta la ventaja adicional de que puede ser aplicado a un gran número de situaciones muy distintas entre sí. Aún

así, no es válido siempre, pues sólo en los casos en que el decaimiento temporal tenga forma de exponencial simple, las ecuaciones dinámicas darán buenos resultados. Esto implica que en los regímenes transferencia limitada por difusión y difusión rápida aportarán información sobre el decaimiento a tiempos largos, pero no sobre la primera parte de la curva. Por otra parte, en el régimen de transferencia directa, en el cual, como ya se ha comentado, el decaimiento no tiene forma de exponencial simple en ningún rango de tiempos, sólo en algunos casos particulares el uso de este formalismo resulta adecuado (Grant, 1971).

Aplicar éste método es relativamente sencillo. Tan sólo es necesario plantear las ecuaciones que describen la evolución de la población de cada nivel implicado,  $dN/dt$ , considerando todos los caminos posibles de excitación y relajación del mismo, incluyendo los procesos de transferencia de energía. Para ello, será necesario tener en cuenta las distintas probabilidades de transición, el flujo de bombeo de la excitación y los coeficientes macroscópicos de transferencia de energía, que se definirán más adelante.

A modo de ejemplo, se van a plantear las ecuaciones dinámicas correspondientes a un sistema sencillo como el de la Figura 2.8, que será estudiado más adelante. Como se puede observar, se trata de un proceso de relajación cruzada ( $|3\rangle \rightarrow |2\rangle$ ;  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ ).

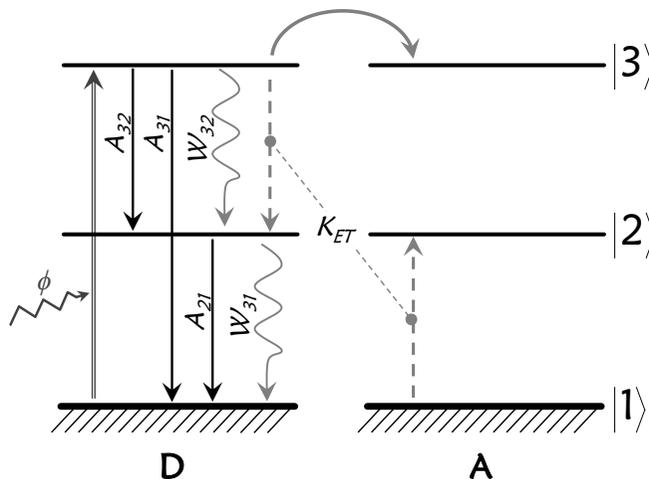


Figura 2.8: Esquema de un proceso de relajación cruzada

Si llamamos  $\phi$  al flujo de fotones de excitación que llegan a la muestra por unidad de área y de tiempo, entonces, la densidad de iones excitados en el estado  $|3\rangle$  por unidad de tiempo se puede expresar como  $\sigma_{abs}\phi N_1$ .

Cada uno de los iones que mediante este proceso ha llegado al estado  $|3\rangle$  puede ahora relajarse de diversas formas: por las vías radiativa o no-radiativa, poblando uno de los estados de menor energía, o participando como ión dador en el proceso de relajación cruzada.

La probabilidad de que tenga lugar un proceso de relajación a un nivel de menor energía de forma radiativa viene dado por la probabilidad de emisión espontánea  $A_{ij}$ , siendo  $i$  el estado inicial y  $j$  el final. Por otra parte,  $W_{ij}^{NR}$  representa la probabilidad de que tenga lugar la transición por la vía no-radiativa. Además, habrá que considerar en las ecuaciones dinámicas los coeficientes macroscópicos de transferencia,  $K_{ET}$ , que se suelen definir como (Dexter, 1953):

$$K_{ET} = \frac{1}{N_A} \sum_S \frac{C_{DA}^{(S)}}{R_{DA}^{(S)}}$$

Ecuación 2.32: Relación del macroparámetro de transferencia con los microparámetros asociados al mismo proceso.

A la vista de la Ecuación 2.32, resulta claro que los coeficientes macroscópicos se relacionan con la distancia promedio dador-aceptor,  $R_{DA}$ ; con la concentración de aceptores,  $N_A$  y los coeficientes microscópicos del mismo proceso de transferencia,  $C_{DA}$ .

Teniendo en cuenta todos los parámetros mencionados, las ecuaciones dinámicas que describen la evolución de las poblaciones del sistema de la Figura 2.8, serán:

$$\frac{dN_3}{dt} = \sigma_{abs} \phi N_1 - (A_{31} + A_{32} + W_{32}^{NR})N_3 - K_{ET}N_3N_1$$

$$\frac{dN_2}{dt} = A_{32}N_3 - (A_{21} + W_{21}^{NR})N_2 + 2K_{ET}N_3N_1$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -\sigma_{abs} \phi N_1 + A_{31}N_3 + A_{21}N_2 - K_{ET}N_3N_1$$

Ecuaciones 2.33: Ecuaciones dinámicas para el proceso de relajación cruzada de la Figura 2.8.

En el caso en que la cantidad de iones excitados sea despreciable frente a los que se encuentran en su estado fundamental, es decir, si se están utilizando bajas densidades de potencia de excitación, se puede suponer que la población de los estados fundamentales implicados es constante y aproximadamente igual a la concentración de iones. En esta aproximación, resolver las ecuaciones dinámicas es sencillo y su solución nos dará, si suponemos excitación continua, la distribución de poblaciones en el estado estacionario. En cambio, si suponemos un pulso de excitación, nos permitirá obtener los decaimientos de las poblaciones asociadas a los distintos niveles considerados, es decir,  $I(t)$ .

Como se puede observar, en las Ecuaciones 2.33 no aparece ningún término relacionado con la migración de energía, sino que se trata exclusivamente de las ecuaciones propias de un proceso de relajación cruzada. Sin embargo, como se ha visto anteriormente, los procesos de migración de energía sí modifican la forma en que decae la excitación de un nivel y por tanto deben ser tenidos en cuenta de algún otro modo.

Considerar el efecto de la migración podría suponer un problema si intentamos añadirlo como un sumando más en las Ecuaciones 2.33, ya que siendo la migración un proceso que simultáneamente despuebla y vuelve a poblar niveles energéticos idénticos, el sumando se anularía inmediatamente con otro igual a él pero de signo contrario. La solución a esta situación se basa en redefinir los parámetros macroscópicos de transferencia para incluir en ellos el efecto de la migración, con lo cual la Ecuación 2.32 dejaría de ser válida (DiBartolo, 1983; Wyss y col., 1997; Sousa y col., 2002). Estas modificaciones dan como resultado las expresiones que se presentan en la Tabla 2.2 para cada uno de los órdenes de la interacción.

Con esta definición alternativa, el valor de  $K_{ET}$  vendrá dado por la suma de las contribuciones asociadas a cada orden multipolar y al utilizarla se deberá tener en cuenta si nos encontramos dentro del régimen limitado por difusión o de difusión rápida, ya que la expresión que los define es distinta en cada caso.

	<b>Régimen limitado por difusión</b>	<b>Régimen de difusión rápida</b>
$K_{ET}^{(dd)}$	$28(C_{DA}^{dd})^{1/4}(C_{DD}^{dd})^{3/4}N_D$	$13(C_{DA}^{dd})^{1/2}(C_{DD}^{dd})^{1/2}N_D$
$K_{ET}^{(dq)}$	$31(C_{DA}^{dq})^{1/6}(C_{DD}^{dq})^{5/6}N_D^{5/3}$	$21(C_{DA}^{dq})^{3/8}(C_{DD}^{dq})^{5/8}N_D^{5/3}$
$K_{ET}^{(qq)}$	$57(C_{DA}^{qq})^{1/8}(C_{DD}^{qq})^{7/8}N_D^{7/3}$	$42(C_{DA}^{qq})^{3/10}(C_{DD}^{qq})^{7/10}N_D^{7/3}$

Tabla 2.2: Definición de los coeficientes macroscópicos de transferencia para los casos en que se desea tener en cuenta los procesos de migración de energía.

### **Dependencia de la intensidad de emisión con la potencia de excitación.**

Cuando se tiene un sistema en el que se generan emisiones de “up-conversion” mediante procesos secuenciales de transferencia de energía, suele ser interesante determinar la relación existente entre la intensidad de emisión y la potencia de excitación. Esto se debe a que esta dependencia está asociada al número de fotones necesarios para poblar cada nivel.

El uso del formalismo de ecuaciones dinámicas puede permitirnos profundizar en la relación existente entre ambas magnitudes, como vamos a ver a continuación.

Supongamos un sistema como el de la Figura 2.9, en el cual los niveles superiores se pueblan a través de distintos procesos de transferencia de energía simultáneos. Las ecuaciones dinámicas que describirán la evolución de las densidades de población en este caso, se pueden escribir como:

$$\frac{dN_2}{dt} = \sigma\phi N_1 - (A_{21} + W_{21}^{NR})N_2 + A_{32}N_3 + A_{42}N_4 - 2K_{ET(1)}N_2^2 - K_{ET(2)}N_2N_3$$

$$\frac{dN_3}{dt} = -(A_{32} + A_{31} + W_{32}^{NR})N_3 - K_{ET(2)}N_2N_3 + K_{ET(1)}N_2^2 + A_{43}N_4$$

$$\frac{dN_4}{dt} = K_{ET(2)}N_2N_3 - (A_{43} + A_{42} + A_{41} + W_{43}^{NR})N_4$$

Ecuaciones 2.34: Ecuaciones dinámicas asociadas al sistema mostrado en la Figura 2.9.

En estas ecuaciones, la notación es la misma que la utilizada anteriormente, es decir, los parámetros  $A_{ij}$  se refieren a las probabilidades de relajación espontánea de cada nivel,  $i$ , a otro inferior,  $j$ , y los  $K_{ET(i)}$  son los parámetros macroscópicos de transferencia de energía, según la asignación indicada en la Figura 2.9.

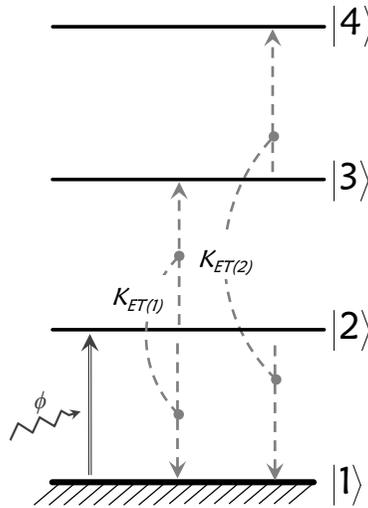


Figura 2.9: Sistema de cuatro niveles en el cual los niveles superiores se pueblan mediante procesos de transferencia de energía.

Para obtener información sobre la dependencia en potencia en este sistema, será preciso hallar la solución de estas ecuaciones en el estado estacionario, es decir, en la situación en la que todos los niveles han alcanzado una población estable y ésta no varía con el tiempo ( $dN_i/dt = 0$ ).

A fin de simplificar el análisis, se van a considerar tres aproximaciones (Pollnau y col., 2000):

- Si la densidad de potencia de excitación es baja, el número de iones en el estado fundamental será mucho mayor que el número de iones en cualquier otro estado y por lo tanto,  $N_1$  se puede suponer igual a la concentración total de iones,  $N_T$ .
- Si consideramos que la población de un nivel,  $i$ , es siempre menor que la de otro de menos energía,  $j$ , se puede suponer que la relajación asociada a la probabilidad  $A_{ij}N_i$ , será despreciable como mecanismo de población del nivel  $j$ , frente al resto de mecanismos que, según la Figura 2.9 lo pueblan (excitación directa o transferencia de energía desde un nivel inferior).
- La tasa de relajación de un nivel debida a procesos de transferencia de energía suele ser muy pequeña frente a la relajación espontánea del mismo nivel, por lo que este término podría ser también despreciado.

Considerando estas aproximaciones, se pueden reescribir las Ecuaciones 2.34 para el estado estacionario como:

$$N_2 = \frac{\sigma\phi N_T}{A_{2m}}$$

$$N_3 = \frac{K_{ET(1)}N_2^2}{A_{3m}} = \frac{K_{ET(1)}}{A_{3m}} \left[ \frac{\sigma\phi N_T}{A_{21}} \right]^2$$

$$N_4 = \frac{K_{ET(2)}N_2N_3}{A_{4m}} = \frac{K_{ET(2)}K_{ET(1)}}{A_{4m}A_{3m}} \left[ \frac{\sigma\phi N_T}{A_{21}} \right]^3$$

Ecuaciones 2.35 Densidad de población de los niveles del sistema de la Figura 2.9 en el estado estacionario.

donde se ha llamado  $A_{im}$  al conjunto de las probabilidades de relajación radiativas y no-radiativas de cada nivel  $i$ .

La potencia de excitación,  $P$ , es proporcional al flujo de fotones que llegan a cada ión por unidad de área, es decir,  $\phi \propto P$ . En consecuencia, se puede ver en las Ecuaciones 2.35 que la densidad de población del primer estado excitado,  $|2\rangle$ , y por tanto la intensidad de las emisiones procedentes de él, dependen de forma lineal de la potencia de excitación.

En cambio, la intensidad de emisión del estado  $|3\rangle$ , que se puebla con la intervención de dos fotones de excitación, sigue una dependencia cuadrática con la potencia de excitación. De igual modo, la intensidad de emisión del nivel  $|4\rangle$ , que precisa de tres fotones de excitación para poblarse (dos para llegar al estado  $|3\rangle$  y otro para que tenga lugar el último proceso de transferencia), presenta una dependencia cúbica con la potencia de excitación.

Estos resultados se pueden extender a sistemas con más niveles o casos en los que los procesos de generación de emisiones de “up-conversion” sea más complejo que el que se ha considerado aquí. Por ello, se puede decir que la dependencia entre la intensidad de las emisiones procedentes de un nivel,  $I$ , y la potencia de excitación siguen una dependencia  $I \propto P^n$ , donde  $n$  es el número de fotones implicados en el proceso de “up-conversion” (Pollnau y col., 2000).

Por supuesto, esto será así en el gran número de casos en los que se cumplen las tres aproximaciones realizadas. Sin embargo, si alguna de estas tres aproximaciones no fuese válida, podrían aparecer dependencias distintas a las descritas. Aunque estos casos son más complicados de tratar, pueden ser también estudiados mediante el formalismo de ecuaciones dinámicas. Desarrollos de este tipo se pueden encontrar en un gran número de libros y artículos para varios casos particulares (Fernández, 1989; Joubert y col., 1993; Pollnau y col., 2000; Risk y col., 2003).

## 2.3 Absorción de estado excitado

Hasta ahora se ha considerado que todos los procesos de absorción parten del estado fundamental. Sin embargo, es posible que un ión en un estado excitado absorba un fotón, obteniendo así energía para elevar un electrón desde ese estado a otro superior y generando, por tanto, una emisión de “up-conversion” (Auzel, 2005).

El hecho de que el ión se encuentre inicialmente en un estado excitado implica que antes de la absorción del fotón debió tener lugar otro proceso que pobló este estado. Existen varios mecanismos que tienen este efecto, aunque sin duda el proceso más sencillo, y generalmente el más eficiente, es aquél en el que el ión se excita mediante la absorción directa de otro fotón (Guy y col., 1993). En este caso, la absorción de estado excitado tendría lugar mediante la absorción secuencial de dos fotones de excitación, como se muestra en la Figura 2.10.

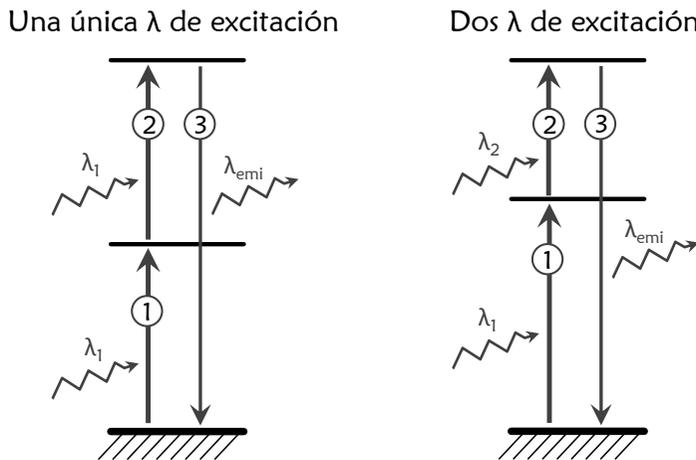


Figura 2.10: Procesos de absorción de estado excitado.

En algunas ocasiones, se puede lograr que ambas absorciones implicadas tengan lugar con una misma longitud de onda de excitación, ya sea con o sin asistencia de fonones (Figura 2.10, izquierda). Sin embargo, lo más habitual es que para que este proceso sea eficiente, se deba excitar al ión simultáneamente con dos longitudes de onda diferentes, una por cada transición implicada en el proceso (Figura 2.10, derecha).

En cualquiera de estos dos casos, el mecanismo de generación de “up-conversion” mediante absorción de estado excitado implica a un único ión. Por lo tanto, su eficiencia será independiente de la concentración de dopantes. Aunque, por supuesto, debe tenerse en cuenta esto no será así si la excitación previa del ión tiene lugar mediante transferencia de energía, ya que entonces sería necesaria la intervención de un segundo ión (Joubert, 1999).

A diferencia de lo que ocurría en los casos de transferencia de energía, cualquier proceso de absorción de estado excitado puede ser estudiado desde el punto de vista macroscópico haciendo uso del formalismo de ecuaciones dinámicas, pues los decaimientos temporales de todas las emisiones son siempre exponenciales simples. Para plantear las ecuaciones en este caso, hay que tener en cuenta que el término asociado al proceso de absorción de estado excitado debe ser proporcional a la población del nivel de partida, al flujo de fotones de excitación por unidad de área y tiempo, y a la sección eficaz de absorción de la transición.

El formalismo de ecuaciones dinámicas puede ser también ahora utilizado para estudiar la dependencia de la intensidad de emisión con la potencia de excitación. Para ello, las Ecuaciones 2.34 deben ser modificadas sustituyendo los términos asociados a los procesos de “up-conversion” mediante transferencia de energía por otros asociados a procesos de absorción de estado excitado. Haciendo esto, se puede ver que la intensidad de las emisiones de los distintos niveles, también ahora, dependerá de la potencia de excitación según  $P^n$ , donde  $n$  es el número de fotones necesarios para poblar cada nivel.

Igual que en el caso de transferencia de energía, esto será así siempre que las tres aproximaciones mencionadas en la sección anterior se cumplan. Si esto no ocurriera, la relación entre la intensidad de emisión y la potencia de excitación podría ser otra, pudiendo incluso diferenciarse de la que se obtendría en una situación idéntica en la cual las emisiones de “up-conversion” se generasen mediante transferencia de energía y no mediante absorción de estado excitado (Pollnau y col., 2000).

Cuando es posible desde el punto de vista energético que tengan lugar tanto un proceso de absorción de estado excitado como uno de transferencia de energía, puede resultar difícil evaluar cual de los dos procesos es más probable. Para lograrlo, conviene tener en cuenta las dos características generales que distinguen a uno del otro.

En primer lugar, se puede observar bajo excitación pulsada que la absorción de estado excitado tiene lugar exactamente al mismo tiempo que el pulso de excitación. Por el contrario, en transferencia de energía la excitación del ión aceptor es un proceso mucho más lento. Por lo tanto, la comparación de la evolución temporal en uno y otro caso diferenciará, a tiempos cortos, es decir, durante el tiempo de llenado del nivel, qué proceso está teniendo lugar (Auzel, 2005). Conviene mencionar que en ambos casos, a tiempos largos la vida media del ión aceptor se puede ver aparentemente alargada pudiendo llegar a alcanzar la del ión dador, siempre que éste último tenga un decaimiento más lento que el aceptor (Cantelar, 1999).

En segundo lugar se puede observar que el espectro de excitación del nivel aceptor en un proceso de transferencia de energía tendrá la misma forma de línea que la del nivel dador (debidamente pesada por el número de fotones involucrados en el proceso), pues se puebla exclusivamente a partir de este. En cambio, en el caso de absorción de estado excitado el espectro de excitación vendrá dado por la convolución de las dos formas de línea de absorción: la asociada a la transición mediante la cual se llega al primer estado excitado y la correspondiente a la propia absorción de estado excitado (Tanabe y col., 1993; Georgescu y col., 2003). Siendo así, es altamente probable que en el espectro de excitación del nivel aceptor aparezcan picos adicionales que no existen en el del nivel dador.

## 2.4 Avalancha fotónica

El fenómeno conocido como avalancha fotónica es un mecanismo compuesto por un proceso de transferencia de energía y otro de absorción de estado excitado. El modo específico en que estos dos mecanismos se unen suele dar lugar a una intensidad de “up-conversion” mayor que la que generaría cualquiera de ellos por separado, motivo por el cual este tipo de fenómenos merecen una mención aparte (Joubert y col., 1993; Risk y col., 2003).

En la Figura 2.11 se muestra el esquema del mecanismo más simple de avalancha fotónica entre dos iones idénticos. En él, la energía de excitación no es resonante con la transición del nivel fundamental al primer estado excitado  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ , pero aún así, ésta transición puede tener lugar, aunque sea mediante la asistencia de fonones. En cambio, como se puede ver en la figura, la energía de excitación sí es la adecuada para pasar de este nivel intermedio ( $|2\rangle$ ), a otro superior ( $|4\rangle$ ). De este modo, una vez que algunos iones se encuentren en el primer estado excitado ( $|2\rangle$ ), será fácil poblar el estado de mayor energía ( $|4\rangle$ ).

Una vez en el estado excitado  $|4\rangle$ , dado que, como se puede observar en la Figura 2.11, el nivel inmediatamente inferior tiene una energía muy próxima a él, el ión, con gran probabilidad, se relajará de forma no radiativa poblando el estado  $|3\rangle$ . Desde aquí, el siguiente paso podría ser, o bien la relajación espontánea a cualquiera de los estados de menor energía, o bien el proceso de relajación cruzada mostrado en el esquema de la Figura 2.11 ( $|3\rangle \rightarrow |2\rangle$ ;  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ ). Siendo resonante, este proceso tendrá lugar con una alta probabilidad, y su consecuencia será que los dos iones, dador y aceptor, acabarán encontrándose a la vez en el mismo nivel excitado ( $|2\rangle$ ).

Siguiendo el camino descrito hasta aquí resulta claro que, habiendo partido de un único ión en el primer estado excitado ( $|2\rangle$ ), el mecanismo de avalancha da lugar a dos iones en este mismo estado. De este modo, respecto al momento inicial, se ha logrado duplicar la probabilidad de que pueda tener lugar la absorción de estado excitado  $|2\rangle \rightarrow |4\rangle$ .

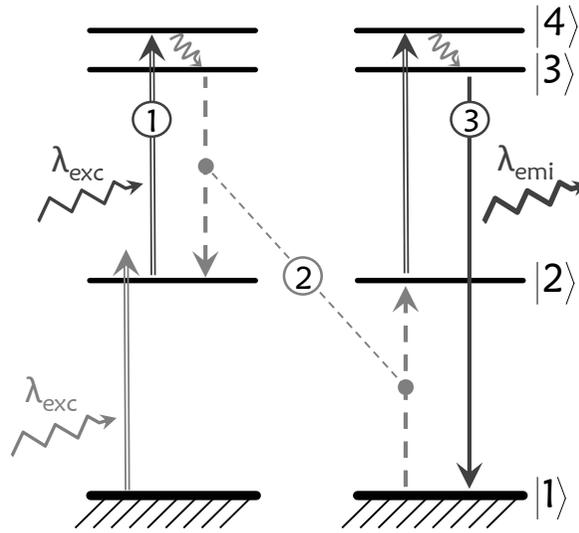


Figura 2.11: Esquema de un proceso de avalancha fotónica.

En consecuencia, todo el proceso explicado anteriormente puede volver a tener lugar, pero ahora en dos iones distintos simultáneamente. Estos dos iones, al llegar a la relajación cruzada, implicarán a otros dos, pudiendo dar como resultado cuatro iones en el estado intermedio  $|2\rangle$ . Si todo el proceso se repite unas cuantas veces más, al final habrá una densidad de población muy alta en los estados  $|2\rangle$  y  $|3\rangle$ , y el mecanismo seguirá realimentándose a sí mismo.

Es fácil ver que la consecuencia de todos estos procesos consecutivos será una emisión de “up-conversion” procedente del nivel  $|3\rangle$  muy intensa, lo cual es una de las principales características del proceso de avalancha fotónica.

En resumen, según lo explicado hasta aquí, para que un mecanismo de avalancha fotónica pueda tener lugar, se deben cumplir tres requisitos:

- Debe existir un mecanismo eficiente que pueble el estado de mayor energía desde el nivel intermedio, en el cual se almacena la población. En el caso de la Figura 2.11, este es el papel de la absorción de estado excitado ( $|2\rangle \rightarrow |4\rangle$ ).
- Debe existir un mecanismo de realimentación del nivel del cual parte el proceso que puebla el nivel superior. Para que la avalancha sea eficiente, la vida media de este nivel debe ser larga, de modo que la población se mantenga en él durante el tiempo suficiente para que pueda tener lugar el siguiente paso.

- La concentración de iones debe ser lo suficientemente alta para que los procesos involucrados en la avalancha puedan tener lugar con una alta probabilidad.

Pudiera parecer que todos estos requisitos hacen de la avalancha fotónica un fenómeno altamente improbable. Sin embargo, son varios los iones de tierras raras y muchas las matrices para los cuales se han encontrado este tipo de mecanismos. En la Tabla 2.3 se indica un ejemplo para cada especie iónica junto a algunas de sus características.

<b>Material</b>	$\lambda_{exc} \rightarrow \lambda_{emi}$ (nm)	<b>Temperatura (K)</b>	<b>Referencia</b>
LaCl <sub>3</sub> :Pr <sup>3+</sup>	529,2 → rojo	80	(Kueny y col., 1989)
LiYF <sub>4</sub> :Nd <sup>3+</sup>	603,6 → 413	4,2-60	(Lenth y col., 1990)
LaBr <sub>3</sub> :Sm <sup>3+</sup>	IR+593,2 → 644,2	4,2	(Krasutsky, 1983)
ZBLAN:Ho <sup>3+</sup>	585 → 545	70	(Liu y col., 1999)
ZBLAN:Er <sup>3+</sup>	579,2 → 550	300	(Auzel y col., 1994)
Cs <sub>2</sub> NaGdCl <sub>6</sub> :Tm <sup>3+</sup>	650 → 450; 480	300	(Joubert y col., 1997)

Tabla 2.3: Ejemplos de materiales que presentan procesos de avalancha fotónica junto a algunas de sus características.

Como ya se ha dicho, una de las principales propiedades de un fenómeno de avalancha es la intensa emisión de “up-conversion” resultante. Pues bien, la segunda propiedad importante es que esta intensidad se alcanza sólo a partir de una cierta potencia de excitación, conocida como potencia umbral.

Por debajo del umbral, en el nivel intermedio ( $|2\rangle$ ) no hay suficiente población para que comience a generarse la avalancha. Siendo así, en este rango la dependencia de la intensidad de emisión con la potencia de excitación será la habitual en cualquiera de los procesos a varios fotones mencionados hasta ahora

(cuadrática si se necesitan dos fotones para poblar el nivel, cúbica si son tres, etc.). En cambio, al pasar el umbral tiene lugar un fuerte incremento en la relación entre la potencia de excitación y la intensidad de emisión, que a potencias aún mayores volverá a disminuir hasta alcanzar de nuevo la dependencia anterior al umbral una vez se estabiliza la avalancha (Joubert y col., 1993; Boulma y col., 2008).

En la Figura 2.12 se puede ver un comportamiento como el descrito para el caso de  $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ , según datos de Boulma y col. (Boulma y col., 2008). Como se puede observar, en un rango de potencias en el cual se sitúa la potencia umbral, la pendiente aumenta fuertemente, volviendo después a disminuir hasta alcanzar la pendiente anterior al umbral.

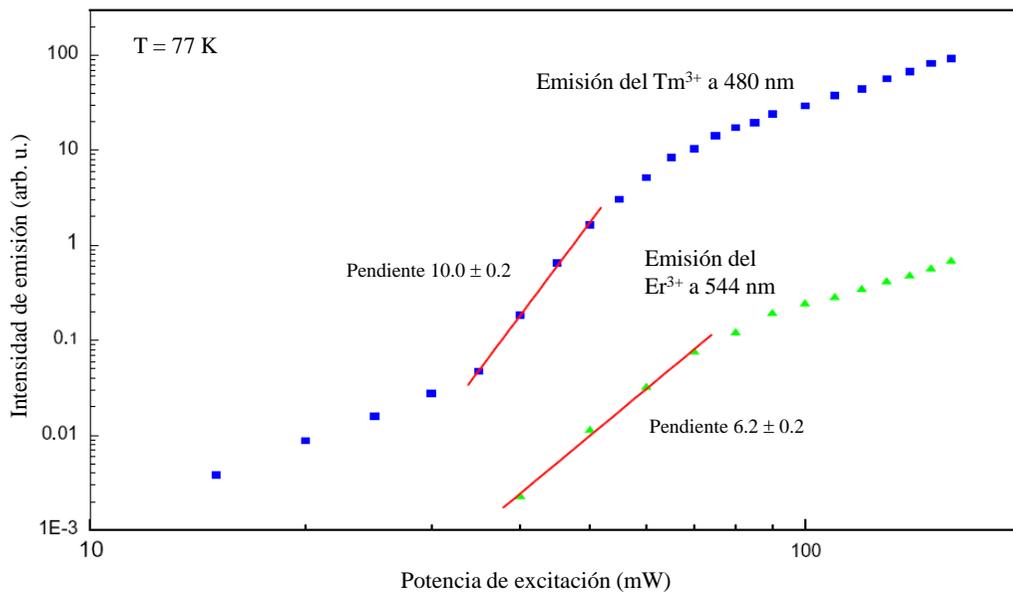


Figura 2.12: Dependencia de la intensidad de emisión con la potencia de excitación en  $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  según (Boulma y col., 2008).

Además de en la dependencia con la potencia de excitación, también es posible observar comportamientos distintos a cada lado del umbral en el tiempo que tarda el sistema en alcanzar el estado estacionario. Alrededor de la potencia umbral, el proceso tarda más en estabilizarse que a potencias menores, pudiendo llegar a diferenciarse un tiempo de llenado de otro en varios órdenes de magnitud. En cambio, para potencias por encima del umbral, el tiempo de llenado vuelve a ser rápido, llegando no sólo a recuperar el valor que tenía a bajas potencias de excitación, sino a hacerse aún más corto a medida que aumenta la potencia (Scheps, 1996; Joubert y col., 1997).

# Capítulo 3. Materiales

### 3.1 Introducción/Introduction

En esta memoria de tesis se va a abordar el estudio de las emisiones de los iones  $Tm^{3+}$ , tanto en el visible y ultravioleta, como en el infrarrojo. Como se verá más adelante, cada una de estas emisiones puede resultar interesante para la fabricación de dispositivos útiles en distintos campos tecnológicos. La diversidad de aplicaciones existentes implica la necesidad de buscar matrices distintas que resulten ser especialmente adecuadas para cada una de ellas.

Por este motivo, a lo largo de este trabajo se analizarán las propiedades luminiscentes de los iones en dos matrices cristalinas distintas, cada una especialmente adecuada para un cierto tipo de aplicaciones diferente. En este capítulo se resumirán brevemente las características más relevantes de cada una de las matrices en relación con los resultados de esta tesis.

En primer lugar va a describirse el niobato de litio ( $LiNbO_3$ ). Este es un material que ha sido ya objeto de múltiples trabajos, ya sea dopado o sin dopar, debido a las interesantes propiedades no lineales, electro-ópticas y acusto-ópticas que presenta y que hacen de él un material especialmente adecuado para aplicaciones en dispositivos ópticos u optoelectrónicos (Arizmendi, 2004; Sohler y col., 2008). Además, existe una amplia gama de procesos de fabricación de guías de onda con bajo nivel de pérdidas en  $LiNbO_3$ , algunos de los cuales han demostrado dar buenos resultados en la generación de radiación láser o amplificación óptica en configuración guiada (Johnson y col., 1969; Stoneman y col., 1995; Das y col., 2001; Sohler y col., 2005; Cantelar y col., 2008). Por estos motivos se ha escogido el  $LiNbO_3$  para abordar la posible fabricación de guías de onda acanaladas con iones  $Tm^{3+}$  como centros activos, un tema que se tratará en capítulos posteriores.

Adicionalmente, se ha considerado la posibilidad de fabricar nanopartículas dopadas con iones lantánidos en  $LiNbO_3$  con el fin de crear marcadores luminiscentes de utilidad en diversos campos (Rai, 2007; Schwesyg y col., 2007; Li y col., 2010). En este sentido, este material destaca debido a su baja toxicidad y alto grado estabilidad, dos características esenciales en todas las potenciales aplicaciones para este tipo de sistemas. Sin embargo, aunque el  $LiNbO_3$  presenta ciertas ventajas, no se encuentra entre los materiales con una mayor eficiencia de

“up-conversion”, por lo que parece interesante probar adicionalmente con otras matrices.

Por ello, se ha realizado un estudio paralelo en nanopartículas fabricadas en trifluoruro de itrio ( $\text{YF}_3$ ). Este material, como miembro de la familia de los fluoruros, resulta ser especialmente adecuado para la generación de emisiones radiativas, tal y como se verá en el presente capítulo. Si bien presenta ciertos problemas de fabricación cuando se trata de obtener muestras de tamaños volumétricos (Guedes y col., 1999), en lo que se refiere a la preparación de nanopartículas luminiscentes, el  $\text{YF}_3$  aparece como un buen candidato que merece ser estudiado (Ostermayer y col., 1971; Chen, D.Q. y col., 2007; Núñez y col., 2007; Wang y col., 2009).

~~~~~

In this PhD dissertation the different emissions of thulium ions (ultraviolet, visible and infrared) are going to be studied. As discussed below, each of these emissions may be interesting for the development of useful devices in different technological fields. The diversity of the applications implies the need to seek different matrices especially appropriate for each of them.

For this reason, throughout this manuscript the luminescent properties of thulium ions in two different crystals will be analyzed, each of them appropriate for a different application. In this chapter it is going to be briefly summarized some of the most relevant characteristics of each material in relation to the results of this thesis.

First of all lithium niobato ( $\text{LiNbO}_3$ ) is going to be described. This material has already been subject of multiple works, either doped or not, due to the interesting non-linear, electro-optical or acousto-optical properties that make it a suitable material for optical or optoelectronic properties (Arizmendi, 2004; Sohler y col., 2008). Moreover, there is a wide range of waveguide fabrication procedures with low losses in  $\text{LiNbO}_3$ , in which confined laser generation or optical amplification have been demonstrated (Johnson y col., 1969; Stoneman y col., 1995; Das y col., 2001; Sohler y col., 2005; Cantelar y col., 2008). For these reasons  $\text{LiNbO}_3$  has been selected to study the possibility of engineering channel waveguides with  $\text{Tm}^{3+}$  ions as active optical centers, a subject that will be discussed in later chapters.

Additionally, it has been considered the possibility of producing lanthanide-doped nanoparticles in  $\text{LiNbO}_3$  to create luminescent labels potentially useful in several fields (Rai, 2007; Schwesyg y col., 2007; Li y col., 2010). In this sense, this material stands out because of its low toxicity and high chemical stability, two essential features in all the possible applications for these systems. Nevertheless, in spite of the mentioned advantages of  $\text{LiNbO}_3$ , it is not between the materials with the highest up-conversion efficiency and therefore, it seems interesting to test alternative materials.

For this reason a parallel study of yttrium trifluoride ( $\text{YF}_3$ ) nanoparticles has been performed. This material, as a member of the family of fluorides, turns out to be particularly suitable for the generation of radiative emissions, as will be seen in this chapter. While some growing problems can be found to obtain the bulk material (Guedes y col., 1999), in regard to the preparation of luminescent nanoparticles  $\text{YF}_3$  appears as a good candidate that deserves to be studied (Ostermayer y col., 1971; Chen, D.Q. y col., 2007; Núñez y col., 2007; Wang y col., 2009).

## 3.2 El niobato de litio

El niobato de litio ( $\text{LiNbO}_3$ ) ha sido ampliamente estudiado desde que Mathias y col. lo sintetizaron por primera vez en 1949 (Mathias y col., 1949), a pesar de que el método de fabricación más extendido actualmente debido a la sencillez del proceso y a la alta calidad del material obtenido, el método Czochralski, no fue aplicado a la producción de  $\text{LiNbO}_3$  hasta 1965 (Ballman, 1965).

Se trata de un material transparente e incoloro en su forma más pura, con un alto brillo debido su elevado índice de refracción, que presenta una gran dureza (5 en la escala de Mohs) y alta estabilidad frente a ataques químicos.

El  $\text{LiNbO}_3$  es ferroeléctrico a temperatura ambiente, y destaca por lo elevado de su temperatura de transición de fase ferro-paraeléctrica, que oscila entre los 1050 °C y los 1200 °C (dependiendo de la estequiometría del cristal) (Wöhlecke y col., 1996; Wöhlecke y col., 2008). Además de su carácter ferroeléctrico, presenta comportamiento piezoeléctrico, altos coeficientes acusto-ópticos, electro-ópticos y no lineales, y es altamente transparente en el visible e infrarrojo. Por todo ello, es un material ampliamente aplicado en el estudio y desarrollo de diversos dispositivos para conmutación óptica, modulación electro-óptica o generación de luz mediante doblado de frecuencia (Arizmendi, 2004; Sohler y col., 2008).

Por otra parte, resulta relativamente sencillo incorporar una cierta concentración de iones dopantes al material durante la fase de crecimiento conservando las propiedades no lineales del material. Entre los posibles dopantes destacan como los más estudiados los iones lantánidos y los metales de transición, pues su presencia abre la puerta a toda una nueva gama de aplicaciones entre las que se encuentran la fabricación de láseres de estado sólido, amplificadores ópticos o dispositivos holográficos (Lorenzo y col., 1995; Arizmendi, 2004; Palatnikov y col., 2006; Sohler y col., 2008).

### *1. Estructura cristalina*

El  $\text{LiNbO}_3$  se clasifica como un material de tipo perovskita (Megaw, 1968). En este sentido, se puede describir su estructura como formada por planos de oxígenos apilados de forma semejante a una red hexagonal compacta (hcp). Entre los planos de oxígenos se crean huecos tetraédricos y huecos octaédricos. De estos últimos,

una tercera parte está ocupada por  $\text{Li}^+$  y una tercera parte por  $\text{Nb}^{5+}$ , quedando por tanto un tercio vacantes. Debe mencionarse que los octaedros de oxígenos presentan distintos tamaños, siendo los más pequeños los ocupados por niobios y los más grandes los vacantes (Abrahams y col., 1966a; Abrahams y col., 1966b; Abrahams y col., 1966c).

La estructura cristalina del  $\text{LiNbO}_3$  a temperatura ambiente se encuadra dentro del sistema trigonal (red romboédrica). De acuerdo con la disposición de los átomos en la red, son posibles en ella diversas operaciones de simetría. Por una parte, existe un eje de rotación ternario coincidente con el eje ferroeléctrico, al que llamaremos eje  $c$ . Por otra, se pueden encontrar tres planos de reflexión separados  $60^\circ$  entre sí y en cuya intersección se encuentra el eje  $c$ . En consecuencia, el  $\text{LiNbO}_3$  pertenece a la clase piramidal ditrigonal (grupo puntual  $3m$  en notación internacional o  $C3v$  en notación de Schönflies). En la parte izquierda de la Figura 3.1 se muestra esquemáticamente la ordenación de los átomos en un plano perpendicular al eje  $c$ . En ella se pueden ver los tres planos de simetría, que convergen en el eje  $c$ .

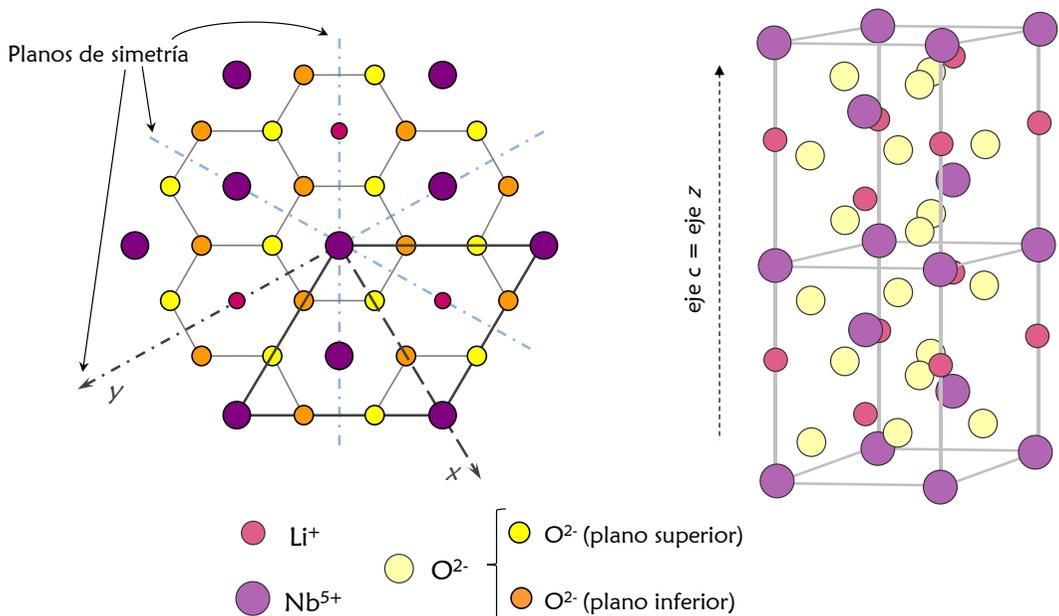


Figura 3.1: Estructura cristalina del  $\text{LiNbO}_3$  en fase ferroeléctrica. Izquierda: ordenación de los iones en un plano perpendicular al eje de rotación ternario (eje  $c$ ). Derecha: representación tridimensional de la celda unidad.

Es posible describir la estructura de los materiales pertenecientes a las clases romboédricas utilizando distintos tipos de celda unidad y conjuntos de vectores, aunque las más habituales son la romboédrica, la hexagonal y la orto hexagonal (Räuber, 1978). A la izquierda de la Figura 3.1 se representa la celda unidad hexagonal (y orto hexagonal) en un plano perpendicular al eje  $c$ , mientras que a la derecha se puede ver desde una perspectiva lateral la tercera parte de la celda hexagonal representada a la izquierda.

Para estudios físicos del material, lo más habitual es definir la celda unidad mediante vectores orto hexagonales, es decir, de modo que sean todos perpendiculares entre sí pero con distinta longitud. Estos tres ejes,  $x$ ,  $y$  y  $z$ , se muestran en la Figura 3.1. Como se puede observar, la dirección  $z$  se toma paralela al eje  $c$ , mientras que  $x$  e  $y$  están contenidos en el plano perpendicular. No existe una única forma de determinar la posición de estos dos ejes, si bien la más habitual sitúa el eje  $y$  en la dirección de uno de los planos de reflexión y  $x$  perpendicular a este, como se ve en la Figura 3.1.

Normalmente, se alude a la orientación de las muestras de  $\text{LiNbO}_3$  utilizando estos ejes como referencia. Así, cuando se dice que una muestra es de corte  $x$  ó  $y$ , su orientación es tal que el eje  $x$ , o el eje  $y$ , es perpendicular a su superficie. Cuando se dice que la muestra es de corte  $z$  (o  $c$ ), entonces es el eje  $z$  el perpendicular a la superficie, estando los ejes  $x$  e  $y$  contenidos en ella.

## ***II. Estequiometría y defectos intrínsecos***

En función de los parámetros y métodos de crecimiento de  $\text{LiNbO}_3$ , es posible obtener cristales con distintas relaciones  $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ . Este hecho queda patente en el diagrama de fases de la Figura 3.2, en el cual se aprecia que el material puede existir en fase sólida para un rango amplio de concentraciones distintas de  $\text{Li}_2\text{O}$  (Svaasand y col., 1973). Sin embargo, no todas estas posibles composiciones son fáciles de obtener con la homogeneidad necesaria, al menos mediante las técnicas más habituales de crecimiento de monocristales, las cuales suelen tener lugar a través de una cristalización desde fase líquida (Bordui y col., 1992; Malovichko y col., 1999; Polgár y col., 2004).

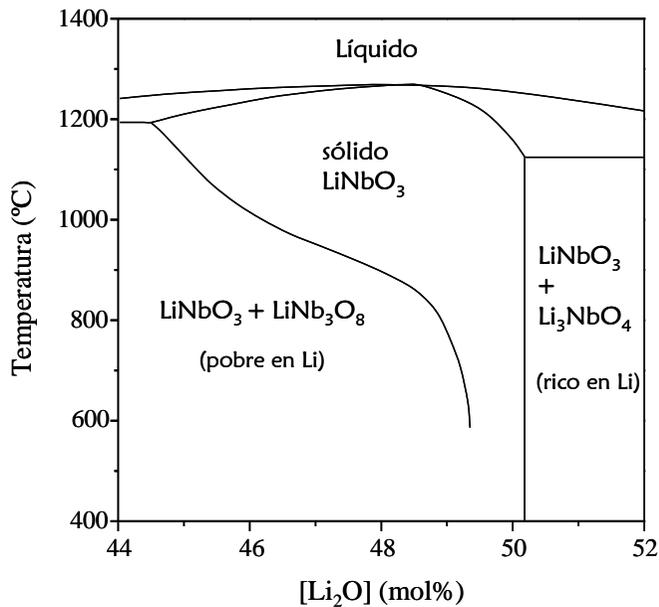


Figura 3.2 Diagrama de fases pseudobinario de  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  alrededor de la zona de existencia del  $\text{LiNbO}_3$  según Svaasand y col. (Svaasand y col., 1973).

Esto se debe a que, en general, las líneas que delimitan las fases líquida y sólida no coinciden y por tanto, ambas fases no pueden coexistir en equilibrio a una misma temperatura. La composición (o el rango de composiciones), óptima desde el punto de vista del crecimiento, en la cual sí pueden encontrarse en equilibrio ambas fases, se conoce como composición congruente. De acuerdo con el diagrama de fases de la Figura 3.2, en  $\text{LiNbO}_3$  existe un rango de congruencia en el cual la relación  $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$  toma valores entre 0,938 y 0,945 ( $[\text{Li}_2\text{O}] = 48,38 - 48,60$  mol%).

En cambio, en la composición estequiométrica, en la cual no hay ni exceso ni falta de litio, es decir,  $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 1$  ( $[\text{Li}_2\text{O}] = 50$  mol%), no hay coexistencia de fases a ninguna temperatura, y por lo tanto el crecimiento de cristales homogéneos resulta más complicado.

El hecho de que la composición congruente se presente con una relación  $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$  menor que la unidad, implica que los cristales de  $\text{LiNbO}_3$  crecidos en este rango tendrán cierta falta de iones  $\text{Li}^+$  en relación al número de iones  $\text{Nb}^{5+}$ . Lerner y col. (Lerner y col., 1968) determinaron que en estos casos aparece en la red de  $\text{LiNbO}_3$  un cierto tipo de defectos intrínsecos conocidos como “antisitios”. Estos defectos están formados por un ión  $\text{Nb}^{5+}$  que se sitúa en el sitio de red que

generalmente ocupa un ión de  $\text{Li}^+$ . Según esta definición, cada antisitio aporta un excedente de cuatro cargas positivas al cristal. Puesto que la neutralidad de carga debe conservarse, resulta necesaria la existencia de defectos adicionales que compensen la carga sobrante asociada a los antisitios.

A lo largo de los años, han surgido diversas teorías alternativas para explicar qué forma tiene este mecanismo de compensación de carga (Figura 3.3). Por ejemplo, se ha considerado la posible existencia de vacantes de oxígeno (Fay y col., 1968) o de vacantes de niobio (Abrahams y col., 1986). Sin embargo, la mayor parte de los trabajos, y en especial los más recientes, parecen apoyar el modelo según el cual un antisitio ( $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ ) ve compensadas las cuatro cargas positivas mediante la aparición de cuatro vacantes de litio ( $\text{V}_{\text{Li}}^-$ ) (Iyi y col., 1992; Wilkinson y col., 1993; Zotov y col., 1994).

Actualmente, el modelo basado en vacantes de oxígeno ha sido descartado por completo y, aunque el modelo de “vacantes de Nb” y el de “vacantes de Li”, representados esquemáticamente en la Figura 3.3, en ocasiones aún compiten, es éste último el que generalmente se toma como el más acertado (Wöhlecke y col., 2008).

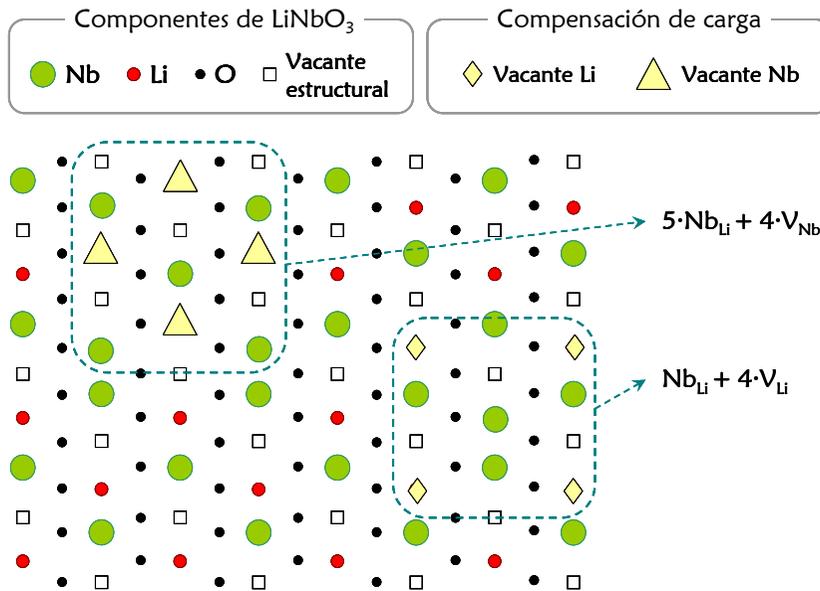


Figura 3.3: Red esquemática de  $\text{LiNbO}_3$ . En los recuadros azules se representan los dos mecanismos principales de compensación de carga para los antisitios.

Considerando todo lo expuesto hasta aquí, se deduce que el cristal de  $\text{LiNbO}_3$  congruente con neutralidad de carga puede ser descrito mediante la fórmula:



donde  $x$  representa al número de antisitios.

De acuerdo con esta fórmula, en un cristal congruente con composición  $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0,945$  tendríamos un valor de  $x$  igual a  $0,055$  y, por tanto, una concentración de antisitios del  $1,1 \text{ mol}\%$  y un  $4,4 \text{ mol}\%$  de vacantes de litio.

### ***III. Defectos extrínsecos.***

Una de las diferencias entre el  $\text{LiNbO}_3$  congruente y el estequiométrico es la facilidad que ofrece el primero para introducir una cierta cantidad de iones no constituyentes, es decir, de dopantes, en la red cristalina. En cambio el dopaje resulta altamente complicado en un cristal estequiométrico (Malovichko y col., 1999).

En ocasiones este dopaje tiene lugar de forma accidental, como es el caso de la incorporación de protones,  $\text{H}^+$ , habitual en crecimientos de  $\text{LiNbO}_3$  mediante la técnica Czochralski en atmósfera abierta. En estos casos, la asociación de los protones y los iones de oxígeno de la red crea una cierta cantidad de grupos hidroxilo,  $\text{OH}^-$ , cuya presencia está caracterizada por la existencia de una banda de absorción en la región infrarroja del espectro, alrededor de los  $2,87 \mu\text{m}$  (Kovács y col., 1991; Cabrera y col., 1996). Sin embargo, en muchos casos la incorporación de impurezas a la red tiene lugar de forma intencionada, ya que pueden aportar interesantes propiedades al cristal. Así por ejemplo, es habitual el dopaje con cationes lantánidos, debido a las estrechas emisiones visibles que presentan (Lorenzo y col., 1995; Palatnikov y col., 2006), o con metales de transición, por las propiedades fotorrefractivas que generan en el material (Arizmendi, 2004; He y col., 2007).

En estos casos el dopaje puede llevarse a cabo durante el proceso de crecimiento del cristal añadiendo los óxidos correspondientes a cada dopante al fundido inicial. Con este procedimiento se obtienen cristales con los iones dopantes bien distribuidos por todo el volumen del material. Sin embargo, existe también la posibilidad de incorporar los iones dopantes en regiones localizadas del material,

generalmente superficiales, mediante técnicas de difusión, implantación iónica o intercambio iónico (Burns y col., 1979; Armenise, 1988; Herreros y col., 1995; Cabrera y col., 1996; Cheng, 2009).

En principio, estos cationes pueden incorporarse al cristal o bien ocupando posiciones vacantes, ya sea octaédricas o tetraédricas, o bien sustituyendo a alguno de los iones de la red, generalmente el  $\text{Li}^+$  o el  $\text{Nb}^{5+}$ . Las cuestiones de qué iones se pueden incorporar a la red, en qué concentración, qué sitios ocupan preferentemente y a través de qué mecanismos se compensa el desequilibrio de cargas que puedan generar en el cristal, son objeto de numerosos estudios (Lorenzo y col., 1995; Xue y col., 2006; Tsai y col., 2008).

En general, se encuentran unas u otras posiciones preferentes de la red para cada tipo de ión en función de su carga electrónica. Así, los iones bivalentes y trivalentes, los más comunes, suelen incorporarse en sitios de litio, en muchos casos haciendo disminuir la concentración de antisitios (Donnerberg y col., 1991; Lorenzo y col., 1995; Xue y col., 2006). Aún así, existen otros posibles estados de valencia como el tetravalente, caracterizado por que los dopantes pueden ocupar tanto sitios de litio como de niobio (Lorenzo y col., 1995), o el pentavalente y hexavalente, en el que cual los iones presentan una mayor preferencia por ocupar posiciones de niobio (Bravo, David y col., 1999).

En cualquier caso, esto son sólo unas normas generales y pueden encontrarse ciertas excepciones a ellas, especialmente cuando los dopantes se incorporan al cristal en concentraciones relativamente altas (Xue y col., 2006; Tsai y col., 2008). Los sitios ocupados por los iones lantánidos y por el ión  $\text{Zn}^{2+}$ , de interés en este trabajo de tesis, serán discutidas con más detalle en capítulos posteriormente y, en particular, en el Apéndice A.

#### ***IV. Propiedades ópticas generales.***

El  $\text{LiNbO}_3$  en su estado más puro es altamente transparente para longitudes de onda comprendidas aproximadamente entre los 350 nm y los 5,2  $\mu\text{m}$ . Mientras que el límite superior está marcado por el comienzo de la región en la que se encuentran las transiciones vibracionales asociadas a la red, el límite inferior o borde de absorción del  $\text{LiNbO}_3$  está relacionado con la excitación de un electrón desde el orbital p al orbital d de los átomos de oxígeno pertenecientes al octaedro

$\text{NbO}_6$ , como suele ocurrir en los materiales del tipo de las perovskitas (Wong, 2002).

En el caso del  $\text{LiNbO}_3$  puro y congruente, el borde de absorción se encuentra, como se ha dicho, a una longitud de onda de 320 nm en  $\alpha = 20 \text{ cm}^{-1}$  (Redfield y col., 1974). Sin embargo, este valor es muy sensible a la presencia de impurezas o defectos en el cristal, pudiendo desplazarse hacia otras longitudes de onda. De hecho, la posición del borde de absorción resulta ser dependiente de la estequiometría del cristal, es decir, de la relación  $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$  (Földvári y col., 1984; Kovács y col., 1997), hasta el punto de que suele ser utilizada para estudiar la composición de los cristales a partir la expresión (Wöhlecke y col., 1996)

$$\lambda(\alpha = 20 \text{ cm}^{-1}) = 320,4 - 1,829x - 5,485x^2$$

Ecuación 3.1: Dependencia de la posición del borde de absorción con la relación  $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ .

donde  $x$  representa la desviación de la posición del borde de absorción respecto de la composición congruente (que en este caso se ha tomado en  $[\text{Li}_2\text{O}] = 48,38 \text{ mol}\%$  ó  $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0,938$ ).

### Índice de refracción.

El  $\text{LiNbO}_3$  es un cristal anisótropo uniáxico, por lo que presenta dos índices de refracción característicos, extraordinario,  $n_e$ , y ordinario,  $n_o$ . Su elevada birrefringencia ( $n_e - n_o \sim -0,08$ ) permite el acoplo de fases para generación de segundo armónico (Fay y col., 1968; Schlarb y col., 1993).

El valor de estos índices de refracción depende, al igual que las propiedades anteriormente mencionadas, de la estequiometría del cristal y el contenido de impurezas. Para el caso de  $\text{LiNbO}_3$  congruente, se han derivado fórmulas de tipo Sellmeier válidas en el rango entre los 19 °C y los 374 °C y para longitudes de onda entre 447 nm y 707 nm (Hobden y col., 1966):

$$n_o^2 = 4,9130 + \frac{1,173 \times 10^5 + 1,65 \times 10^{-2}T^2}{\lambda^2 - (2,12 \times 10^2 + 2,7 \times 10^{-5}T^2)^2} - 2,78 \times 10^{-8}\lambda^2$$

$$n_e^2 = 4,5567 + 2,605 \times 10^{-7}T^2 + \frac{0,970 \times 10^5 + 2,70 \times 10^{-2}T^2}{\lambda^2 - (2,01 \times 10^2 + 5,4 \times 10^{-5}T^2)^2} - 2,24 \times 10^{-8}\lambda^2$$

Ecuación 3.2: Fórmulas de Sellmeier para el índice de refracción del  $\text{LiNbO}_3$  congruente.

Posteriormente, se han realizado otros estudios que definen los valores del índice de refracción fuera de este rango y en distintas estequiometrías (Schlarb y col., 1993; Wong, 2002).

### 3.3 El trifluoruro de itrio

Las matrices basadas en flúor, es decir, los fluoruros, destacan en el campo de la espectroscopia debido a que suelen presentar fonones de corte caracterizados por frecuencias relativamente bajas, lo cual resulta ventajoso a la hora de obtener emisiones visibles e infrarrojas eficientes cuando se dopan con iones lantánidos (Lage y col., 2004; Li y col., 2010). En particular, el  $\text{YF}_3$  se encuentra, junto al  $\text{NaYF}_4$  y el  $\text{LaF}_3$ , entre las matrices en las que se ha logrado obtener una mayor eficiencia de “up-conversion” (Yi y col., 2005; Li y col., 2010).

En general, los trifluoruros de tierras raras y en particular el  $\text{YF}_3$ , además de tener fonones de corte poco energéticos, por debajo de  $600 \text{ cm}^{-1}$  ( $514 \text{ cm}^{-1}$  para el  $\text{YF}_3$ ) en todos los casos (Lage y col., 2004) y un índice de refracción relativamente bajo (en torno al 1,5 en el visible), presentan un amplio rango de transparencia, lo cual es de gran importancia de cara a las posibles aplicaciones ópticas. De hecho, las únicas bandas de absorción que presenta el trifluoruro de itrio ( $\text{YF}_3$ ) desde el ultravioleta hasta una longitud de onda de  $10 \mu\text{m}$  se encuentran en los rangos  $2,9 - 3,2 \mu\text{m}$  y  $6 - 7,4 \mu\text{m}$ , y son debidas a moléculas de agua que suelen quedarse atrapadas en la estructura del material (Pellicori y col., 1991).

Adicionalmente, la presencia del  $\text{Y}^{3+}$  como ión constituyente del material, de características semejantes a los iones lantánidos (es, de hecho, una tierra rara), facilita el dopaje en concentraciones considerablemente altas con estos iones, que se incorporan en posiciones substitutivas a la red (Guedes y col., 1999).

#### *I. Estructura cristalina*

El  $\text{YF}_3$  adopta una estructura a temperatura ambiente que puede ser clasificada dentro del sistema ortorrómbico, es decir, con tres ejes a, b y c perpendiculares entre sí pero de distinto tamaño. Concretamente, los ejes de la celda unidad en este material son, de acuerdo con datos de difracción de neutrones:  $a = 6,3537(7) \text{ \AA}$ ;  $b = 6,8545(7) \text{ \AA}$  y  $c = 4,3953(5) \text{ \AA}$  (Cheetham y col., 1974). Como se puede ver, la celda unidad se caracteriza por tener un eje c considerablemente menor que los ejes a y b.

En la Figura 3.4 se muestra, de modo esquemático, la disposición de los iones en la red en una vista perpendicular al eje a. Como se puede ver, cada átomo de

itrio tiene nueve primeros vecinos, si bien suele considerarse que presenta coordinación (8+1) por encontrarse uno de ellos a una distancia ligeramente mayor que los demás (8 iones  $F^-$  a distancias entre 2,281 Å y 2,310 Å y el noveno a 2,502 Å). Estos nueve primeros vecinos forman un prisma trigonal ligeramente deformado alrededor del  $Y^{3+}$ , con un átomo adicional enfrentado a cada una de las caras del prisma, tal y como se muestra en la parte derecha de la Figura 3.4 (Zalkin y col., 1953).

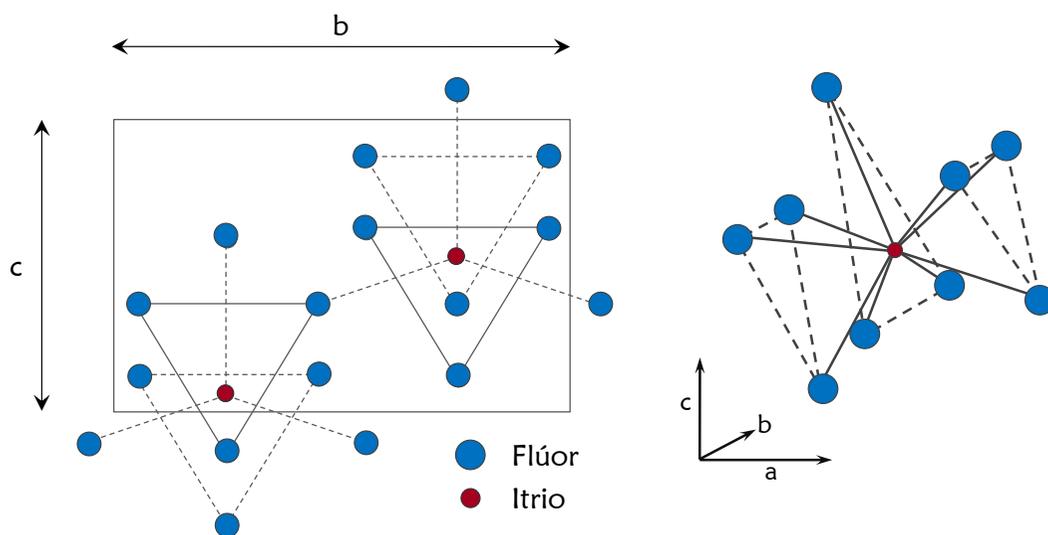


Figura 3.4: Proyección de la estructura del  $YF_3$  a lo largo del eje  $a$  (izquierda) y representación tridimensional de la coordinación del itrio.

En conjunto, la celda unidad puede entenderse como una red hexagonal ligeramente distorsionada. En ella existen dos posiciones de simetría para los iones  $F^-$ , que aparecen señaladas en la representación tridimensional de la Figura 3.5 como flúor 1 y flúor 2. Los poliedros formados por los nueve átomos de flúor alrededor de cada átomo de itrio (Figura 3.4, derecha) se disponen en el cristal formando anillos, de un modo similar a la disposición que adoptan en  $LaF_3$  (Figura 3.5). Como se puede observar, cuatro de los poliedros forman el anillo compartiendo caras, mientras que los poliedros restantes tan sólo se unen por aristas (Guedes y col., 1999; Lage y col., 2004).

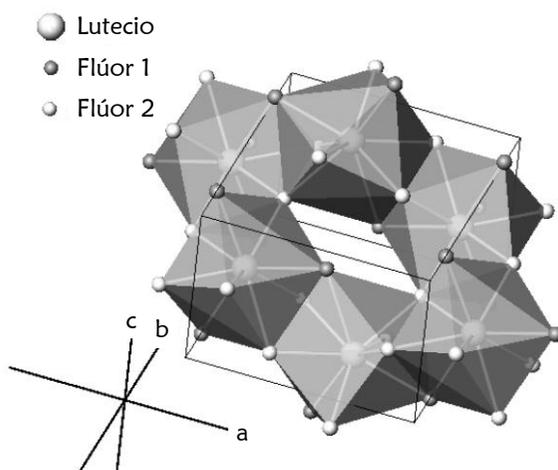


Figura 3.5: Anillo de prismas en la estructura ortorrómbica del  $\text{LaF}_3$ , similar desde este punto de vista a la del  $\text{YF}_3$  (Lage y col., 2004).

Las operaciones de simetría posibles en esta estructura, que incluyen dos planos de reflexión y cuatro ejes de rotación, indican que nos encontramos con un cristal perteneciente a la clase bipiramidal, es decir, al grupo puntual  $\text{mmm}$  o  $D_{2h}^{16}$  en notación de Schönflies (grupo espacial  $\text{Pnma}$ ), con la celda unidad conteniendo cuatro fórmulas unidad (Staritzky y col., 1957; Cheetham y col., 1974).

Esta estructura ortorrómbica, también conocida como  $\beta\text{-YF}_3$ , es estable hasta los 1350 K. Sin embargo, a esta temperatura tiene lugar un cambio de fase que lleva a los átomos a adoptar una estructura trigonal  $P\bar{3}m1$  (o  $D_{3d}$  en notación de Schönflies), con una única fórmula unidad por celda unitaria (Sobolev y col., 1973; Greis y col., 1985).

Durante este cambio de fase es habitual que aparezcan fracturas y dislocaciones en el material debido a los bruscos cambios en los parámetros de red y distancias interatómicas. Este hecho dificulta considerablemente el proceso de fabricación del  $\text{YF}_3$ , que no puede ser obtenido mediante técnicas de crecimiento a partir del fundido, pues inevitablemente debe atravesarse la temperatura de transición de fase durante la etapa de enfriamiento del cristal (Guedes y col., 1999).

# Capítulo 4. Técnicas experimentales

## 4.1 Introducción/Introduction

En el presente capítulo se hará una breve introducción sobre las técnicas experimentales aplicadas en esta memoria de tesis y se realizará la descripción del equipo utilizado.

~~~~~

In this chapter a short introduction on the different applied techniques is made. Additionally, it is described the design of the different experiments as well as the equipment used all along this work.

## 4.2 Absorción óptica

La espectroscopia de absorción óptica permite establecer en qué grado un determinado material atenúa la luz al pasar ésta a través de él. Generalmente, las medidas de absorción óptica se realizan mediante un proceso comparativo entre la intensidad de dos haces idénticos en origen. A uno de ellos se hace atravesar el material objeto de estudio, mientras que el otro permanece inalterado. A partir de la relación entre estos dos haces se define la densidad óptica como:

$$D.O. = \log_{10} \left( \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right)$$

Ecuación 4.1: Densidad óptica.

donde  $I_0$  es la intensidad del haz inalterado e  $I$  es la intensidad del haz tras atravesar la muestra (Figura 4.1).

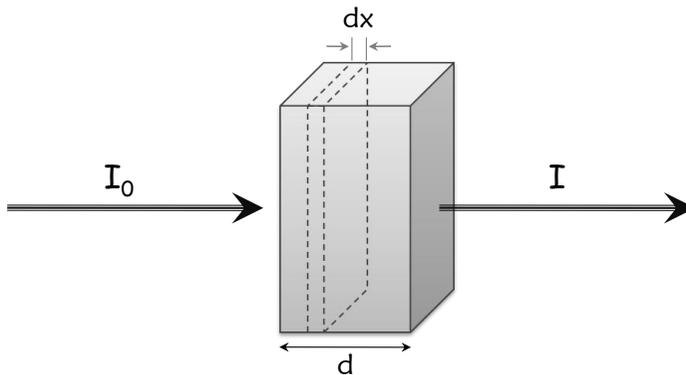


Figura 4.1: Esquema de la atenuación sufrida por un haz de luz de intensidad  $I_0$  al atravesar un cierto material absorbente.

Sin embargo, el grado de atenuación de la luz dependerá de la cantidad de material que ésta atraviese. Teniendo en cuenta que la variación de intensidad del haz,  $dI/I$ , que tiene lugar cuando este pasa a través de un elemento infinitesimal de espesor,  $dx$ , es proporcional al camino recorrido, podemos escribir que:

$$\frac{dI}{I} = -\alpha \cdot dx$$

Ecuación 4.2.

donde  $\alpha$  representa el coeficiente de absorción. Integrando la Ecuación 4.2 y añadiéndola a la Ecuación 4.1, podemos redefinir este coeficiente como:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\alpha(\lambda) \cdot d) \rightarrow \alpha = \frac{D.O.}{d \cdot \log_{10}(e)}$$

Ecuación 4.3: Definición del coeficiente de absorción.

donde  $d$  representa el camino recorrido por la luz en la muestra que, en general, será el grosor de la misma.

Los espectrofotómetros de absorción generalmente miden en términos de densidad óptica, aunque suele resultar más adecuado hacer uso del coeficiente de absorción, pues su valor es independiente del espesor de la muestra medida. Aún así, esta magnitud no es siempre la más apropiada, ya que puede ser necesario expresar la absorción de modo que además de ser independiente del espesor de la muestra, sea independiente de la concentración,  $N$ , de iones activos dentro del material. Para estos casos, se define la sección eficaz de absorción,  $\sigma_{abs}$ , como:

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N}$$

Ecuación 4.4: Definición de la sección eficaz de absorción.

En esta memoria de tesis, los experimentos de absorción óptica se han llevado a cabo con dos espectrofotómetros de absorción distintos. Parte de los resultados mostrados han sido tomados con un espectrofotómetro de doble haz marca Hitachi (U3501), adecuado para trabajar en un rango entre los 190 y los 3000 nm. Adicionalmente, ha sido utilizado un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 1050. Éste segundo equipo dispone de un módulo ampliado de detectores, incluyendo un fotomultiplicador R6872 para el rango ultravioleta-visible, un detector de InGaAs refrigerado por efecto Peltier para el infrarrojo cercano, y un detector de PbS, también refrigerado, para el rango de 1800 a 3300 nm.

Las medidas de absorción a baja temperatura se han realizado en este segundo espectrofotómetro de absorción mediante el uso de un criostato de Helio de ciclo cerrado (Edwards Cryodrive 1.5), con capacidad para llevar la muestra a una temperatura estable alrededor de los 12 K.

### 4.3 Fotoluminiscencia

Se llama espectroscopia de fotoluminiscencia a la medida de la radiación emitida por un determinado material cuando éste es iluminado con un haz de características tales que induce la excitación de iones ópticamente activos presentes en él.

Se distinguen dos tipos de experimentos según sea la excitación continua o pulsada. Así, mientras la excitación continua permite recabar información sobre las propiedades del material en un estado estacionario, la excitación pulsada permite extraer información en una situación dinámica.

#### Excitación continua.

Mediante la utilización de fuentes de excitación continua para iluminar la muestra, se han podido realizar experimentos tanto de emisión como de excitación. Para este tipo de medidas, la fuente utilizada ha sido siempre un láser, lo cual permite la utilización de longitudes de onda de excitación bien definidas y ofrece un amplio rango de potencias de bombeo.

Excitación Continua	Principales emisiones (nm)	Marca/Modelo
Láser de argón	465,8; 476,5; 488,0; 496,5; 514,5	Spectra-Physics 2040
Titanio-zafiro	710 - 950	Spectra-Physics 3900
Láser de colorante (DCM)	600-700	Spectra-Physics 375B
Diodos	980	LIMO y OsTech
	810	LIMO y OsTech

Tabla 4.1: Principales fuentes de excitación continua.

En la Tabla 4.1 se muestran las características principales de los distintos láseres utilizados. Tanto en el caso del laser de Ti:Zafiro como en el de colorante,

se ha utilizado como fuente de bombeo un láser de argón que, trabajando en régimen multilínea, puede generar una potencia máxima de 20 W.

El Ti:Zafiro, gracias a la existencia de dos conjuntos de espejos, puede generar radiación láser sintonizable entre los 710 nm y los 950 nm, con un ancho de banda inferior a 0,1 nm. Por su parte, el láser de colorante posee un flujo continuo de DCM (4-dicianometileno-2-metil-6-p-dimetilaminoestirilo-4H-pirano) con el cual se ha obtenido emisión láser sintonizable en el rango entre los 600 nm y 700 nm. Estos dos láseres, por ser ambos sintonizables en longitud de onda, han sido utilizados a la hora de realizar experimentos de excitación. En los experimentos de emisión, pueden ser utilizados todos los láseres citados en la Tabla 4.1.

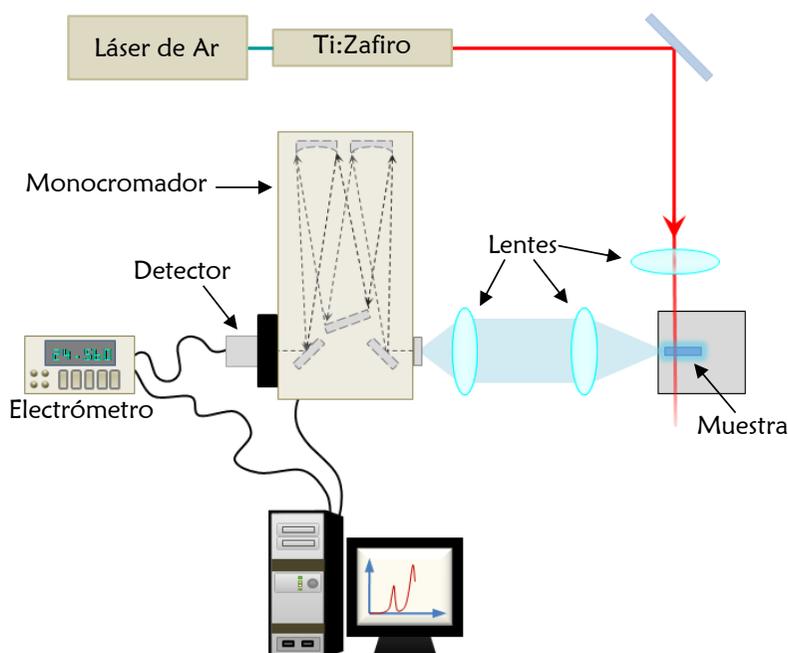


Figura 4.2: Montaje experimental utilizado para los experimentos de fotoluminiscencia.

Como se muestra en la Figura 4.2, en los experimentos de fotoluminiscencia el haz de excitación suele focalizarse sobre la muestra mediante una lente o, en ocasiones que requieren una mayor densidad de potencia, mediante un objetivo de microscopio. A continuación, la emisión es recogida en configuración perpendicular por otra lente y luego focalizada a la entrada de un monocromador ARC (Spectra Pro 500-i) de 50 cm de distancia focal.

Mediante el uso de tres redes de difracción con distintas características, este monocromador permite seleccionar la longitud de onda de emisión en un rango entre los 300 y los 3000 nm. Cada una de las redes de difracción está específicamente diseñada para trabajar en un rango distinto de longitudes de onda. En la Tabla 4.2 se pueden ver las características principales de cada una de ellas: densidad de líneas, longitud de onda de máxima eficiencia (“blaze”) y rango óptimo de trabajo.

<b>Características</b>	<b>Red 1</b>	<b>Red 2</b>	<b>Red 3</b>
Densidad de líneas (g/mm)	1200	600	300
“Blaze” (nm)	500	1000	2000
Rango óptimo de trabajo (nm)	330-900	650-1800	1300-3000

Tabla 4.2: Características técnicas de las redes de difracción disponibles en el monocromador ARC (SpectraPro 500-i).

A la salida del monocromador se sitúa un detector que transforma la señal luminosa en una señal eléctrica. Se han utilizado distintos detectores en función del rango espectral de emisión medido, a saber: tres tubos fotomultiplicadores especialmente adaptados para distintos rangos del espectro visible (ThornEmi QB9558, Hamamatsu H7422-50 y Hamamatsu H6780-20) y dos fotodiodos, uno de AsInGa y el otro de AsIn, para medidas espectrales en el infrarrojo (Judson G5883 y Hamamatsu P8079 respectivamente). Todos los detectores de la casa Hamamatsu han sido utilizados con refrigeración mediante efecto Peltier. En la Figura 4.3 y en la Figura 4.4 se muestra la respuesta espectral de cada uno de los detectores.

La señal eléctrica generada por el detector utilizado es después leída por un electrómetro. Este electrómetro está conectado a un ordenador personal de modo que los valores de intensidad (o voltaje) obtenidos, son almacenados en él (Figura 4.2).

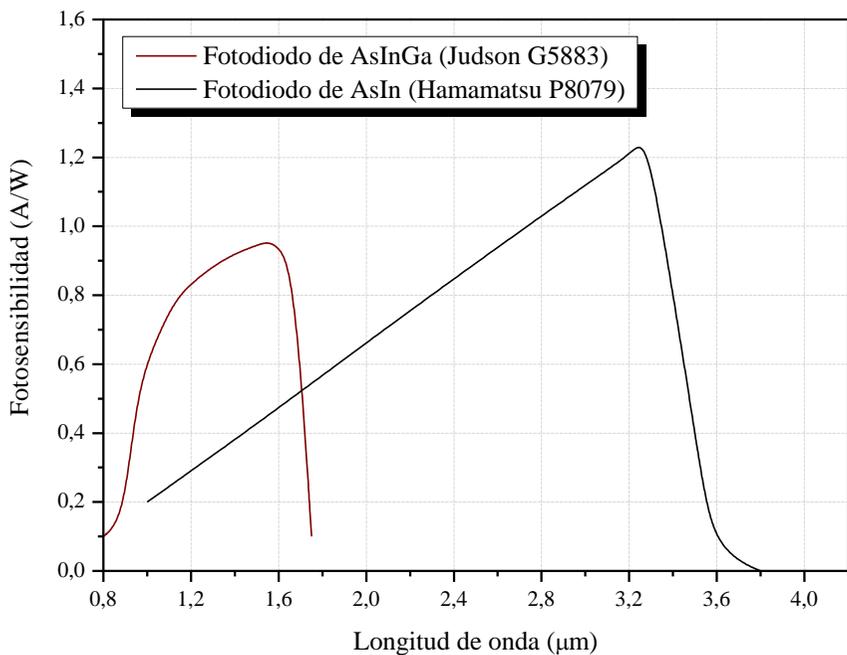


Figura 4.3: Respuesta espectral de los fotodiodos de AsInGa (Judson) a 25°C y AsIn (Hamamatsu) refrigerado por Peltier a -20°C.

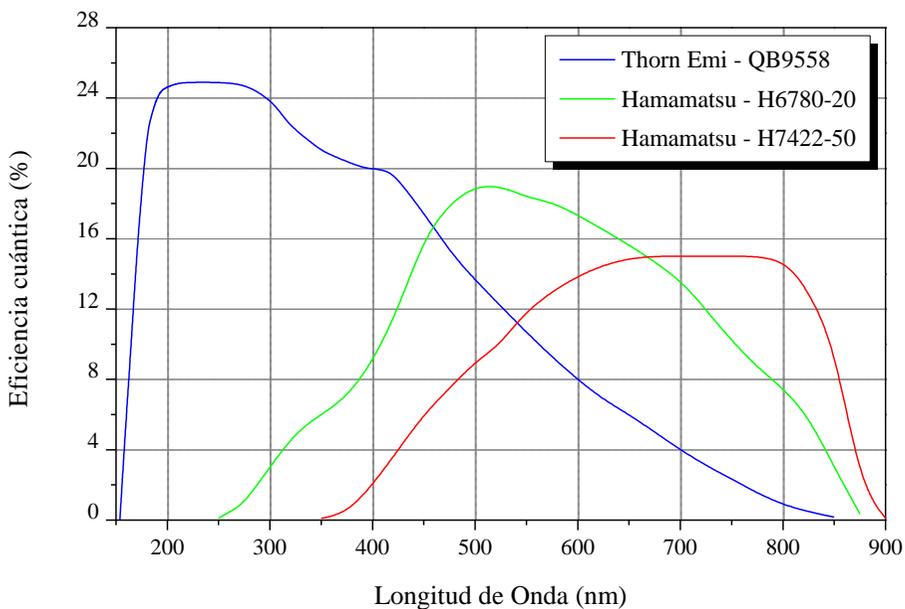


Figura 4.4: Eficiencia cuántica de los tres fotomultiplicadores utilizados. Los dos de la casa Hamamatsu van refrigerados por Peltier.

A la hora de realizar un espectro, es preciso controlar el movimiento de la red de difracción del monocromador a fin de sincronizarlo con la transferencia de datos desde el electrómetro. Este proceso se ha llevado a cabo desde el mismo ordenador conectado al electrómetro, que puede dar órdenes al monocromador mediante un programa de control basado en el sistema digital de transferencia de datos GPIB (General-Purpose Interface Bus). Esta forma de medida resulta ventajosa además porque permite realizar diversas tomas de datos a cada longitud de onda y promediarlas para así disminuir la presencia de ruido en los espectros finales.

En los casos en que lo que se pretende es realizar un espectro de excitación y no de emisión, debe modificarse la longitud de onda del láser (generalmente el Ti:Zafiro) y mantenerse fija la red de difracción del monocromador. Para estos casos, el programa de medida también es capaz de comunicarse con el controlador del láser y así asegurar la correcta sincronización entre los distintos equipos.

Las medidas de fotoluminiscencia a baja temperatura se han llevado a cabo en el Departamento de Física de la Universidad de Strathclyde, en Glasgow (Reino Unido). Para ello se ha utilizado un montaje similar al de la Figura 4.2, aunque esta vez la muestra se ha introducido en un criostato que, por una parte está conectado a un sistema de vacío con bomba rotatoria (Edwards RV5) y turbomolecular (Edwards EXT70) y por otra, a un compresor de Helio (CTI-Cryogenics 8200) con capacidad para mantener la muestra a una temperatura constante próxima a los 12 K.

### **Excitación pulsada.**

El sistema de medida utilizado para trabajar con excitación pulsada difiere del sistema expuesto anteriormente en las fuentes de excitación y en los equipos utilizados para procesar la señal obtenida.

La principal fuente de excitación en este caso ha sido un Oscilador Paramétrico Óptico (OPO) de Spectra-Physics (Quanta-Ray MOPO-730) bombeado mediante un láser de Nd:YAG. El principio de funcionamiento del OPO se basa en la conversión de frecuencias que tiene lugar en un cristal con altos coeficientes no-lineales, en nuestro caso, un cristal de  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (BBO). Cuando un fotón de frecuencia  $\omega_p$  incide sobre el cristal, su energía es transferida a otros dos fotones  $\omega_s$  (onda de señal) y  $\omega_i$  (onda secundaria o “idler”) de modo que se cumple la ley de conservación de la energía, es decir:

$$\omega_p = \omega_s + \omega_i$$

Ecuación 4.5: Relación entre las frecuencias de entrada y salida en un OPO.

En función del ángulo formado entre los haces de señal y bombeo y los ejes cristalinos del BBO, es posible seleccionar un par concreto de frecuencias  $\omega_s$  y  $\omega_i$  que cumplan la Ecuación 4.5. Si ahora situamos el cristal de BBO dentro de una cavidad resonante, se puede obtener oscilación de la onda de señal y de la onda secundaria, dependiendo de las características de dicha cavidad. De este modo, en conjunto, se crea un sistema capaz de generar oscilación en un amplio rango de longitudes de onda, mostrado esquemáticamente en la Figura 4.5 para el caso en que el bombeo tiene lugar a 355 nm.

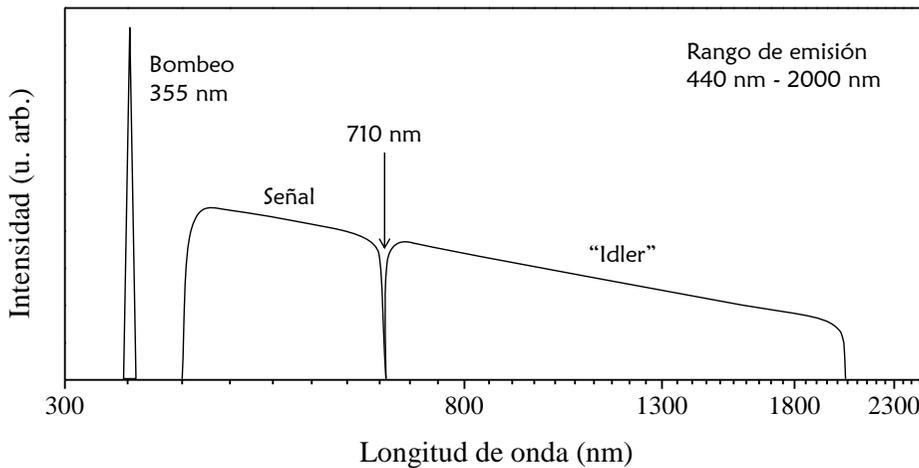


Figura 4.5: Longitudes de onda teóricas para las ondas de señal e "idler" bajo bombeo a 355 nm.

Se deduce del mecanismo de generación de radiación en un OPO que éstas no son, estrictamente hablando, radiaciones láser, pues no son un producto de la emisión estimulada asociada a una determinada transición atómica. Sin embargo, las señales de salida del OPO presentan un elevado grado de coherencia y monocromaticidad, así como un espectro compuesto por uno o varios modos longitudinales, como ocurre con las radiaciones láser.

En concreto, el equipo utilizado a lo largo del desarrollo de este trabajo presenta un grado de polarización horizontal mayor del 97 %, una anchura de línea inferior a  $0,2 \text{ cm}^{-1}$ , duración del pulso de 10 ns y frecuencia de repetición de 10 Hz (con un tiempo de 100 ms entre pulso y pulso).

Aunque sin duda el OPO ha sido la fuente de excitación pulsada más versátil, se ha hecho uso también de un láser de Nd:YAG (Quanta-Ray), de diodos modulados digitalmente a 980 nm y 810 nm (LIMO y OsTech) y, en algunos casos, se ha obtenido emisión modulada a partir de la emisión continua del láser de Ti:Zafiro utilizando un “chopper” mecánico como instrumento generador de pulsos.

En todo caso, a la hora de realizar experimentos de medida de vidas medias, deben tenerse en consideración las características del pulso de excitación. Esto se debe a que en función de su duración alcanzarán, o no, el estado estacionario los iones excitados y en función de la distancia entre pulsos será posible ver el decaimiento completo de la emisión o se interrumpirá con la absorción de un nuevo pulso. Adicionalmente, cuando las medidas se realizan utilizando un “chopper”, es importante tener en cuenta que existirá un periodo de transición entre la situación en la cual la excitación está completamente bloqueada por las aspas del “chopper” y la situación en la cual éste deja pasar por completo el haz de excitación. Por este motivo, suele ser conveniente utilizar velocidades de rotación altas, aunque siempre deben tenerse en cuenta los tiempos característicos de cada decaimiento medido con el fin de poder observar la curva completa.

En este tipo de experimentos, la emisión puede ser medida con el mismo conjunto de detectores mencionados anteriormente. Sin embargo, será preciso hacer uso de un amplificador antes de registrar la señal en los casos en que el detector no sea un fotomultiplicador. A continuación, la señal obtenida (y amplificada) es llevada a un osciloscopio (Tektronix, TDS 420) que ofrece la posibilidad de detectar señales entre 10  $\mu\text{V}$  y 10 V. Al igual que en los montajes experimentales descritos en la sección anterior, en este caso todo el sistema puede ser controlado mediante un ordenador. En la Figura 4.6, en el recuadro rojo, se puede ver un esquema del montaje experimental descrito para la medida de vidas medias.

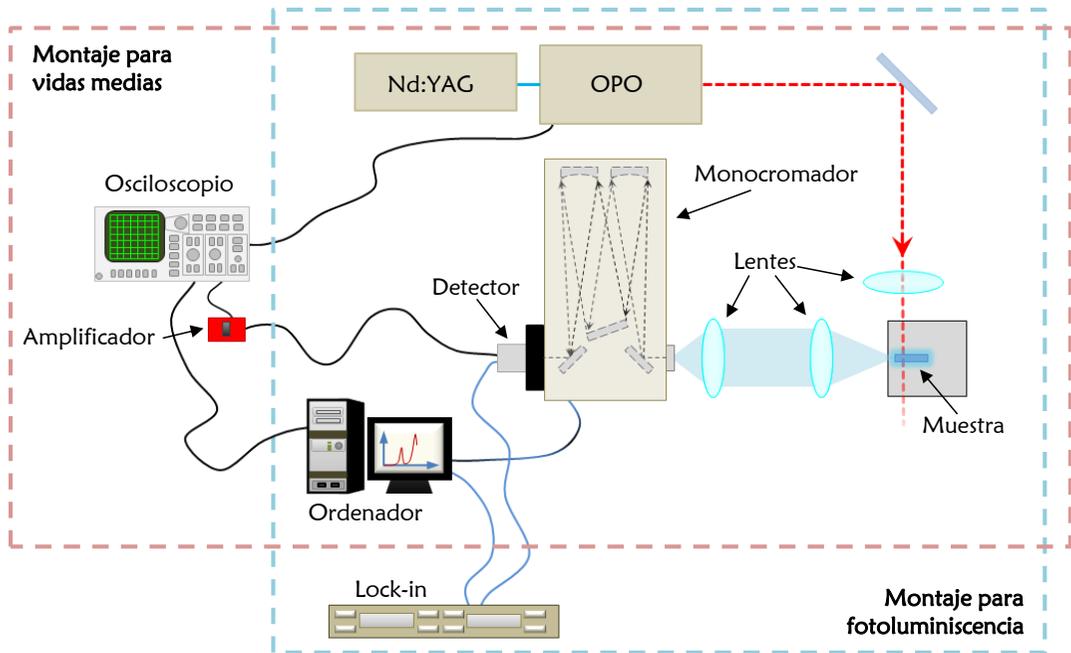


Figura 4.6: Montajes experimentales utilizados bajo excitación pulsada: medidas de vidas medias y medidas de fotoluminiscencia.

Mediante excitación pulsada es posible también obtener espectros de emisión. Para ello, tan sólo es necesario sustituir el osciloscopio por un amplificador lock-in (EG&G Instruments, 7220 DSP), que detecta la señal en fase con el pulso de excitación. Este sistema, además de ofrecer la posibilidad de utilizar fuentes de excitación pulsadas como el OPO para la realización de estos experimentos, resulta altamente eficaz a la hora de mejorar la relación señal/ruido obtenida. En la Figura 4.6, en el recuadro azul, se muestra el montaje experimental utilizado en estos casos.

Adicionalmente, es posible obtener espectros de emisión a partir del área encerrada bajo la curva asociada al decaimiento temporal de un determinado nivel. Este procedimiento implica registrar la evolución temporal de la señal emitida por la muestra a cada longitud de onda de emisión y, a continuación, integrar todos los decaimientos recogidos. Aunque el proceso de medida en este caso resulta más complejo y lento que a través de los métodos anteriores, presenta la ventaja de que permite seleccionar el rango de tiempos tras la excitación durante el cual se registra la emisión, lo cual, como se verá más adelante en el Capítulo 6, es esencial en algunos casos.

## Medidas de fotoluminiscencia en nanocrisales.

Cuando los experimentos descritos anteriormente quieren realizarse en muestras en polvo, como es el caso de los nanocrisales, dado su pequeño tamaño y lo complicado de su manejo es necesario desarrollar un sistema específico para su colocación ante el haz de excitación.

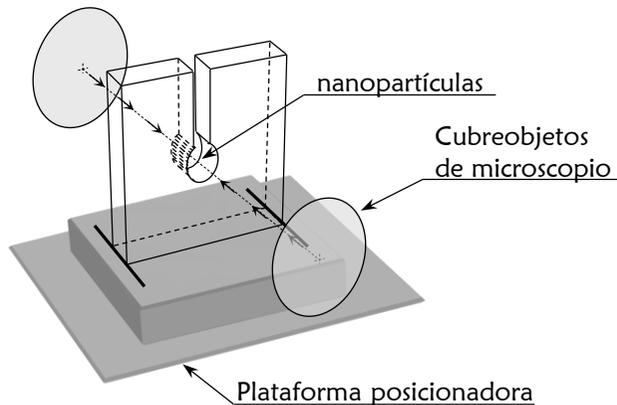


Figura 4.7: Representación esquemática del porta-muestras utilizado para las medidas de fotoluminiscencia en nanocrisales.

Para estos casos, ha sido diseñado un porta-muestras específico. Un esquema del mismo se presenta en la Figura 4.7. Como se puede ver, consta de una lámina cuadrada de 1 mm de grosor hecha en metacrilato o cobre, dependiendo del tipo de experimento que quiera realizarse. Esta placa tiene una perforación central de 2 mm de diámetro y una ranura que comienza en el borde y termina en el taladro central. La función principal de esta ranura es evitar los problemas asociados a la dilatación y contracción del material generados por la focalización de un haz láser sobre el mismo.

Las nanopartículas se introducen en el taladro central que a continuación se tapa con dos cubreobjetos de microscopio, uno a cada lado de la placa, tal y como se muestra en la figura. De este modo, los cubreobjetos servirán de ventanas transparentes en el rango de medida, e impedirán que los nanocrisales se caigan. Por último, todo el conjunto se coloca sobre una plataforma de soporte de modo que el porta-muestras quede siempre en la misma posición respecto al haz de excitación.

Las medidas se han llevado a cabo en configuración de reflexión, por lo que el porta-muestras se ha situado siempre frente al haz de excitación formando con este

un ángulo de entre  $30^\circ$  y  $60^\circ$  y la luminiscencia se ha recogido en la dirección perpendicular al haz de excitación (en un ángulo de entre  $60^\circ$  y  $30^\circ$  respecto al porta-muestras).

En los casos en que las medidas se han realizado con los nanocristales en suspensión acuosa, en lugar del sistema descrito se han utilizado cubetas para espectroscopia de la casa Hellma (101-QS), de 10 mm de camino óptico, cuatro caras pulidas y fabricadas en cuarzo SUPRASIL. Este material, como se puede ver en la Figura 4.8, es altamente transparente desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano, por lo que resulta óptimo para las medidas de fotoluminiscencia realizadas en este trabajo.

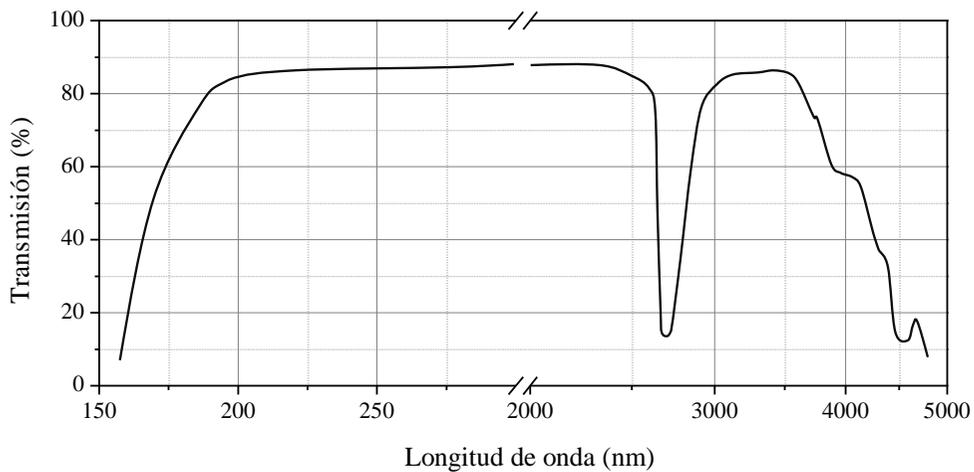


Figura 4.8: Espectro de transmitancia de una cubeta de cuarzo SUPRASIL.

## 4.4 Espectroscopia de altas presiones

Los distintos experimentos espectroscópicos mencionados en la sección anterior pueden llevarse a cabo también en condiciones de alta presión. Para ello, es necesario un sistema que permita, además de modificar la presión, acceder ópticamente a la muestra de modo que esta pueda recibir la excitación y a continuación la emisión pueda ser recogida.

Dado que la presión ejercida sobre un cuerpo es proporcional a la fuerza que se aplica e inversamente proporcional a la superficie con la que se aplica ( $P = F/S$ ), suelen utilizarse en este tipo de experimentos piezas específicamente diseñadas para minimizar la superficie de acción y por tanto requerir fuerzas relativamente pequeñas para lograr altas presiones. Siguiendo este principio, las denominadas celdas de diamante permiten alcanzar presiones de cientos de GPa.

Una celda de diamante típica (Figura 4.9) está compuesta de una lámina metálica de aproximadamente 0,2 mm de grosor con un orificio central de unos 100 – 200  $\mu\text{m}$  de diámetro. Es en este orificio en el que se introducirá la muestra que se desea caracterizar. Además, el orificio debe rellenarse con un líquido de características tales que haga posible que el aumento de presión en la muestra tenga lugar hidrostáticamente. Existen distintos líquidos hidrostáticos que pueden ser utilizados en estos casos, aunque no todos son adecuados en cualquier rango de presiones. Ejemplos de líquidos utilizados en celdas de presión son el argón, xenón o hidrógeno líquidos, una mezcla de metanol y etanol (en proporción 4:1), aceite de parafina, etc.

La lámina metálica descrita se coloca entre dos diamantes bien tallados, de modo que éstos deben cubrir por completo la superficie del orificio, como se muestra en la Figura 4.9. Aún así, la superficie de contacto entre lámina y diamantes es pequeña. De este modo, aplicando una determinada fuerza sobre los diamantes, estos ejercerán presión sobre el orificio y todo lo que él contiene, aumentándose en consecuencia la presión sobre la muestra de forma hidrostática.

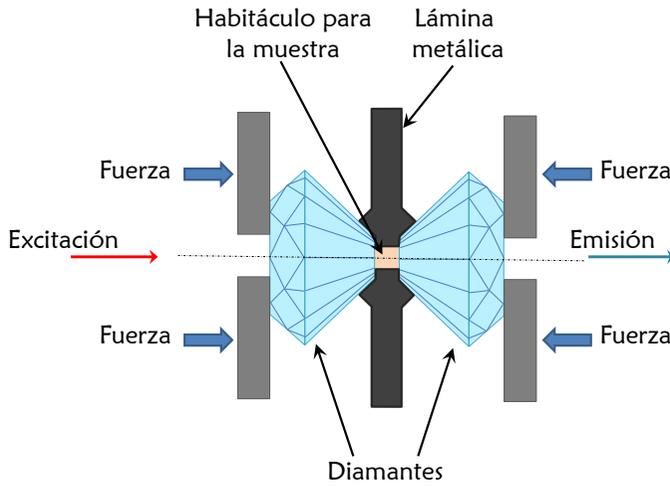


Figura 4.9: Representación esquemática de la parte interna de una celda de diamante.

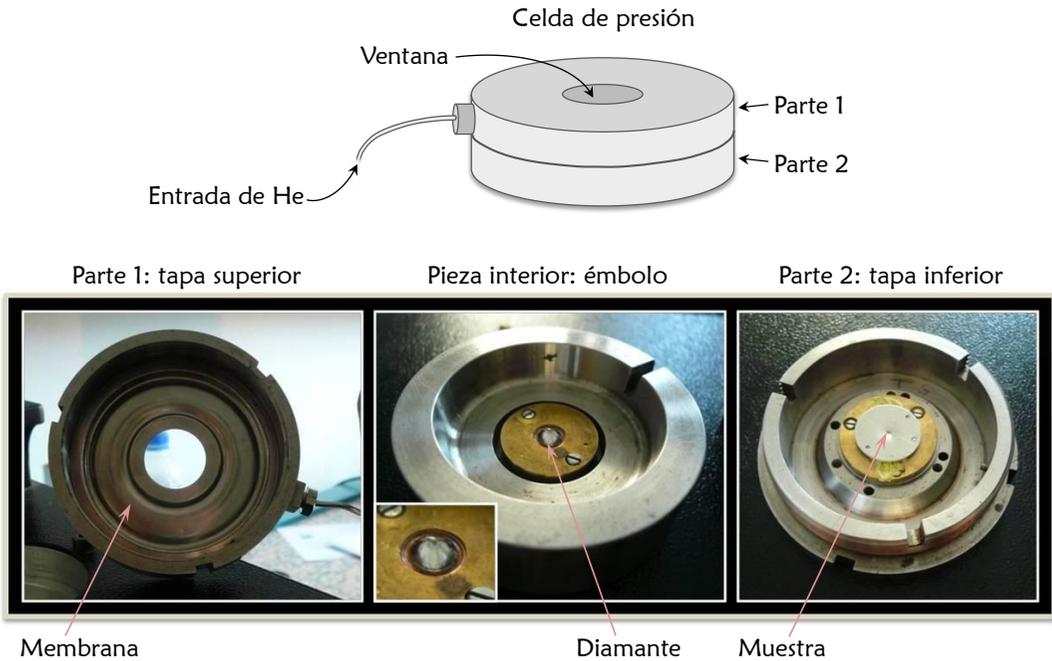


Figura 4.10: Esquema de la celda de presión utilizada y fotografías de las distintas partes que la componen.

En este punto cabe mencionar que la lámina metálica no sirve tan solo para evitar las pérdidas de líquido hidrostático y sujetar la muestra. Además, ante el efecto de las presiones, sufre una ligera deformación de modo que empieza a generar a su vez presión alrededor y contra los diamantes. De este modo, se reducen las posibles vibraciones del sistema y se evita que los diamantes puedan presionar directamente la muestra, lo cual sería dañino tanto para los diamantes como para la muestra.

Los experimentos de altas presiones presentados en esta memoria de tesis se han llevado a cabo en los laboratorios del grupo de altas presiones y espectroscopia del Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada de la Universidad de Cantabria. En ellos, como mecanismo para ejercer presión sobre los diamantes de la celda, se ha utilizado un sistema de membrana. En la Figura 4.10 se muestra, en un dibujo, el aspecto exterior de la celda y, en las fotografías inferiores, las distintas piezas que la forman. Como se puede ver, el sistema consta de tres piezas, dos de las cuales (partes 1 y 2) encajan formando un habitáculo interior en el que se introduce el émbolo.

La parte 1, como se muestra en la fotografía, tiene una fina membrana circular que recubre todo el interior de la pieza y que, al llenarse de Helio de forma controlada, ejerce sobre el émbolo la fuerza necesaria para aumentar la presión en la muestra. En el émbolo está situado uno de los dos diamantes, de tipo 2A, que forman la celda representada en la Figura 4.9. En la Figura 4.10 se puede ver, en una ampliación, el aspecto de este diamante. El segundo diamante se encuentra en la que se ha denominado Parte 2, por debajo de la lámina metálica con el orificio en el cual se sitúa la muestra (marcado en la figura por una flecha).

En el orificio central, junto a la muestra se han introducido un par de esferas de rubí de unas micras de diámetro. Las líneas R ( $R_1$  y  $R_2$ ) de luminiscencia del rubí son bastante estrechas, y presentan un desplazamiento hacia el rojo aproximadamente lineal frente a los aumentos de presión. Además, mantienen su anchura espectral si la presión se aumenta hidrostáticamente, pero presentan un cierto ensanchamiento si el aumento de presión no tiene lugar de este modo (Piermarini y col., 1975). Por tanto, el rubí, que además es un material químicamente inerte, resulta perfecto para ser utilizado como sonda para calcular la presión en el interior de la celda a través de la posición de las líneas R y, además, nos permite cerciorarnos de que el aumento de presión está teniendo lugar de forma hidrostática.

Para llevar a cabo el control de la presión a la cual se encuentra la muestra tal y como se ha mencionado, se ha utilizado la calibración de la emisión de las líneas del rubí dada por Mao et al. para el caso de presión hidrostática (Mao y col., 1986):

$$P = a \left[ \left( \frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^b - 1 \right]$$

Ecuación 4.6: Dependencia de las líneas R del rubí con la presión.

donde  $P$  es la presión dada en GPa,  $a$  es una constante igual 248,4 GPa,  $b$  toma el valor 7,665 y  $\lambda_0$  es igual a 694,24 nm para  $R_1$  y 692,70 para  $R_2$ .

En los experimentos realizados, se ha utilizado silicona a modo de líquido hidrostático. Generalmente, esta sustancia ofrece buenos resultados, sin embargo, a presiones medianamente altas comienza a solidificarse, haciendo que la presión deje de ejercerse de modo perfectamente hidrostático sobre la muestra. Por ello, deberá tenerse en cuenta el ancho de las líneas R del rubí para comprobar que esto no está ocurriendo durante las medidas realizadas.

A la hora de medir, la excitación de un OPO ha sido focalizada sobre la muestra a través de uno de los dos diamantes, como se muestra en la Figura 4.9, utilizando para ello una lente de focal larga. Debe mencionarse que los diamantes, además de ser adecuados para estas aplicaciones debido a su dureza y resistencia, son altamente transparentes en los rangos visible e infrarrojo del espectro, lo cual permite realizar experimentos de fotoluminiscencia en estos rangos sin problemas. La emisión se recoge por el lado opuesto de la celda, es decir, a través del otro diamante. Para ello, se hace uso de un objetivo de microscopio que permite seleccionar con mayor precisión la procedencia de la emisión medida y por tanto diferenciar entre la de la muestra y la del rubí. Finalmente, la señal es llevada al detector, una cámara iCCD (“intensified charge-coupled device”) de Horiba Jobin Yvon, a través de fibra óptica.

Con este equipo es posible realizar experimentos para medir tanto la emisión como la vida media asociada a ella. No obstante, en este caso concreto, debido a que como detector se ha utilizado una cámara CCD que permite la medida simultánea en varias longitudes de onda, se ha obtenido el valor de vida media a partir de la evolución temporal del área encerrada bajo la curva de emisión, pues el espectro completo puede ser registrado en varios momentos posteriores al pulso de excitación.

## 4.5 Microscopía confocal

La microscopía confocal hace posible el análisis de señales procedentes de regiones pequeñas y bien localizadas en muestras de distintos tipos, permitiendo así llevar a cabo una caracterización espectroscópica precisa en distintos puntos de un material. Por ello, esta técnica destaca en el estudio de muestras nano-estructuradas o con modificaciones locales, como es el caso de las guías de onda analizadas en esta memoria de tesis.

Para lograr una buena resolución óptica, el haz de excitación se focaliza en un punto muy pequeño sobre la muestra utilizando un objetivo de microscopio de alta apertura numérica. La señal emitida a continuación por la muestra se limpia de las contribuciones procedentes de áreas cercanas al punto exacto de excitación, es decir, externas a él, mediante el uso de un iris o diafragma que debe situarse sobre el plano óptico conjugado. Un esquema del funcionamiento de este tipo de microscopios se muestra en la Figura 4.11.

Las medidas obtenidas en este trabajo mediante esta técnica, han sido realizadas en colaboración con el grupo de espectroscopia láser del Departamento de Física de Materiales de la Universidad Autónoma de Madrid. Para ello, se ha utilizado un microscopio óptico Olympus BX41 modificado con un módulo confocal de Jobin-Yvon. El haz de excitación se focaliza sobre la muestra con un objetivo de microscopio 50x de apertura numérica A.N.= 0,75. Por tanto, el área de excitación presenta un diámetro de alrededor de 0,3  $\mu\text{m}$  a la longitud de onda del láser de argón (488,0 nm).

La señal emitida por la muestra es recogida por el mismo objetivo y posteriormente separada de la excitación mediante el uso de un filtro interferencial de banda estrecha. Tras pasar por el diafragma del microscopio confocal, la señal se lleva mediante fibra óptica a un espectrómetro de alta resolución SPEX 500M, y es detectada por una cámara CCD de Horiba Jobin Yvon, modelo Synapse, refrigerada por efecto Peltier a  $-70^{\circ}\text{C}$ .

A fin de seleccionar con precisión la región de la muestra sobre la cual se focaliza la excitación, existe una cámara de video acoplada al microscopio óptico que ofrece una imagen digital de la misma. La muestra se sitúa sobre una plataforma motorizada XY que puede ser controlada mecánicamente a través un ordenador, ofreciendo una resolución espacial de 0,1  $\mu\text{m}$ . De este modo, es posible

realizar un estudio en función de la posición en la muestra de cualquiera de las magnitudes medidas.

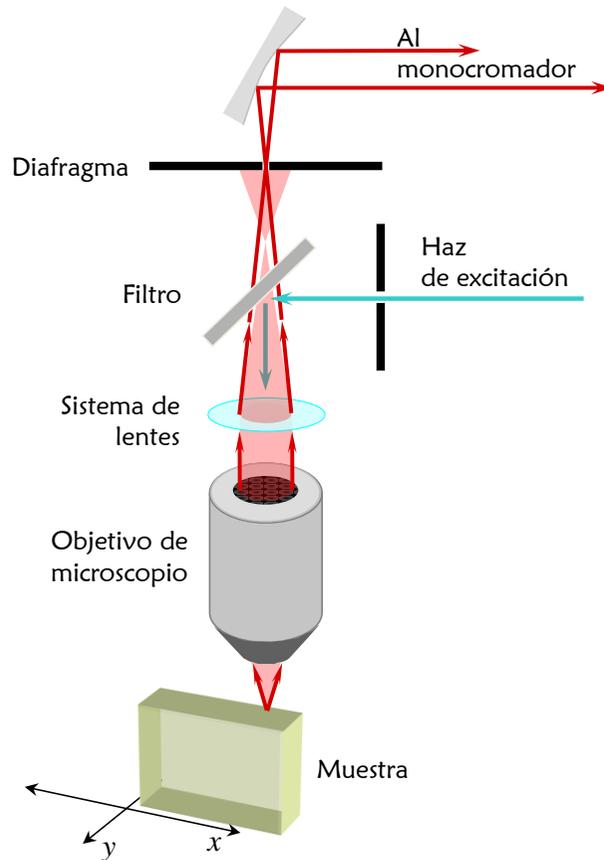


Figura 4.11: Esquema del funcionamiento de un microscopio confocal.

Cabe mencionar en este punto, que este equipo permite realizar experimentos tanto de fotoluminiscencia como de espectroscopia Raman, si bien esta última suele presentar una mayor dificultad por ser su intensidad mucho menor que la de la luminiscencia.

# Capítulo 5. Preparación de cristales de $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$

## 5.1 Introducción/ Introduction

Uno de los principales objetivos de este trabajo de tesis es el estudio de los diferentes mecanismos de transferencia de energía que pueden tener lugar en cristales de LiNbO<sub>3</sub> dopado con iones Tm<sup>3+</sup>. En general, el método de crecimiento utilizado para la obtención de un determinado material puede alterar algunas de sus propiedades. Por ejemplo, es posible que tenga una cierta repercusión en las características espectroscópicas del ión activo. En consecuencia, la caracterización morfológica y el estudio de la calidad de los cristales crecidos parece ser un punto de partida adecuado para llevar a cabo el análisis del material.

En este capítulo va a ser descrito, en primer lugar, el procedimiento aplicado para obtener monocristales de LiNbO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup>. Como se verá, se ha escogido la técnica de crecimiento Czochralski, que ha sido puesta en práctica por el profesor Juan Antonio Sanz-García en el laboratorio de crecimiento de cristales asociado a los grupos de Guías Ópticas Activas y Espectroscopia Láser de la Universidad Autónoma de Madrid.

En segundo lugar, se ha realizado un estudio de las principales propiedades de los monocristales obtenidos que podrían modificar de algún modo sus propiedades luminiscentes. En particular, se ha investigado la distribución de las impurezas en el material y el contenido de Tm<sup>3+</sup> de cada monocristal, para lo cual han sido aplicadas diversas técnicas experimentales.

~~~~~

One of the main aims of this thesis work is the study of the different mechanisms of energy transfer that take place in LiNbO<sub>3</sub> crystals doped with Tm<sup>3+</sup> ions. In general, the growing processes applied to obtain a certain material can induce several changes in many of its properties. Therefore, the growing procedure, the characterization of the morphology and of the quality of the crystals seem to be an adequate starting line to begin with the study.

First of all, in this chapter, it is going to be described the growing procedure of LiNbO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup> boules. As it will be seen, the Czochralski technique has been applied by Dr. Juan Antonio Sanz-García in the laboratory of crystal growth

associated to the groups of Active Optical Waveguides and Laser Spectroscopy of the Universidad Autónoma of Madrid.

Secondly, the study of the main properties that could modify the luminescent characteristics of the crystals, such as the distribution of impurities or the  $\text{Tm}^{3+}$  content found in each boule, has been performed by applying diverse experimental techniques.

## 5.2 Crecimiento y caracterización de cristales de $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$

A lo largo de este trabajo de tesis, se van a utilizar diversas muestras procedentes de monocristales de niobato de litio dopado con tulio crecidos mediante la técnica Czochralski.

La técnica Czochralski, llamada así en honor a su inventor Jan Czochralski, es una de las técnicas de crecimiento de monocristales a partir de fundido más extendidas (Czochralski, 1918; Tomaszewski, 2002). En ella, los materiales de partida, en nuestro caso  $\text{LiNbO}_3$  congruente y  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  de pureza 99.99%, se introducen en un crisol de platino, y se calientan en un horno de cavidad vertical a una temperatura ligeramente superior a la temperatura de fusión del material ( $T_f \approx 1250\text{ }^\circ\text{C}$  en el caso del  $\text{LiNbO}_3$ ) para que ambos componentes se fundan creando una mezcla homogénea.

A continuación, se sumerge parcialmente en el fundido un germen de  $\text{LiNbO}_3$  monocristalino, bien orientado según el eje del cristal que queramos usar como eje de crecimiento, a partir del cual se generará todo el resto del cristal. Para mayor claridad, en la Figura 5.1 se muestra, junto a una fotografía del equipo experimental, el esquema de un sistema típico de crecimiento Czochralski con los distintos componentes: horno, crisol y varilla de sujeción del germen.

Hay que tener en cuenta que antes de que dé comienzo el proceso de crecimiento en sí mismo, conviene mantener transitoriamente el germen a una temperatura tal que tenga lugar un lento proceso de fusión del mismo. De este modo se crea una región de unos milímetros de longitud conocida como “cuello del cristal” cuyo objetivo es minimizar la cantidad de defectos que pudiera tener el germen, tales como dislocaciones, y que de no existir podrían propagarse al resto del cristal.

Una vez se ha formado el cuello, debe bajarse ligeramente la temperatura para permitir que comience la cristalización alrededor del germen y por tanto, que empiece a tener lugar el crecimiento del cristal. Controlando la velocidad de tiro y de giro de la varilla de sujeción es posible ajustar el ritmo de crecimiento de cristal y, por tanto, su radio. Así, en una primera etapa, estos parámetros se elijen de modo que aumente progresivamente el diámetro del cristal, formándose un

ensanchamiento que suele conocerse como “hombro”. Una vez que se ha alcanzado el ancho adecuado, vuelven a modificarse los parámetros de crecimiento para que en adelante el diámetro permanezca constante y el cristal crezca tan solo en la dirección del eje de tiro.

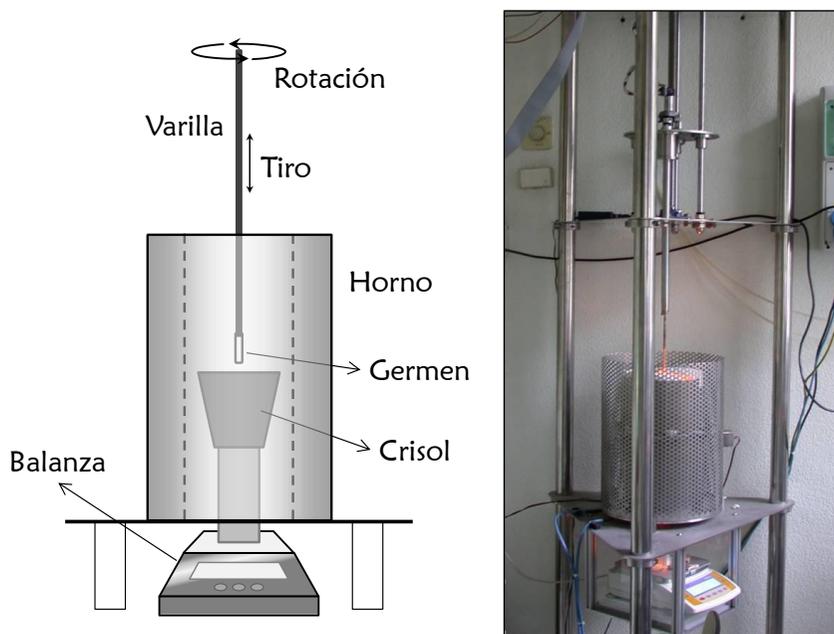


Figura 5.1: Esquema de un sistema de crecimiento de cristales Czochralski y fotografía del equipo utilizado.

Cuando el cristal ha adquirido la longitud deseada, se pone fin al crecimiento aumentando levemente la velocidad de tiro de modo que se rompe el contacto cristal-fundido. Debe tenerse en cuenta en este punto que es necesario dejar que el cristal se enfríe lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente. De no hacerlo, podrían aparecer fracturas en él, especialmente en materiales que, como el  $\text{LiNbO}_3$ , presentan una considerable anisotropía en los coeficientes de expansión térmica.

En nuestro caso, la evolución del crecimiento ha sido controlada a través del peso aparente del fundido, utilizando para ello una balanza de precisión situada bajo el horno y en contacto indirecto con el crisol (Figura 5.1). De este modo se ha establecido en todos los casos una tasa de crecimiento de 25 mg/min. Además, se ha utilizado una velocidad de giro de 15 r.p.m. El proceso de crecimiento se finalizó cuando aproximadamente el 25% del fundido había cristalizado, evitando así posibles modificaciones en la relación  $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$  y en la concentración de iones  $\text{Tm}^{3+}$  a lo largo del cristal.

Mediante el procedimiento descrito, utilizando siempre los mismos parámetros de crecimiento y con el eje  $c$  del cristal como eje de crecimiento, fueron crecidos los cristales estudiados en esta memoria de tesis: un monocristal de  $\text{LiNbO}_3$  puro y cinco monocristales de  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$  con distintas concentraciones de ión dopante (0,05; 0,50; 1,25; 2,00 y 3,00 mol% en el fundido).

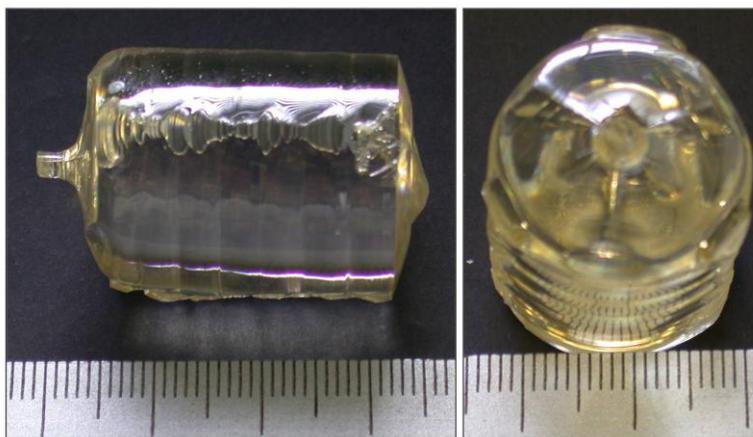


Figura 5.2: Cristal  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$ ,  $[\text{Tm}^{3+}] = 0,5$  mol% en el fundido.

Desde el punto de vista morfológico, todos los cristales presentan características semejantes: diámetro próximo a los 20 mm, longitudes alrededor de los 30 mm y claras estrías de crecimiento relacionadas con la posición de los ejes  $x$  e  $y$  del  $\text{LiNbO}_3$  (Capítulo 3). En la Figura 5.2 se muestra, a modo de ejemplo, la fotografía correspondiente al cristal con contenido de tulio en el fundido del 0,5 mol%. En ella, además de las características previamente indicadas, se aprecian la alta transparencia del cristal y la coloración amarillo-verdosa típica del dopaje con iones  $\text{Tm}^{3+}$ . Desde el punto de vista de la transparencia y calidad aparente del cristal, la única excepción se encuentra en el crecido con un contenido del 3,00 mol% de iones tulio en el fundido, que presenta una ligera reducción de su transparencia y calidad óptica.

### ***1. Incorporación de iones tulio al cristal***

En general, los iones dopantes no aparecen en el cristal crecido con la misma concentración que existe en el fundido. La tasa de incorporación de iones al cristal viene dada por el coeficiente de segregación que depende tanto de la matriz como de la especie iónica que se va a usar como dopante.

Experimentalmente, se define un coeficiente de segregación efectivo para cada concentración de dopantes,  $K_{ef}$ , como (Palatnikov y col., 2006):

$$K_{ef} = \frac{[RE^{3+}]_c}{[RE^{3+}]_f}$$

Ecuación 5.1: Definición del coeficiente de segregación.

donde  $[RE^{3+}]_c$  es la concentración de tierra rara en el cristal y  $[RE^{3+}]_f$  es la concentración en el fundido inicial. Debe tenerse en cuenta que el coeficiente de segregación no necesariamente será constante, sino que su valor puede ser mayor o menor a distintas concentraciones.

A fin de determinar el grado en que los iones de Tm<sup>3+</sup> se incorporan a la matriz de LiNbO<sub>3</sub>, se han realizado medidas de fluorescencia de Rayos X en una muestra procedente de cada monocristal. Ya que la concentración de dopante podría variar a lo largo del eje de crecimiento, todas las muestras utilizadas en este estudio provienen de zonas equivalentes cercanas al hombro de cada cristal.

Con el objetivo de obtener una buena calibración de los resultados de fluorescencia obtenidos, se preparó cuidadosamente una mezcla de LiNbO<sub>3</sub> y Tm<sup>3+</sup> con una concentración de este último de un 1 mol%. El conjunto, previamente sinterizado para crear un polvo homogéneo, fue también analizado mediante la técnica de fluorescencia de Rayos X y utilizado como muestra patrón.

Finalmente, mediante el procedimiento descrito, se obtuvo un valor para la concentración de iones de Tm<sup>3+</sup> en cada cristal. Estos resultados se muestran numéricamente en la Tabla 5.1 y gráficamente en la Figura 5.3. El error que se da para cada valor de concentración en el cristal, es el asociado a la precisión de la técnica de fluorescencia en cada caso.

Como se puede ver, en el rango de bajas concentraciones la dependencia encontrada entre  $[Tm^{3+}]_c$  y  $[Tm^{3+}]_f$  es aproximadamente lineal ( $K_{ef}$  aproximadamente constante). Por el contrario, a altas concentraciones ( $[Tm^{3+}]_f > 2,0$  mol%) la incorporación de iones Tm<sup>3+</sup> se aleja de este comportamiento. Esta diferencia en la tendencia que se observa para el caso de la muestra #6 está de acuerdo con resultados previos obtenidos en cristales de LiNbO<sub>3</sub> dopados con otros iones de tierras raras según los cuales se pueden distinguir dos regímenes distintos

en la incorporación de dopantes en función de la concentración de iones en el fundido (Cantelar y col., 1999).

| Muestra | Concentración en el fundido             | Concentración en el cristal             |
|---------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|         | [Tm <sup>3+</sup> ] <sub>f</sub> (mol%) | [Tm <sup>3+</sup> ] <sub>c</sub> (mol%) |
| #1      | 0,00                                    | 0,00 ± 0,03                             |
| #2      | 0,05                                    | 0,06 ± 0,03                             |
| #3      | 0,50                                    | 0,6 ± 0,1                               |
| #4      | 1,25                                    | 1,3 ± 0,1                               |
| #5      | 2,00                                    | 2,5 ± 0,2                               |
| #6      | 3,00                                    | 2,6 ± 0,2                               |

Tabla 5.1: Concentración de impurezas en el fundido e incorporadas en el cristal.

En el rango de baja concentración de dopantes, el comportamiento observado puede ser descrito mediante una expresión lineal que, de acuerdo con la definición del coeficiente de segregación dado en la Ecuación 5.1, en este caso se puede escribir de la forma

$$[Tm^{3+}]_c = K_{ef} \times [Tm^{3+}]_f$$

Ecuación 5.2: Coeficiente de segregación.

donde  $[Tm^{3+}]_c$  es la concentración de iones en el cristal y  $[Tm^{3+}]_f$  es la concentración en el fundido.

El ajuste lineal de los datos experimentales obtenidos en este rango, representado en la Figura 5.3 mediante una línea continua, da un valor para el coeficiente de segregación de  $K_{ef} = 1,19 \pm 0,08$ .

Un valor para el coeficiente de segregación como el obtenido, tan próximo a la unidad, garantiza un contenido de tulio en el fundido aproximadamente constante durante todo el crecimiento. Esto, sin duda, es una ventaja a la hora de crecer monocristales de gran longitud, pues la tierra rara aparecerá homogéneamente

distribuida a lo largo de todo el cristal, al menos en aquellos casos en los que la concentración de iones dopantes no esté por encima del 2,00 mol%.

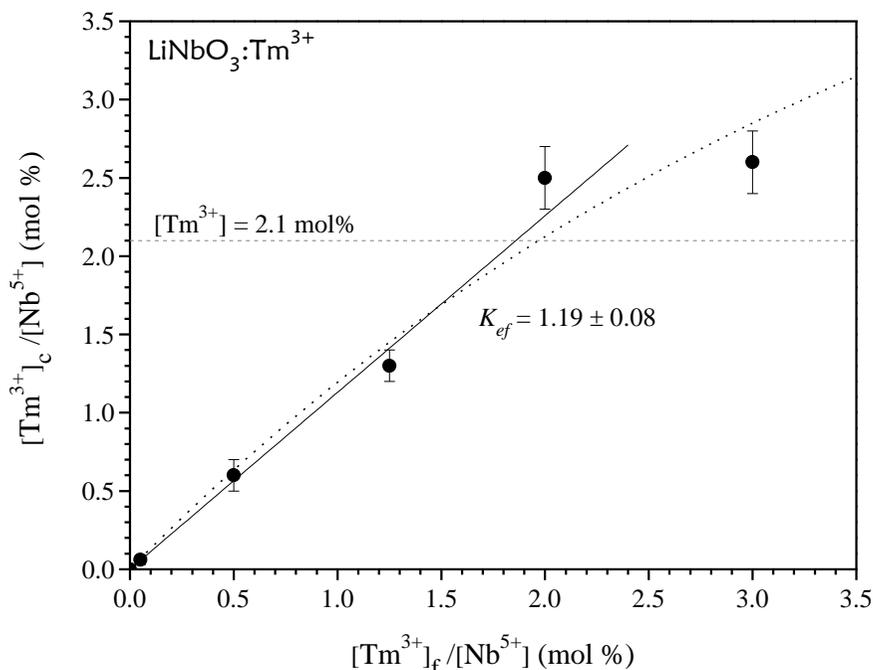


Figura 5.3: Concentración de Tm<sup>3+</sup> en el cristal frente a la concentración en el fundido (puntos). La línea continua representa el ajuste lineal de la Ecuación 5.2, mientras que la discontinua es el ajuste a la Ecuación 5.3.

Por encima de esta concentración, como ya se ha mencionado, aparece un efecto de saturación. En la Figura 5.3, la línea punteada representa el ajuste de los datos a la curva dada por la ecuación (Bermúdez y col., 1999; Cantelar y col., 1999):

$$[Tm^{3+}]_c = A\{1 - \exp(B \times [Tm^{3+}]_f)\}$$

Ecuación 5.3

donde  $A$  y  $B$  son constantes empíricas que en este ajuste toman los valores  $A = 5,4$  mol% y  $B^{-1} = -0,25$  mol%.

Ajustes a esta misma expresión se han llevado a cabo con anterioridad en el estudio de la incorporación de los iones Er<sup>3+</sup> y Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> en niobato de litio, pues también en estos casos se observa una variación semejante a la de la Figura 5.3. La existencia de una curva de incorporación de dopantes a la matriz con esta forma se

puede entender considerando los mecanismos de sustitución de iones que deben tener lugar en la matriz de  $\text{LiNbO}_3$  (Lorenzo y col., 1995; Palatnikov y col., 2006; Xue y col., 2006).

En el rango más bajo de concentraciones los iones tulio entran en la red en sitio de litio haciendo disminuir la cantidad de defectos intrínsecos (antisitios) que suelen estar presentes en el  $\text{LiNbO}_3$  congruente (Capítulo 3). Sin embargo, a partir de una cierta concentración, que en este caso parece encontrarse alrededor del 2 mol%, la cantidad de antisitios será demasiado baja como para que este sea el mecanismo de incorporación principal. Siendo así, los iones comienzan a ocupar sitios de litio anteriormente ocupados por iones de litio, generando a su vez vacantes en el cristal. Este cambio en el mecanismo de incorporación es el que podría estar generando en la curva de segregación de la Figura 5.3 una disminución de la pendiente en el rango más alto de concentraciones.

Para mayor claridad, en el Apéndice I se puede encontrar una discusión más detallada sobre los posibles mecanismos de incorporación de iones lantánidos al material y su dependencia con la concentración.

## ***II. Espectroscopia de absorción.***

La concentración de iones de tulio en la matriz de niobato de litio puede ser estudiada también a través de medidas de absorción óptica. En la Figura 5.4 aparece representado el espectro de absorción no-polarizado de la muestra con  $[\text{Tm}^{3+}] = 1,3$  mol%. En ella se muestran todas las bandas de absorción correspondientes a las transiciones que tienen lugar desde el estado fundamental del  $\text{Tm}^{3+}$  ( $^3\text{H}_6$ ) a cada uno de los estados excitados, hasta llegar al borde de absorción del  $\text{LiNbO}_3$  próximo a los 320 nm. El etiquetado de los distintos niveles en la figura se ha realizado de acuerdo con la asignación aceptada actualmente.

Como ya se dijo en el Capítulo 3, la posición del borde de absorción del  $\text{LiNbO}_3$  es muy sensible a ciertas modificaciones de la red cristalina. Gracias a la existencia de una calibración previa de su posición en función de la estequiometría del cristal y a esta alta sensibilidad a la presencia de impurezas, el borde de absorción puede ser utilizado como sonda para estimar la pureza y calidad del cristal o como medida de la relación  $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$  (Földvári y col., 1984; Wöhlecke y col., 1996; Kovács y col., 1997).

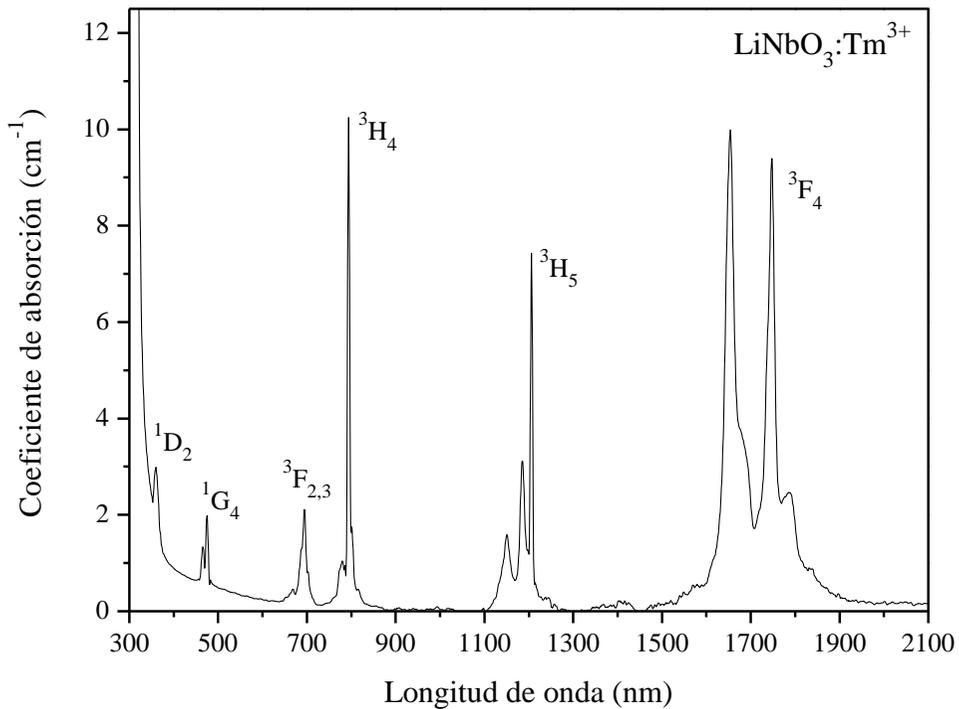


Figura 5.4: Espectro de absorción no-polarizado del LiNbO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup> con una concentración de Tm<sup>3+</sup> de 1,3 mol%. Las bandas observadas son las de las transiciones desde el nivel fundamental, <sup>3</sup>H<sub>6</sub>, a los distintos estados excitados etiquetados en la figura.

Con el fin de estudiar cómo la incorporación de iones de Tm<sup>3+</sup> modifica su posición, se han realizado medidas de absorción en este rango en todas las muestras. Los espectros obtenidos han sido corregidos para considerar las posibles pérdidas causadas por reflexiones en las caras de la muestra (Kovács y col., 1997). Para ello, se ha hecho uso de la relación:

$$\alpha = -\frac{1}{x} \ln \left( -b + \sqrt{b^2 + \frac{1}{R}} \right)$$

Ecuación 5.4: Pérdidas de intensidad en la absorción causadas por reflexiones en las caras de la muestra.

donde  $x$  es el grosor de la muestra;  $R$  es la reflectancia, definida como  $R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2$ , siendo  $n$  el índice de refracción del material y  $b$  viene dado por  $b = (1 - R)^2 / 2TR^2$ , donde  $T$  representa la transmitancia de la muestra.

En el caso en que la reflectancia es pequeña, es decir, cuando  $R \ll 1$ , se puede asumir que la contribución de reflexiones múltiples es despreciable. Entonces, la Ecuación 5.4 puede ser escrita de una forma más sencilla según:

$$\alpha = -\frac{1}{x} \ln \left[ \frac{(1 - R)^2}{T} \right]$$

Ecuación 5.5: Aproximación de la Ecuación 5.4 al caso  $R \ll 1$ .

En la Figura 5.5 se muestra ampliada la sección del borde de absorción de cada una de las muestras alrededor de  $\alpha = 20 \text{ cm}^{-1}$ . Como se puede ver, todas las muestras, salvo la de mayor concentración de tulio, tienen el borde de absorción en una posición muy cercana. Siendo así, podemos estimar esta dispersión como error experimental y tomar su posición promedio ( $317,9 \pm 0,2 \text{ nm}$ ) como valor a partir del cual estimar la relación  $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$  de los cristales crecidos.

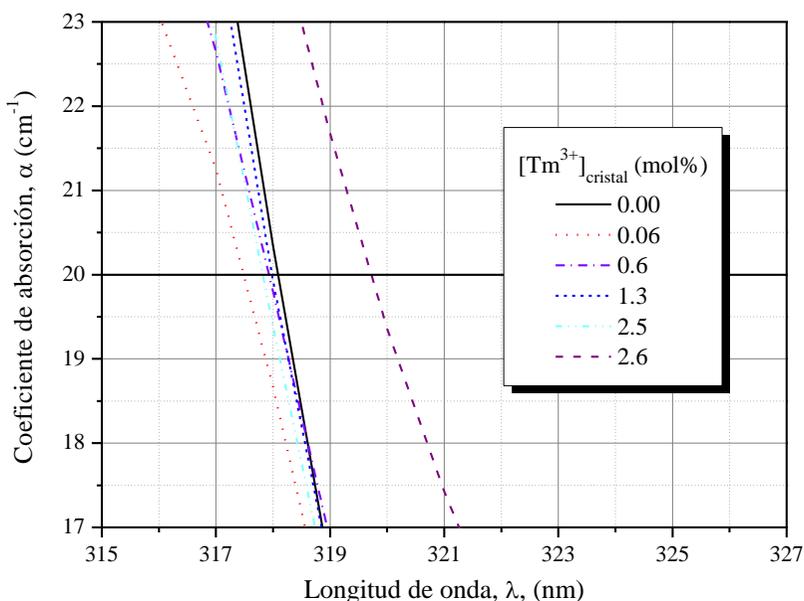


Figura 5.5: Posición del borde de absorción en cada una de las muestras de  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$ .

A partir de la calibración de la dependencia de la relación  $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$  con el borde de absorción a  $20 \text{ cm}^{-1}$ , dada por la Ecuación 3.1, y con esta posición del borde de absorción en las muestras, se obtiene un valor para los cristales crecidos de  $[\text{Li}_2\text{O}] = (48,910 \pm 0,004) \text{ mol\%}$  ( $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0,9570 \pm 0,0001$ ). Este resultado demuestra que el  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$  obtenido presenta una composición muy cercana al rango de congruencia, que, como ya se mencionó en el Capítulo 3 está entre  $[\text{Li}_2\text{O}] = 48,38 \text{ mol\%}$  y  $48,60 \text{ mol\%}$ .

El hecho de que por debajo de  $2,5 \text{ mol\%}$  la presencia de iones de tulio apenas modifique esta composición tiene sentido si consideramos que los iones están incorporándose a la red mediante la substitución de antisitios, pues una mayor concentración de iones de tulio implica una menor concentración de defectos intrínsecos.

Sin embargo, en el caso en que la concentración de iones  $\text{Tm}^{3+}$  es mayor, se observa un desplazamiento del borde de absorción a longitudes de onda más altas. Éste resultado podría estar relacionado con una mayor deficiencia de litio en este cristal tal vez debida a que, agotados los antisitios, o quedando muy poca concentración de estos, el tulio comenzara a entrar en la red de  $\text{LiNbO}_3$  en posiciones substitutivas, eliminando para ello iones de litio y generando vacantes. En consecuencia, la modificación de la relación  $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$  será más relevante en este caso que en los anteriores, lo cual podría reflejarse en el borde de absorción de acuerdo con la Ecuación 3.1.

### **Calibración de las secciones eficaces.**

Cuantitativamente, la incorporación de los dopantes al cristal queda reflejada en la intensidad de las bandas de absorción, siendo estas más intensas cuanto mayor es el contenido de iones en la matriz. Ambas magnitudes, concentración y coeficiente de absorción, resultan ser magnitudes proporcionales, y la constante de proporcionalidad es la sección eficaz de absorción,  $\sigma_{\text{abs}}$ , ya mencionada en el Capítulo 4.

En la Figura 5.6 se puede ver el detalle de las bandas correspondientes a las transiciones  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_{2,3}$  y  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  para todas las muestras con diferentes concentraciones de  $\text{Tm}^{3+}$ . Como se puede observar, las posiciones de los picos y la forma de línea permanecen invariables en todos los espectros, pero no así su intensidad, que aumenta con la concentración. Como se muestra en la Figura 5.7 y

como se señaló anteriormente (Ecuación 4.4), la dependencia entre ambas magnitudes es lineal, incluso en el caso de la muestra con mayor concentración de  $Tm^{3+}$ , en la cual se observaron efectos de saturación.

Debido a que los niveles  ${}^3H_4$  y  ${}^3F_{2,3}$  suelen ser seleccionados como niveles de bombeo en láseres basados en  $Tm^{3+}$  (Johnson y col., 1969; Allain y col., 1990; Cantelar y col., 2005a), es interesante determinar el valor de su sección eficaz de absorción absoluta, pues este es un parámetro de relevancia a la hora de modelar la acción láser. El ajuste lineal de los resultados mostrados en la Figura 5.7 (líneas continuas), da unos valores de  $\sigma$ :

$$\sigma_{695 \text{ nm}} = (8,5 \pm 0,2) \times 10^{-21} \text{ cm}^2$$

$$\sigma_{794 \text{ nm}} = (4,4 \pm 0,2) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$$

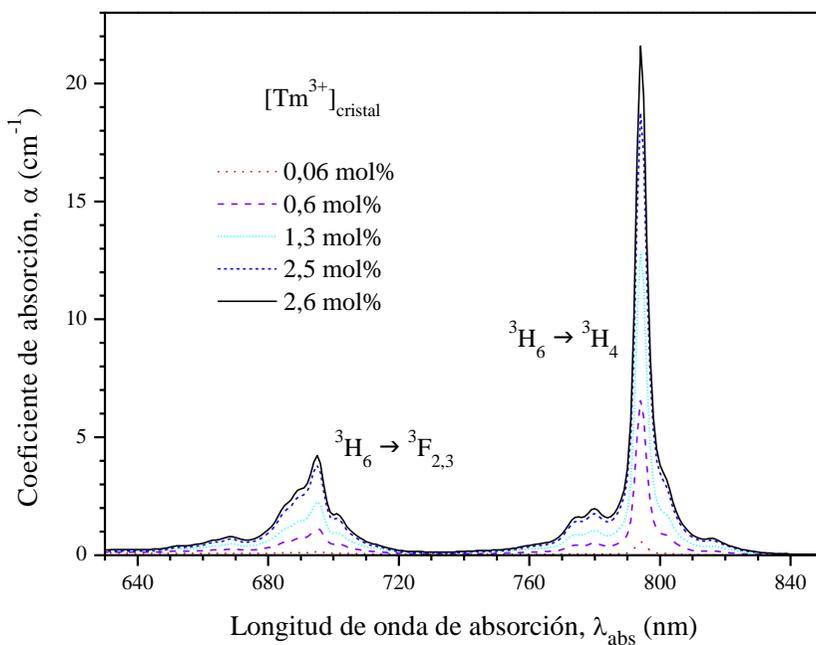


Figura 5.6: Bandas de absorción correspondientes a las transiciones  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_{2,3}$  y  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$  medidas en las distintas muestras.

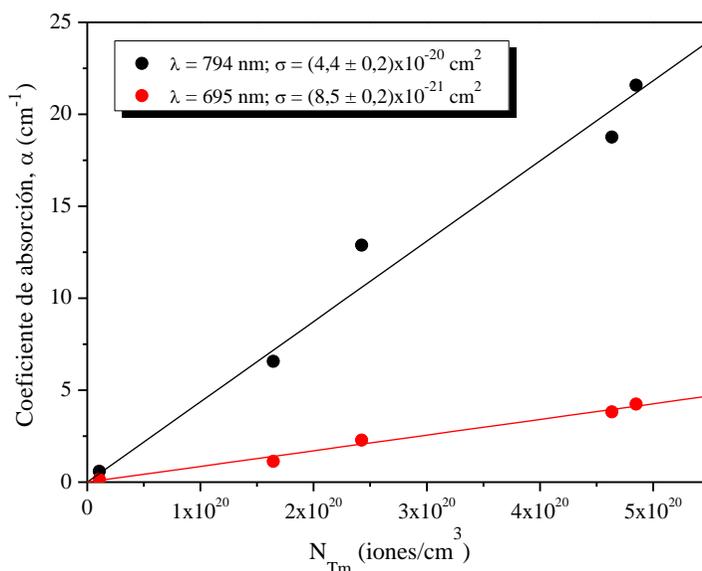


Figura 5.7: Relación entre el coeficiente de absorción máximo de la banda  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_{2,3}$  (695 nm) y  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$  (794 nm) y la concentración de dopante en el cristal.

### Distribución radial de la concentración.

Al igual que se ha hecho para comparar el contenido de Tm<sup>3+</sup> en las distintas muestras, es posible estimar la variación de concentración de dopantes dentro de un mismo cristal mediante medidas de absorción óptica. En este caso, se van a estudiar las modificaciones que puedan tener lugar a lo largo del diámetro del cristal. La distribución de impurezas en esta dirección es interesante desde el punto de vista del crecimiento, pues da una idea de la forma de la interfase cristal-fundido que, en un crecimiento controlado y con los parámetros bien escogidos, debe ser lo más plana posible. Por otra parte, desde el punto de vista de las aplicaciones, un fuerte gradiente de concentración en la dirección radial limitaría el tamaño de muestra que podría utilizarse, pues generalmente se requieren materiales homogéneos tanto en su calidad cristalina como en la concentración de dopantes.

Para llevar a cabo el análisis, se ha escogido como sonda una vez más la banda correspondiente a la transición  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$  (Figura 5.6) y se han tomado espectros de absorción a lo largo de todo el diámetro de una oblea de material (muestra #4, [Tm<sup>3+</sup>] = 1,3 mol%), con un intervalo de unos 1,5 mm entre medida y medida. A fin de obtener resultados precisos, se han utilizado diafragmas para reducir el tamaño del haz de medida y el haz de comparación hasta alcanzar un radio de 0,1

mm. Además, la muestra se ha situado sobre una plataforma con libertad de movimiento en una única dirección, en este caso perpendicular al haz de medida.

Haciendo uso de la calibración mostrada en la Figura 5.7, se han transformado los datos de absorción a valores de concentración de  $\text{Tm}^{3+}$  en el cristal. El resultado, mostrado en la Figura 5.8, revela una ligera variación en la concentración entre los extremos y el centro de la muestra. Para lograr una mayor claridad visual y poder apreciar el alto grado de simetría que presenta la distribución de los dopantes a lo largo de la dirección radial, ha sido representada en la figura una línea continua y perfectamente simétrica.

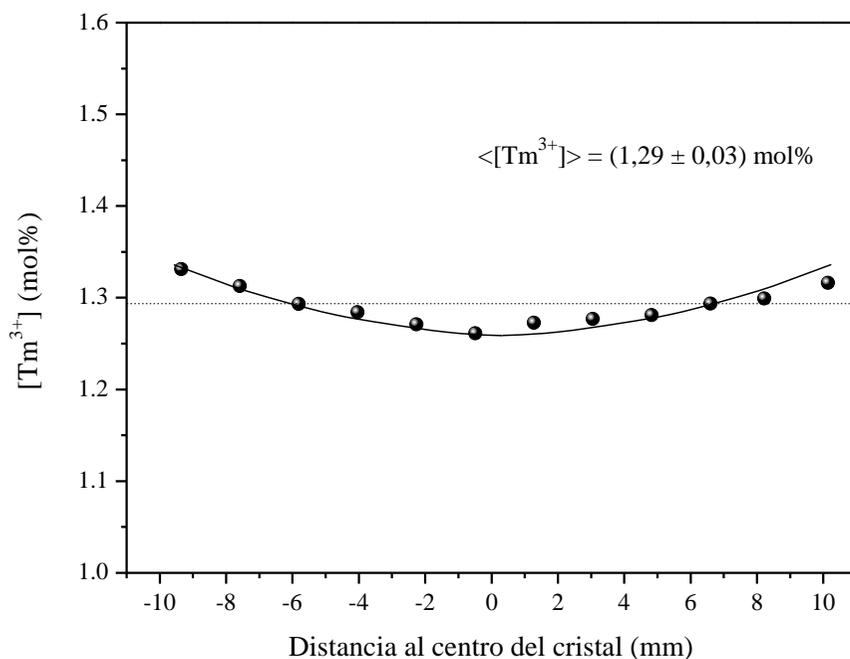


Figura 5.8: Variación de la concentración de  $\text{Tm}^{3+}$  a lo largo de la dirección radial en una oblea (corte z) de  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$ ,  $[\text{Tm}^{3+}] = 1,3 \text{ mol\%}$ .

Los distintos datos obtenidos dan un valor promedio para la concentración de  $\langle [\text{Tm}^{3+}] \rangle = (1,29 \pm 0,03) \text{ mol\%}$ , que en la figura aparece representado mediante una línea horizontal punteada. Este error en el valor medio nos da una estimación cuantitativa de la variación de concentración a lo largo de una oblea de material, que, como se puede observar, es muy pequeña. En consecuencia, estas pequeñas variaciones de concentración no serán un impedimento a la hora de obtener muestras con una alta homogeneidad.

## I. Cálculo de las secciones eficaces de emisión.

En el capítulo anterior, fueron calculadas las secciones eficaces de absorción, puesto que su valor es esencial a la hora de determinar la eficiencia de láseres o amplificadores ópticos. En ese caso, obtener estos valores era sencillo, ya que la sección eficaz de absorción,  $\sigma_{abs}$ , es directamente proporcional al coeficiente de absorción,  $\alpha$  (Ecuación 4.4). En cambio, calcular las secciones eficaces de emisión,  $\sigma_{emi}$ , es un problema más complejo, y requiere de una teoría más elaborada.

Dado que su valor es también un parámetro relevante, en este apartado se va a hacer uso de la metodología desarrollada por McCumber para el cálculo de las secciones eficaces de emisión a partir de las secciones eficaces de absorción de una determinada transición (McCumber, 1964b; 1964a).

En el caso concreto de cristales uniaxiales, con el vector de número de onda de emisión,  $\vec{k}$ , perpendicular al eje óptico, mediante una serie de cálculos geométricos en coordenadas esféricas, es posible encontrar una expresión adecuada para calcular las secciones eficaces de emisión polarizada en función de las formas de línea medidas para las emisiones en polarización  $\sigma$  y  $\pi$  (Moulton, 1986; Eggleston y col., 1988):

$$\sigma_{emi}^{\sigma,\pi}(\lambda) = \frac{3\lambda^5 I_{\sigma,\pi}(\lambda)}{8\pi c \tau \int \lambda (n_{\pi}^2(\lambda) I_{\pi}(\lambda) + 2n_{\sigma}^2(\lambda) I_{\sigma}(\lambda)) d\lambda}$$

Ecuación 5.6: Sección eficaz de emisión en función de la forma de línea de emisión.

donde  $I_{\sigma}$  y  $I_{\pi}$  son las formas de línea en polarización  $\sigma$  y  $\pi$ , respectivamente;  $\tau$  es la vida media radiativa del multiplete superior;  $n_{\sigma}(\lambda)$  y  $n_{\pi}(\lambda)$  son los índices de refracción y  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío. Esta expresión, puede ser escrita para el caso de polarización  $\alpha$  teniendo en cuenta que  $I_{\alpha} = I_{\pi} + 2I_{\sigma}$  como:

$$\sigma_{emi}^{\alpha}(\lambda) = \frac{3\lambda^5 I_{\alpha}(\lambda)}{8\pi c \tau \int \lambda n_{\alpha}^2(\lambda) I_{\alpha}(\lambda) d\lambda}$$

Ecuación 5.7: Sección eficaz de emisión en polarización  $\alpha$ .

Un método alternativo de obtener este resultado a partir de la teoría de McCumber, parte de la sección eficaz de absorción y establece la relación (Miniscalco y col., 1991):

$$\sigma_{abs}^{\sigma,\pi}(\lambda) = \sigma_{emi}^{\sigma,\pi}(\lambda) \exp\left[-\frac{\varepsilon - hc/\lambda}{k_B T}\right]$$

Ecuación 5.8: Relación entre las secciones eficaces de emisión y absorción.

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura,  $h$  la constante de Planck y  $\varepsilon$  es una diferencia de energía efectiva entre los multipletes superior, 1, e inferior, 2. Esta última magnitud, puede ser evaluada mediante la expresión:

$$\varepsilon = \Delta E_0 - k_B T \cdot \ln \left[ \frac{1 + \sum_{j=2}^{g_1} \exp(-E_{1j}/k_B T)}{1 + \sum_{j=2}^{g_2} \exp(-E_{2j}/k_B T)} \right]$$

Ecuación 5.9: Energía libre de red.

donde  $\Delta E_0$  es la separación entre los subniveles Stark menos energéticos de cada multiplete implicado,  $E_{ij}$  es la diferencia energética entre el  $j$ -ésimo subnivel y el primero en cada multiplete  $i$  ( $i = 1,2$ ), y  $g_i$  es la degeneración de cada nivel.

La Ecuación 5.8, asume una distribución de poblaciones entre los subniveles Stark en función de la temperatura que sigue una distribución de Boltzmann. Esta distribución en el caso de iones lantánidos con valencia 3+ está bien justificada, pues las transiciones entre subniveles Stark tienen lugar en tiempos del orden de los picosegundos, mientras que los decaimientos a otros multipletes se encuentran por encima de los microsegundos. Sin embargo, sí debe prestarse atención la segunda restricción de la ecuación: el ancho de línea de cualquier transición debe ser menor que  $k_B T$ . Esta segunda restricción en muchos casos, limitará el rango de temperaturas en el cual la teoría de McCumber ofrece resultados válidos (Quimby, 2002; Martin y col., 2007).

Entonces, de acuerdo con estas expresiones, es posible calcular la sección eficaz de emisión en cada polarización asociada a la transición  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ , especialmente relevante en relación a las emisiones láser reportadas para el Tm<sup>3+</sup> (Johnson y col., 1969; Stoneman y col., 1995; Güell y col., 2004; Cantelar y col., 2005a). En el cálculo, es posible utilizar la Ecuación 5.6 seguida de la Ecuación 5.8 para crear un ciclo de comprobación. En este sentido, se ha calculado la sección eficaz de emisión mediante la Ecuación 5.8, obteniéndose así la curva presentada en la Figura 5.9 mediante puntos azules. A continuación, los valores obtenidos de  $\sigma_{emi}$  se han introducido en la Ecuación 5.6 a modo de forma de línea,  $I_{\sigma,\pi}$ . En consecuencia, ahora el tiempo de vida radiativo,  $\tau$ , hace las veces de parámetro de

ajuste para escalar la sección eficaz de absorción. En este caso, al realizar esta comprobación se ha obtenido un valor de vida media  $\tau = 2,8$  ms, que coincide con el valor de vida media experimental a baja concentración y a temperatura de helio líquido, es decir, de vida media radiativa, dado por Núñez y col. (Núñez y col., 1993b).

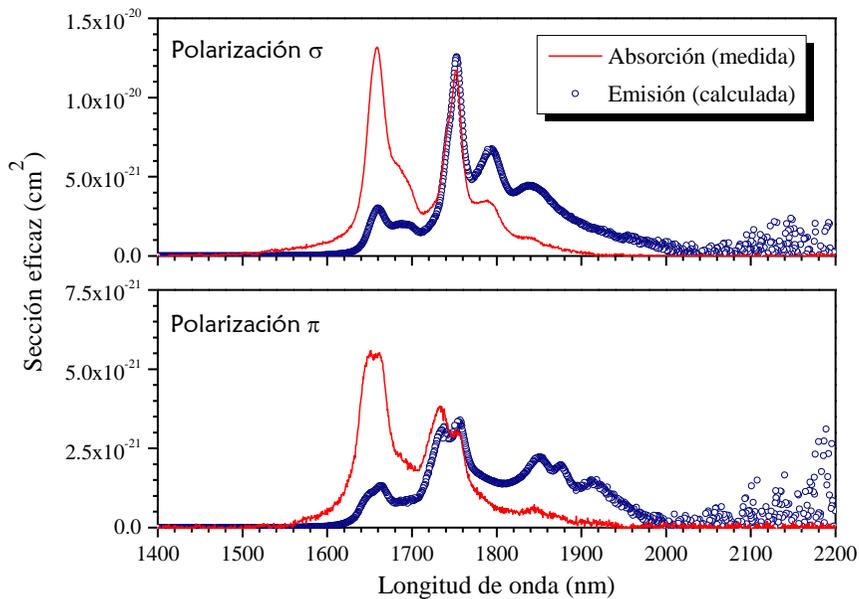


Figura 5.9: Sección eficaz de absorción medida (línea roja) y sección eficaz de emisión calculada (puntos azules) para las bandas asociadas a la transición entre  $^3F_4$  y  $^3H_6$  en polarización  $\sigma$  y  $\pi$ .

Finalmente, a modo de demostración final de la validez del cálculo, se han representado en la misma gráfica la forma de línea de emisión calculada y la medida. En la Figura 5.10 se aprecia que ambos espectros son iguales en todo el rango de longitudes de onda salvo pequeñas variaciones de intensidad en ciertos picos que podrían ser atribuidas a efectos de reabsorción en los resultados experimentales.

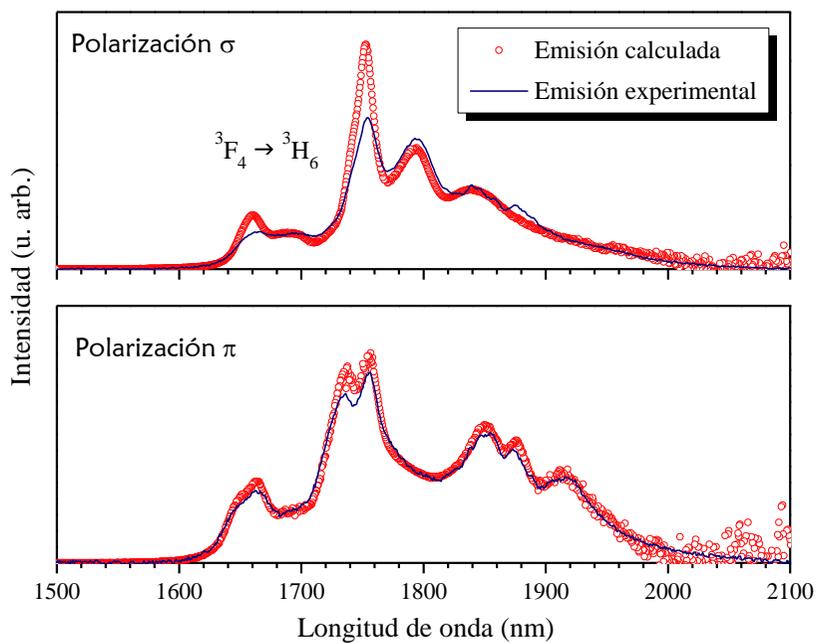


Figura 5.10: Emisiones experimentales (línea azul) y calculadas (puntos rojos).

## 5.3 Conclusiones

En este capítulo se ha expuesto el método de preparación de los monocristales de  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$  utilizados en este trabajo de tesis. Dichos cristales, a los que se han incorporado distintas concentraciones de  $\text{Tm}^{3+}$  presentan las siguientes características:

- Buena calidad óptica y transparencia en cristales con concentración de dopantes inferior al 2,5 mol%.
- Por encima del 2,5 mol% en el fundido los cristales pierden parcialmente su transparencia a la vez que la tasa de incorporación de iones en el cristal se reduce fuertemente.
- Por debajo de esta concentración, la dependencia entre la concentración de iones en el cristal y en el fundido resulta ser aproximadamente lineal y está caracterizada por un coeficiente de segregación de los iones en el material muy próximo a la unidad. Este hecho permitiría el crecimiento de cristales de gran tamaño con una homogénea distribución de iones en el cristal.
  - La distribución radial de los iones en el cristal es notablemente homogénea.



Capítulo 6. Transferencia  
de energía entre iones  
 $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{LiNbO}_3$

## 6.1 Introducción

Los iones  $\text{Tm}^{3+}$  se caracterizan por su capacidad para emitir luz eficientemente en los rangos infrarrojo, azul y ultravioleta. En lo que respecta a las emisiones infrarrojas presentes en  $\text{LiNbO}_3$ , la más interesante desde el punto de vista práctico se encuentra en torno a los 1450 nm ( ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ ). Esta longitud de onda destaca debido a que se encuentra en una de las ventanas de transparencia del silicio, conocida como banda-S, que podría ser explotada en aplicaciones de interés en el campo de las comunicaciones ópticas. Por otra parte, las emisiones azules resultan interesantes desde el punto de vista del desarrollo de materiales adecuados para marcación luminiscente, de utilidad para la investigación biológica y médica.

Sin embargo, como se verá a lo largo de los dos siguientes capítulos, las relaciones entre las poblaciones de los distintos niveles y, en consecuencia, la intensidad de las emisiones, en especial en lo que respecta a su dependencia con la concentración de iones dopantes, son altamente complejas debido a la existencia de múltiples procesos de transferencia de energía.

Siendo así, parece necesario empezar el estudio espectroscópico del material explorando los distintos mecanismos existentes en el sistema  $\text{Tm}^{3+}$ - $\text{Tm}^{3+}$  que vinculan unos estados con otros a través de mecanismos de transferencia de energía. El presente capítulo se centra en el análisis y caracterización de los fenómenos de relajación cruzada que tienen lugar tras excitación directa a cada nivel y que, en consecuencia, generan modificaciones en las emisiones de menor energía que la de excitación.

~~~~~

$\text{Tm}^{3+}$  ions are characterized by their capacity to efficiently emit light in the infrared, blue and ultraviolet regions. Regarding to the infrared emissions present in  $\text{LiNbO}_3$ , the highest interest from the practical point of view is the emission found at 1450 nm ( ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ ). This wavelength stands out because it is located in one of the silica transparency windows, known as S-band, which could be exploited in applications of interest in the field of the Optical Communications. On the other hand, the blue emissions are interesting for the development of suitable materials for luminescent tagging in biological and medical investigation.

Nevertheless, as it will be seen throughout the next chapters, the relationships between the populations of the different levels and, therefore, the intensity of the emissions, is highly complex due to the existence of multiple processes of energy transfer; especially regarding to their dependency with the dopant ion concentration.

Thus, it seems necessary to begin the spectroscopic study of the material exploring the different existing mechanisms in the  $\text{Tm}^{3+}$ - $\text{Tm}^{3+}$  system. The present chapter is focused on the analysis and characterization of the cross-relaxation phenomena that take place after direct excitation at each different level.

## 6.2 Principales emisiones infrarrojas

En  $LiNbO_3:Tm^{3+}$  existen dos niveles principales con emisiones en el infrarrojo cercano,  ${}^3H_4$  y  ${}^3F_4$ . La transición al nivel fundamental del primero de ellos lleva asociada a una emisión en torno a los 800 nm, aunque este nivel presenta una banda de emisión adicional relacionada con la transición  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$  alrededor de los 1450 nm. Por su parte, el multiplete  ${}^3F_4$  tiene su banda de emisión al nivel fundamental en torno a los 1800 nm (Figura 6.1). En cambio, la transición  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$  y las emisiones propias del nivel  ${}^3H_5$ , que energéticamente podrían generar también bandas de emisión en el infrarrojo, resultan ser en este material transiciones con muy baja probabilidad de relajación radiativa, por lo que difícilmente son observadas (Núñez, 1995).

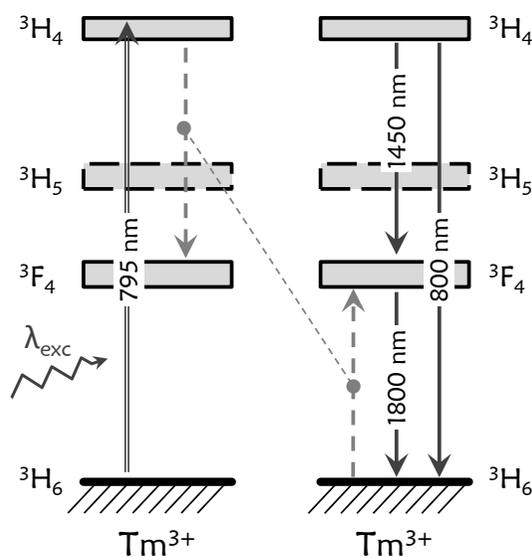


Figura 6.1: Esquema parcial de los niveles del ión  $Tm^{3+}$  en  $LiNbO_3$ , incluyendo el mecanismo de relajación cruzada  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4; {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$  y las principales emisiones infrarrojas.

En relación a los niveles  ${}^3H_4$  y  ${}^3F_4$ , es especialmente relevante la existencia de un mecanismo de relajación cruzada,  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4; {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$  (Brenier y col., 1990; Hayashi y col., 2001; Han y col., 2003; Walsh y col., 2006), que, como se puede ver en la Figura 6.1, resulta ser una vía de población del multiplete  ${}^3F_4$  altamente eficiente, pues por cada ión que se relaja según este mecanismo, dos iones pasan a encontrarse en el primer estado excitado  ${}^3F_4$ .

El primer indicio experimental que apoya la existencia de este fenómeno, lo encontramos al analizar la intensidad de emisión de ambos niveles en la región infrarroja y compararla en muestras con distintas concentraciones de tulio. En la Figura 6.2 se muestran estas emisiones medidas bajo excitación directa a  ${}^3\text{H}_4$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 780 \text{ nm}$ ). Como se puede ver, a medida que aumenta la concentración de iones  $\text{Tm}^{3+}$  y por tanto disminuye la distancia entre ellos, la intensidad de la emisión correspondiente a la transición  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  (Figura 6.2b) se hace cada vez mayor, mientras que la asociada a  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  (Figura 6.2a) disminuye. Este hecho, sugiere la existencia un mecanismo de transferencia que despuebla  ${}^3\text{H}_4$  para poblar  ${}^3\text{F}_4$ , tal y como sucede en la relajación cruzada propuesta en la Figura 6.1.

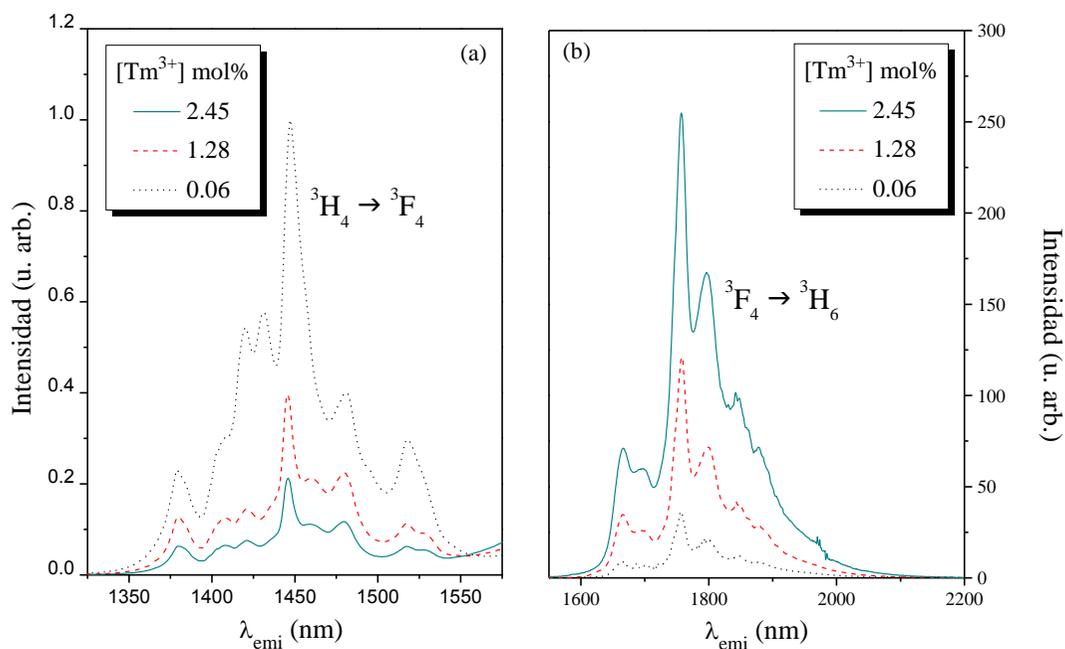


Figura 6.2: Espectros de emisión bajo excitación a 780 nm asociados a la transición  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  (a) y  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  (b) en muestras con distinta concentración de  $\text{Tm}^{3+}$ .

El segundo indicio a este respecto, viene dado por la dependencia de las vidas medias experimentales con la concentración. Bajo excitación pulsada a 780 nm, se obtienen los decaimientos temporales mostrados en la Figura 6.3, asociados al nivel  ${}^3\text{H}_4$ . En la parte izquierda de la figura, se aprecia claramente cómo el tiempo de vida del nivel pasa a ser más corto a medida que aumenta la concentración de iones, indicando que  ${}^3\text{H}_4$  podría estar jugando el papel de nivel dador.

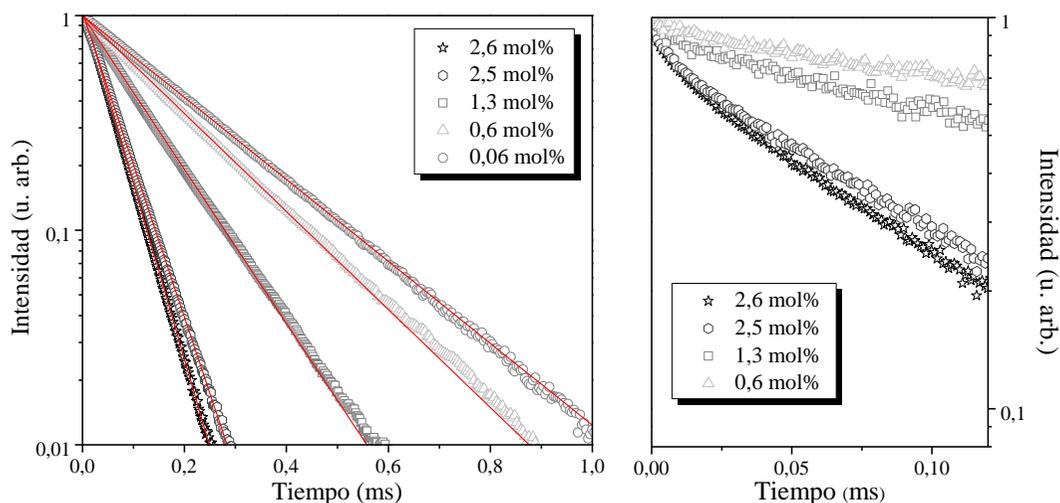


Figura 6.3: Decaimientos temporales bajo excitación pulsada a 780 nm asociados al nivel  $^3H_4$ . La figura de la derecha es una ampliación a tiempos cortos de la mostrada a la izquierda, en la cual las líneas rojas representan ajustes de los datos a exponenciales simples.

Los decaimientos obtenidos en este caso no tienen forma de exponenciales simples, como se puede ver en la ampliación a tiempos cortos de la parte derecha de la Figura 6.3, aunque sí alcanzan rápidamente el régimen en el cual pueden ser considerados como tales. Éste comportamiento, que en principio parece apuntar a que nos encontramos en un régimen de difusión rápida, permite realizar ajustes a exponenciales simples a tiempos suficientemente largos para determinar el valor de la vida media experimental,  $\tau_{exp}$ , para cada concentración. Mediante estos ajustes (líneas rojas en la Figura 6.3) se han obtenido los valores dados en la Tabla 6.1.

En la tabla se muestran también los resultados obtenidos mediante el mismo procedimiento para el caso del nivel  $^3F_4$ . Como se puede observar, la vida de este nivel no presentan ninguna dependencia con la concentración de iones  $Tm^{3+}$  en la muestra, lo cual resulta lógico teniendo en cuenta que el decaimiento es mucho más lento que el de  $^3H_4$  y, por tanto, el efecto que este pudiera tener sobre el nivel  $^3F_4$  será despreciable. Por ello, de ahora en adelante se va a tomar como valor de vida media del nivel  $^3F_4$  para todas las concentraciones el valor medio de todos los obtenidos, es decir,  $\tau_{exp}(^3F_4) = (2,41 \pm 4)$  ms. En la Figura 6.4 se puede ver, a modo de ejemplo, el decaimiento del nivel  $^3F_4$  medido en la muestra  $[Tm^{3+}] = 2,6$  mol%.

Muestra	$\tau_{exp} \text{ } ^3\text{H}_4$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_{exp} \text{ } ^3\text{F}_4$ (ms)
0.06 mol%	230	2,38
0.6 mol%	190	2,43
1.3 mol%	121	2,39
2.5 mol%	61	2,48
2.6 mol%	47	2,39

Tabla 6.1: Valores de vida media de  $^3\text{H}_4$  y  $^3\text{F}_4$  obtenidos bajo excitación pulsada a 780 nm.

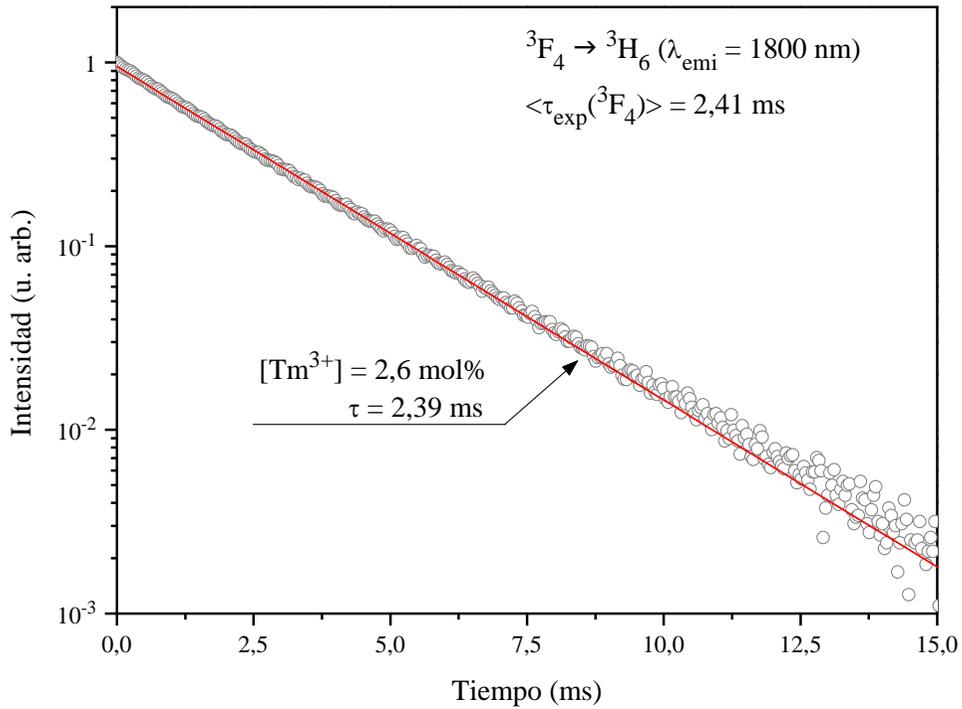


Figura 6.4: Decaimiento obtenido para el nivel  $^3\text{F}_4$  en la muestra con concentración  $[\text{Tm}^{3+}] = 2,6 \text{ mol\%}$ .

## ***I. El proceso de relajación cruzada en el infrarrojo desde el punto de vista microscópico.***

Los resultados mostrados hasta aquí, apoyan la existencia del mecanismo de relajación cruzada  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4: {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ . Sin embargo, para demostrar que es este proceso y no otro el que tiene lugar, es preciso realizar un estudio más profundo del sistema. Una posible caracterización podría realizarse a través de los microparámetros correspondientes al mecanismo de relajación cruzada  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4: {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$  y al principal proceso de migración de energía asociado al nivel dador  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6: {}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ , se van a aplicar los dos formalismos expuestos en el Capítulo 2: el de Förster-Dexter (Dexter, 1953) y el de Kushida (Kushida, 1973).

Para aplicar el modelo de Kushida, de acuerdo con las Ecuaciones 2.13, son necesarios tanto los parámetros de Judd-Ofelt como los elementos de matriz relativos a cada transición implicada. En el caso del  $LiNbO_3:Tm^{3+}$ , los valores de todos esos parámetros están dados por Núñez y col., siendo los parámetros de Judd-Ofelt:  $\Omega_2 = 4,91 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 4,80 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6 = 3,10 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  (Núñez y col., 1993b). Por otra parte, para poder calcular los microparámetros según el modelo de Förster-Dexter, es necesaria la vida media radiativa del nivel dador en ausencia de transferencia. En este caso, se va a tomar el valor obtenido a través del cálculo de Judd-Ofelt,  $\tau_{rad} = 258 \mu s$ .

En ambos procedimientos es también necesario determinar el valor del solape entre la banda de emisión de la transición dadora y la banda de absorción de la transición aceptora. En la Figura 6.5 se muestran las bandas implicadas en cada uno de los dos procesos que se van a considerar. Como se puede observar, en el caso del proceso de migración (izquierda), ambas bandas están por completo solapadas y el proceso será, por tanto, resonante. Sin embargo, en el caso del mecanismo de relajación cruzada (derecha) el solape se limita a las colas de las bandas. Por este motivo, la contribución del mecanismo asistido por fonones será relevante a la hora de calcular la probabilidad de que tenga lugar el proceso. Puesto que la energía del fonón más energético en  $LiNbO_3$  es de  $880 \text{ cm}^{-1}$ , es decir, de unos  $0,11 \text{ eV}$  (Caciuc y col., 2000), un único fonón será suficiente para cubrir el espacio entre ambas bandas y así tener un solape entre ellas distinto de cero.

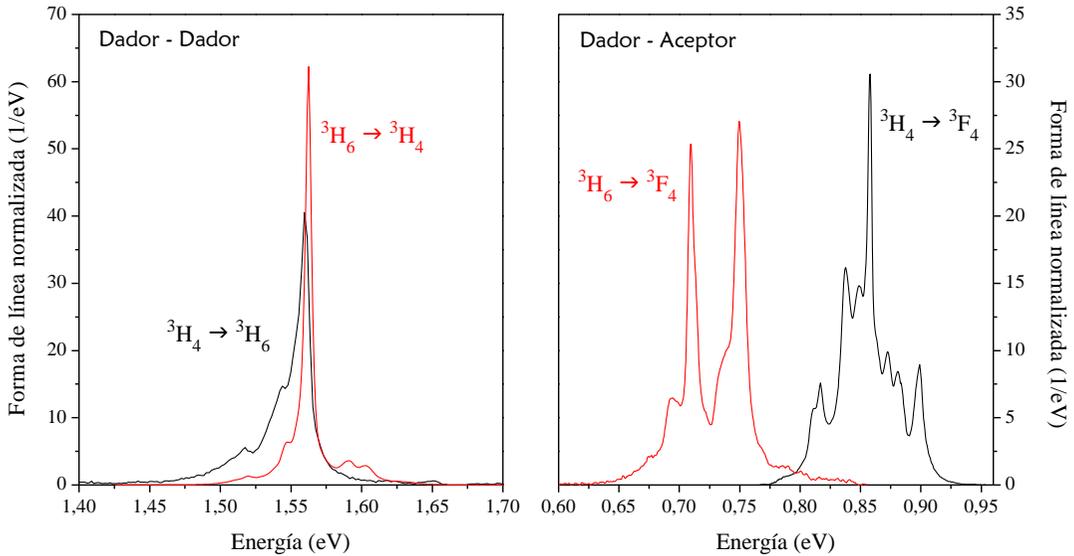


Figura 6.5: Solape asociado a cada uno de los dos mecanismos en consideración: migración de energía (izquierda), y relajación cruzada (derecha).

Teniendo en cuenta los parámetros indicados y el tipo de proceso, resonante o asistido por fonones, se pueden calcular los microparámetros de transferencia. En la Tabla 6.2 se muestran los resultados obtenidos en cada caso para los tres órdenes multipolares principales: dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo.

Puesto que ambos modelos utilizan parámetros experimentales distintos, existe cierta discrepancia entre los valores calculados por uno y otro método. Sin embargo, independientemente del método aplicado, parece claro que los microparámetros asociados al proceso de migración, y por tanto la probabilidad de que éste tenga lugar, son mayores que los asociados al mecanismo de relajación cruzada. Siendo así, y de acuerdo con el criterio de validez de Huber (Ecuación 2.29), a priori los valores de los microparámetros apuntarían a que este mecanismo de relajación cruzada debe encontrarse dentro del rango de estudio del régimen de difusión rápida.

$C^{(s)}$ (cm <sup>(s)</sup> /s)	Migración		Relajación Cruzada	
	F-D	Kushida	F-D	Kushida
Dipolo-dipolo	4,19x10 <sup>-39</sup>	3,22x10 <sup>-39</sup>	1,05x10 <sup>-39</sup>	0,12x10 <sup>-39</sup>
Dipolo-cuadrupolo	0,30x10 <sup>-53</sup>	6,65x10 <sup>-53</sup>	0,27x10 <sup>-53</sup>	0,26x10 <sup>-53</sup>
Cuadrupolo-cuadrupolo	0,16x10 <sup>-66</sup>	2,56x10 <sup>-66</sup>	0,39x10 <sup>-66</sup>	0,10x10 <sup>-66</sup>

Tabla 6.2: Valores calculados de los microparámetros de transferencia para los distintos órdenes de interacción multipolar y según los formalismos de Förster-Dexter (F-D) y de Kushida.

Debido a que cada término multipolar lleva asociado un parámetro microscópico dimensionalmente distinto, no es posible compararlos entre sí. Por ello, a la hora de estimar si es necesario o no tener en cuenta los órdenes cuadrupolares de la interacción o si basta con quedarse con el término dipolo-dipolo, es preciso calcular la probabilidad de transferencia, aunque el radio crítico puede darnos una idea previa del peso de cada orden multipolar.

El radio crítico,  $R_0$ , como ya se comentó en el Capítulo 2, da una idea de hasta qué distancias entre iones puede esperarse que tenga efecto una interacción dada. Por ello, más relevante será cada contribución cuanto menor sea la distancia entre iones de tulio respecto a  $R_0$ . Los valores del radio crítico calculados según la Ecuación 2.9 están dados en la Tabla 6.3 para cada uno de los microparámetros de transferencia mostrados en la Tabla 6.2.

$R_0^{(s)}$ (Å)	Migración		Relajación Cruzada	
	F-D	Kushida	F-D	Kushida
Dipolo-dipolo	10,08	9,64	8,00	5,57
Dipolo-cuadrupolo	7,23	10,66	7,13	7,11
Cuadrupolo-cuadrupolo	9,12	12,04	9,97	8,70

Tabla 6.3: Valores calculados de los radios críticos asociados a cada parámetro microscópico de transferencia.

Como se puede observar, en ningún caso los radios críticos asociados al orden cuadrupolo-cuadrupolo pueden ser despreciados frente a los relacionados con el dipolo-dipolo, lo cual obliga a considerar los tres términos de la interacción en el estudio de este proceso de transferencia de energía. Por otra parte, existe cierta discrepancia entre los valores obtenidos en función del método utilizado para el cálculo de los microparámetros  $C^{(S)}$ . Mientras que según el formalismo de Förster-Dexter las variaciones entre un término y otro son pequeñas y oscilan, de acuerdo con el formalismo de Kushida, la contribución de cada término particular es más importante que la correspondiente al término anterior. Siendo así, resulta interesante el cálculo del término siguiente en el desarrollo multipolar, a fin de comprobar que el último término relevante es el cuadrupolo-cuadrupolo.

Mediante la ecuación de Kushida relativa al término cuadrupolo-hexadecapolo (Ecuaciones 2.13), se han obtenido los microparámetros de transferencia correspondientes, que toman los valores:  $C_{RC} = 1,3 \times 10^{-86} \text{ cm}^{12}/\text{s}$  y  $C_{ME} = 0,1 \times 10^{-86} \text{ cm}^{12}/\text{s}$  (RC = relajación cruzada y ME = migración de energía). Del mismo modo que se ha hecho con el resto de órdenes multipolares, se puede calcular que el radio crítico asociado al proceso de relajación cruzada es, en este caso,  $R_0 = 3,5 \text{ \AA}$  y el relativo al mecanismo de migración de energía es  $R_0 = 4,1 \text{ \AA}$ . Resulta claro a la vista de estos datos, que este término será despreciable frente a todos los anteriores en este rango de concentraciones y que, por lo tanto, puede considerarse que el último término relevante es el cuadrupolo-cuadrupolo.

Si suponemos una distribución homogénea de dopantes en el cristal, se puede aproximar la relación entre la distancia dador-aceptor,  $R_{DA}$ , y la concentración de iones,  $N$ , como:

$$\frac{1}{N} = \frac{4}{3} \pi R_{DA}^3$$

Ecuación 6.1: Relación entre la concentración de iones y la distancia dador-aceptor.

Entonces, tomando los valores calculados por el método de Kushida como referencia y con la Ecuación 6.1, se puede calcular cómo será la evolución de la probabilidad de transferencia asociada a cada orden multipolar en función de la concentración de dopantes.

En la Figura 6.6, se muestra la probabilidad de transferencia calculada según lo explicado anteriormente. Como se puede observar, la contribución cuadrupolo-cuadrupolo (qq) resulta ser mayor que la dipolo-dipolo (dd) y la dipolo-cuadrupolo (dq) en casi todo el rango representado de concentraciones, por lo que se puede decir que en el proceso de relajación cruzada no deberían despreciarse ninguno de estos órdenes del desarrollo multipolar.

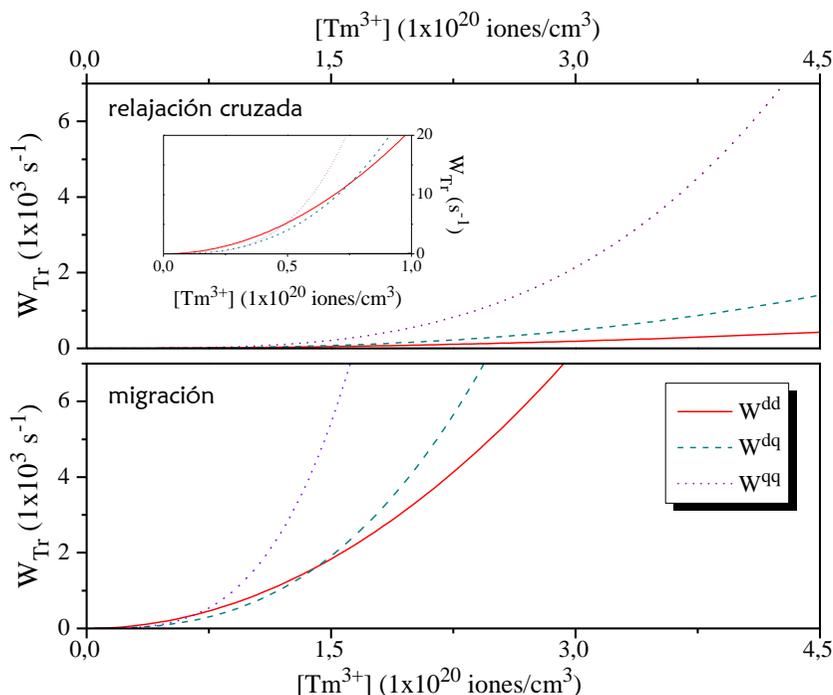


Figura 6.6: Dependencia de la probabilidad de transferencia de energía,  $W_{Tr}$ , en función de la concentración de iones dopantes.

Sin embargo, ya que el orden dipolo-dipolo y la distancia dador-aceptor siguen una dependencia  $R_{DA}^{-6}$ , mientras que la del orden cuadrupolo-cuadrupolo es de la forma  $R_{DA}^{-10}$ , a bajas concentraciones de iones dopantes, es decir, para valores grandes de  $R_{DA}$ , la contribución de los primeros órdenes gana peso frente al último. Este hecho queda reflejado en la ampliación mostrada en el gráfico interior de la Figura 6.6 en el caso del mecanismo de relajación cruzada, y en el rango de bajas concentraciones en el caso del mecanismo de migración. Por último, en esta figura queda patente una vez más que en todo el rango de concentraciones, el mecanismo de migración de energía es más probable que el proceso de relajación cruzada.

## II. Conexión con el formalismo macroscópico.

Una vez calculados los valores de los microparámetros de transferencia de energía, es posible abordar la descripción del proceso a través de un formalismo macroscópico. Para ello, del mismo modo que se hizo en el Capítulo 2, será necesario aplicar el formalismo de ecuaciones dinámicas de población al sistema. Las Ecuaciones 2.33, escritas para un caso particular de relajación cruzada parecido al que estamos considerando ahora, pueden ser utilizadas igualmente aquí. Para mayor claridad, se han reescrito dichas ecuaciones separando las probabilidades de emisión radiativas,  $A_{ij}$ , y no-radiativas,  $W_{ij}^{NR}$ , y han sido renombradas como Ecuaciones 6.2. (la asignación de niveles se ilustra en la Figura 6.7):

$$\begin{aligned}\frac{dN_3}{dt} &= \sigma_{abs} \phi N_1 - (A_{31} + A_{32} + W_{32}^{NR})N_3 - K_{ET}N_3N_1 \\ \frac{dN_2}{dt} &= (A_{32} + W_{32}^{NR})N_3 - (A_{21} + W_{21}^{NR})N_2 + 2K_{ET}N_3N_1 \\ \frac{dN_1}{dt} &= -\sigma_{abs} \phi N_1 + A_{31}N_3 + (A_{21} + W_{21}^{NR})N_2 - K_{ET}N_3N_1\end{aligned}$$

Ecuaciones 6.2: Ecuaciones dinámicas de población correspondientes al mecanismo de relajación cruzada entre los niveles infrarrojos de los iones  $Tm^{3+}$ .

Como se puede ver, no se está teniendo en cuenta explícitamente el nivel  $^3H_5$ , pues no presenta emisiones radiativas y no interviene activamente en el mecanismo de relajación cruzada. Sin embargo, sí debe ser considerado como nivel que recibe población de  $^3H_4$  de forma no radiativa y, a continuación, cede esta misma población a  $^3F_4$ .

La primera ecuación del grupo de Ecuaciones 6.2, se puede reescribir de la forma:

$$\frac{dN_3}{dt} = \sigma_{abs} \phi N_{Tm} - (A_{3m} + K_{ET}N_{Tm})N_3$$

Ecuación 6.3: Evolución temporal del multiplete  $^3H_4$ .

donde se ha tenido en cuenta que la población del nivel fundamental (etiquetado como  $|1\rangle$ ) será básicamente igual a la concentración de iones tulio,  $N_{Tm}$ . Además,

se han englobado bajo el nombre  $A_{3m}$  todas las probabilidades de relajación radiativas y no-radiativas del nivel. Por tanto, el valor de  $A_{3m}$  será igual a  $1/\tau_0(^3H_4)$ , siendo  $\tau_0(^3H_4)$  la vida media del nivel  $^3H_4$  en ausencia de transferencia de energía, es decir, a baja concentración de dopantes.

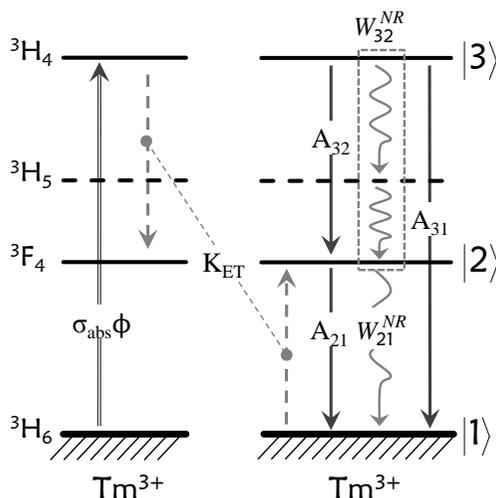


Figura 6.7: Etiquetado de los niveles y parámetros presentes en las Ecuaciones 6.2.

Por lo tanto, la vida media experimental,  $\tau_{exp}$ , del multiplete  $^3H_4$  vendrá dada por el término dentro del paréntesis en la Ecuación 6.3, por lo que queda que (Sousa y col., 2002):

$$\frac{1}{\tau_{exp}} = \frac{1}{\tau_0} + K_{ET} N_{Tm}$$

Ecuación 6.4: Vida media experimental de  $^3H_4$ .

Para llevar a cabo el cálculo del macroparámetro  $K_{ET}$ , será preciso considerar tanto el proceso de migración como el de relajación cruzada (Figura 6.7) y aplicar las definiciones dadas en la Tabla 2.2. En principio, a partir de la relación entre los microparámetros  $C_{DD}$  y  $C_{DA}$  y teniendo en cuenta el criterio de Huber (Huber, 1979), se puede suponer que las expresiones apropiadas son las correspondientes al caso de difusión rápida, con el mecanismo de migración de energía haciendo las veces de proceso dador-dador (DD) y el de relajación cruzada de dador-aceptor (DA). De todos modos, no se va a desestimar aún la posibilidad de que se trate de un proceso encuadrado dentro del modelo limitado por difusión, por lo que se han

calculado los valores para ambos casos (Tabla 6.4) y utilizando los dos conjuntos de microparámetros disponibles.

	$K_{ET}$ dipolo-dipolo ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )	$K_{ET}$ dipolo-cuad. ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )	$K_{ET}$ cuad.-cuad. ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )
Formalismo de Dexter			
Difusión rápida	$(2,7 \times 10^{-38}) \cdot N_{Tm}$	$(0,6 \times 10^{-52}) \cdot (N_{Tm})^{5/3}$	$(0,9 \times 10^{-65}) \cdot (N_{Tm})^{7/3}$
Limitada por difusión	$(8,3 \times 10^{-38}) \cdot N_{Tm}$	$(0,9 \times 10^{-52}) \cdot (N_{Tm})^{5/3}$	$(1,0 \times 10^{-65}) \cdot (N_{Tm})^{7/3}$
Formalismo de Kushida			
Difusión rápida	$(0,8 \times 10^{-38}) \cdot N_{Tm}$	$(4,1 \times 10^{-52}) \cdot (N_{Tm})^{5/3}$	$(4,0 \times 10^{-65}) \cdot (N_{Tm})^{7/3}$
Limitada por difusión	$(3,9 \times 10^{-38}) \cdot N_{Tm}$	$(0,1 \times 10^{-52}) \cdot (N_{Tm})^{5/3}$	$(9,7 \times 10^{-65}) \cdot (N_{Tm})^{7/3}$

Tabla 6.4: Valores del macroparámetro de transferencia para cada orden multipolar considerado y en cada uno de los dos modelos (difusión rápida y limitado por difusión) en función de la concentración de dopantes,  $N_{Tm}$  (en iones/ $\text{cm}^3$ ).

Teniendo en cuenta las contribuciones asociadas a los tres órdenes multipolares, así como todo lo expuesto anteriormente, se han calculado los valores de  $\tau_{exp}$  utilizando la Ecuación 6.4 para un rango de concentraciones que abarca todas las muestras crecidas. Debe mencionarse en este punto que se han utilizado dos muestras adicionales con concentraciones intermedias, crecidas también mediante la técnica Czochralski pero incorporando una cierta concentración de MgO al fundido inicial. Aunque para este experimento particular estas muestras no deberían presentar variaciones en comparación con las demás (Núñez, 1995), no serán consideradas más adelante para evitar posibles inconsistencias.

Los resultados obtenidos a partir de cada conjunto de macroparámetros se muestran en la Figura 6.8 junto a los valores de vida media experimental de cada una de las muestras en consideración. El error representado en los valores de vida media se ha tomado como del 5% de la medida, mientras que en la concentración

se ha calculado a partir del error en los resultados de fluorescencia de Rayos X con los cuales se determinó el contenido en  $Tm^{3+}$  de cada muestra (Capítulo 5).

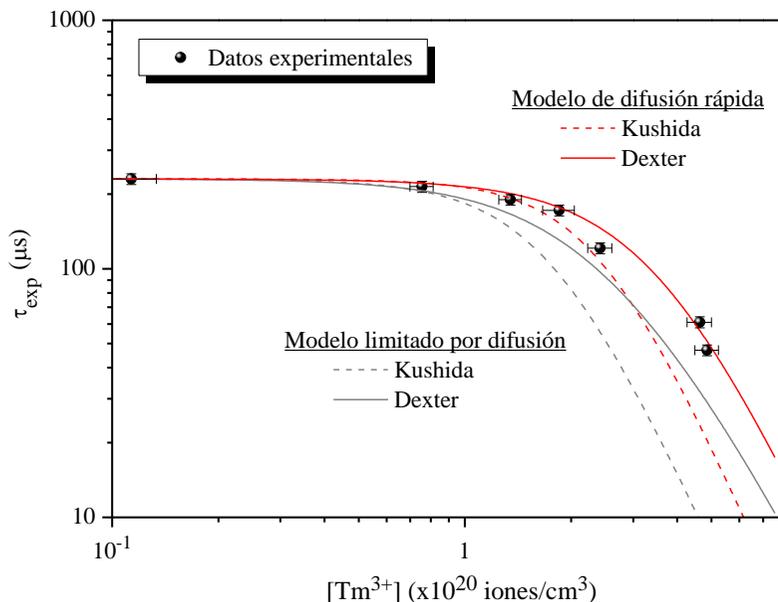


Figura 6.8: Dependencia teórica y experimental de la vida media del nivel  ${}^3H_4$  con la concentración de tulio.

Como se puede ver, los resultados obtenidos mediante el modelo de difusión rápida parecen ser más adecuados que los calculados a través del modelo de transferencia limitada por difusión, en buen acuerdo con lo deducido anteriormente a partir de los valores de los microparámetros. Concretamente, el mejor ajuste realizado es el correspondiente a los parámetros calculados con el formalismo de Dexter, quizá debido a que la teoría de Judd-Ofelt no da muy buenos resultados a la hora de describir las probabilidades de transición desde el nivel  ${}^3F_4$  (Núñez, 1995), necesarios en el cálculo según el formalismo de Kushida.

En conclusión, parece claro que los dos principales procesos que están teniendo lugar son la relajación cruzada  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ :  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$  y el proceso de migración entre iones  $Tm^{3+}$ , ya que los resultados experimentales pueden ser ajustados razonablemente a partir de los cálculos realizados.

Con el objetivo de aclarar hasta qué punto repercuten los órdenes multipolares sucesivos en el valor de las vidas medias del nivel dador, se ha representado en la Figura 6.9 la probabilidad de transferencia,  $W_{Tr}$ , empezando por el orden dipolo-

dipolo y añadiendo sucesivamente los términos siguientes. Para ello, la probabilidad de transferencia ha sido calculada a partir del macroparámetro correspondiente según (Sousa y col., 2002):

$$W_{Tr} = K_{ET} N_{Tm}$$

Ecuación 6.5: Probabilidad de transferencia en función del macroparámetro de transferencia.

En la Figura 6.9 se muestran los resultados obtenidos utilizando los microparámetros de Dexter, ya que han dado lugar a un mejor ajuste. Además, se ha aplicado tanto el modelo de difusión limitada como el de difusión rápida. En lo que respecta al modelo de difusión rápida (líneas rojas), como se puede ver, cada orden introduce una corrección necesaria a los valores calculados, de modo que el ajuste a los datos experimentales obtenidos no es lo suficientemente bueno hasta que no se añade el orden cuadrupolo-cuadrupolo al cálculo. Por tanto, ninguno de estos términos del desarrollo multipolar debería ser despreciado en este caso, una conclusión que ya fue puesta de manifiesto por Sousa y col. en vidrios de fluorindogalato dopados con  $Tm^{3+}$  y por Tkachuk y col. en YLF: $Tm^{3+}$  (Tkachuk y col., 1998; Tkachuk y col., 2001; Sousa y col., 2002).

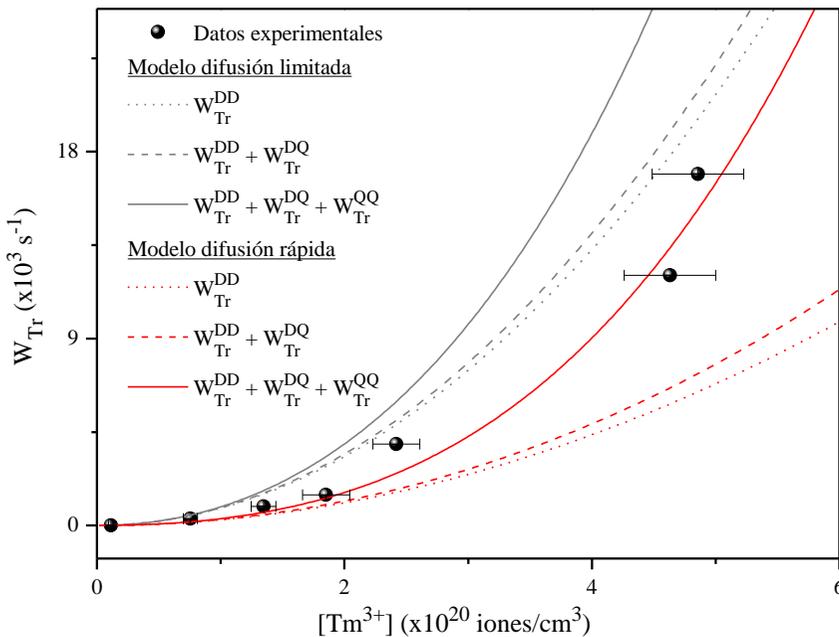


Figura 6.9: Efecto producido por los distintos órdenes de la interacción en la probabilidad de transferencia.

En cambio, aplicando el modelo de transferencia limitada por difusión (líneas grises) encontramos que cuantos más órdenes añadimos al cálculo más lejos se encuentra la curva teórica de los datos experimentales. Este resultado resulta poco consistente teniendo en cuenta que añadir términos de un desarrollo, si estos no son despreciables, debe mejorar la aproximación y no empeorarla.

En resumen, se puede concluir que los resultados se describen más adecuadamente a través del modelo de difusión rápida, lo cual es consistente con la alta eficiencia del proceso de migración entre iones. Además, se ha encontrado que los términos dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo del desarrollo no pueden ser despreciados, en buen acuerdo con las probabilidades de transferencia calculadas para cada orden por separado y que fueron mostradas en la Figura 6.6.

### 6.3 Emisiones visibles y ultravioletas

Hasta aquí, nos hemos centrado exclusivamente en las emisiones procedentes de los niveles menos energéticos de los iones  $\text{Tm}^{3+}$ . Ahora vamos a analizar los niveles más energéticos  $^1\text{D}_2$  y  $^1\text{G}_4$ , que presentan una amplia gama de emisiones a distintas longitudes de onda en el espectro visible y ultravioleta (Auzel, 1966a; Geusic y col., 1971).

Por ejemplo, bajo excitación directa al nivel  $^1\text{G}_4$ , se puede encontrar una primera emisión en el rango azul (alrededor de los 476 nm) asociada a la transición al nivel fundamental, seguida de un conjunto de bandas de emisión en otras longitudes de onda (650 nm, 770 nm y 1200 nm) relacionadas con las transiciones a los niveles restantes. En la Figura 6.10, se muestran las bandas obtenidas tras excitación a 476,5 nm. Como se puede ver, además de las emisiones procedentes del nivel  $^1\text{G}_4$ , aparecen otras asociadas a los niveles inferiores que se pueblan a partir de éste.

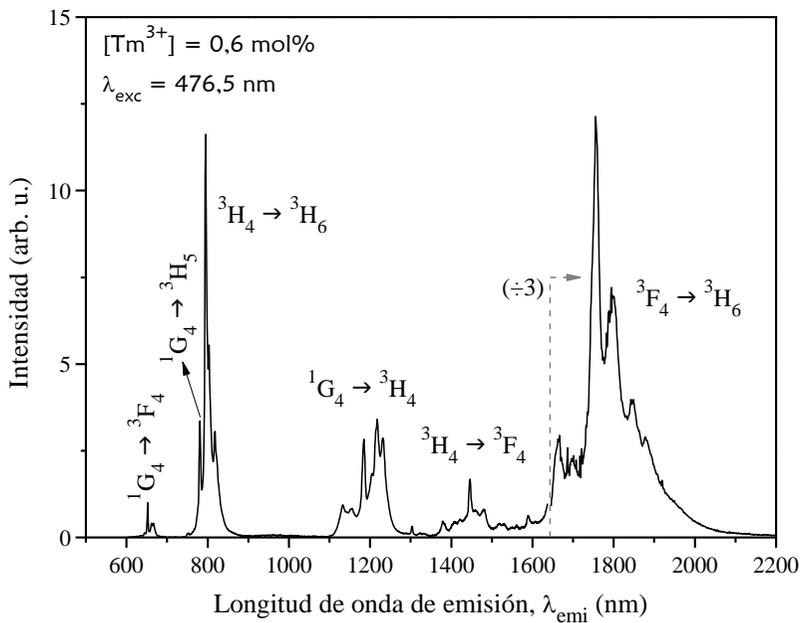


Figura 6.10: Emisiones de los iones  $\text{Tm}^{3+}$  bajo excitación directa al nivel  $^1\text{G}_4$ .

Bajo excitación al nivel  $^1\text{D}_2$ , aparecen también las bandas asociadas a este, como son la producida por la transición  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ , alrededor de los 371 nm y la  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ , en torno a los 450 nm (Figura 6.11). El resto de emisiones procedentes

de este nivel son, o muy poco intensas, como la generada por la transición  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$  (Figura 6.12) o están solapadas con otras transiciones de mayor intensidad procedentes de niveles de menor energía.

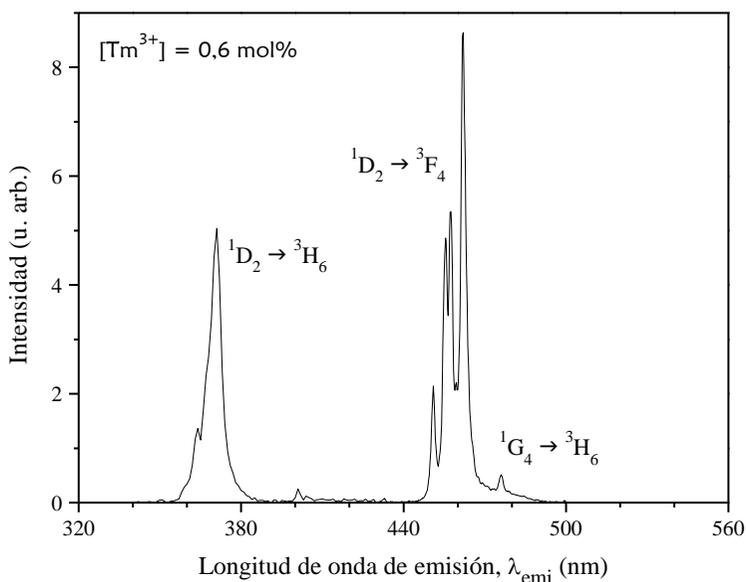


Figura 6.11: Principales emisiones del nivel  $^1\text{D}_2$  en  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$ .

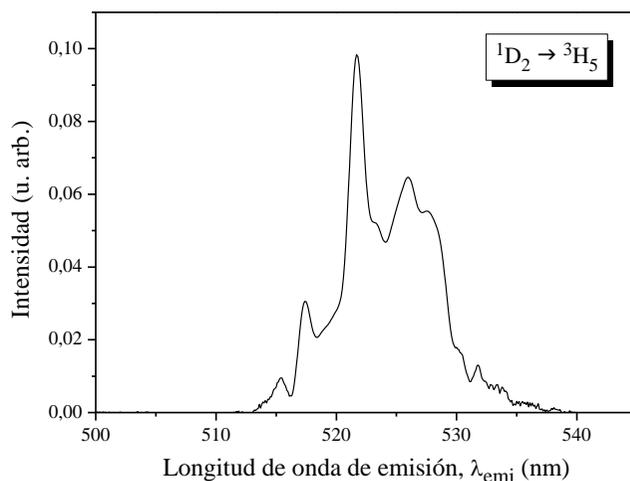


Figura 6.12: Emisión asociada a la transición  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$ .

## I. Mecanismos de transferencia de energía desde los niveles $^1D_2$ y $^1G_4$

Una vez poblados los niveles superiores  $^1D_2$  y  $^1G_4$ , éstos pueden relajarse a través de distintas vías. Por un lado, se pueden encontrar las relajaciones radiativas (Figura 6.10 y Figura 6.11) y no-radiativas a niveles inferiores. Por otro, pueden existir diversos mecanismos de transferencia de energía que parten de cada uno de estos dos niveles.

La existencia de estos procesos queda patente en la dependencia de los valores de vida media con la concentración de dopante, que revela su condición de dadores. En la Figura 6.13 se muestran los decaimientos temporales medidos bajo excitación directa a cada uno de los dos niveles. En el caso del multiplete  $^1D_2$ , se ha utilizado como excitación el tercer armónico de un láser pulsado de Nd:YAG, y la señal ha sido detectada en 457 nm ( $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ ). Por otra parte, el nivel  $^1G_4$  se ha estudiado bajo excitación directa con un MOPO, y se han registrado los decaimientos en la banda de emisión a 650 nm ( $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ ).

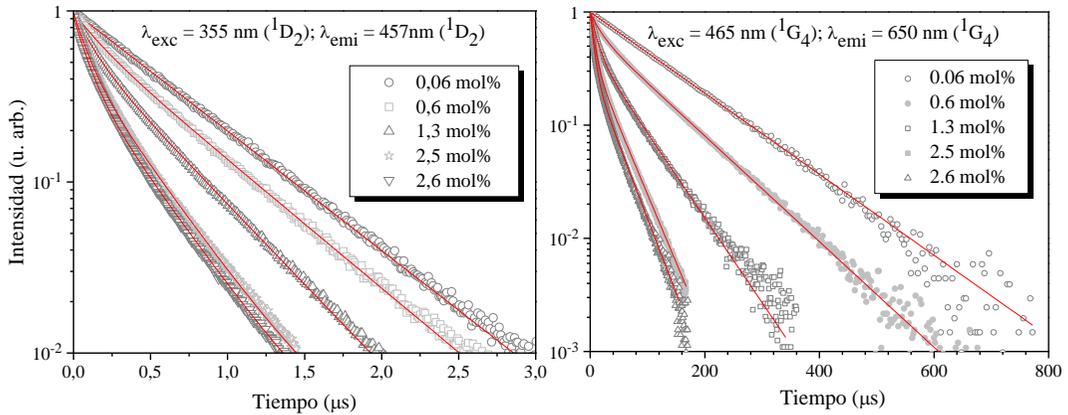


Figura 6.13: Decaimientos de la emisión del nivel  $^1D_2$  (izquierda), y  $^1G_4$  (derecha), bajo excitación directa a cada uno de ellos. Las líneas rojas representan los ajustes a dobles exponenciales.

Como se puede ver, a baja concentración de tulio ambos niveles presentan un decaimiento con forma de exponencial simple, pero al aumentar el contenido de dopantes, esto deja de ser así. Con el fin de obtener el valor de vida media de cada nivel en función de la concentración de tulio, se han realizado ajustes de los datos a exponenciales dobles. Esto permite obtener curvas que siguen los decaimientos experimentales en todo el rango de tiempos medido (líneas rojas en la Figura 6.13)

y que están caracterizadas por dos magnitudes temporales,  $\tau_1$  y  $\tau_2$ , el primero asociado a la parte más rápida del decaimiento y el segundo a la más lenta. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 6.5 para todas las muestras medidas.

$[Tm^{3+}]$ (mol%)	Tiempo de decaimiento $^1D_2$		Tiempo de decaimiento $^1G_4$	
	$\tau_1$ ( $\mu s$ )	$\tau_2$ ( $\mu s$ )	$\tau_1$ ( $\mu s$ )	$\tau_2$ ( $\mu s$ )
0,06	---	6,2	---	121
0,6	1,6	5,8	18	93
1,3	1,2	4,6	11	58
2,5	0,9	3,5	7	36
2,6	0,9	3,4	6	33

Tabla 6.5: Parámetros asociados a los ajustes de los datos experimentales mostrados en la Figura 6.13 a exponenciales dobles.

Resulta claro a partir de los valores de  $\tau_1$  y  $\tau_2$  en las distintas muestras que, a medida que se eleva la concentración de tulio en el cristal, el proceso de migración y los mecanismos de transferencia de energía ganan importancia y hacen más rápidos los decaimientos. El comportamiento observado en las vidas medias y su dependencia con la concentración, permiten concluir que ambos actuarán como niveles dadores en distintos procesos de transferencia de energía.

A partir del estudio del diagrama de niveles de los iones  $Tm^{3+}$  en  $LiNbO_3$ , es posible encontrar una gran variedad de procesos probables desde el punto de vista energético. Las distintas posibilidades se muestran esquemáticamente en la Figura 6.14. Como se puede ver, se han considerado en exclusiva los mecanismos en los cuales la transición aceptora parte del nivel fundamental, pues al ser este el nivel con mayor densidad de población, serán estos procesos los que tendrán una mayor repercusión en la dinámica global de los iones  $Tm^{3+}$ .

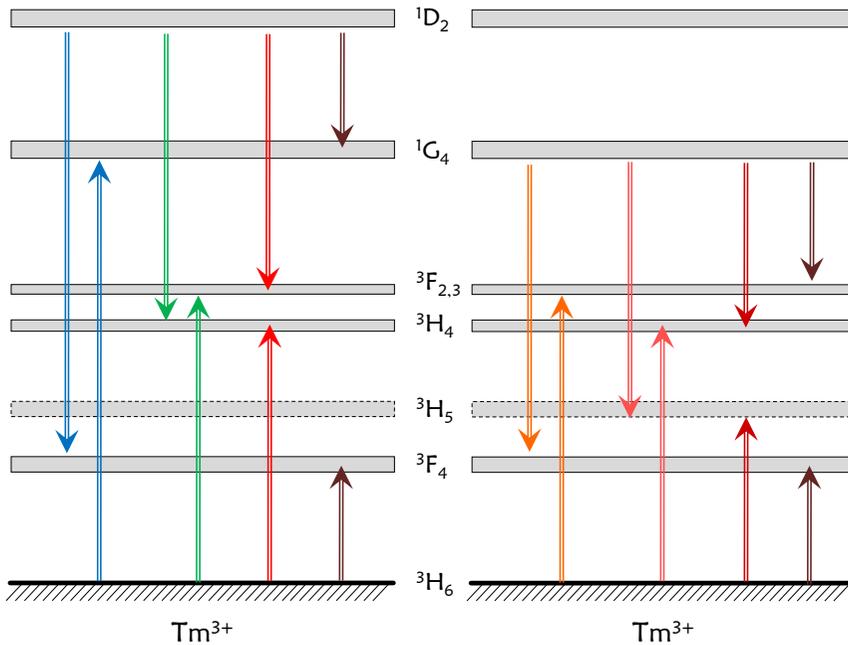


Figura 6.14: Posibles procesos de transferencia que involucran los niveles  $^1D_2$  (izquierda) o  $^1G_4$  (derecha) como dadores y con la transición aceptora partiendo de  $^3H_6$ .

A fin de comparar los distintos mecanismos entre sí, es necesario cuantificar la probabilidad de que tenga lugar cada uno de ellos, lo cual se puede hacer a través de los coeficientes microscópicos de transferencia. Por tanto, al igual que en casos anteriores, es importante determinar el valor de la integral de solape asociada a cada proceso. Sin embargo, ahora, nos encontramos con un problema para poder hacerlo: los espectros de emisión asociados a las transiciones procedentes del nivel dador  $^1D_2$  se encuentran, en muchos casos, solapados con las emisiones procedentes de  $^1G_4$  y  $^3H_4$ , por lo que no se puede obtener directamente la forma de línea asociada a sus transiciones y, en consecuencia, no puede ser calculado el valor de la integral de solape.

No obstante, existe una solución a este problema particular: los niveles de los cuales procede cada una de las emisiones solapadas tienen tiempos de vida característicos muy diferentes. Este hecho, como se mostrará a continuación, puede ser utilizado para separar los distintos espectros solapados.

### Resolución temporal de las emisiones solapadas.

Cuando un nivel, en nuestro caso  $^1D_2$ , se puebla mediante excitación pulsada, este comenzará a relajarse inmediatamente poblando en cierta medida los estados inferiores. Por este motivo, cuando se observan las emisiones procedentes del nivel  $^1D_2$ , éstas suelen ir acompañadas de otras emisiones relacionadas con el nivel inmediatamente inferior  $^1G_4$  que, en los casos en que coinciden en el mismo rango de longitudes de onda, “contaminan” la emisión del nivel superior ( $^1D_2$ ). Sin embargo, aunque las emisiones solapan parcialmente en el rango espectral, no ocurre así en todo el rango temporal.

Por una parte, el tiempo de vida de  $^1G_4$  (del orden de decenas de  $\mu$ s), como se vio en la Figura 6.13, es considerablemente mayor que el asociado a  $^1D_2$  (del orden del  $\mu$ s), por lo que este nivel permanecerá poblado, y por tanto pudiendo emitir fotones, en un rango de tiempos durante el cual  $^1D_2$  estará completamente despoblado. Por otra, el nivel  $^1G_4$  no alcanzará su máxima población inmediatamente después del pulso, sino que se irá llenando progresivamente, por lo que también habrá un rango de tiempos en que  $^1D_2$  tendrá población y  $^1G_4$  esté prácticamente despoblado.

En la Figura 6.15, se muestra de forma esquemática la evolución temporal de las intensidades de emisión de dos niveles semejantes a  $^1D_2$  y  $^1G_4$ . Ya que en ella no se han respetado los valores de tiempo reales con el fin de poder mostrar con claridad los comportamientos a los que nos estamos refiriendo, para evitar confusiones se ha llamado al estado que excitamos directamente con un pulso corto “nivel 1” (línea negra) y al que se puebla a partir de él, “nivel 2” (línea roja).

De acuerdo con lo expuesto en los párrafos anteriores, existen dos rangos o ventanas temporales, mostradas en la Figura 6.15 en forma de recuadros azules, en las cuales tan sólo uno de los dos niveles está emitiendo. Esta ventana, para el caso del nivel 1, comienza justo después del pulso de excitación y dura tan sólo unos microsegundos, y para el caso del nivel 2, se encuentra en un rango de tiempos largos en los cuales la población del nivel 1 es aproximadamente cero. En cambio, en el rango de tiempos existente entre ambas ventanas el espectro medido contendría información procedente de ambas transiciones solapadas.

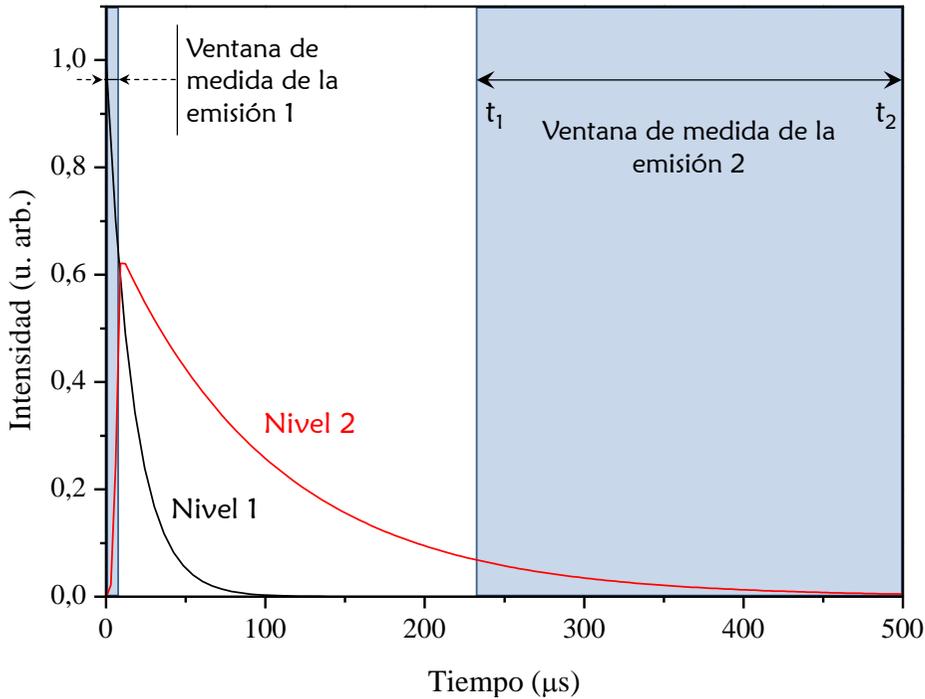


Figura 6.15: Representación esquemática de las diferencias entre los decaimientos temporales de dos niveles, uno excitado directamente (Nivel 1), y otro que se repuebla a partir de él (Nivel 2).

Pues bien, el área bajo la curva asociada al decaimiento dentro de cada una de estas dos ventanas temporales de medida, será proporcional a la intensidad de la emisión de cada transición por separado. De este modo, registrando la evolución temporal en cada longitud de onda de emisión y calculando el área bajo la curva obtenida en cada ventana, es posible resolver temporalmente la emisión.

En el rango de longitudes de onda alrededor de los 650 nm, por ejemplo, se encuentran las emisiones correspondientes a las transiciones  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  y  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ . Bajo excitación continua, siempre que observamos la emisión procedente de  $^1D_2$ , observamos a la vez la procedente de  $^1G_4$ . Tal y como se ha visto en los apartados anteriores, los decaimientos de estos dos niveles están, en el primer caso, en el orden de los microsegundos y en el segundo, de las decenas de microsegundos. Por lo tanto, será posible llevar a cabo un experimento de resolución temporal como el explicado para separar ambos espectros.

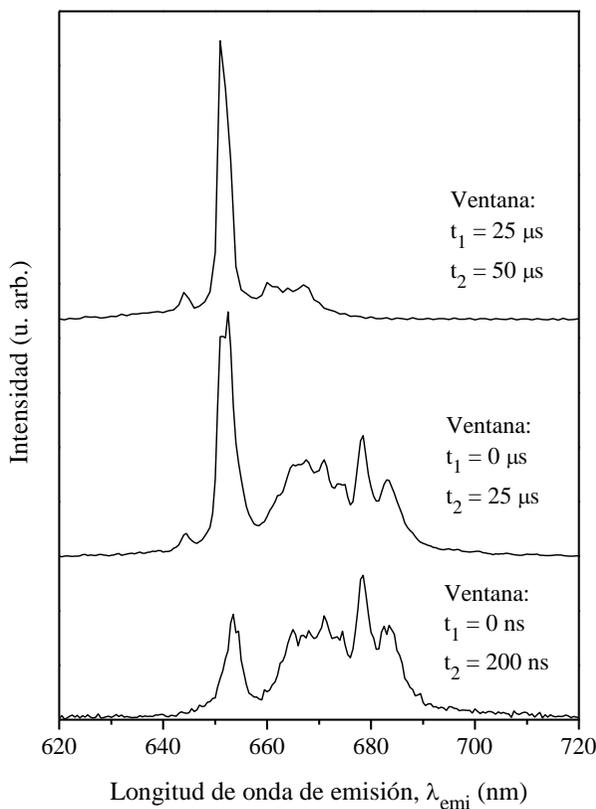


Figura 6.16: Emisiones medidas en distintas ventanas temporales bajo excitación pulsada a  $^1\text{D}_2$ .

En la Figura 6.16, se muestran los espectros obtenidos en la muestra  $[\text{Tm}^{3+}] = 1.3 \text{ mol\%}$  tomando medidas en distintas ventanas temporales delimitadas por los tiempos  $t_1$  y  $t_2$ , estando  $t = 0$  justo tras el pulso de excitación. Como se puede ver, la forma de línea obtenida depende de la ventana escogida. Así, para una ventana muy estrecha situada a continuación del pulso de excitación (Figura 6.16, abajo) se obtiene una emisión completamente distinta a la que se obtiene con una ventana situada  $25 \mu\text{s}$  después de la excitación (arriba). En cambio, para ventanas temporales intermedias (centro), el resultado es una mezcla de ambas emisiones, como debe ser de acuerdo con el esquema de la Figura 6.15.

De este modo, probando con distintos valores de  $t_1$  y  $t_2$  hasta obtener espectros claramente diferenciados, y utilizando distintas longitudes de onda de excitación, se han resuelto todas las emisiones visibles de los niveles  $^1\text{D}_2$  y  $^1\text{G}_4$  que aparecían solapadas con otras emisiones propias de niveles inferiores. Los parámetros óptimos que se han encontrado para cada espectro se muestran en la Tabla 6.6.

$\lambda_{\text{emi}}$ (nm)	Emisiones	$\lambda_{\text{exc}}$ (nm)	Ventana temporal
~ de 800	$^1D_2 \rightarrow ^3F_{2,3}$	371	$0 \mu\text{s} \rightarrow 1 \mu\text{s}$
	$^1G_4 \rightarrow ^3H_5$	476	$0 \mu\text{s} \rightarrow 10 \mu\text{s}$
	$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$	476	$150 \mu\text{s} \rightarrow 200 \mu\text{s}$
~ de 650	$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$	371	$0 \mu\text{s} \rightarrow 1 \mu\text{s}$
	$^1G_4 \rightarrow ^3F_4$	371	$25 \mu\text{s} \rightarrow 50 \mu\text{s}$
~ de 460	$^1D_2 \rightarrow ^3F_4$	371	$0 \mu\text{s} \rightarrow 1 \mu\text{s}$
	$^1G_4 \rightarrow ^3H_6$	476	$25 \mu\text{s} \rightarrow 50 \mu\text{s}$

Tabla 6.6: Parámetros utilizados para obtener espectros asociados a una única transición mediante experimentos de resolución temporal.

En la parte izquierda de la Figura 6.17, se muestran las distintas formas de línea obtenidas para cada transición concreta utilizando los parámetros de la Tabla 6.6. A modo de comprobación, se ha sumado cada contribución, multiplicada por un cierto factor, para intentar reproducir el espectro original completo. Dicho factor es indispensable, puesto que debido al método de medida, las intensidades de emisión obtenidas no son comparables entre sí.

Los resultados de dichas sumas de espectros aparecen representados a la derecha de la Figura 6.17 en forma de círculos rojos. Como se puede ver, los círculos siguen en todo el rango de longitudes de onda la forma de línea del espectro medido bajo excitación directa a  $^1D_2$  (línea negra). Además, queda claro que ninguna de las emisiones es prescindible a la hora de recuperar el espectro total, pues si una cualquiera de ellas se eliminase, sería imposible ajustar el espectro completo.

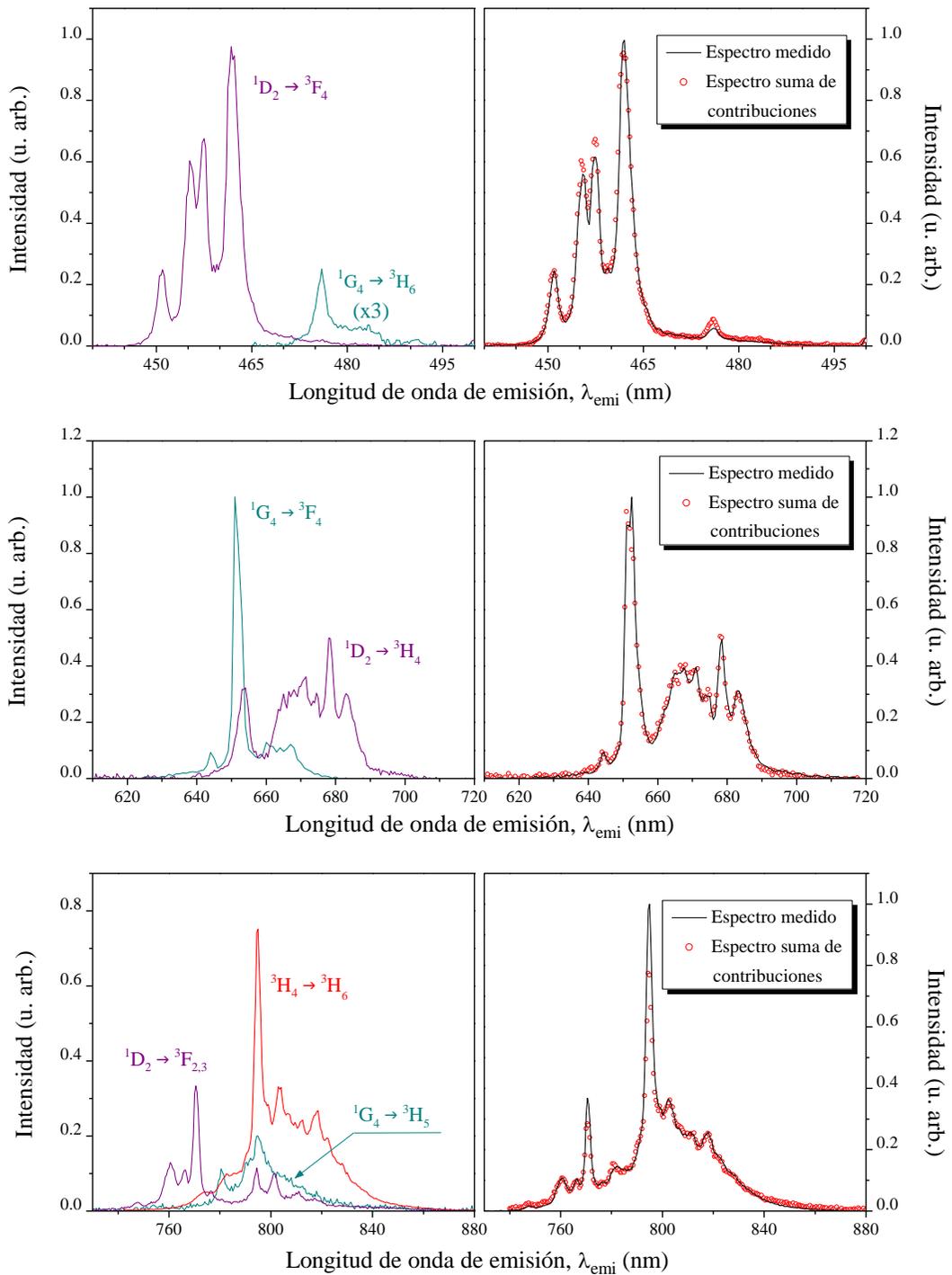


Figura 6.17: Emisiones medidas mediante resolución temporal (izquierda) y comparación entre la suma de los espectros obtenidos y el espectro original (círculos rojos y línea negra, respectivamente, en la gráficas de la derecha).

### Cálculo de los microparámetros de transferencia.

De acuerdo con la Figura 6.14, además de las formas de línea calculadas mediante el método anterior, es necesario obtener las correspondientes a las transiciones  $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$  y  $^1G_4 \rightarrow ^3F_{2,3}$  y  $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$ .

En este último caso, la emisión puede ser observada fácilmente mediante excitación directa con una alta densidad de potencia al nivel  $^1G_4$  como se vio en la Figura 6.10. En la Figura 6.18, se muestra un detalle del espectro obtenido. Al igual que en casos anteriores, se ha comprobado mediante el cálculo de las transiciones entre los distintos subniveles Stark que es ésta la emisión observada y no otra.

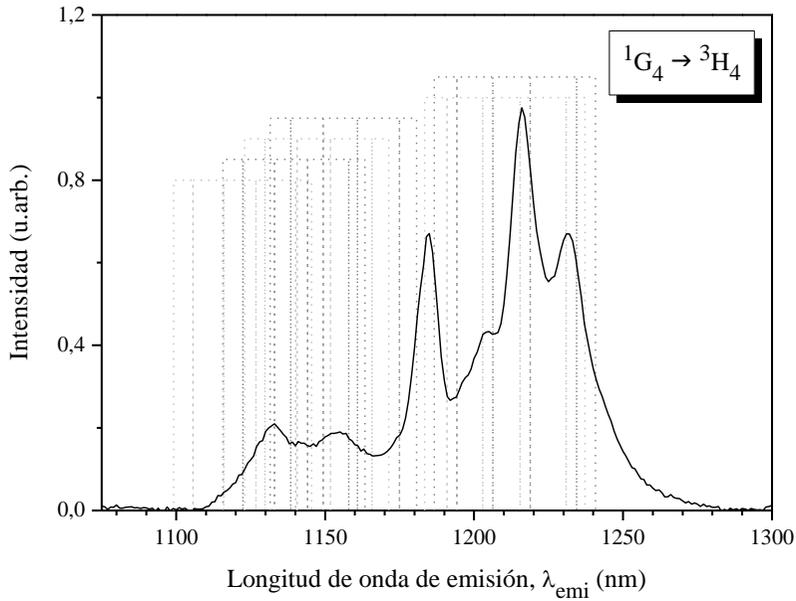


Figura 6.18: Emisión, bajo excitación a 470 nm, correspondiente a la transición  $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$ .

En cambio, las transiciones  $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$  y  $^1G_4 \rightarrow ^3F_{2,3}$ , que deben encontrarse en el rango infrarrojo solapándose con la emisión del primer estado excitado al nivel fundamental,  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ , no pueden ser medidas fácilmente. Por una parte, la emisión del multiplete  $^3F_4$  es mucho más intensa que las otras dos. Por otra, los detectores disponibles en este rango de longitudes de onda tienen respuestas demasiado lentas que impiden la realización de experimentos resueltos en tiempo para obtener así las contribuciones procedentes de los niveles más energéticos.

En cualquier caso, ya es posible calcular los microparámetros de transferencia asociados a la mayoría de los procesos propuestos. Para ello, se va a utilizar el formalismo de Kushida, que ha demostrado ofrecer resultados fiables y precisos anteriormente. Los parámetros necesarios para tal fin, es decir, los elementos reducidos de matriz o los parámetros de Judd-Ofelt, como ya se dijo anteriormente, fueron determinados por Núñez (Núñez, 1995).

El único problema que surge a la hora de realizar los cálculos, lo encontramos en relación con los niveles  $^3F_2$  y  $^3F_3$ , por estar estos térmicamente acoplados a temperatura ambiente. El acoplamiento térmico hace que no sea posible determinar, ni en los espectros de emisión ni en los de absorción, exactamente cuál de los dos niveles es el responsable del solapamiento en un determinado proceso de transferencia, puesto que los dos actúan como uno solo, por lo que serán tratados como tal ( $^3F_{2,3}$ ). En consecuencia, al calcular mediante el formalismo de Kushida los valores de los microparámetros, ya que los elementos reducidos de matriz se refieren a cada uno de ellos por separado y no al conjunto de ambos, se han asignado valores al nivel compuesto considerado el promedio los microparámetros obtenidos con cada elemento reducido de matriz.

En la Tabla 6.7 se muestran los valores obtenidos de los microparámetros de transferencia para cada proceso particular junto con los valores calculados para la integral de solape,  $I_5$ . En ninguno de los casos en consideración, ha sido precisa la asistencia de fonones para que el proceso pueda tener lugar, es decir, que todos los mecanismos propuestos son resonantes.

Como se puede ver, se han calculado tanto los valores correspondientes al orden dipolo-dipolo (dd) como los correspondientes a los siguientes órdenes de la interacción, es decir, al dipolo-cuadrupolo (dq) y cuadrupolo-cuadrupolo (qq). Resulta llamativo el hecho de que en algunos casos, los dos términos de la interacción siguientes al dipolo-dipolo sean nulos. Esto se debe a que uno de los elementos reducidos de matriz asociados a estas transiciones es igual a cero y aparece como un factor en la correspondiente ecuación del formalismo de Kushida Ecuaciones 2.13. En el resto de los mecanismos estudiados, sin embargo, la contribución procedente de los términos dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo no deben ser despreciadas.

Proceso	$I_s$ (1/eV)	$C_{DA}^{dd}$ (cm <sup>6</sup> /s)	$C_{DA}^{dq}$ (cm <sup>8</sup> /s)	$C_{DA}^{qq}$ (cm <sup>10</sup> /s)
$^1D_2 \rightarrow ^3H_6: ^3H_6 \rightarrow ^1D_2$	2,97	$0,19 \times 10^{-40}$	0	0
$^1D_2 \rightarrow ^3F_4: ^3H_6 \rightarrow ^1G_4$	3,17	$4,81 \times 10^{-40}$	$1,03 \times 10^{-53}$	$1,94 \times 10^{-66}$
$^1D_2 \rightarrow ^3H_4: ^3H_6 \rightarrow ^3F_{2,3}$	3,96	$1,26 \times 10^{-40}$	0	0
$^1D_2 \rightarrow ^3F_{2,3}: ^3H_6 \rightarrow ^3H_4$	6,06	$10,40 \times 10^{-40}$	$2,14 \times 10^{-53}$	$1,04 \times 10^{-66}$
$^1G_4 \rightarrow ^3H_6: ^3H_6 \rightarrow ^1G_4$	8,49	$6,40 \times 10^{-41}$	$1,37 \times 10^{-54}$	$5,47 \times 10^{-68}$
$^1G_4 \rightarrow ^3F_4: ^3H_6 \rightarrow ^3F_{2,3}$	1,15	$0,16 \times 10^{-41}$	0	0
$^1G_4 \rightarrow ^3H_4: ^3H_6 \rightarrow ^3H_5$	9,04	$4,21 \times 10^{-41}$	$0,66 \times 10^{-54}$	$1,29 \times 10^{-68}$
$^1G_4 \rightarrow ^3H_5: ^3H_6 \rightarrow ^3H_4$	12,33	$91,5 \times 10^{-41}$	$18,90 \times 10^{-54}$	$59,9 \times 10^{-68}$

Tabla 6.7: Integral de solape,  $I_s$ , y microparámetros de transferencia calculados para cada uno de los procesos en consideración.

Con el objetivo de saber qué mecanismos de los propuestos será más relevante, y si alguno podría no ser considerado en adelante, es necesario buscar una magnitud que incluya los tres órdenes de la interacción simultáneamente y nos permita compararlos entre sí. Esta magnitud, es la probabilidad de transferencia,  $W_{Tr}$ , pues, según se expresó en la Ecuación 2.7, viene dada por la suma de las probabilidades de las distintas contribuciones. Ya que además depende de la distancia entre iones,  $R_{DA}$ , será preciso tener en cuenta la concentración de dopantes a la hora de calcular esta probabilidad.

En la Figura 6.19, se muestra la dependencia de la probabilidad de cada uno de los mecanismos en función de la distancia entre iones dopantes, tanto para los mecanismos que parten del multiplete  $^1D_2$  (arriba), como para los que parten del  $^1G_4$  (abajo).

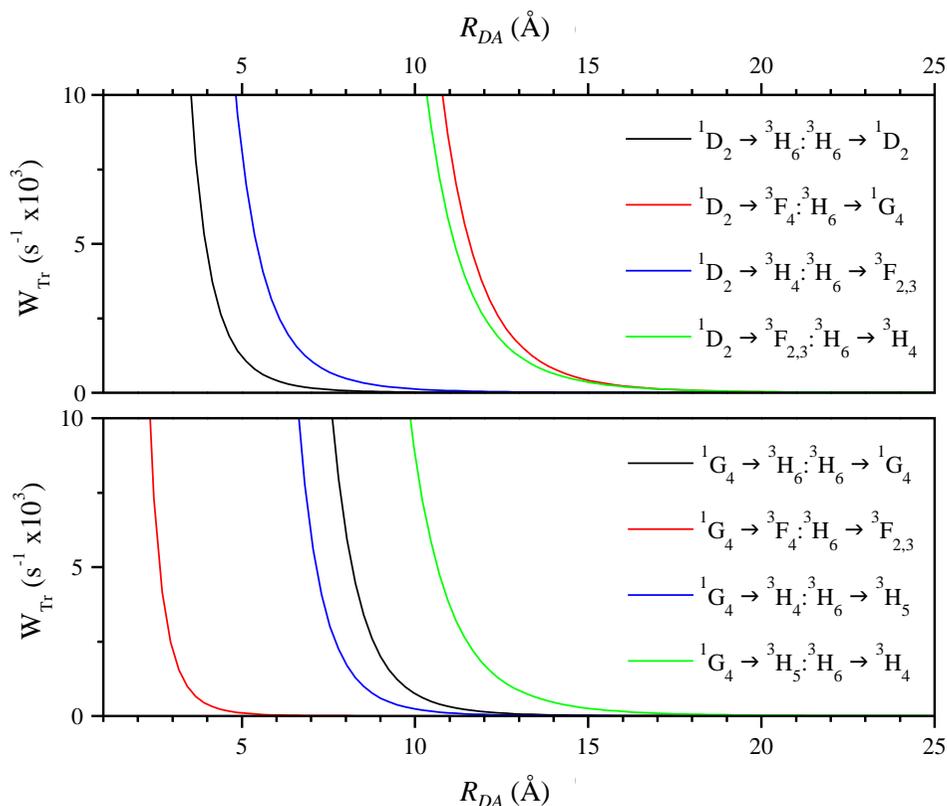


Figura 6.19: Dependencia de la probabilidad de transferencia y la distancia entre iones dopantes para cada uno de los mecanismos en consideración.

En el caso de los procesos procedentes de  $^1D_2$ , parece claro que el mecanismo menos probable será el de migración (línea negra), con lo cual, todos los casos deberían ser tratados mediante el modelo de transferencia limitada por difusión o incluso por transferencia directa. Además, se aprecia que dos de los mecanismos destacan frente a los demás:  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4: ^3H_6 \rightarrow ^1G_4$  y  $^1D_2 \rightarrow ^3F_{2,3}: ^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ , hasta el punto de que el resto de procesos de transferencia de energía en ciertos casos podrían considerarse despreciables.

En cambio, en lo que se refiere a los mecanismos de transferencia que despueblan el nivel  $^1G_4$ , parece que sólo uno de ellos, el  $^1G_4 \rightarrow ^3H_5: ^3H_6 \rightarrow ^3H_4$  se encontrará dentro de las aproximaciones del modelo de transferencia limitada por difusión y por tanto, en los casos restantes, en los cuales los procesos de relajación cruzada son menos probables que el mecanismo de migración (línea negra), deberá considerarse el modelo de difusión rápida o *hopping*.

## 6.4 Conclusiones

En este capítulo se han estudiado los distintos mecanismos de relajación cruzada entre iones  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$ .

En primer lugar, se ha demostrado la existencia del mecanismo  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4: {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ . Se ha realizado el cálculo de los microparámetros que describen la interacción entre los iones a orden dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo, encontrándose que ninguna de sus contribuciones a la probabilidad de transferencia es despreciable. No ocurre así con los siguientes términos multipolares, cuya contribución es lo suficientemente pequeña como para no ser tomada en cuenta.

Teniendo en cuenta tanto los microparámetros asociados a la relajación cruzada como los asociados al mecanismo de migración más relevante en este caso,  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6: {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ , se ha determinado que el proceso en conjunto puede ser descrito a través del modelo de difusión rápida. Los microparámetros de transferencia calculados más adecuados para la descripción del proceso son, en este caso, los obtenidos a través del formalismo de Förster-Dexter:  $C^{\text{dd}} = 1,05 \times 10^{-39} \text{ cm}^6/\text{s}$ ,  $C^{\text{dq}} = 0,27 \times 10^{-53} \text{ cm}^8/\text{s}$  y  $C^{\text{qq}} = 0,39 \times 10^{-66} \text{ cm}^{10}/\text{s}$ .

A continuación, se han analizado los mecanismos de relajación cruzada que involucran como dadores a los niveles de mayor energía,  ${}^1\text{D}_2$  y  ${}^1\text{G}_4$ , responsables de las emisiones azules de los iones  $\text{Tm}^{3+}$ . De la comparación entre las probabilidades de transición calculadas para cada mecanismo propuesto, se ha determinado que, partiendo del multiplete  ${}^1\text{D}_2$  los procesos más eficientes son  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4: {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{G}_4$  y  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_{2,3}: {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ . En cambio, partiendo del nivel  ${}^1\text{G}_4$  el proceso más probable es  ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5: {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ , seguido de la migración de energía  ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6: {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{G}_4$ .



# Capítulo 7.

## Generación de luz azul y ultravioleta

## 7.1 Introducción

Uno de los motivos que hace a los iones  $\text{Tm}^{3+}$  interesantes, es la posibilidad que ofrecen de, a partir de excitación roja o infrarroja, generar emisiones en los rangos azul y ultravioleta del espectro. Estas emisiones están siendo explotadas desde el punto de vista de sus aplicaciones, habiendo sido demostrada incluso la posibilidad de generar radiación láser mediante procesos de “up-conversion” (Allain y col., 1990; Hebert y col., 1992; Risk y col., 2003).

Existen distintos mecanismos posibles que dan lugar a estas emisiones. No obstante, debe tenerse en cuenta que su intensidad depende de la matriz en la cual se encuentran los iones  $\text{Tm}^{3+}$ . Por ejemplo, se ha demostrado la existencia de un proceso de avalancha bajo excitación en torno a los 650 nm en un amplia gama de matrices, como por ejemplo en  $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$  (Joubert y col., 1997), en  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Martín y col., 1999) o en vidrios de fluorindogalato (Bell y col., 2002).

Se sabe que también en  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$  es posible obtener emisiones azules excitando alrededor de los 650 nm (Brenier y col., 1994), y además, en este material se ha demostrado la existencia de otros fenómenos que pueblan los niveles responsables de dichas emisiones a través de excitación en torno a 795 nm, y de los cuales apenas existe información en ninguna otra matriz (Cantelar y col., 2007). No obstante, a pesar de la importancia que están ganando los procesos de “up-conversion” infrarrojo-azul durante los últimos años, estos procesos no están completamente caracterizados en lo que se refiere a la determinación de los mecanismos precisos involucrados en cada caso, en su dependencia con la concentración de dopantes, con la longitud de onda de excitación o con la potencia. En la medida de lo posible, dicha caracterización se va a abordar en el presente capítulo.

~~~~~

One of the reasons that make  $\text{Tm}^{3+}$  ions interesting is the possibility they offer of generating blue and ultraviolet emissions by means of infrared or red excitation. These emissions are being exploited from the point of view of their applications, being even demonstrated the possibility of generating laser radiation by means of

up-conversion processes (Allain y col., 1990; Hebert y col., 1992; Risk y col., 2003).

There are different possible mechanisms that can give rise to these emissions. However, it must be taken into account that their intensity depends on the host in which  $\text{Tm}^{3+}$  ions are included. For example, the existence of an avalanche process has been demonstrated under excitation around 650 nm in a great number of matrices, for instance in  $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$  (Joubert y col., 1997), in  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Martín y col., 1999) or in fluorindogallate glasses (Bell y col., 2002).

It is known that in  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$  it is also possible to obtain blue emissions exciting around 650 nm (Brenier y col., 1994). In addition, it has been demonstrated in this material the existence of a different phenomenon that populates the blue-emitting levels through excitation around 795 nm, and have not been reported in other matrices (Cantelar y col., 2007). However, in spite of the importance that the infrared-to-blue up-conversion processes are achieving during the last few years, these processes are not fully characterized regarding the mechanisms involved, their dependency with dopant concentration, excitation wavelength or excitation power. As far as possible, this characterization is going to be treated in the present chapter.

## 7.2 Generación de emisión azul a través de la excitación al nivel $^3H_4$

Se ha observado que a través de la excitación en el infrarrojo cercano ( $\sim 790$  nm), es posible obtener emisiones rojas, azules y ultravioletas procedentes de los niveles  $^1D_2$  y  $^1G_4$  (Cantelar y col., 2007). Estas emisiones resultan ser fuertemente dependientes de la longitud de onda de excitación. En la Figura 7.1, se muestran dos fotografías de la misma muestra ( $[Tm^{3+}] = 2,5$  mol%) bajo excitación a dos longitudes de onda distintas, 772 nm y 795 nm. En ellas resulta evidente el cambio de color de la emisión, que es azul en el caso de la primera longitud de onda de excitación y, en cambio, presenta una tonalidad magenta en el caso de la segunda.

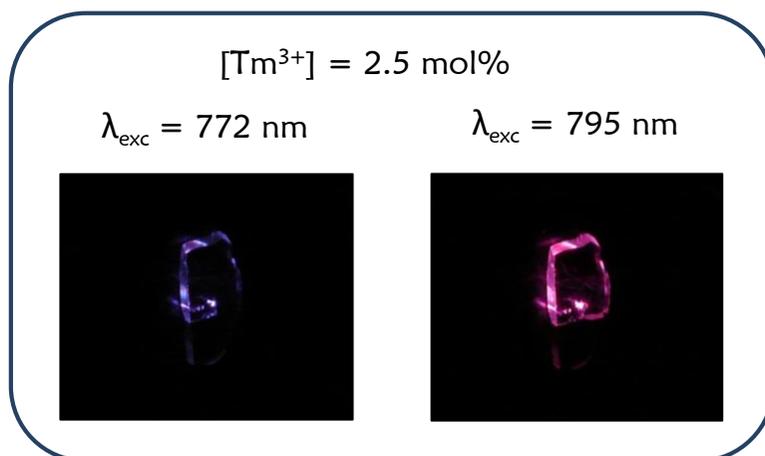


Figura 7.1: Fotografías de la emisión de la muestra  $[Tm^{3+}] = 2,5$  mol% excitada con dos longitudes de onda distintas. Las imágenes han sido tomadas con una cámara digital Lumix (sensibilidad ISO 400 y tiempo de obturación  $\frac{1}{2}$  s).

En esta sección se investigan los mecanismos que conducen a este fenómeno que, además de variar en función de la longitud de onda de excitación, resultan ser fuertemente dependientes de la concentración de dopantes y la densidad de potencia con que se excite cada muestra.

La excitación en estas longitudes de onda, de acuerdo con el espectro de absorción del  $LiNbO_3:Tm^{3+}$ , se corresponde con la transición  $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ . Por tanto, tras esta excitación es posible observar las emisiones infrarrojas propias asociadas al nivel  $^3H_4$  y al nivel inferior  $^3F_4$ . Adicionalmente, se aprecian ciertas emisiones visibles y ultravioletas, más energéticas que cualquiera de las procedentes de los estados  $^3H_4$  y  $^3F_4$ , asociadas a los niveles superiores  $^1D_2$ ,  $^1G_4$  y  $^3F_{2,3}$ .

Las intensidades relativas de las bandas procedentes de uno y otro nivel cambian con la longitud de onda de excitación, dando lugar a las emisiones que se mostraron en las fotografías de la Figura 7.1. Los espectros de emisión en el rango visible mostrados en la Figura 7.2 han sido tomados bajo excitación a 772 nm (línea negra) y 795 nm (línea roja) y son los causantes de los cambios de color observados en la anterior figura.

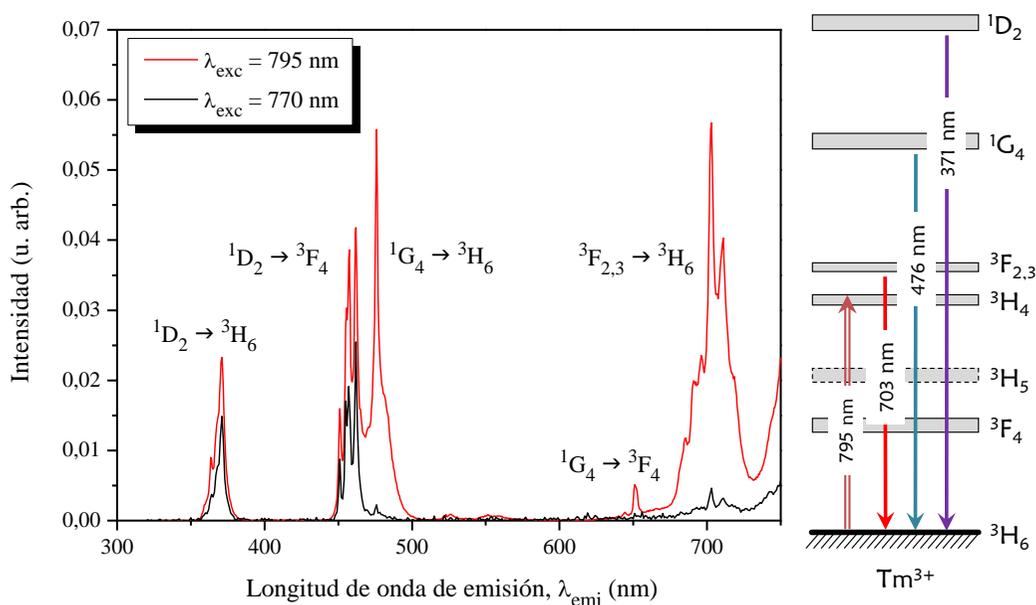


Figura 7.2: Emisiones ultravioletas, azules y rojas obtenidas bajo excitación al nivel  $^3H_4$  a distintas longitudes de onda en la muestra  $[Tm^{3+}] = 2,6$  mol%.

De acuerdo con estos resultados, medidos en la muestra  $[Tm^{3+}] = 2,6$  mol%, parece que, mientras que el nivel  $^1D_2$  emite con una intensidad semejante a ambas longitudes de onda de excitación, los multipletes  $^1G_4$  y  $^3F_{2,3}$  se excitan predominantemente a 795 nm. Este hecho indica que la generación de luz ultravioleta, azul y roja involucra distintos mecanismos de “up-conversion” que

pueden ser sintonizados de forma selectiva mediante una u otra longitud de onda de excitación.

Cabe destacar el hecho de que en ambos casos, aunque principalmente con excitación a 795 nm, se observa una cierta intensidad de emisión asociada a la transición  ${}^3F_{2,3} \rightarrow {}^3H_6$ . Esto resulta llamativo por ser los niveles  ${}^3F_{2,3}$  principalmente no-radiativos, pues su población suele cederse al nivel inferior  ${}^3H_4$  sin que tenga lugar ninguna emisión de fotones. El hecho de que ahora la emisión asociada a estos niveles sea una de las más relevantes, da una idea de la alta eficiencia que deben tener los mecanismos que lo pueblan.

Las diferencias observadas en las emisiones de los niveles  ${}^1D_2$ ,  ${}^1G_4$  y  ${}^3F_{2,3}$  en función de la longitud de onda de excitación deben aclararse, al menos en parte, a través del estudio de sus espectros de excitación.

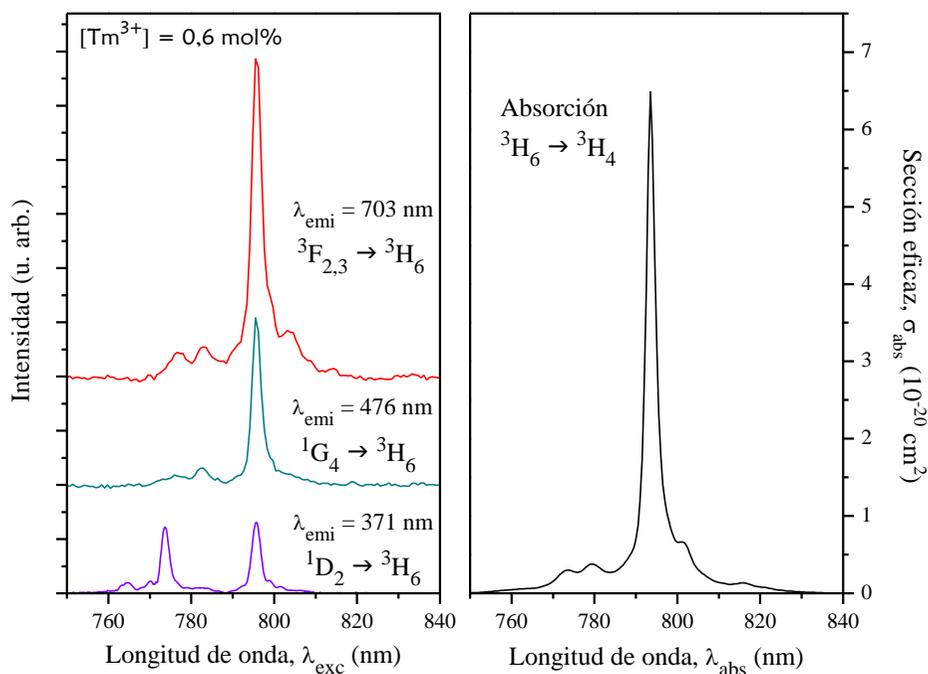


Figura 7.3: Espectros de excitación de los tres niveles con emisiones visibles:  ${}^1D_2$  (371 nm),  ${}^1G_4$  (476 nm) y  ${}^3F_{2,3}$  (703 nm). A la derecha, con fines comparativos, se muestra el espectro de absorción del nivel  ${}^3H_4$ , al cual se está excitando.

En la parte izquierda de la Figura 7.3, se muestran las excitaciones obtenidas a distintas longitudes de onda de emisión: 371 nm (emisión de  $^1D_2$ ), 476 nm (emisión de  $^1G_4$ ) y 703 nm (emisión de  $^3F_{2,3}$ ). A efectos de comparación, se ha incluido en la parte derecha de la figura el espectro de absorción del nivel  $^3H_4$ , al cual se está excitando.

Como se puede ver, los espectros de excitación asociados a los niveles  $^1G_4$  en 476 nm y  $^3F_{2,3}$  en 703 nm presentan formas de línea muy similares a la del espectro de absorción asociado a la transición  $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ . Sin embargo, un análisis cuidadoso de los mismos revela ligeras diferencias entre ellos, de modo que la excitación del nivel  $^1G_4$  difiere ligeramente en algunos puntos de la absorción de  $^3H_4$ .

Por otra parte, el nivel  $^1D_2$  muestra en su excitación, además del pico principal a 795 nm coincidente con el de absorción de  $^3H_4$ , un conjunto de picos adicional alrededor de los 772 nm. Dicha estructura adicional, de acuerdo con lo expuesto en el Capítulo 2, es típica de procesos de “up-conversion” inducidos por un proceso de absorción de estado excitado.

En la Figura 7.4 se muestran los espectros de excitación de los niveles  $^1D_2$  (izquierda) y  $^1G_4$  (derecha) medidos en muestras con distinta concentración de iones  $[Tm^{3+}]$ . Puesto que la emisión es más intensa cuanto mayor es la concentración de dopantes, el espectro tomado para la muestra de menor concentración ha sido multiplicado en ambos casos por un factor tres para poder apreciarlo.

Como se puede observar, en el caso de la excitación del nivel  $^1G_4$  el máximo de excitación se encuentra en todos los espectros en el pico de 795 nm, independientemente de la concentración de dopantes. Además, en la muestra con  $[Tm^{3+}] = 1,28 \text{ mol\%}$  se aprecia un cambio en la relación de intensidades del pico a 795 nm respecto a las emisiones laterales de menor intensidad del espectro. Este hecho podría estar asociado a la existencia de un fenómeno de tipo avalancha que será tratado en mayor detalle más adelante y que, como se verá, aparece en las muestras de concentración más elevada.

En lo que respecta a la excitación del nivel  $^1D_2$  en función de la concentración, puede verse en la Figura 7.4 (izquierda) que mientras que para las muestras menos

concentradas el máximo de excitación se encuentra en 772 nm, al aumentar la concentración éste se desplaza hacia el pico de 795 nm.

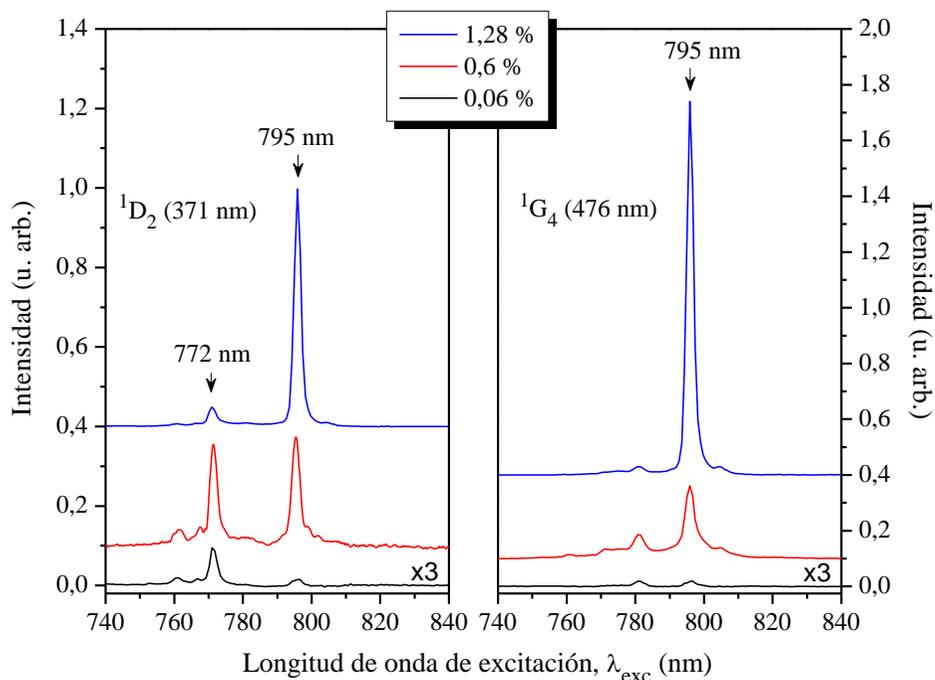


Figura 7.4: Dependencia de la excitación de los niveles  $^1D_2$  (en 371 nm) y  $^1G_4$  (en 476 nm) con la concentración de  $Tm^{3+}$ .

Como ya se ha dicho, la estructura observada en el rango de 772 nm podría ser indicativa de la existencia de un proceso de absorción de estado excitado. Sin embargo, el cambio en la relación de intensidades entre ambos picos de excitación principales apunta a la existencia de mecanismos adicionales que pueblan el nivel  $^1D_2$ . Teniendo en cuenta la dependencia de la intensidad del pico a 795 nm con la concentración de dopantes, podemos suponer a priori que debe existir algún proceso de transferencia de energía, como por ejemplo  $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6: ^3H_4 \rightarrow ^1D_2$  ó  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6: ^3F_{2,3} \rightarrow ^1D_2$ , ambos posibles desde el punto de vista de la conservación de la energía.

Puede verse a partir de estos resultados que los mecanismos que pueblan los multipletes  $^1D_2$  y  $^1G_4$  son altamente complejos. De hecho, no puede hablarse de un único mecanismo, sino más bien de diversas contribuciones procedentes de procesos diferentes. Para abordar el problema, vamos a tratar de analizar cada

posibilidad por separado, aunque, como se verá más adelante, esto no es siempre posible.

### **I. Excitación a 772 nm**

Si tenemos en cuenta que, de acuerdo con la Figura 7.3, el nivel  $^1D_2$  debe estar poblándose mediante un proceso de absorción de estado excitado, se puede deducir a partir de las posiciones energéticas de los niveles del  $Tm^{3+}$  en  $LiNbO_3$  que la transición que está teniendo lugar debe ser la  $^3F_{2,3} \rightarrow ^1D_2$ , pues es resonante con la absorción del multiplete  $^3H_4$ . El nivel  $^3F_{2,3}$  por su parte, podría estar poblándose a través de algún mecanismo de transferencia de energía, lo cual resulta muy probable teniendo en cuenta que su espectro de excitación coincide plenamente con la banda de absorción del nivel  $^3H_4$ .

Si el proceso de absorción de estado excitado es, efectivamente, el  $^3F_{2,3} \rightarrow ^1D_2$ , la convolución de las absorciones  $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$  y  $^3F_{2,3} \rightarrow ^1D_2$  debería reproducir la forma de línea de la excitación del nivel  $^1D_2$ . Según esto, para realizar este cálculo son necesarios los espectros de absorción asociados a ambos pasos. El primero de ellos,  $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ , puede obtenerse fácilmente mediante un experimento de absorción ordinario, en cambio, la medida del segundo,  $^3F_{2,3} \rightarrow ^1D_2$ , requiere un montaje experimental de mayor complejidad que debería incluir excitación simultánea con dos longitudes de onda distintas.

Sin embargo, como se vio en el capítulo anterior, existe la posibilidad de determinar el valor de sección eficaz de absorción de una determinada transición,  $A \rightarrow B$ , a partir de la sección eficaz de emisión de la transición inversa,  $B \rightarrow A$ , utilizando para ello el formalismo clásico de McCumber (McCumber, 1964b; 1964a).

Para poder llevar a cabo el cálculo, en primer lugar debemos obtener el espectro de emisión  $^1D_2 \rightarrow ^3F_{2,3}$  en unidades de sección eficaz a partir del espectro medido en unidades arbitrarias, que fue obtenido en el capítulo anterior mediante experimentos de resolución temporal. Esta transformación de unidades puede realizarse haciendo uso de la Ecuación 5.7. Hecho esto, mediante la Ecuación 5.8 podemos ya calcular la sección eficaz de absorción. En la Figura 7.5, se muestran las secciones eficaces de emisión y absorción obtenidas según lo expuesto. En el

cálculo, una vez más, los niveles  $^3F_2$  y  $^3F_3$  han sido considerados como un nivel único con un valor de vida media radiativa  $\tau_{\text{rad}} = 110 \mu\text{s}$  (Núñez, 1995).

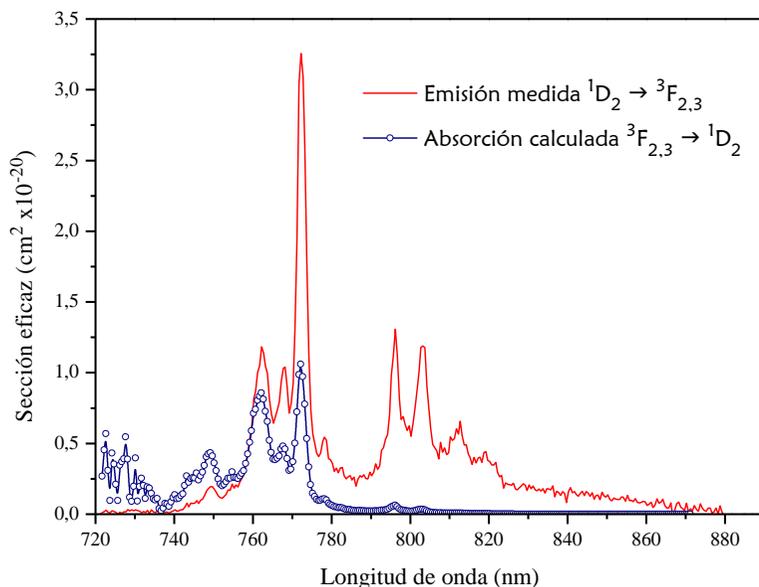


Figura 7.5: Sección eficaz de emisión medida (línea roja) y de absorción calculada (puntos azules) de las transiciones  $^1D_2 \rightarrow ^3F_{2,3}$  y  $^3F_{2,3} \rightarrow ^1D_2$ .

Como se puede ver, el espectro obtenido es prácticamente nulo en la zona de longitudes de onda mayores asociadas al nivel  $^3F_3$ . Al principio del espectro calculado se observa que en lugar de tender este a cero formando la cola del espectro, se obtiene una gran dispersión de puntos. Este comportamiento es típico de los espectros obtenidos mediante cálculos basados en la teoría de McCumber y está relacionado con la exponencial de la Ecuación 5.8. Este hecho es más destacable cuanto menor es la temperatura a la que se toma el espectro, siendo este uno de los motivos por los que los cálculos de McCumber no son válidos en el rango de bajas temperaturas.

Una vez determinado el espectro de absorción desde el nivel intermedio  $^3F_{2,3}$  hasta el nivel superior  $^1D_2$ , ya es posible calcular la convolución de ambas absorciones para obtener así la forma de línea que debería presentar el espectro de excitación.

En la Figura 7.6 (a) se muestran los dos espectros de absorción implicados,  $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$  y  $^3F_{2,3} \rightarrow ^1D_2$ , ambos en unidades de sección eficaz. La parte (b) de la Figura 7.6 muestra la convolución de estos dos espectros. Como se puede ver, al

hacer esta operación se obtiene un espectro con dos picos principales de excitación, uno a 795 nm y otro a 772 nm, que coinciden con los observados en el espectro experimental, representado en la parte (c) de la Figura 7.6. Adicionalmente, aparecen una serie de picos de menor intensidad, que pueden ser también localizados en ambos espectros de excitación, calculado y experimental. De hecho, la única diferencia entre un espectro y otro se encuentra en la relación de intensidades existente entre las distintas bandas, y bien podría estar relacionada con efectos de reabsorción en la zona en que el nivel  $^3H_4$  presenta su máxima intensidad de absorción o con la intervención de algún proceso adicional menos probable.

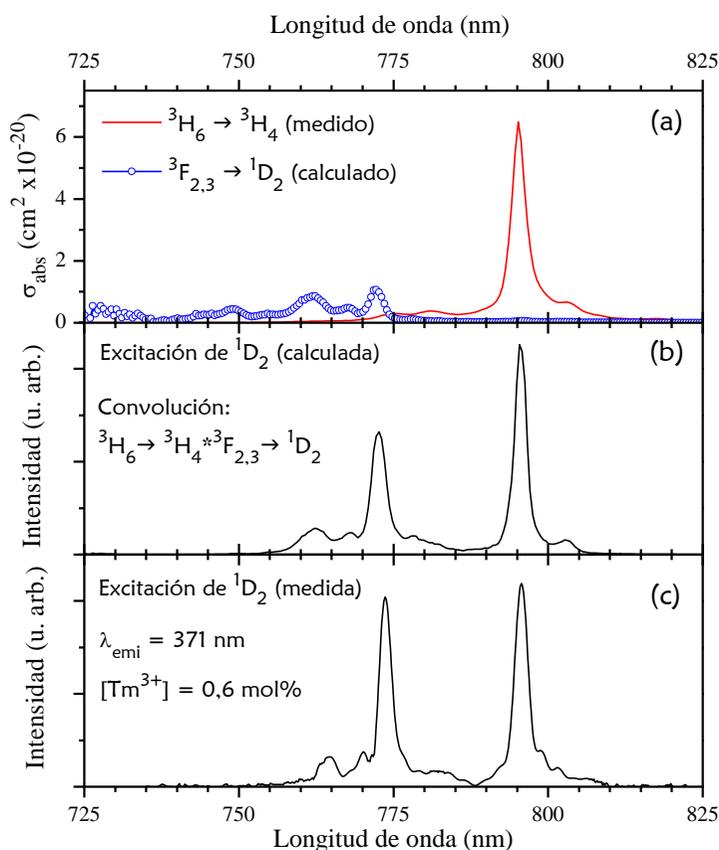


Figura 7.6: Bandas de absorción asociadas a las transiciones  $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$  y  $^3F_{2,3} \rightarrow ^1D_2$  (a), forma de línea de la convolución de ambos espectros (b) y espectro de excitación experimental obtenido para el nivel  $^1D_2$  (c).

De acuerdo con estos resultados, éste proceso de absorción de estado excitado está involucrado en el mecanismo de población del nivel superior  $^1D_2$ . En consecuencia, a la vista del diagrama de niveles del  $Tm^{3+}$  (Figura 7.7, derecha) serán necesarios al menos tres fotones para llegar a poblar este nivel emisor, uno

para excitar  $^3H_4$ , otro para llegar a  $^3F_{2,3}$  y el último para finalmente alcanzar  $^1D_2$ . Este hecho, como se mostró en el Capítulo 2, debe quedar reflejado en la dependencia de la intensidad de emisión de los niveles con la potencia de excitación.

La dependencia en potencia del nivel  $^1D_2$  medida bajo excitación a 772 nm en la muestra  $[Tm^{3+}] = 2,5 \text{ mol\%}$ , se presenta en la Figura 7.7 junto con la asociada a las transiciones infrarrojas  $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$  y  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$  a 1450 y 1660 nm, respectivamente. Con esta longitud de onda de excitación, ni el nivel  $^1G_4$  ni  $^3F_{2,3}$  presentan emisiones lo suficientemente intensas como para poder extraer una dependencia con la potencia fiable.

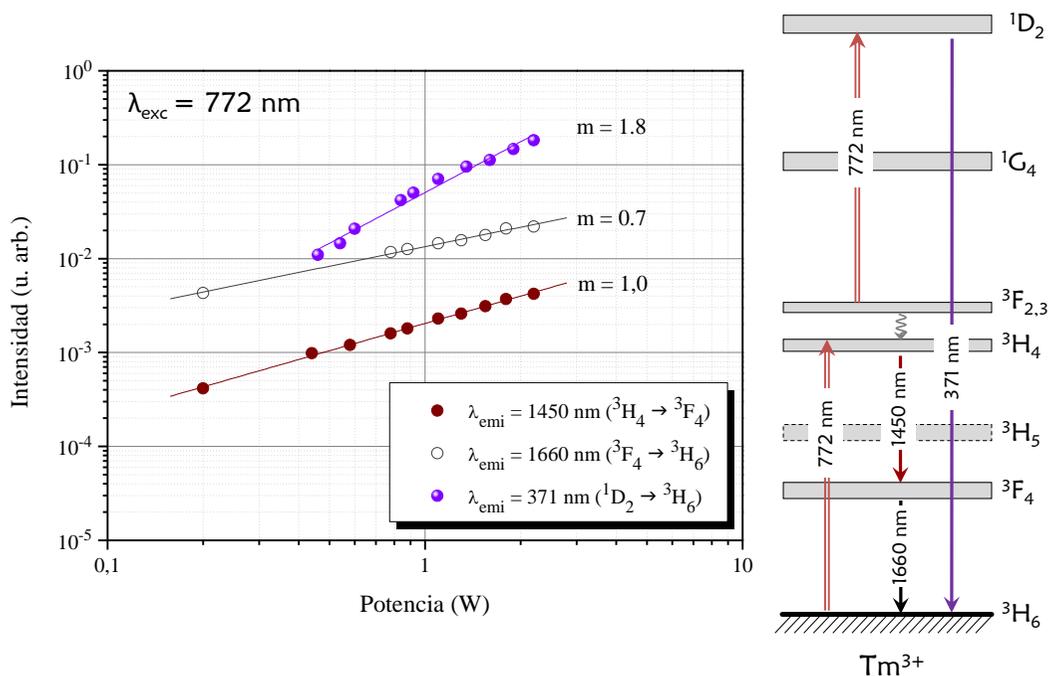


Figura 7.7: Dependencia de la intensidad de emisión con la potencia de excitación de las emisiones observadas bajo excitación a 772 nm (izquierda).

A la derecha se muestra un diagrama de niveles del ion  $Tm^{3+}$  con los mecanismos propuestos.

Como se puede ver en la figura, el nivel de excitación  $^3H_4$  presenta una dependencia lineal con la potencia, lo cual resulta lógico ya que sólo es necesaria la intervención de un fotón de esta longitud de onda para lograr excitarlo. En cambio, tanto la intensidad del nivel  $^1D_2$  que, como se ha dicho, debería tener una

dependencia cúbica con la potencia, como la del nivel  $^3F_4$ , que debería ser lineal, presentan valores de la pendiente menores que las esperadas.

De acuerdo con los cálculos de Pollnau y col. para el caso de varios procesos de transferencia de energía o de absorción de estado excitado, una pendiente menor que la esperada suele estar relacionada con la “saturación” de al menos uno de los niveles intermedios involucrados en el proceso, de modo que esta saturación se propaga a los niveles superiores que se pueblan a partir de él (Pollnau y col., 2000).

El efecto de saturación en la dependencia en potencia suele ir asociado a la existencia de vías de despoblación del multiplete distintas de la relajación directa a niveles inferiores, de modo que la probabilidad de que tenga lugar este mecanismo alternativo sea comparable a la del proceso de relajación. Entonces, en el caso del nivel  $^1D_2$ , se puede asumir que el nivel de partida  $^3F_{2,3}$ , o el nivel a partir del cual se puebla este, se encontrará también saturado por ser el proceso de “up-conversion” altamente eficiente. En cambio, la baja pendiente observada para el nivel  $^3F_4$ , que se puebla directamente desde  $^3H_4$ , es un indicio de que existe un mecanismo que parte de él y que no está siendo considerado de momento.

Hasta aquí, se ha demostrado la existencia de un proceso de absorción de estado excitado que puebla el multiplete  $^1D_2$  partiendo del nivel  $^3F_{2,3}$ . Sin embargo, en lo que se refiere a los mecanismos de población del nivel  $^3F_{2,3}$ , de momento sólo se ha apuntado que, de acuerdo con los espectros de excitación (Figura 7.3), esta debe de tener lugar mediante procesos de transferencia de energía. Si consideramos ahora los resultados de dependencia en potencia, parece posible que existan mecanismos que, partiendo del nivel  $^3F_4$ , pueblen  $^3F_{2,3}$ , generando así un efecto de saturación en el nivel infrarrojo  $^3F_4$  que luego se transmite a los superiores, incluyendo  $^1D_2$ , lo cual podría explicar los resultados de la Figura 7.7.

Existen dos mecanismos posibles que encajan con lo expuesto en el párrafo anterior y que, de acuerdo con las posiciones energéticas de los niveles del  $Tm^{3+}$  en  $LiNbO_3$ , deben ser resonantes a temperatura ambiente:  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ :  $^3H_5 \rightarrow ^3F_{2,3}$  y  $^3H_5 \rightarrow ^3H_6$ :  $^3F_4 \rightarrow ^3F_{2,3}$ . Desafortunadamente, incluso si excitásemos directamente al nivel  $^3F_4$ , estos procesos serían difíciles de demostrar, pues ambos involucran emisiones difíciles de detectar debido al carácter fuertemente no-radiativo de los estados  $^3H_5$  y  $^3F_{2,3}$  (Núñez, 1995). Por otra parte, es de esperar que la densidad de población en estos dos niveles, especialmente del  $^3H_5$ , no sea muy alta, por lo que la probabilidad de que tengan lugar estos procesos tampoco lo será.

Sin embargo, ha sido observado en otras matrices que bajo excitación directa al estado  ${}^3F_4$  se obtiene emisión procedente del nivel  ${}^3F_{2,3}$ , lo cual sólo puede ocurrir si al menos uno de los procesos de transferencia de energía propuestos está teniendo lugar (Walsh y col., 2006).

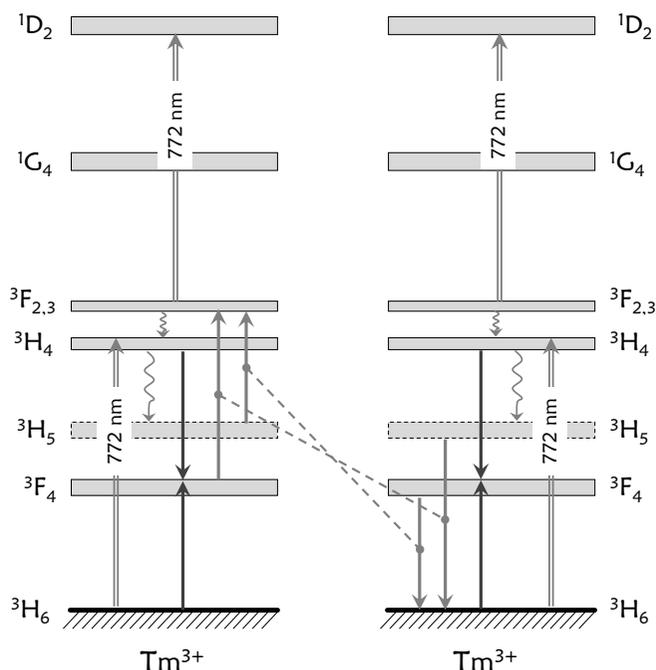


Figura 7.8: Diagrama esquemático de los niveles del  $Tm^{3+}$  con los principales procesos que pueden estar teniendo lugar bajo excitación a 772 nm.

Adicionalmente, en lo se refiere a la población del multiplete  ${}^3F_{2,3}$  podría pensarse que parte de esta procederá de la relajación (radiativa o no-radiativa) de los dos niveles superiores  ${}^1D_2$  y  ${}^1G_4$ . Sin embargo, este no debe ser el mecanismo más eficiente puesto que, como se vio en el capítulo anterior (Figura 6.10), bajo excitación directa a estos niveles no se observa ninguna emisión procedente de  ${}^3F_{2,3}$ .

En conclusión, podemos decir que bajo excitación a 772 nm tiene lugar el proceso de absorción de estado excitado  ${}^3F_{2,3} \rightarrow {}^1D_2$  y que el nivel de partida  ${}^3F_{2,3}$  parece poblarse a través de mecanismos de transferencia de energía, aunque no ha sido posible discernir cuales son exactamente estos procesos. Aún así, los resultados obtenidos apuntan a mecanismos como los mostrados en la Figura 7.8, en la cual se han incluido los procesos de absorción (flechas dobles), el proceso de

relajación cruzada  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ :  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ , que ya fue demostrado en el capítulo anterior (flechas simples oscuras), y los dos mecanismos de transferencia de energía propuestos para poblar  ${}^3F_{2,3}$ .

## II. Excitación a 795 nm

Una vez estudiados los mecanismos que tienen lugar cuando la excitación tiene lugar en torno a 772 nm, vamos a pasar a estudiar la excitación a 795 nm que, como se vio anteriormente, es la longitud de onda con la que se obtiene una mayor intensidad de emisión procedente del multiplete  ${}^1G_4$ .

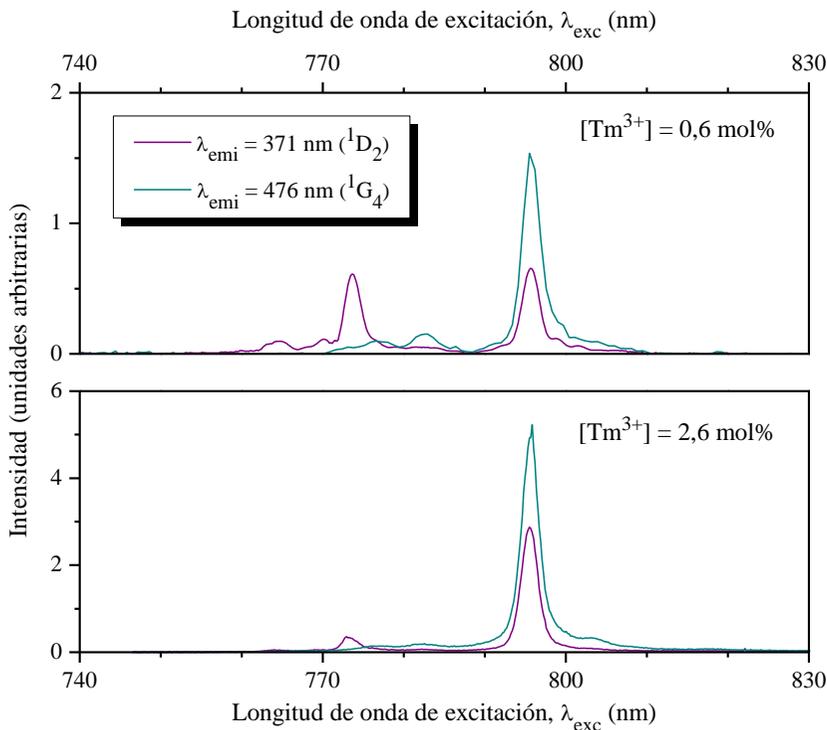


Figura 7.9: Espectros de excitación de las emisiones azules para dos muestras con baja (arriba) y alta (abajo) concentración de dopantes.

En la Figura 7.9 se vuelven a mostrar, con el fin de recordar el punto de partida, los espectros de excitación del nivel  ${}^1G_4$  a 476 nm y de  ${}^1D_2$  a 371 nm, en dos muestras con distinta concentración de iones  $Tm^{3+}$  y medidos con una potencia de excitación de 0,8 W. Como ya se comentó anteriormente, al elevar la concentración de iones dopantes el pico a 795 nm aumenta fuertemente en relación a las bandas en torno a 772 nm. Este hecho es indicativo de que a esta longitud de onda existen

mecanismos que pueblan los niveles  $^1D_2$  y  $^1G_4$  diferentes a los tratados en el apartado anterior.

Si el que lleva a poblar el nivel  $^1G_4$  fuera un proceso de transferencia de energía, todos los picos de la banda de excitación aumentarían de intensidad, y la forma de línea del espectro cambiaría sólo en función del número,  $n$ , de fotones de bombeo necesarios para alcanzar el nivel superior ( $P_{\text{emi}}(\lambda)$  es proporcional a  $(P_{\text{emi}}(\lambda))^n$ ). No obstante, seguiría presentando los mismos rasgos generales (número de picos y posición a la que se encuentran) que el espectro de absorción de la transición a la que estamos excitando ( $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ ). Dado que esto no es así y que principalmente en el espectro de excitación del nivel  $^1G_4$  se aprecian el pico de 795 nm y otro menor en torno a 780 nm, puede pensarse que un nuevo proceso de absorción de estado excitado alternativo al que se mostró en el caso anterior podría estar teniendo lugar.

A partir de un análisis minucioso de las posiciones energéticas de los niveles en el  $Tm^{3+}:\text{LiNbO}_3$ , se puede ver que esta la longitud de onda de excitación es resonante con la transición  $^3H_5 \rightarrow ^1G_4$ . Del mismo modo que en el caso anterior, podemos tratar de calcular la forma del espectro de excitación a partir de la convolución de las absorciones  $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$  y  $^3H_5 \rightarrow ^1G_4$ .

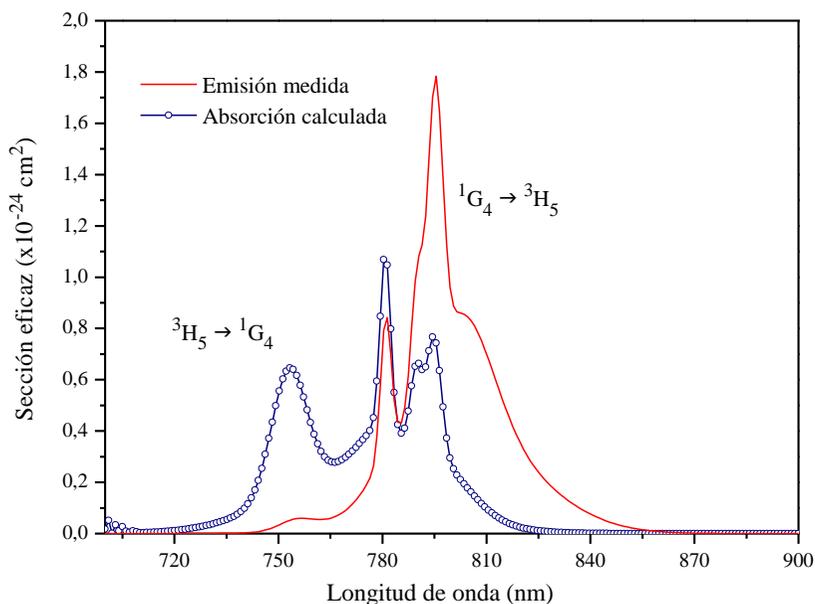


Figura 7.10: Espectro de emisión medido asociado a la transición  $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$  y espectro de absorción calculado para  $^3H_5 \rightarrow ^1G_4$ .

Una vez más, se ha utilizado la teoría de McCumber para obtener las secciones eficaces de absorción a partir del espectro de emisión  $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$  (Figura 7.10), que fue anteriormente medido mediante experimentos de resolución temporal (Figura 6.17). A continuación, se ha calculado la convolución de los espectros asociados a las dos absorciones implicadas. En la Figura 7.11 se muestran, arriba, el espectro de excitación calculado a partir de la convolución de las dos formas de línea y, abajo, el espectro de excitación medido.

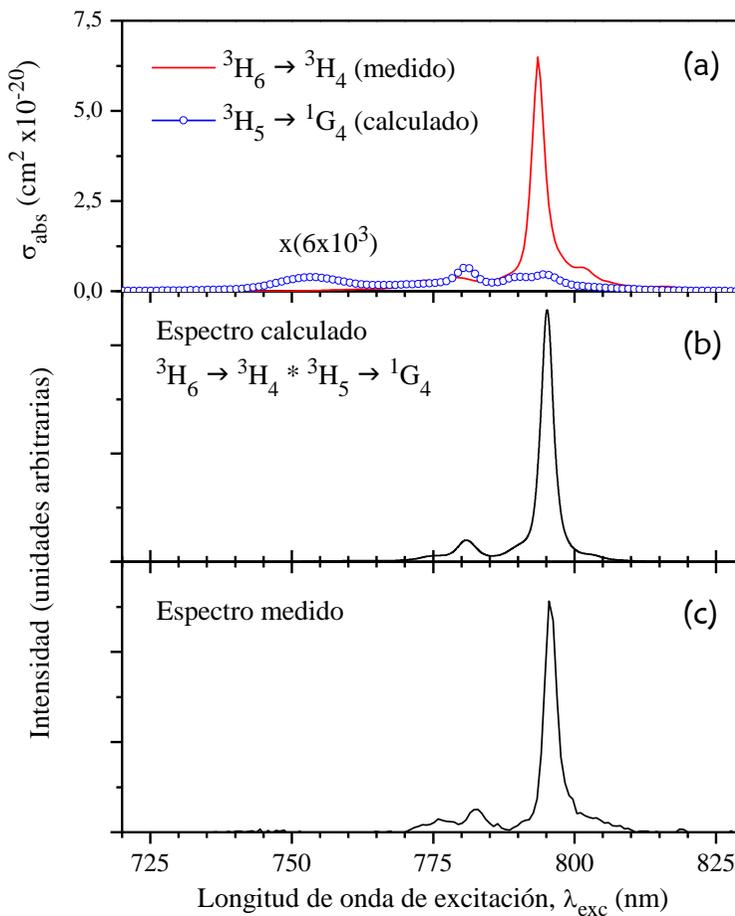


Figura 7.11: Convolución de las formas de línea de las absorciones  $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$  y  $^3H_5 \rightarrow ^1G_4$  (arriba) y espectro de excitación medido de la emisión del nivel  $^1G_4$  (abajo).

Se puede ver que los dos espectros obtenidos, el calculado (Figura 7.11b) y el experimental (Figura 7.11c), concuerdan en gran medida. Aun así, se aprecia una mayor estructura en el espectro experimental en la región de menor longitud de onda. Este hecho es razonable puesto que el nivel  $^1G_4$  se puebla también en cierto

grado a partir de la relajación no-radiativa que parte del nivel más energético  $^1D_2$ , por lo que recibirá cierta población en los rangos en que  $^1D_2$  se excita preferentemente.

Al igual que en el estudio de los mecanismos que pueblan  $^1D_2$ , las medidas de dependencia en potencia obtenidas mediante excitación a 795 nm deberían aportar información valiosa para corroborar, o no, esta teoría.

En la Figura 7.12 se muestran dichas dependencias medidas en la muestra de baja concentración  $[Tm^{3+}] = 0,6 \text{ mol\%}$ . Como se puede observar, todos los niveles presentan un cierto grado de saturación pues como mínimo, independientemente de los procesos involucrados, debería tenerse una pendiente de valor uno para las emisiones infrarrojas de  $^3F_4$  y  $^3H_4$ , dos para  $^3F_{2,3}$  y  $^1G_4$  y, finalmente, tres para  $^1D_2$ .

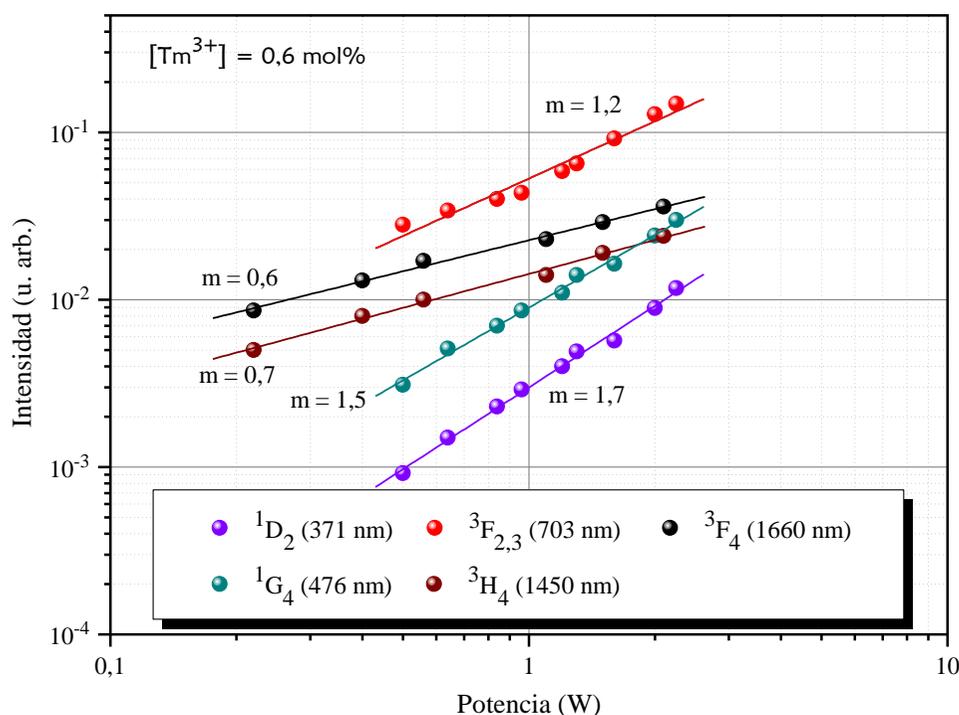


Figura 7.12: Dependencia de la intensidad de emisión con la potencia de excitación de las distintas emisiones observadas bajo excitación a 795 nm en una muestra de concentración  $[Tm^{3+}] = 0,6 \text{ mol\%}$ .

La saturación observada en el caso de los niveles  $^3F_4$  y  $^1D_2$  podría estar relacionada, al menos en parte, con la que se obtuvo para la situación anterior bajo excitación a 772 nm; lo cual sería consistente con la suposición de que está causada

por procesos de transferencia de energía entre los niveles de menor energía. De acuerdo con los procesos de “up-conversion” propuestos anteriormente, la saturación debe proceder del primer estado excitado y se propaga hacia los niveles superiores que se pueblan a partir de él. Sin embargo, en este caso, al contrario de lo que ocurría anteriormente, encontramos también un cierto grado de saturación asociado al nivel  $^3H_4$  que probablemente esté relacionado a alguna otra serie de procesos que resultan más eficientes con esta longitud de onda de excitación.

Debemos recordar, llegados a este punto, que de acuerdo con la dependencia existente entre los espectros de excitación y la concentración de dopantes, deben existir, además del mencionado proceso de absorción de estado excitado  $^3H_5 \rightarrow ^1G_4$ , otros procesos de transferencia de energía que pueblen  $^1D_2$ , tales como  $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ :  $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$  ó  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ :  $^3F_{2,3} \rightarrow ^1D_2$ .

### **Muestras con alta concentración de dopantes.**

Generalmente, al aumentar la densidad de potencia de excitación, la intensidad de las distintas bandas de emisión aumenta, aunque cada una lo hace a un ritmo distinto en función de los procesos mediante los cuales se puebla el nivel emisor, tal y como se muestra, por ejemplo, en el estudio de dependencia en potencia de la Figura 7.12.

Sin embargo, bajo excitación a 795 nm se observa que en las muestras de mayor concentración, a partir de una determinada densidad de potencia el ritmo de crecimiento de la intensidad de las distintas bandas se ve modificado. En la Figura 7.13 se muestran los espectros de emisión de una muestra ( $[Tm^{3+}] = 2,6 \text{ mol\%}$ ), a distintas potencias de excitación. Como se puede observar, la forma e intensidad relativa de las distintas bandas parecen depender de la potencia de excitación.

La modificación encontrada en las formas de línea consiste principalmente en una pérdida de resolución debida al ensanchamiento de los picos que componen las distintas bandas de emisión. Por otra parte, en lo que se refiere a la variación de las intensidades, si prestamos atención a las escalas en la Figura 7.13, vemos que la emisión procedente del nivel  $^3F_{2,3}$  presenta un fuerte aumento en este rango de potencias. En cambio, el nivel  $^1G_4$ , aunque crece también apreciablemente, no presenta un crecimiento tan rápido como el observado en  $^3F_{2,3}$ . Por último, debe destacarse la fuerte disminución de la intensidad asociada a la transición  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$

en el rango de altas potencias, que de hecho no se aprecia en el gráfico inferior de la Figura 7.13.

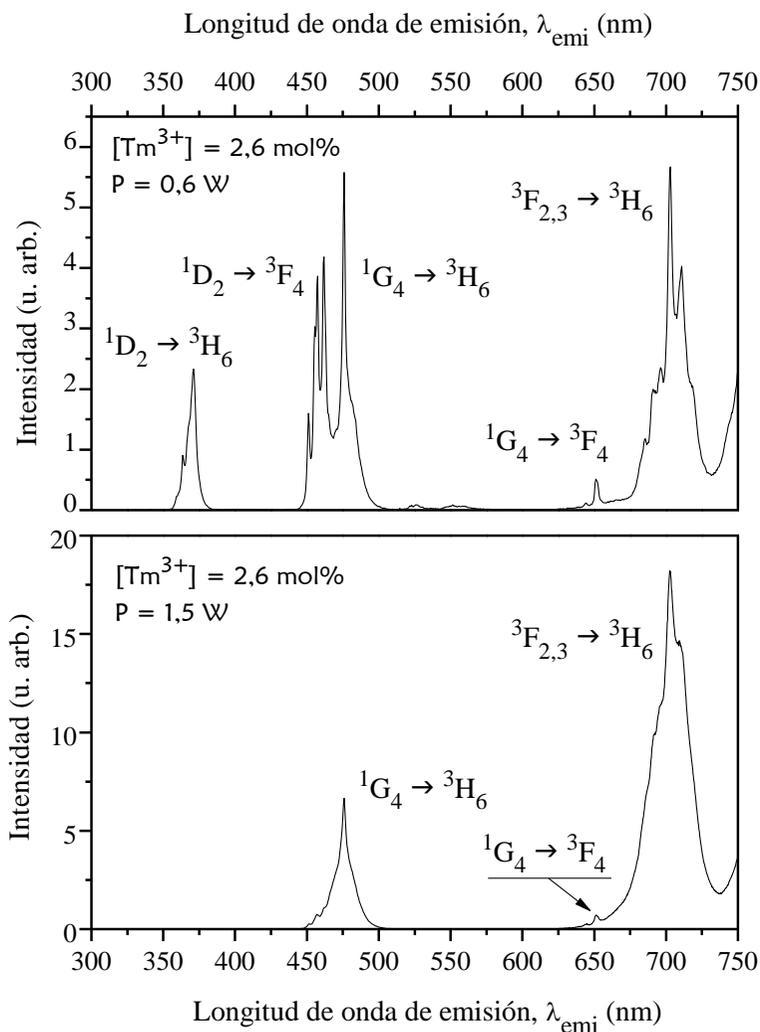


Figura 7.13: Espectros de emisión en una muestra con alta concentración de dopantes ([Tm<sup>3+</sup>] = 2,6 mol%), medidos con dos potencias de excitación distintas: 0,6 W (arriba) y 1,5 W (abajo).

Estos cambios de intensidad observados en las distintas bandas, pueden ser estudiados a través de la dependencia con la potencia de excitación. En la Figura 7.14, se han representado estas dependencias medidas en la banda a 703 nm ( $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ ), a 476 nm ( $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ) y a 371 nm ( $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ ). Como se puede ver, parecen existir tres rangos de potencia diferenciados en los cuales las dependencias muestran comportamientos distintos.

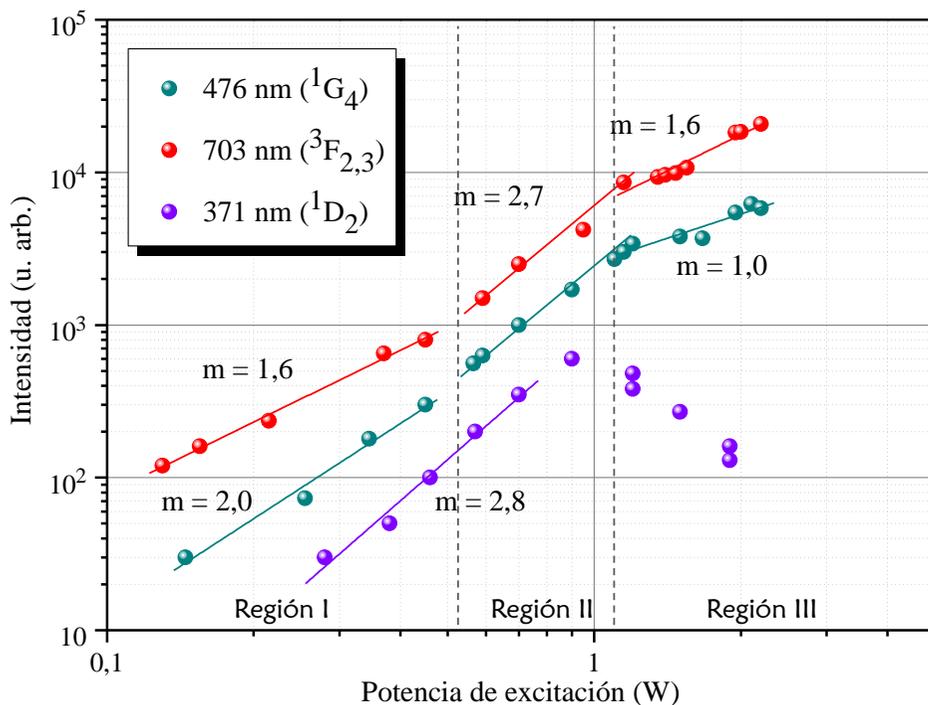


Figura 7.14: Dependencia de la intensidad de emisión con la potencia de excitación en la muestra [Tm<sup>3+</sup>] = 2,6 mol%.

Como se puede ver, a bajas potencias ( $P < 0,5 \text{ W}$ ) se obtienen pendientes que parecen estar de acuerdo con los mecanismos de población establecidos hasta aquí: tres fotones para poblar <sup>1</sup>D<sub>2</sub>, dos para poblar <sup>1</sup>G<sub>4</sub> y dos para <sup>3</sup>F<sub>2,3</sub>, aunque este último parece presentar un cierto efecto de saturación, como ya se observó anteriormente.

A potencias un poco mayores ( $0,5 \text{ W} < P < 1 \text{ W}$ ), la emisión asociada al multiplete <sup>3</sup>F<sub>2,3</sub> presenta un fuerte aumento en la dependencia entre la intensidad de emisión y la potencia de excitación. Este incremento puede ser observado también en relación al nivel <sup>1</sup>G<sub>4</sub>, aunque en este caso es menos destacable el cambio de pendiente por tener un crecimiento más rápido en el rango anterior. Por último, el nivel <sup>1</sup>D<sub>2</sub> no parece mostrar ningún cambio en este rango respecto al primero.

Finalmente, en la región de potencias mayores ( $P > 1 \text{ W}$ ), el nivel <sup>3</sup>F<sub>2,3</sub> vuelve a recuperar la dependencia observada a bajas potencias. En cambio, <sup>1</sup>G<sub>4</sub> y <sup>1</sup>D<sub>2</sub> muestran pendientes visiblemente menores llegando incluso, en el último caso, a apreciarse un rápido descenso de la intensidad de emisión al aumentar la potencia.

### Posibles mecanismos de población del nivel ${}^3F_{2,3}$

Este conjunto de dependencias de la intensidad de emisión con la potencia de excitación podría ser explicado considerando el comportamiento observado para el nivel  ${}^3F_{2,3}$  como un mecanismo de avalancha. Tal y como suele ocurrir en este tipo de mecanismos (Capítulo 2), existe un umbral de potencias en el que se dispara el proceso. En este caso, de acuerdo con la Figura 7.14, este umbral se localiza entre los 0,5 W y 1 W de potencia. En cambio, para potencias por encima y por debajo del umbral, la intensidad de emisión y la potencia mantienen la relación típica asociada a cualquier emisión de “up-conversion”, que depende de los mecanismos que la generan.

Además, si realmente nos encontramos ante un proceso de avalancha en el cual el nivel emisor es  ${}^3F_{2,3}$ , no sólo la emisión visible asociada a la transición  ${}^3F_{2,3} \rightarrow {}^3H_6$  estará siendo intensificada, sino que también el resto de procesos de relajación procedentes de este nivel, radiativos y no-radiativos, estarán sufriendo el mismo efecto. Este hecho implica que, teniendo en cuenta que  ${}^3F_{2,3}$  es un nivel principalmente no-radiativo, debe estar transfiriéndose una gran cantidad de energía a la red en forma de calor, produciendo el ensanchamiento de las bandas observado en todas las emisiones visibles del  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$  presentes en la Figura 7.13.

Sin embargo, la existencia de un proceso de avalancha exige que el nivel emisor esté siendo poblado de una forma muy concreta que implica procesos eficientes de “up-conversion”, niveles intermedios metaestables densamente poblados y un mecanismo de realimentación, como ya se comentó en el Capítulo 2.

En nuestro caso, la existencia del mecanismo de relajación cruzada entre los niveles emisores de infrarrojo  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ :  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ , ya demostrada en el capítulo anterior, garantiza la existencia de una alta densidad de potencia en el multiplete  ${}^3F_4$  pues por cada ión que se relaja siguiendo esta vía, tendremos dos iones en este estado excitado. Además, debe tenerse en cuenta que  ${}^3F_4$  es un nivel de vida media experimental larga ( $\tau = 2,41$  ms), con lo cual puede ser considerado como un nivel metaestable.

En un proceso de avalancha, el mecanismo de “up-conversion” normalmente tiene lugar mediante un proceso de absorción de estado excitado que, partiendo del

nivel metaestable,  $^3F_4$  en nuestro caso, puede eficientemente el nivel que entrará en avalancha.

En el caso de los iones  $Tm^{3+}$  excitados a 795 nm, se puede ver a partir de las posiciones energéticas de los distintos estados, que no es posible que tenga lugar un proceso de absorción de estado excitado resonante con las características buscadas. Sin embargo, parece que el nivel  $^3F_4$  está cediendo su población eficientemente en un mecanismo de transferencia de energía, pues hasta aquí, en todas las medidas de intensidad de emisión en función de la potencia de excitación el nivel ha presentado un cierto grado de saturación. Siendo así, es posible que en nuestro caso el mecanismo de absorción de estado excitado estuviera siendo sustituido por un proceso de transferencia de energía como puede ser el  $^3H_5 \rightarrow ^3H_6$ :  $^3F_4 \rightarrow ^3F_{2,3}$ .

Para que esto fuera consistente con un mecanismo de avalancha, el proceso de transferencia debería ser muy eficiente. Desgraciadamente, la emisión  $^3H_5 \rightarrow ^3H_6$  no puede ser medida y por tanto, no es posible obtener los datos que permitirían determinar la probabilidad de que este mecanismo tenga lugar. No obstante, a la vista del resto de resultados, este proceso parece ser la opción más razonable para justificar la existencia de un mecanismo de avalancha como el observado. En la Figura 7.15 se muestra esquemáticamente todo el conjunto de procesos que podrían dar lugar a la emisión de avalancha procedente del multiplete  $^3F_{2,3}$ .

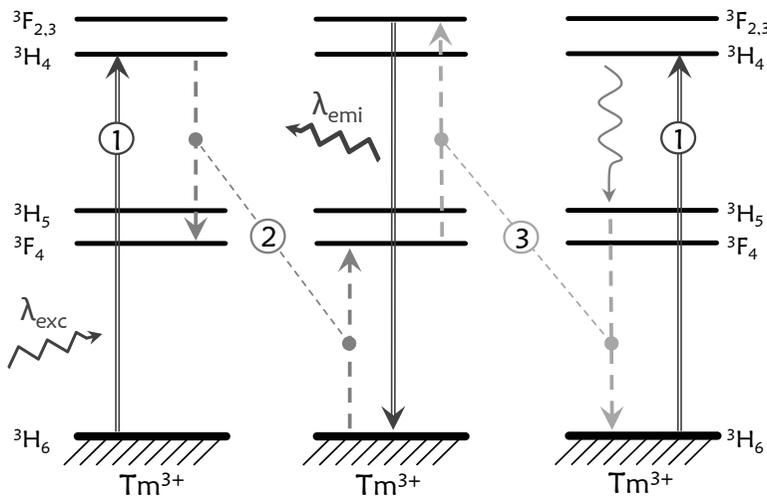


Figura 7.15: Diagrama esquemático de los procesos que podrían estar dando lugar a la avalancha observada.

Por último, cabe mencionar que en el mecanismo propuesto la necesaria realimentación del nivel  $^3F_4$  está garantizada, pues  $^3F_{2,3}$  se relaja mayoritariamente de forma no-radiativa poblando el nivel  $^3H_4$ . De este modo, vuelve a ser posible que tenga lugar el mecanismo de relajación cruzada inicial mediante el cual se puebla eficientemente el nivel intermedio  $^3F_4$ , cerrándose así el ciclo de generación de avalancha.

### Mecanismos de población de los niveles $^1G_4$ y $^1D_2$ .

En la Figura 7.14 se vio que no sólo es el nivel  $^3F_{2,3}$  el que presenta distintos comportamientos en función de la potencia de excitación, pues la emisión asociada a la transición  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  también parece seguir la subida de  $^3F_{2,3}$  en la región del umbral.

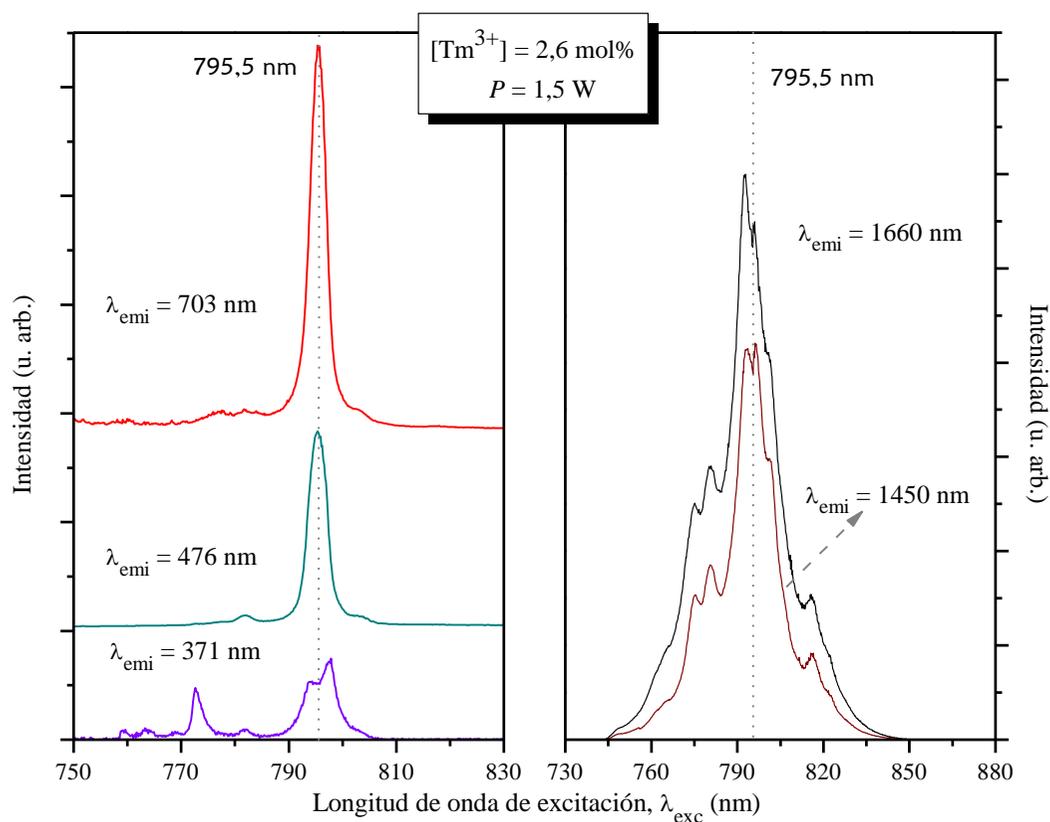


Figura 7.16: Espectros de excitación de las emisiones visibles (izquierda) e infrarrojas (derecha) a una potencia de excitación de 1,5 W.

Sin embargo, a potencias mayores, en la región III, este nivel no recupera la dependencia con la potencia que presentaba en la región I, como sí hace el

multiplete  $^3F_{2,3}$ . Además, se vio que en este último rango de potencias la intensidad de emisión asociada a la transición  $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$  disminuía al aumentar la potencia de excitación.

El estudio de los espectros de excitación en el rango de altas densidades de potencia aporta, en este caso, información relevante respecto a los mecanismos que pueden estar teniendo lugar en este caso. En la Figura 7.16 se presentan los espectros de excitación obtenidos para las distintas emisiones utilizando una potencia de excitación de 1,5 W.

Lo primero que llama la atención en la figura es el cambio en los picos de excitación respecto a los observados fuera del rango de avalancha (Figura 7.3). Como puede verse, los espectros asociados a las emisiones a 371 nm ( $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ ), a 1450 nm ( $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ ) y a 1660 nm ( $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ ), presentan una caída de intensidad alrededor de los 795,5 nm, allí donde a baja potencia de excitación se encontraba la máxima intensidad de emisión.

Esta depresión en los espectros de excitación empieza a poder observarse al atravesar el umbral de la avalancha, y está relacionada con la caída mostrada de la intensidad de emisión del multiplete  $^1D_2$  en este rango (Figura 7.14). Las otras dos emisiones que presentan esta caída en 795,5 nm, es decir, las asociadas a las transiciones  $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$  y  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ , muestran un comportamiento similar al del nivel  $^1D_2$  en función de la potencia de excitación, como se puede ver en la Figura 7.16 y la Figura 7.17.

Este tipo de caídas en los espectros de excitación coincidentes en longitud de onda con los máximos de absorción, han sido encontradas anteriormente en materiales dopados con  $Ce^{3+}$ , en los cuales se demostró que se deben a la existencia de mecanismos eficientes que despueblan los niveles inferiores (Pedrini y col., 1992).

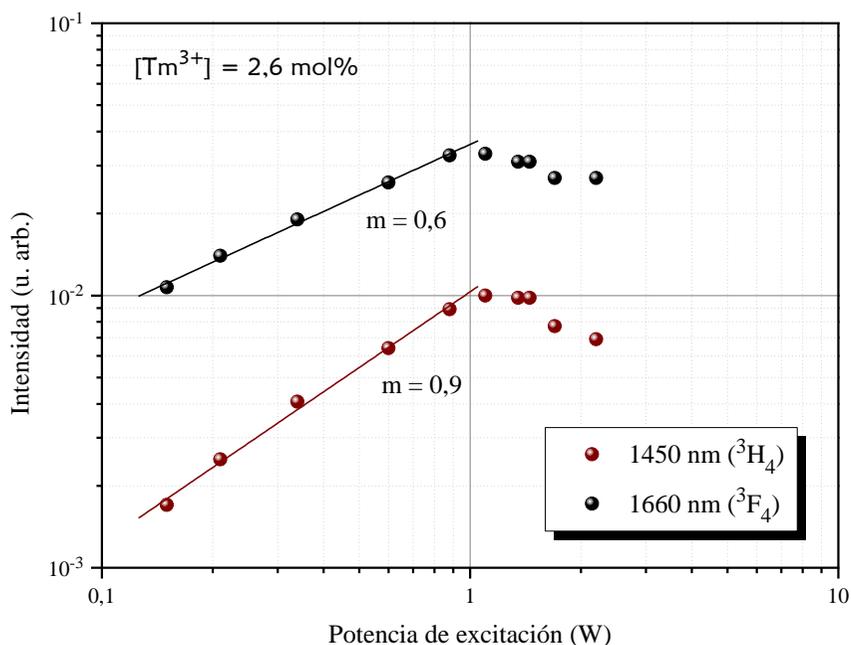


Figura 7.17: Dependencia de la intensidad de las emisiones infrarrojas con la potencia de excitación,  $\lambda_{exc} = 795,5 \text{ nm}$ .

En consecuencia, se puede pensar a la vista de los espectros de excitación, que a esta longitud de onda los distintos mecanismos de “up-conversion” actúan de forma tal que los niveles infrarrojos pierden parte de su población, cediéndola al nivel  $^3F_{2,3}$ . Se puede deducir entonces, que toda la excitación está siendo absorbida preferentemente por los iones para poblar el estado  $^3H_4$  a través de la transición  $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$  de modo que los procesos de absorción de estado excitado  $^3H_5 \rightarrow ^1G_4$  y  $^3F_{2,3} \rightarrow ^1D_2$  pasan a ser menos probables. En consecuencia, parece razonable que pierdan intensidad las emisiones procedentes del multiplete  $^1D_2$  y que  $^1G_4$  no recupere la pendiente anterior al umbral de la avalancha.

Por último, cabe mencionar que el hecho de que la emisión asociada a la transición  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  primero presente un aumento de intensidad paralelo al observado en la emisión de  $^3F_{2,3}$  y a continuación no llegue a caer como el resto de emisiones, apunta a la existencia de un posible proceso de población del nivel  $^1G_4$  a partir de  $^3F_{2,3}$  mediante transferencia de energía.

## Dependencia con la concentración de dopantes.

El desencadenamiento del mecanismo de avalancha depende de la probabilidad de que tengan lugar los distintos procesos de transferencia de energía, y esta varía en función de la distancia entre iones dadores e iones aceptores, tal y como se vio en el Capítulo 2. Por lo tanto, es de esperar que existan diferencias en las características del proceso en función de la concentración de tulio en el material.

Ligeros cambios en la focalización de la excitación sobre la muestra pueden generar cambios importantes en la densidad de potencia de excitación, y, en consecuencia, modificar ciertas características de la avalancha como por ejemplo la posición del umbral. Por ello, realizar un estudio en función de la concentración requiere de un cuidado especial a la hora de llevar a cabo el experimento. Para no modificar en ningún momento las condiciones de medida, en este caso se han situado todas las muestras en una plataforma con control XY que permite pasar de una a otra sin cambiar nada en el montaje experimental. De este modo, se han podido registrar las emisiones visibles obtenidas bajo excitación a 795 nm en cada una de las muestras en consideración vigilando en todo momento la posición de éstas respecto a la lente de focalización.

Para llevar a cabo el estudio, se ha escogido la emisión del nivel  $^1G_4$  en lugar de la del nivel  $^3F_{2,3}$ , pues éste último aparece montado en el espectro sobre una cola procedente de la emisión del nivel de excitación  $^3H_4$ . Además, como ya se vio anteriormente, aunque  $^1G_4$  no es el nivel que entra directamente en avalancha, refleja la posición del umbral debido a que se puebla mediante un proceso de transferencia de energía que parte del estado  $^3F_{2,3}$  de modo que la información buscada estará también contenida en los espectros de emisión del nivel  $^1G_4$ .

En la Figura 7.18 se muestran las dependencias de la intensidad de emisión azul a 476 nm (transición  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ) con la potencia de excitación. En primer lugar, se ha observado que los tres cristales de mayor concentración de tulio (1,3; 2,5 y 2,6 mol%) presentan emisión de avalancha a partir de una determinada potencia de excitación. No es este el caso de la muestra siguiente en contenido de tulio ( $[Tm^{3+}] = 0,6$  mol%), que en ningún momento, dentro del rango de potencias estudiado, exhibe el aumento característico en la intensidad de emisión asociado al proceso de avalancha.

Parece claro, a la vista de la figura, que el umbral aparece a potencias ligeramente más altas cuanto menor es la concentración de tulio, hasta llegar a no existir para el caso de concentraciones lo suficientemente bajas. Esto es consistente con el hecho de que en este caso tan sólo con la muestra de mayor contenido de iones dopantes se ha alcanzado el régimen de estabilización posterior al umbral de la avalancha.

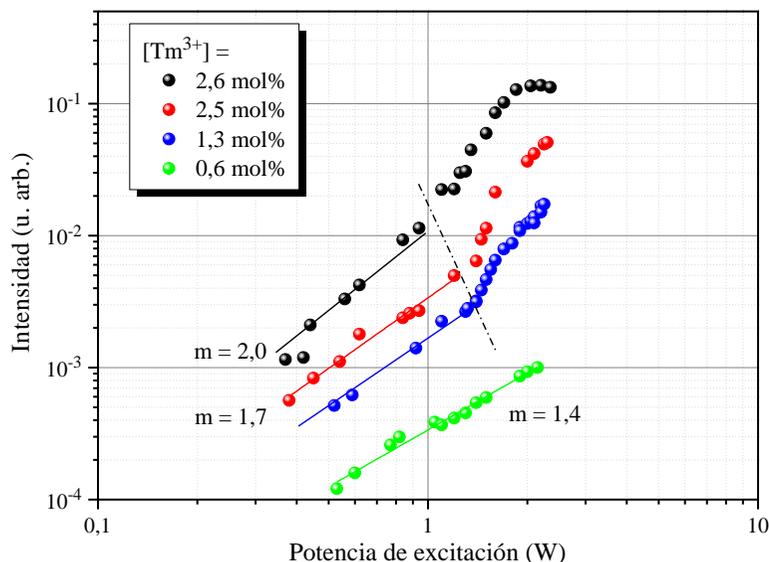


Figura 7.18: Dependencia de la intensidad de emisión del nivel  ${}^1G_4$  con la potencia de excitación.

En lo que se refiere a las potencias anteriores al umbral, se puede ver como a medida que aumenta la concentración de iones dopantes la pendiente asociada a la emisión  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$  se hace mayor, pasando de tomar un valor de 1,4 en la muestra con un 0,6 mol% de tulio a presentar un valor igual a 2,0 en la muestra con un 2,6 mol%. Generalmente, dado que los efectos de saturación están relacionados con una alta eficiencia de los procesos de “up-conversion”, suele suceder al contrario, es decir, que a mayor concentración aumenta la probabilidad de que tengan lugar los distintos mecanismos y por tanto, aumenta el grado de saturación.

Sin embargo, en este caso, en el cual están implicados distintos mecanismos de transferencia de energía que vinculan diferentes niveles con distintos grados de saturación, así como mecanismos de absorción de estado excitado que pueblan unos niveles despojando otros, la situación es lo suficientemente compleja como para no poder predecir ningún comportamiento concreto.

### 7.3 Generación de emisión azul bajo excitación en torno a los 650 nm

En el rango de longitudes de onda alrededor de los 650 nm, la energía de excitación es absorbida por los niveles  $^3F_2$  y  $^3F_3$ , que a temperatura ambiente se encuentran térmicamente acoplados debido a la poca diferencia energética que existe entre ambos. Este hecho resulta claro a la vista del espectro de absorción (en polarización  $\alpha$ ) de la Figura 7.19. En ella se aprecia, además del rango de longitudes de onda en que absorbe cada nivel y el grado acoplo entre ellos, que ambas bandas aparecen montadas sobre el borde de absorción del  $\text{LiNbO}_3$ .

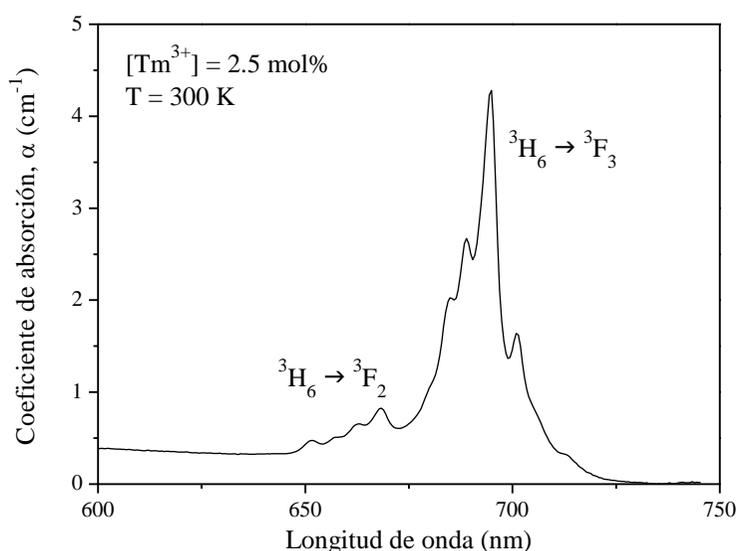


Figura 7.19: Espectro de absorción en configuración  $\alpha$  de los niveles  $^3F_2$  y  $^3F_3$ .

A través de la excitación en este rango de longitudes de onda, además de las emisiones propias de los niveles inferiores  $^3H_4$  y  $^3F_4$  en el rango espectral rojo e infrarrojo, se obtiene una cierta intensidad de emisión azul. La caracterización de los procesos que generan estas emisiones se ha llevado a cabo en el laboratorio de espectroscopia de la Universidad de Strathclyde (Glasgow, Reino Unido) a cargo del Dr. Thomas Han. Este laboratorio posee los medios técnicos necesarios para excitar eficientemente el multiplete  $^3F_{2,3}$  y realizar medidas a baja temperatura que, como se verá a continuación, son de gran relevancia para la caracterización de los fenómenos estudiados.

En la Figura 7.20 se muestran dos espectros medidos a temperatura ambiente bajo excitación con longitudes de onda ligeramente distintas (652 nm ó 650 nm). La transición que da lugar a cada banda de emisión ha sido etiquetada en la figura utilizando para ello la asignación de subniveles Stark en  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$  llevada a cabo por Núñez y col. (Núñez y col., 1993a).

Como se puede ver, la diferencia en la longitud de onda de excitación mediante la cual se obtiene un espectro u otro es muy pequeña. Así, mediante excitación a 652 nm, se observa principalmente al emisión asociada a la transición  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{F}_4$ , en cambio, con excitación a 650 nm, la emisión medida es la asociada a la transición  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ . El hecho de poder seleccionar qué nivel será el principal emisor de luz azul en un rango tan pequeño de longitudes de onda, estando ambas relacionadas con la absorción del mismo nivel ( $^3\text{F}_2$  según la Figura 7.19), apunta a que en este caso los procesos de “up-conversion” deben estar gobernados por mecanismos de absorción de estado excitado. Si por el contrario, se tratase de un mecanismo de transferencia de energía, ambos procesos tendrían lugar simplemente poblando el nivel dador, independientemente de la longitud de onda exacta de excitación.

Dada la cercanía de ambas longitudes de onda de excitación, para analizar estos mecanismos con mayor precisión podría resultar más sencillo comenzar el estudio por el rango de bajas temperaturas, pues en él, el ensanchamiento homogéneo de cada uno de los picos se reduce y cada transición puede ser estudiada independientemente de la otra fácilmente. Este efecto queda patente en la Figura 7.21, en la que se muestran los mismos espectros representados en la Figura 7.20 pero esta vez a una temperatura de 10 K.

Por otra parte, debemos tener en cuenta que al disminuir la temperatura, los niveles de excitación  $^3\text{F}_2$  y  $^3\text{F}_3$  dejarán de estar acoplados. Además, no debemos olvidar que si el mecanismo de “up-conversion” tuviera lugar mediante la asistencia de fonones, o si fuera necesario mantener una cierta población en los subniveles Stark más energéticos de un multiplete para que pueda darse el proceso, la reducción de temperatura podría estar asociada a una importante reducción en la intensidad de emisión azul.

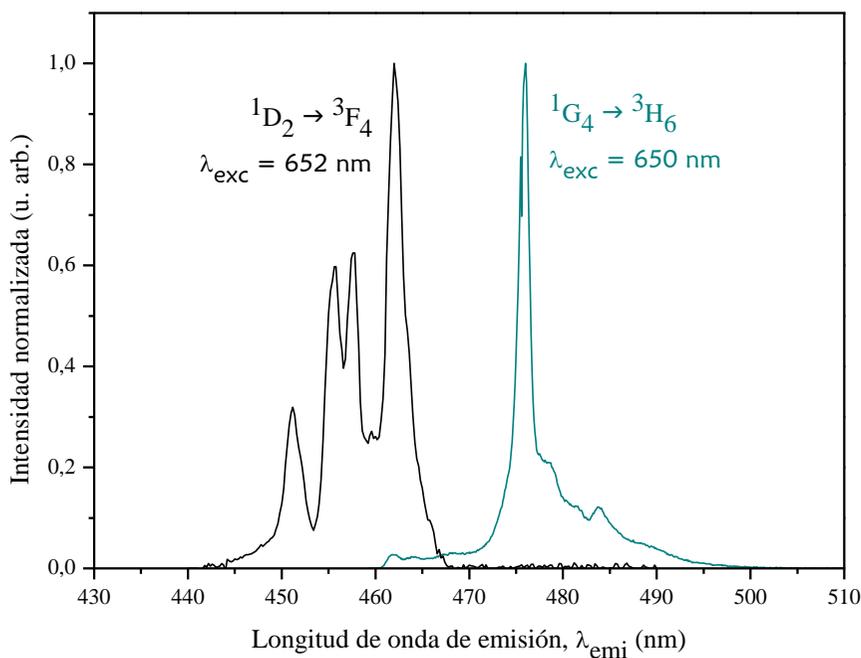


Figura 7.20: Emisiones azules observadas tras excitar la muestra [Tm<sup>3+</sup>] = 0,6 mol% a dos longitudes de onda de excitación distintas (T = 300 K).

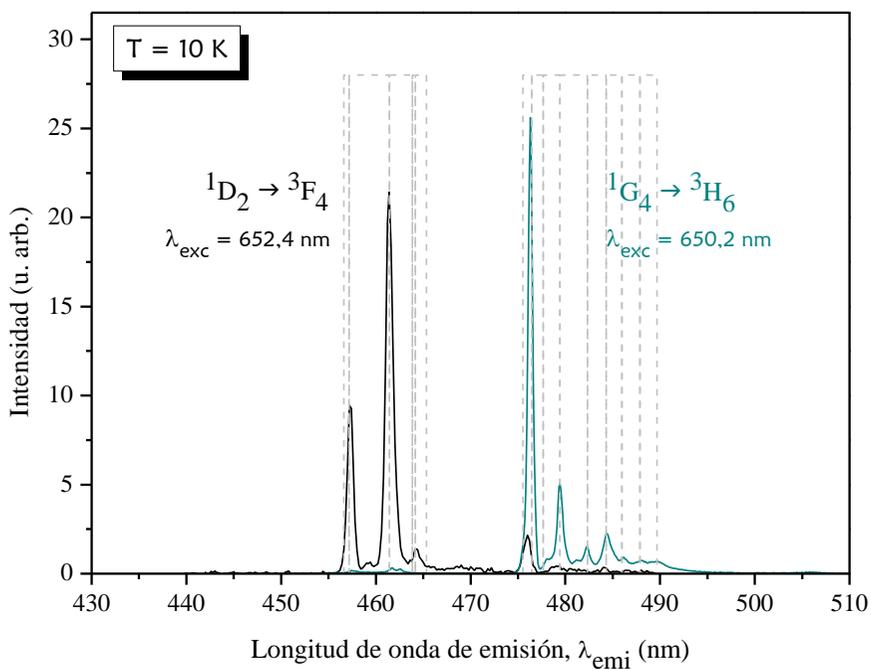


Figura 7.21: Emisiones azules observadas tras excitar la muestra [Tm<sup>3+</sup>] = 0,6 mol% a dos longitudes de onda de excitación distintas (T = 10K).

Afortunadamente, como se ve de la comparación de la Figura 7.20 con la Figura 7.21, en este caso particular no sólo no se ha observado una disminución de la intensidad de “up-conversion”, sino que a 10 K ésta aumenta perceptiblemente. Este hecho podría estar relacionado con la ausencia en este rango de temperaturas de otros mecanismos que pudieran despoblar los niveles intermedios necesarios para llegar a poblar  $^1D_2$  y  $^1G_4$ , o bien con una mayor densidad de población en los subniveles Stark de partida (en el nivel  $^3F_2$ ).

Utilizando las posiciones de los subniveles Stark dadas por Núñez y col. (Núñez y col., 1993a) se han añadido a la Figura 7.21, en forma de líneas punteadas grises, las longitudes de onda correspondientes a las transiciones esperadas en  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$  y  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ , calculadas desde el subnivel Stark menos energético de  $^1D_2$  o  $^1G_4$  a cada uno de los subniveles de los estados finales,  $^3F_4$  y  $^3H_6$ , respectivamente. Como se puede ver, las energías calculadas se ajustan perfectamente a las posiciones de los picos de emisión medidos.

El espectro de excitación de estas dos emisiones en el rango próximo a los 650 nm (Figura 7.22) muestra a qué longitudes de onda se sintoniza el proceso que lleva a poblar cada uno de los niveles emisores. Si comparamos estas curvas con la banda de absorción del nivel de excitación,  $^3F_2$ , en este rango de longitudes de onda (parte inferior de la figura), se ve que, mientras que la excitación asociada al nivel  $^1D_2$  (curva negra) resulta ser muy semejante a ésta, en el caso de  $^1G_4$  (curva azul) la forma de la excitación es claramente distinta de la forma de línea de absorción.

La existencia de un pico adicional como el de 650,2 nm en la excitación de  $^1G_4$  indica, tal y como se mencionó en el Capítulo 2, que el nivel está siendo poblado a través de un mecanismo de absorción de estado excitado. En el caso del nivel  $^1D_2$ , aunque no exista tan claramente un pico adicional en la banda de excitación, sí se observa un ligero cambio o ensanchamiento en la forma de línea de esta respecto a la banda de absorción, lo cual podría estar relacionado también con un mecanismo de absorción de estado excitado.

Basándose en la información aportada por los espectros de excitación, y atendiendo a las posiciones energéticas de los distintos subniveles Stark, se han encontrado dos mecanismos de “up-conversion” posibles, uno para poblar cada nivel. En la parte derecha de la Figura 7.22, se han representado esquemáticamente estos procesos en un diagrama de niveles de los iones  $Tm^{3+}$ . Como se puede ver, los dos procesos posibles de absorción de estado excitado resonante resultan ser las transiciones  ${}^3F_4 \rightarrow {}^1G_4$  y  ${}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$ , pudiendo ser la primera de ellas la responsable de la emisión del multiplete  ${}^1G_4$  y la segunda de la de  ${}^1D_2$ .

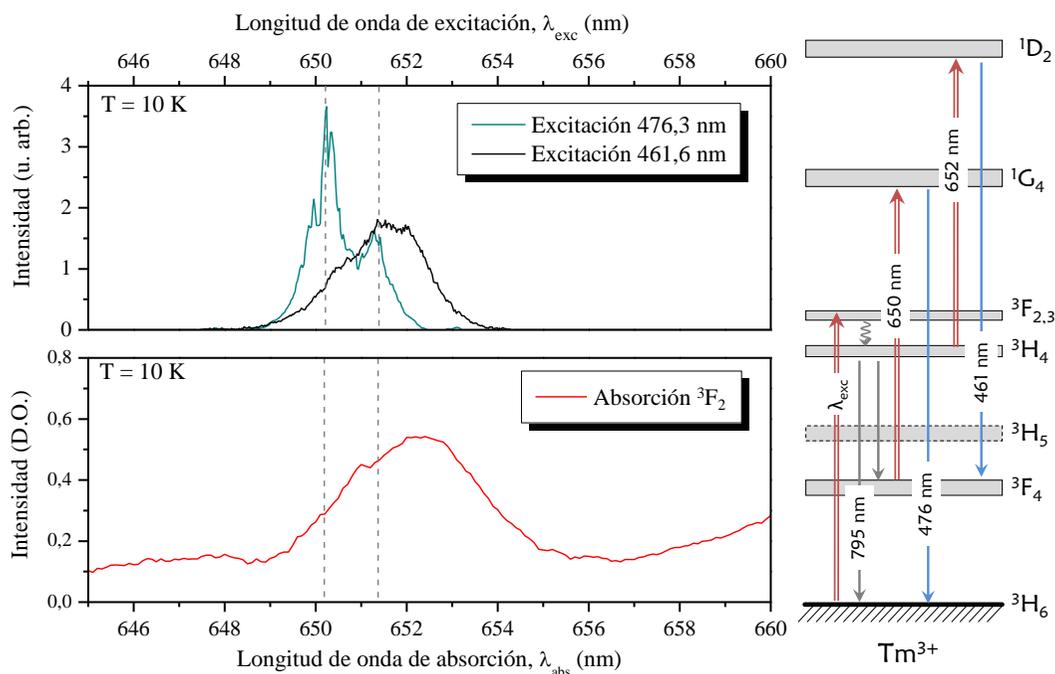


Figura 7.22: Espectros de excitación en el rango de los 650 nm de las emisiones azules y espectro de absorción a baja temperatura del nivel  ${}^3F_2$ . A la derecha se muestra un esquema de los niveles del  $Tm^{3+}$  con los procesos que podrían estar teniendo lugar.

Por otra parte, de acuerdo con la Figura 7.22 la excitación del nivel  ${}^1D_2$ , aún siendo ligeramente más ancha que la absorción del nivel  ${}^3F_2$ , parece incluirla por completo, por lo que no puede descartarse la existencia de procesos de transferencia de energía adicionales. Si tuvieran lugar mecanismos de este tipo, debería encontrarse también emisión procedente del multiplete  ${}^1D_2$  asociada al resto de bandas de absorción del nivel  ${}^3F_2$  y, probablemente, del  ${}^3F_3$ .

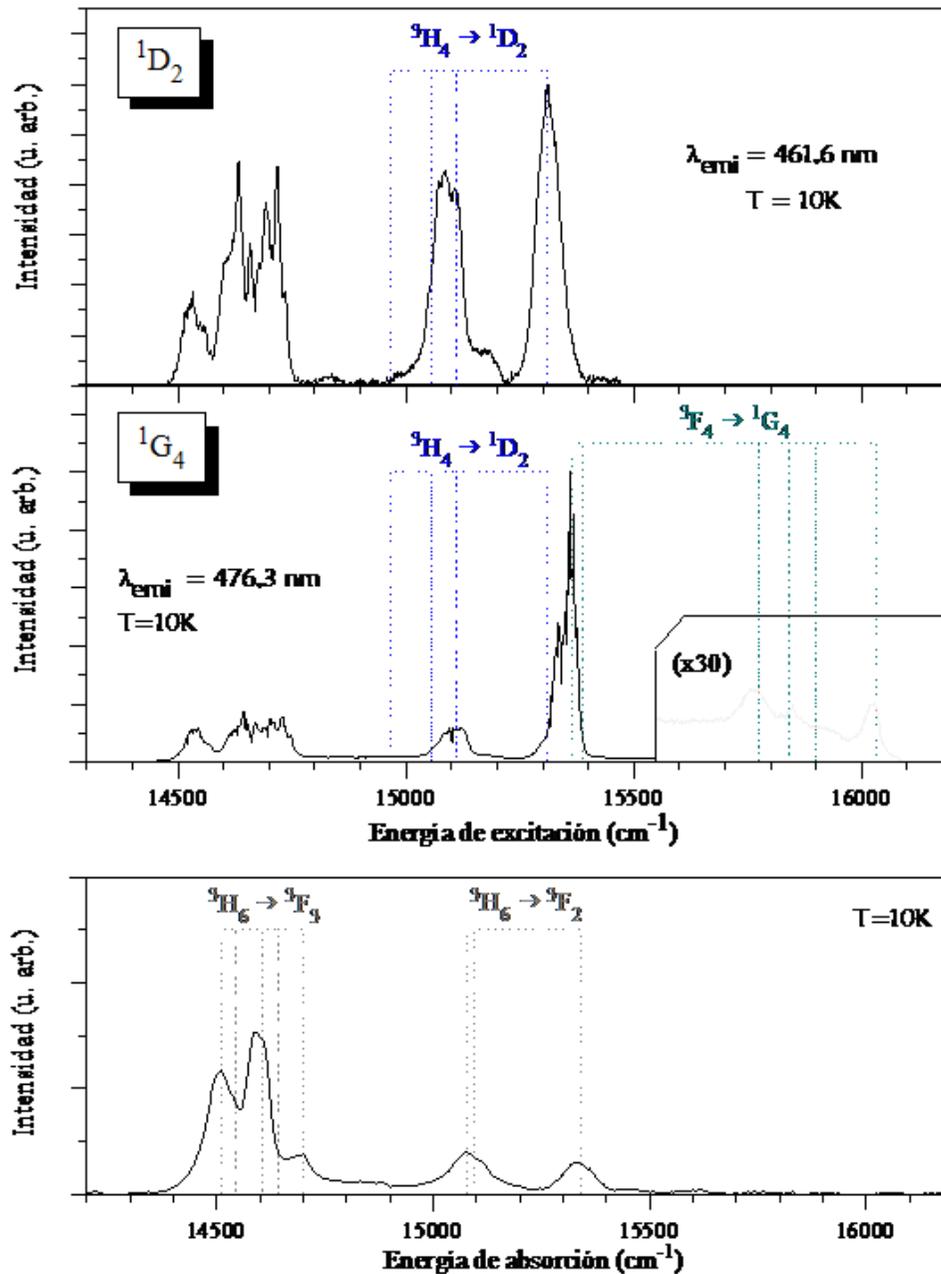


Figura 7.23: Espectros de excitación de los niveles  $^1D_2$ ,  $^1G_4$  y  $^3H_4$  tras la excitación a  $^3F_3$  y  $^3F_2$  realizados en la muestra  $[\text{Tm}^{3+}] = 0,6 \text{ mol\%}$ . Las energías calculadas para cada uno de los mecanismos de excitación, aparecen representadas mediante líneas punteadas.

Para comprobarlo, en la Figura 7.23 se han representado los espectros de excitación de los dos niveles con emisión azul,  $^1D_2$  y  $^1G_4$ , en todo el rango de absorción de los niveles  $^3F_2$  y  $^3F_3$ . El espectro de absorción de estos niveles se ha incluido en la parte inferior de la figura a efectos comparativos. Hasta aquí, se había considerado tan solo el pico asociado a la mayor intensidad de emisión azul, que es, en la escala de números de onda de la figura, el que se encuentra alrededor de los  $15300\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, como se puede ver en la Figura 7.23, no sólo en ese rango de excitación se observa emisión procedente de los niveles estudiados, sino que también con otras longitudes de onda pueden obtenerse emisiones azules.

Si los procesos propuestos en el esquema de niveles de la Figura 7.22 tienen lugar, los espectros de excitación deben ajustarse a la posición de las transiciones predichas de acuerdo con las diferencias energéticas entre subniveles Stark, del mismo modo que en la Figura 7.21 se ajustaban las longitudes de onda de emisión a las posiciones energéticas calculadas. Las posiciones energéticas de los subniveles asociados a las transiciones  $^3F_4 \rightarrow ^1G_4$  y  $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$  así calculadas aparecen señaladas en la Figura 7.23 como líneas punteadas verdes y azules, respectivamente. Estas líneas muestran que los mecanismos propuestos de absorción de estado excitado podrían efectivamente estar teniendo lugar, dado el alto grado de coincidencia entre ellas y las bandas de excitación.

Sin embargo, como se aprecia en la figura y ya se mencionó en relación con los espectros mostrados en la Figura 7.22, existe también una cierta intensidad de emisión azul asociada al resto de longitudes de onda en las que absorben los niveles  $^3F_2$  y  $^3F_3$ . Esta parte de los espectros de excitación, que sigue tan fielmente la forma de línea de absorción de estos niveles, estará asociada con mayor probabilidad a procesos de transferencia de energía que puedan poblar  $^1D_2$  y  $^1G_4$ , o solamente  $^1D_2$ , puesto que este nivel se puede relajar parcialmente mediante la transición  $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$  poblando este segundo multiplete.

De acuerdo con las posiciones en la escala de energías de los distintos niveles del  $Tm^{3+}$ , existen varios mecanismos posibles que podrían dar lugar a estos espectros. Por ejemplo, parece probable desde el punto de vista energético, que puedan tener lugar los mecanismos  $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6: ^3H_4 \rightarrow ^1D_2$  ó  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6: ^3F_{2,3} \rightarrow ^1D_2$ .

La última prueba que encontramos a favor de los mecanismos propuestos, la da la dependencia de la intensidad de emisión con la potencia. Como ya se mencionó en el Capítulo 2, la pendiente en escala logarítmica de la dependencia entre la

intensidad de emisión y la potencia de excitación está relacionada con el número de fotones necesarios para completar cada mecanismo concreto. En la Figura 7.24 se muestran dichas dependencias para los niveles  $^1D_2$  en 457,5 nm y 461,5 nm y  $^1G_4$  en 476,0 nm, bajo excitación a 652,4 nm y 650,2 nm, respectivamente.

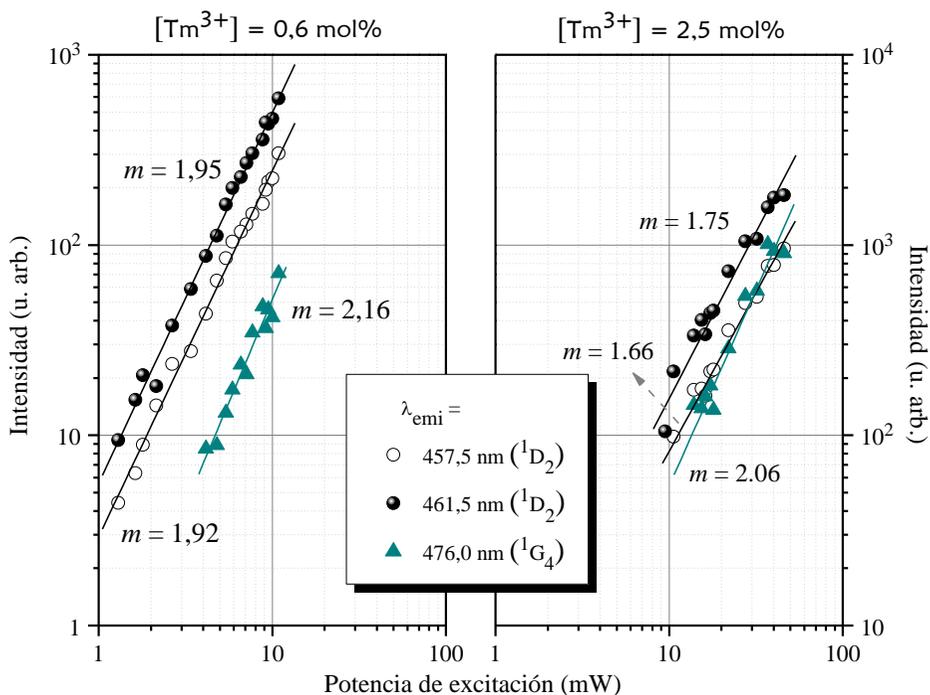


Figura 7.24: Dependencia de la intensidad de emisión con la potencia de excitación de los niveles  $^1D_2$  y  $^1G_4$  bajo excitación a 652,4 nm y 650,2 nm, respectivamente, para dos muestras con distintas concentraciones.

Los resultados que se presentan han sido medidos en dos muestras distintas, una con baja concentración de dopantes, [Tm<sup>3+</sup>] = 0,6 mol% (izquierda), y la otra con un concentración mayor, [Tm<sup>3+</sup>] = 2,5 mol% (derecha). A baja concentración de dopantes, los ajustes a los distintos conjuntos de datos dan valores de la pendiente,  $m$ , próximos a 2 en todos los casos, indicando que son necesarios dos fotones para que tengan lugar ambos procesos de generación de “up-conversion”. Como se puede ver en la parte derecha de la Figura 7.22, este dato está de acuerdo con el esquema propuesto.

No obstante, se aprecia que la pendiente disminuye ligeramente al aumentar la concentración de dopantes. Como ya fue comentado en la sección anterior, este tipo de comportamiento, al que se suele llamar “efecto de saturación” ha sido atribuido

por Pollnau y col. a una preeminencia del mecanismo de despoblación de un determinado nivel mediante “up-conversion” frente a la relajación a un nivel inferior (Pollnau y col., 2000). A la vista de los resultados, podría suponerse que en este caso estuviera teniendo lugar un comportamiento de este tipo al elevar la concentración y que el nivel  $^3H_4$ , del cual procede la población del  $^1D_2$ , se encontrase en una situación de este tipo.

En lo que se refiere a la intensidad de emisión obtenida en cada una de las muestras, se aprecia también en la Figura 7.24 que la relación entre las bandas asociadas al nivel  $^1D_2$  y la relacionada con  $^1G_4$  depende de la concentración de dopantes, aún siendo en general las emisiones más intensas en la muestra de mayor concentración.

Este comportamiento se ve claramente en la Figura 7.25, en la cual se muestran dos espectros de emisión a temperatura próxima a los 10 K bajo excitación a 650,2 nm realizados en muestras con distinta concentración de  $Tm^{3+}$ . Tras normalizar al área las líneas correspondientes a la transición  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ , parece claro que la emisión procedente del nivel  $^1G_4$  gana en intensidad al aumentar concentración de iones dopantes más rápidamente que la emisión asociada al nivel  $^1D_2$ .

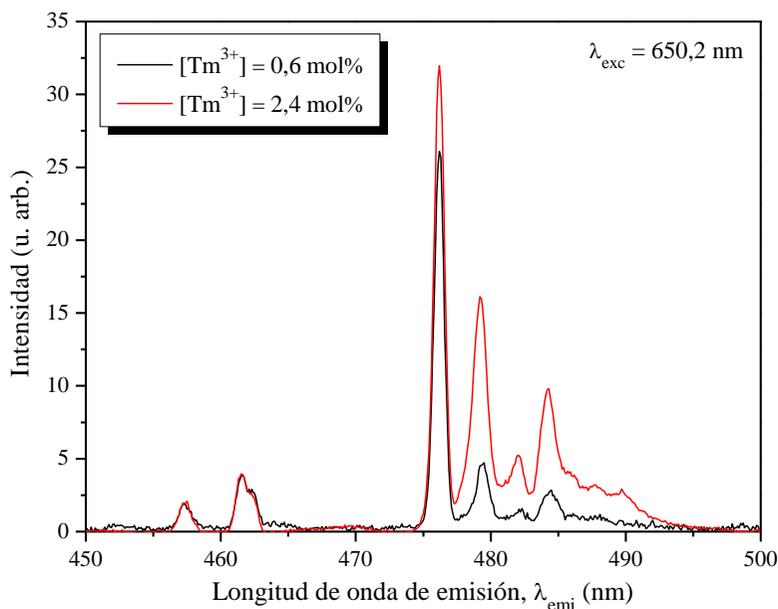


Figura 7.25: Espectros de emisión a 10 K y en el rango azul de dos muestras con distinta concentración de tulio.

Este efecto resulta también claro en el espectro de excitación de la emisión a 476 nm, asociada al nivel  $^1G_4$ . Como se puede ver en la Figura 7.26, a baja concentración se obtienen las bandas que fueron ya mostradas anteriormente, en las que el pico principal (650 nm) procede del mecanismo de absorción de estado excitado  $^3F_4 \rightarrow ^1G_4$ , y el resto de bandas está relacionado con la población procedente del nivel  $^1D_2$ . Al aumentar concentración, se observa como la relación de intensidades entre unas bandas y otras cambia hasta el punto de que la parte asociada al nivel  $^1D_2$  prácticamente ha desaparecido en la muestra  $[Tm^{3+}] = 2,5$  mol%.

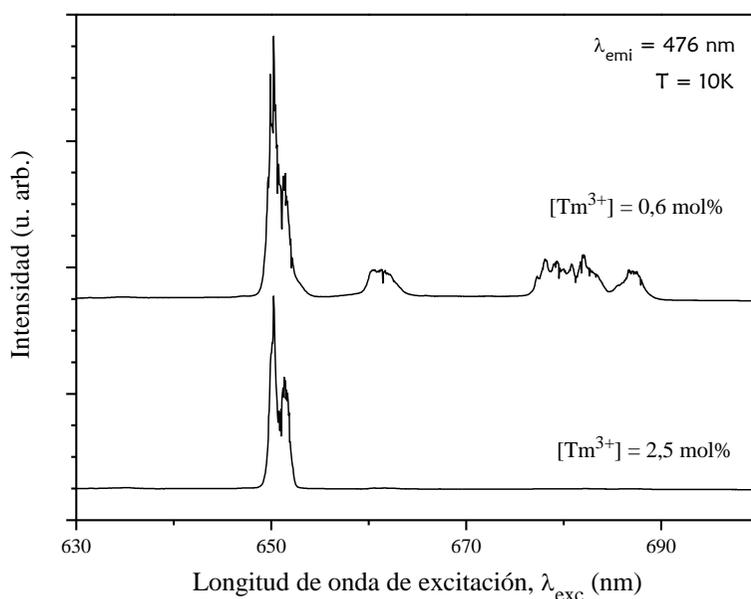


Figura 7.26: Espectros de excitación del nivel  $^1G_4$  en muestras con dos concentraciones distintas de iones  $Tm^{3+}$ .

En conclusión, parece claro que al aumentar la concentración de iones dopantes los procesos que dan lugar a la excitación del nivel  $^1D_2$  resultan ser menos probables que los que pueblan  $^1G_4$ . Este comportamiento parece razonable si consideramos que un aumento de concentración repercute en una mayor probabilidad de la relajación cruzada  $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ ;  $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ , que despuebla  $^3H_4$ , nivel del que parte el proceso de absorción de estado excitado que puebla  $^1D_2$ , y puebla  $^3F_4$ , del cual parte el proceso que puebla  $^1G_4$ .

## 7.4 Conclusiones

Existen diversos modos de poblar los niveles emisores de radiación azul y ultravioleta,  $^1G_4$  y  $^1D_2$ , mediante mecanismos de “up-conversion” utilizando para ello distintas longitudes de onda de excitación:

- Bajo excitación en torno a 772 nm existe un proceso que, involucrando un mecanismo de absorción de estado excitado que parte del nivel  $^3F_{2,3}$  puebla el multiplete  $^1D_2$ . Además, se deduce la existencia de mecanismos de transferencia de energía que pueblan el estado  $^3F_{2,3}$ .
- Bajo excitación en torno a 795 nm se ha demostrado la existencia del mecanismo de absorción de estado excitado  $^3H_5 \rightarrow ^1G_4$ . No obstante, se ha observado que deben existir procesos de transferencia de energía simultáneos que pueblan tanto  $^1G_4$  como  $^1D_2$ .
- Bajo excitación a 795 nm y con altas potencias de excitación, se ha encontrado un proceso de tipo avalancha en muestras con concentración de tulio  $[Tm^{3+}] > 1,3$  mol%. Este proceso provoca una intensa emisión roja procedente del multiplete  $^3F_{2,3}$  y otra azul asociada al nivel  $^1G_4$ .
- Bajo excitación al nivel  $^3F_2$ , en torno a 650 nm, se han encontrado dos procesos de absorción de estado excitado: uno de ellos se sintoniza preferentemente a 652 nm y puebla el nivel  $^1D_2$  a través de la transición  $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ ; el otro se sintoniza a 650 nm y puebla el nivel  $^1G_4$  a través de la transición  $^3F_4 \rightarrow ^1G_4$ . Ambos procesos han sido demostrados tanto a temperatura ambiente como a 10 K.

De cara al futuro, aunque los datos obtenidos generan un panorama consistente sobre los distintos mecanismos que tienen lugar, sería adecuado proseguir la caracterización estudiando, por ejemplo, las emisiones de “up-conversion” que se generan bajo excitación a los niveles  $^3H_5$  y  $^3F_4$ , siguiendo los pasos de Walsh y col. (Walsh y col., 2006) o estudiar los procesos bajo excitación pulsada, en la medida en que sea posible.



# Capítulo 8. Guías de onda en $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$

## 8.1 Introducción/ Introduction

Una de las principales aplicaciones de los iones de tulio como iones activos se basa en la posibilidad que ofrecen de generar radiación láser en distintas longitudes de onda, siendo de gran interés en estructuras con alto confinamiento óptico tales como guías de onda acanaladas. Así por ejemplo, se ha demostrado que es posible obtener láseres en el azul ( $\sim 476$  nm) a través de procesos de “up-conversion” (Allain y col., 1990; Hebert y col., 1992; Risk y col., 2003) o en el infrarrojo asociados a la transición  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  ( $\sim 1,8$   $\mu\text{m}$ ) (Johnson y col., 1969; Stoneman y col., 1995; Cantelar y col., 2005a). Además, existe la posibilidad de obtener radiación láser en el rango de  $1,4$   $\mu\text{m}$  (asociado a la transición  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ ), una longitud de onda de gran relevancia en el campo de las comunicaciones ópticas puesto que se encuentra en la tercera ventana de transparencia del silicio conocida como banda S (S-band).

Sin duda, para lograr generar radiación láser en cualquiera de esas longitudes de onda es importante conocer todos los procesos  $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$  que tienen lugar en el material, pues de ellos dependerá que un nivel gane o ceda población a otros, ayudando o impidiendo que tenga lugar la necesaria inversión de población. Por otra parte, si en el material estudiado es posible fabricar guías de onda que confinen la luz en una o dos direcciones del espacio, dispondremos de las ventajas adicionales de la configuración guiada, a saber, mayor densidad de potencia de excitación, geometrías más compactas y la posibilidad de crear circuitos ópticos más complejos como pueden ser los moduladores electroópticos (Digonnet, 1993; Lifante, 2003).

Existen diversas formas de fabricar guías de onda en LiNbO<sub>3</sub>, como por ejemplo intercambio iónico, implantación iónica, ablación láser, difusión metálica, etc., cada una de ellas destacable en distintos aspectos (Chandler y col., 1990; Avrahami y col., 1999; Nevado, 2000; Burghoff y col., 2007; Chen, 2009). En este capítulo de tesis se va a tratar la fabricación de guías de onda en LiNbO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup> a través del método de fabricación por difusión de zinc, que ya ha sido probado anteriormente en sustratos puros y dopados de LiNbO<sub>3</sub> (incluyendo el dopaje con Tm<sup>3+</sup>) y ha demostrado dar buenos resultados (Cantelar, 1999; Nevado y col., 2001a; Domenech y col., 2004; Cantelar y col., 2005a; Suárez, 2006).

Nuestro objetivo se va a centrar en el análisis de las guías fabricadas y en cómo la incorporación de  $\text{Zn}^{2+}$  podría modificar las propiedades de la matriz o de los iones  $\text{Tm}^{3+}$  de cara a, en un futuro, poder optimizar los láseres basados en este material en configuración guiada. Para llevar a cabo esta caracterización, se va a utilizar la técnica confocal, que en los últimos años ha demostrado ser una técnica adecuada para este tipo de estudios (Dierolf y col., 2003; 2004; Harhira y col., 2007; Martín Rodríguez y col., 2007; Jaque y col., 2008; Ródenas y col., 2008).

~~~~~

One of the main applications of thulium as active ion is based on the possibility it offers to generate laser radiation at different wavelengths. This could be of great interest especially in optical structures showing a high-confinement as it is the case of channel waveguides. For example, lasers in the blue range ( $\sim 476$  nm) can be obtained through up-conversion processes (Allain y col., 1990; Hebert y col., 1992; Risk y col., 2003), and infrared lasers associated with the transition  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  ( $\sim 1.8$   $\mu\text{m}$ ) have been generated exciting at higher energies (Johnson y col., 1969; Stoneman y col., 1995; Cantelar y col., 2005a). There is also the possibility of obtaining laser radiation in the range of  $1.4$   $\mu\text{m}$  (associated with the transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ ), a wavelength of great importance in the field of optical communications since it is on the third transparency window of silicon (S-band).

In order to generate laser radiation in any of these wavelengths it is important to know all the  $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$  processes that could take place, since the population of each level will depend on them and, therefore, they will modify the probability of reaching the needed population inversion.

If it is possible to create waveguides in the studied material to confine light in one or two spatial directions, the additional advantages of this configuration, such as higher power density in a located region, compact geometries, and the possibility of engineering optical circuits, will be also available (Digonnet, 1993; Lifante, 2003). There are different reported techniques to fabricate waveguides in  $\text{LiNbO}_3$ , such as ion exchange, ion implantation, laser ablation, metallic in-diffusion, etc. each one especially interesting for different facts (Chandler y col., 1990; Avrahami y col., 1999; Nevado, 2000; Burghoff y col., 2007; Chen, 2009). In this chapter, it is going to be studied the channel waveguide fabrication by  $\text{Zn}^{2+}$  in-diffusion technique in  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$ . This procedure has been previously tested

in pure and doped LiNbO<sub>3</sub> substrates (including LiNbO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup>), showing that it is an adequate technique for this material (Cantelar, 1999; Nevado y col., 2001a; Domenech y col., 2004; Cantelar y col., 2005a; Suárez, 2006).

The main aim of this chapter is going to be the analysis of the fabricated waveguides to understand how the Zn<sup>2+</sup> incorporation could modify the properties of the crystal host or the dopants and hence, in a future, be able to optimize the lasers based in that material. To accomplish this characterization, confocal microscopy is going to be applied, a technique that has recently shown to be highly adequate for this kind of studies (Dierolf y col., 2003; 2004; Harhira y col., 2007; Martín Rodríguez y col., 2007; Jaque y col., 2008; Ródenas y col., 2008).

## 8.2 Método de fabricación

El proceso de fabricación de guías de onda mediante difusión de zinc utilizado en este trabajo consta de dos etapas; una primera en la que tiene lugar un intercambio iónico gracias al cual se crea una capa de óxido de zinc en la superficie del  $\text{LiNbO}_3$  y, a continuación, un proceso de recocido durante el cual los iones  $\text{Zn}^{2+}$  se difunden por el material (Nevado, 2000; Suárez y col., 2009).

La primera fase se ha realizado en un tratamiento de dos horas a una temperatura en torno a los  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , a la cual el zinc ya ha sublimado y es posible llevar a cabo el proceso controlado de intercambio con el sustrato. Para garantizar la limpieza del proceso y con el objetivo de mejorar el control sobre el proceso, este se lleva a cabo además en condiciones de baja presión ( $\sim 60\text{ mbar}$ ) y en atmósfera de argón.

El sistema experimental utilizado es una adaptación a la fabricación de guías de onda del desarrollado por van Doorn para la coloración aditiva de haluros alcalinos (van Doorn, 1961; Nevado, 2000). Este equipo consta de un tubo de acero inoxidable con un único extremo abierto en el que se introduce el zinc metálico y que, al unirse al sistema de vacío, cubre una cestilla de hilo de khantal en la que se sitúa el sustrato, tal y como se muestra en la Figura 8.1.

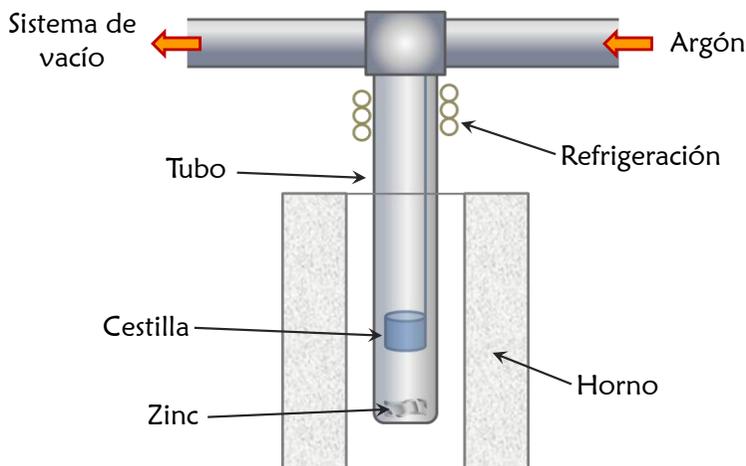


Figura 8.1: Esquema del equipo utilizado para llevar a cabo la difusión de Zn.

Durante el proceso, este tubo se introduce en un horno vertical que utilizaremos para calentar su contenido hasta la temperatura deseada. El control de temperatura

se lleva a cabo con dos termopares tipo K (Chromel-Alumel), uno de ellos situado en el horno y utilizado para que un controlador Eurotherm determine la potencia que debe aplicarse a las resistencias, y el otro en el interior del tubo y en contacto con la cestilla para monitorizar la temperatura exacta a la que se encuentra la muestra. El tubo se une al resto del equipo por el extremo abierto, quedando así conectado con el sistema de vacío (bomba rotatoria y difusora) mediante una válvula que permite la salida o entrada de gases al área de la cestilla (Figura 8.1). Con el fin de mantener el zinc en fase vapor dentro del tubo y evitar que se expanda por el equipo de vacío, se sitúan un sistema de refrigeración por agua y un condensador cónico justo delante de la válvula.

Antes de proceder a la difusión de zinc, debe realizarse una limpieza completa del tubo, primero con agua y luego con ácido clorhídrico, para eliminar cualquier contaminante que pudiera contener. Además, se somete el tubo a un calentamiento de dos horas a temperatura superior a la de la difusión ( $\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ ) mientras se hace vacío en su interior con el objetivo de degasificar y eliminar las impurezas que no se hayan eliminado con la limpieza previa.

Una vez preparado el equipo y ya con el zinc ( $m \sim 1\text{ g}$ ) y el sustrato en el interior del tubo, se vuelve a realizar un proceso de limpieza, esta vez a una temperatura inferior ( $\sim 200^\circ$ ) para evitar la sublimación del zinc. Hecho esto, se crea vacío en el sistema y luego se introduce la presión de argón deseada. Por último, el controlador Eurotherm se programa para llevar el horno a la temperatura de difusión elegida, mantenerla constante durante el tiempo necesario, y luego dejar enfriar lentamente el sistema, evitando así la aparición de fracturas en la muestra.

Durante este proceso se genera una capa superficial de zinc de entre 400 nm y 800 nm de espesor. Al mismo tiempo, el sustrato sufre una reducción química y se forman de centros de color, lo cual se manifiesta en la total pérdida de transparencia del material (Nevado y col., 2001b; Suárez y col., 2009). Para obtener la guía de onda final y recuperar el oxígeno del sustrato (y con él su transparencia), es necesario llevar a cabo un recocido en atmósfera abierta que constituye el proceso de difusión en sí mismo. En el presente trabajo, este segundo tratamiento se ha realizado a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  y durante cuatro horas.

## Obtención de guías de onda acanaladas.

Siguiendo el procedimiento expuesto hasta aquí, es posible crear dos guías planas en ambas caras del substrato. Sin embargo, para obtener guías acanaladas en al menos una de ellas, es preciso llevar a cabo un proceso previo de preparación de la muestra consistente en depositar en su superficie una máscara que impida el intercambio de zinc en las zonas en las que no debe haber guía. Este proceso se ha realizado en el Laboratorio de Microelectrónica del Departamento de Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid.

Para ello, en un substrato previamente pulido y limpio, se deposita una capa de unos 450 nm de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ). A continuación, sobre esta capa se deposita otra más, esta vez compuesta de una fotorresina en la que mediante técnicas fotolitográficas estándar se definen los motivos deseados, en nuestro caso canales de distinto ancho. Es entonces cuando a través de la técnica RIE (Reactive Ion Etching) se elimina la parte de la capa de  $\text{SiO}_2$  que no está protegida por la fotorresina y, posteriormente, los restos de la propia fotorresina son también retirados. Este proceso se muestra esquemáticamente en la Figura 8.2.

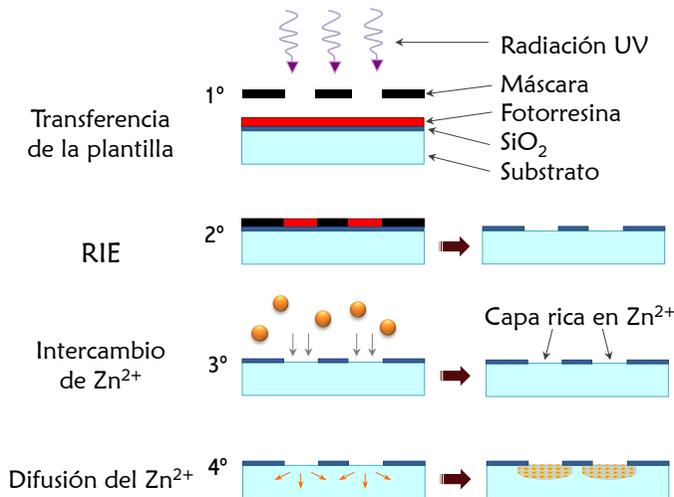


Figura 8.2: Esquema del proceso de fabricación de guías acanaladas desde la transferencia del patrón deseado mediante técnicas fotolitográficas hasta la difusión de los iones de  $\text{Zn}^{2+}$ .

Tras este proceso tendremos sobre la muestra la máscara de  $\text{SiO}_2$  gracias a la cual podrá difundirse el Zn selectivamente mediante el mismo procedimiento en dos pasos descrito para las guías planas (Nevado y col., 2001a; Suárez y col., 2009).

El patrón de canales utilizado en este trabajo procede de una máscara fotolitográfica de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Está formada por múltiples grupos de canales separados  $100\ \mu\text{m}$  entre sí. Cada uno de los grupos consta de seis canales equidistantes (separación  $50\ \mu\text{m}$ ) y con diferentes anchos ( $20, 10, 6, 4, 2$  y  $1\ \mu\text{m}$ ). En la Figura 8.3 se muestra una fotografía de microscopio óptico de un sustrato con el patrón de canales definido en su superficie (debe tenerse en cuenta que el canal de  $1\ \mu\text{m}$  de ancho apenas resulta visible en la configuración utilizada).

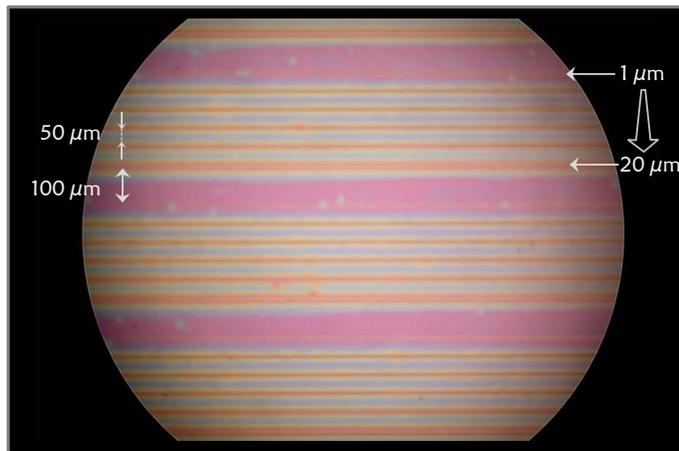


Figura 8.3: Imagen de microscopio óptico de una muestra de  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$  con la máscara de  $\text{SiO}_2$ .

### 8.3 Caracterización de las guías

En el proceso de fabricación de guías acanaladas la máscara se deposita exclusivamente en una de sus caras. Por tanto, además de las mencionadas guías, se genera siempre una guía plana en la superficie del material opuesta a la máscara. Es esta guía plana la que suele ser caracterizada para determinar sus índices de refracción y los modos de confinamiento, ya que habiendo sufrido el mismo proceso de fabricación, debe presentar el mismo perfil de índices de refracción en profundidad que las guías acanaladas.

El índice de refracción de un material puede ser medido a través de la técnica de modos oscuros, desarrollada y discutida por Tien y col. (Tien y col., 1969). Éste es un método ampliamente utilizado para el análisis de guías de onda y, en particular, ha demostrado dar buenos resultados en el estudio de guías fabricadas por difusión de  $Zn^{2+}$  (Nevado y col., 1999). En esta técnica, un haz láser previamente expandido se hace incidir sobre la muestra a través de un prisma, que debe estar situado directamente sobre la superficie del material, tal y como se indica en la Figura 8.4 (derecha). De hecho, el contacto entre ambos debe ser óptimo por lo que tanto muestra como prisma deben tener sus caras bien pulidas. Además, suele ejercerse una cierta presión sobre el prisma para reducir al máximo la capa de aire que pueda quedar entre ambos materiales.

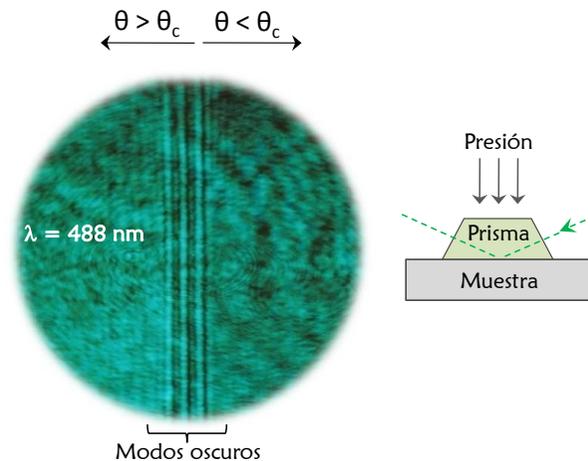


Figura 8.4: Representación esquemática del sistema necesario para observar los modos.

La luz reflejada tras atravesar el prisma, cuyas características variarán en función del ángulo de incidencia sobre el sistema, puede ser observada en una pantalla. Cuando este ángulo está por encima del ángulo crítico, la luz se verá reflejada dando lugar a una región luminosa en la pantalla, por debajo, parte de la luz será transmitida, lo cual en la pantalla se traducirá en una menor intensidad de luz. Además, existirán ciertos ángulos para los cuales, si el contacto entre prisma y muestra es lo suficientemente bueno, la luz podrá llegar a acoplarse a la guía, por lo que en la pantalla aparecerán regiones con mucha menos intensidad de luz. Estas regiones oscuras, por tanto, se corresponderán con los modos guiados, que solo podrán tener lugar si la constante de propagación de la luz en el prisma y la del modo coinciden.

Si ahora sustituimos la pantalla por un sistema de detección adecuado, en nuestro caso un detector de silicio, retiramos el expansor de haz del láser, y montamos la muestra sobre un goniómetro, podremos registrar la intensidad de la luz reflejada para cada ángulo y estimar de los resultados obtenidos la distribución del índice de refracción en la guía.

En la Figura 8.5 se muestran las curvas obtenidas en guías fabricadas sobre un substrato de  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$  con distintos tiempos de intercambio a una misma temperatura y utilizando una longitud de onda de 632,8 nm (láser de He:Ne). Como puede observarse, en ambos casos se encuentran tres modos para el índice extraordinario y dos para el ordinario, aunque uno de ellos está muy cerca del ángulo crítico. Parece claro a partir de la figura que el intercambio de dos horas da lugar a modos estrechos y marcados, lo cual es un indicativo de guías homogéneas y de buena calidad. Por otra parte, no parece que aumentar la duración del proceso de lugar a un mejor confinamiento, por lo que el tratamiento elegido para fabricar las guías siguientes será el de dos horas.

Teniendo en cuenta que la separación de los modos oscuros disminuye según aumenta el orden modal, se puede deducir que la guía presenta un perfil de índice gaussiano. Aplicando un modelo multicapas a los resultados (Lifante, 2003), se estimó que las guías presentan una profundidad aproximada de 6,5  $\mu\text{m}$  y un salto de índice máximo de alrededor del 0,18% en  $n_e$  y un 0,10 en  $n_o$  (Cantelar y col., 2005b).

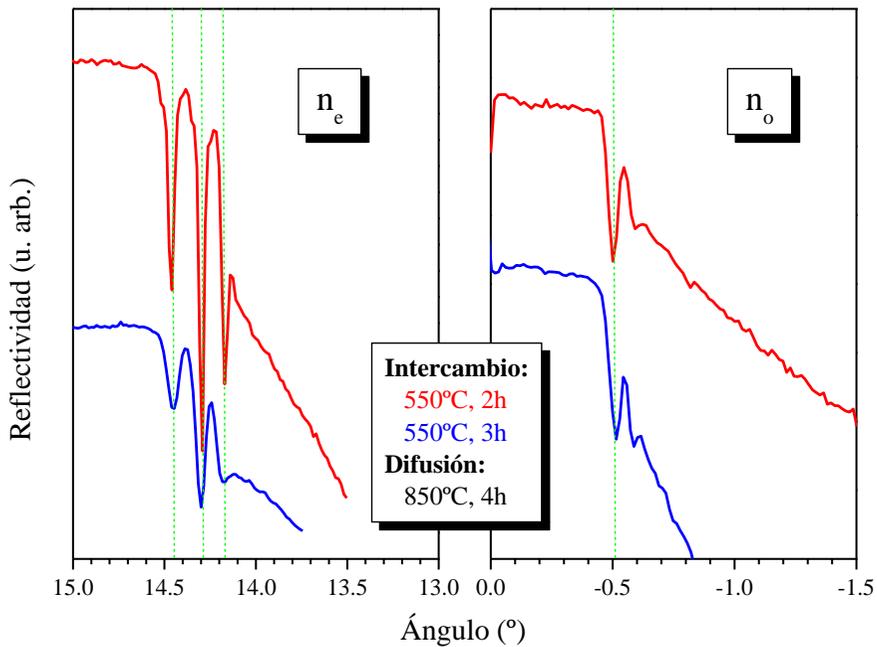


Figura 8.5: Medidas de reflectividad tomadas para la guía plana utilizando una longitud de onda de 632,8 nm.

Debe mencionarse que en guías fabricadas en este material y utilizando la técnica de difusión de zinc, fue demostrada la posibilidad de obtener acción láser a 1,76  $\mu\text{m}$  ya antes del comienzo de este trabajo de tesis (Cantelar y col., 2005a). Sin embargo, la estructura de las guías y las diferencias que puedan existir en las propiedades luminiscentes de los iones dopantes entre la guía y el material sin modificar, son cuestiones que no habían sido aún completamente aclaradas.

## 8.4 Caracterización espectroscópica de las guías

Como ya se mencionó en el Capítulo 4, los microscopios confocales permiten realizar medidas espectroscópicas en zonas bien localizadas en el volumen de una muestra. Por ello, resultan ser herramientas muy adecuadas para el estudio de materiales modificados localmente como son las guías de onda acanaladas estudiadas en este capítulo. De hecho, esta técnica ha sido ya aplicada con anterioridad a la caracterización de guías de onda fabricadas mediante otras técnicas y han dado lugar a la obtención de interesantes resultados (Dierolf y col., 2003; 2004; Zhang y col., 2004; Harhira y col., 2007; Ródenas y col., 2008; Jaque y col., 2009; Ródenas y col., 2009).

En este apartado, se va a hacer uso de la técnica confocal para estudiar los cambios locales que la incorporación de iones  $\text{Zn}^{2+}$  mediante el procedimiento descrito pueda haber causado en el sustrato de  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$ . El estudio se va a abordar a través de dos vías que, como se verán, resultan ser complementarias: la luminiscencia de los iones  $\text{Tm}^{3+}$  y el espectro Raman del  $\text{LiNbO}_3$ .

En el primer caso se utilizará una de las transiciones radiativas de los iones como sonda para estudiar las posibles alteraciones del material. A pesar de que los iones lantánidos son, en general, poco sensibles al entorno en que se encuentran, se ha demostrado anteriormente que es posible detectar cambios debidos a la presencia de iones adicionales incorporados al material u otros posibles modificadores del índice de refracción (Martín Rodríguez y col., 2007; Jaque y col., 2008). Además, desde el punto de vista de las aplicaciones, es relevante detectar hasta qué punto puede modificar la fabricación de las guías las características espectroscópicas de los iones activos.

El segundo análisis, como se ha dicho, se centra en el estudio del espectro Raman del  $\text{LiNbO}_3$ . Es bien sabido que los modos Raman son sensibles a un gran número de modificaciones posibles generadas en el material, tales como defectos intrínsecos y extrínsecos, posiciones de red de los dopantes, relación  $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$  y otros mecanismos que puedan generar distorsiones en la red del  $\text{LiNbO}_3$  (Jayaraman y col., 1986; Abdi y col., 1998; Mouras y col., 2001; Chia y col., 2003; Abdi y col., 2006). En consecuencia, el estudio de la evolución de los modos Raman desde posiciones del interior de la guía hasta posiciones en el material sin

alterar hará posible extraer ciertas conclusiones sobre la situación de la matriz y los iones  $\text{Zn}^{2+}$  incorporados.

En ambos casos, la guía escogida para el estudio es una de las fabricadas sobre una muestra de  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$  con un contenido en iones dopantes del 2,5 mol% (Cristal #5) que ha mostrado tener excelentes cualidades para el confinamiento de luz. Concretamente, se trata de una de las guías obtenidas con un ancho de canal en la máscara de  $10\ \mu\text{m}$  (Figura 8.6).

Las medidas se han tomado en la superficie del canto de la muestra, de modo que se está trabajando sobre una sección transversal del material. Para mayor claridad, en la Figura 8.6 se muestra esquemáticamente el esquema de trabajo. Como se puede ver, en esta posición las guías quedan situadas verticalmente sobre la plataforma móvil en la que se ubica la muestra. Gracias al movimiento de esta plataforma, que puede ser controlado con una precisión de  $0,1\ \mu\text{m}$ , es posible desplazar el haz de excitación a lo largo de dos direcciones horizontales,  $x$  y  $z$ , para tomar medidas en función de la posición en el material.

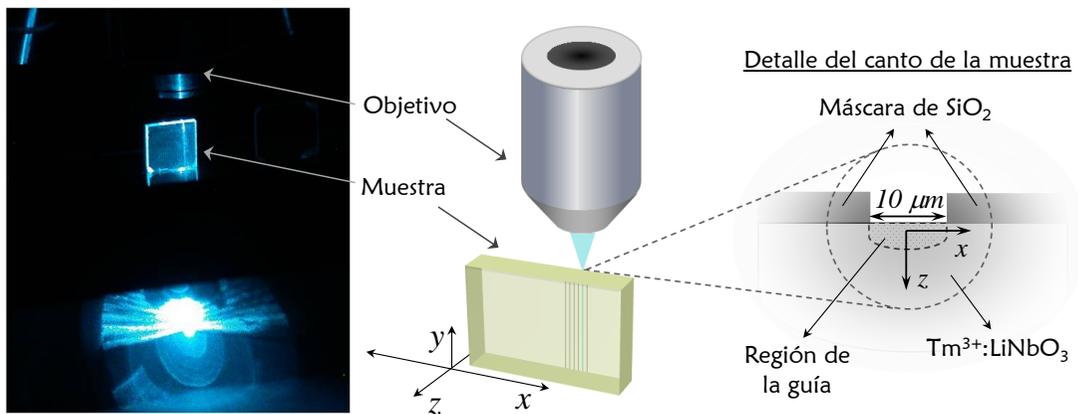


Figura 8.6: Esquema de la geometría utilizada para llevar a cabo las medidas de microscopía confocal en las guías acanaladas. A la izquierda se observa una fotografía del sistema también representado en el dibujo que se encuentra a la derecha. Además, se ha añadido una ampliación del canto de la muestra para representar los ejes de coordenadas utilizados en este estudio.

Estas dos direcciones serán tomadas como sistema de referencias de aquí en adelante. De acuerdo con la Figura 8.6, el eje  $x$  es un eje paralelo a la superficie de la muestra sobre la que está la máscara de SiO<sub>2</sub>, mientras que el eje  $z$  es perpendicular al mismo y por tanto representa la profundidad en el material de acuerdo con la dirección en la que se difunde el Zn<sup>2+</sup> (Figura 8.2). El origen de coordenadas se ha situado justo en la superficie del material y en el punto central del canal creado por la máscara de SiO<sub>2</sub>. De acuerdo con esta asignación de los ejes, la dirección  $y$ , perpendicular a  $x$  y  $z$ , avanzará en la misma dirección en la que lo hacen las guías, por lo que no se esperan cambios a lo largo de ella.

## ***I. Luminiscencia.***

En primer lugar vamos a abordar el estudio de la luminiscencia de los iones Tm<sup>3+</sup> en el interior de la guía y fuera de ésta. Para ello se ha excitado la muestra en régimen continuo y con una longitud de onda de 476 nm (segunda línea de un láser de argón). La excitación se ha llevado a cabo a través de un objetivo de microscopio, siguiendo el mismo esquema mostrado en la Figura 8.6. La longitud de onda utilizada, de acuerdo con el espectro de absorción del LiNbO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup>, es resonante con la transición  $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$  de los iones Tm<sup>3+</sup>. Éste nivel decae parcialmente, como se muestra en la Figura 8.7, poblando el nivel  $^3H_4$ , que genera a su vez una banda de emisión en torno a 800 nm asociada con su transición al nivel fundamental ( $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ ).

En la Figura 8.7 se muestra la banda de emisión producida por dicha transición junto a un diagrama de niveles en el que se ha representado el esquema de excitación utilizado. Como se puede observar, tal y como quedó explicado en el Capítulo 6, en este rango de longitudes de onda se observa también, aunque con menor intensidad, la emisión asociada a la transición  $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ . El pico característico de dicha transición ha sido también etiquetado en la Figura 8.7.

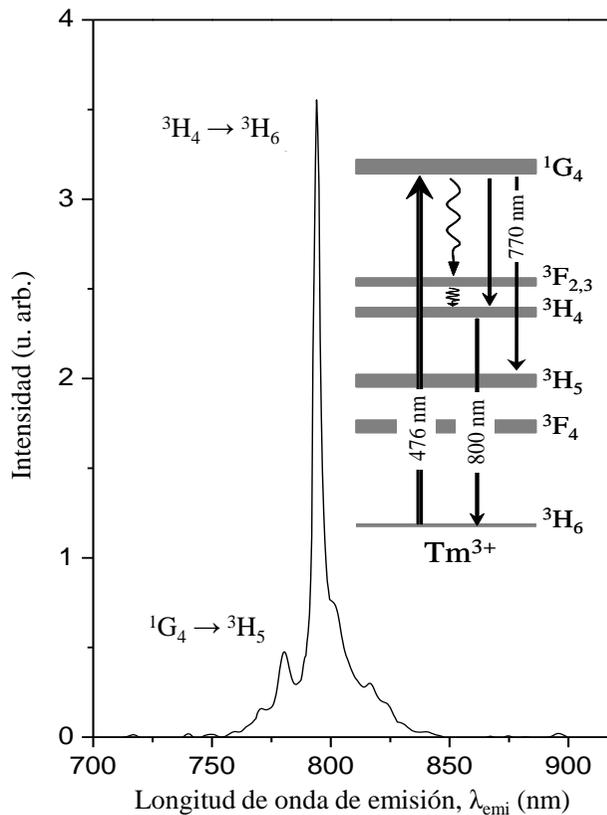


Figura 8.7: Espectro de emisión de la transición  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  junto a un diagrama de niveles indicando cómo se ha realizado la excitación.

Para llevar a cabo el estudio de las guías, se han realizado medidas similares a la mostrada en la Figura 8.7 en un área de  $20 \mu\text{m}$  en la dirección del eje  $x$  ( $-10 \mu\text{m} < x < 10 \mu\text{m}$ ) y de  $14 \mu\text{m}$  en la dirección del eje  $z$  ( $0 \mu\text{m} < z < -14 \mu\text{m}$ ) cada  $0,5 \mu\text{m}$ . Teniendo en cuenta el tamaño del canal de la máscara de  $\text{SiO}_2$  ( $10 \mu\text{m}$ ) y la profundidad de la guía obtenida en el apartado anterior ( $6,5 \mu\text{m}$ ), es de esperar que en esta área de medida se cubra por completo la región en la que se encuentra la guía. Por tanto, los espectros recogidos en los extremos del rango considerado deberán corresponderse al material en volumen sin presencia de  $\text{Zn}^{2+}$ .

Para analizar los resultados, se ha seleccionado el pico de  $795 \text{ nm}$  por ser este el más intenso y aislado del espectro (Figura 8.7). Una vez registradas todas las medidas se ha ajustado este pico en cada espectro a una función lorentziana para determinar la posición del máximo ( $p$ ), su ancho a media altura ( $w$ ), y la intensidad de la emisión ( $I$ ).

En la Figura 8.8 se muestra la evolución obtenida para el máximo de emisión y su anchura a lo largo del eje  $z$  (profundidad en la guía) y manteniendo constante  $x$  en la posición cero (centro de la guía). Como se puede ver, ambas magnitudes cambian exactamente en el mismo rango, por lo que podemos suponer que esta es la región en la cual se encuentra la guía de onda.

De acuerdo con los resultados, cerca de la superficie de la guía ( $z < 2,5 \mu\text{m}$ ) ambos parámetros aumentan para después volver a disminuir, alcanzando un mínimo en  $z \sim 4 \mu\text{m}$ . A continuación, al profundizar aún más en el material, vuelve a apreciarse un lento crecimiento tanto de  $p$  como de  $w$ , que continúa hasta llegar a un rango en que ambos permanecen constantes y que podemos asumir que será el valor asociado al  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$  sin modificaciones causadas por la difusión del  $\text{Zn}^{2+}$ . Las líneas grises punteadas en la Figura 8.8 se han representado señalando este valor aproximado con el fin de facilitar la interpretación de los resultados.

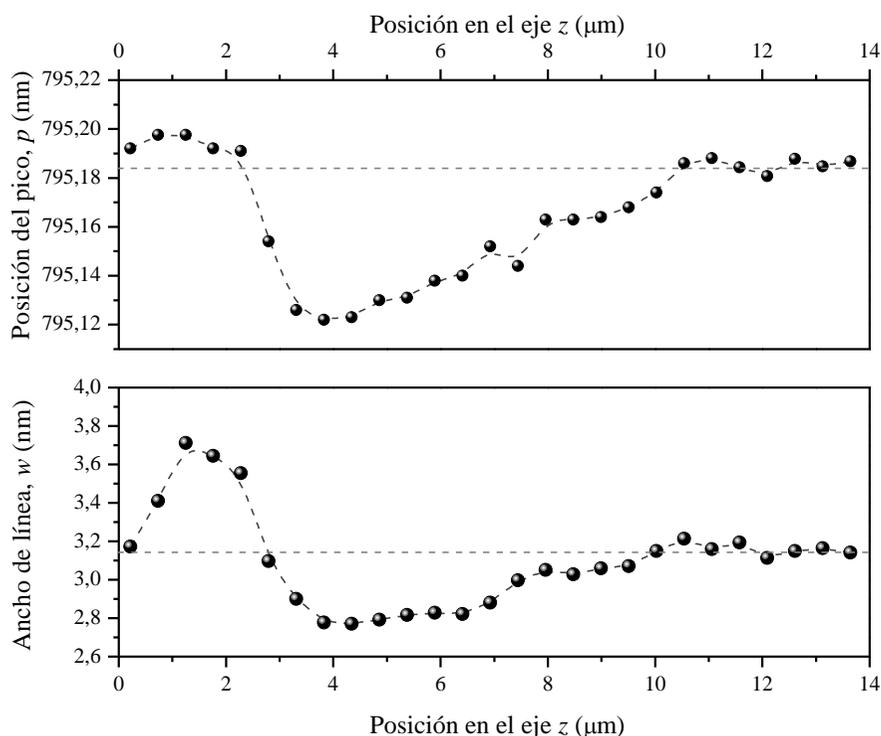


Figura 8.8: Evolución a lo largo del eje  $z$  ( $x = 0$ ) del ancho de línea ( $w$ ) y la posición del máximo de emisión ( $p$ ).

En lo que se refiere a la magnitud del cambio, de acuerdo con la figura los dos parámetros presentan comportamientos ligeramente distintos. En los primeros 2,5

$\mu\text{m}$ , es decir, cerca de la superficie, la posición del pico de emisión,  $p$ , se desplaza hacia longitudes de onda mayores, pero este cambio, respecto al valor en el volumen, es relativamente pequeño ( $\Delta p \sim 0,2 \text{ nm}$ ). En cambio, el desplazamiento posterior a longitudes de onda menores resulta ser más destacado ( $\Delta p \sim 0,7 \text{ nm}$ ). Por otra parte, en lo que respecta al ancho del pico,  $w$ , este crece considerablemente cerca de la superficie ( $\Delta w \sim 0,6 \text{ nm}$ ) y decrece sólo ligeramente a mayor profundidad ( $\Delta w \sim 0,3 \text{ nm}$ ).

A la vista de los resultados, parecen existir dos regiones de modificación bien diferenciadas, del mismo modo que ocurre en guías fabricadas mediante ablación láser (Ródenas y col., 2009). Teniendo esto en cuenta, podría resultar interesante analizar toda el área de medida con el fin de determinar la distribución espacial de cada uno de los cambios observados. En la Figura 8.9 se muestran tres representaciones bidimensionales, una de cada magnitud considerada: intensidad (Figura 8.9A), posición del máximo (Figura 8.9B) y ancho de línea (Figura 8.9C). En los tres mapas se ha mantenido la orientación mostrada en la Figura 8.6, por lo que la dirección vertical se corresponde con el eje  $z$ , y la horizontal con el eje  $x$ . La escala de color indica la magnitud de cada uno de los tres parámetros, siendo los tonos más claros indicativos de valores mayores que los del volumen y los más oscuros de valores menores. Debe tenerse en cuenta que en este caso tanto el ancho del pico como su posición se han representado en unidades de energía.

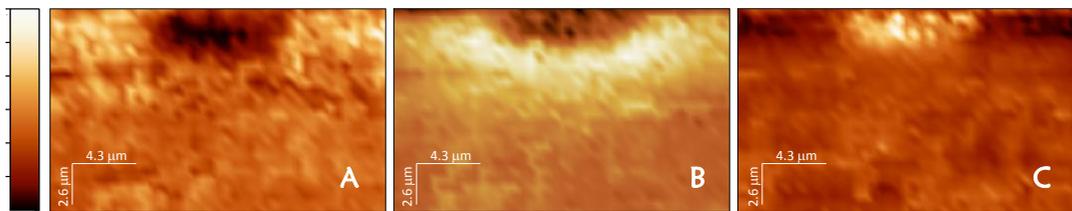


Figura 8.9: Mapas mostrando la variación de las tres magnitudes en consideración en toda el área de medida: (A) intensidad de pico, (B) posición del máximo de emisión en unidades de energía y (C) anchura del pico.

Como se puede observar, los tres parámetros representados en esta figura son sensibles a la presencia de iones  $\text{Zn}^{2+}$  en el material, como cabía esperar de acuerdo con la Figura 8.8. Respecto a los valores propios del volumen, en los tres mapas se aprecia claramente una región de cambio cercana a la superficie de la muestra y que llega hasta una profundidad de aproximadamente  $2,5 \mu\text{m}$ . La segunda región de cambio que se observó en la Figura 8.8 aparece también muy claramente en el

mapa relacionado con la posición del pico de emisión (Figura 8.9B), y parece extenderse alrededor de toda la primera zona de modificación. Sin embargo, ésta no aparece tan clara en el mapa asociado a la anchura del modo (Figura 8.9C), quizá debido a la menor magnitud de la modificación y la menor precisión que ofrece la escala de color.

Considerando los resultados de la Figura 8.9C y la Figura 8.8, parece claro que el pico de luminiscencia a 795 nm sufre en la región próxima a la superficie un claro ensanchamiento. Este comportamiento podría estar relacionado con un mayor grado de desorden de la red inducido por el proceso de difusión de los iones Zn<sup>2+</sup> en el LiNbO<sub>3</sub>. Aparentemente, este aumento del desorden desaparece por completo a profundidades mayores de 2,5 µm y, a partir de entonces, evoluciona lentamente hasta alcanzar el valor del ancho de línea propio del material, con el cual se mantiene hasta llegar a los límites del mapa.

De acuerdo con los datos asociados al máximo de emisión,  $p$ , en la región estudiada (Figura 8.9B), el pico de emisión sufre un ligero corrimiento hacia el rojo cerca de la superficie. En cambio, avanza hacia el azul en la región circundante que se encuentra a mayor profundidad y que rodea la primera zona como si de un cinturón se tratara. El origen de estas modificaciones podría ser atribuido a la posible contracción o dilatación de la red cristalina debido a la presencia de los iones difundidos. Si este tipo de perturbaciones tuviera lugar, el efecto sobre los iones Tm<sup>3+</sup> sería el mismo que el que tiene la aplicación de presión hidrostática al material (Ródenas y col., 2007). En consecuencia, la correcta interpretación de los datos recogidos y la determinación de qué tipo de perturbación tiene lugar en cada una de las dos regiones, hace preciso el estudio de los efectos de la presión en la luminiscencia del LiNbO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup>.

### **Efecto de la presión hidrostática en el LiNbO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup>.**

Suponiendo que el desplazamiento observado del pico de emisión a 795 nm se debe a una contracción o dilatación de la red cristalina generada por el proceso de difusión, es posible determinar la magnitud de la distorsión conociendo la dependencia exacta entre la luminiscencia de los iones Tm<sup>3+</sup> y la presión hidrostática aplicada al material. Con esta idea en mente, se han realizado una serie de experimentos a altas presiones, todos ellos desarrollados en la Universidad de Cantabria y utilizando el equipo descrito en el Capítulo 4.

La muestra seleccionada para estos experimentos procede del mismo cristal utilizado como sustrato para la fabricación de las guías, es decir, se trata de un cristal de  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$  con una concentración de dopantes del 2,5 mol%. La excitación se ha llevado a cabo con un MOPO en torno a 476 nm, aunque debe tenerse en cuenta que la longitud de onda exacta fue sintonizada a lo largo del experimento para asegurar que en todo momento coincidía con el máximo de absorción.

Como ya se ha mencionado, esta longitud de onda, utilizada también en los experimentos de microscopía confocal, es resonante con la transición  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$ , y puebla el nivel  $^3\text{H}_4$  del  $\text{Tm}^{3+}$  a partir de la relajación del nivel  $^1\text{G}_4$  posterior a la excitación (Figura 8.7). Manteniendo el esquema de excitación y emisión de los experimentos anteriores, se ha estudiado el efecto de la presión en la luminiscencia del tulio a partir de la emisión asociada a la transición  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ , concretamente, a partir del pico a 795 nm ( $E = 12570 \text{ cm}^{-1}$ ).

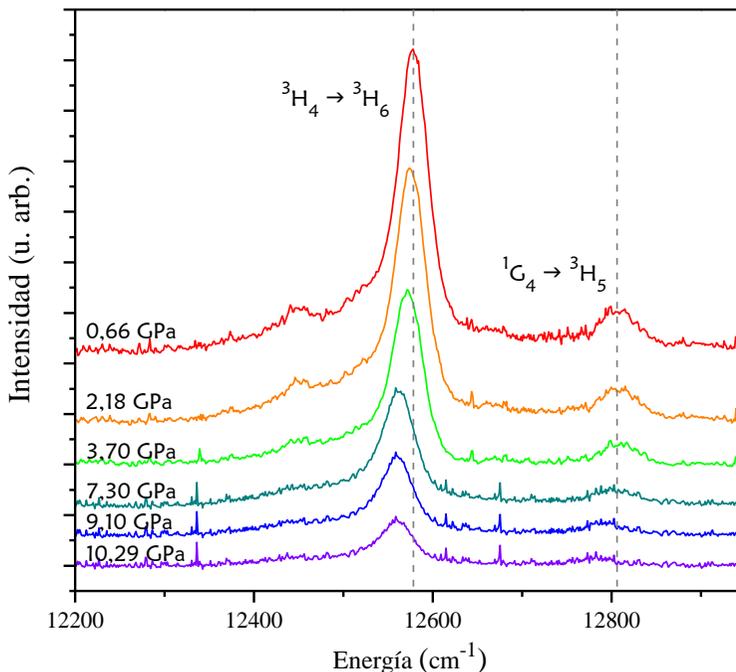


Figura 8.10: Espectros de emisión obtenidos bajo excitación a 476 nm estando la muestra a distintas presiones hidrostáticas.

En la Figura 8.10 se muestran una serie de espectros registrados a distintas presiones que van desde la atmosférica hasta los 10 GPa. En primer lugar, cabe mencionar que además de los picos relacionados con la transición estudiada  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ , aparece un pico asociado a la transición  $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$  en una posición energética un poco mayor que la del resto de emisiones.

Parece claro a la vista de la Figura 8.10 que al aumentar la presión, la banda de emisión a 795 nm se desplaza hacia posiciones menos energéticas, al igual que la emisión asociada al nivel  $^1G_4$ . Además, se aprecia una importante pérdida de intensidad de emisión a pesar de que, como se ha dicho, la excitación se ha modificado para estar siempre en el máximo de absorción.

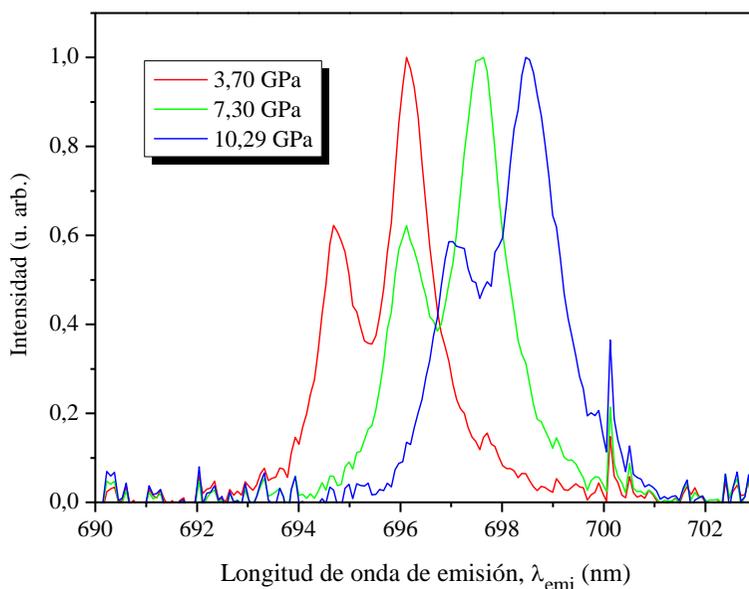


Figura 8.11: Evolución de las líneas R del rubí con la presión a lo largo del experimento.

La evolución de las líneas R del rubí con la presión a lo largo del experimento puede verse en la Figura 8.11. Espectros como los mostrados tomados para cada valor considerado de la presión han sido ajustados a curvas lorentzianas para determinar la posición exacta de cada línea de acuerdo con lo expuesto en el Capítulo 4. Además, los ajustes realizados sirven para monitorizar el ancho de las líneas R, una magnitud que suele aumentar sensiblemente si la presión no se aplica de forma hidrostática. En nuestro caso, la anchura de pico de ambas líneas permanece prácticamente inalterada hasta alcanzar presiones en torno a 9 GPa, por lo que se deduce que a partir de este punto el medio transmisor de la presión

(silicona en nuestro caso) está comenzando a sufrir un cambio de estado perjudicial para lograr ejercer la presión de forma hidrostática.

El estudio de la evolución de las bandas de emisión del  $Tm^{3+}$  en el rango en torno a los 795 nm se ha llevado a cabo también ajustando los espectros a funciones de Lorentz. En este caso se han considerado cuatro picos de emisión: tres de ellos asociados al nivel  $^3H_4$  y uno al  $^1G_4$ . Estos picos, cuyas longitudes de onda a presión atmosférica están en buen acuerdo con la asignación de subniveles Stark dada por Núñez (Núñez, 1995), aparecen señalados en la parte derecha de la Figura 8.12, donde además se muestra uno de los ajustes realizados a modo de ejemplo. En la gráfica de la izquierda de la figura se ha representado la evolución de cada uno de los subniveles considerados en función de la presión aplicada a la muestra. Todas las dependencias encontradas resultan ser aproximadamente lineales, aunque los dos puntos tomados a mayor presión se apartan ligeramente de este comportamiento en algunos casos, lo cual resulta razonable teniendo en cuenta que podrían estar empezando a aparecer efectos no-hidroestáticos.

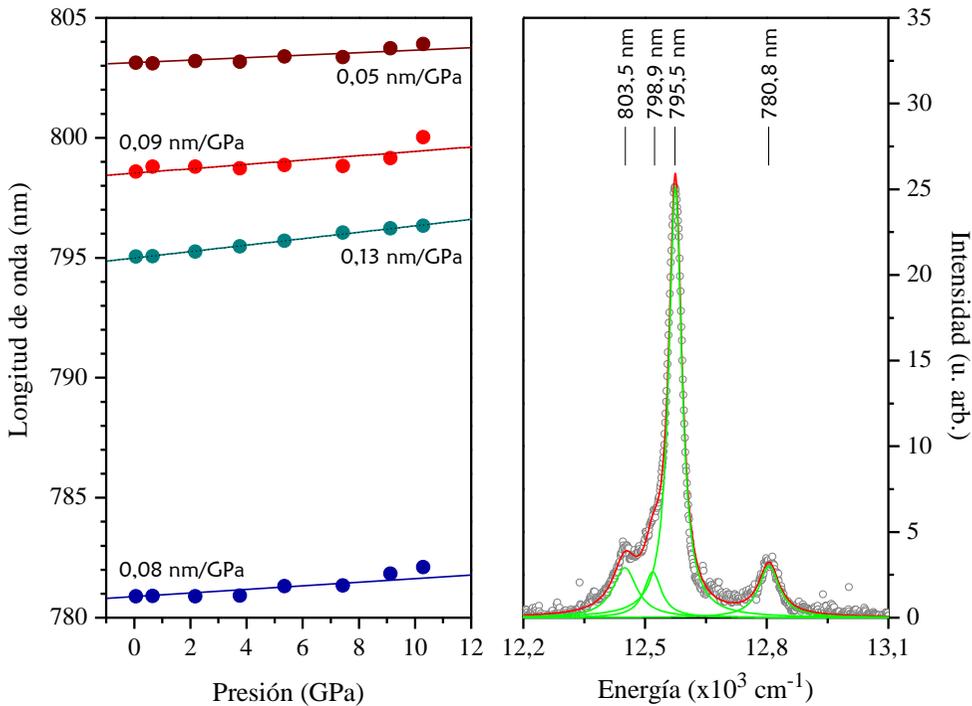


Figura 8.12: Dependencia de la posición del máximo de emisión de distintos subniveles Stark de las transiciones  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  y  $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$  con la presión (izquierda) obtenida a partir de ajustes realizados a los espectros como el mostrado (derecha).

Cabe mencionar que las pendientes observadas para las distintas líneas, es decir, 0,05 nm/GPa ( $-0,10 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ ) para la línea de 803 nm; 0,09 nm/GPa ( $-0,16 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ ) para la de 799 nm; 0,13 nm/GPa ( $-0,22 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ ) para la de 795 nm y 0,08 nm/GPa ( $-0,15 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ ) para la de 803 nm, son en general del orden de las observadas para otros iones lantánidos de LiNbO<sub>3</sub> (Ramírez y col., 2005; Rodríguez-Mendoza y col., 2006).

Como se puede ver, el pico seleccionado para llevar a cabo el estudio, es decir, el que aparece en torno a 795 nm, resulta ser el más sensible a los cambios de presión, por lo que parece una buena elección a la hora de estudiar los efectos producidos en el material por la incorporación de Zn<sup>2+</sup> tras un proceso de difusión.

Comparando los resultados presentados en la Figura 8.12 con las medidas de microscopio confocal realizadas, podemos ya extraer más información sobre la situación de la red de LiNbO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup> en las regiones de la guía. Para mayor claridad, en la Figura 8.13 se muestra una representación tridimensional de la evolución del máximo de emisión del pico a 795 nm con la posición en la muestra.

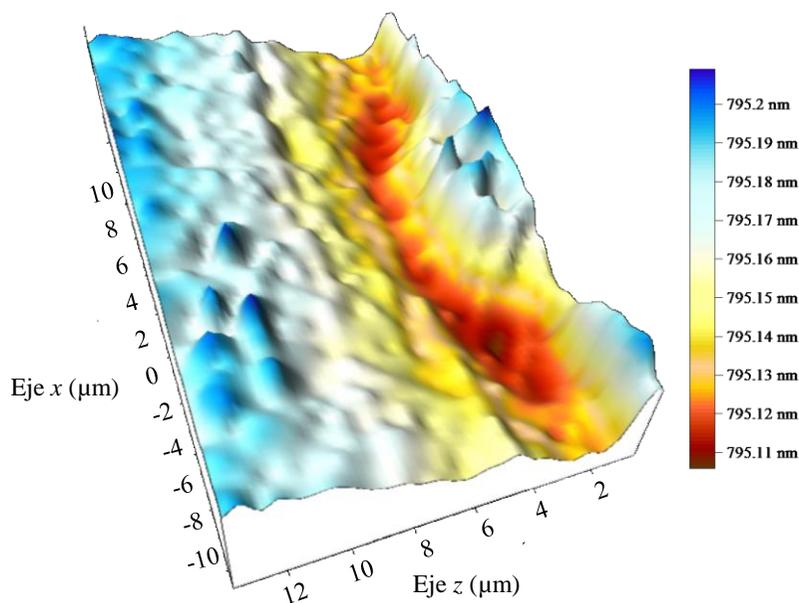


Figura 8.13: Representación tridimensional del desplazamiento de la emisión a 795 nm de los iones Tm<sup>3+</sup> en la región de la guía de onda.

De acuerdo con la Figura 8.13, en la zona de la guía más próxima a la superficie se observa un ligero desplazamiento de la emisión a longitudes de onda mayores ( $\Delta p \sim 0,02$  nm). Este desplazamiento es indicativo de una región en la que los iones dopantes sienten una mayor presión, es decir, de un cierto grado de compactación del material similar al que se obtiene aplicando presiones de 0,15 GPa según los datos de la Figura 8.12.

De acuerdo con resultados previos realizados en este tipo de guías de onda, es en esta zona próxima a la superficie donde se espera encontrar la mayor concentración de iones  $Zn^{2+}$  (Nevado y col., 2000; Nevado y col., 2001b; Suárez, 2006), por lo que se deduce que la presencia del zinc da lugar a una ligera compactación del material. Rodeando esta primera región encontramos otra, esta de forma semicircular, en la cual se observa un desplazamiento del pico de emisión a longitudes de onda menores ( $\Delta p \sim -0,07$  nm), es decir, se trata de una zona de dilatación de la red en la que puede calcularse extrapolando los resultados de la Figura 8.12 una presión química, o incremento de presión,  $\Delta P \sim -0,54$  GPa.

Según lo visto, los cambios de presión en el material modifican el volumen de la celda unidad. Ambas magnitudes pueden relacionarse a través de la ecuación de estado de Birch-Murnaghan, aunque para presiones bajas, como es nuestro caso, es posible utilizar en su lugar la relación más sencilla conocida como ecuación de estado de Murnaghan (Birch, 1947):

$$V(P) = V_0 \left( 1 + B'_0 \frac{P}{B_0} \right)^{-1/B'_0}$$

Ecuación 8.1: Ecuación de estado de Murnaghan.

donde  $B_0$  y  $B'_0$  son constantes que para el caso del  $LiNbO_3$  toman los valores  $B_0 = 134$  GPa y  $B'_0 = 2,9$  (da Jornada y col., 1985). A partir de la Ecuación 8.1, se puede estimar una contracción del volumen de la celda unidad del material en la región próxima a la superficie de  $\Delta V/V \sim 1 \times 10^{-3}$  y una dilatación en el área circundante de  $\Delta V/V \sim -4 \times 10^{-3}$ . Debe mencionarse que estos valores se encuentran en el mismo orden de magnitud que los medidos en  $LiNbO_3$  tras la difusión de otros metales, por lo que parecen ser resultados muy razonables (Que y col., 1998; Avrahmi y col., 1999).

En lo que respecta a las propiedades de la guía de onda, debemos tener en cuenta que la contracción del material suele llevar asociado un aumento del índice

de refracción,  $n$ , a través del efecto elasto-óptico que puede expresarse de acuerdo con la ecuación de Clausius-Mossotti en su forma diferencial como:

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{6n}{(n^2 - 1)(n^2 + 2)} \Delta n$$

Ecuación 8.2: Ecuación de Clausius-Mossotti.

De acuerdo con esta relación, al igual que una compresión de la red implica un aumento del índice de refracción, una dilatación conlleva una cierta reducción del mismo. En consecuencia, los resultados obtenidos mediante microscopía confocal pueden traducirse en regiones de alto y bajo índice de refracción, por lo que resultan consistentes con el hecho de que la luz se confina en la región próxima a la superficie de la muestra donde, tal y como se ha dicho, existe una mayor concentración de iones Zn<sup>2+</sup> y el índice de refracción será mayor. Del mismo modo, la región de expansión que rodea esta primera zona estará relacionada con una disminución del índice de refracción del material, lo cual contribuirá a una buena localización de los modos guiados.

Teniendo en cuenta los cambios calculados para la contracción de la celda unidad  $\Delta V/V \sim 1 \times 10^{-3}$ , y tomando un valor medio de los índices de refracción del LiNbO<sub>3</sub> igual a 2,2 a la longitud de onda del láser de He:Ne (Hobden y col., 1966), con la cual se caracterizó la guía, se puede calcular un salto de índice  $\Delta n \sim 2 \times 10^{-3}$  producido por efecto elasto-óptico de acuerdo con la Ecuación 8.2. Este salto de índice en torno al 0,1% está en buen acuerdo con los datos estimados a partir de las medidas de modos oscuros expuestas en el apartado anterior y que daban un salto de 0,18% para  $n_e$  y 0,10% para  $n_o$ .

Debe mencionarse que el efecto elasto-óptico podría no ser la única contribución al cambio de índice de refracción, y que otras posibilidades, tales como posibles modificaciones de la polarización espontánea deberían tenerse en consideración. A pesar de ello, el valor obtenido de  $\Delta n$  es consistente con el medido experimentalmente en las guías, lo cual hace pensar que la contribución del efecto elasto-óptico a la modificación del índice de refracción en guías fabricadas por difusión de Zn es la más relevante. Un comportamiento similar a este puede observarse en guías de onda inscritas por ablación láser, en las cuales los perfiles de índice de refracción para distintas geometrías de irradiación pueden reproducirse satisfactoriamente haciendo uso exclusivamente del tensor elasto-óptico (Burghoff y col., 2007).

## II. *Espectroscopia Raman.*

Las medidas de luminiscencia han servido para definir la morfología de las guías, mostrando que éstas están formadas por dos regiones bien diferenciadas. Sin embargo, esos resultados no aportan ningún dato concreto sobre las posiciones que podrían ocupar los iones de  $\text{Zn}^{2+}$  en cada una de ellas. Para tratar de responder a estas preguntas, se ha realizado una serie de experimentos equivalentes de espectroscopia Raman.

Estos experimentos se han llevado a cabo utilizando como fuente de excitación la línea principal de un láser de argón (488,0 nm) en la misma configuración mostrada en la Figura 8.6, en la cual la excitación tiene lugar a lo largo del eje  $y$ , y se recoge del mismo modo.

Mediante este sistema, en un punto de la muestra a 20  $\mu\text{m}$  del canto, donde no debería haber ninguna alteración producida por la presencia de  $\text{Zn}^{2+}$ , se obtienen espectros Raman como los mostrados en la Figura 8.14. Estos espectros, que tomaremos como patrones para el  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$  en volumen, han sido tomados en dos polarizaciones distintas.

En la Figura 8.14A se puede apreciar el espectro obtenido sin polarizar ni la excitación, ni la emisión, es decir, en una configuración  $Y(---)\bar{Y}$ . El etiquetado de los modos fonónicos más destacados se ha llevado a cabo de acuerdo con la asignación realizada por Caciuc y col. para el  $\text{LiNbO}_3$  puro (Caciuc y col., 2000).

A partir de espectros como este sería posible extraer gran cantidad de información sobre la situación de la red cristalina asociada a los modos etiquetados. Sin embargo, en él aparecen un cierto número de picos que se encuentran fuertemente solapados con los demás, lo cual dificulta, si no imposibilita, la labor de analizarlos para obtener de ellos información fiable. Entre estos modos se encuentran  $A_1(\text{TO}_1)$  y  $A_1(\text{TO}_2)$ , dos de los más estudiados debido a su alta sensibilidad a la presencia de dopantes en la red de  $\text{LiNbO}_3$  (Mouras y col., 2000; Mouras y col., 2001; Chia y col., 2003). No obstante, es posible obtener la información que contienen realizando las medidas en configuración  $Y(---)\bar{Y}$ .

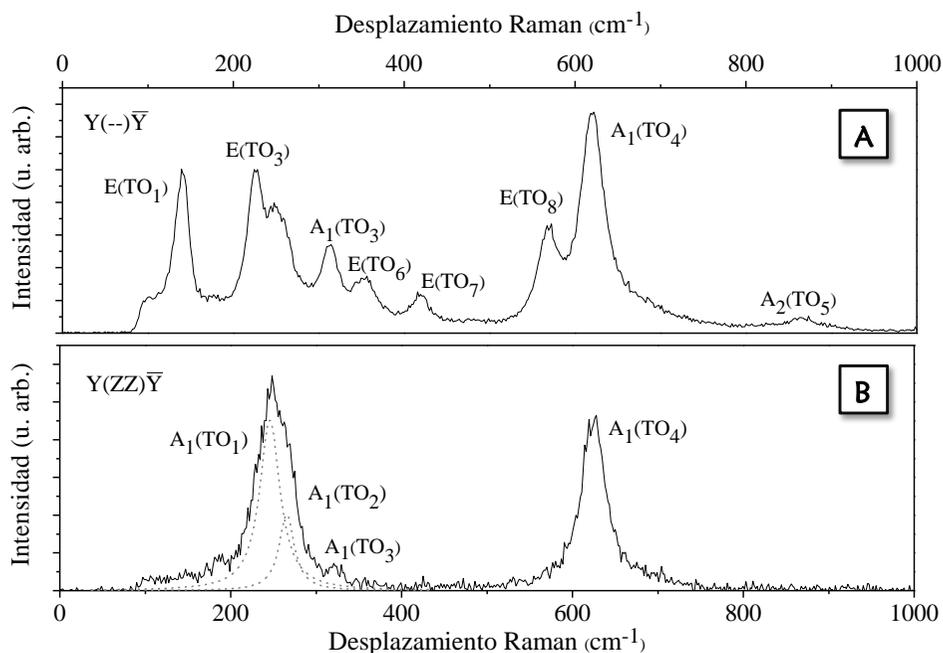


Figura 8.14. Espectros Raman del sustrato de  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$  tomados sin polarizar la luz (A) o en configuración  $Y(ZZ)\bar{Y}$  (B). Las líneas grises punteadas representan el ajuste a lorentzianas de los modos  $A_1(\text{TO}_1)$  y  $A_1(\text{TO}_2)$ , que se han añadido para aclarar la posición de cada modo.

En la Figura 8.14B se muestra un espectro Raman obtenido con esta polarización. Como se puede observar, debido a las reglas de selección que operan en este caso, tres únicos modos prevalecen, incluyendo  $A_1(\text{TO}_1)$  y  $A_1(\text{TO}_2)$ , mientras que del resto de modos sólo se aprecian, en el mejor de los casos, algunos residuos en las colas de estos picos principales.

Para estudiar los efectos de la incorporación de  $\text{Zn}^{2+}$ , se han registrado espectros, polarizando y sin polarizar, a lo largo de una trayectoria horizontal que, de acuerdo con los resultados de luminiscencia, debe atravesar la guía. Esta trayectoria cubre una distancia de  $36 \mu\text{m}$  ( $-18 \mu\text{m} < x < 18 \mu\text{m}$ ) a una profundidad  $z = -1 \mu\text{m}$ , y a lo largo de ella se han registrado datos con un intervalo de  $0,7 \mu\text{m}$ . De este modo, en las medidas realizadas en los extremos el espectro obtenido no debe estar afectado por la presencia de  $\text{Zn}^{2+}$ , pero sí los espectros obtenidos en torno a  $x = 0 \mu\text{m}$ .

En todos los espectros, los distintos picos han sido ajustados a curvas de tipo lorentziano (como las curvas punteadas en la Figura 8.14B), a partir de las cuales se han obtenido valores para el ancho y la posición energética de cada modo. En la

Figura 8.15 se han representado los valores obtenidos para cada una de estas dos magnitudes. Con el fin de poder apreciar con claridad las diferencias existentes entre los comportamientos de los distintos modos, la representación se ha realizado en términos relativos respecto a los valores que toma cada uno en el material en volumen. En consecuencia, tanto el ancho como la posición en número de onda serán igual a cero en los extremos (igual al volumen) y evolucionarán en función de si el valor de la magnitud aumenta o disminuye en el interior de la guía.

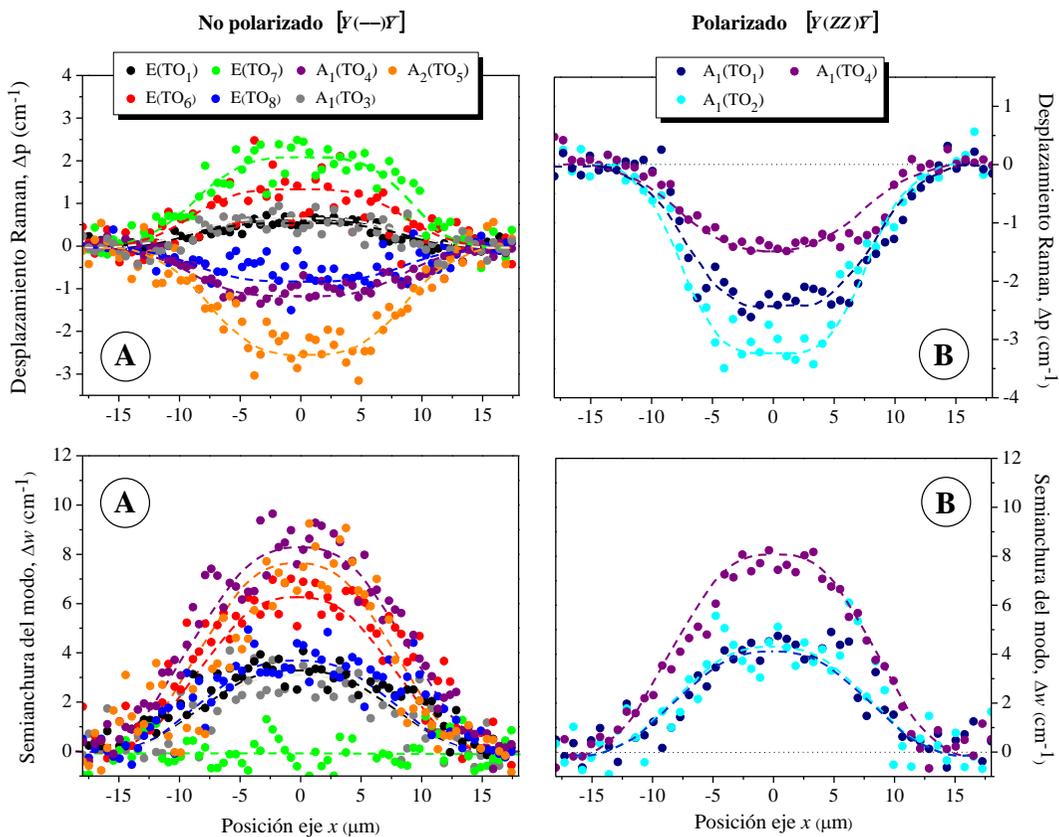


Figura 8.15: Desplazamiento Raman respecto al volumen (arriba) y semi-anchura de los modos (abajo) a lo largo de una trayectoria horizontal a 1  $\mu$ m de profundidad. Las líneas punteadas se han añadido para guiar la vista.

En la figura, los dos gráficos superiores representan el desplazamiento del modo, mientras que los inferiores muestran la anchura del mismo. Además, la parte A de la Figura 8.15 (izquierda) se corresponde con los datos obtenidos sin polarizar la excitación, en tanto que en la parte B (derecha) están representados los valores procedentes de los espectros medidos en configuración Y(ZZ) $\bar{Y}$ .

Parece claro en la Figura 8.15 que todos los modos están afectados por la incorporación de los iones Zn<sup>2+</sup> al material, aunque presentan sensibilidades distintas. En general, las distorsiones siguen una dependencia con la posición en el eje  $x$  de forma acampanada, estando los puntos simétricamente distribuidos respecto al centro de la máscara de SiO<sub>2</sub> ( $x = 0$ ). Además, se aprecia que la región central de la distribución aparece ligeramente aplanada, coincidiendo esta zona de valores aproximadamente constantes con el canal de la máscara ( $-5 \mu\text{m} < x < 5 \mu\text{m}$ ), mientras que luego los puntos pasan a aproximarse gradualmente a cero a medida que nos alejamos del centro de la guía.

Como se puede ver, los valores característicos de los modos en el material en volumen no se recuperan hasta haber rebasado considerablemente los límites del canal de la máscara. De hecho, de acuerdo con los datos obtenidos, el proceso de incorporación del Zn<sup>2+</sup> genera modificaciones a lo largo de unos 26  $\mu\text{m}$  de muestra, indicando que ha tenido lugar una difusión lateral de los iones por debajo de la máscara, cuyo canal tiene 10  $\mu\text{m}$  de ancho. Este tipo de comportamiento ha sido ya anteriormente observado en otras guías fabricadas mediante difusión de metales, y el grado de difusión parece ser de la misma magnitud en todos los casos (Zhang y col., 2004; Jaque y col., 2007).

En la Tabla 8.1, a modo de resumen, se muestra el desplazamiento de cada pico en número de onda ( $\Delta p = p_{\text{guía}} - p_{\text{vol}}$ ) y la variación del ancho de la banda ( $\Delta w = w_{\text{guía}} - w_{\text{vol}}$ ) para cada modo. El valor que toma cada magnitud en el interior de la guía se ha obtenido a partir del promedio de los valores en el rango en que la dependencia parece hacerse constante ( $-5 \mu\text{m} < x < 5 \mu\text{m}$ ), por lo que el error en cada dato es una medida de la dispersión de los resultados. Además, en la tabla se ha añadido una breve descripción, bastante simplificada, de cada modo de vibración de acuerdo con los resultados de Caciuc y col. (Caciuc y col., 2000).

Parece claro a partir de la Figura 8.15 y la Tabla 8.1 que el ancho de los modos sufre un aumento generalizado en el interior de la guía, del mismo modo que ocurría con los resultados obtenidos para la luminiscencia de los iones Tm<sup>3+</sup>. En cambio, los desplazamientos observados en la posición del pico pueden ser tanto positivos como negativos, dependiendo del modo de vibración particular. Este hecho es consistente con la diferente sensibilidad de cada modo a distintas perturbaciones de la red cristalina (Mouras y col., 2001; Ródenas y col., 2009).

Modo fonónico	Descripción	$\Delta p$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta w$ (cm <sup>-1</sup> )
E(TO <sub>1</sub> )	Vibraciones Nb <sup>5+</sup> /O en el plano XY.	0,62 ± 0,08	4,0 ± 0,5
E(TO <sub>6</sub> )	Desplazamiento de los iones en sitio de Li <sup>+</sup> (y en menor medida en sitio de Nb <sup>5+</sup> ) en el plano XY. Ligera deformación del octaedro de oxígenos.	1,5 ± 0,3	6,8 ± 0,9
E(TO <sub>7</sub> )	Movimiento en los sitios de Li <sup>+</sup> y Nb <sup>5+</sup> en el plano XY.	2,0 ± 0,3	0 ± 1
E(TO <sub>8</sub> )	Deformación del octaedro de oxígenos	-0,8 ± 0,2	4,0 ± 0,5
A <sub>1</sub> (TO <sub>1</sub> )	Movimiento de los iones en sitio de Nb <sup>5+</sup> a lo largo del eje c y contra el plano de oxígenos.	-2,5 ± 0,5	4 ± 1
A <sub>1</sub> (TO <sub>2</sub> )	Desplazamiento de los iones en sitio de Li <sup>+</sup> y Nb <sup>5+</sup> en el eje c.	-3,2 ± 0,5	4,0 ± 0,5
A <sub>1</sub> (TO <sub>3</sub> )	Deformación del octaedro de oxígenos en el plano XY.	0,7 ± 0,3	4,0 ± 0,5
A <sub>1</sub> (TO <sub>4</sub> )	Deformación del octaedro de oxígenos en el plano XY.	-1,5 ± 0,2	8,2 ± 0,7
A <sub>2</sub> (TO <sub>5</sub> )	Deformación del octaedro de oxígenos	-2,5 ± 0,5	8 ± 2

Tabla 8.1: Resumen de los resultados obtenidos en la FIGURA para todos los modos Raman analizados. Se ha agregado una breve descripción de cada modo siguiendo los resultados de Caciuc y col. (Caciuc y col., 2000).

En general, se puede decir que la frecuencia de un fonón y el desplazamiento que puede sufrir respecto a su posición en el material en volumen son valores asociados con las masas iónicas y los enlaces químicos involucrados en cada modo particular de vibración. Por ello, la espectroscopia Raman aporta magnitudes sensibles a la presencia de defectos en la red del cristal. En particular, en los sitios relacionados con cada modo Raman concreto. En consecuencia, es posible deducir cierta información sobre las modificaciones inducidas en el material por la incorporación de iones Zn<sup>2+</sup>.

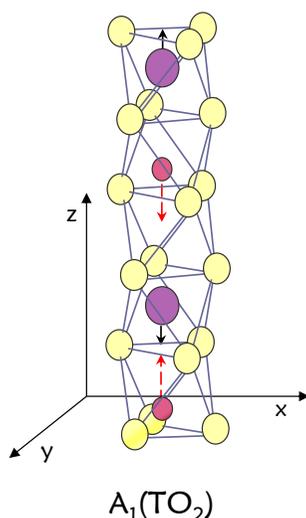


Figura 8.16: Representación esquemática de los desplazamientos asociados al modo  $A_1(\text{TO}_2)$ .

Por ejemplo, en trabajos previos, tanto teóricos como experimentales, encontrados en la literatura, se demuestra que el modo  $A_1(\text{TO}_2)$  puede ser utilizado como una sonda para detectar cambios asociados a los sitios de  $\text{Li}^+$  (Caciuc y col., 2000; Chia y col., 2003; Abdi y col., 2006). Esta posibilidad está relacionada con el movimiento particular asociado a este modo de vibración (Tabla 8.1), consistente en desplazamientos relativamente grandes de los iones en sitio de  $\text{Li}^+$  a lo largo del eje  $c$  del cristal y contrario al desplazamiento de los iones en sitio de  $\text{Nb}^{5+}$ , que se ven afectados en mucha menor medida (Figura 8.16). Apoyando esto, se ha demostrado que el modo  $A_1(\text{TO}_2)$  es muy sensible a la incorporación de iones  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  a una matriz de  $\text{LiNbO}_3$  cuando estos son introducidos como dopantes durante el crecimiento del cristal, ya que ambos entran en la red ocupando preferentemente posiciones de  $\text{Li}^+$  (Mouras y col., 2000; Chia y col., 2003).

Siguiendo estos trabajos, el análisis de los datos aquí presentados parece indicar que el modo  $A_1(\text{TO}_2)$  es el que sufre un mayor desplazamiento en número de onda dentro de la guía (Tabla 8.1). Este desplazamiento tiene lugar hacia energías menores, en buen acuerdo con los resultados de Mouras y col. en  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}^{2+}$  (Mouras y col., 2000), donde se atribuye el desplazamiento a un aumento de la masa efectiva del modo debido a la sustitución de los iones  $\text{Li}^+$  por los dopantes. Por tanto, estos resultados parecen indicar que durante el proceso de fabricación de las guías de onda, los sitios de  $\text{Li}^+$  pasan a estar parcialmente ocupados por iones

$\text{Zn}^{2+}$ , de forma similar a lo que se observa cuando la incorporación de los dopantes se realiza durante el crecimiento del cristal (Apéndice A).

Esta interpretación resulta ser también consistente con los cambios observados en el modo  $A_1(\text{TO}_4)$ . Ha sido previamente demostrado por Chia y col. (Chia y col., 2003), que la anchura de este modo destaca por su alta sensibilidad a la ocupación de los sitios de  $\text{Li}^+$  por parte de los iones dopantes, un resultado que también encaja con los datos mostrados en la Tabla 8.1.

No obstante, el acuerdo entre los datos obtenidos en este estudio y los presentados en trabajos de espectroscopia Raman enfocados al análisis de la incorporación de iones dopantes durante el crecimiento de los cristales no es completo. Si prestamos ahora atención al modo  $A_1(\text{TO}_1)$ , veremos que en el presente caso sufre un ensanchamiento en la región de la guía, mientras que cuando el dopaje se realiza durante el crecimiento este modo parece estrecharse notablemente (Mouras y col., 2000; Chia y col., 2003).

Habitualmente, el ancho de un modo de vibración puede relacionarse con el grado de desorden de la red cristalina en los alrededores de los sitios asociados a él. De hecho, esta magnitud suele utilizarse para estimar el número de defectos presentes en la red (Abdi y col., 2006; Chen, C.-Y. y col., 2007; Chernaya y col., 2008). Siendo así, un estrechamiento del modo podría tomarse como indicativo de la eliminación de ciertos defectos presentes en los sitios de  $\text{Li}^+$ , como son los antisitios en el caso del  $\text{LiNbO}_3$  (Mouras y col., 2000; Mouras y col., 2001; Chia y col., 2003).

Este razonamiento podría implicar que cuando la incorporación del  $\text{Zn}^{2+}$  tiene lugar mediante técnicas de difusión, el proceso no elimina los mencionados antisitios, o al menos no lo hace en igual medida que cuando los iones se incorporan durante el crecimiento. Sin embargo, de acuerdo con la Tabla 8.1, todos los modos Raman analizados sufren un cierto ensanchamiento en el interior de la guía. Por ello, parece más razonable pensar que la incorporación de los iones en este caso no se limita a los sitios de red mencionados, sino que puede tener lugar simultáneamente en otras posiciones, contribuyendo así a la distorsión generalizada de la red. De hecho, resultados previos a este trabajo de tesis realizados mediante difracción de rayos-X (Fedorov y col., 1999), indican que la incorporación de los iones  $\text{Zn}^{2+}$  a través de un proceso de difusión tiene lugar en gran medida en posiciones intersticiales, predominantemente cercanas al plano basal (de oxígenos).

Sin duda, este tipo de comportamiento sería consistente con los resultados obtenidos referentes al ensanchamiento de los distintos modos y estaría de acuerdo, además, con los resultados obtenidos referentes a la luminiscencia de los iones Tm<sup>3+</sup>, cuyo pico de emisión también indicaba un aumento en el desorden de la red (Figura 8.9).

Un modo adicional de extraer información sobre las modificaciones inducidas a la red en la región de la guía de onda, es analizar los cambios producidos en el modo E(TO<sub>6</sub>). Ha sido demostrado por Jayaraman y col. (Jayaraman y col., 1986) que este modo puede ser utilizado como una sonda para estimar la magnitud de posibles cambios de presión en la red, puesto que presenta la mayor sensibilidad a este tipo de perturbaciones. De acuerdo con su trabajo, el desplazamiento de este modo hacia mayores números de onda puede asociarse a un aumento de presión, y, por tanto, a una disminución del volumen de la celda unidad, mientras que desplazamientos hacia números de onda menores serían indicativos de una cierta reducción de la presión, es decir, de un aumento en el volumen de la celda unidad. Como se puede ver, los resultados experimentales de la Figura 8.15 revelan un desplazamiento positivo del modo que, de acuerdo con lo expuesto, podría relacionarse con un aumento de presión en la red.

Sin embargo, considerando los resultados obtenidos a partir de la luminiscencia de los iones Tm<sup>3+</sup>, parece relevante llevar a cabo un estudio en toda la sección de la guía. Algunos de los mapas obtenidos siguiendo un procedimiento similar al de la sección anterior, en un área limitada por  $(-18 \mu\text{m} < x < 18 \mu\text{m})$  y  $(0 < z < -15 \mu\text{m})$ , se han representado en la Figura 8.17. Concretamente, pueden observarse los asociados a los modos E(TO<sub>6</sub>), E(TO<sub>1</sub>) y A<sub>1</sub>(TO<sub>4</sub>).

En la parte izquierda de la figura se muestra la variación de la semianchura de los distintos modos, mientras que en la parte derecha puede observarse su desplazamiento en números de onda. Al igual que en los casos anteriores, la superficie de la muestra en la que se encuentra la máscara de SiO<sub>2</sub> está situada en la parte superior de cada figura, aunque no aparece representada en ninguna de ellas. Una vez más, de acuerdo con la escala de color mostrada a la izquierda de la figura, los tonos más claros están relacionados con aumentos del parámetro representado (semi-anchura o desplazamiento Raman), mientras que los más oscuros implican una disminución del mismo. Debe mencionarse que la escala ha sido normalizada

en cada uno de los mapas, por lo que no es posible compararlos entre sí (al menos en lo que a la magnitud del cambio se refiere).

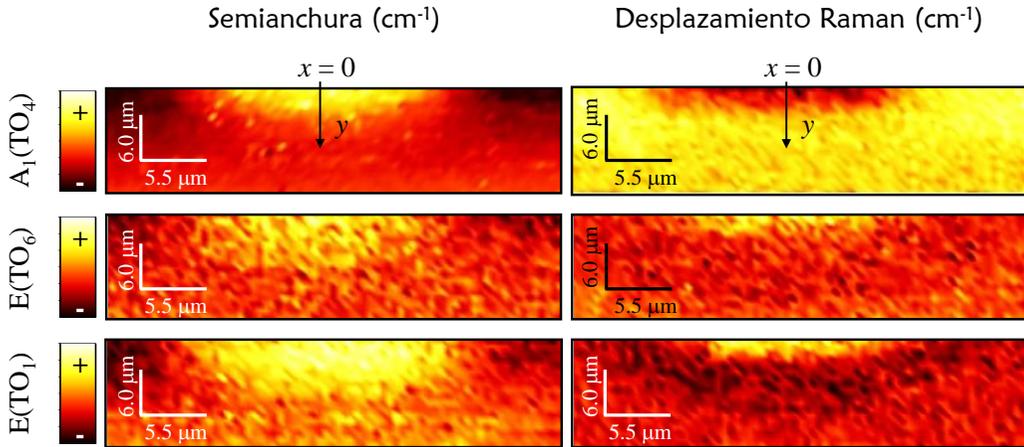


Figura 8.17: Representaciones bidimensionales mostrando las modificaciones locales de la semi-anchura (izquierda) y el desplazamiento (derecha) de tres modos Raman seleccionados.

La mayor parte de los modos presentan un comportamiento similar al que se puede ver para el caso de  $A_1(TO_4)$ , en el cual se distingue una única región de cambio muy próxima a la superficie de la muestra. Sin embargo, en dos de ellos,  $E(TO_6)$  y  $E(TO_1)$ , se pueden distinguir dos regiones con modificaciones bien diferenciadas. Por una parte, puede apreciarse que cerca de la superficie, en la misma región de cambio del modo  $A_1(TO_4)$ , ambos modos se desplazan hacia energías mayores. Esta zona alcanza una profundidad en la muestra de aproximadamente 4 μm, y está rodeada por una segunda región bien diferenciada que rodea la primera, del mismo modo que ocurría en los datos asociados a la luminiscencia del  $Tm^{3+}$ . Esta segunda región se caracteriza por un desplazamiento del modo hacia energías menores, y llega a una profundidad de unos 10 μm en el substrato. Debemos tener en cuenta al observar la Figura 8.17 que de acuerdo con los datos presentados en la Tabla 8.1, en valor absoluto, los cambios inducidos en el modo  $E(TO_6)$  son mayores que los observados en el modo  $E(TO_1)$ . Sin embargo, el comportamiento de este último aparece más claro en los mapas debido a la menor dispersión de los datos medidos.

Como ya se ha dicho, el modo  $E(TO_6)$  puede relacionarse directamente con la presión en el cristal. Por tanto, las estructuras reflejadas en el mapa asociado a este modo pueden traducirse en variaciones locales de esta magnitud en el material. Así,

la región cercana a la superficie en la cual el modo se desplaza a números de onda mayores, debe corresponderse con una zona de presión alta, por lo que puede deducirse que se trata de una contracción local del cristal. En cambio, en el área más profunda que rodea esta primera región, la presión es menor que en el material en volumen, lo cual parece indicar la existencia de una zona de expansión de la red cristalina.

Esta variación espacial resulta especialmente clara si seguimos la evolución del desplazamiento Raman relativo del modo,  $\Delta p$ , a lo largo de la línea  $-\xi O \xi$ , representada sobre el mapa en el interior de la Figura 8.18. Como se puede ver, la línea cruza diagonalmente la muestra desde la esquina inferior izquierda del mapa ( $-\xi$ ) hasta el origen de coordenadas (O), en la superficie de la muestra, y luego vuelve a descender diagonalmente hasta la esquina inferior derecha ( $\xi$ ).

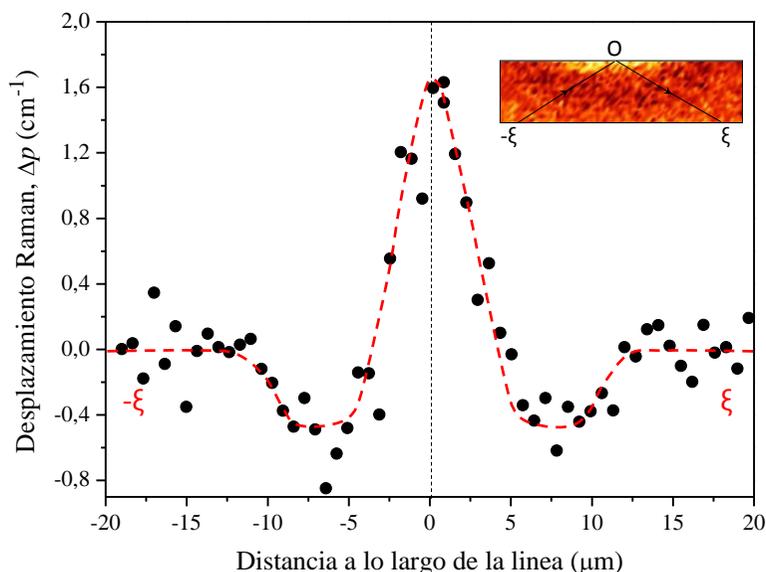


Figura 8.18: Dependencia espacial del desplazamiento Raman ( $\Delta p$ ) del modo  $E(\text{TO})_6$  a lo largo de una línea  $-\xi O \xi$ , representada en el mapa de la esquina superior derecha.

La evolución del desplazamiento relativo del modo  $E(\text{TO})_6$  a lo largo de esta línea (Figura 8.18) dibuja una curva simétrica en la cual los valores de los extremos se corresponden al material en volumen, es decir, al  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$  en ausencia de  $\text{Zn}^{2+}$ . En el centro de la misma aparece un pico ( $\Delta p = 1,6 \text{ cm}^{-1}$ ) en la posición del origen de coordenadas. A ambos lados de este pico central, se observan dos regiones laterales con un valor negativo de  $\Delta p$  ( $\Delta p = -0,45 \text{ cm}^{-1}$ ) relacionadas con

la región semicircular que se atraviesa dos veces a lo largo de la trayectoria elegida,  $-\xi O \xi$ .

Estos resultados son la consecuencia de las dos regiones descritas anteriormente al analizar la luminiscencia del  $Tm^{3+}$ . El hecho de que las dos regiones de cambio se observen en los mapas relativos a los modos más sensibles a cambios de presión no hace sino confirmar las conclusiones anteriores.

Para comprender estos resultados en términos de la incorporación de los iones al material, debe recordarse que, de acuerdo con el modelo más aceptado, los iones  $Zn^{2+}$  suelen ocupar posiciones de  $Li^+$  eliminando simultáneamente antisitios de la red (Abdi y col., 1999; Chernaya y col., 2001; Zhao y col., 2004). Aunque en este caso particular, debe tenerse en cuenta que la situación es ligeramente distinta, pues el material contiene una cierta cantidad de iones  $Tm^{3+}$ , que también presentan una marcada tendencia a ocupar sitios de  $Li^+$  a través de la eliminación de antisitios (Lorenzo y col., 1995; Xue y col., 2006) y, además, el  $Zn^{2+}$  está siendo introducido en el material ya crecido a través de un proceso de difusión.

Aún así, el proceso de incorporación de los iones  $Zn^{2+}$  parece ser energéticamente favorable en sitios de  $Li^+$  y de hecho, como se ha visto, los datos obtenidos indican que esta forma de ocupación está teniendo lugar. Por otra parte, se han encontrado indicios que apuntan a la ocupación de posiciones intersticiales de la red de  $LiNbO_3$ . Como resultado de estos procesos, el área de difusión cercana a la superficie de la muestra, en la cual, de acuerdo con medidas SIMS (Nevado y col., 2001b) y EDAX (Suárez, 2006) se puede encontrar una alta concentración de iones  $Zn^{2+}$ , sufre un proceso de compactación. La compresión de la red en esta zona bien localizada se encontrará entonces rodeada por una segunda región en la cual la concentración de  $Zn^{2+}$  ya será muy baja o despreciable, permitiendo a la red la necesaria relajación que permitirá recuperar después los parámetros habituales del  $LiNbO_3:Tm^{3+}$ .

## 8.5 Conclusiones y líneas de trabajo futuras

En este capítulo se han fabricado guías de onda acanaladas a través de un proceso de difusión de Zn en el material. Estas guías, que han demostrado confinar la luz adecuadamente, se han estudiado a través de experimentos de microscopía confocal para comprender cómo la incorporación de los iones modificadores del índice de refracción pueden generar también cambios en otras propiedades del material. A través de esta técnica se ha observado que:

- El  $\text{Zn}^{2+}$  se incorpora en una región del material contigua a la superficie del mismo y, con los parámetros de fabricación utilizados, alcanza una profundidad en el material de  $\sim 4 \mu\text{m}$ .
- En esta región el índice de refracción aumenta respecto al resto del material debido en gran medida al efecto elasto-óptico, pues los iones incorporados provocan una ligera compactación de la red del  $\text{LiNbO}_3$ .
- Esta compactación está producida por la ocupación de sitios de Li y de sitios intersticiales por parte de los iones  $\text{Zn}^{2+}$ .
- Alrededor de la guía, se crea en el material una segunda zona modificada en la que la red se expande, compensando así la zona de compactación anterior, y a continuación va, progresivamente, recuperando los parámetros de red propios del  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$ .

Una vez determinada la estructura de la guía y sus características, queda como futura línea de investigación abordar el estudio de los procesos de transferencia de energía expuestos en los capítulos anteriores, cuyas probabilidades podrían verse ligeramente afectadas en el interior de la guía. En este sentido se ha observado, por ejemplo, que la intensidad de emisión asociada a la transición  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  del  $\text{Tm}^{3+}$  sufre un ligero descenso, e igualmente disminuye levemente el tiempo de vida de este nivel. Estos dos datos apuntan a un posible aumento de la probabilidad de transferencia. No obstante, determinar en qué medida tiene lugar este aumento y qué característica de la guía los genera es un problema complejo que requerirá, por ejemplo, realizar estudios en función de la concentración de dopantes.

Por otra parte, conocidos ya los mecanismos  $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ , que fueron descritos en los Capítulos 6 y 7, y fabricadas y caracterizadas las guías de onda, estamos ya en disposición de diseñar posibles esquemas para obtener radiación láser en diversas longitudes de onda.

# Capítulo 9.

## Nanopartículas de $\text{LiNbO}_3$

## 9.1 Introducción

Durante las últimas tres décadas se ha dedicado un gran esfuerzo a la búsqueda de métodos para mejorar la toma de imágenes ópticas mediante fluorescencia para aplicaciones biomédicas (Nie y col., 2007; Chatterjee y col., 2008; Park y col., 2009). Si bien los microscopios de fluorescencia son equipos ya estandarizados y de uso habitual en investigación biológica, médica y farmacológica, presentan una serie de problemas o limitaciones que podrían ser resueltos gracias al uso de marcadores fluorescentes basados en procesos de “up-conversion”.

Resulta evidente que para este tipo de aplicaciones es esencial que dichos marcadores posean tamaños reducidos, por lo que el mayor esfuerzo se centra en la fabricación de nanopartículas (es decir, partículas con un tamaño inferior a 100 nm en alguna dirección espacial) de materiales con muy baja o nula toxicidad, que presenten emisiones visibles eficientes y que puedan ser fácilmente incorporadas en sistemas biológicos. En este sentido, se ha demostrado que el reducido tamaño de las nanopartículas, entre 100 y 10000 veces menores que las células, permite que se incorporen fácilmente a su interior (Park y col., 2009). Por otra parte, se ha encontrado que las nanopartículas en el rango entre los 10 nm y 100 nm se acumulan preferentemente en regiones tumorosas, lo cual ha generado interesantes perspectivas para su aplicación (Nie y col., 2007).

Sin duda, los materiales más estudiados y difundidos hoy día para este tipo de aplicaciones son las nanopartículas semiconductoras o puntos cuánticos (Nie y col., 2007; Park y col., 2009). En este caso, la emisión visible se debe a efectos del confinamiento cuántico asociado al pequeño tamaño de las partículas. Siendo así, presentan la ventaja de que la longitud de onda de emisión puede ser seleccionada con gran precisión dentro del espectro visible a través de la correcta elección del diámetro de las partículas en rangos entre los 2 nm y los 15 nm, dependiendo del material utilizado (Klarreich, 2001). Sin embargo, presentan ciertas desventajas en lo que respecta al modo de excitación, que en general debe realizarse a longitudes de onda más cortas que la de emisión; a la toxicidad de los elementos utilizados en su fabricación, habitualmente CdSe; o al tiempo de vida útil de las partículas (Derfus y col., 2004; Li y col., 2010).

Por otra parte, también se ha dedicado un gran esfuerzo al desarrollo de nanopartículas metálicas, pues su fabricación es relativamente sencilla y destacan

por la posibilidad de utilizar las propiedades de los plasmones superficiales para sintonizar el color de la emisión y, en ciertas aplicaciones, para aumentar la eficiencia de la respuesta óptica, tal y como se hace en las técnicas SERS o SEIRA (Moskovits, 1985). No obstante, desde el punto de vista de las aplicaciones biológicas quizá no son las más adecuadas, pues existen ciertas dudas relativas a la toxicidad de este tipo de materiales que están siendo actualmente examinadas (Murphy y col., 2008; Chen y col., 2009).

Recientemente, se ha añadido a la lista de posibilidades un nuevo tipo de materiales: nanopartículas dieléctricas dopadas con iones lantánidos. El interés en estas partículas se centra en explotar los mecanismos de “up-conversion” infrarrojo-visible que presentan, potencialmente útiles en este tipo de aplicaciones. Estos materiales aportan una serie de ventajas respecto a los utilizados actualmente (Gu, 2000; Wang y col., 2006):

- Mejor contraste espectral debido a la pequeña dispersión que sufre la radiación infrarroja en los tejidos biológicos.
- Mejor resolución espacial asociada a la utilización de mecanismos de excitación multifotónicos.
- Eliminación de la autofluorescencia producida por ciertos componentes de las membranas celulares bajo excitación a longitudes de onda menores.
- Posibilidad de excitación en una de las ventanas ópticas de los tejidos vivos, lo cual disminuye la energía transmitida en forma de calor a los organismos estudiados (Figura 9.1).

Simultáneamente, estos materiales pueden ser utilizados como sensores ópticos para la determinación de distintas magnitudes, como puede ser la temperatura del medio en que se encuentran, lo cual aporta un interés extra a su estudio y desarrollo (Rai, 2007). Por otra parte, en función de la matriz escogida, pueden encontrarse también mecanismos de generación de segundo armónico y conversión de frecuencias en nanopartículas, lo cual puede considerarse una ventaja adicional (Venkataraman y col., 2005; Schwesyg y col., 2007).

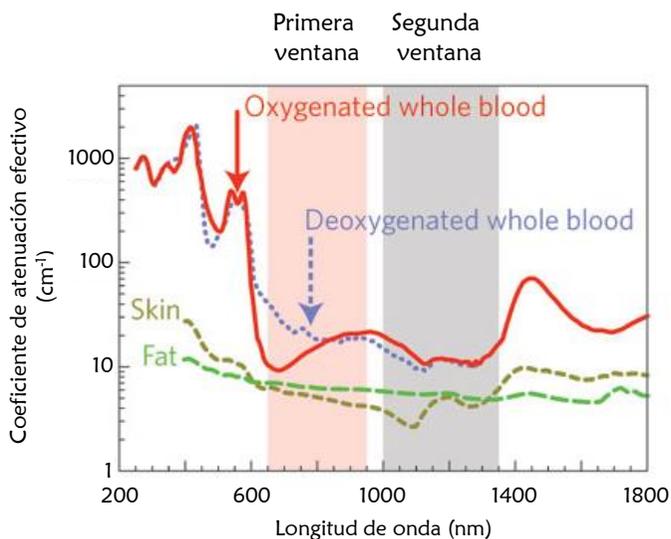


Figura 9.1: Espectros de absorción de la luz de distintos componentes de los tejidos vivos: sangre con y sin oxígeno (líneas roja continua y morada discontinua, respectivamente), piel (línea verde caqui discontinua) y grasa (línea verde continua) (Smith y col., 2009).

Sin embargo, la fabricación de nanopartículas dieléctricas con emisiones de “up-conversion” eficientes presenta una serie de problemas que deben ser resueltos, especialmente en la medida en que estos afectan a la eficiencia de las emisiones (Wang y col., 2006). Existen distintas formas de obtener cristales dieléctricos de tamaños nanométricos en función del material de interés y de las características buscadas en el resultado. Todos estos métodos pueden ser clasificados en dos grandes grupos en función de la estrategia seguida durante la fabricación. Por una parte, existe la posibilidad de, partiendo de partículas de gran tamaño, utilizar métodos físicos para reducirlas progresivamente hasta obtener el tamaño de partícula deseado. Por otra, mediante métodos químicos, es posible sintetizar nanopartículas a partir de una serie de reactivos iniciales (Rogach y col., 2002; Park y col., 2007).

Los métodos de fabricación englobados en el primer grupo, conocidos como procedimientos “top-down”, se caracterizan por dar lugar a grandes cantidades de material, aunque en general las partículas así obtenidas no presentan un alto grado de homogeneidad ni en su forma, ni en su tamaño (Schmid, 2004; Park y col., 2007). Puesto que las propiedades de las nanopartículas pueden depender de ambas características, es importante tener en cuenta que estas deben presentar una distribución de tamaños lo menor posible (se consideran adecuadas desviaciones

típicas no mayores del 5%). Por este motivo, cuando se aplican estos métodos de fabricación, suelen llevarse a cabo procesos posteriores, como decantaciones o tamizados, dirigidos a obtener una adecuada selección de tamaños (Park y col., 2007).

Por otra parte, haciendo uso de algunas de las distintas técnicas químicas de fabricación, englobadas en la estrategia conocida como “bottom-up”, suelen sintetizarse partículas de tamaños y formas muy uniformes, pudiéndose además ejercer un cierto control sobre ellos. Sin embargo, este es un proceso en general más caro y que da lugar a nanopartículas en cantidades más reducidas (habitualmente por debajo del gramo). Además, la pureza del material sintetizado de este modo suele ser menor, pues es habitual encontrar en su interior restos de reactivos u otros productos químicos generados durante el proceso (Rogach y col., 2002; Park y col., 2007).

En este trabajo de tesis se van a utilizar partículas fabricadas en dos matrices distintas y utilizando dos métodos de preparación diferentes. Por un lado, se estudiarán nanopartículas de  $\text{LiNbO}_3$  fabricadas a través de un proceso “top-down”. Este material, como ya se comentó en el Capítulo 3, presenta múltiples ventajas como matriz para los iones lantánidos, ofreciendo un gran número de posibilidades asociadas a sus propiedades no-lineales (Venkataraman y col., 2005; Schwesyg y col., 2007). Por otro lado, se realizará un estudio sobre nanocristales de  $\text{YF}_3$  dopado con tierras raras y sintetizado a través de un procedimiento “bottom-up”. Debido a las propiedades cristalinas típicas de los fluoruros (baja energía de los fonones), este material se encuentra entre los que presentan una mayor eficiencia de emisión a través de procesos de “up-conversion”.

En los siguientes capítulos el primer objetivo será establecer el procedimiento de fabricación óptimo para cada tipo de nanopartículas, de modo que la eficiencia de “up-conversion” sea lo más alta posible. Para ello, aunque el interés principal de este trabajo de tesis se centra en los procesos de “up-conversion” que dan lugar a la generación de emisiones azules y ultravioletas, se ha preferido comenzar el estudio utilizando materiales dopados con iones  $\text{Er}^{3+}$  y añadiendo iones  $\text{Yb}^{3+}$  como sensibilizadores, en lugar de con el dopaje simple con iones  $\text{Tm}^{3+}$ .

Como punto de partida, este co-dopaje presenta ciertas ventajas fundamentales frente a los iones  $\text{Tm}^{3+}$ :

- El ión Yb<sup>3+</sup> se caracteriza por una alta sección eficaz de absorción en el infrarrojo asociada a su único nivel excitado, por lo que es un excelente sensibilizador del material.
- Los procesos involucrados en la transferencia de energía Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> son resonantes. En consecuencia, bajo excitación al ión Yb<sup>3+</sup> suele obtenerse una intensa emisión verde procedente de los iones Er<sup>3+</sup>.
- Esta emisión verde del Er<sup>3+</sup> es fácilmente detectable tanto por el equipo experimental como por el ojo humano. En cambio, la sensibilidad a la luz azul y, especialmente, a la ultravioleta, es considerablemente menor.
- El proceso de transferencia de energía Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> y de generación de emisión visible se produce en tan solo dos pasos, por lo que resulta más fácil de caracterizar que cualquiera de los mecanismos de “up-conversion” asociados a los iones Tm<sup>3+</sup>.

Además, la pareja Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> ha sido bien estudiada con anterioridad en diversas matrices, incluidos el LiNbO<sub>3</sub> y el YF<sub>3</sub> (Geusic y col., 1971; Mita y col., 1973; Cantelar, 1999), por lo que están disponibles todos los valores espectroscópicos referidos al material en volumen que puedan necesitarse y no es preciso realizar un estudio previo como el realizado hasta aquí en LiNbO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup>.

Una vez establecido el proceso de fabricación, será preciso abordar las propiedades luminiscentes de cada sistema teniendo en cuenta que la reducción de la relación superficie/volumen que tiene lugar al elaborar el material en forma de nanopartículas, puede dar lugar a importantes cambios en comparación con el material preparado en tamaños volumétricos.

La exposición de los resultados se va a llevar a cabo en dos capítulos, uno dedicado a cada material (LiNbO<sub>3</sub> y YF<sub>3</sub>), con el objetivo de que la información quede lo más ordenada y clara posible.

~~~~~

During the last three decades, an important effort has been devoted to the seeking of methods to improve the fluorescence based optical imaging methods for biomedical applications (Nie y col., 2007; Chatterjee y col., 2008; Park y col., 2009). Although the fluorescence microscopes are standardized equipment in biological, medical and pharmacological investigation, they display a series of

problems or limitations that could be solved thanks to the use of fluorescent markers based on up-conversion processes.

It is evident that for this type of applications these markers must have reduced sizes, and therefore, a great effort is centered in the fabrication of nanoparticles (i.e. particles with one dimension below 100 nm) constituted by materials with very low or null toxicity, with efficient visible emissions and that can be easily incorporated in biological systems. In this sense, it has been demonstrated that the reduced size of nanoparticles, between 100 and 10000 times smaller than cells, allows an easy incorporation inside the cells (Park y col., 2009). On the other hand, it has been found that nanoparticles with sizes between 10 nm and 100 nm are accumulated to a higher degree in tumoral regions, which has generated interesting perspectives for their application (Nie y col., 2007).

Without any doubt, nowadays the more extended and studied materials for this type of applications are semiconductor nanoparticles or quantum dots (Nie y col., 2007; Park y col., 2009). In this case, the visible emissions are due to quantum confinement associated to the small size of the particles. Thus, they display the advantage that the emission wavelength can be selected with high accuracy within the visible spectrum through the correct election of the particles diameter in ranges between 2 nm and 15 nm, depending on the used material (Klarreich, 2001). Nevertheless, they display certain disadvantages related to the excitation process, since in general they must be excited with wavelengths shorter than the emission wavelength; related to the toxicity of the elements used in its fabrication, usually CdSe; or related to the utility lifetime of the particles (Derfus y col., 2004; Li y col., 2010).

On the other hand, a great effort has been also dedicated to the development of metallic nanoparticles, because its fabrication is relatively simple and, additionally, they stand out by the possibility of using the properties of surface plasmons to tune the color of the emission and, in certain applications, to increase the efficiency of the optical response, as in techniques such as SERS or SEIRA (Moskovits, 1985). However, from the point of view of the biological applications perhaps they are not the most adapted, since certain doubts regarding the toxicity of this type of materials currently exists (Murphy y col., 2008; Chen y col., 2009).

Recently, a new type of materials has been added to the list of possibilities: dielectric nanoparticles doped with lanthanides metals ions. The interest in these

particles comes from the possibility of exploiting the infrared-to-visible up-conversion mechanisms that they present, which are potentially useful in this type of applications. At the moment, these materials present a series of advantages with respect to the other materials used (Gu, 2000; Wang y col., 2006):

- Better spectral contrast due to the small dispersion that suffers the infrared radiation in biological weaves.
- Better spatial resolution associated to the use of multiphotonic excitation mechanisms.
- Elimination of the autofluorescence produced by certain components of cellular membranes under excitation with smaller wavelengths.
- Possibility of excitation in one of the optical windows in biological tissues, which diminishes the energy transmitted as heat to the studied organisms (Figura 9.1).

Simultaneously, these materials can be used as optical probes for the determination of different magnitudes, such as the temperature of the medium, which contributes to an extra interest to their study and development (Rai, 2007). On the other hand, depending on the selected matrix, mechanisms of second harmonic generation and frequency conversion are also possible in the nanoparticles, which represent an additional advantage (Venkataraman y col., 2005; Schwesyg y col., 2007).

Nevertheless, the fabrication of dielectric nanoparticles with efficient up-conversion emissions presents a series of problems that must be solved, as they affect the efficiency of the emissions (Wang y col., 2006). There are different ways to obtain dielectric crystals of nanometric sizes depending on the material of interest and on the seeked characteristics. All these methods can be classified in two great groups based on the strategy followed during the fabrication. On the one hand, it is possible to start with particles of great size and, by physical methods, progressively reduce it until obtaining the desired particle size. The other possibility uses chemical methods to synthesize nanoparticles from several initial reagents (Rogach y col., 2002; Park y col., 2007).

The fabrication methods included in the first group, known as “top-down” procedures, give rise to great amounts of material, although in general the obtained particles don’t present a high degree of homogeneity neither in their form, nor in their size (Schmid, 2004; Park y col., 2007). Since the properties of the

nanoparticles could depend on both characteristics, it is important that they present a size distribution as narrow as possible (standard deviations below 5% are considered suitable). For this reason, when these methods of fabrication are applied, posterior processes like decantation or sifting are usually carried out to obtain a suitable selection of sizes (Park y col., 2007).

On the other hand, making use of some of the different chemical techniques of fabrication, known as “bottom-up” strategies, particles of very uniform sizes and forms are usually synthesized, even having a certain control on these properties. Nevertheless, this process is in general more expensive and it gives reduced amounts of nanoparticles (habitually below the gram). In addition, the purity of the synthesized material is usually smaller, since it is usual that some amount of reagents or other chemical agents remains into the nanoparticles (Rogach y col., 2002; Park y col., 2007).

In this thesis work, particles of two different matrices and fabricated by two different methods of preparation will be used. On the one hand, nanoparticles of  $\text{LiNbO}_3$  made through a “top-down” process will be studied. This material, as it has been already commented in Chapter 3, presents several advantages as host for lanthanide metals ions, offering a great number of possibilities associated to its non-linear properties (Venkataraman y col., 2005; Schwesyg y col., 2007). On the other hand, nanocrystals of rare-earth doped  $\text{YF}_3$  synthesized by a “bottom-up” procedure will be studied. Due to the typical crystalline properties of fluorides (low energy phonons), this material presents a great efficiency of emission through up-conversion processes.

In the following chapters, the first aim will be to establish the optimal procedure of fabrication for each type of nanoparticles, so that the up-conversion efficiency is the highest possible. To do it, although the main interest of this thesis work is centered in the up-conversion processes that give rise to the generation of blue and ultraviolet emissions, the study will begin using  $\text{Er}^{3+}$  doped materials with  $\text{Yb}^{3+}$  ions as sensitizers, instead of using the customary  $\text{Tm}^{3+}$  doping.

As starting point, this co-doping presents certain fundamental advantages when compared to the  $\text{Tm}^{3+}$  ions doping:

- The Yb<sup>3+</sup> ion is characterized by a high effective infrared absorption cross section associated to its unique excited level, and hence, it is an excellent sensitizer of the material.
- The processes involved in the energy transfer Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> are resonant. Consequently, under excitation to the Yb<sup>3+</sup> ions an intense green emission coming from Er<sup>3+</sup> ions is usually obtained.
- This green emission of the Er<sup>3+</sup> ions is easily detectable by the experimental equipment and by the human eye. On the contrary, sensitivity to the blue light and, specially, to the ultraviolet one, is considerably smaller.
- The process of energy transfer Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> and the resulting generation of visible light take place in only two steps, a reason that makes it is easier to characterize than any of the up-conversion mechanisms associated to Tm<sup>3+</sup> ions.

In addition, the Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> pair has already been well studied in different hosts, including LiNbO<sub>3</sub> and YF<sub>3</sub> (Geusic y col., 1971; Mita y col., 1973; Cantelar, 1999), and therefore, all the needed spectroscopic values referred to the bulk material are available, and it is not necessary to make a previous study like the one presented for LiNbO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup>.

Once the fabrication processes have been established, it will be possible to approach the luminescent properties of each system, taking into account that the decrease of the surface/volume rate that occurs when the material size is reduced, can give rise to important changes in comparison with the material prepared in volumetric sizes.

The results will be presented in two chapters, one for each host (LiNbO<sub>3</sub> and YF<sub>3</sub>), with the aim of presenting the information as clear as possible.

## 9.2 Obtención de nanocristales de LiNbO<sub>3</sub>.

Para que la fabricación de nanocristales de LiNbO<sub>3</sub> dopado con iones lantánidos de como resultado un material con buena calidad cristalina y una homogénea distribución de dopantes, se ha optado por utilizar una técnica “top-down”.

Las nanopartículas de LiNbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> se han preparado a partir de un cristal de LiNbO<sub>3</sub> congruente con un 0,14 mol% de Er<sup>3+</sup> y un 0,7 mol% de Yb<sup>3+</sup> en el fundido. El cristal ha sido crecido en el laboratorio de Crecimiento de Cristales asociado al grupo de Guías Ópticas Activas por el Dr. Juan Antonio Sanz mediante la técnica Czochralski. Teniendo en cuenta el coeficiente de segregación de estos iones en esta matriz (Cantelar y col., 1999) es posible estimar la concentración de dopantes en el cristal.

Por otra parte, puede encontrarse en la literatura la absorción del ión Yb<sup>3+</sup> calibrada en función de la concentración de dopantes (Cantelar, 1999), por lo que a partir del espectro de absorción en este rango de longitudes de onda puede también obtenerse un segundo valor de la concentración de iones dopantes en el material. De acuerdo con estos cálculos se ha determinado un valor para la concentración de iones erbio en el cristal de [Er<sup>3+</sup>] = 0,2 mol% y de iterbio de [Yb<sup>3+</sup>] = 0,7 mol%.

Una vez obtenidos los materiales de partida es necesario reducir el tamaño de los cristales hasta que estos presenten un diámetro nanométrico. Para ello se han llevado a cabo diversos procesos de molienda haciendo uso de distintos equipos, cada uno de ellos adecuado para reducir el material hasta alcanzar un tamaño diferente. Todo este proceso compuesto, así como la posterior caracterización de las muestras, ha sido realizado en los laboratorios del Instituto de Cerámica y Vidrio del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Los pasos seguidos en este procedimiento, del cual se muestra un esquema gráfico en la Figura 9.2, son los siguientes:

- Una cierta cantidad del monocristal inicial (en nuestro caso unos 20 mg) se introduce en un mortero de tungsteno en el cual el material se rompe en un gran número de pequeños cristales de tamaños sub-milimétricos. A continuación, para homogeneizar los tamaños de los cristales obtenidos, se utiliza un mortero de ágata.

- Los fragmentos obtenidos se llevan a un molino planetario (Retsch) en el cual los cristales se someten a un proceso de dos horas de molienda con bolas de zirconio de 0,5 - 2,0 cm de diámetro, y utilizando agua como medio de molienda. En este molino las bolas de zirconio, sometidas a dos movimientos de rotación opuestos, rompen el material por impacto contra las paredes del recipiente, también de zirconio (Figura 9.2). Al finalizar el proceso, se obtiene un polvo cristalino compuesto por cristales micrométricos (de entre 5 y 10  $\mu\text{m}$ ).
- Posteriormente, el polvo cristalino se introduce en un molino de atrición (fabricación propia) provisto de un compartimento recubierto de teflón. El material se mantiene en este equipo durante 12 horas acompañado de pequeñas bolas de zirconio, esta vez de 1 mm de diámetro. En este caso el material se fragmenta debido a impactos entre las bolas, lo cual permite obtener tamaños de cristales de unos 200 nm de diámetro. A lo largo del proceso, se ha utilizado agua como medio para la molienda, aunque durante las últimas cuatro horas se añadió también una cierta cantidad de dispersante (PEI) de cuyas características se hablará más adelante.
- El polvo obtenido se deja secar y se separa de las bolas de zirconio y de los cristales de mayor tamaño que puedan quedar utilizando un tamiz con malla de 63  $\mu\text{m}$ .

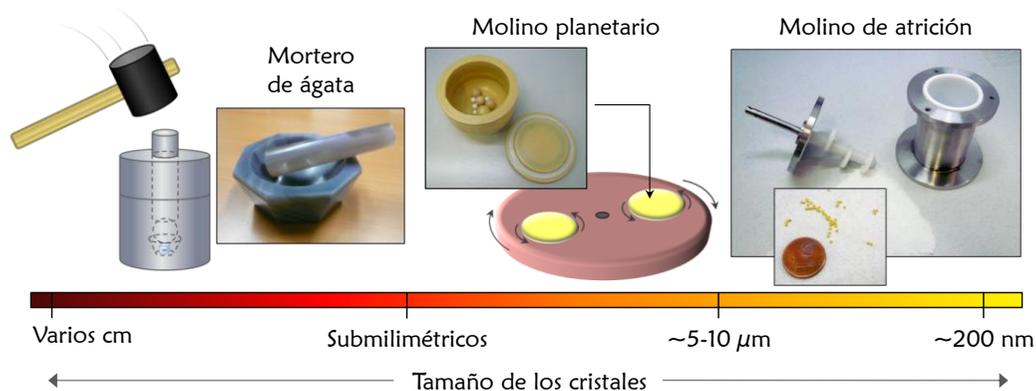


Figura 9.2: Representación esquemática del proceso completo de molienda.

El proceso en el molino de atrición se ha realizado en varias etapas de dos horas cada una. Tras cada una de estas etapas, con el fin de analizar la eficiencia de la molienda, se han hecho medidas para determinar el tamaño de las partículas.

Para ello, se crea una suspensión acuosa con el polvo cristalino y se introduce en un baño de ultrasonidos de alta potencia (Ultrasonication probe UP 400S) a fin de dispersar bien las partículas.

Es entonces cuando se puede determinar la distribución de tamaños en la suspensión a través de la técnica de esparcimiento dinámico de luz (Dynamic Light Scattering, DLS), para lo cual se ha utilizado un equipo Mastersizer de Malvern. Esta técnica se basa en el hecho de que la luz visible, por ser su longitud de onda del orden del tamaño de las partículas, será dispersada por estas. Si la iluminación es lo suficientemente estable, monocromática y coherente, como la de un láser, la luz esparcida por las partículas en el líquido, que seguirán un movimiento browniano, generará un patrón de intensidad con fluctuaciones (de tipo “speckle”) que puede ser analizado. A partir de las características de estas fluctuaciones es posible deducir el coeficiente de difusión de las partículas en el medio y con él, calcular su radio mediante la relación de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

Ecuación 9.1: Relación de Stokes-Einstein.

donde  $D$  es el coeficiente de difusión,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura,  $\eta$  la viscosidad del disolvente y  $r$  el radio de la partícula (Berne y col., 1976; Eshuis y col., 1985).

Debe tenerse en cuenta que utilizando esta relación estamos suponiendo, por una parte, que las partículas son esferas perfectas y, por otra, que las interacciones entre ellas son despreciables. En consecuencia, cuanto más irregulares sean las partículas, o más alejada esté su forma de la de una esfera, menos precisos serán los resultados. Además, a la hora de tomar medidas, será importante tener suspensiones lo más diluidas posible a fin de minimizar las interacciones entre partículas.

En la Figura 9.3 se muestra la evolución del tamaño de las partículas a lo largo de las distintas etapas de molienda. Como se puede ver, en la primera medida, tras dos horas en el molino de atrición, la curva obtenida no representa una distribución de tamaños simétrica alrededor de un máximo único, como sería deseable, sino que demuestra la existencia de partículas con dimensiones muy diferentes y/o aglomerados. De acuerdo con esta curva, el mayor volumen de material en suspensión está formado por partículas con tamaños en torno a las 10  $\mu\text{m}$  de

diámetro, mientras que un conjunto menos voluminoso de cristales presenta diámetros situados en torno a 1,5  $\mu\text{m}$ .

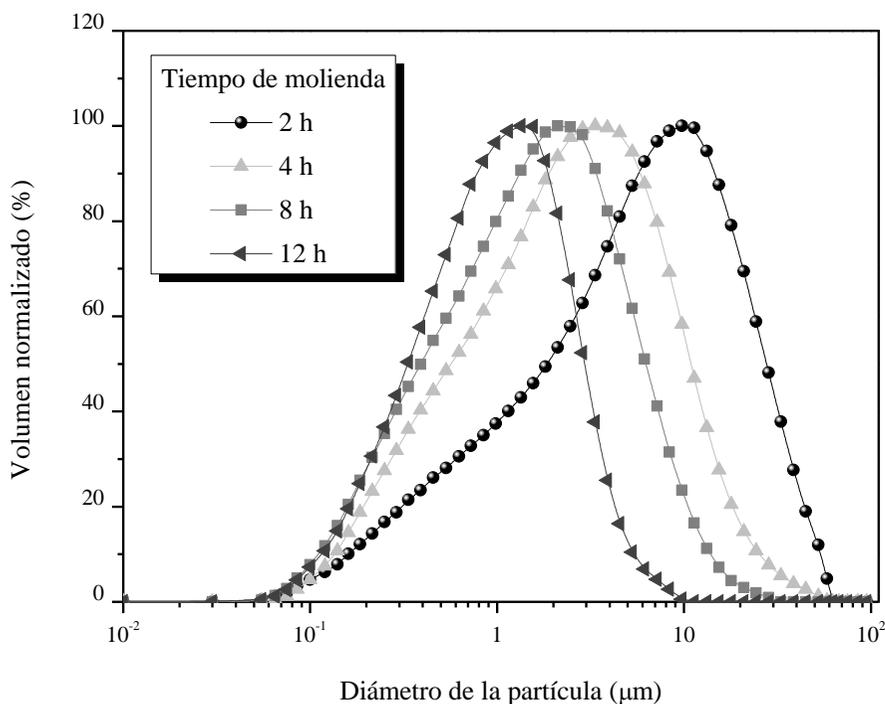


Figura 9.3: Evolución de la distribución de tamaños de las partículas en función del tiempo de molienda transcurrido en el molino de atrición.

En cambio, en las medidas tomadas en las etapas siguientes se observa que los cristales más grandes desaparecen paulatinamente según se va aumentando el tiempo que la muestra permanece en el molino de atrición. De este modo, tras doce horas de molienda, al fin se obtiene una distribución de tamaños razonablemente simétrica con un máximo único por debajo de 1  $\mu\text{m}$  de diámetro.

Además de las medidas realizadas mediante esta técnica, se han obtenido en cada etapa diversas micrografías utilizando para ello un microscopio electrónico de barrido FE-SEM (Field-emission Scanning Electron Microscopy) modelo Hitachi S4700 equipado con una sonda de espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDX).

Estas micrografías muestran la morfología de las partículas obtenidas en cada etapa, así como el grado de agregación de las mismas. En la Figura 9.4 se muestran imágenes obtenidas para los distintos tiempos de molienda. En ellas se observa, por

una parte, que al aumentar el tiempo de molienda de 2 a 8 horas las grandes partículas de la primera micrografía van poco a poco desapareciendo, dando lugar a cristales de menor tamaño. Sin embargo, la reducción en el tamaño de los cristales parece llevar asociada una mayor tendencia a formar agregados tanto entre las partículas más pequeñas como con los cristales más grandes. Este es un efecto que suele observarse debido a que al disminuir el tamaño de los cristales tiene lugar un aumento en el radio de acción de las fuerzas atractivas de van der Waals (Schmid, 2004).

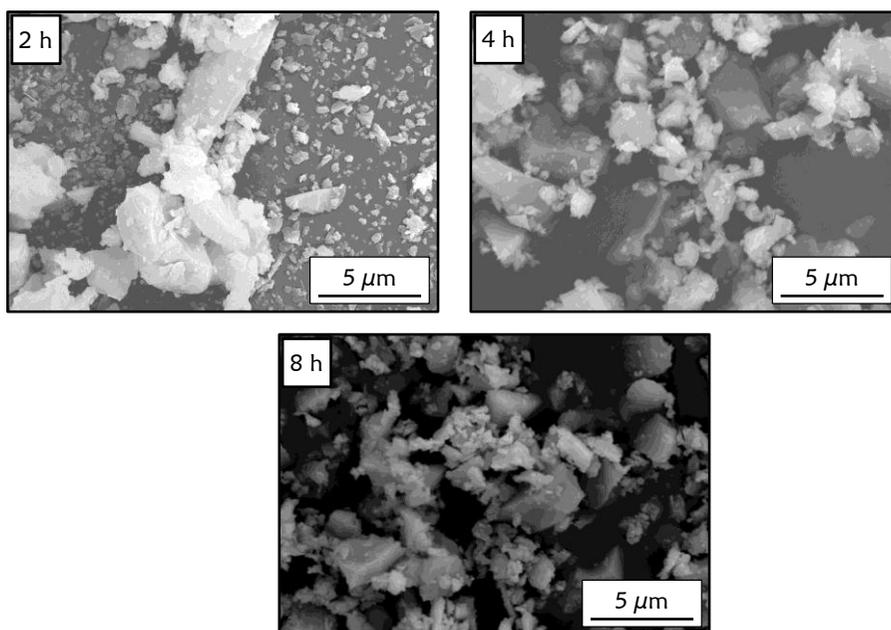


Figura 9.4: Micrografías de SEM de las partículas de  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  a distintos tiempos de molienda.

Por otra parte, los resultados de EDX muestran que no hay restos de contaminantes asociados al proceso de molienda en las partículas, al menos en cantidades superiores a las 1000 partes por millón.

Teniendo en cuenta que las micrografías demuestran la tendencia de las partículas a agregarse formando conjuntos de tamaños micrométricos, a partir de las ocho horas de molienda se añadió una cierta cantidad de dispersante a la solución. Concretamente, se ha utilizado polietilenimina (PEI), cuya estructura molecular aparece representada en la Figura 9.5 (de acuerdo con la información aportada por la casa comercial, Aldrich). En nuestro caso esta estructura se repite

unas 10.000 veces ( $n \sim 10.000$ ), lo cual da una cadena de una longitud de 5 a 10 nm con un peso molecular de 2.000 g/mol.

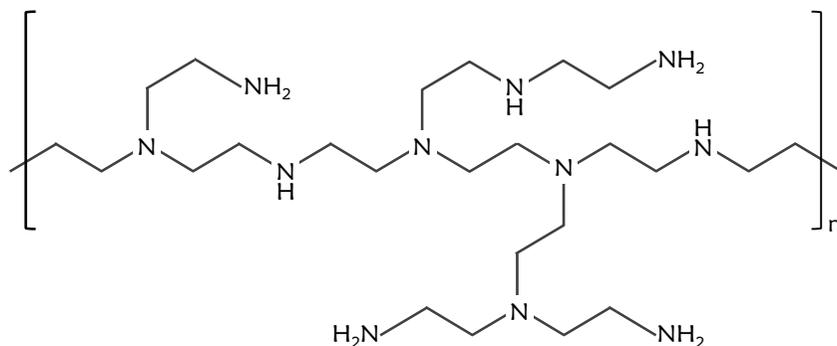


Figura 9.5: Estructura de la molécula de polietilenimina ( $n \sim 10.000$ ).

Las moléculas de PEI presentan buenas propiedades como dispersante electroestérico (Verde y col., 2010; Yu y col., 2010). Por una parte, se ancla a la superficie del LiNbO<sub>3</sub> electrostáticamente dejando libre un extremo cargado. Por otra, el tamaño relativamente grande de la cadena impide el acercamiento de las partículas a distancias tales que puedan tener efecto las fuerzas de van der Waals. De este modo, se reduce la probabilidad de que se creen aglomerados de partículas y, en consecuencia, se aumenta la estabilidad de la suspensión.

De acuerdo con resultados previos encontrados en la literatura, la concentración óptima de PEI se encuentra en torno al 1% respecto al peso de cristales presentes en la suspensión (Verde y col., 2010).

Se ha comprobado que al final del proceso total de 12 horas de molienda, todavía quedan algunas partículas de varias micras de diámetro junto con las más pequeñas, que ya pueden ser consideradas nanométricas. Estos cristales de mayor tamaño deben ser eliminados para lograr obtener una distribución de nanopartículas estrecha, lo cual, como ya se mencionó anteriormente, es un requisito indispensable para estudiar las propiedades del material a esta escala.

Es posible separar las partículas en función de su tamaño a través de un proceso de decantación, para lo cual se ha creado una suspensión acuosa (1 g/l) con las partículas obtenidas después de las moliendas y se ha permitido que se cree un poso. En una suspensión en reposo, a medida que avanza el tiempo las partículas se depositan poco a poco en el fondo del recipiente, siendo las primeras en hacerlo las

más pesadas o, lo que es lo mismo, las de mayor tamaño. En consecuencia, tras un cierto tiempo la suspensión estará formada tan sólo por partículas de tamaños finos y la mayor parte de partículas de mayor tamaño formarán parte del sedimento. En esta situación, la decantación de la suspensión permite separar unas partículas de otras.

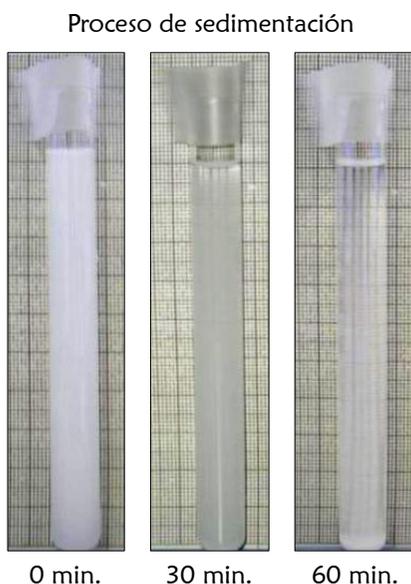


Figura 9.6: Fotografías de la suspensión a distintos tiempos de reposo.

Al llevar a la práctica este proceso de decantación debe tenerse en cuenta que la suspensión debe dejarse reposar durante un tiempo lo suficientemente largo como para que las partículas grandes se hayan depositado en el fondo de la cubeta, pero a la vez lo suficientemente corto como para que aún permanezca una concentración adecuada de partículas más pequeñas en suspensión. En nuestro caso, la velocidad del proceso se puede apreciar en las fotografías de la Figura 9.6. De acuerdo con ellas, se ha seleccionado un tiempo de sedimentación de una hora.

Se ha calculado dejando secar una cierta cantidad de suspensión y pesándola, que tras la decantación la concentración de partículas de  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  en la suspensión es de 0,6 g/l. Una muestra de esta suspensión ha sido analizada a través de microscopía SEM para estimar el tamaño final de las partículas. Dos de las micrografías obtenidas se muestran en la Figura 9.7. En ellas se puede apreciar la presencia mayoritaria de partículas de formas irregulares con tamaños comprendidos entre los 100 nm y los 200 nm de diámetro. Se observa además que

la existencia de agregados se reduce a la presencia de algunos pequeños conjuntos de partículas de tamaños finos, uno de los cuales se muestra en la micrografía de la derecha en la Figura 9.7, estando la mayoría de las partículas bien dispersadas.

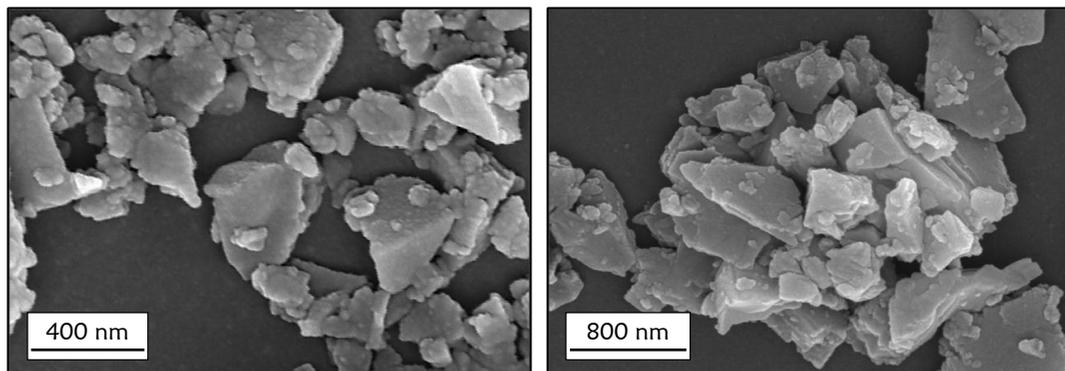


Figura 9.7: Micrografías de SEM de las partículas de LiNbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> (PEI) obtenidas tras las 12 horas en el molino de atrición y habiendo seleccionado tamaños a través de un proceso de sedimentación y decantación.

La distribución de tamaños obtenida en este caso ha sido medida también mediante esparcimiento dinámico de luz (DLS), pero esta vez con un equipo específicamente adaptado para tamaños nanométricos (Zetasizer Nano ZS de Malvern). La curva obtenida de tamaños hidrodinámicos, que puede verse en la Figura 9.8, confirma lo observado en las micrografías de SEM. Queda patente en esta figura que esta vez la distribución de tamaños es altamente simétrica. Por tanto, puede deducirse que la presencia del dispersante (PEI) está evitando la formación de aglomerados, ya que de no ser así aparecería un ensanchamiento de la curva hacia la región de tamaños mayores.

La Figura 9.8 también indica que el mayor volumen de partículas está formado por cristales de unos 230 nm de diámetro. Dividiendo estos valores de volumen entre el radio al cubo, se puede calcular el porcentaje de partículas presentes con cada diámetro en función de la cantidad en que aparecen. Estos valores aparecen representados en la Figura 9.8 mediante una curva roja según la cual, la mayor parte de las partículas obtenidas tienen unos 180 nm de diámetro.

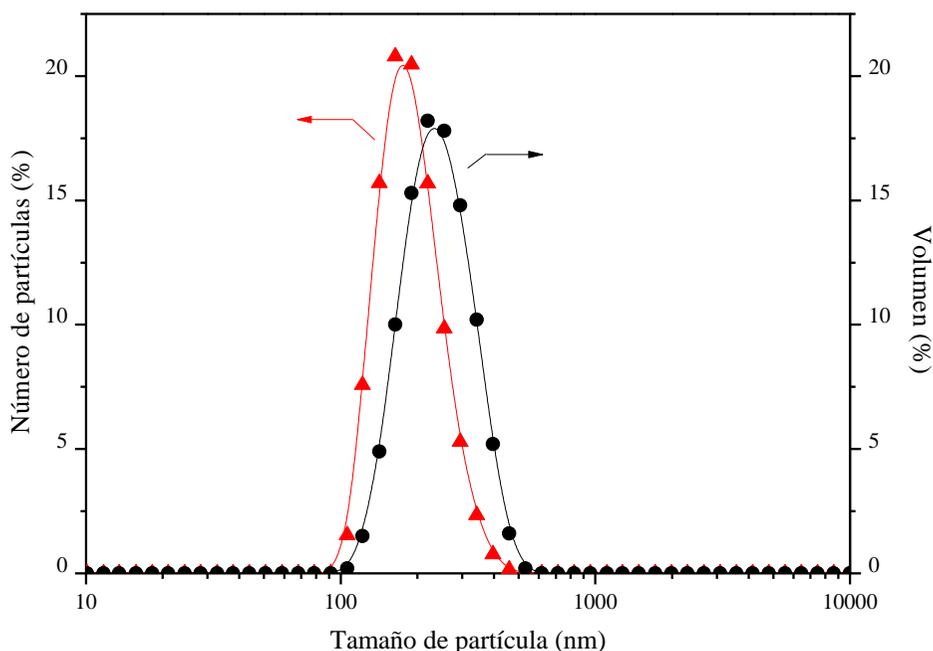


Figura 9.8: Distribución de tamaños de partícula tras la decantación en función del volumen de material (eje derecho) y del número de partículas (eje izquierdo).

El equipo de DLS utilizado en este último caso permite también determinar el valor del potencial  $\zeta$  alrededor de las partículas. El potencial  $\zeta$  es una medida de la diferencia de potencial existente entre el disolvente puro y una fina capa del mismo adherida electrostáticamente a la partícula como consecuencia de la carga superficial que esta tiene y de la presencia de partículas cargadas en el disolvente. Esta capa y, en consecuencia, el valor del potencial  $\zeta$ , depende entre otras cosas de la naturaleza de la superficie y del disolvente y, en concreto, de su pH, puesto que este es una medida del balance de cargas  $H^+$  y  $OH^-$  del disolvente (Delgado y col., 2005).

En nuestro caso, el potencial  $\zeta$  es relevante ya que aporta una medida de la estabilidad de la suspensión y el grado de repulsión entre partículas adyacentes. En concreto, la dependencia de esta magnitud con el pH de la disolución determinará en qué medios será posible trabajar con este material en suspensión y en cuáles no.

Con el fin de analizar el comportamiento de las partículas en medios con distinto grado de acidez, se ha modificado el pH de una suspensión en cloruro potásico  $10^{-3}$  M añadiéndole pequeñas cantidades de ácido clorhídrico (HCl) o

hidróxido de potasio (KOH) en una concentración 0,1 M. El pH de cada muestra ha sido comprobado utilizando un electrodo de vidrio estándar, y se han realizado tres medidas del potencial  $\zeta$  en cada una de ellas para disminuir el posible error experimental.

Para realizar cada medida del potencial se aplica un campo eléctrico a la suspensión de modo que se imprime una cierta velocidad a las partículas cargadas. Del mismo modo que en las medidas de DLS, la luz de un láser esparcida al atravesar el medio aportará información sobre la velocidad de las partículas y, en consecuencia, sobre el valor del potencial  $\zeta$ .

En la Figura 9.9 se muestran los valores medidos en dos suspensiones de LiNbO<sub>3</sub>: una sin PEI y otra con él. Como se puede observar, en ausencia de dispersante, el punto isoeléctrico (potencial  $\zeta = 0$  mV) en el cual tiene lugar la mayor inestabilidad se encuentra en torno al pH 3,4 con lo cual para medios en ese entorno será difícil tener suspensiones estables. En cualquier caso, de acuerdo con los valores obtenidos de potencial  $\zeta$  para el resto de valores del pH ( $30 \text{ mV} > \text{potencial } \zeta > -30 \text{ mV}$ ), la estabilidad de la suspensión es, en general, bastante pobre. En cambio, al añadir el dispersante, que modifica la carga superficial de las partículas, se llegan a obtener valores para el potencial  $\zeta$  considerablemente mayores ( $> 50 \text{ mV}$ ), lo cual es indicativo de suspensiones con una muy buena estabilidad (Delgado y col., 2005). Además, el punto isoeléctrico sube tras la adición del PEI hasta alcanzar un pH igual a 9, lo cual ofrece la posibilidad de tener suspensiones estables de nanopartículas de LiNbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> en una amplia gama de medios, incluido el fisiológico.

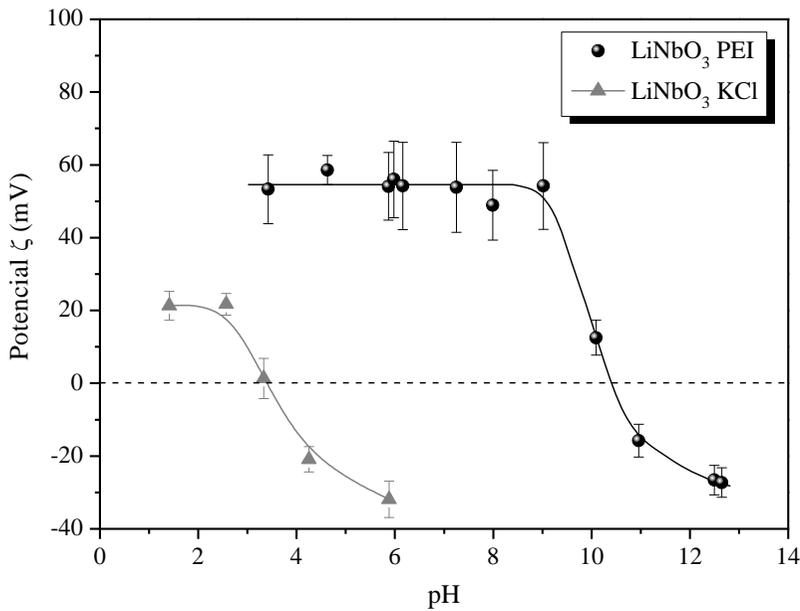


Figura 9.9: potencial  $\zeta$  medido en dos suspensiones de  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ; una con dispersante (PEI) representada en negro, y otra sin él, representada en gris.

### Fabricación de nanopartículas de $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$

Por su parte, las nanopartículas de  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$ , se han fabricado a partir de una muestra de monocristal con un contenido en iones dopantes del 2,6 mol% (cristal #6 en la Tabla 5.1), cuyo crecimiento y caracterización previa ya fueron expuestos en la sección anterior.

El proceso de moliendas que se ha seguido es exactamente el mismo que se aplicó en el caso del  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , puesto que los resultados obtenidos fueron positivos. En la Figura 9.10A se muestra la distribución de tamaños medida en la muestra tras dos horas en el molino de bolas y doce en el de atrición. En ella se aprecia que la distribución de tamaños es considerablemente ancha, indicando que las partículas no presentan tamaños homogéneos y que, posiblemente, existan agregados en la muestra. Por este motivo, parece relevante proceder como en el caso anterior y llevar a cabo la decantación destinada a eliminar las partículas de mayor tamaño.

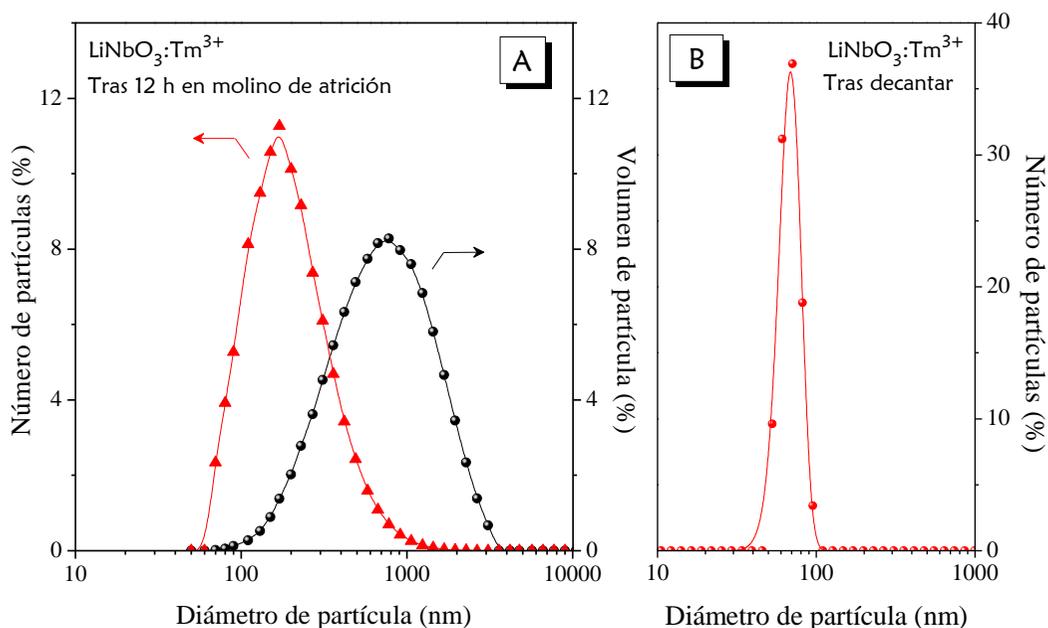


Figura 9.10: Distribución de tamaños de la muestra de LiNbO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup> tras dos horas en molino de bolas y doce en molino de atrición antes (A) y después (B) del proceso de decantación.

La distribución de tamaños medida tras este proceso se muestra en la Figura 9.10B. Parece claro que el ancho de la distribución ha disminuido considerablemente, tal y como se esperaba de acuerdo con los resultados que se obtuvieron en LiNbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>.

Según esta última figura, en LiNbO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup> se ha obtenido un diámetro promedio de partícula de unos 70 nm, lo cual es un tamaño ligeramente menor que el que se tenía en las muestras de LiNbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> en el mismo punto del proceso. Como ya se mencionó anteriormente, esta muestra de LiNbO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup> se caracteriza por un alto nivel de dopaje que, de hecho, de acuerdo con la Figura 5.3, se encuentra ya dentro del rango de saturación del cristal. En estas condiciones, el monocristal de partida puede presentar un mayor grado de fragilidad, lo cual podría estar relacionado con una mayor eficiencia del proceso de molienda y un menor tamaño de partícula.

En la Figura 9.11 se pueden ver las imágenes de SEM tomadas en la misma muestra y que confirman el tamaño de partícula medido. De acuerdo con estas imágenes, a pesar de la adición del dispersante las partículas parecen tener una fuerte tendencia a formar aglomerados. Este tipo de comportamiento indica que, al

contrario de lo que ocurría con las muestras dopadas con  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , las moléculas de PEI no han podido acceder bien a todas las superficies.

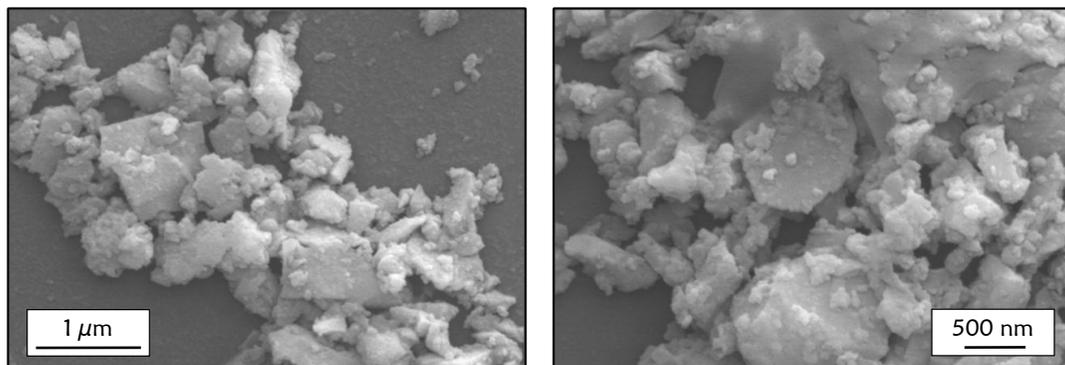


Figura 9.11: Micrografías de SEM de las partículas obtenidas en  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$ .

Esta fuerte tendencia a formar aglomerados sugiere que las propiedades superficiales del material podrían no ser las mismas que las del caso anterior. Con el objetivo de identificar por qué motivo podría ocurrir esto, se han realizado medidas de análisis térmico diferencial (ATD) y térmico gravitacional (TGA), mostradas en la Figura 9.12, en una muestra a la que aún no se ha añadido ninguna cantidad de dispersante (PEI).

En los experimentos de ATD la muestra se somete a un ciclo térmico, en nuestro caso una rampa de calentamiento de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , durante el cual se mide en todo momento la temperatura del material. De la comparación entre la temperatura de la muestra, y los datos obtenidos en un material inerte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sometido al mismo ciclo, se puede extraer información sobre los distintos cambios que han sufrido las partículas a lo largo del ciclo térmico. Por otra parte, el análisis TGA aporta información sobre los cambios de peso en la muestra a lo largo de todo el ciclo térmico.

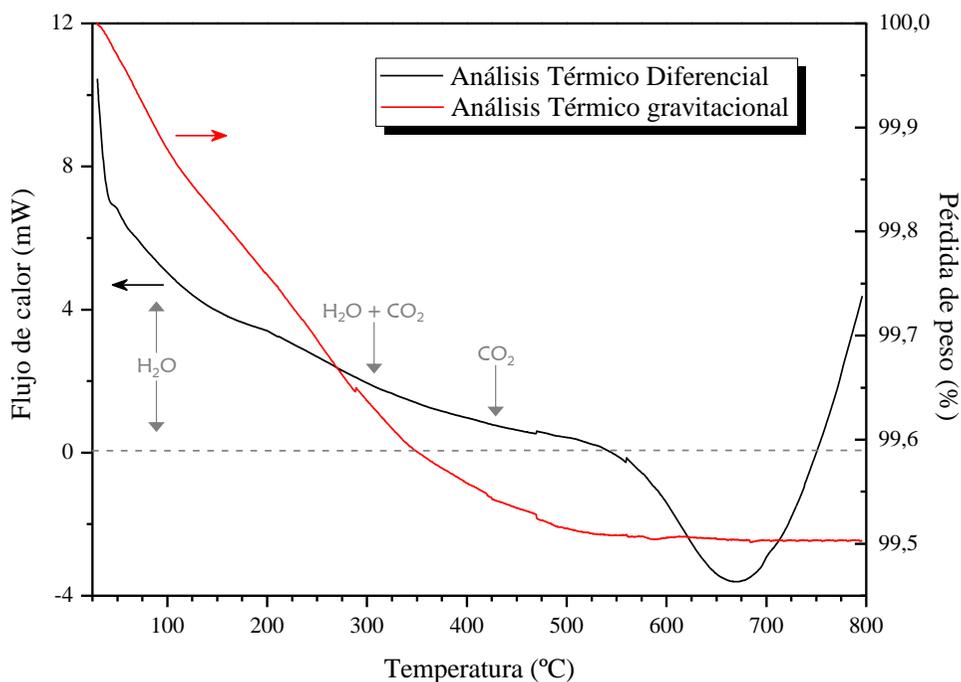


Figura 9.12: Medidas de ATD/TGA de una muestra de LiNbO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup> sometida a todo el proceso de moliendas y decantación.

Las medidas obtenidas muestran una pérdida continua de peso en la muestra, que, aunque pequeña ( $\sim 0,5\%$ ), puede apreciarse desde el comienzo del experimento (a  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y se mantiene hasta alcanzar temperaturas en torno a los  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , indicando que ciertas sustancias presentes en la muestra están siendo evaporadas. A partir de esta temperatura, la pérdida de peso parece ser irrelevante de acuerdo con las medidas realizadas. En todo este rango de temperaturas ( $30 - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), las medidas de ATD revelan la existencia de una serie de procesos exotérmicos que podrían ser consistentes con los resultados obtenidos mediante la técnica de TGA.

Además de los sistemas de medida ATD y TGA, el equipo dispone de un espectrofotómetro de infrarrojo que permite extraer información sobre qué compuestos está perdiendo la muestra al elevar la temperatura. Durante todo el experimento la cámara en la que se recogen los gases desprendidos para medir el espectro IR se limpia con un flujo continuo de  $\text{N}_2$  para asegurar que los espectros recogidos no están contaminados con restos de las medidas anteriores. Además, todos los espectros se han tomado con el gas a  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  independientemente de la temperatura a la que se encuentre la muestra, evitando así que tengan lugar posibles

modificaciones del espectro infrarrojo asociadas a cambios de temperatura de los gases.

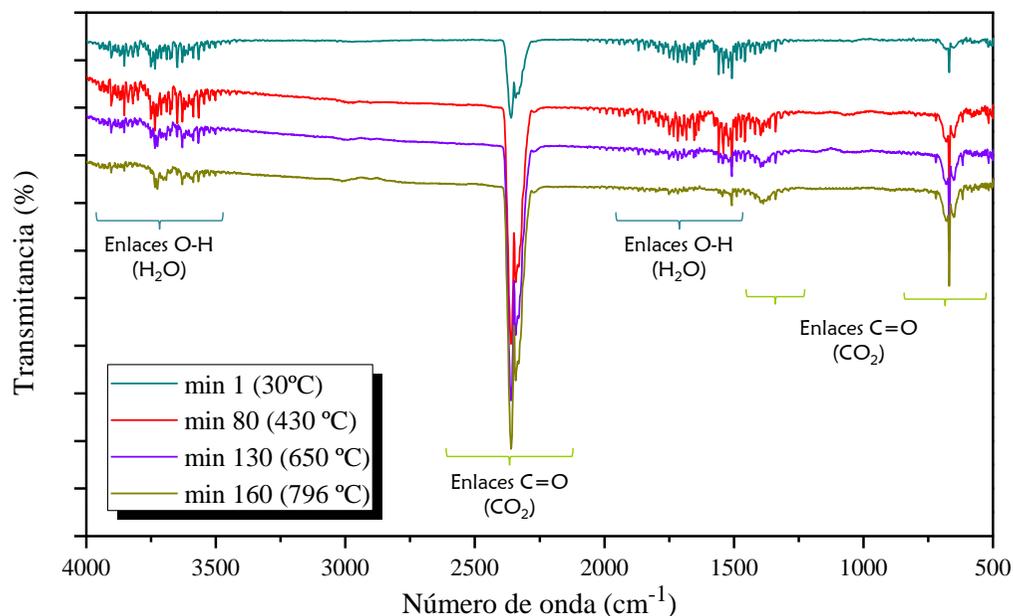


Figura 9.13: Espectros de espectroscopia IR del gas desprendido por la muestra en distintos momentos del calentamiento (distintas temperaturas).

En la Figura 9.13 se muestran algunos de los resultados obtenidos a lo largo de todo el proceso de calentamiento. El primer espectro mostrado (línea azul verdosa), tomado en el primer minuto de calentamiento (muestra a 30 °C) cuando aún no se ha desprendido ningún gas, indica la presencia de una pequeña cantidad de residuos que permanecen en la cámara de medida a pesar de la purga y que pueden ser identificados como agua y CO<sub>2</sub>, por ello este espectro se tomará como referencia para el resto del experimento. En la figura se ha señalado con llaves los rangos de energías en los que se suelen encontrar las bandas asociadas a los enlaces O-H (llaves azules) y a los C=O (llaves verdes).

Al aumentar la temperatura en torno a los 100 °C la muestra parece empezar a desprender H<sub>2</sub>O, indicando la presencia de una cierta cantidad de agua adsorbida en la superficie del material. A temperaturas mayores, en torno a los 400°C (línea roja), como se muestra en la Figura 9.13 sigue habiendo un aumento en la presencia de OH en la cámara de medida, así como una cantidad de CO<sub>2</sub> considerablemente mayor a la que encontrábamos al principio del experimento. El hecho de que a estas temperaturas siga observándose emisión de agua es indicativo de que una

cierta cantidad de la misma está presente en la muestra formando enlaces con el CO<sub>2</sub>, es decir, la superficie de las partículas parece encontrarse hidroxycarbonatada.

A temperaturas aún mayores la presencia de OH disminuye hasta hacerse despreciable respecto al espectro de referencia (30°C), mientras que la de CO<sub>2</sub> sigue siendo elevada. De hecho, aunque el aumento en el pico de CO<sub>2</sub> se estabiliza al alcanzar los 600°C, el hecho de que a pesar del flujo de N<sub>2</sub> siga detectándose señal implica que aún se está emitiendo una cierta cantidad de gas.

### 9.3 Nanopartículas de LiNbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>

Los materiales co-dopados con Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> permiten la obtención de emisiones verdes y rojas asociadas a transiciones propias del Er<sup>3+</sup> a partir de excitación a la transición  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  del Yb<sup>3+</sup>, de acuerdo con los esquemas de niveles presentados en la Figura 9.14. Para el caso particular del LiNbO<sub>3</sub>, estos procesos han sido caracterizados en detalle por Cantelar et al. (Cantelar, 1999).

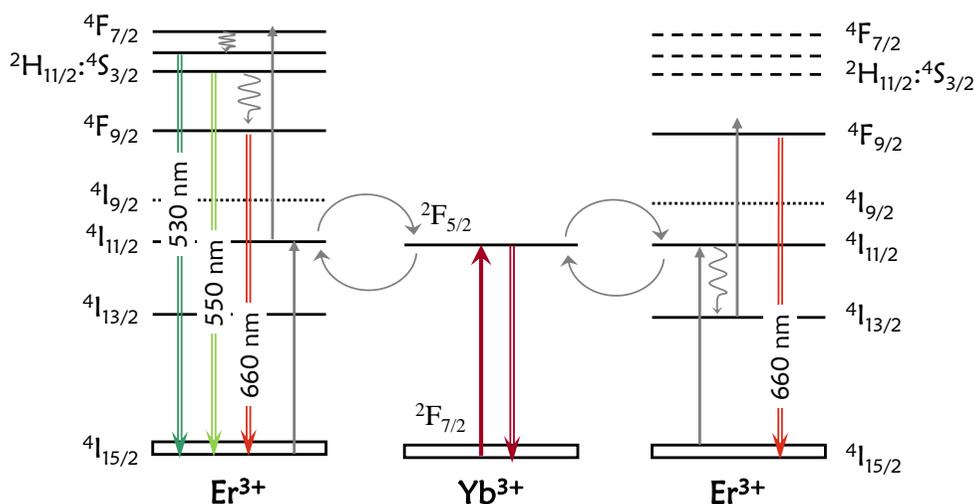


Figura 9.14: Diagrama de niveles del sistema Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> con los posibles mecanismos de “up-conversion” que tienen lugar bajo excitación al iterbio.

Como se puede observar (Figura 9.14, izquierda), bajo excitación al iterbio existe la posibilidad de que tenga lugar un mecanismo de transferencia de energía que puebla el segundo estado excitado del erbio según  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  (Yb<sup>3+</sup>):  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  (Er<sup>3+</sup>). A continuación, es posible que partiendo de este nivel tenga lugar un segundo proceso de transferencia involucrando también al Yb<sup>3+</sup> como ión dador. Así, a través del mecanismo  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  (Yb<sup>3+</sup>):  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$  (Er<sup>3+</sup>), se puebla el estado  ${}^4F_{7/2}$  del Er<sup>3+</sup>. En LiNbO<sub>3</sub>, este nivel excitado del Er<sup>3+</sup> se relajará principalmente de forma no-radiativa, poblando así los niveles  ${}^2H_{11/2}$  y  ${}^4S_{3/2}$  que, a temperatura ambiente, están acoplados térmicamente y por tanto redistribuyen su población entre los distintos subniveles Stark como si de un único estado se tratara (Núñez, 1995). Son estos dos niveles los que al relajarse de forma radiativa dan lugar a las emisiones verdes (~ 530-550 nm) características de los iones de Er<sup>3+</sup> (Figura 9.15).

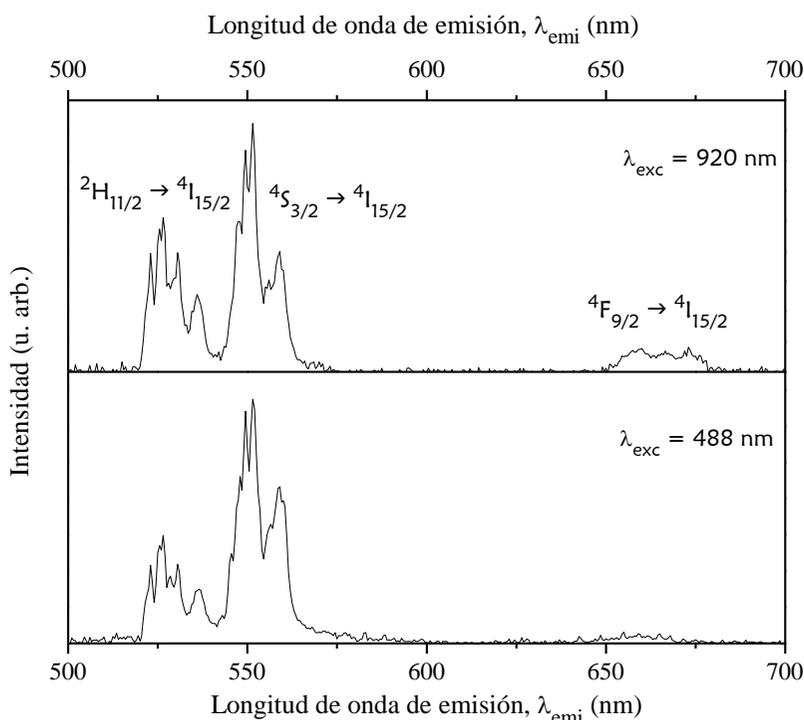


Figura 9.15: Espectros de emisión en la región entre 500 nm y 700 nm obtenidos en una muestra de partículas de LiNbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> tras 8 horas de molienda y con dos excitaciones distintas, 920 nm (arriba) y 488 nm (abajo).

Por otra parte, los niveles  ${}^2H_{11/2}$ ;  ${}^4S_{3/2}$  pueden relajarse también de forma no-radiativa poblando el estado  ${}^4F_{9/2}$ . De este modo, es posible observar también la emisión roja ( $\sim 660$  nm) asociada a la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Sin embargo, esta no es la única vía de población de este nivel. Existe una segunda vía de excitación del nivel  ${}^4F_{9/2}$  que hace aumentar su densidad de población cuando la excitación tiene lugar a 920 nm, es decir, a los iones Yb<sup>3+</sup>. Esta vía alternativa, mostrada en la Figura 9.14 (derecha) parte del mismo proceso inicial que el mecanismo comentado anteriormente, es decir, de una primera transferencia de energía desde los iones Yb<sup>3+</sup> a los iones Er<sup>3+</sup> según  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ;  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ . En cambio, el segundo paso, que involucra también a los iones Yb<sup>3+</sup> como dadores, en lugar de poblar los niveles  ${}^2H_{11/2}$ ;  ${}^4S_{3/2}$ , puebla directamente el nivel  ${}^4F_{9/2}$  desde el primer estado excitado del Er<sup>3+</sup>, es decir, tiene lugar el proceso de transferencia  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ;  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ .

En la Figura 9.15 se muestran dos espectros de emisión medidos en las partículas de LiNbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> (8 horas en molino de atrición). Como se puede

ver, la relación de intensidades entre las bandas verdes y la roja depende de la longitud de onda de excitación, siendo la emisión roja más destacable cuando la excitación tiene lugar a 920 nm, es decir, cuando se excita selectivamente el  $\text{Yb}^{3+}$ . En cambio, bajo excitación directa a los iones  $\text{Er}^{3+}$  a 488 nm (transición  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ ), apenas se aprecia la banda a 660 nm, un resultado que está de acuerdo con la existencia de los mecanismos de transferencia mostrados en la Figura 9.14.

Además de estas emisiones visibles en los rangos espectrales rojo y verde, es posible observar otras bandas de emisión en el infrarrojo, una de ellas en torno a los 1000 nm, asociada al  $\text{Yb}^{3+}$  y a la transición  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  del  $\text{Er}^{3+}$ , y otra en torno a 1500 nm relacionada con la transición  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , también del  $\text{Er}^{3+}$ . En la Figura 9.16 se muestran ambas bandas de emisión obtenidas mediante excitación a 980 nm.

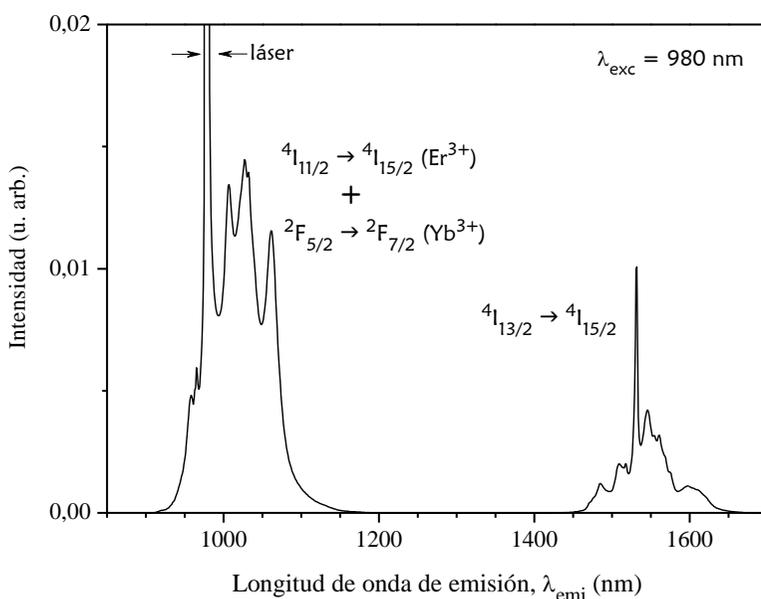


Figura 9.16: Espectro infrarrojo de las partículas de  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  bajo excitación al máximo de absorción del  $\text{Yb}^{3+}$  (980 nm).

En la Figura 9.17 se muestran las dependencias de la intensidad de emisión asociadas a las transiciones radiativas dominantes del ión  $\text{Er}^{3+}$  con la potencia de excitación a 980 nm (absorción dominante de los iones  $\text{Yb}^{3+}$ ) en la muestra utilizada es la obtenida tras 8h de molino de atrición. Los datos presentados han sido calculados a partir del área de cada banda. Conviene decir que las bandas en el

rango espectral verde se han considerado como procedentes de un solo estado por estar  $^2H_{11/2}$  y  $^4S_{3/2}$  térmicamente acoplados.

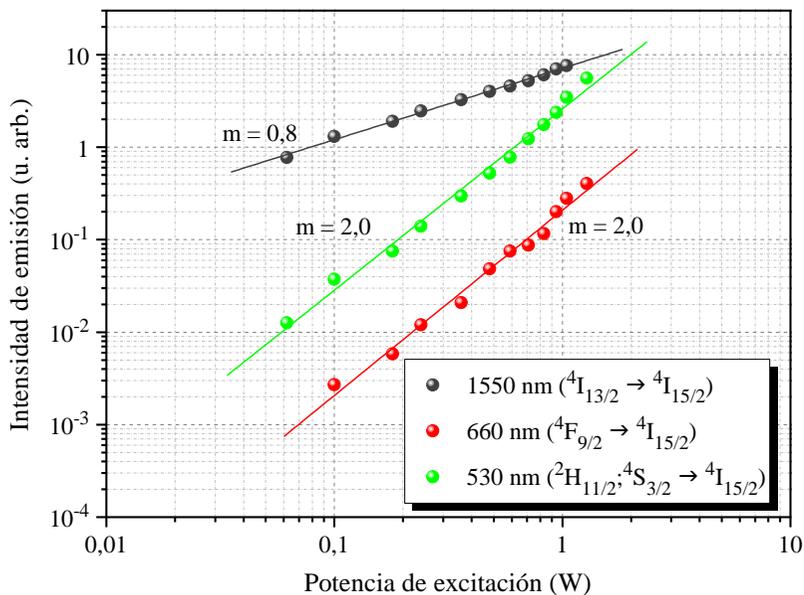


Figura 9.17: Dependencia de la intensidad de emisión con la potencia de excitación de las distintas emisiones observadas en las partículas de LiNbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>.

Parece claro a la vista de estos resultados que tanto la emisión roja como la verde siguen una dependencia cuadrática con la potencia, síntoma de procesos de “up-conversion” a dos fotones como son los mostrados en la Figura 9.14. La emisión infrarroja del Er<sup>3+</sup>, por su parte, presenta una dependencia aproximadamente lineal con la potencia de excitación, lo cual está también de acuerdo con los procesos expuestos anteriormente.

Hasta aquí, los resultados obtenidos no presentan ninguna variación con respecto a lo reportado para el LiNbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> en volumen (Cantelar, 1999), lo cual parece indicar que el aumento de la relación superficie/volumen que tiene lugar en el material al disminuir el tamaño de partícula no modifica, al menos sensiblemente, las propiedades estudiadas de la luminiscencia del material. Sin embargo, al elevar la potencia de excitación empiezan a observarse ciertas diferencias entre las emisiones registradas en las partículas y en una muestra de material de tamaño macrométrico.

### Efectos de la disminución del tamaño del cristal.

En la Figura 9.18 se presentan las emisiones visibles medidas en una muestra en volumen (línea naranja) y en las partículas (línea azul) obtenidas mediante excitación con 0,8 W a 980 nm y con la misma focalización sobre ambas muestras. Ambos espectros, como se puede ver, han sido normalizados al máximo de emisión en cada caso, de modo que resultan claras las diferencias existentes entre uno y otro.

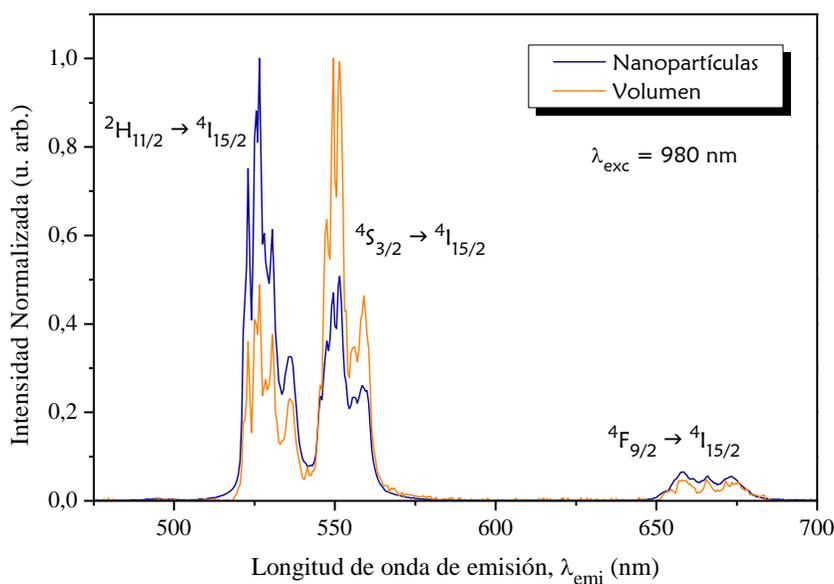


Figura 9.18: Emisiones visibles del  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  medido en una muestra en volumen (línea naranja) y en partículas (línea azul).

De acuerdo con la Figura 9.18, la relación existente entre las intensidades de las dos bandas verdes es diferente en una y otra muestra. En cambio, la relación entre el área bajo las bandas verdes de emisión (ambas juntas) y el área bajo la emisión roja, apenas varía entre una muestra y otra.

Claramente, mientras que en la muestra en volumen la más intensa de las bandas de emisión es la asociada a la transición  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (~550 nm), en las nanopartículas es considerablemente más intensa la emisión relacionada con la transición  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (~530 nm). No obstante, si comparamos espectros de emisión tomados a distintas potencias de excitación, se observa que la relación entre la emisión de  ${}^2\text{H}_{11/2}$  y la de  ${}^4\text{S}_{3/2}$  observada en la Figura 9.18 cambia

fuertemente con la potencia de excitación en el caso de las nanopartículas, y tan solo levemente en las muestras en volumen, como se puede ver en la Figura 9.19.

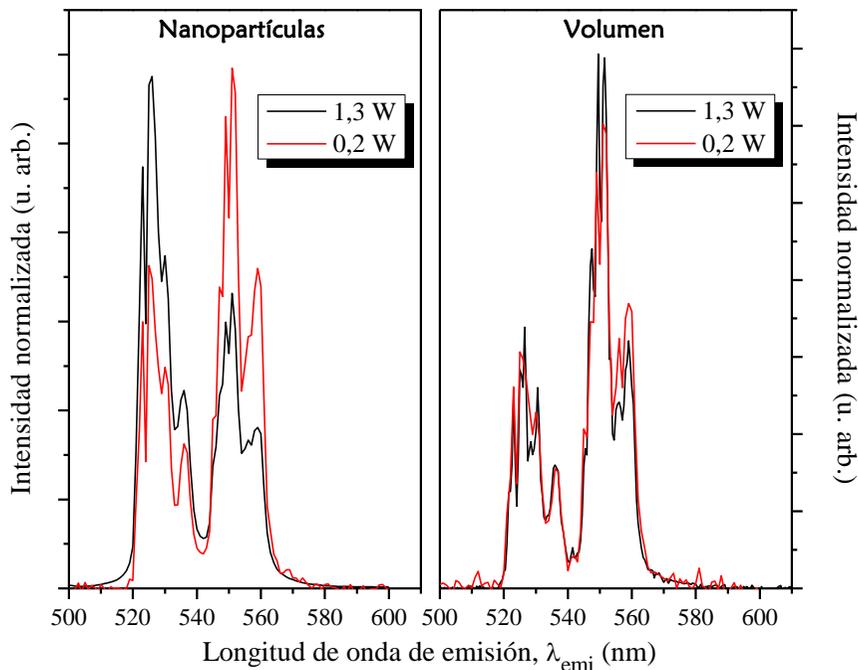


Figura 9.19: Comparación entre el comportamiento de las emisiones verdes ante los cambios de potencia en nanopartículas y en una muestra en volumen.

Como ya se ha mencionado, los niveles  $^2H_{11/2}$  y  $^4S_{3/2}$  se encuentran térmicamente acoplados a temperatura ambiente (Núñez, 1995), por lo que la población se distribuye entre sus subniveles Stark como si se tratara de un único nivel  $^2H_{11/2}; ^4S_{3/2}$ . Este reparto de las poblaciones entre subniveles tendrá lugar de acuerdo con una distribución de Boltzmann, dada por:

$$P(n) = \frac{\exp(-E_n/k_B T)}{\sum_n \exp(-E_n/k_B T)}$$

Ecuación 9.2: Distribución de Boltzmann.

donde  $n$  designa los distintos subniveles Stark,  $E_n$  es su energía,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta.

Como se puede ver en la Ecuación 9.2, la distribución de poblaciones depende exponencialmente de la temperatura, de modo que los subniveles más energéticos

tendrán más población cuanto mayor sea ésta. Si miramos ahora los resultados presentados en la Figura 9.19 podemos concluir que una misma potencia de excitación afecta de forma térmicamente distinta a cada muestra. Es decir, debido a la presencia del láser de excitación las nanopartículas se encuentran a una temperatura mayor que la muestra en volumen. Este comportamiento puede estar asociado al coeficiente de disipación térmica del material en cada una de las situaciones que puede verse afectado por la relación superficie/volumen del material.

### **Calibración de la dependencia de las emisiones verdes con la temperatura.**

La posibilidad de obtener sensores ópticos para medir temperatura a través de este tipo de propiedades ha sido estudiada en diversos materiales (dos Santos y col., 1999; Messias y col., 2002; Wade y col., 2003; Singh y col., 2006) y, en los últimos años, está ganando protagonismo gracias a la posibilidad de transformar los termómetros ópticos en “nanotermómetros” (Alencar y col., 2004; Aigouy y col., 2005; Löw y col., 2008; Vetrone y col., 2010).

De acuerdo con los resultados expuestos en el apartado anterior, ha quedado claro que independientemente de la forma en que tengamos el material, la emisión verde del  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  es fuertemente dependiente de la temperatura. De hecho, la posición energética de los niveles  $^2\text{H}_{11/2}$  y  $^4\text{S}_{3/2}$  hace de los iones  $\text{Er}^{3+}$  uno de los materiales más apropiados para ser utilizados como sensores de temperatura (Rai, 2007). Por una parte, como sabemos, ambos niveles presentan emisiones fotónicas eficientes en el rango espectral verde, muy fácil de detectar, y pueden ser excitados con gran variedad de longitudes de onda, incluyendo la infrarroja del  $\text{Yb}^{3+}$ . Por otra, los dos niveles están lo suficientemente próximos como para que los efectos térmicos generen en ellos cambios evidentes pero, a su vez, están lo suficientemente lejos como para que las dos emisiones sean claramente diferenciables entre sí.

Por todo ello, parece relevante calibrar la dependencia entre las emisiones  $^2\text{H}_{11/2}; ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  en función de la temperatura y determinar el grado de sensibilidad del material como sensor óptico.

Como punto de partida, vamos a establecer el grado en que el láser de excitación puede estar calentando las muestras, pues, dado que en todo momento

necesitaremos utilizarlo, deberemos tener en cuenta cómo su presencia estará modificando las medidas realizadas.

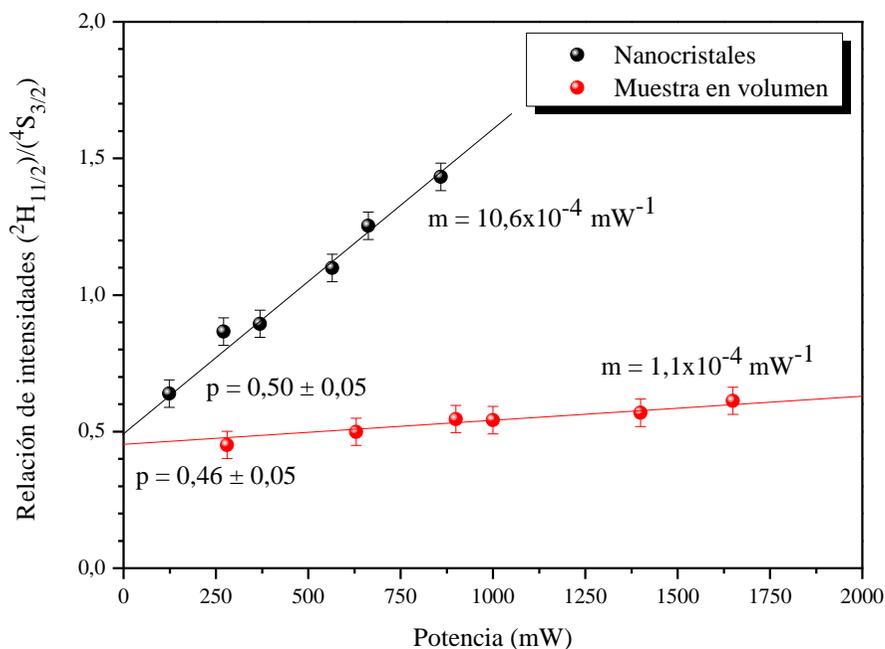


Figura 9.20: Dependencia entre el cociente de intensidades de las bandas  $^2H_{11/2}$  y  $^4S_{3/2}$  y la potencia de excitación para la muestra en volumen y las nanopartículas.

En la Figura 9.20 se muestra la relación de intensidades entre la banda asociada a la transición  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  y la asociada a la transición  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  con la potencia de excitación, calculadas a partir del área bajo la curva de emisión. Dado que ambas bandas se encuentran solapadas en el espectro, la integración se ha realizado tan solo en un rango de 20 nm, sin considerar la región intermedia entre ellas. Las barras de error representadas están asociadas al error en el área calculada mediante este procedimiento.

Las medidas se han llevado a cabo tanto en los nanocrisales como en la muestra en volumen (una lámina de 1 mm de grosor) en muestras con igual concentración de iones dopantes. Como se puede observar, cada material presenta una pendiente distinta de calentamiento con la potencia de excitación, de acuerdo con los resultados previos mostrados en la Figura 9.19. Sin embargo, ambos conjuntos de puntos parecen tender a un mismo valor de  $^2H_{11/2}/^4S_{3/2}$ , al menos dentro de la precisión del experimento. Podemos suponer por tanto, que este punto

será el valor a temperatura ambiente sin que existan efectos debidos al láser de excitación, así, podemos tomar el valor de  ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2}$  a temperatura ambiente del promedio de las dos ordenadas en el origen obtenidas, es decir,  ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2} \sim 0,48$ .

Teniendo en cuenta la tendencia de ambos conjuntos de datos de aproximarse a un mismo valor de  ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2}$  y considerando que no se han observado más diferencias entre la luminiscencia de las partículas y del volumen (al menos en el rango de tamaños obtenido tras ocho horas en el molino de atrición), parece adecuado suponer que la única diferencia entre las muestras se encuentra en el coeficiente de disipación térmica. Por tanto, podemos concluir que la calibración en una lámina fina de material podrá hacerse extensible a los tamaños de partículas en consideración, pues los parámetros espectroscópicos del material parecen permanecer inalterados (Aigouy y col., 2005).

Como ya se ha dicho, el reparto de población entre ambos niveles viene dado por una distribución de Boltzmann. Siendo así, se puede escribir que el cociente de intensidades entre ambas bandas,  $I({}^2\text{H}_{11/2})/I({}^4\text{S}_{3/2})$ , también conocido como FIR (Fluorescence Intensity Ratio) es:

$$FIR = \frac{I_2}{I_1} = B \exp \left[ \frac{-\Delta E}{k_B T} \right]$$

Ecuación 9.3: Definición de la tasa de intensidades de fluorescencia (FIR).

donde el subíndice 1 se refiere al nivel  ${}^4\text{S}_{3/2}$ , el 2 al  ${}^2\text{H}_{11/2}$ ,  $\Delta E$  es la distancia energética entre ambos niveles y la constante  $B$  está dada por (Wade y col., 2003; Rai, 2007):

$$B = \frac{g_2 A_{2j} \nu_{2j}}{g_1 A_{1j} \nu_{1j}}$$

Ecuación 9.4: Definición de la constante B.

En esta última expresión  $g_i$  es la degeneración de cada nivel,  $A_{ij}$  la probabilidad de emisión espontánea y  $\nu_{ij}$  la frecuencia de la transición desde el nivel inicial  $i$  al final  $j$ .

De acuerdo con la Ecuación 9.3, el cociente de intensidades debe seguir un crecimiento exponencial con la temperatura. Para llevar a cabo las medidas de  ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2}$ , ha sido utilizado un porta-muestras específicamente diseñado para

poder sujetar una lámina cristalina entre dos láminas de cobre, de modo que todo el perímetro de la muestra entra en contacto directo con ellas. A lo largo del experimento, un termopar tipo K de punta plana se ha mantenido en contacto directo con la muestra en una posición tal que el láser de excitación no lo ilumina directamente.

Para realizar la calibración, el porta-muestras de cobre se ha situado sobre una placa calefactora con un termopar incorporado que comprueba su temperatura en todo momento. La excitación se ha llevado a cabo con una potencia baja y constante de 0,28 W, y la medida de luminiscencia se ha registrado sólo una vez que, de acuerdo con los termopares, todo el conjunto ha alcanzado el equilibrio térmico.

Mediante este sistema, ha sido posible calibrar la dependencia de la relación  ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2}$  con la temperatura en un rango entre 12 °C y 180 °C (Figura 9.21, izquierda). Para determinar los parámetros que aparecen en la Ecuación 9.3, se ha representado el  $\ln(\text{FIR})$  frente a la inversa de la temperatura absoluta (Figura 9.21, derecha). De este modo, la pendiente de la recta resultante,  $\alpha$ , será igual a  $-AE/k_B$  y la ordenada en el origen,  $\beta$ , será la exponencial de  $B$ . A partir de los valores obtenidos mediante el ajuste lineal de los datos, mostrado en la Figura 9.21 (derecha), se ha representado el ajuste (línea roja) de los datos de la Figura 9.21 (izquierda).

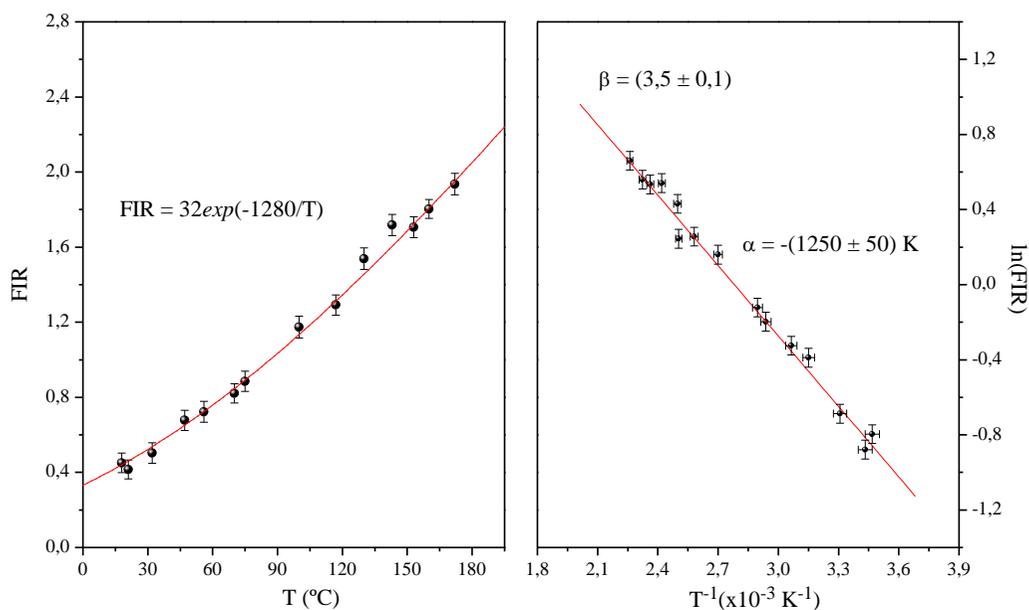


Figura 9.21: Variación del cociente de intensidades (FIR) con la temperatura de la muestra.

Debe mencionarse que para calcular el valor del cociente de intensidades (FIR) para cada punto de la Figura 9.21, se ha tenido en cuenta el calentamiento producido por el propio láser a la potencia de excitación utilizada de acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 9.20. Las barras de error en la temperatura vienen dadas por el error del termopar, mientras que la de FIR se han calculado a partir del error en el área bajo las curvas de emisión.

Según el valor calculado de  $\alpha$ , se puede estimar un  $\Delta E$  de  $870 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ , que está dentro de lo esperado para la separación energética entre los niveles  $^2\text{H}_{11/2}$  y  $^4\text{S}_{3/2}$  del  $\text{Er}^{3+}$  (Núñez, 1995). Por otra parte, el valor obtenido de la ordenada en el origen  $\beta$  da un resultado para la constante  $B$  de  $32,45 \pm 0,03$ .

De acuerdo con la Ecuación 9.4, se puede estimar el valor de  $B$  a partir de datos espectroscópicos. Para ello se ha tomado como valores de la probabilidad de emisión espontánea  $A_1 = 2,73 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$  y  $A_2 = 25,6 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$  (Núñez, 1995), para la degeneración de cada nivel, dada por  $(2J+1)$ ,  $g_1 = 4$ ,  $g_2 = 12$  y se ha aproximado la posición en unidades de frecuencia de cada emisión a la del centro de cada banda. De este modo, se ha obtenido un valor de  $B$  de 29,34, que sin duda está muy cerca del obtenido experimentalmente, lo cual es una prueba de la fiabilidad de las medidas realizadas.

La sensibilidad,  $S$ , del sensor de temperatura obtenido a partir de la relación de intensidades debe estar directamente relacionada con la pendiente calculada,  $\alpha$ , ya que esta representa la tasa de variación del cociente FIR con la temperatura (Rai, 2007). De hecho, suele definirse según:

$$S = \frac{\partial(FIR)}{\partial T} = FIR \cdot \frac{\Delta E}{k_B T^2} = FIR \cdot \frac{\alpha}{T^2}$$

Ecuación 9.5: Definición de la sensibilidad del sensor.

En el presente caso, la curva de sensibilidad ha sido calculada introduciendo los datos obtenidos anteriormente en la Ecuación 9.5, y está dada en la Figura 9.22. Como puede observarse, la sensibilidad crece monótonamente con la temperatura, presentando un valor de  $S \sim 0,007 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  a  $T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Esta tendencia de crecimiento, de acuerdo con los cálculos, se mantendrá hasta alcanzar temperaturas superiores a los  $300^\circ\text{C}$ , donde está el máximo de sensibilidad del material.

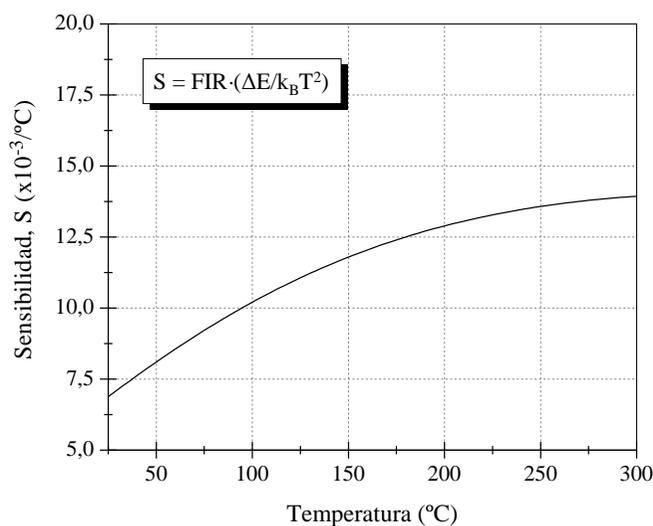


Figura 9.22: Curva de la sensibilidad del LiNbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> frente a la temperatura.

Haciendo uso de la magnitud  $S$ , es posible comparar el sensor obtenido en LiNbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> con otros propuestos anteriormente en otras matrices, ya sea en volumen o en forma de partículas. En la Tabla 9.1 se presenta una comparativa de distintos materiales dopados con Er<sup>3+</sup> o Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> en los que la dependencia de la luminiscencia con la temperatura ha sido caracterizada a través de la técnica FIR.

Como se puede observar, el LiNbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> se encuentra entre los materiales que presentan una mayor sensibilidad.

| Material                                                                                                       | Sensibilidad a 25°C<br>(°C <sup>-1</sup> )   | Referencia                   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------|
| LiNbO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup>                                                         | 7 x 10 <sup>-3</sup>                         | Este trabajo                 |
| Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> :La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup><br>(vidrio) | 4 x 10 <sup>-3</sup>                         | (Dos Santos y col.,<br>1998) |
| BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup><br>(partículas)                                         | 5 x 10 <sup>-3</sup>                         | (Alencar y col., 2004)       |
| NaYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup><br>(partículas)                                          | 2 x 10 <sup>-3</sup>                         | (Vetrone y col., 2010)       |
| Fosfosilicato:Er <sup>3+</sup> (guía<br>de onda)                                                               | 9 x 10 <sup>-3</sup>                         | (Messias y col., 2002)       |
| Zbyban:Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup>                                                                      | 0,6x10 <sup>-3</sup>                         | (Saïdi y col., 2009)         |
| Sr <sub>0,3</sub> Cd <sub>0,7</sub> F <sub>2</sub> :Er <sup>3+</sup><br>(volumen)                              | 2 x 10 <sup>-3</sup><br>3 x 10 <sup>-3</sup> | (Chouahda y col., 2008)      |
| Telurito:Er <sup>3+</sup> (vidrio)                                                                             | 5 x 10 <sup>-3</sup>                         | (Rai y col., 2007)           |

Tabla 9.1: Lista comparativa de sensores térmicos basados en la técnica FIR y propuestos en distintos materiales dopados con Er<sup>3+</sup> o Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>.

### Nanopartículas de LiNbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> en suspensión acuosa.

Las medidas presentadas hasta aquí se refieren en todo momento a las muestras obtenidas tras ocho horas en el molino de atrición. Sin embargo, como ya se dijo en el Capítulo 5, se han llevado a cabo procesos más largos de molienda con el objetivo de reducir el tamaño de partícula. A los nanocristales obtenidos de este modo, se añadió un dispersante (PEI) con el fin de evitar la formación de aglomerados y aumentar la estabilidad de las partículas en suspensión en medios de distinta acidez.

Se ha comprobado que los resultados obtenidos anteriormente son igualmente válidos para el caso en que los nanocristales se encuentran en suspensión. En la Figura 9.23 se presenta el espectro de emisión medido bajo excitación a 980 nm y con 1,5 W de potencia de una muestra preparada en agua destilada (con concentración 0,6 g/l). Como puede verse, vuelven a observarse las emisiones visibles en el espectro verde asociadas a las transiciones  ${}^2H_{11/2}; {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  y la emisión roja característica de la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ .

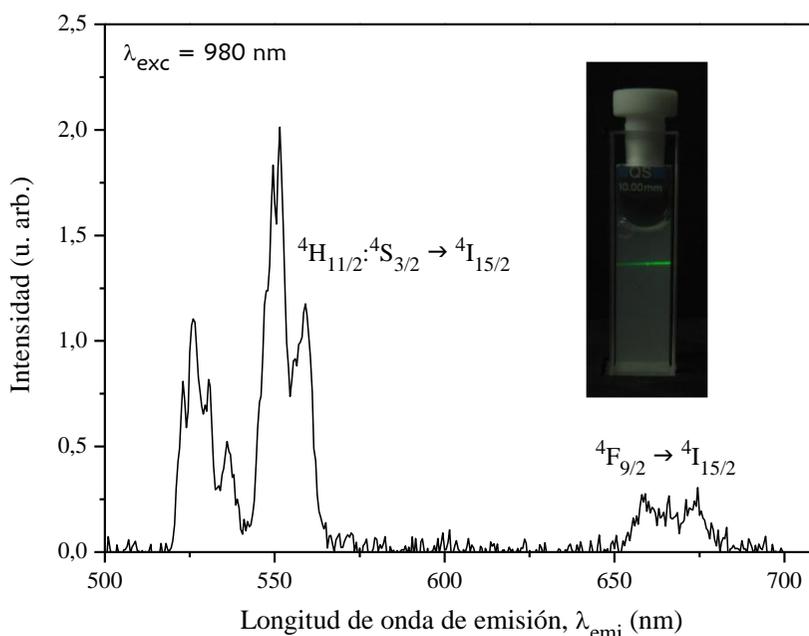


Figura 9.23: Espectro de emisión de las nanopartículas de LiNbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>(PEI) en suspensión acuosa acompañado de una fotografía de la muestra.

Debe ser mencionado a la vista de la figura que aparentemente, la presencia del dispersante (PEI) envolviendo las nanopartículas no impide que la excitación de la muestra sea eficiente y que las partículas puedan generar emisiones visibles a través de procesos de “up-conversion”. Para dar una idea más clara sobre la eficiencia de la emisión, se ha añadido al gráfico una fotografía de la cubeta medida con los nanocristales emitiendo a lo largo del paso del haz de excitación.

Es también de destacar el hecho de que el efecto térmico observado en las nanopartículas cuando estas son medidas en seco, es decir, la inversión de intensidades de las bandas  ${}^2H_{11/2}$  y  ${}^4S_{3/2}$  (Figura 9.19), desaparece por completo cuando las muestras se preparan en suspensión acuosa. Es decir, el comportamiento

de las nanopartículas con PEI en esta configuración parece asemejarse más al del material en volumen que al de las nanopartículas procedentes de las moliendas intermedias. Un hecho que bien podría estar relacionado con el aumento del coeficiente de disipación térmica debido a la presencia de un medio acuoso alrededor de las partículas.

## 9.4 Nanopartículas de LiNbO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup>

Una vez caracterizadas las partículas de LiNbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, habiendo visto que sus emisiones a través de procesos de “up-conversion” son eficientes y que estas pueden observarse incluso en las partículas de menor tamaño, a las que se ha añadido PEI como dispersante para mejorar la estabilidad de la suspensión, podemos pasar a estudiar el sistema LiNbO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup> en forma de nanopartículas.

Como ya quedó explicado anteriormente, el proceso de fabricación ha sido exactamente el mismo que el aplicado para el LiNbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, aunque los tamaños de partícula obtenidos con el material dopado con Tm<sup>3+</sup> son ligeramente menores que los anteriores. Sin embargo, como ya se vio, las nanopartículas presentan una fuerte tendencia a aglomerarse y el dispersante parece no poder acceder a todas las superficies, por lo que no resulta efectivo.

La causa de esta diferencia respecto a las partículas de LiNbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> se encuentra probablemente en que, de acuerdo con el análisis de ATD y TGA (Figura 9.12), las nanopartículas de LiNbO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup> están hidrox-carbonatadas. Siendo así, la presencia de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> en la superficie podría estar impidiendo el anclaje de las moléculas de PEI y permitiendo que las nanopartículas formen aglomerados. En lo que respecta a las propiedades luminiscentes, se ha observado que las muestras así creadas, independientemente de la longitud de onda de excitación, no presentan emisiones en ningún rango del espectro.

De acuerdo con los resultados de la Figura 5.19, son necesarias temperaturas de alrededor de 500°C para eliminar todas las moléculas de agua de la superficie, mientras que una cierta cantidad de CO<sub>2</sub> permanece incluso a temperaturas alrededor de 800 °C. Por ello, se han sometido las partículas con muestras obtenidas tras 12 horas en el molino de atrición, a un proceso de calentamiento de una hora a 800 °C para reducir la concentración de especies adheridas a la superficie de las muestras. Después del tratamiento, se ha observado que las muestras sí presentan emisiones bajo excitación a 795 nm tanto en el visible y ultravioleta (<sup>1</sup>D<sub>2</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>, <sup>1</sup>D<sub>2</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub> y <sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>) como en el infrarrojo (<sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub>, <sup>3</sup>F<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>). En la Figura 9.24 se muestra un espectro de emisión medido en las nanopartículas de LiNbO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup> así tratadas.

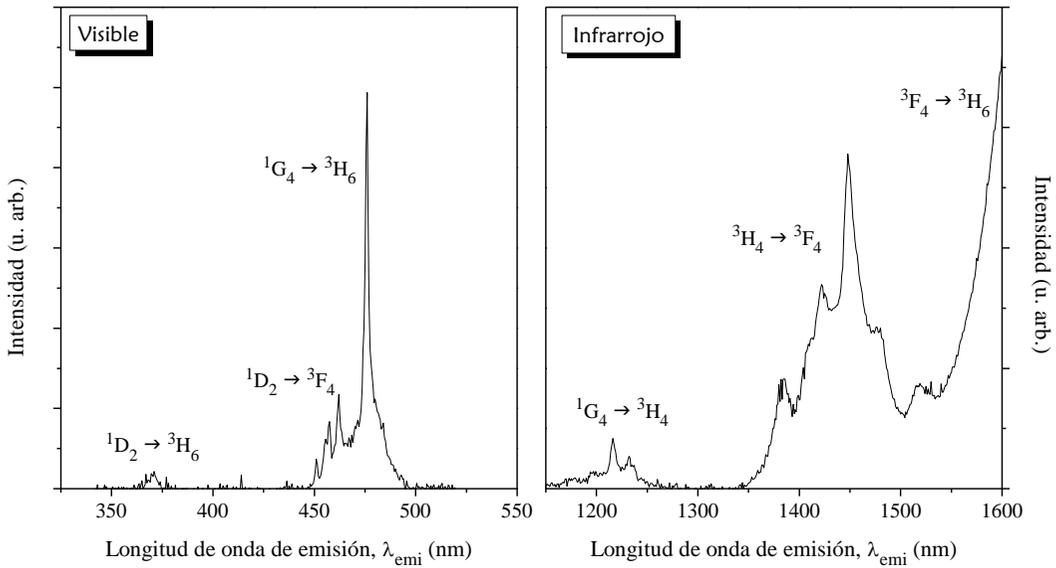


Figura 9.24: Espectros de emisión de las nanopartículas de  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$  tras un tratamiento a  $800^\circ\text{C}$  durante 1 hora.

Se ha comprobado que las muestras siguen emitiendo días después de llevar a cabo el tratamiento térmico, por lo que se puede suponer que las partículas no vuelven a carbonatarse por permanecer en atmosfera abierta. Aún así, se ha llevado a cabo un nuevo espectro de ATD/TGA posterior al calentamiento que ha confirmado la ausencia de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . En conclusión, parece que la hidroxicarbonatación está asociada exclusivamente al proceso de molienda.

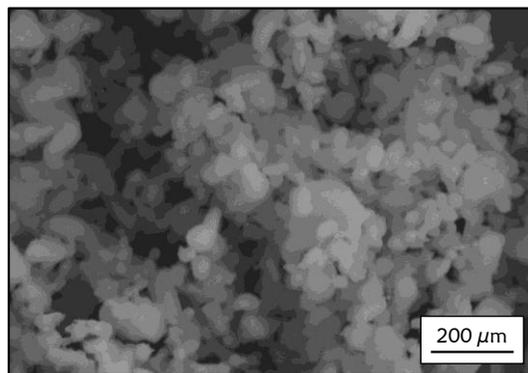


Figura 9.25: Micrografía de SEM de las nanopartículas de  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$  tras un tratamiento térmico de una hora a  $800^\circ\text{C}$ .

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que aunque el tratamiento térmico elimina los contaminantes, no es el procedimiento más adecuado para la obtención de nanocristales puesto que la temperatura a la que se lleva a cabo hace que empiecen a aparecer cuellos de sinterización entre las partículas y, por tanto, que aumente su tamaño, tal y como muestra la micrografía de SEM de la Figura 9.25. En consecuencia, es necesario buscar nuevas formas de adaptar el proceso de fabricación de las nanopartículas al cristal de LiNbO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup> estudiado.

## 9.5 Conclusiones y líneas de investigación futuras.

Como se ha visto, el procedimiento de fabricación compuesto de diferentes moliendas ha resultado exitoso para obtener nanopartículas de  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  con un radio promedio de 90 nm. Aunque las partículas presentan una fuerte tendencia a formar aglomerados, se ha visto que mediante la adición de PEI como dispersante en una concentración del 1% en peso, se pueden obtener suspensiones estables en el rango de pH inferiores a 9.

Las propiedades luminiscentes del material son buenas incluso en suspensión acuosa. En concreto, el proceso de transferencia  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$  permanece inalterado respecto al volumen en las nanopartículas, pudiéndose observar la emisión roja (~660 nm) y las emisiones verdes (~ 530 nm y ~ 550 nm) habituales en  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ .

No obstante, sí se observa un menor grado de disipación térmica en las nanopartículas en comparación con el volumen, aunque esto deja de ser así cuando las nanopartículas se encuentran en un medio acuoso.

Se ha observado que la relación de intensidades existente entre las dos emisiones verdes, correspondientes a las transiciones  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  y  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  es fuertemente dependiente de la temperatura del medio en que se encuentran las nanopartículas, por lo que se ha llevado a cabo la calibración del sistema en función de la temperatura. Se ha determinado que el  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  presenta una sensibilidad como sensor térmico de  $7 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (a  $25^\circ\text{C}$ ), lo cual es una sensibilidad superior a la ofrecida por la mayor parte de materiales propuestos en la literatura y abre la posibilidad de utilizar las partículas a modo de “nanotermómetros”.

En cambio, la aplicación del mismo proceso de fabricación a la preparación de nanopartículas de  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$  genera más problemas y, de hecho, precisa ser optimizado. El problema se encuentra en que la superficie de las partículas se hidrox-carbonata durante el proceso de molienda y la consecuente presencia de impurezas en la superficie de las nanopartículas impide la excitación del material y el anclaje de las moléculas de PEI.

Se ha visto que la carbonatación puede ser eliminada mediante un tratamiento térmico. Sin embargo, la temperatura que debe aplicarse es demasiado alta y

provoca la sinterización de las nanopartículas. En consecuencia, el problema debería ser solucionado desde un primer momento en el proceso de fabricación de las partículas. Por ejemplo, el uso de distintos medios de molienda o dispersantes en pasos previos del proceso de preparación podría evitar que la carbonatación llegara a producirse o, al menos, reducirla suficientemente.

Adicionalmente, la realización de pruebas partiendo de monocristales de LiNbO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup> con distintas concentraciones de ión dopante podría dar lugar a resultados interesantes. En este punto de la investigación, aún no queda clara la causa por la cual este cristal se carbonata y el de LiNbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> no, aunque a priori, parece que existen dos factores a tener en cuenta: las especies atómicas incorporadas como dopantes y la concentración en que estas aparecen en el cristal. En principio, los iones lantánidos Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>, con números atómicos consecutivos, no presentan características muy distintas entre sí que pudieran dar lugar a los resultados obtenidos. Por ello, parece más probable que el problema se encuentre en la mayor concentración de iones en el cristal dopado con tulio (2,6 mol%) en comparación con el contenido de dopantes del LiNbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> (0,14 mol% de Er<sup>3+</sup> y 0,7 mol% de Yb<sup>3+</sup>), una posibilidad que debería ser explorada.

# Capítulo 10.

## Nanopartículas de $\text{YF}_3$

## 10.1 Introducción/Introduction

En general, como quedó explicado en el Capítulo 1, la probabilidad de relajación no-radiativa está relacionada con el número de fonones necesarios para cubrir la distancia en energías que separa un determinado nivel del siguiente. Por ello, cuanto menos energéticos sean los fonones de corte de una matriz, más peso tendrán las emisiones radiativas frente a las no-radiativas.

La ventaja principal de los materiales incluidos dentro de la familia de los fluoruros, como el  $\text{YF}_3$ , es que debido a la baja energía de sus fonones presentan una alta eficiencia de emisión radiativa, incluyendo las emisiones generadas a través de procesos de “up-conversion” (Li y col., 2010). Por ello, el dopaje de este tipo de materiales con iones lantánidos está siendo ampliamente estudiado a lo largo de los últimos años como alternativa luminiscente a los puntos cuánticos (Chatterjee y col., 2008; Tian y col., 2010).

En este capítulo se propone el  $\text{YF}_3$  como matriz para la fabricación de nanopartículas luminiscentes, en contraste con las estudiadas en el capítulo anterior en  $\text{LiNbO}_3$ , una matriz de fonón largo más característica por sus propiedades no-lineales, baja toxicidad y alto grado de estabilidad química. Al igual que en el caso anterior, se comenzará la investigación con nanopartículas co-dopadas con  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  y, una vez optimizado el proceso de fabricación, se abordará la cuestión del dopaje con iones  $\text{Tm}^{3+}$ . Como se verá, en este caso se han incorporado a la matriz también iones  $\text{Yb}^{3+}$  a modo de sensibilizadores. Esto se debe a que para aplicaciones de marcación luminiscente, resulta conveniente disponer de una gama amplia de nanopartículas con emisiones distintas, pero que se exciten con una misma longitud de onda, en este caso, la de los iones  $\text{Yb}^{3+}$ .

~~~~~

As it was explained in Chapter 1, the probability of non-radiative relaxation is related to the number of phonons needed to cover the energy gap between two levels. Therefore, the lower the energy of the phonons, the lower the multiphonon relaxation probability will be. Consequently, the probability of having radiative transitions is increased.

The main advantage of the materials in the fluorides family, such as  $\text{YF}_3$ , is that the most energetic phonon is small compared to other hosts, and hence, those materials show a higher radiative probability, including the probability of those emissions generated through up-conversion processes (Li y col., 2010). For that reason, it is being widely studied the possibility of synthesizing nanoparticles of lanthanide-doped fluorides as an alternative to luminescent quantum dots (Chatterjee y col., 2008; Tian y col., 2010).

In this chapter,  $\text{YF}_3$  is proposed as a host for luminescent nanoparticles, in contrast with the previously studied nanoparticles made of  $\text{LiNbO}_3$ , a material with a much longer phonon, interesting due to its non-linear properties, low toxicity and high chemical stability. As it was done in the analysis of  $\text{LiNbO}_3$  nanoparticles, the problem will be approached by optimizing the synthesizing procedure, and it will be done using  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped nanoparticles instead of  $\text{Tm}^{3+}$ -doped ones for the reasons given in the previous chapter. As it will be seen, in the present case,  $\text{Yb}^{3+}$  ions will be incorporated to the  $\text{YF}_3$  host as sensitizers also with  $\text{Tm}^{3+}$  ions. This is related to the biological tags necessity of having a wide range of emissions with different colours, but always under the same excitation wavelength, i.e.  $\text{Yb}^{3+}$  absorption wavelength.

## 10.2 Síntesis de nanopartículas de YF<sub>3</sub>

Las nanopartículas de trifluoruro de itrio utilizadas en este trabajo han sido sintetizadas en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC) prestando una especial atención a la uniformidad en el tamaño de los cristales obtenidos. Para ello se ha aplicado un procedimiento químico “bottom-up”, novedoso por la atención puesta en la utilización de compuestos de muy baja toxicidad para que en un futuro las nanopartículas puedan ser incorporadas a organismos vivos sin peligro (Núñez y col., 2007).

El procedimiento mediante el cual se obtienen nanopartículas de tamaños uniformes, independientemente de la técnica concreta utilizada, tiene lugar a través de la aparición súbita de un gran número de núcleos que posteriormente empiezan a crecer, no existiendo nucleaciones adicionales mientras tanto. Dado que en este procedimiento la fase de nucleación y la de crecimiento de los núcleos tienen lugar en momentos distintos, todas las partículas siguen “historias de crecimiento” similares, por lo que su tamaño también lo será. Desde el punto de vista termodinámico, este tipo de crecimiento implica que debe existir una barrera energética alta para que el sistema pase espontáneamente en un momento dado de la fase homogénea a la heterogénea (Lamer y col., 1950; Park y col., 2007).

Existen dos tipos de técnicas para lograr experimentalmente una nucleación homogénea como la descrita, conocidas como técnica de “inyección caliente” y técnica de “calentamiento”. La distribución de tamaños obtenida por ambos métodos es comparable. Sin embargo, la técnica de calentamiento es más adecuada para la producción a gran escala, por lo que se ha preferido frente a la primera. Para que tenga lugar la nucleación según esta técnica, suele prepararse una determinada mezcla de precursores, disolventes y otros posibles reactivos a una determinada temperatura, no muy alta, y posteriormente se lleva el conjunto a una temperatura mayor para que se inicie la cristalización.

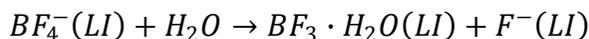
Las distintas muestras estudiadas de YF<sub>3</sub> dopado se han obtenido mediante el mismo procedimiento general de fabricación, aunque se han hecho pruebas con distintos disolventes y precursores de tierras raras.

En todos los casos, se ha utilizado líquido iónico como fuente de flúor. Esta elección se debe que este tipo de compuestos, de gran estabilidad térmica, volatilidad casi nula y líquidos en un amplio rango de temperaturas, han sido

propuestos recientemente como una alternativa “verde” frente a los disolventes orgánicos convencionales (Antonietti y col., 2004; Klingshirn y col., 2005).

En lo que se refiere a la fabricación de nanopartículas, otra de las ventajas del líquido iónico es su gran capacidad para la solvatación y estabilización de los cationes metálicos, así como su baja tensión superficial que da lugar a tasas altas de nucleación. Por todos estos motivos, en los últimos años los líquidos iónicos están siendo utilizados para la fabricación de nanopartículas con distintas composiciones (metales, óxidos metálicos, sulfuros metálicos, etc.) (Antonietti y col., 2004).

En nuestro caso, el líquido iónico (LI) seleccionado ha sido el tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazolio conocido como [BMIM]BF<sub>4</sub> (C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub> de Fluka con pureza >97%). A temperaturas superiores a los 100 °C, tiene lugar un rápido proceso de hidrólisis del compuesto según la reacción,



Ecuación 10.1: Reacción de hidrólisis del líquido iónico (LI) con tetrafluoroborato.

en la cual las moléculas de agua proceden, en nuestro caso, de los compuestos precursores de las tierras raras. Como se puede ver, este proceso tiene como consecuencia la liberación de gran cantidad de iones de flúor lo cual da comienzo al proceso de generación de núcleos.

En general, el procedimiento tiene lugar según los siguientes pasos, representados esquemáticamente en la Figura 10.1:

- Se añaden al disolvente seleccionado (etilenglicol o dietilenglicol) las cantidades deseadas de cada uno de los precursores de las tierras raras (itrio al 0,02 mol/dm<sup>3</sup> y erbio, iterbio o tulio variables), todos con un 99,9% de pureza. Todo el conjunto se mantiene con agitación magnética a una temperatura próxima a los 100 °C para facilitar el proceso de disolución.
- Tras enfriar la disolución a temperatura ambiente, se añade la cantidad deseada del líquido iónico, manteniendo en todo momento la agitación magnética.

- La solución final, unos 10 cm<sup>3</sup> de volumen depositado en tubos de ensayo cuidadosamente cerrados, se mantiene durante 15 horas en un horno precalentado a la temperatura deseada, en nuestro caso, 120 °C.
- La dispersión resultante se deja enfriar hasta llegar a temperatura ambiente, se centrifuga para eliminar el sobrenadante y, a continuación, se lava, dos veces en etanol y una en agua doblemente destilada. Finalmente, el polvo obtenido se seca a 50°C.

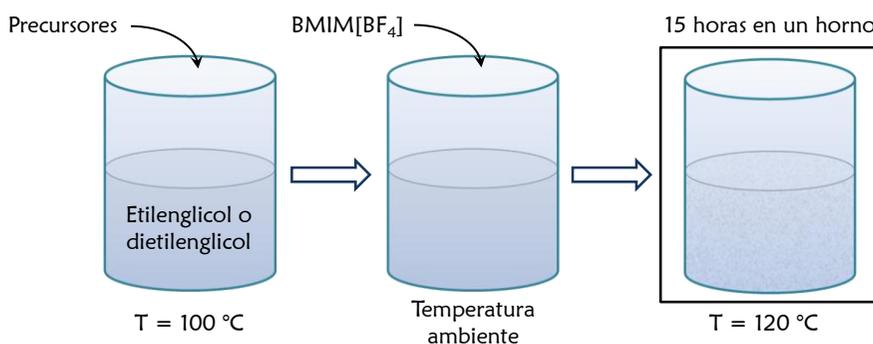


Figura 10.1: esquema del procedimiento de fabricación de las nanopartículas de YF<sub>3</sub>.

Cuando el solvente utilizado es el etilenglicol, los mejores resultados se han obtenido utilizando como precursores acetato de itrio (III) (YOAc, Y(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·XH<sub>2</sub>O de Aldrich), acetilacetato de erbio (III) (Er(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> de Alpha Aesar), acetilacetato de iterbio (III) (Yb(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> de Alpha Aesar) y acetilacetato de tulio (III) (Tm(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> de Alpha Aesar). En cambio, estos precursores no dan buenos resultados al cambiar el solvente por dietilenglicol. Por ello, en este caso se utilizaron en los siguientes cloruros como precursores: cloruro de itrio (III) hexahidratado (YCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O de Aldrich), cloruro de erbio (III) hexahidratado (ErCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O de Aldrich), cloruro de iterbio (III) hexahidratado (YbCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O de Aldrich) y cloruro de tulio (III) hexahidratado (TmCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O de Aldrich) (Núñez y col., 2009).

Cada conjunto de compuestos da lugar a nanopartículas con distintos tamaños y morfologías.

### Características estructurales y morfológicas de las nanopartículas.

La forma y el tamaño de las nanopartículas de  $\text{YF}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  obtenidas a través del procedimiento expuesto han sido caracterizadas por dos técnicas. Por una parte, han sido examinadas con un microscopio electrónico de transmisión (TEM, Philips 200CM). Para ello, una pequeña cantidad de nanopartículas en suspensión acuosa se deposita en una rejilla de cobre cubierta por un polímero transparente y se deja secar. A partir de las imágenes obtenidas de las nanopartículas, y considerando un gran número de ellas (varios cientos) con el fin de tener una amplia muestra estadística, se han obtenido las distribuciones de tamaños de las mismas.

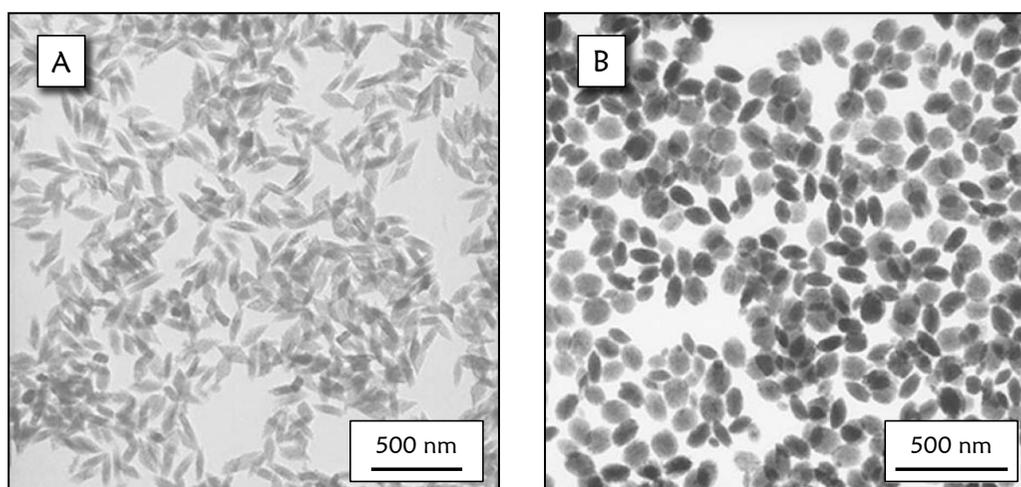


Figura 10.2: Imágenes de TEM de las nanopartículas de  $\text{YF}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  obtenidas utilizando etilenglicol como disolvente (A) o dietilenglicol (B).

En la Figura 10.2 se muestran las imágenes obtenidas con el microscopio TEM de las nanopartículas fabricadas. A la izquierda (A) se pueden ver las sintetizadas utilizando etilenglicol como disolvente (y los correspondientes precursores mencionados anteriormente), a la derecha (B), las sintetizadas utilizando dietilenglicol.

Como se puede ver en ambas imágenes la homogeneidad en el tamaño de las partículas es muy alta y además aparecen bien dispersas y no forman aglomerados. Sin embargo, la comparación entre la muestra A y la muestra B deja patente que la elección del solvente y los precursores afecta en gran medida a la forma de las nanopartículas, como suele ocurrir en este tipo de procedimientos (Poul y col., 2003; Núñez y col., 2007).

Las muestras fabricadas con el primer disolvente, el etilenglicol, presentan una forma romboédrica plana muy similar a la que presentan ciertas muestras crecidas por el mismo procedimiento pero sin dopar (Núñez y col., 2007). El tamaño promedio de estas partículas es de 125 nm x 55 nm x 23 nm, siendo el primer valor el de la diagonal mayor, el segundo la diagonal menor y el tercero el grosor.

En cambio, las muestras obtenidas usando dietilenglicol como disolvente presentan una forma más redondeada. En la imagen de la Figura 10.2B podría parecer que la forma y el tamaño de estas nanopartículas no son del todo homogéneos, pues algunas presentan formas más elípticas y otras más circulares. No obstante, la cuidadosa observación desde distintos ángulos de una única nanopartícula con el microscopio TEM (Figura 10.3) demuestra que se trata de partículas con una forma más lenticular que esférica y que en la figura anterior aparecen apoyadas en distintas posiciones. A partir de la imagen de la Figura 10.2B, se puede estimar un tamaño promedio para estas nanopartículas de 100 nm x 33 nm.

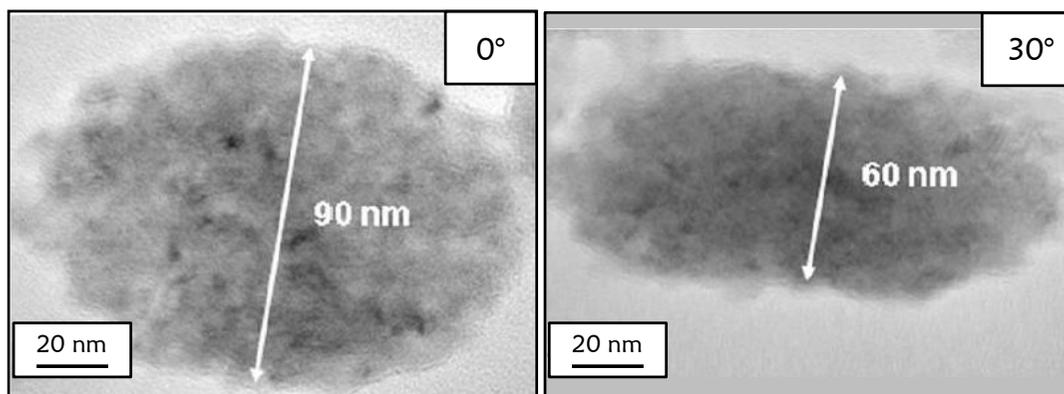


Figura 10.3: Imágenes de TEM de una única partícula sintetizada utilizando dietilenglicol como disolvente y tomadas a distintos ángulos (0° y 30°).

Para mayor claridad a la hora de designar los dos tipos de nanopartículas, en adelante llamaremos “muestra R” a las partículas con forma romboédrica, es decir, a las sintetizadas con etilenglicol, y “muestra L” a las de forma lenticular, es decir, a las sintetizadas con dietilenglicol.

Acoplado al microscopio TEM, se encuentra un sistema de espectroscopia de dispersión de energías de rayos-X (EDX, Philips DX4) que permite obtener

información sobre la composición de las nanopartículas. Mediante este sistema, se han obtenido los dos espectros mostrados en la Figura 10.4.

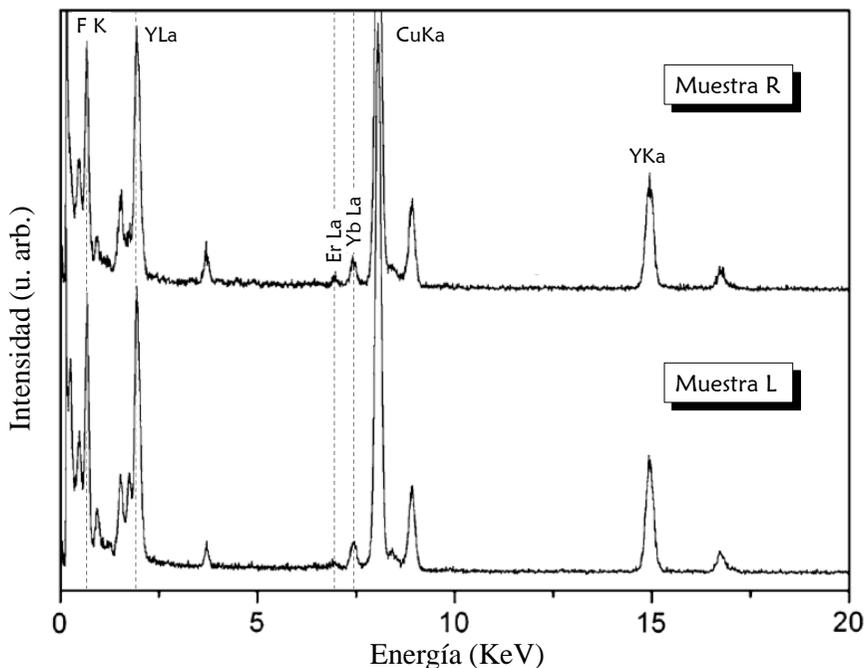


Figura 10.4: Espectros EDX de ambas muestras R (arriba) y L (abajo). El pico más intenso asociado a cada elemento ha sido etiquetado.

Como se puede ver, los espectros medidos en ambas muestras son prácticamente idénticos. En ambos casos aparecen como picos más intensos los asociados al itrio y al flúor, y, con menor intensidad, otros relacionados con la presencia de erbio e iterbio, lo cual sugiere que la incorporación de dopantes a la matriz ha tenido éxito. Este tipo de medidas se ha realizado en distintas partículas pertenecientes a cada muestra, y los resultados obtenidos son, en todos los casos, muy similares a los presentados en la Figura 10.4. Por lo tanto, se puede concluir que las muestras presentan una alta homogeneidad en su composición además de en la forma y el tamaño.

Para ampliar la información sobre las nanopartículas sintetizadas, se han llevado a cabo experimentos de difracción de rayos-X (con un equipo XRD Siemens D501). El ajuste de los distintos picos obtenidos mediante esta técnica permite extraer información sobre muchos aspectos de la estructura del material como son el modo de cristalización, que puede ser determinado a partir de la

posición e intensidad de los picos, o el tamaño aproximado de las nanopartículas a partir del ancho de los mismos.

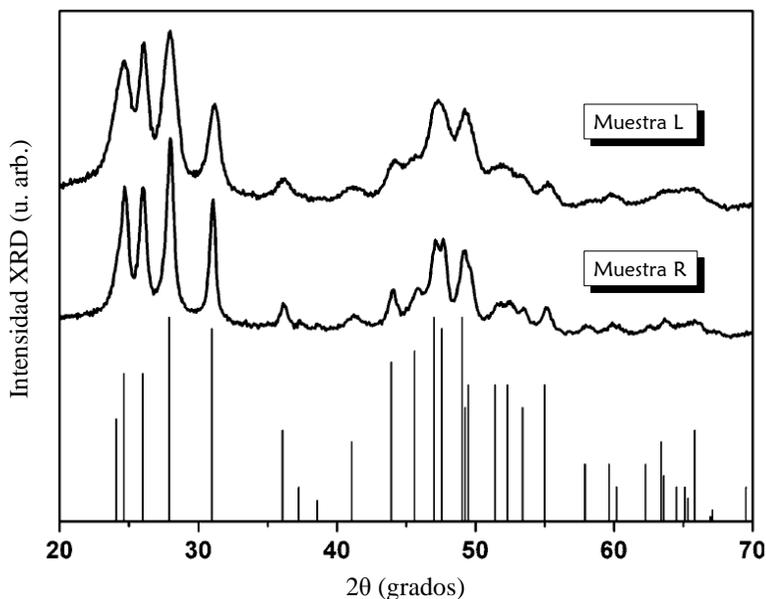


Figura 10.5: Espectros de difracción de rayos-X obtenidos en ambas muestras, L y R. En la parte inferior se han incluido las posiciones e intensidades teóricas del YF<sub>3</sub> en fase ortorrómbica.

En la Figura 10.5 se ha representado junto a los espectros experimentales medidos, las posiciones e intensidades teóricas de los picos de difracción del YF<sub>3</sub> cristalizado en fase ortorrómbica (JCPDS, archivo n° 32-1431). Como se puede observar, ambos espectros experimentales presentan un alto grado de coincidencia con el patrón de difracción teórico, lo cual permite concluir que en los dos casos la estructura y composición del material se corresponden con el YF<sub>3</sub> ortorrómbico.

De hecho, la única diferencia entre uno y otro espectro experimental se encuentra en el ancho de los picos. En general, el ancho de los picos de difracción puede ser relacionado con diversos efectos, principalmente, con la presencia de defectos superficiales del material y con su tamaño de grano. En lo que se refiere al tamaño de grano, este puede ser estimado a partir de la expresión de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{[\beta \cos\theta]}$$

Ecuación 10.2: Expresión de Scherrer.

donde  $D$  es el tamaño en la dirección perpendicular al plano de reflexión,  $\lambda$  representa la longitud de onda de la radiación,  $K$  es el llamado factor de forma y varía entre 0,8 y 1 en función de la forma de las partículas,  $\beta$  es el ancho del pico a media altura y, finalmente,  $\theta$  representa al ángulo de difracción (Patterson, 1939).

De acuerdo con esta expresión el ensanchamiento de los picos ( $\beta$ ) se puede relacionar con una reducción en el tamaño de la partícula. En nuestro caso, el ajuste experimental del espectro de la muestra R da una estimación del diámetro de la partícula del orden de los 30 nm, mientras que para las muestras L se obtiene un valor del orden de los 10 nm. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que esta no es más que una estimación del límite inferior del tamaño de la partícula, pues hay más causas que pueden generar su ensanchamiento.

### Nanopartículas de YF<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>

El proceso de fabricación de nanopartículas de YF<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> se ha realizado siguiendo los mismos pasos descritos para el caso del YF<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, aunque en este caso, por motivos que serán comentados más adelante en relación con las propiedades luminiscentes del material, tan solo se ha utilizado etilenglicol como disolvente.

En la Figura 10.6 se muestra una imagen de TEM de las nanopartículas obtenidas con un contenido del 2 mol% de Tm<sup>3+</sup> y 10 mol% de Yb<sup>3+</sup>. Como se puede observar, las partículas obtenidas vuelven a presentar la forma romboidal asociada al método de fabricación, así como una distribución de tamaños homogénea, estando las dimensiones en torno a las que se obtuvieron para el caso del Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>. La incorporación de los iones dopantes al material, al igual que en el caso anterior, parece haberse realizado con éxito de acuerdo con los resultados de EDX mostrados en la Figura 10.7, donde se han etiquetado los principales picos asociados a cada elemento.

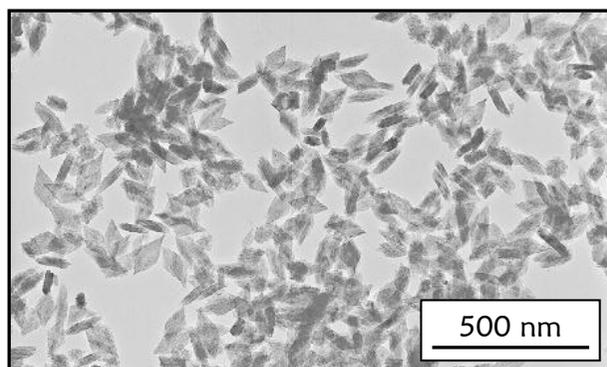


Figura 10.6: Imagen de TEM de una muestra  $\text{YF}_3:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  mostrando la morfología y homogeneidad de las nanopartículas sintetizadas con  $[\text{Tm}^{3+}] = 2 \text{ mol\%}$  y  $[\text{Yb}^{3+}] = 10 \text{ mol\%}$ .

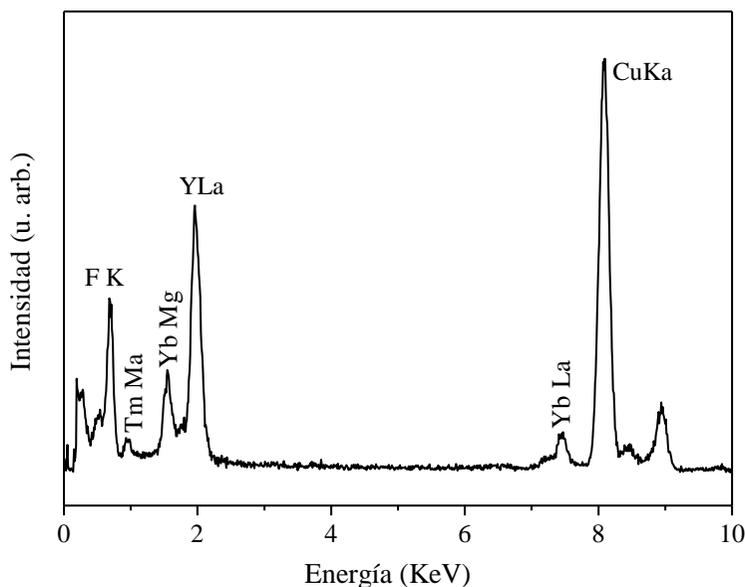


Figura 10.7: Espectro EDX de la muestras  $\text{YF}_3:\text{Tm}^{3+}(2\text{mol\%})/\text{Yb}^{3+}(10\text{mol\%})$ . Los picos de mayor intensidad asociados a cada elemento han sido etiquetados.

Por último, se han realizado medidas de difracción de rayos X para analizar el sistema de cristalización del  $\text{YF}_3$  y la calidad cristalina de las nanopartículas. Estos resultados, mostrados en la Figura 10.8, demuestran que de acuerdo con las intensidades y posiciones de los picos de difracción el material se encuentra en fase ortorrómbica.

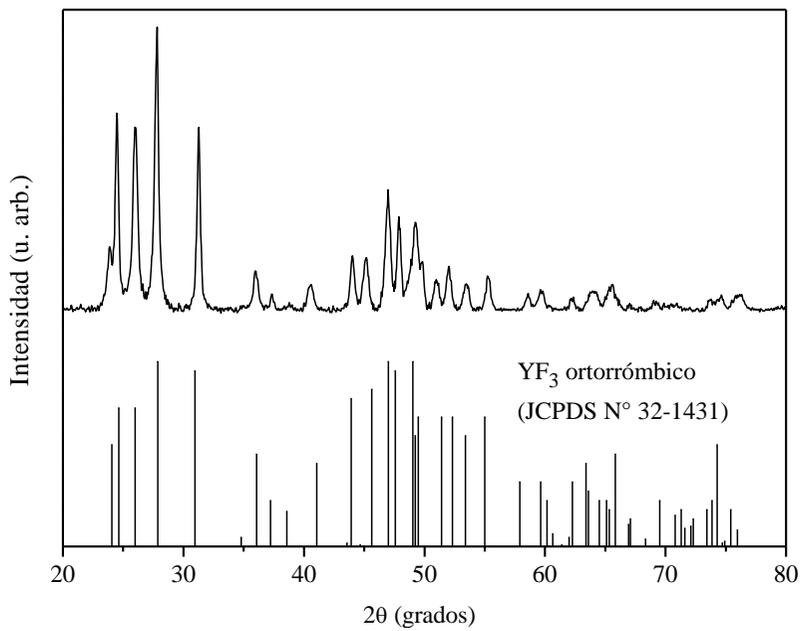


Figura 10.8: Espectro de difracción de rayos-X obtenido en la muestra YF<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup>(2mol%)/Yb<sup>3+</sup>(10mol%). En la parte inferior se han incluido las posiciones e intensidades teóricas del YF<sub>3</sub> en fase ortorrómbica

## 10.3 Estudio de las emisiones de nanocristales de $\text{YF}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Como ya se mencionó anteriormente, se han utilizado nanopartículas de  $\text{YF}_3$  dopadas con iones lantánidos sintetizadas en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC). El proceso de preparación del material a través de un método “bottom-up”, como ya se vio, ha dado lugar a partículas con características muy distintas a las obtenidas en  $\text{LiNbO}_3$  a través de un proceso “top-down”. A pesar de ello, el procedimiento seguido para estudiar el material ha sido semejante al utilizado en el caso de los nanocristales de  $\text{LiNbO}_3$ , es decir, se ha comenzado el análisis con nanopartículas co-dopadas con  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , que como se mencionó en la introducción del presente capítulo presentan ciertas ventajas como punto de partida y, una vez establecido el procedimiento adecuado de fabricación del material, se ha procedido a abordar el problema de los nanocristales dopados con  $\text{Tm}^{3+}$ .

En principio, cabe suponer que los procesos que darán lugar a la emisión en el rango espectral visible de los iones  $\text{Er}^{3+}$  a través de la excitación a los iones  $\text{Yb}^{3+}$  serán los mismos, o muy parecidos, a los que ya se han expuesto para el caso del  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  y que aparecen representados en la Figura 9.14. De hecho, estos mecanismos de “up-conversion” han sido ya demostrados en un gran número de matrices (Cantelar, 1999; Lemos y col., 2005; Lim y col., 2010), habiéndose encontrado que las principales diferencias entre unas y otras es la relación entre las probabilidades de transferencia asociadas a los procesos que generan la emisión verde (Figura 9.14 izquierda) y los que generan la emisión roja (Figura 9.14 derecha), por lo que en función de la matriz utilizada se pueden obtener distintos colores de emisión.

Las muestras de  $\text{YF}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  sintetizadas, como se ha dicho, presentan dos morfologías distintas en función del disolvente utilizado en cada caso (Figura 10.2). Así, si se hace uso de etilenglicol, la síntesis da lugar a nanocristales de forma romboidal (por lo que los llamaremos muestras R), mientras que si el disolvente utilizado era dietilenglicol, las nanopartículas presentan forma lenticular (por lo que nos referiremos a ellas como muestras L).

## Optimización de la intensidad de emisión.

Un primer objetivo en este capítulo, en lo que respecta a las nanopartículas de YF<sub>3</sub>, será determinar si las diferencias morfológicas encontradas entre las muestras L y R afectan, y cómo, a las propiedades luminiscentes de las partículas. Para abordar el problema, parece razonable empezar por comparar la intensidad de las emisiones obtenidas en cada una de las muestras. Con este propósito, se sintetizaron muestras R y L, con la misma concentración de iones dopantes ([Er<sup>3+</sup>] = 2 mol%, [Yb<sup>3+</sup>] = 10 mol%) y se introdujeron en los porta-muestras descritos en el Capítulo 4.

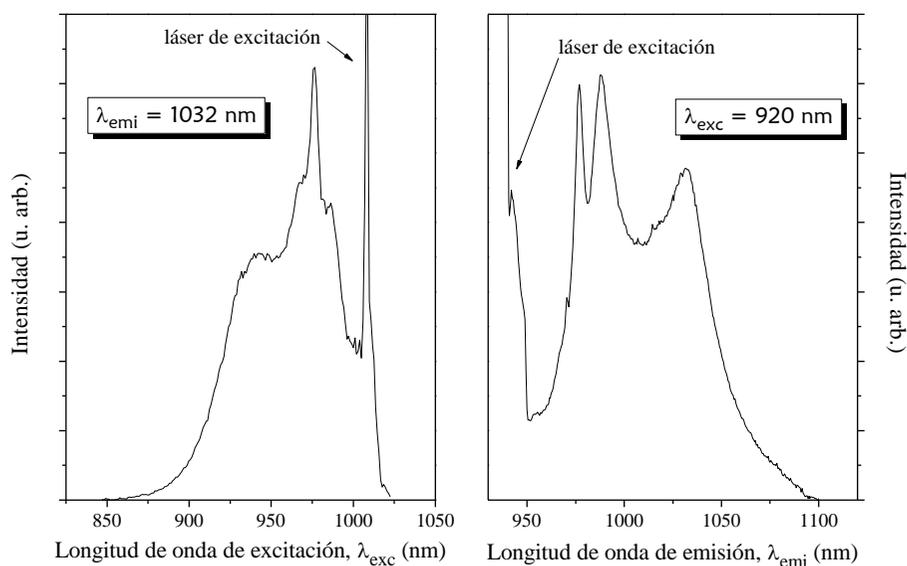


Figura 10.9: Espectro de excitación (izquierda) y de emisión (derecha) de la transición  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  del Yb<sup>3+</sup> en YF<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> medidos con un láser de excitación de Ti:Zafiro.

Mediante este procedimiento se puede demostrar que bajo excitación preferente a los iones Yb<sup>3+</sup> (980 nm), ninguna de las dos muestras, tal y como fueron preparadas, presenta emisión alguna que pueda ser atribuida a los iones Er<sup>3+</sup>, al menos no hasta alcanzar densidades de potencia de excitación exageradamente altas para este tipo de materiales (> 70 W/cm<sup>2</sup>). Sin embargo, sí es posible observar la propia emisión infrarroja del Yb<sup>3+</sup>, indicando que los iones están siendo adecuadamente excitados (Figura 10.9).

Además, debe mencionarse que una vez aplicada esa alta densidad de potencia a la muestra y habiendo empezado esta a presentar emisiones de “up-conversion”,

las nanopartículas seguían emitiendo con intensidad incluso reduciendo la densidad de potencia en más de dos órdenes de magnitud. Considerando estos resultados, y teniendo en cuenta que tan altas potencias de excitación generan un fuerte calentamiento de las muestras, parece razonable pensar que a través de un proceso de recocido de los nanocristales será posible, desde un principio, obtener emisiones intensas de “up-conversion” incluso con bajas densidades de excitación.

Con esta idea en mente, se ha procedido a realizar un tratamiento térmico durante 20 minutos en atmósfera abierta en varias muestras, cada uno a una temperatura distinta. La temperatura alcanzada en estos experimentos se ha limitado a 400 °C, pues se ha comprobado que a temperaturas mayores (~500 °C), daba comienzo un proceso de sinterización de las nanopartículas cuya consecuencia es la pérdida de uniformidad de las mismas.

Mediante este procedimiento, se ha observado que a partir de tratamientos en torno a 250 °C para el caso de las muestras romboidales, y de 300 °C para las muestras lenticulares, empiezan a observarse las emisiones de “up-conversion” propias de los iones Er<sup>3+</sup> en los rangos espectrales rojo y verde. En la Figura 10.10 se muestran los espectros medidos en muestras con tratamientos a distintas temperaturas bajo excitación a 980 nm y utilizando una densidad de potencia de excitación razonablemente baja (~0,4 W/cm<sup>2</sup>) para asegurarnos de que la excitación no está modificando la situación de las nanopartículas. Las distintas bandas de emisión observadas han sido etiquetadas de acuerdo con las correspondientes transiciones ópticas desde los niveles excitados del Er<sup>3+</sup> al estado fundamental. Además, en cada gráfico se ha añadido una micrografía de SEM de la muestra tras el tratamiento de 20 min a 400°C en la que se puede ver que la morfología de las muestras permanece inalterada.

Como se puede ver, las emisiones asociadas a la muestra R y las asociadas a la L son muy semejantes y, salvo en lo que se refiere a la intensidad de emisión, apenas cambian por efecto del tratamiento térmico. Existen varios procesos que podrían estar generando el aumento de la intensidad de la luminiscencia. Por una parte, es posible que el grado de cristalinidad de las muestras esté aumentando con la temperatura, es decir, que se estén eliminando defectos estructurales. Sin embargo, se comentó anteriormente que a través de espectros de difracción de rayos X (XRD) que la cristalinidad de las muestras era buena ya antes de llevar a cabo cualquier tratamiento térmico, por lo que no parece que esta posibilidad pueda

ser muy relevante en nuestro caso. De todos modos, se han realizado una serie de medidas equivalentes en una muestra tratada a 400°C durante 20 min. que han demostrado que, efectivamente, la estructura cristalina del material y el tamaño de partícula no se han visto alterados por el tratamiento.

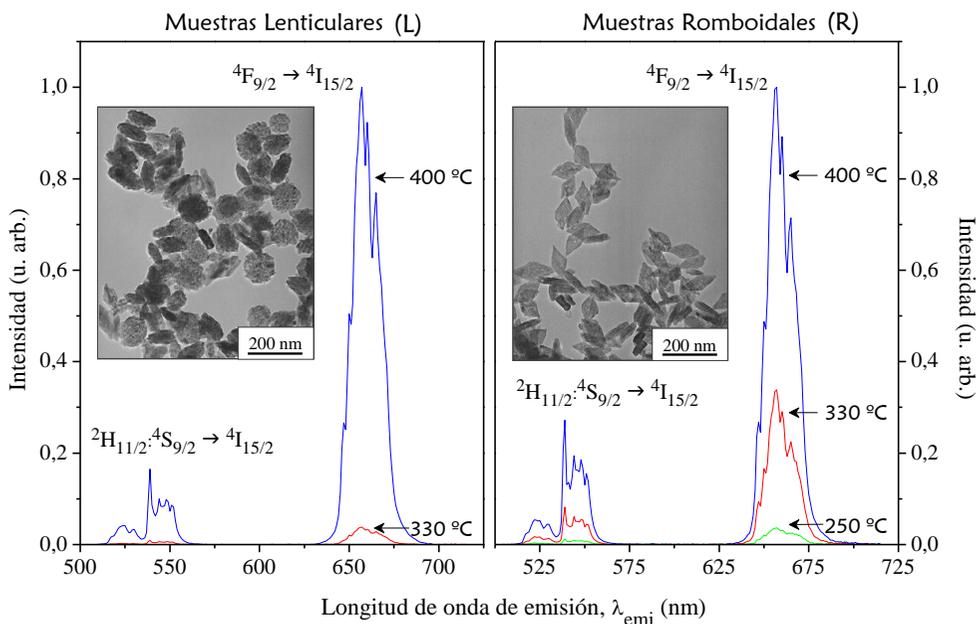


Figura 10.10: Espectros de emisión medidos en las muestras tras someterlas a distintas temperaturas de tratamiento. En el interior de cada gráfico se muestra una micrografía de SEM de las muestras al final del tratamiento para comprobar que la morfología de las mismas permanece inalterada.

Por otra parte, es posible que en el interior del material haya una cierta cantidad de impurezas que puedan estar, de algún modo, bloqueando las emisiones y que desaparezcan al aumentar la temperatura. Para comprobar esta posibilidad, se ha llevado a cabo un análisis térmico gravitacional (TGA) en ambas muestras durante un proceso de calentamiento desde 25°C hasta 400°C. Este experimento ha revelado una pérdida continua en el peso de ambas muestras en el rango de temperaturas estudiado, de modo que al final del proceso las nanopartículas de la muestra L han perdido un 8,5% de su peso, mientras que las R tan sólo han perdido un 5%.

A continuación, para determinar el origen de esta pérdida de peso, se ha realizado un estudio de desorción a temperatura programada (TDP) en el que las muestras L y R han sido sometidas a un proceso de calentamiento, caracterizado

por una pendiente  $dT/dt$  dada por la línea negra de la Figura 10.11 (A1 y A2). A lo largo del estudio se han detectado, en primer lugar, pérdidas de agua y, posteriormente, al alcanzar temperaturas algo mayores, pequeñas cantidades de  $\text{CO}_2$  y  $\text{NO}$ . En la Figura 10.11A se muestran las señales obtenidas para cada una de estas sustancias a lo largo del tratamiento multiplicada cada una por un determinado factor para obtener una imagen más clara del proceso.

Todos estos compuestos pueden estar asociados a residuos procedentes del proceso de síntesis. Así por ejemplo, el  $\text{NO}$  está presente en el líquido iónico y debe proceder de él, mientras que el  $\text{CO}_2$  puede relacionarse con los disolventes (glicol) o, igualmente, con el líquido iónico. Por último, las moléculas de agua están presentes a lo largo de todo el procedimiento de síntesis y podrían proceder de prácticamente cualquiera de los compuestos utilizados. Quizá es por eso que este es el compuesto que parece encontrarse en mayor cantidad en las nanopartículas, como demuestra la Figura 10.11A.

Estas especies han sido también detectadas en los espectros de DRIFT (Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform) medidos en muestras sin ningún tratamiento térmico, y en muestras tratadas 20 min. a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 10.11B). Tanto en las nanopartículas R como en las L se puede apreciar inicialmente una banda de absorción intensa y muy ancha en torno a  $3400\text{ cm}^{-1}$  y otra menor alrededor de  $1630\text{ cm}^{-1}$ , principalmente asociadas a la presencia de grupos  $\text{OH}^-$  en el material. Además, aparecen otras bandas menores en el rango  $1500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , que pueden ser atribuidas a los disolventes (etilenglicol en la muestra R o dietilenglicol en la L) (Matsuura y col., 1967; Caruntu y col., 2002).

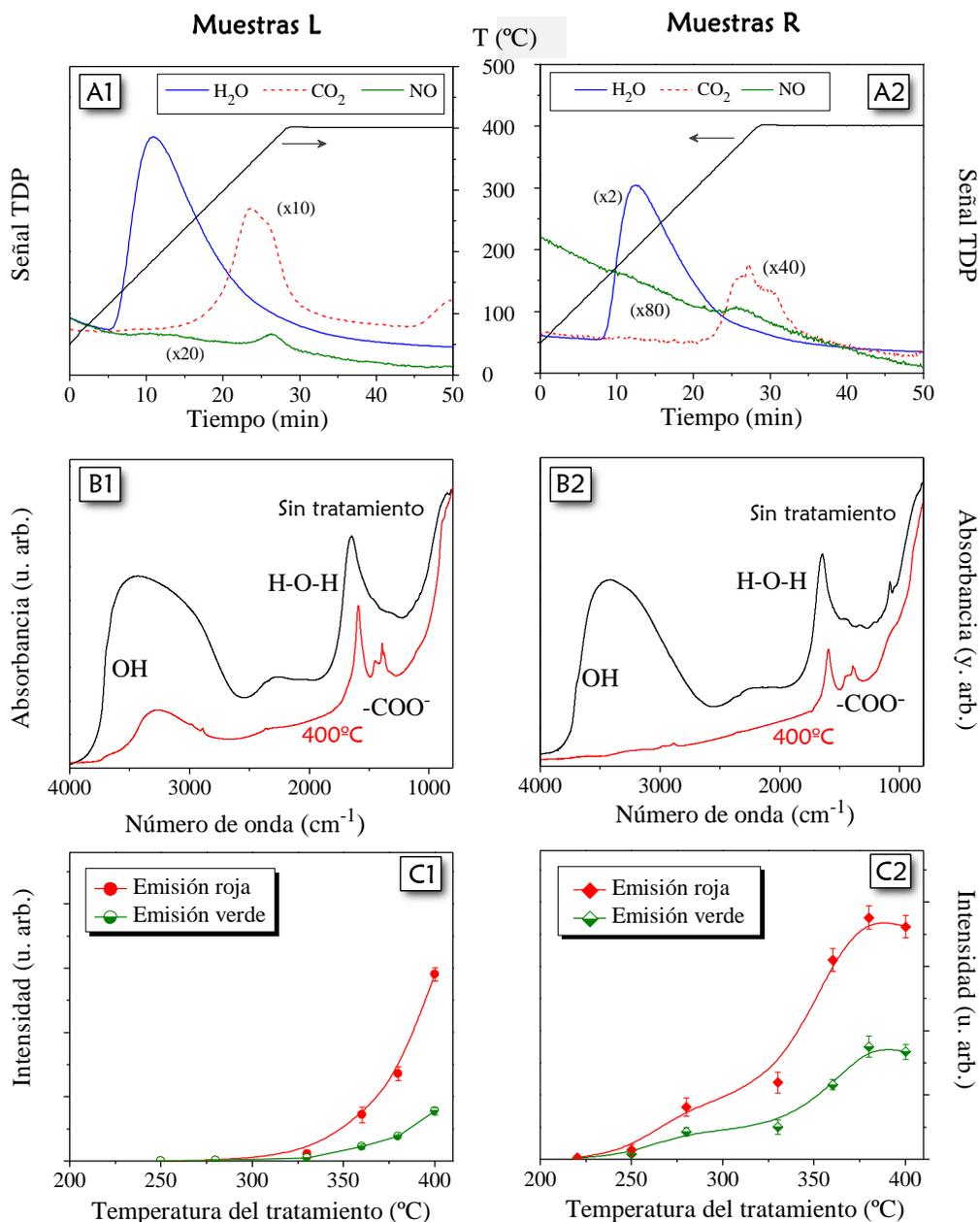


Figura 10.11: Caracterización de la evolución de las partículas a lo largo de los tratamientos térmicos: Estudio TDP (A), DRIFTS (B) e intensidad de emisión (C) medidas en ambos sistemas (partículas L a la izquierda y R a la derecha).

Tras el tratamiento térmico, las bandas asociadas a los grupos OH<sup>-</sup> han desaparecido por completo en la muestra R. No así en la L, en la cual no parecen haberse eliminado por completo estos residuos. En lo que respecta a los grupos orgánicos, tras el tratamiento siguen apareciendo bandas bien definidas, aunque ligeramente distintas a las observadas en la situación inicial, y que son propias de los aniones carboxilato, -COO<sup>-</sup> (Colthup y col., 1990). En consecuencia, parece que el tratamiento realizado, no elimina por completo los residuos (especialmente en el caso de la muestra L), aunque sí en gran medida.

Este proceso de eliminación de impurezas debe verse reflejado también en la intensidad de las bandas de emisión del Er<sup>3+</sup> a través de excitación al Yb<sup>3+</sup>. En la Figura 10.11C se muestra el valor del área integrada bajo las bandas de emisión verde, asociadas a las transiciones  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  y  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , y la banda de emisión roja, asociada a la transición  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . Cada una de las muestras medidas ha sido tratada durante 20 minutos a la temperatura indicada, y luego cada medida ha sido repetida hasta cuatro veces para determinar el grado de dispersión de los datos, reflejado en las barras de error de las medidas.

Como puede verse, tanto en las muestras R como en las L no empieza a apreciarse ninguna intensidad de emisión hasta alcanzar una temperatura en que, de acuerdo con los resultados anteriores, gran parte de los grupos OH<sup>-</sup> han sido eliminados (Figura 10.11A). Esta temperatura, sin embargo, no es la misma para ambas muestras, puesto que para las R se empieza a apreciar alguna emisión a partir de los 250°C, mientras que en las L la luminiscencia permanece bloqueada hasta aplicar tratamientos de alrededor de 330 °C. Además, las muestras L presentan un segundo tramo de crecimiento de la intensidad de emisión que podría estar asociado a la eliminación progresiva del resto de impurezas (CO<sub>2</sub> y NO). Tanta es la diferencia en las tasas de pérdida de impurezas que al final del tratamiento las muestras R parecen haber alcanzado un régimen de estabilidad en lo que a intensidad de la emisión se refiere, mientras que las L se encuentran aún en un rango de crecimiento de la luminiscencia. Este hecho parece encajar con los espectros DRIFTS medidos, según los cuales en las partículas R se han eliminado todos grupos OH<sup>-</sup> y en las L aún queda una cierta cantidad de los mismos.

Considerando todos estos resultados en su conjunto, parece adecuado concluir que los principales responsables del blanqueo de las emisiones de “up-conversion” en las muestras sintetizadas de YF<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, son los grupos hidroxilo OH. Es

bien sabido que la presencia de este tipo de compuestos puede blanquear las emisiones de los iones lantánidos, pues su presencia aumenta la probabilidad de relajación multifonónica a través de sus vibraciones (Cusso y col., 2001; Bünzli, 2005).

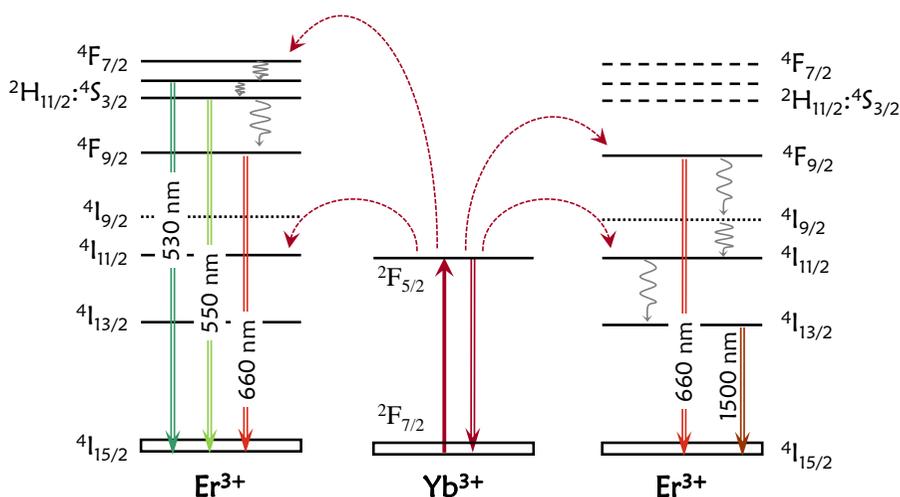


Figura 10.12: Diagrama de niveles de los iones Yb<sup>3+</sup> y Er<sup>3+</sup> mostrando los principales mecanismos de “up-conversion” (flechas punteadas), las emisiones no radiativas más probables (flechas onduladas) y las emisiones radiativas más importantes (flechas dobles).

Como ya se mencionó en el Capítulo 1, cuanto menor sea la diferencia energética entre un nivel y el siguiente de menor energía, más probable será la relajación a través de fonones. En consecuencia, y de acuerdo con las posiciones energéticas de los niveles del Er<sup>3+</sup> (mostrados en la Figura 10.12), los niveles que, siendo generalmente radiativos sufrirán un mayor grado de blanqueo serán  $2H_{11/2}:4S_{3/2}$ ,  $4F_{9/2}$  y  $4I_{11/2}$ . Así, de acuerdo con la Figura 10.12, la mayor parte de la población de los niveles emisores de radiación verde  $2H_{11/2}:4S_{3/2}$  en presencia de grupos OH irá a poblar el nivel  $4F_{9/2}$ , que a su vez se relajará a través de una cadena no radiativa hasta poblar el nivel  $4I_{13/2}$ .

Debe tenerse en cuenta además, que no sólo los niveles emisores estarán siendo blanqueados, sino que también aquellos a partir de los cuales estos se pueblan por mecanismos de “up-conversion” estarán sufriendo el mismo efecto, como es el caso del nivel  $4I_{11/2}$  del que parte el proceso por el que se excitan  $2H_{11/2}:4S_{3/2}$ . Por tanto, las únicas emisiones probables en presencia de una concentración relativamente alta de grupos OH serán la del Yb<sup>3+</sup> y, quizá, la emisión  $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$  del Er<sup>3+</sup>.

## Efectos de la eliminación de impurezas en las propiedades luminiscentes.

Lógicamente, el hecho de que al final del tratamiento térmico en las muestras romboidales se haya eliminado por completo la presencia de grupos OH y en las muestras lenticulares no, debe afectar a la eficiencia de “up-conversion”. En la Figura 10.13 se muestra el espectro medido en ambas muestras incluyendo la banda de emisión infrarroja asociada a la transición  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  del Er<sup>3+</sup>.

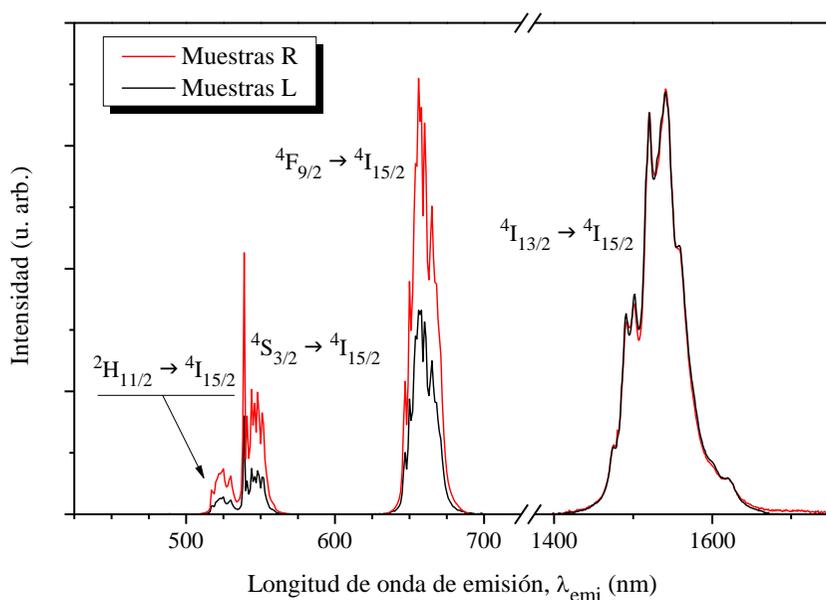


Figura 10.13: Comparación de las intensidades de emisión en el visible de ambas muestras tratadas a 400°C durante 20 min normalizando al área de la emisión infrarroja del Er<sup>3+</sup> (~ 1500 nm).

La normalización de ambos espectros al área de esta banda de emisión infrarroja puede servir para estimar la fracción de iones excitados en el visible respecto a los que tenemos en el infrarrojo. De este modo queda claro en la Figura 10.13 que las muestras R presentan finalmente un grado de eficiencia de “up-conversion” de casi el doble que las muestras L tras un tratamiento térmico como el que se ha realizado (400°C, 20 min.).

De acuerdo con los mecanismos habituales de “up-convesion” en Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, (Figura 10.12) tanto la emisión roja como la verde se pueblan a través de un proceso a dos fotones, mientras que las infrarrojas necesitan un único fotón de

excitación. Siendo así, la intensidad de emisión visible debe crecer cuadráticamente con la potencia de excitación, y la infrarroja de forma lineal.

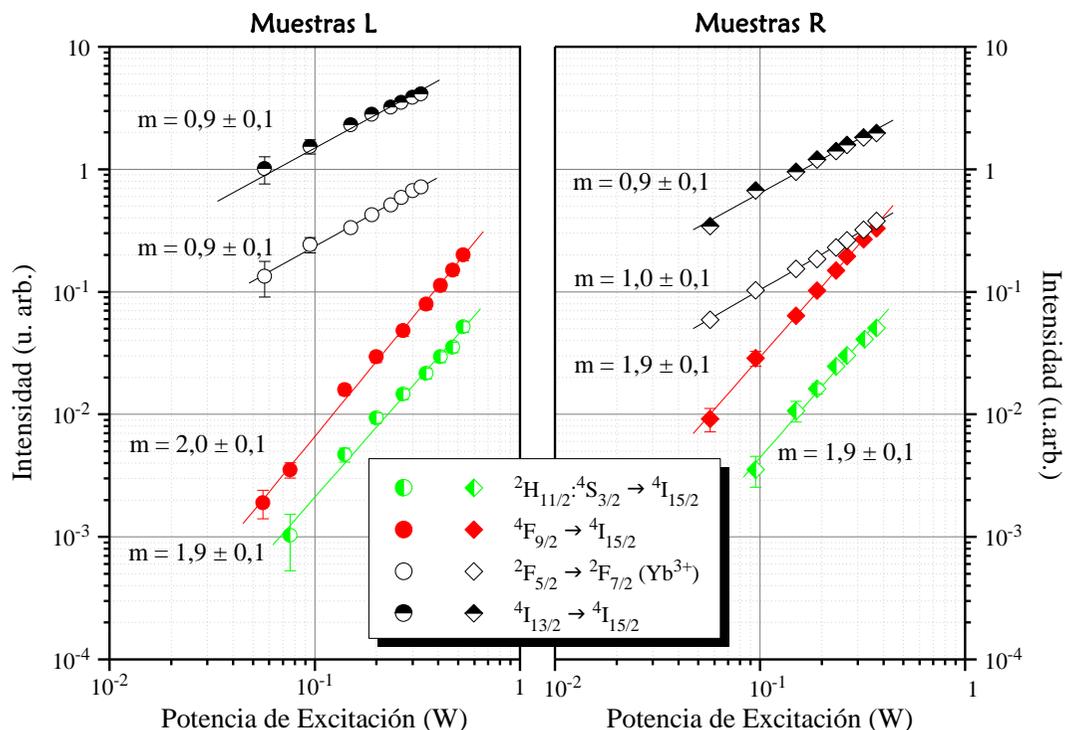


Figura 10.14: Dependencia de la intensidad de emisión con la potencia de emisión en ambas muestras de nanopartículas tras un tratamiento de 20 min a 400°C.

En la Figura 10.14 se muestran las dependencias en potencia medidas para las muestras L y R. Como se puede ver, todos los resultados obtenidos parecen estar acordes con lo esperado y la única diferencia entre unas muestras y otras vuelve a ser la intensidad de las emisiones. Por tanto se puede concluir que la presencia residual de impurezas en las muestras L no genera ningún tipo de saturación en los procesos de generación de “up-conversion” sino que simplemente, como se ha dicho, hace aumentar las probabilidades de relajación multifonónica.

Por último, merece la pena destacar el hecho de que el tratamiento térmico afecta de distinto modo a las emisiones verdes y a las rojas. A partir de los datos de la Figura 10.11C, en la cual los resultados se han representado tras corregir el espectro teniendo en cuenta la respuesta del equipo experimental (detector y monocromador), podemos calcular la relación existente entre la emisión verde y la roja, habitualmente llamada índice verde-rojo (GRR). El cambio en la relación

entre ambas bandas resulta ser mayor en las muestras L que en las R, quizá debido a la mayor cantidad de impurezas que presentan inicialmente las muestras. Así, mientras que en la muestras lenticulares el índice GRR llega a variar de  $\sim 0,5$  para las muestras tratadas a menor temperatura, a  $\sim 0,1$  para las muestras tratadas a 400 °C, en las romboidales la modificación va de  $\sim 0,3$  a  $\sim 0,2$ .

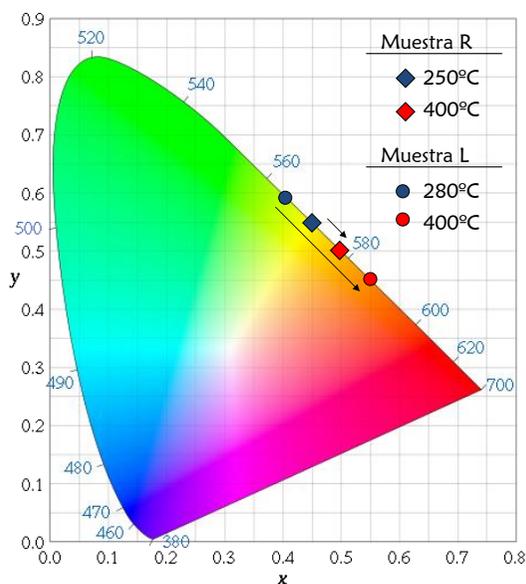


Figura 10.15: Coordenadas de color CIE correspondientes a las emisiones medidas para ambas muestras, L y R, tras ser sometidas a distintas temperaturas durante 20 min.

Cambios de esta magnitud en la relación verde-rojo producen cambios visibles en el color de la emisión de las muestras, que pueden ser cuantificados considerando la respuesta del ojo humano mediante el cálculo de las coordenadas CIE. Resulta evidente en la Figura 10.15, que ambas muestras, L y R, presentan una emisión de tonalidad amarilla tras los tratamientos iniciales a baja temperatura y que, a medida que se elimina la presencia de impurezas, el color de la emisión global se torna más anaranjado, pudiendo llegar a alcanzar los tonos rojos en el caso de las muestras lenticulares.

## 10.4 Nanocristales de YF<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>

Hasta ahora, en este trabajo de tesis se ha considerado el dopaje simple con iones Tm<sup>3+</sup>, así como los mecanismos que tienen lugar entre ellos. En principio, incorporar iones sensibilizadores para generar emisiones visibles a partir de excitación infrarroja, tal y como se hace en el caso del Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, no parece necesario. Sin embargo, para aplicaciones biomédicas una de las características buscadas en los marcadores luminiscentes es que ofrezcan la posibilidad de obtener emisiones con diferentes colores pero utilizando siempre la misma longitud de onda de excitación. De este modo, sería posible generar imágenes con varios colores sin acumular un exceso de radiación por excitación en los tejidos o las células, lo cual podría ser perjudicial para la investigación en sí misma. Por este motivo, es habitual añadir a los nanocristales creados con este propósito una cierta cantidad de iones Yb<sup>3+</sup> que sirvan como sensibilizadores para excitar simultáneamente tanto los materiales con iones Er<sup>3+</sup> como los que contengan Tm<sup>3+</sup>.

Del mismo modo que se han sintetizado las nanopartículas de YF<sub>3</sub> dopadas con Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> y teniendo en cuenta el estudio realizado para optimizar sus emisiones de “up-conversion”, se han obtenido nanopartículas dopadas con Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>. Debe tenerse en cuenta a partir de aquí que, considerando que ha resultado más sencillo obtener emisiones eficientes con las muestras de forma romboidal, de ahora en adelante tan sólo se trabajará con muestras sintetizadas utilizando etilenglicol como disolvente.

Al igual que se hizo con las muestras de Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, se han aplicado tratamientos térmicos de distinta duración pero siempre a 400 °C a muestras con igual concentración de dopantes destinados a asegurar que la eficiencia de los procesos de “up-conversion” es la óptima. De estas medidas se concluye que un tratamiento de 30 min. a esta temperatura es suficiente para alcanzar la máxima emisión de las nanopartículas.

Los mecanismos de transferencia entre iones Yb<sup>3+</sup> y Tm<sup>3+</sup> han sido estudiados anteriormente en varias matrices, incluido el YF<sub>3</sub> (Auzel, 1966a; Hewes y col., 1969; Geusic y col., 1971; Ostermayer y col., 1971; Mita y col., 1999). Estos trabajos demuestran la existencia de varios procesos consecutivos de transferencia de energía entre ambos iones que pueden dar lugar, en última instancia, a la obtención de emisiones visibles y ultravioletas de “up-conversion”. En la Figura

10.16 se muestra esquemáticamente el esquema de niveles de los dos iones, así como los procesos Yb<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup> implicados.

Como se aprecia en la figura, en principio hay tres procesos diferentes que pueden tener lugar a partir de los iones Yb<sup>3+</sup>. El primero de ellos tiene lugar a través del mecanismo  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  (Yb<sup>3+</sup>): ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$  (Tm<sup>3+</sup>) y resulta ser un proceso no resonante en el cual una energía de  $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$  debe ser absorbida por la red (Ostermayer y col., 1971). Mediante este proceso se puebla el nivel  ${}^3H_5$  del tulio que se relajará principalmente de forma no radiativa poblando  ${}^3F_4$ .

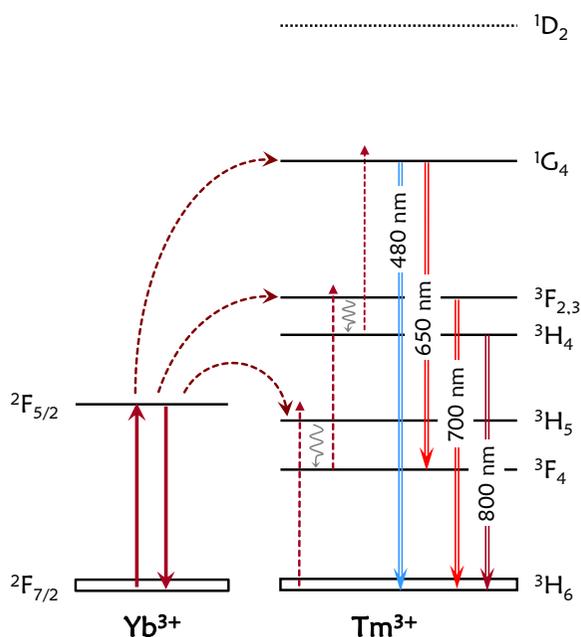


Figura 10.16: Diagrama parcial de niveles del sistema Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> indicando los procesos de transferencia de energía entre ambos iones.

A continuación, es posible que tenga lugar un segundo proceso de transferencia desde el iterbio dado por  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  (Yb<sup>3+</sup>): ${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_{2,3}$  (Tm<sup>3+</sup>) cuya consecuencia será la población del nivel  ${}^3F_{2,3}$  y, en consecuencia, la de  ${}^3H_4$ . Este segundo paso, aún siendo también no resonante, conlleva una diferencia energética algo menor que el anterior ( $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ). Finalmente, con un tercer proceso, también no resonante, pero con un exceso de energía de  $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ , es posible poblar niveles aún más energéticos del tulio  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  (Yb<sup>3+</sup>): ${}^3H_4 \rightarrow {}^1G_4$  (Tm<sup>3+</sup>). De este modo, la excitación al ión iterbio hace posible la población de todos los niveles excitados del tulio de energía inferior al nivel  ${}^1G_4$ .

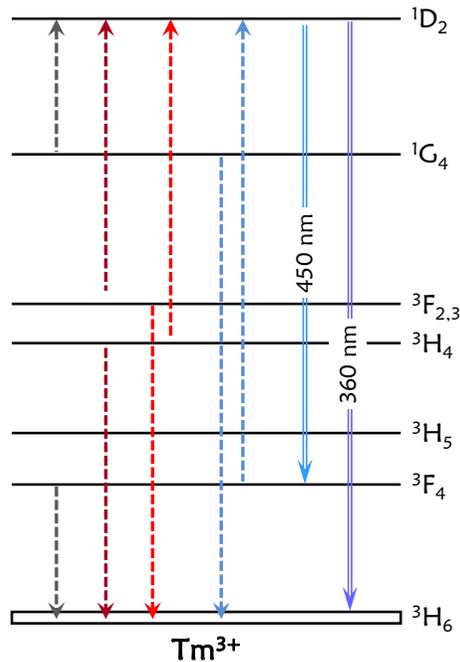


Figura 10.17: Diagrama esquemático mostrando los posibles mecanismos de transferencia Tm<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup> que podrían poblar el nivel <sup>1</sup>D<sub>2</sub>.

Adicionalmente, es posible observar emisiones procedentes del nivel <sup>1</sup>D<sub>2</sub> en estos casos, si bien el proceso de población del mismo no está del todo claro. Por una parte, en otros fluoruros como NaYF<sub>4</sub> o LaF<sub>3</sub>, algunos autores sugieren un cuarto proceso de transferencia involucrando a los iones Yb<sup>3+</sup> como iones dadores, <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> (Yb<sup>3+</sup>):<sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>1</sup>D<sub>2</sub> (Tm<sup>3+</sup>) (Heer y col., 2004; Suyver y col., 2006). Este proceso es, al igual que los anteriores, no resonante, siendo la energía que debería absorber la red en el caso del YF<sub>3</sub> del orden de los 3300 cm<sup>-1</sup>. Puesto que los fonones de esta matriz son de poca energía (513 cm<sup>-1</sup>), serían necesarios al menos siete para cubrir esa diferencia, lo cual hace de esta transferencia de energía un proceso poco probable en este material. Por otra parte, se han propuesto también una serie de procesos de transferencia de energía resonantes entre iones Tm<sup>3+</sup> (Figura 10.17) que podrían poblar el nivel <sup>1</sup>D<sub>2</sub> y que, a priori, parecen posibles en este material (De y col., 2007; Wang y col., 2008).

Como se puede ver, de acuerdo con los procesos representados en la Figura 10.16 y la Figura 10.17, es posible obtener emisiones en los rangos rojo, azul y ultravioleta del Tm<sup>3+</sup> a través de excitación infrarroja al Yb<sup>3+</sup>. En la Figura 10.18 se muestra un espectro de emisión obtenido en nanopartículas de YF<sub>3</sub> con [Tm<sup>3+</sup>] = 2

mol% e [Yb<sup>3+</sup>] = 20 mol% bajo excitación a los iones Yb<sup>3+</sup>. En este espectro se pueden apreciar las bandas características asociadas a transiciones que parten de los niveles excitados <sup>1</sup>D<sub>2</sub>, <sup>1</sup>G<sub>4</sub>, <sup>3</sup>F<sub>2,3</sub> y <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, confirmando que están teniendo lugar procesos de up-conversion.

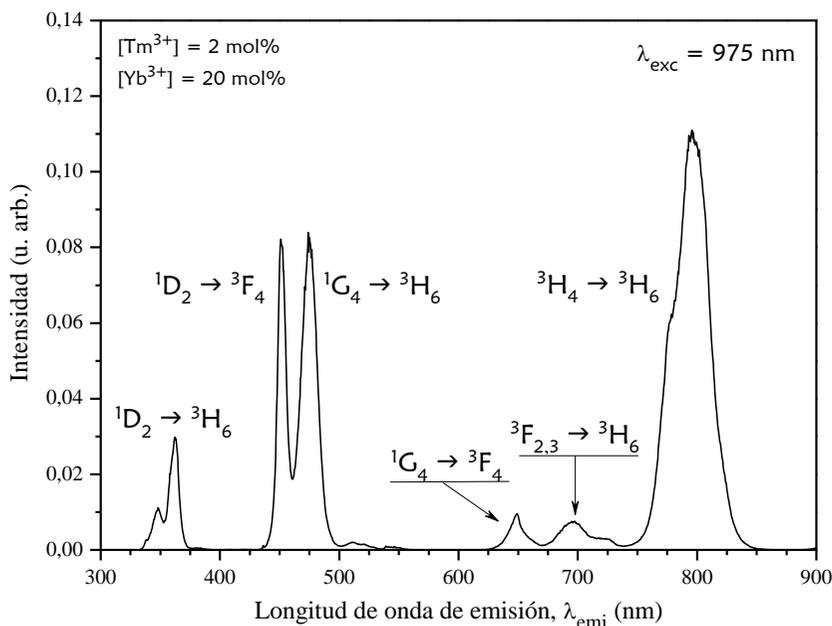


Figura 10.18: Espectro de emisión de una muestra de YF<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> ([Tm<sup>3+</sup>] = 2 mol%, [Yb<sup>3+</sup>] = 20 mol%) medido bajo excitación a los iones Yb<sup>3+</sup> a 975 nm en el rango visible.

Al igual que en experimentos anteriores, es posible extraer información sobre los mecanismos de población de los distintos niveles mediante el estudio de la dependencia existente entre la intensidad de emisión y la potencia de excitación. Estas dependencias se han medido en las bandas de emisión asociadas a cada nivel más aisladas en el espectro con el objetivo de minimizar posibles errores debidos al solapamiento con otras bandas. En los casos en los que este solapamiento no ha podido ser evitado, como es el caso de <sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub> y <sup>1</sup>D<sub>2</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub>, se ha realizado un ajuste de los distintos picos a funciones gaussianas y se ha calculado la intensidad de la emisión a partir de ellas. Los datos obtenidos de este modo se muestran en la Figura 10.19.

Como se puede ver, la evolución de los datos al aumentar la potencia de excitación revela un cierto grado de saturación en las medidas. Aún así, en el rango de potencias de excitación bajas es posible realizar un ajuste razonable de los datos

a una dependencia lineal (en representación logarítmica), para calcular un valor de la pendiente. Con estos ajustes, representados en la figura por líneas continuas coloreadas, se obtiene una pendiente de 1,5 para la emisión asociada a la relajación del nivel <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, 1,7 para la de <sup>3</sup>F<sub>2,3</sub>, 2,0 para <sup>1</sup>G<sub>4</sub> y 3,0 para <sup>1</sup>D<sub>2</sub>.

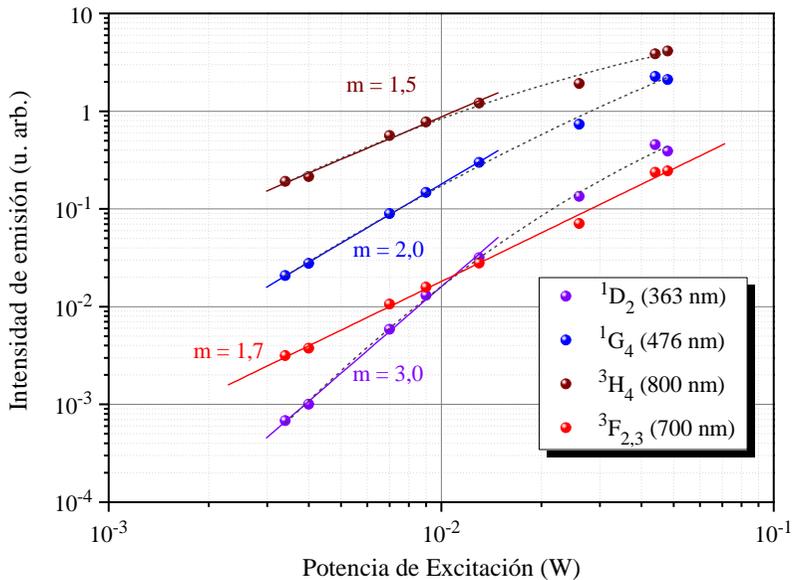


Figura 10.19: Dependencia de la intensidad de emisión con la potencia de excitación de una muestra de YF<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> ([Tm<sup>3+</sup>] = 2 mol%; [Yb<sup>3+</sup>] = 20 mol%). La línea gris punteada ha sido dibujada sólo para guiar la vista.

Como ya se ha mencionado en ocasiones anteriores, la “saturación” de estas curvas se relaciona con la existencia de vías alternativas de despoblación de los niveles tales que la probabilidad de que tengan lugar es comparable a la de la relajación habitual a niveles de menos energía (Pollnau y col., 2000). En el caso particular del YF<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, este efecto ha sido observado ya en el material policristalino y se ha demostrado que está relacionado con la eficiencia de los fenómenos consecutivos de transferencia de energía entre Yb<sup>3+</sup> y Tm<sup>3+</sup> que dan lugar a las emisiones azules (Geusic y col., 1971).

Si bien en muchos aspectos las propiedades pueden cambiar al pasar de muestras en volumen a tamaños nanométricos, como veremos más adelante en lo que respecta a las probabilidades de transferencia es posible considerar los mismos parámetros (Apartado II). Siendo así, podemos suponer que al igual que en el volumen, el segundo mecanismo de transferencia, que puebla el nivel <sup>2</sup>F<sub>2,3</sub> a partir de <sup>3</sup>F<sub>4</sub>, genera un cierto grado de saturación en <sup>3</sup>F<sub>4</sub> que se refleja en el valor de la

pendiente obtenida para el caso de  $^3F_{2,3}$  (Figura 10.19) y que lógicamente afectará a todos los niveles que se pueblan a partir de él, incluyendo  $^3H_4$ . A continuación, el tercer mecanismo de transferencia, que parte de  $^3H_4$  para poblar  $^1G_4$ , genera una saturación adicional en el nivel de partida que se propagará a todos los niveles que se pueblan a partir de él. Por ello, los niveles  $^1D_2$ ,  $^1G_4$  y  $^3H_4$  presentan un mayor grado de saturación que  $^3F_{2,3}$ , que queda patente en la clara pérdida de linealidad en los datos presentados en la Figura 10.19.

Estando las curvas de dependencia en potencia en una situación de saturación, los valores que aportan las pendientes calculadas sólo representan el número mínimo de fotones que podrían estar involucrados en el proceso, que deberá ser un número entero, aunque el número real bien podría ser mayor. Siendo así, cabe suponer que  $^3F_{2,3}$  se está poblando a través de un proceso a dos fotones, al igual que  $^3H_4$ , y que por tanto,  $^1G_4$  necesita más de dos fotones y  $^1D_2$  más de tres, unos resultados que parecen estar de acuerdo con los mecanismos propuestos anteriormente (Figura 10.16 y Figura 10.17).

### ***I. Dependencia de las emisiones con la concentración de dopantes***

Como se ha visto en la sección anterior, cada nivel del tulio se ve afectado por procesos distintos de transferencia de energía entre iones, tanto en lo que se refiere a los mecanismos que los pueblan como a los que los despueblan. Debido a que estos mecanismos dependerán en todo caso de las distancias entre iones dadores y aceptores, es de esperar que las densidades de población de cada nivel y, en consecuencia, las intensidades de emisión, cambien en función de la concentración de Tm<sup>3+</sup>, de la de Yb<sup>3+</sup> y, en consecuencia, de la relación entre ambas,  $[Yb^{3+}]/[Tm^{3+}]$ . Por este motivo, en este apartado se va a estudiar la relación existente entre la concentración de iones lantánidos incorporados al material y la intensidad de las distintas bandas de emisión asociadas a las transiciones  $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ ,  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ ,  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ,  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ ,  $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$  y  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  (Figura 10.18).

Para llevar a cabo este estudio se han utilizado dos series de muestras. En una de ellas se ha mantenido constante la concentración de iterbio en 10 mol%, mientras que la de tulio se ha variado entre el 0,1 mol% y el 5 mol%. En la otra, por el contrario, la concentración que se ha mantenido constante es la de tulio,

tomando un valor del 0,5 mol%, mientras que la de iterbio toma valores entre el 1 mol% y el 30 mol%.

Una vez introducidas las muestras en los porta-muestras descritos en el Capítulo 4, se han tomado cinco espectros de emisión de cada una de ellas en el rango entre 300 nm y 900 nm, retirando el porta-muestras de la plataforma posicionadora y volviendo a colocarlo después a fin de asegurar que las modificaciones obtenidas no se deben a distintas focalizaciones, inhomogeneidades u otros problemas experimentales.

De este modo, se ha obtenido una serie de espectros de emisión relativos a cada muestra dentro de ambas series. En la Figura 10.20, se muestran tres de los espectros medidos con excitación a 975 nm, normalizados al área total de emisión para poder comparar las relaciones existentes entre las diferentes bandas fácilmente. Estos espectros se refieren a tres muestras con igual concentración de iterbio ( $[Yb^{3+}] = 10 \text{ mol\%}$ ) pero con distintas concentraciones de tulio.

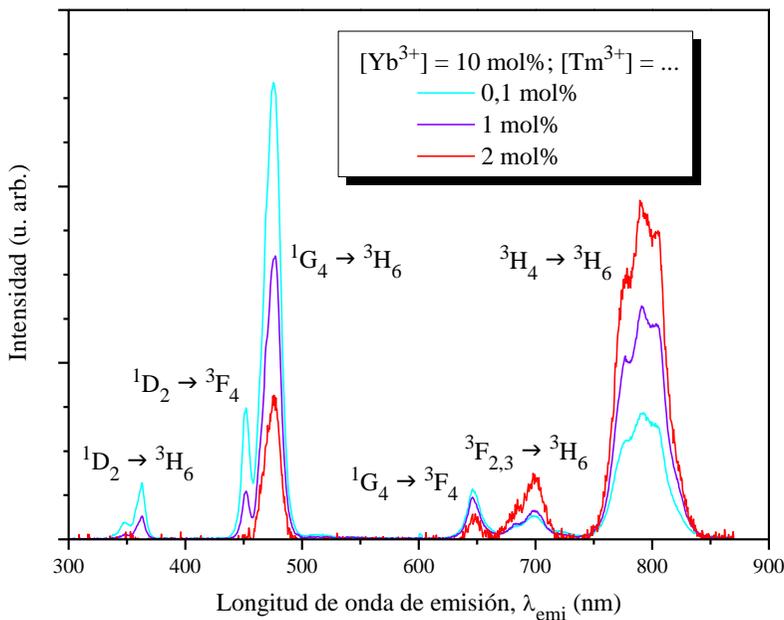


Figura 10.20: Espectros de emisión de tres muestras de YF<sub>3</sub> con igual contenido en iterbio ( $[Yb^{3+}] = 10 \text{ mol\%}$ ) pero distinta concentración de tulio normalizados al área total de emisión.

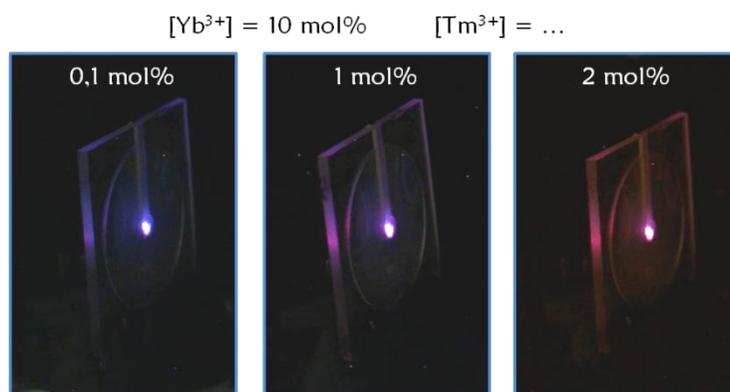


Figura 10.21: Fotografías de tres muestras con distinta concentración de tulio tomadas con una cámara digital LUMIX (ISO = 400, tiempo de exposición entre  $\frac{1}{2}$  y 2 segundos).

Parece claro a la vista de los resultados obtenidos que los cambios producidos por el aumento de concentración son importantes, especialmente en lo que respecta a la relación entre las emisiones rojas y las azules. De hecho, en función de la concentración de dopantes se puede llegar a modificar sensiblemente el color de la emisión observada en un rango que va de los tonos azules al magenta, como se ve en las fotografías de la Figura 10.21. Este comportamiento abre la posibilidad de sintonizar el color de la emisión eligiendo adecuadamente la concentración de dopantes.

Para analizar esta dependencia en detalle, se ha tomado la intensidad de la emisión en el máximo de cada banda en los espectros sin normalizar. Estos valores, promediados entre los cinco espectros tomados para cada muestra, se han representado frente a la concentración del ión variable en la Figura 10.22. Las barras de error en estos puntos se refieren a la desviación típica de los datos promediados, que ha resultado ser un error de alrededor de un 20% del valor del punto.

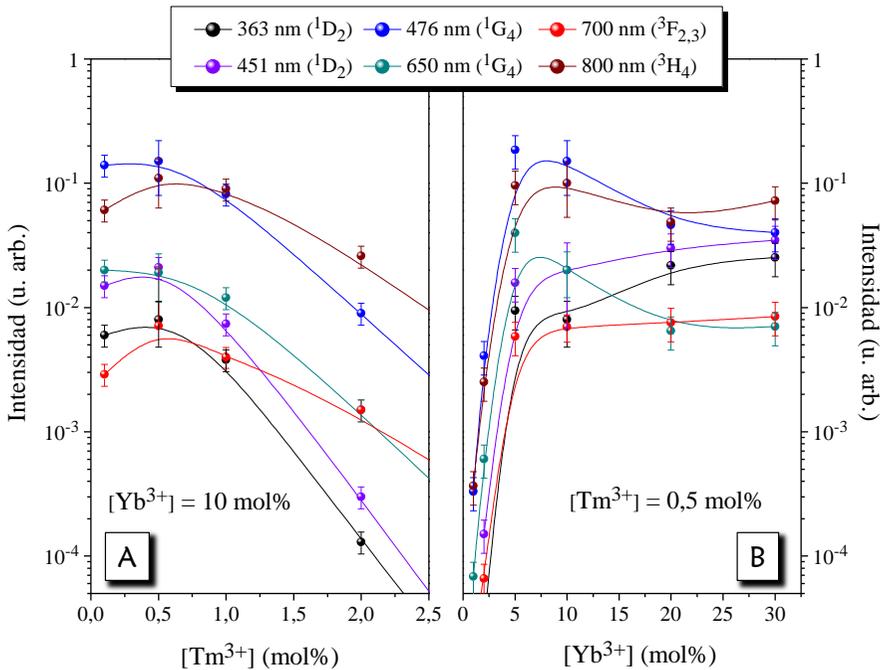


Figura 10.22: Intensidad de emisión frente a la concentración de dopantes medida en ambas series, [Yb<sup>3+</sup>] constante (Izquierda, A) ó [Tm<sup>3+</sup>] constante (Derecha, B).

En primer lugar, en la Figura 10.22 se aprecia que todas las emisiones procedentes de un mismo nivel (bandas a 363 nm y 451 nm de <sup>1</sup>D<sub>2</sub> y bandas a 476 nm y 650 nm de <sup>1</sup>G<sub>4</sub>) muestran comportamientos paralelos, como debe ser puesto que la intensidad de emisión varía con la densidad de población en el nivel. Por ello, de aquí en adelante se va a considerar tan sólo la banda de emisión más intensa asociada a cada nivel excitado.

De acuerdo con la figura, manteniendo constante la concentración de iterbio, la intensidad de las emisiones visibles disminuye al aumentar el contenido de tulio (Figura 10.22A), hasta el punto de que en la muestra de mayor concentración de tulio sintetizada ([Tm<sup>3+</sup>] = 5 mol%), no ha sido posible detectar ninguna emisión visible bajo excitación a 975 nm. En cambio, parece claro a partir de la Figura 10.22B que aumentar la concentración de Yb<sup>3+</sup> manteniendo la de tulio constante favorece, en general, a todas las bandas de emisión observadas. De hecho, para la menor de Yb<sup>3+</sup> ([Yb<sup>3+</sup>] = 1 mol%) no se observa emisión ultravioleta.

En cualquier caso, la dependencia de las emisiones con la concentración de Yb<sup>3+</sup> no parece presentar un comportamiento monótono creciente, pues se observan

ciertas diferencias en la evolución de unas bandas y otras. Estas diferencias podrían estar relacionadas con las distintas vías de población de cada nivel y la probabilidad de que cada mecanismo tenga lugar.

En la Figura 10.23 se muestran los resultados obtenidos para la intensidad de emisión asociada a las transiciones  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ ,  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  y  $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$  normalizadas a la emisión de  $^3H_4$ , un nivel que, de acuerdo con lo expuesto en el apartado anterior, se encuentra en la base de los mecanismos que pueblan tanto  $^1D_2$  como  $^1G_4$ .

Como se puede observar, la relación entre la emisión del nivel  $^3F_{2,3}$  y el nivel  $^3H_4$  es prácticamente constante, lo cual parece confirmar que el nivel  $^3H_4$  se puebla directamente a partir de la relajación no-radiativa de  $^3F_{2,3}$ . Siendo así, no es de extrañar que ambas emisiones sigan la misma tendencia y que por tanto su cociente sea una constante. La única divergencia de este comportamiento se encuentra en las muestras con tulio igual a 0,5 mol% y mayor concentración de iterbio (Figura 10.23, derecha). Sin embargo, debemos tener en cuenta que el nivel  $^3H_4$  está siendo despoblado parcialmente por múltiples procesos de “up-conversion” y que es precisamente en las muestras con mayor contenido de Yb<sup>3+</sup> en las que se aprecia una mayor intensidad de emisiones azules y ultravioletas. En consecuencia, parece probable que el hecho de que la relación entre los niveles  $^3F_{2,3}$  y  $^3H_4$  deje de ser constante esté relacionado con una menor intensidad de la banda de emisión procedente de  $^3H_4$  al ser este despoblado por procesos de “up-conversion”.

En lo que se refiere a las emisiones de mayor energía (procedentes de los niveles  $^1G_4$  y  $^1D_2$ ), se aprecia una vez más que su intensidad decae al aumentar la concentración de tulio manteniendo constante la de iterbio (Figura 10.23, izquierda), habiendo desaparecido por completo para  $[Tm^{3+}] = 5$  mol%. En principio hay dos posibilidades por las que esto podría estar ocurriendo: debido a la existencia de mecanismos de transferencia de energía  $Tm^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$  o debido a la escasez de iones Yb<sup>3+</sup> en las cercanías de cada ión  $Tm^{3+}$ .

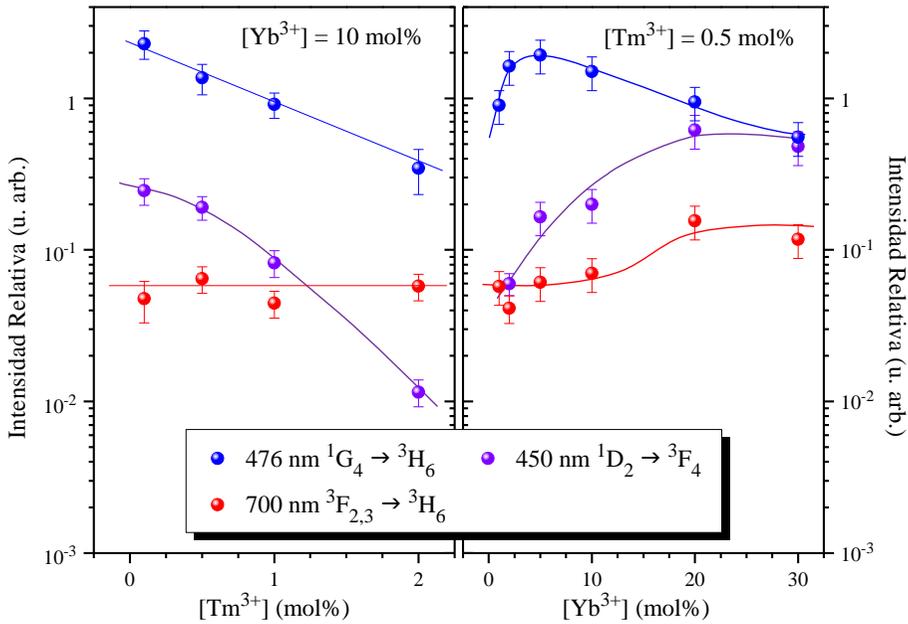


Figura 10.23: Emisiones medidas en ambas series de muestras tras normalización a la banda de <sup>3</sup>H<sub>4</sub>.

Por una parte, el hecho de que la emisión procedente del nivel <sup>1</sup>D<sub>2</sub> disminuya al aumentar la concentración de Tm<sup>3+</sup> más rápidamente que la de <sup>1</sup>G<sub>4</sub>, y esta a su vez lo haga más rápidamente que las de <sup>3</sup>F<sub>2,3</sub> y <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, cuyas poblaciones evolucionan en paralelo (Figura 10.22A y Figura 10.23 izquierda), sugiere que, al menos en parte, el proceso por el cual disminuye la intensidad de emisión está relacionado con el número de fotones necesarios para poblar cada uno de los niveles. Es decir, de acuerdo con las figuras, cuántos más fotones son necesarios para poblar un determinado nivel, más rápido disminuye la intensidad de la emisión al aumentar la concentración de Tm<sup>3+</sup>.

Puesto que toda la excitación de los iones Tm<sup>3+</sup> procede de los iones Yb<sup>3+</sup>, puede suponerse que la probabilidad de alcanzar los niveles más energéticos <sup>1</sup>D<sub>2</sub> y <sup>1</sup>G<sub>4</sub>, pero también <sup>3</sup>F<sub>2,3</sub> y <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, estará afectada por la relación [Yb<sup>3+</sup>]/[Tm<sup>3+</sup>]. Al menos en tanto que son necesarios un mínimo de tres iones Yb<sup>3+</sup> excitados en las cercanías de un solo ión Tm<sup>3+</sup> para que puedan tener lugar los tres mecanismos sucesivos de transferencia de energía.

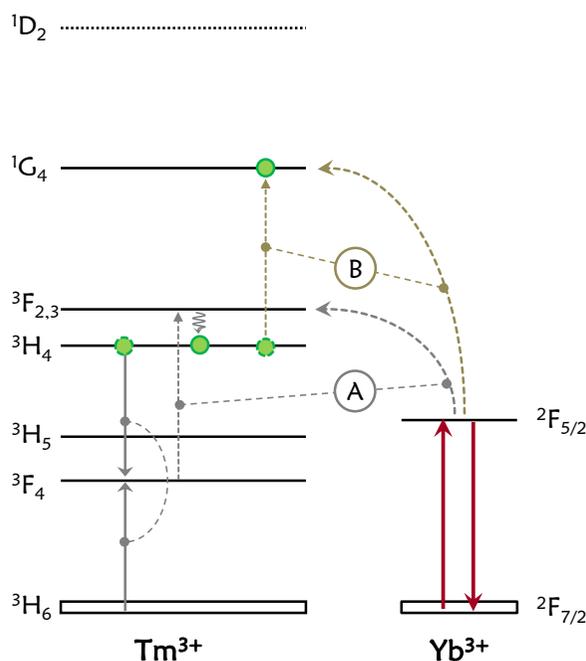


Figura 10.24: Diagrama de niveles en el que se muestran dos posibles procesos de transferencia: relajación cruzada seguida de transferencia desde el Yb<sup>3+</sup> (A) y una segunda transferencia de energía desde el Yb<sup>3+</sup> (B), que pueden despoblar un ión Tm<sup>3+</sup> en un estado excitado inicial <sup>3</sup>H<sub>4</sub>.

Por otra parte, la existencia de mecanismos de transferencia de energía entre iones Tm<sup>3+</sup>, cuya probabilidad será mayor cuanto mayor sea la concentración de dopantes, podría estar blanqueando las emisiones de más energía hasta hacerlas desaparecer (recordemos que la probabilidad de que tenga lugar un proceso de transferencia de energía depende, en primera aproximación, de la distancia dador-aceptor según  $R^{-6}$ ). Así por ejemplo, a concentraciones altas el mecanismo de relajación cruzada  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ :  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ , observado en un gran número de matrices, puede estar despoblando el nivel  ${}^3\text{H}_4$  y poblando el  ${}^3\text{F}_4$  (Brenier y col., 1990; Hayashi y col., 2001; Han y col., 2003; Güell y col., 2004; Quintanilla y col., 2008b).

Si este proceso tiene lugar, tendremos una mayor probabilidad de encontrar iones Tm<sup>3+</sup> en el primer estado excitado, con lo cual la energía suministrada por los iones Yb<sup>3+</sup> circundantes será invertida con gran probabilidad en el proceso de transferencia desde el iterbio,  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  (Yb<sup>3+</sup>):  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_{2,3}$  (Tm<sup>3+</sup>) (Figura 10.24, proceso A), disminuyendo así la probabilidad de que tengan lugar otros mecanismos posibles como es el  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  (Yb<sup>3+</sup>):  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{G}_4$  (Tm<sup>3+</sup>) que

requieren la presencia de iones Tm<sup>3+</sup> en el nivel energético <sup>3</sup>H<sub>4</sub> (Figura 10.24, proceso B).

En la Figura 10.24 se muestran esquemáticamente estos dos mecanismos con el objetivo de aclarar cómo ambos podrían competir haciendo que el aumento de concentración de iones Tm<sup>3+</sup>, si la concentración de iones Yb<sup>3+</sup> permanece inalterada, puede hacer disminuir la intensidad de las emisiones de mayor energía. Como se ha dicho, la existencia de la relajación cruzada aumentaría la probabilidad de que tuviera lugar el proceso A disminuyendo la del B. En cualquier caso, debe tenerse en cuenta que ambos procesos podrán tener lugar si la concentración de Yb<sup>3+</sup> es lo suficientemente alta.

Al contrario de lo que ocurre en las medidas tomadas para las muestras con concentración de iterbio constante, en las muestras en las que se mantiene la concentración de tulio, [Tm<sup>3+</sup>] = 0,5 mol%, tanto las emisiones asociadas al nivel <sup>1</sup>G<sub>4</sub> como las asociadas al nivel <sup>1</sup>D<sub>2</sub> aumentan en intensidad al aumentar la concentración de iterbio, al menos hasta concentraciones [Yb<sup>3+</sup>] ~ 5 mol% (Figura 10.23, derecha). Cuando el contenido de Yb<sup>3+</sup> es aún mayor, en el rango en que el nivel <sup>3</sup>H<sub>4</sub> parece empezar a perder población por procesos de “up-conversion” con más efectividad (de acuerdo con la relación <sup>3</sup>F<sub>2,3</sub>/<sup>3</sup>H<sub>4</sub>), la intensidad de la emisión asociada al nivel <sup>1</sup>G<sub>4</sub> disminuye y crece rápidamente la del <sup>1</sup>D<sub>2</sub>, entrando así en un rango de concentraciones en que las emisiones ultravioletas se encuentran entre las más relevantes.

Es de destacar el hecho de que en la mayor parte de los trabajos publicados en nanopartículas de fluoruros dopados con Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> se hace especial énfasis en la intensidad de las emisiones ultravioletas procedentes de los niveles superiores, no observándose apenas emisión roja procedente de niveles menos energéticos (Chen, D.Q. y col., 2007; De y col., 2007; Cao y col., 2008; Wang y col., 2008; Mahalingam y col., 2009; Wang y col., 2009). Sin embargo en nuestro caso, estas bandas rojas resultan no ser despreciables y, de hecho, son en parte responsables de la distinta coloración de las emisiones en función de la concentración de dopantes. A la vista de estos resultados, parece posible sintetizar nanopartículas de YF<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> que emitan en distintas tonalidades (Figura 10.21), lo cual, desde el punto de vista de las aplicaciones para marcación biomédica podría resultar interesante.

El color de la emisión global de las muestras considerando la respuesta del ojo humano a la luz puede ser cuantificado a través de las coordenadas CIE. Esta evolución se da en los diagramas de color de la Figura 10.25 para las dos series de concentraciones.

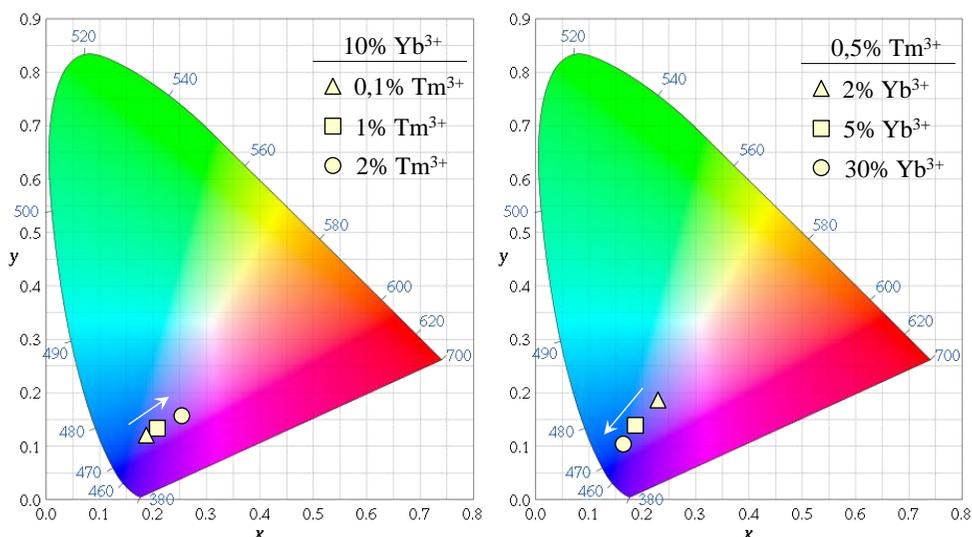


Figura 10.25: Diagramas CIE con la evolución del color global de la emisión en las dos series de muestras, Tm<sup>3+</sup> constante (derecha) e Yb<sup>3+</sup> constante (izquierda). Las flechas indican la dirección en que aumenta la concentración de dopantes en cada caso.

Como se puede ver en los diagramas, la emisión de las muestras varía de la región en que se encuentran los tonos azules a la de los tonos morados y magentas. Sin embargo, de acuerdo con las flechas, que apuntan en la dirección de mayor concentración de dopantes, la evolución va en un sentido distinto en cada serie. Así, para las muestras con igual contenido en Yb<sup>3+</sup> (Figura 10.25 izquierda), la emisión más azul se corresponde con la menor concentración de Tm<sup>3+</sup>, mientras que la que presenta el tono magenta más próximo al rojo se corresponde con la de mayor contenido de Tm<sup>3+</sup>. Por el contrario, en las muestras en las que lo que se modifica es la concentración de Yb<sup>3+</sup> (Figura 10.25 derecha), la mayor concentración se corresponde con el color más azul y la menor, con la que más cantidad de rojo tiene.

Por último, si consideramos ambas series como un todo, podemos ver que el color magenta más rojizo lo encontramos en la muestra con mayor contenido en tulio considerada ([Tm<sup>3+</sup>] = 2 mol%; [Yb<sup>3+</sup>] = 10 mol%), mientras que el azul más

puro lo tiene la muestra con mayor contenido en Yb<sup>3+</sup> ([Tm<sup>3+</sup>] = 0.5 mol%; [Yb<sup>3+</sup>] = 30 mol%). Cabe suponer que otras concentraciones de dopantes darían lugar a otras tonalidades de emisión, aunque en principio las tendencias deberían ir en la misma dirección que las encontradas en este caso particular.

## II. *Excitación pulsada y probabilidad de transferencia*

Hasta aquí, el análisis realizado de los procesos de transferencia de energía que tienen lugar en el sistema YF<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> no han abordado de modo cuantitativo la probabilidad de cada proceso. Sin embargo, el disponer de valores que nos indiquen la probabilidad de encontrar un determinado proceso suele resultar de gran ayuda a la hora de entender la dinámica de los iones y su interacción.

En este caso concreto, los coeficientes de transferencia Yb<sup>3+</sup> → Tm<sup>3+</sup> ya han sido estudiados para el YF<sub>3</sub> en forma policristalina (Geusic y col., 1971; Ostermayer y col., 1971; Mita y col., 1999). Sin embargo, existen trabajos que indican que las emisiones y sus propiedades pueden depender tanto de la forma como del tamaño de los cristales cuando estos son lo suficientemente pequeños, ya que la reducción de las dimensiones del material da lugar a un mayor peso de los procesos de superficie frente a los que tienen lugar en el volumen (Stouwdam, 2004; Sun y col., 2007; Mialon y col., 2009; Lim y col., 2010; Shan y col., 2010; Yin y col., 2010). Por ello, merece la pena llevar a cabo un estudio de los mecanismos de transferencia de energía desde un punto de vista más cuantitativo, que nos permita, además de entender bien los procesos que están teniendo lugar, analizar las posibles diferencias que pueda haber respecto al material en volumen.

Como ya quedó explicado en la sección anterior, los iones Tm<sup>3+</sup> pueden ser excitados a partir de procesos de transferencia de energía desde los iones Yb<sup>3+</sup> en tres pasos (representados esquemáticamente en la Figura 10.26 a modo de recordatorio), el primero puebla <sup>3</sup>H<sub>5</sub>, el segundo <sup>3</sup>F<sub>2,3</sub> y el último <sup>1</sup>G<sub>4</sub>. Siguiendo el formalismo de ecuaciones dinámicas, la evolución de la densidad de población del nivel excitado de los iones Yb<sup>3+</sup> puede ser expresada como:

$$\frac{dN_{Y2}}{dt} = \sigma_{abs} \phi N_{Y1} - (A_{Y21} + W_{Y21}^{nr}) N_{Y2} - K_1 N_{Y2} N_{T1} - K_2 N_{Y2} N_{T2} - K_3 N_{Y2} N_{T4}$$

Ecuación 10.3: Evolución de la densidad de población del estado excitado del ion Yb<sup>3+</sup> en el sistema Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>.

donde se ha utilizado para el etiquetado de los niveles la nomenclatura especificada en la Figura 10.26, que sigue los pasos del trabajo de Ostermayer y col. para este mismo material (Ostermayer y col., 1971);  $A_i$  es la probabilidad de emisión espontánea;  $W^{nr}$  la probabilidad de emisión no-radiativa y  $K_i$  (con  $i = 1,2,3$ ) son los macroparámetros de transferencia asociados a cada uno de los tres procesos  $Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ .

Resulta evidente a partir de la Figura 10.26 que la densidad de población en el primer nivel excitado del  $Tm^{3+}$ ,  $N_{T2}$ , estará limitada por la eficiencia del primer proceso de transferencia, del mismo modo que la población del nivel  ${}^3H_4$ ,  $N_{T4}$ , estará limitada por la eficiencia de los dos anteriores. Siendo así, en principio parece razonable centrar la atención en exclusiva en el primer proceso de transferencia dado en la Ecuación 10.3 por el macroparámetro  $K_1$ .

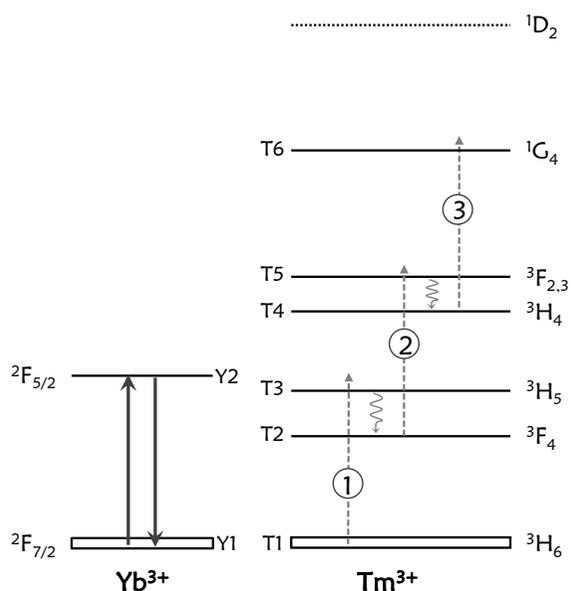


Figura 10.26: Esquema de niveles de los iones  $Tm^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ . Las flechas discontinuas representan los tres mecanismos de transferencia de energía  $Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$  que pueden tener lugar. Se ha incluido en cada nivel la nomenclatura utilizada en esta sección a la hora de expresar las ecuaciones dinámicas.

Por otra parte, si utilizamos excitación pulsada en lugar de continua de modo que no se alcance el estado estacionario, la población en los estados superiores  ${}^3H_4$  y  ${}^1G_4$  será despreciable. Esto se debe a que el decaimiento de los iones  $Yb^{3+}$  es

rápido en comparación con los tiempos característicos de vida y de llenado del nivel <sup>3</sup>F<sub>4</sub> del Tm<sup>3+</sup>, de modo que el rango de tiempos en el cual ambos niveles estarán lo suficiente poblados como para que se produzcan procesos de “up-conversion” a niveles superiores es básicamente despreciable (Ostermayer y col., 1971). En consecuencia, ahora podemos re-escribir la Ecuación 10.3 de la siguiente forma:

$$\frac{dN_{Y2}}{dt} = -(A_{Y21} + W_{Y21}^{nr})N_{Y2} - K_1N_{Y2}N_{T1} \Rightarrow \frac{1}{\tau_{exp}} = \frac{1}{\tau_{Y2}} + K_1N_{T1}$$

Ecuación 10.4: Evolución temporal simplificada del estado excitado del Yb<sup>3+</sup>.

donde en la segunda parte se ha expresado la misma relación en función de la vida media experimental  $\tau_{exp}$  y la vida media del iterbio en ausencia de transferencia  $\tau_{Y2}$ .

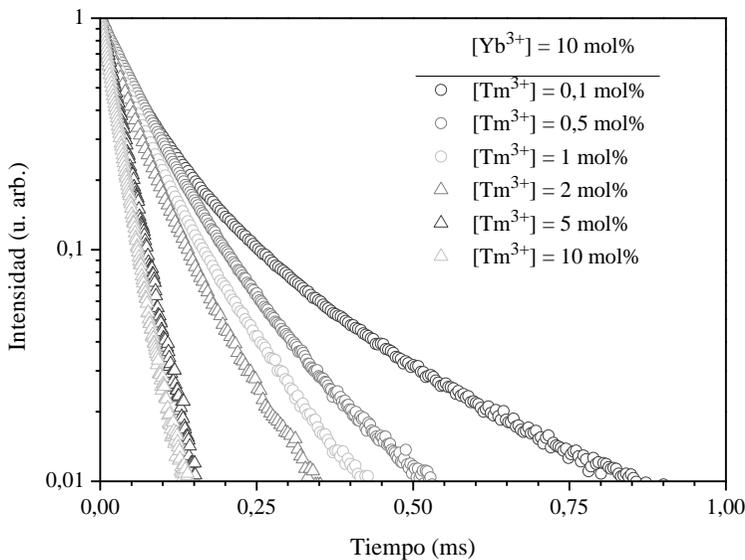


Figura 10.27: Evolución temporal de la intensidad del Yb<sup>3+</sup> en muestras con distinta concentración de Tm<sup>3+</sup>.

Queda claro a partir de la Ecuación 10.4 que será posible estimar la probabilidad de que tenga lugar el primer mecanismo de transferencia de energía a partir de la evolución de la vida media de los iones Yb<sup>3+</sup> en muestras con distintas concentraciones de iones Tm<sup>3+</sup>. Con esta idea en mente, se han medido los decaimientos asociados al estado excitado del Yb<sup>3+</sup> en la serie de muestras con [Yb<sup>3+</sup>] = 10 mol% y [Tm<sup>3+</sup>] variable entre 0,1 mol% y 10 mol%. Para ello, se ha utilizado como fuente de excitación un diodo láser a 975 nm con pulsado digital

diseñando el experimento de modo que no se alcance el estado estacionario (ancho del pulso 400  $\mu$ s, distancia entre pulsos 11 ms). Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 10.27.

Lo primero que llama la atención en estos decaimientos es el comportamiento claramente no exponencial que presentan todas las curvas. Esta forma de la evolución temporal es habitual en cristales de tamaños nanométricos y suele ser atribuida a la alta contribución de los efectos de superficie, por lo que se encuentra incluso en los casos en los que existe un único dopante y éste está muy diluido en el material (Hebbink y col., 2002; Stouwdam y col., 2003).

De acuerdo con la teoría propuesta, la vida media de los iones Yb<sup>3+</sup> será distinta para un ión en el centro de un cristal y para un ión muy cercano a la superficie, de modo que su valor cambiará gradualmente entre una posición y otra. Por tanto, al registrar un decaimiento en este tipo de muestras, se está observando la contribución de una gran cantidad de iones con distintas características, lo cual da lugar a curvas como las observadas en la Figura 10.27 (Stouwdam, 2004).

El método propuesto en la literatura para describir este tipo de decaimientos se basa en dividir la nanopartícula en  $n$  capas concéntricas, generalmente diez, y asociar un valor de vida media diferente a los iones en cada una de las capas. De este modo, la curva de la intensidad de emisión en función del tiempo  $I(t)$  estará dada por una suma de  $n$  exponenciales convenientemente pesadas para tener sólo dos variables (Stouwdam, 2004). Sin embargo, existen otros criterios alternativos para asignar valores de vida media a este tipo de decaimientos, como por ejemplo hacerlo a partir del área encerrada bajo la curva, tomar el tiempo que tarda la intensidad en decaer en  $1/e$  o aproximar el ajuste utilizando dos exponenciales, dando todos ellos resultados muy próximos entre sí (Tissue y col., 1998; Chen y col., 2003; Cui y col., 2010b).

Dado que en los estudios previos sobre YF<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> se ha tomado como referencia el tiempo de vida cuando la intensidad ha decaído en  $1/e$  (Ostermayer y col., 1971), en nuestro caso, a efectos comparativos, se ha escogido este criterio como el más adecuado para definir  $\tau_{\text{exp}}$ .

En la Figura 10.28 se muestra la dependencia de la vida media experimental en  $1/e$  con la concentración de iones Tm<sup>3+</sup>. Como puede verse, los resultados siguen una dependencia lineal en la que, de acuerdo con la predicción de la Ecuación 10.4,

la pendiente es el macroparámetro de transferencia  $K_I$  y la ordenada en el origen  $1/\tau_{Y2}$ . El ajuste lineal por mínimos cuadrados de los puntos, representado en la figura por una línea gris discontinua, da un valor de  $K_I = (1,2 \pm 0,2) \times 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{s}$  y de  $\tau_{Y2} = (72 \pm 5) \mu\text{s}$ .

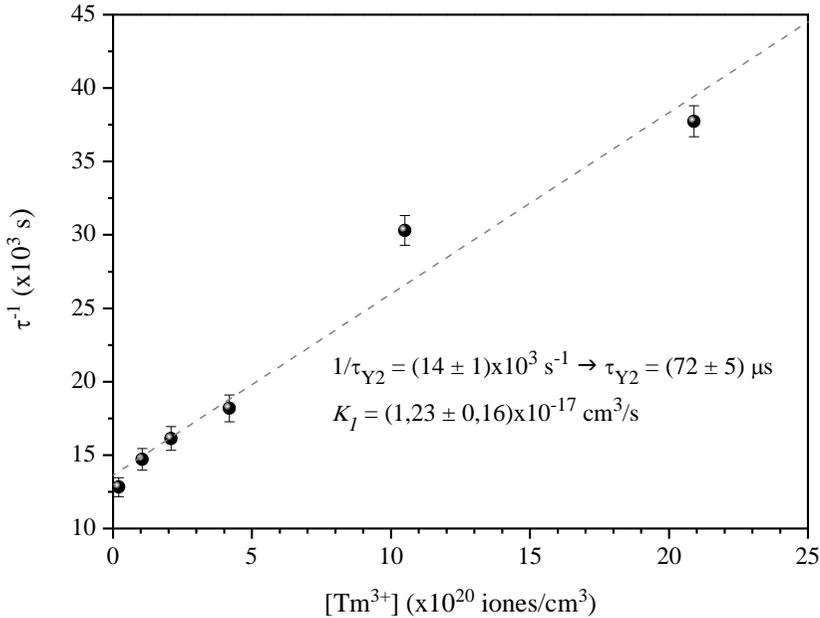


Figura 10.28: Dependencia de los decaimientos tomados en 1/e con la concentración de Tm<sup>3+</sup>. La línea gris discontinua representa el ajuste lineal de los datos experimentales.

Una vez realizado este cálculo, estamos en disposición de comparar los resultados obtenidos con los determinados por Ostermayer y col. siguiendo exactamente el mismo procedimiento y definiendo  $\tau_{\text{exp}}$  como el tiempo en 1/e, pero para el caso del YF<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> policristalino con una concentración de iones Yb<sup>3+</sup> del 20 mol% (Ostermayer y col., 1971). En la Figura 10.29 se presentan los dos conjuntos de datos (puntos) junto con los respectivos ajustes (líneas), en el caso del material en volumen dado por los valores  $K_V = 1,2 \times 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{s}$  y de  $\tau_V = 1650 \mu\text{s}$ .

Como puede verse, los valores del coeficiente macroscópico,  $K_I$ , obtenido en ambos casos es exactamente el mismo y está además próximo al calculado por otros autores también para el caso material policristalino):  $0,98 \times 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{s}$  (Mita y col., 1999) ó  $1,88 \times 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{s}$  (Tkachuk y col., 1986). Podría pensarse que la diferencia en la concentración de iones Yb<sup>3+</sup> existente entre las muestras de Ostermayer y col. y estas nanopartículas podría ser relevante a la hora de calcular

$K_I$ . No obstante, Mita y col. demostraron en varias matrices, incluido el YF<sub>3</sub>, que la dependencia del parámetro de transferencia con la concentración de Yb<sup>3+</sup> es, en general, despreciable a concentraciones superiores al 10 mol% (Mita y col., 1999). Por tanto, los resultados obtenidos indican que el macroparámetro de transferencia no varía con el cambio de tamaño, aunque sí lo hace la vida media  $\tau_{Y2}$ , que pasa de 1650  $\mu$ s en el volumen a 72  $\mu$ s en los nanocristales, una reducción que suele encontrarse al pasar de materiales en volumen a nanopartículas (Buissette y col., 2003).

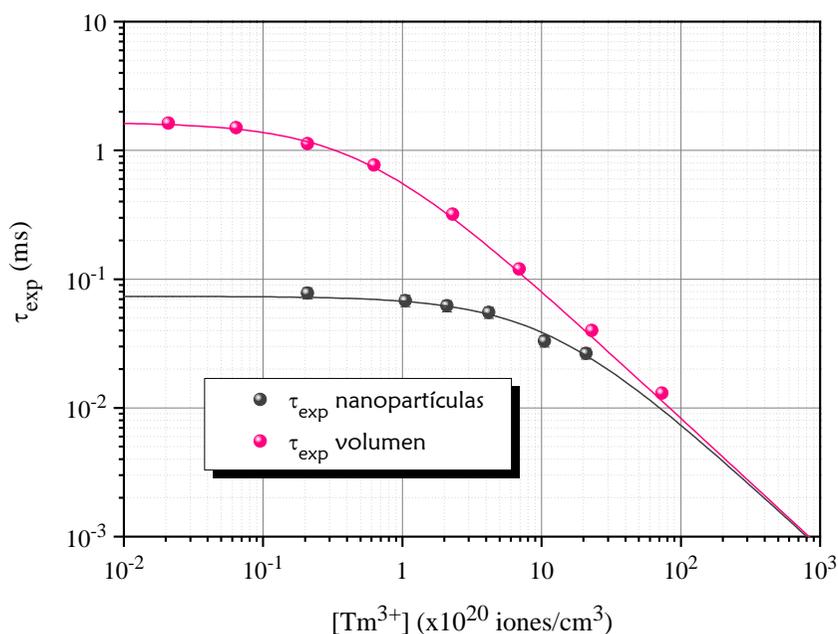


Figura 10.29: Comparación de los datos obtenidos para las nanopartículas de YF<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> y los obtenidos para el material en volumen por Ostermayer y col. (Ostermayer y col., 1971).

El parámetro de transferencia depende, de acuerdo con su definición más general (Ecuación 2.32) de las distancias entre dadores y aceptores y del microparámetro de transferencia  $C_{DA}$ . Este microparámetro a su vez es dependiente, según la fórmula de Kushida (Ecuaciones 2.13), de la integral de solape, de los parámetros de Judd-Ofelt y los elementos reducidos de matriz del ión libre. En consecuencia, el hecho de que  $K_I$  se mantenga constante entre unas muestras y otras indica que ninguno de estos parámetros fundamentales cambia sensiblemente al pasar al rango de tamaños de nuestros nanocristales.

Considerando que todos estos parámetros deben permanecer inalterados, para explicar la reducción de vida media encontrada respecto al material en volumen debemos tener en cuenta que la alta concentración de iones Yb<sup>3+</sup> presente en las nanopartículas dará lugar a procesos de difusión de la excitación muy eficaces. Por este motivo, cualquier cambio en el contenido de iones Yb<sup>3+</sup> en el cristal puede traducirse en cambios en la vida media experimental.

En la Figura 10.30 se presentan los decaimientos medidos para la serie de muestras con concentración de tulio constante ( $[Tm^{3+}] = 0,5 \text{ mol\%}$ ) e iterbio variable. Como se puede ver, el decaimiento es más rápido cuanto mayor es la concentración de iones Yb<sup>3+</sup>. La representación de los valores de vida experimental tomados en  $1/e$  en función del contenido de dopantes se muestra en la Figura 10.31.

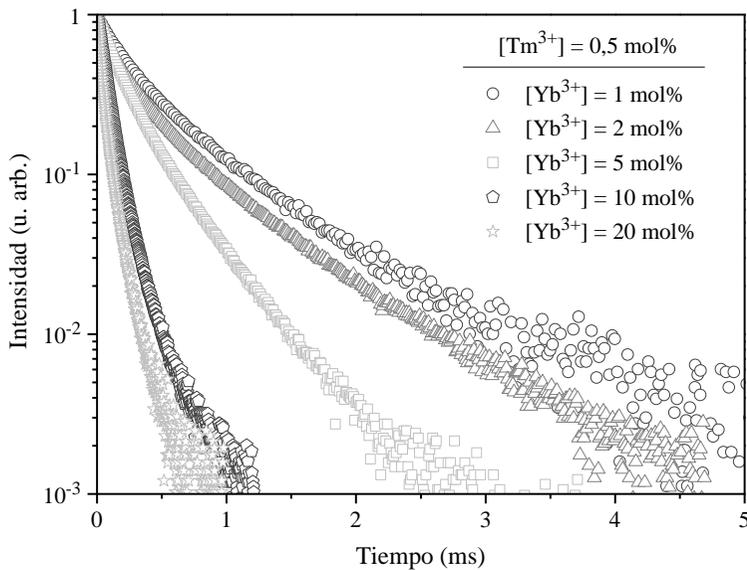


Figura 10.30: Evolución temporal de la intensidad del Yb<sup>3+</sup> en muestras con distinta concentración de Yb<sup>3+</sup> y concentración de Tm<sup>3+</sup> del 0,5 mol%.

Al igual que en el caso anterior, en el que se mantenía constante la concentración de Yb<sup>3+</sup> y se variaba la de tulio, ahora también es posible calcular un macroparámetro de transferencia Yb<sup>3+</sup> → Yb<sup>3+</sup> a partir de los datos calculados considerando una ecuación equivalente a la Ecuación 10.4. Siguiendo los pasos del experimento anterior encaminado a determinar el macroparámetro de transferencia Yb<sup>3+</sup> → Tm<sup>3+</sup>, se ha realizado el ajuste lineal mostrado en la gráfica interior de la Figura 10.31 (línea gris punteada), a partir del cual se han calculado los valores de los parámetros  $K_{YY} = (4,9 \pm 0,9) \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$  y  $\tau_Y = (700 \pm 100) \mu\text{s}$ . Utilizando estos

parámetros en la Ecuación 10.4 se ha obtenido la línea negra continua representada en la Figura 10.31.

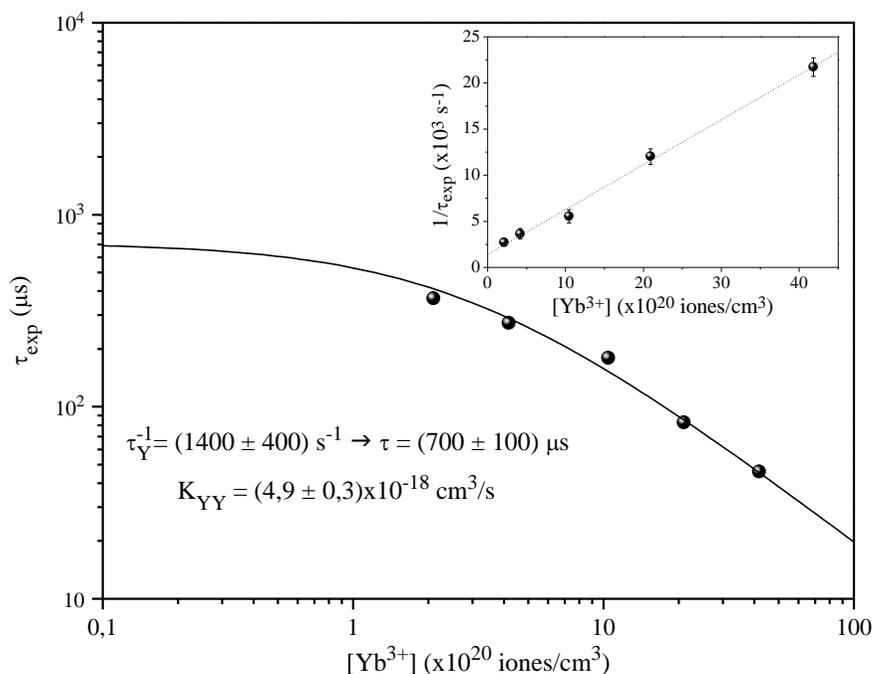


Figura 10.31: Evolución de la vida media experimental (tomada en 1/e) con la concentración de iones  $\text{Yb}^{3+}$ . En la gráfica interior se puede ver el ajuste lineal realizado para calcular los parámetros  $K_{\text{YY}}$  y  $\tau_{\text{Y}}$ .

En comparación con el macroparámetro calculado para la interacción  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ , este proceso parece seguir una dependencia más suave con la concentración. Sin embargo, se aprecia en la Figura 10.31 que incluso en las muestras sintetizadas con menor contenido en  $\text{Yb}^{3+}$  la vida está afectada por la difusión entre los iones. Por ello, si quisiéramos evitar este efecto sería necesario utilizar muestras con concentraciones mucho menores ( $<0,05$  mol%).

Aunque la reducción de la vida media debido al aumento de la concentración de iones  $\text{Yb}^{3+}$  es sin duda un efecto a tener en cuenta, podría no ser el único causante de que los decaimientos en las nanopartículas sean mucho más rápidos que en el volumen, pues también en las muestras de mayor tamaño se aprecia esta reducción (Ostermayer y col., 1971). No obstante, sí demuestra lo efectivo que es el proceso de difusión, pues este tiene lugar incluso a concentraciones muy bajas de dopantes.

No debemos olvidar que siendo tan eficiente la migración de la energía, la excitación llegará rápidamente al entorno de los iones  $Tm^{3+}$  dando lugar a la transferencia  $Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ , pero también a las cercanías de los iones  $Yb^{3+}$  cercanos a la superficie del material, cuyo tiempo de vida característico será distinto al habitual debido al distinto entorno en que se encuentra. De hecho, es bien sabido que el tiempo de vida experimental de los dopantes en nanopartículas está fuertemente afectado por la superficie del material, los defectos que pueda tener y las sustancias que adsorba, ya que puede modificarse añadiendo recubrimientos a las nanopartículas o en función del medio en que se encuentren cuando estas están en suspensión (Hebbink y col., 2002; Stouwdam y col., 2004; Mialon y col., 2009; Cui y col., 2010a). Lógicamente, esto también ocurrirá en muestras de mayor tamaño, pero en ellas el peso de los iones próximos a la superficie será despreciable frente a los internos, por lo que este es otro fenómeno a tener en cuenta al interpretar las diferencias entre las vidas medias obtenidas para el material en volumen y las nanopartículas.

## 10.5 Comportamiento de las nanopartículas en suspensión acuosa

Generalmente, en los casos en que las nanopartículas luminiscentes pueden ser útiles como sensores ópticos estas deben de encontrarse en un medio líquido, como ocurre por ejemplo cuando se utilizan para marcación de células. Por este motivo es relevante el comportamiento que presenten los nanocristales sintetizados en este tipo de medios. Por ejemplo, son características que deben ser investigadas el grado en que el material puede ser dispersado en medio acuoso o la estabilidad de las suspensiones.

En el caso de las nanopartículas de  $\text{YF}_3$  utilizadas a lo largo de este capítulo se ha encontrado que el tiempo de decantación es razonablemente largo, aunque se ha observado que las nanopartículas de forma lenticular pueden mantenerse en suspensión durante tiempos mayores (del orden de las 24 horas) que las nanopartículas de forma romboidal (unas horas), como se puede ver en la Figura 10.32.

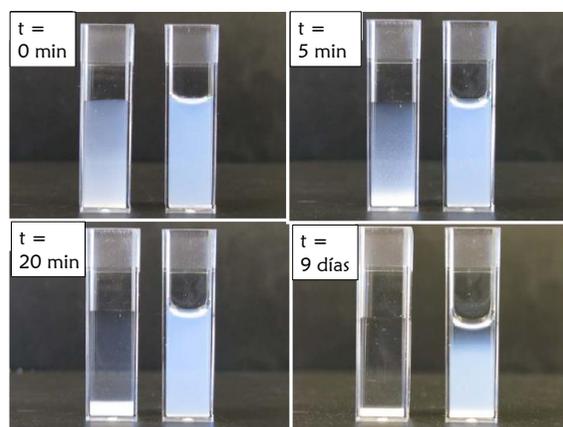


Figura 10.32: Fotografías de las suspensiones de la muestra R (cubeta izquierda) y L (cubeta derecha) a distintos tiempos.

Considerando que el tamaño de las partículas es aproximadamente el mismo en ambos casos, la diferencia entre las dos muestras podría ser de carácter superficial. En general, tanto el etilenglicol como el dietilenglicol presentan buenas propiedades dispersantes, quedando adsorbidos a la superficie de las partículas e impidiendo su agregación. Siendo así, la mayor longitud de la molécula de dietilenglicol (utilizada en la sintetización de las muestras L) en comparación con

la de etilenglicol (utilizada en la sintetización de las muestras R) podría dar lugar a una mejor estabilidad de la suspensión, lo cual explicaría los resultados mostrados en la Figura 10.32.

Teniendo en cuenta el estudio realizado anteriormente para optimizar la eficiencia de “up-conversion”, en el que se encontró que los grupos OH pueden bloquear por completo la luminiscencia de los iones dopantes, podría pensarse que las emisiones de las nanopartículas pueden verse reducidas en medio acuoso. Sin embargo, se ha observado que las suspensiones creadas con estas nanopartículas pueden emitir eficientemente en el visible a través de mecanismos de “up-conversion”.



Figura 10.33: Fotografías de dos muestras de  $YF_3$  en disolución acuosa con excitación a 980 nm. A la izquierda se puede ver la muestra dopada con  $Tm^{3+}/Yb^{3+}$  y a la izquierda la que contiene  $Er^{3+}/Yb^{3+}$ .

Para mayor seguridad, se han realizado medidas tras dejar las muestras en suspensión acuosa durante un mes. Pasado este tiempo y tras re-dispersar las nanopartículas con unos minutos de sonicación, se ha observado que las muestras siguen emitiendo visiblemente, como puede apreciarse en las fotografías de la Figura 10.33, tomadas con una cámara digital compacta LUMIX DMC (1 s de exposición, ISO 400).

Por ello, se puede concluir que los grupos OH que pueden impedir la emisión radiativa de los iones dopantes deben encontrarse en el interior del material y no en su superficie, y que el hecho de mantener las partículas en suspensión acuosa no provoca que el material se hidrate de ese modo.

## 10.6 Conclusiones

Las partículas de  $\text{YF}_3$  dopado con iones lantánidos en el Instituto de Ciencias de Materiales del CSIC en Sevilla han sido estudiadas en este capítulo. Para empezar, se ha optimizado el proceso de fabricación para obtener la mayor eficiencia posible de emisiones de “up-conversion”. Se ha observado que debido a la presencia de residuos procedentes del proceso de síntesis en el interior de las partículas, es preciso someterlas a un proceso térmico posterior (400 °C, ~20 min) destinado a eliminar dichas impurezas.

Este proceso se ha llevado a cabo en nanopartículas sintetizadas mediante el mismo procedimiento, pero utilizando dos disolventes distintos: etilenglicol y dietilenglicol. El resultado es que en las nanopartículas sintetizadas con el primero los residuos internos se eliminan más fácilmente y la intensidad de “up-conversion” es mejor. Sin embargo, las sintetizadas con dietilenglicol resultan más estables en suspensión acuosa.

Una vez seleccionado el primer grupo de muestras, sintetizado con etilenglicol como disolvente, se ha procedido a estudiar las propiedades luminiscentes del material. En el caso de las muestras dopadas con  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  estas emiten eficientemente incluso en disolución acuosa.

Por su parte, las muestras co-dopadas con  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  presentan también emisiones eficientes. Sin embargo, es de destacar que el color de la luz emitida varía desde el azul hasta el magenta dependiendo de la concentración de cada uno de los dos iones dopantes. Se ha comprobado además que la probabilidad de transferencia  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$  es igual en las nanopartículas que la reportada para el material en volumen. En cambio, la difusión de la excitación a través de los iones  $\text{Yb}^{3+}$  es considerablemente más rápida, lo cual es probablemente uno de los motivos que hacen que las vidas medias en las nanopartículas sean más cortas que en el volumen.



## Conclusiones Generales

Los principales resultados obtenidos a lo largo de este trabajo de tesis se resumen a continuación:

El método Czochralski ha resultado ser una técnica adecuada para la obtención de monocristales de  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$ . La incorporación de los iones  $\text{Tm}^{3+}$  al cristal mediante esta técnica ha sido analizada, encontrándose un coeficiente de segregación próximo a la unidad que garantiza una buena homogeneidad en la distribución de dopantes en el monocristal. Además, se han observado efectos de saturación en la incorporación de iones para concentraciones por encima del 2,5 mol%.

A continuación, se ha abordado el estudio de los distintos mecanismos de transferencia de energía presentes en el material, comenzando por los procesos de relajación cruzada:

- Se ha demostrado la existencia del mecanismo  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4: {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  que involucra a los principales niveles con emisiones infrarrojas. Se ha observado que dicho mecanismo puede ser descrito a través del modelo de difusión rápida, debiendo considerar para ello tres órdenes del desarrollo multipolar: dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo. Los microparámetros de transferencia calculados más adecuados para la descripción del proceso son, en este caso, los obtenidos a través del formalismo de Förster-Dexter:  $C^{\text{dd}} = 1,05 \times 10^{-39} \text{ cm}^6/\text{s}$ ,  $C^{\text{dq}} = 0,27 \times 10^{-53} \text{ cm}^8/\text{s}$  y  $C^{\text{qq}} = 0,39 \times 10^{-66} \text{ cm}^{10}/\text{s}$ .
- Se han analizado los mecanismos de relajación cruzada que involucran como dadores a los niveles de mayor energía,  ${}^1\text{D}_2$  y  ${}^1\text{G}_4$ , responsables de las emisiones azules de los iones  $\text{Tm}^{3+}$ . Se ha encontrado que, partiendo del multiplete  ${}^1\text{D}_2$  los procesos más eficientes son  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4: {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{G}_4$  y  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_{2,3}: {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ . En cambio, partiendo del nivel  ${}^1\text{G}_4$  el proceso más probable es  ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5: {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ .

Para finalizar la caracterización de los procesos de transferencia de energía, se ha demostrado la existencia de varios mecanismos de “up-conversion” que dan lugar a la generación de luz azul y ultravioleta:

- Bajo excitación en torno a 772 nm existe un proceso que, involucrando un mecanismo de absorción de estado excitado que parte del nivel  $^3F_{2,3}$  puebla el multiplete  $^1D_2$ . Además, se deduce la existencia de mecanismos de transferencia de energía que pueblan el estado  $^3F_{2,3}$ .
- Bajo excitación en torno a 795 nm se ha demostrado la existencia del mecanismo de absorción de estado excitado  $^3H_5 \rightarrow ^1G_4$ . No obstante, se ha observado que deben existir procesos de transferencia de energía simultáneos que pueblan tanto  $^1G_4$  como  $^1D_2$ .
- Bajo excitación a 795 nm y con altas potencias de excitación, se ha encontrado un proceso de tipo avalancha en muestras con concentración de tulio  $[Tm^{3+}] > 1,3$  mol%. Este proceso provoca una intensa emisión roja procedente del multiplete  $^3F_{2,3}$  y otra azul asociada al nivel  $^1G_4$ .
- Bajo excitación al nivel  $^3F_2$ , en torno a 650 nm, se han encontrado dos procesos de absorción de estado excitado: uno de ellos se sintoniza preferentemente a 652 nm y puebla el nivel  $^1D_2$  a través de la transición  $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ ; el otro se sintoniza a 650 nm y puebla el nivel  $^1G_4$  a través de la transición  $^3F_4 \rightarrow ^1G_4$ . Ambos procesos han sido demostrados tanto a temperatura ambiente como a 10 K.

Una vez estudiados los distintos mecanismos de transferencia de energía y “up-conversion”, se ha abordado la posibilidad de adaptar el material para distintas aplicaciones de interés. En primer lugar, se ha demostrado que el método de difusión de Zn en fase vapor es adecuado para fabricar guías de onda acanaladas en  $LiNbO_3:Tm^{3+}$ . Las guías han sido exploradas mediante microscopía confocal encontrándose que:

- Las emisiones de los iones dopantes  $Tm^{3+}$  apenas se ven modificadas por la incorporación de iones zinc al material.
- Existen dos regiones distintas que componen la guía acanalada. Una de ellas se encuentra próxima a la superficie del sustrato, alcanza una profundidad en el material de  $\sim 4$   $\mu m$  y en ella deben encontrarse los iones  $Zn^{2+}$ . En esta región la red está más compactada que en el  $LiNbO_3:Tm^{3+}$  en volumen, lo cual produce un aumento del índice de refracción medio del material por efecto elasto-óptico de  $\Delta n \sim 2 \times 10^{-3}$ . La segunda región rodea esta primera como un cinturón y es una zona de dilatación en la cual la red va recuperándose poco a poco hasta alcanzar las características habituales del  $LiNbO_3:Tm^{3+}$  a una profundidad de  $\sim 10$   $\mu m$ .

- Medidas de espectroscopia Raman indican que los iones  $\text{Zn}^{2+}$  incorporados mediante difusión al material ocupan preferentemente posiciones de litio y sitios intersticiales en la red de  $\text{LiNbO}_3$ .

Se ha procurado también adaptar el material a tamaños nanométricos (nanopartículas de  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$ ). Para lo cual se ha demostrado que, en el caso de  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ :

- Es posible obtener partículas mediante un procedimiento “top-down” basado en sucesivas moliendas. Las nanopartículas presentan un radio promedio de 90 nm.
- Además presentan una fuerte tendencia a formar aglomerados. Sin embargo, se ha visto que mediante la adición de PEI como dispersante en una concentración del 1% en peso, se pueden obtener suspensiones estables en el rango de pH inferiores a 9 con buenas propiedades luminiscentes.
- El proceso de transferencia  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$  permanece inalterado respecto al volumen en las nanopartículas, pudiéndose observar la emisión roja ( $\sim 660$  nm) y las emisiones verdes ( $\sim 530$  nm y  $\sim 550$  nm) habituales en  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ .
- Se ha calibrado la relación de intensidades existente entre las dos emisiones verdes, correspondientes a las transiciones  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  y  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , en función de la temperatura. De este modo se ha determinado que el  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  presenta una sensibilidad como sensor térmico de  $7 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (a  $25^\circ\text{C}$ ), lo cual es una sensibilidad superior a la ofrecida por la mayor parte de materiales propuestos en la literatura y abre la posibilidad de utilizar las partículas a modo de “nanotermómetros”.

A continuación, se ha aplicado el mismo procedimiento a la preparación de nanopartículas de  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$ :

- El material obtenido presenta tamaños ligeramente menores que los alcanzados en el caso del  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  (radio promedio de unos 45 nm). Sin embargo, se ha encontrado que debido a la hidroxicarbonatación de la superficie de las nanopartículas durante el proceso de molienda, no es posible adherir el PEI a su superficie, por lo que las

partículas de aglomeran. Además, la presencia de estas impurezas superficiales impide la correcta excitación de los iones, por lo que las propiedades luminiscentes tampoco son las óptimas. Será preciso buscar un método para eliminarlas durante la fabricación de las nanopartículas.

Finalmente, se ha estudiado la posibilidad de utilizar la matriz  $YF_3$  para la preparación de nanopartículas dopadas con iones lantánidos ( $Er^{3+}/Yb^{3+}$  o  $Tm^{3+}/Yb^{3+}$ ). Los resultados han sido los siguientes:

- Tal cual se sintetizan a través de un proceso químico “bottom-up”, las nanopartículas no presentan emisiones de “up-conversion”. Sin embargo, se ha determinado que tras un tratamiento a 400 °C durante 20 min, las nanopartículas conservan su morfología y el material emite eficientemente a través de procesos de “up-conversion”. Además, las nanopartículas mantienen sus propiedades luminiscentes en suspensión acuosa.
- Las muestras co-dopadas con  $Tm^{3+}/Yb^{3+}$  presentan emisiones eficientes bajo excitación al  $Yb^{3+}$  y su coloración varía desde el azul al magenta, dependiendo de la concentración de cada uno de los dos iones dopantes. Se ha estudiado la dependencia del color de la emisión con la concentración de dopantes, encontrándose que con concentraciones de iones  $Tm^{3+}$  (~2 mol%) y concentraciones de iones  $Yb^{3+}$  (~10 mol%) la emisión presenta una tonalidad magenta. En cambio, cuanto menor es la concentración de  $Tm^{3+}$  y mayor es la de  $Yb^{3+}$ , más intensas son las emisiones azules y ultravioletas.
- Se ha comprobado que la probabilidad de transferencia  $Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$  es la misma en las nanopartículas que la reportada para el material en volumen. Por otra parte, la difusión de la excitación a través de los iones  $Yb^{3+}$  es un proceso altamente eficiente.

~~~~~

## General Conclusions

The main results obtained in this work are summarized below:

The Czochralski method is an adequate technique to obtain  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$  single-crystals. The incorporation of  $\text{Tm}^{3+}$  ions to the crystal through this technique has been analyzed, finding a segregation coefficient next to the unit. This guarantees a high homogeneity in the dopants distribution in the boule. Furthermore, saturation effects have been observed related to the incorporation of ions at concentrations over 2,5 mol%.

The study of the different mechanisms of energy transfer existing in the material, beginning with the cross-relaxation processes, is treated below:

- The existence of the mechanism  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4: {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  implying the main levels with infrared emissions has been demonstrated. This mechanism can be described by means of the fast diffusion model, having to consider three multipolar orders: dipole-dipole, dipole-quadrupole, and quadrupole-quadrupole. The most adequate energy transfer microparameters calculated to describe this process were obtained with the Förster-Dexter formalism:  $C^{\text{dd}} = 1,05 \times 10^{-39} \text{ cm}^6/\text{s}$ ,  $C^{\text{dq}} = 0,27 \times 10^{-53} \text{ cm}^8/\text{s}$  y  $C^{\text{qq}} = 0,39 \times 10^{-66} \text{ cm}^{10}/\text{s}$ .
- The cross-relaxation mechanisms implying the blue-emitting energy levels,  ${}^1\text{D}_2$  and  ${}^1\text{G}_4$ , as donors have been analyzed. It has been found that the most efficient processes from  ${}^1\text{D}_2$  multiplet are  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4: {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{G}_4$  y  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_{2,3}: {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ . Whereas, from the  ${}^1\text{G}_4$  level, the most probable one is  ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5: {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ .

To finish the characterization of the energy transfer processes, the existence of several up-conversion mechanisms generating blue and ultraviolet light has been demonstrated

- Under excitation around 772 nm, it has been probed the existence of a process that populates  ${}^1\text{D}_2$  multiplet by means of an excited state absorption (ESA) mechanism departing from  ${}^3\text{F}_{2,3}$  level. Furthermore the existence of energy transfer mechanisms populating the  ${}^3\text{F}_{2,3}$  state, is deduced.
- It has been demonstrated the existence of the  ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^1\text{G}_4$  ESA mechanism under excitation around 795 nm. Nevertheless, it has been observed that

simultaneous energy transfer processes populating  $^1G_4$  and  $^1D_2$  must be taking place.

- An avalanche-like process has been found in samples with high thulium content ( $[Tm^{3+}] > 1,3 \text{ mol\%}$ ) under 795 nm high excitation power. This process produces a strong red emission from the  $^3F_{2,3}$  multiplet and a strong blue emission associated to the  $^1G_4$  level.
- Two ESA processes have been found under excitation around 650 nm (at  $^3F_2$  level). The first one is mainly tuned at 652 nm and populates the  $^1D_2$  level through the  $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$  transition; the second one is tuned around 650 nm and populates the  $^1G_4$  level through the  $^3F_4 \rightarrow ^1G_4$  transition. Both processes have been demonstrated at room temperature and at 10 K.

After studying the energy transfer and up-conversion mechanisms, the possibility to adapt the material to different practical applications has been analyzed. Firstly, it has been demonstrated that the Zn in-diffusion method is suitable to make channel waveguides in  $LiNbO_3:Tm^{3+}$ . The guides have been explored with confocal microscopy finding that:

- The emissions of the  $Tm^{3+}$  ions are only slightly modified by the incorporation of Zinc ions to the material.
- There are two different regions in the channel waveguides. The first one is close to the substrate surface, covers an area down to  $\sim 4 \mu\text{m}$  depth, and contains the  $Zn^{2+}$  ions. A compaction of the lattice in comparison with bulk  $LiNbO_3:Tm^{3+}$  is found in that region. This produces an increase of the average refractive index of the material ( $\Delta n \sim 2 \times 10^{-3}$ ) through the elasto-optic effect. This region is surrounded by a second one in which the lattice is expanded and can be observed until it recovers, step by step, the usual  $LiNbO_3:Tm^{3+}$  bulk characteristics at  $\sim 10 \mu\text{m}$  deep.
- Raman spectroscopy experiments show that  $Zn^{2+}$  ions incorporated to the material through a diffusion process, occupy both lithium sites and interstitial positions in the  $LiNbO_3$  lattice.

The material ( $LiNbO_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$  and  $LiNbO_3:Tm^{3+}$ ) has been adapted to the nanometric scale. For  $LiNbO_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$  it has been found that:

- It is possible to obtain particles applying a top-down process based on consecutive millings. The nanoparticles have an average radius of 90 nm.

- This nanoparticles show a strong tendency to agglomerate. Nevertheless, stable suspensions in the pH range under 9, with good luminescent properties, can be obtained by means of the addition of PEI as dispersant at 1% wt.
- The energy transfer process  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$  remains unchanged in the nanoparticles compared to bulk material. Therefore, the usual red emission (~660 nm) and green emissions (~ 530 nm and ~ 550 nm) in  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  can be observed.
- The dependence with temperature of the intensity ratio between the green emissions ( $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  and  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  transitions) has been calibrated. In this way, it has been determined that  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  shows a sensibility of  $7 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (at  $25^\circ\text{C}$ ) as temperature probe, which is a high sensibility compared to the most of the values referred in literature, and open the possibility to use the nanoparticles as “nanothermometers”.

Then, the same procedure has been applied to the  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$  nanoparticles preparation:

- The obtained material shows slightly smaller sizes than those found for  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  (average radius around 45 nm). However, it is not possible to add PEI to their surface due to the hydroxy-carbonatation that takes place during the milling process, and therefore, the nanoparticles agglomerate. Furthermore, the presence of these impurities on the surface of the samples avoids the adequate excitation of the ions and, hence, the luminescent characteristics are not optimum. In consequence, it will be necessary to look for a procedure to eliminate the impurities on the nanoparticles during the milling process.

Finally, the possibility to use  $\text{YF}_3$  as a host to obtain nanoparticles doped with lanthanide ions ( $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  or  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ) has been studied. The results are:

- The nanoparticles do not show up-conversion emissions as synthesized. Nevertheless, it has been determined that, after a thermal treatment (20 minutes at  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ), the material recovers the up-converting properties while keeping the morphology of the nanoparticles. Furthermore, it has been demonstrated that the nanoparticles keep their luminescent characteristics in water suspension.

- The  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped samples produce efficient emissions under excitation at  $\text{Yb}^{3+}$  ions, changing the colour of the emitted light from blue to magenta depending on the concentration of each dopant ion. This relationship between the colour of the emission and dopant concentration has been studied, finding that, for  $\text{Tm}^{3+}$  contents around 2 mol% and  $\text{Yb}^{3+}$  ions concentrations around 10 mol%, the emissions have a magenta hue. Whereas, for lower  $\text{Tm}^{3+}$  and greater  $\text{Yb}^{3+}$  concentration, a bluer emission is observed.

It has been verified that the  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$  energy transfer probability does not change in the nanoparticles in comparison to bulk material. On the other hand, the diffusion of the excitation through  $\text{Yb}^{3+}$  ions is a higher efficient process.

# Apéndice A: Incorporación de dopantes al $\text{LiNbO}_3$ .

## Introducción

A lo largo de esta memoria de tesis, se han estudiado muestras de LiNbO<sub>3</sub> dopado con distintos iones de tierras raras (Tm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>) incorporadas en el material durante el crecimiento del mismo. Además, para la fabricación de guías de onda, se han introducido iones de Zn<sup>2+</sup> en el cristal, aunque esto se hizo mediante un procedimiento de difusión posterior a la obtención del sustrato.

En cualquier caso, ya que los iones dopantes son elementos clave en todos los resultados que han sido expuestos en los capítulos anteriores, parece relevante conocer, al menos hasta cierto punto, cuáles son los mecanismos de incorporación de dopantes en un cristal de LiNbO<sub>3</sub>, así como las características del cristal en función de la concentración y tipo de iones introducidos.

En este apéndice se va a hacer uso del “modelo de enlace de valencia” a fin de extraer cierta información sobre las posiciones preferentes que los iones dopantes ocupan en la red de niobato de litio, al menos cuando estos son introducidos durante el crecimiento.

## El modelo de enlace de valencia

A la hora de predecir las características de una estructura cristalina en función de los átomos que la constituyen, es esencial el estudio de los enlaces químicos que se pueden formar entre ellos. Uno de los métodos desarrollados para tales fines es el basado en el “Modelo de Enlace de Valencia”<sup>1</sup>, ampliamente utilizado en cristalografía y ciencia de materiales (Brown, 1977; 2000; 2002). Este método destaca por su sencillez a la hora de ser aplicado y por ser casi independiente del tipo de enlaces que forman el cristal, pues prácticamente todos los compuestos iónicos, covalentes o metálicos pueden ser abordados con él (Urusov y col., 1999).

El Modelo de Enlace de Valencia se basa en los principios de Pauling para los compuestos iónicos complejos (Pauling, 1929), según los cuales un sólido iónico está formado por cationes y aniones que interaccionan entre sí. En una estructura estable como esta, la carga eléctrica de cada anión debe compensar la fuerza de los enlaces procedentes de los cationes que lo rodean, de modo que localmente se preserve la neutralidad de carga. Es decir, que la carga de un anión que interviene en el enlace (su estado de oxidación),  $\zeta$ , se puede expresar como:

$$\zeta = \sum_i \frac{z_i}{v_i} = \sum_i s_i$$

Ecuación 0.1: Segunda ley de Pauling.

donde  $z_i$  representa la carga de cada catión,  $v_i$  es el número de coordinación, es decir, el número de enlaces que forma cada catión, y  $s_i$  es la fuerza de enlace.

Posteriormente, se encontró que la Ecuación 0.1 para la fuerza de enlace no es cuantitativamente precisa, y que ésta debe ser expresada en función de la longitud del enlace y no de la carga y el número de coordinación (Donnay y col., 1970). A fin de evitar confusiones, la nueva fuerza de enlace pasó a llamarse “enlace de valencia”, aún refiriéndose al mismo concepto e incluso conservando tradicionalmente la misma notación,  $s_i$ . Se encuentra experimentalmente que la relación entre la longitud del enlace y su valencia viene dada por la expresión (Brown y col., 1973):

<sup>1</sup> No deben confundirse el “Modelo de enlace de valencia” con la “Teoría de enlace de valencia”, que trata de explicar la naturaleza de los enlaces entre átomos.

$$s_{ij} = \exp\left(\frac{R_0 - R_{ij}}{B}\right)$$

Ecuación 0.2: Definición del enlace de valencia en función de la longitud del enlace.

donde  $R_{ij}$  es la longitud del enlace entre el  $i$ -ésimo anión y el  $j$ -ésimo catión;  $R_0$  es un parámetro dependiente de las especies atómicas que forman el par anión-catión, y representa la longitud que tendría un enlace de una unidad de valencia<sup>2</sup>. Por último,  $B$  es una constante empírica que, aunque generalmente es igual a 0.37, puede tomar valores ligeramente distintos en ciertos casos particulares (Hölsä y col., 2002; Adams y col., 2004). Puesto que el “enlace de valencia” es una medida de la cantidad de valencia asociada a cada enlace, la segunda ley de Pauling, que se expresó en la Ecuación 0.1 según los términos de su modelo iónico, puede ser reescrita en función de los parámetros del modelo de enlace de valencia según:

$$V_i = \sum_j s_{ij}$$

Ecuación 0.3: regla de la suma de valencia.

donde  $V_i$  es el estado de oxidación (que llamaremos “valencia” a partir de ahora) de un ión,  $i$ , rodeado por los  $j$  iones con los que forma un enlace.

La Ecuación 0.3, conocida como regla de la suma de valencia, se cumple en toda estructura cristalina estable con gran precisión. Sin embargo, si la red está distorsionada debido a la presencia de defectos o impurezas, la suma de la fuerza de los distintos enlaces formados ya no será igual a la valencia. En estos casos, se puede definir la distorsión,  $d_i$ , como el parámetro que indica hasta qué punto se incumple la Ecuación 0.3, es decir:

$$d_i = \left| \sum_j s_{ij} - V_i \right|$$

Ecuación 0.4: Parámetro de distorsión.

A fin de cuantificar cuál es el grado de distorsión general de la red, considerando para ello todos los defectos presentes en el cristal, se define el “índice

<sup>2</sup> En este contexto, la carga iónica suele ser medida en unidades de valencia, u.v., que es, por tanto, unidad de carga eléctrica.

de inestabilidad global” o  $GII$ , que no es otra cosa que un promedio de las distorsiones generadas por cada elemento de la red (Salinas-Sánchez y col., 1992):

$$GII = \sqrt{\frac{\sum_i^N d_i^2}{N}}$$

Ecuación 0.5: definición del índice de inestabilidad global.

donde el sumatorio en  $i$  es sobre los  $N$  átomos de la fórmula unidad. En general, valores de  $GII$  menores que 0.05 u.v. indican que la distorsión de la red es despreciable, mientras que valores por encima de 0.20 u.v. indican que la red está lo suficientemente distorsionada como para ser considerada inestable.

## ***I. Análisis estructural del $\text{LiNbO}_3$ dopado con iones lantánidos.***

Existen varios trabajos que estudian ciertas propiedades químicas y físicas del niobato de litio a través del modelo de enlace de valencia (Xue y col., 2001; He y col., 2006; Xue y col., 2006; He y col., 2007). Según estos trabajos, el parámetro de distorsión,  $d_i$ , definido en la Ecuación 0.4, puede ser utilizado para deducir qué características tendrá la incorporación de dopantes en la red cristalina. Esta posibilidad ha sido demostrada principalmente para el caso de los iones resistentes al daño óptico, como son el  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  o el  $\text{Sc}^{3+}$ , y en menor medida al caso de algunos iones lantánidos como el  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  y el  $\text{Yb}^{3+}$  (He y col., 2006; Xue y col., 2006).

Siguiendo los pasos de estos estudios, a continuación se va a profundizar en cuáles son los mecanismos de incorporación de iones de tierras raras en la matriz de  $\text{LiNbO}_3$ . Para ello, debe tenerse en cuenta que los dopantes entran en este material en dos posibles posiciones substitutivas: en sitio de litio, o en sitio de niobio. Mientras que las posiciones ocupadas por los oxígenos y los octaedros vacantes permanecen inalterables, ya que son necesarios para equilibrar la repulsión del resto de iones.

A fin de discernir qué dopantes entrarán en uno y otro sitio utilizando el modelo de enlace de valencia, es preciso calcular el parámetro de distorsión,  $d_i$ ,

utilizando para ello la Ecuación 0.4. Puesto que el estudio se centra en el dopaje con iones lantánidos trivalentes, en todo caso se tomará  $V_i = 3$ .

Por otra parte, para calcular la fuerza de enlace,  $s_{ij}$ , se ha hecho uso de la Ecuación 0.2 con  $B = 0.37$ . Los valores de la constante  $R_0$  han sido previamente tabulados por varios autores para un gran número de pares anión-catión (Brown y col., 1985; Brese y col., 1991; Brown, 2002). Por último, la distancia de enlace,  $R_{ij}$ , será la distancia entre cada ión y los átomos de la red con los que forma enlaces.

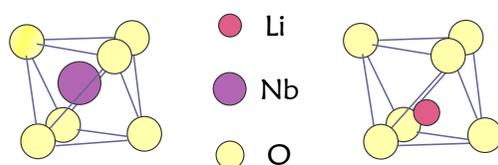


Figura 0.1: representación esquemática de la posición de los cationes Li<sup>+</sup> y Nb<sup>5+</sup> dentro del octaedro de oxígenos en la red de LiNbO<sub>3</sub>.

En la red cristalina del LiNbO<sub>3</sub>, los iones Li<sup>+</sup> y Nb<sup>5+</sup> se encuentran rodeados por seis átomos de oxígeno que forman un octaedro. Ambos cationes están ligeramente desplazados respecto al punto central de dicho octaedro, como se muestra esquemáticamente en la Figura 0.1, siendo este desplazamiento distinto para cada uno de los iones. Esto hace que existan dos posibles distancias Li-O y Nb-O, dadas en la Tabla 0.1 (Lehnert y col., 1997), y que deberán ser tenidas en cuenta a la hora de calcular el parámetro de distorsión.

|                | Distancias Li-O<br>(Å) | Distancias Nb-O<br>(Å) |
|----------------|------------------------|------------------------|
| $R_{ij}^{(1)}$ | 2.260                  | 2.126                  |
| $R_{ij}^{(2)}$ | 2.052                  | 1.878                  |

Tabla 0.1: Distancias,  $R_{ij}$ , de los iones Li<sup>+</sup> y Nb<sup>5+</sup> a los oxígenos que forman el octaedro en que se encuentran (Lehnert y col., 1997).

Finalmente, incluyendo en el sumatorio de la Ecuación 0.4 los enlaces con los seis átomos de oxígeno, tres de cada longitud,  $d_i$  se puede escribir como:

$$d_i = 3 \exp\left(\frac{R_0 - R_{ij}^{(1)}}{0.37}\right) + 3 \exp\left(\frac{R_0 - R_{ij}^{(2)}}{0.37}\right)$$

Ecuación 0.6: Parámetro de distorsión de los iones de tierras raras en  $\text{LiNbO}_3$ .

Los valores calculados del parámetro de distorsión con la Ecuación 0.6, correspondientes a los distintos iones lantánidos (a excepción del  $\text{Pm}^{3+}$ , que por ser radioactivo no suele ser utilizado como dopante) se pueden encontrar en la Tabla 0.2. Como se puede observar, la distorsión generada en cada caso es menor cuanto mayor es el número atómico del dopante, es decir, disminuye con el radio iónico,  $r$ , siendo máxima para el  $\text{Ce}^{3+}$  y mínima para el  $\text{Lu}^{3+}$ . Esto podría deberse a que los iones lantánidos son, en todo caso, mayores que el  $\text{Li}^+$  y el  $\text{Nb}^{5+}$  ( $r_{\text{Li}} = 76$  pm;  $r_{\text{Nb}} = 64$  pm) y por tanto, al disminuir el número atómico y aumentar el radio iónico, nos estamos alejando cada vez más de la situación original.

En lo que respecta a los sitios de red ocupados por los dopantes, se ve en la Tabla 0.2 que, en todos los casos, la distorsión generada cuando un ión lantánido entra en sitio de litio,  $d_{\text{Li}}$ , es menor que la generada cuando entra en sitio de niobio,  $d_{\text{Nb}}$ . En consecuencia, a priori será más probable encontrarlos substituyendo iones de litio.

Estos resultados concuerdan plenamente con los datos experimentales de otros autores, basados en distintas técnicas (RBS, EXAFS, PIXE), según los cuales los iones lantánidos ocupan posiciones de litio (Rebouta y col., 1992; Zaldo y col., 1992; Rebouta y col., 1993; Lorenzo y col., 1995).

| <b>Ión</b>       | <b><math>d_{Li}</math> (u.v.)</b> | <b><math>d_{Nb}</math> (u.v.)</b> |
|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Ce <sup>3+</sup> | 3.150                             | 6.484                             |
| Pr <sup>3+</sup> | 2.638                             | 5.687                             |
| Nd <sup>3+</sup> | 2.404                             | 5.327                             |
| Sm <sup>3+</sup> | 1.930                             | 4.597                             |
| Eu <sup>3+</sup> | 1.767                             | 4.345                             |
| Gd <sup>3+</sup> | 1.450                             | 3.857                             |
| Tb <sup>3+</sup> | 1.350                             | 3.703                             |
| Dy <sup>3+</sup> | 1.126                             | 3.357                             |
| Ho <sup>3+</sup> | 1.005                             | 3.171                             |
| Er <sup>3+</sup> | 0.914                             | 3.031                             |
| Tm <sup>3+</sup> | 0.744                             | 2.769                             |
| Yb <sup>3+</sup> | 0.756                             | 2.787                             |
| Lu <sup>3+</sup> | 0.665                             | 2.647                             |

Tabla 0.2: Valores calculados de los parámetros de distorsión de cada ión lantánido al entrar en sitio de litio,  $d_{Li}$ , o de niobio,  $d_{Nb}$ .

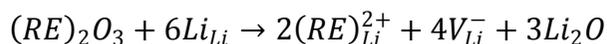
El hecho de que los parámetros de distorsión en sitios de niobio tomen también valores relativamente bajos en el caso de los iones lantánidos con mayor número atómico, implica que en principio no será difícil encontrarlos adicionalmente en esta posición. Por ejemplo, si el acceso a los sitios de litio estuviera de algún modo restringido, debido, por ejemplo, a una alta concentración de dopantes con mayor preferencia por estos sitios, iones como el Yb<sup>3+</sup>, el Tm<sup>3+</sup> o el Er<sup>3+</sup>, de acuerdo con estos datos, podrían pasar a ocupar sitios de niobio. En cambio, la probabilidad de que otros iones como el Ce<sup>3+</sup>, el Pr<sup>3+</sup> o el Nd<sup>3+</sup>, con altos parámetros de distorsión  $d_{Nb}$ , sean encontrados en estas posiciones será mucho menor.

Comportamientos de este tipo han sido observados en cristales de  $\text{LiNbO}_3$  dopados con concentraciones relativamente altas de  $\text{Mg}^{2+}$ , y adicionalmente con una cierta cantidad de otros dopantes. Teniendo el  $\text{Mg}^{2+}$  un parámetro de distorsión en sitio de litio muy pequeño ( $d_{\text{Li}} = 0.215$ ), ocupará estas posiciones con más probabilidad que los iones lantánidos (He y col., 2006). En consecuencia, el resto de dopantes encontrará un acceso a los sitios de litio más difícil. En esta situación, iones como el  $\text{Er}^{3+}$  (Bravo, D. y col., 1999), o el  $\text{Yb}^{3+}$  (Bonradi y col., 2001; Montoya y col., 2001) pueden ser encontrados posiciones de niobio, mientras que el  $\text{Nd}^{3+}$  aparentemente no ocupa estas posiciones a ninguna concentración (Kovács y col., 1993; García-Solé, 1994), lo cual parece estar de acuerdo con lo expuesto en el párrafo anterior.

Hasta aquí sólo se ha considerado la probabilidad de ocupar un sitio u otro a priori, es decir, sin tener en cuenta el estado global de la red cristalina (concentración de dopantes, estequiometría y defectos intrínsecos). Sin embargo ahora, para continuar con el análisis, debe tenerse en cuenta que los cristales de  $\text{LiNbO}_3$  dopado suelen creerse con estequiometría congruente, es decir, con una cierta falta de iones de litio en la red. Como ya se contó en el Capítulo 3, esta falta de litio se ve compensada por la presencia de una cierta concentración de antisitios y vacantes en la red. En consecuencia, cuando un ión dopante va a ser incorporado a la red de  $\text{LiNbO}_3$  y este entra preferentemente en sitios de litio, como es el caso, deben considerarse dos posibilidades: que lo haga sustituyendo a un ión de litio o que sustituya a uno de niobio (un antisitio).

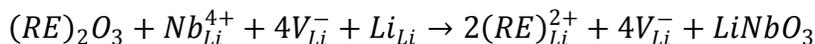
El parámetro de distorsión de un ión de  $\text{Nb}^{5+}$  en un sitio de litio es de  $d_{\text{Li}}(\text{Nb}^{5+}) = 1.783$  u.v. (representado en la Tabla 0.2 mediante una línea punteada). Ya que un cristal se suele estructurar de forma que minimiza la distorsión, las tierras raras tenderán, siempre que sea posible, a eliminar antisitios al incorporarse al cristal y de este modo el cristal dopado estará menos distorsionado que el  $\text{LiNbO}_3$  congruente sin dopar, siendo esta posibilidad especialmente destacable en los casos en que  $d_{\text{Li}} < d_{\text{Li}}(\text{Nb}^{5+})$ .

Entonces, a la hora de calcular  $GII$ , debemos tener en cuenta tanto la concentración de iones lantánidos introducidos, como los antisitios presentes en el cristal y todas las vacantes de litio existentes como resultado de los dos mecanismos de compensación posibles. Cuando un ión lantánido entra en sitio de litio, puede hacerlo sustituyendo iones de litio en sitio de litio, y generando dos vacantes:



Ecuación 0.7: Mecanismo de incorporación de iones de tierras raras (RE) en sitio de litio.

o sustituyendo antisitios, que necesitan de la existencia de cuatro vacantes de litio cada uno:



Ecuación 0.8: Mecanismo de incorporación de iones de tierras raras (RE) sustituyendo antisitios.

Por último, debe tenerse en cuenta que, de acuerdo con la fórmula unidad de LiNbO<sub>3</sub> (Figura 0.2), en este caso debe tomarse  $N = 5$ .

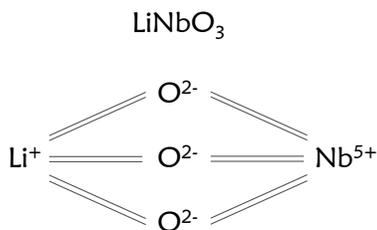


Figura 0.2: fórmula unidad y gráfico de enlaces del LiNbO<sub>3</sub>.

En conclusión, para el caso en que existen antisitios en la matriz y la concentración de iones dopantes es suficientemente baja como para considerar que el mecanismo de incorporación de dopantes sigue la Ecuación 0.8, la fórmula que nos dará  $GII$  es:

$$GII = \sqrt{\frac{\sum_i d_i^2}{5}} = \sqrt{\frac{x d_{Li}^2 + y d_{Nb_{Li}}^2 + (4y + 2x) d_{V_{Li}}^2 + 3d_o^2}{5}}$$

Ecuación 0.9: Ecuación para  $GII$  en niobato de litio con presencia de antisitios y dopado con iones de tierras raras trivalentes.

donde  $x$  es la concentración de tierra rara, y la de antisitios, y  $d_{V_{Li}}$  es la distorsión generada por una vacante de litio, que será  $d_{V_{Li}} = 1$ .

No se consideran los iones de litio en sitio de litio, ni los de niobio en sitio de niobio, puesto que su parámetro de distorsión será nulo. En cambio, sí deben

considerarse los átomos de oxígeno puesto que la longitud de sus enlaces se verá modificada debida a la presencia de los dopantes a su alrededor.

Puesto que cada ión de oxígeno recibe una tercera parte del enlace de valencia formado con los iones en los octaedros del  $\text{LiNbO}_3$ , el valor del coeficiente de distorsión asociado a estos oxígenos será igual a la suma del resto de las distorsiones repartida entre los tres oxígenos es decir:

$$d_o = \frac{xd_{RE} + yd_{NbLi} + (4y + 2x)d_{V_{Li}}}{3}$$

Ecuación 0.10: Determinación de la distorsión en los oxígenos.

Suponiendo que todos los dopantes substituyen antisitios, se puede calcular mediante las Ecuación 0.9 y Ecuación 0.10 cómo variará el índice  $GII$  en función del ión lantánido que se use como dopante. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 0.3 para dos concentraciones distintas de dopantes: 0.5 mol% y 1.0 mol%.

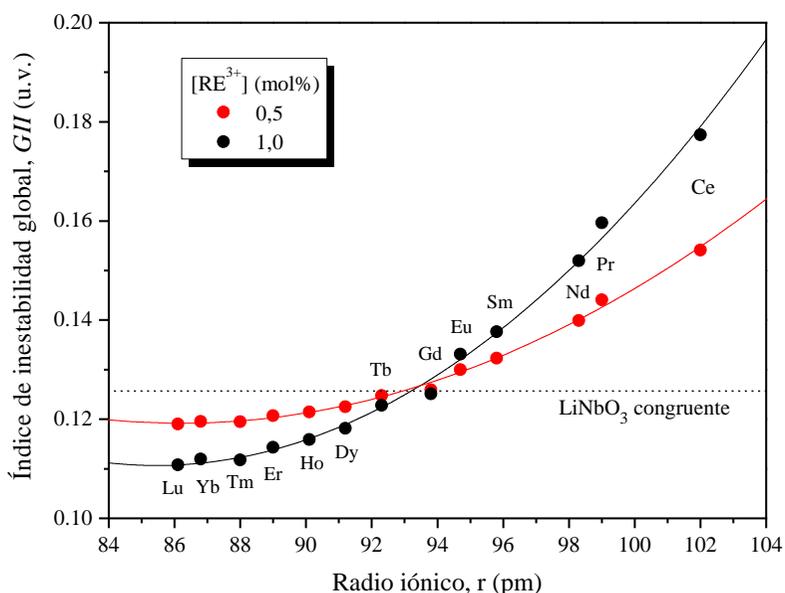


Figura 0.3: Índice de inestabilidad global calculado para cada uno de los iones lantánidos en dos concentraciones distintas: 0,5 mol% (rojo) y 1,0 mol% (negro). Las líneas continuas son ajustes de los datos a polinomios de orden 2. La línea punteada representa el valor de  $GII$  para el  $\text{LiNbO}_3$  congruente sin ningún dopaje.

Como se puede ver, el índice de inestabilidad global depende del radio iónico del ión dopante según una ley cuadrática que presenta su valor mínimo en la posición del Lu<sup>3+</sup>, en un comportamiento semejante al observado en otros materiales (Salinas-Sánchez y col., 1992).

Parece claro a la vista de la gráfica que los iones lantánidos más pequeños, cuando entran en la red substituyendo antisitios, hacen disminuir el valor de *GII*. Este comportamiento está asociado a la menor distorsión que generan estos iones en comparación a la generada por los antisitios, así como a la disminución en el número de vacantes de litio necesarias para mantener la carga neutra en el cristal. En cambio, los iones de mayor radio iónico generan una mayor distorsión a pesar de que también se ha considerado que entran en la red eliminando antisitios y, por tanto, vacantes.

Parece lógico que estas diferencias en el índice de inestabilidad global en función del tipo de dopantes, repercutan de algún modo en la tasa de incorporación de dopantes al cristal. Esta tasa viene dada por el coeficiente de segregación,  $K_{ef}$ , que depende de la especie iónica incorporada y de en qué cantidad se pretende incorporar. Experimentalmente, el coeficiente de segregación se define como:

$$K_{ef} = \frac{[RE^{3+}]_c}{[RE^{3+}]_f}$$

Ecuación 0.11: Definición del coeficiente de segregación.

donde  $[RE^{3+}]_c$  es la concentración de tierra rara (RE) en el cristal y  $[RE^{3+}]_f$  es la concentración en el fundido precursor a partir del cual se crece el cristal.

En distintos trabajos experimentales se determinan los valores de  $K_{ef}$  a 0.5 mol% en muestras de LiNbO<sub>3</sub> crecido mediante el método Czochralski con composición congruente (Cantelar y col., 1999; Montoya, 2000; Palatnikov y col., 2006; Quintanilla y col., 2008a). En la Figura 0.4 se han representado estos valores del coeficiente de segregación frente al *GII* correspondiente.

Como se puede ver, a pesar de que los parámetros de crecimiento no son los mismos en todos los casos, lo cual puede afectar en cierta medida al  $K_{ef}$ , en la Figura 0.4 se aprecia una clara relación entre las dos magnitudes. La recta punteada, añadido a modo de guía visual, es la representación de un ajuste lineal de los datos.

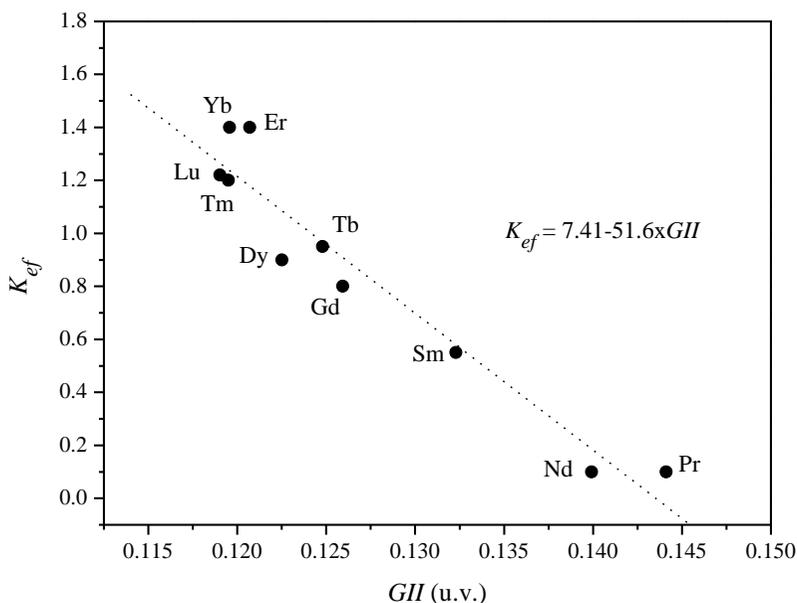


Figura 0.4: Variación del coeficiente de segregación,  $K_{ef}$  en función del índice de inestabilidad global,  $GII$ , para los iones de tierras raras con una concentración del 0,5 mol%. La recta punteada se ha añadido a modo de guía visual.

Al aumentar la concentración de dopantes en el cristal a, por ejemplo, 1 mol%, como se ve en la Figura 0.3 se acentúan los efectos descritos en el índice de inestabilidad global. Por una parte, los iones de más radio iónico se aproximan más al límite de inestabilidad del cristal, establecido alrededor de  $GII = 0.2$  u.v. (Salinas-Sánchez y col., 1992). Por otra, los iones de menor radio iónico hacen que el cristal se aproxime en mayor medida a la situación de máxima estabilidad, en la cual  $GII = 0$ .

Sin embargo, esta tendencia no seguirá siendo así en caso de que quisiéramos introducir concentraciones aún más altas de dopantes en el cristal, puesto que para obtenerla se ha considerado que la incorporación de dopantes tiene lugar exclusivamente mediante la eliminación de antisitios. No obstante, ya que el número de antisitios presentes en un cristal de  $\text{LiNbO}_3$  con composición congruente es limitado, cuántos más dopantes intentemos incorporar a la red, menos probable será que estos entren sustituyendo antisitios, y más que lo hagan eliminando iones de litio y generando vacantes.

Una vez eliminados todos los antisitios, y suponiendo que la concentración de dopantes es aún lo suficientemente baja como para que estos no pasen ocupar posiciones de niobio, debe reescribirse la ecuación que define el índice de inestabilidad global como:

$$GII = \sqrt{\frac{xd_{Li}^2 + 2xd_{V_{Li}}^2 + 3d_o^2}{5}}$$

Ecuación 0.12: *GII* para el caso en que los iones dopantes ocupan sitios de litio en ausencia de antisitios.

que es, en definitiva, la Ecuación 0.9 con  $y = 0$ . En consonancia, es preciso modificar la definición de  $d_o$  para eliminar la presencia de antisitios.

En términos de distorsión de la red e inestabilidad global, no parece posible determinar cuándo y a qué ritmo un mecanismo de incorporación pasará a ser más importante que otro. Por ello, para continuar con el estudio sería necesario tener disponibles algunos datos experimentales que aporten cierta información sobre la situación de la red a distintas concentraciones.

Del mismo modo que, como se vió anteriormente para el caso del Zn<sup>2+</sup>, existe un umbral de concentración allí donde el mecanismo de incorporación mediante la sustitución de antisitios deja paso a la incorporación en sitios de litio generando vacantes, debe existir un umbral semejante en el caso del dopaje con iones lantánidos. La existencia de este umbral, igual que modifica la evolución con la concentración del índice de inestabilidad global, *GII*, debe modificar el ritmo de incorporación de iones a la matriz.

Una forma de calcular la posición de este umbral basándose en el Modelo de Enlace de Valencia, propuesta por primera vez por He y col. (He y col., 2006), estima que todos los iones incorporados al LiNbO<sub>3</sub> presentarán este umbral cuando la red se encuentre en una situación específica, asociada a un índice de inestabilidad global, *GII*, en ausencia de antisitios (Ecuación 0.12), de 0,1055 u.v..

En el caso del LiNbO<sub>3</sub> dopado con Tm<sup>3+</sup>, utilizando los valores calculados anteriormente para el parámetro de distorsión (Tabla 0.2), se obtiene que el umbral en el cual un mecanismo de incorporación da paso al otro se encuentra en  $[Tm^{3+}]_c \approx 2,1$  mol%. Este valor aparece representado en la Figura 5.3 mediante una línea gris punteada. Como se puede ver, el valor calculado aparece en la zona en que

comienzan a apreciarse los efectos de saturación, pues los dos ajustes previos empiezan a separarse el uno del otro.

## ***II. Cálculo del índice de inestabilidad global para el caso de $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}^{2+}$ .***

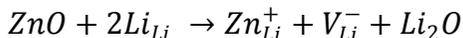
La incorporación de iones  $\text{Zn}^{2+}$  en cristales de  $\text{LiNbO}_3$  ha sido ampliamente estudiada con anterioridad, por ser el zinc uno de los principales iones inhibidores del daño fotorrefractivo en este material (Chernaya y col., 2001; Volk y col., 2001; Zhao y col., 2004; Chia y col., 2005). Como resultado de todos estos estudios, existe una idea clara tanto de qué posiciones ocupan los iones, como de cuáles son los mecanismos de compensación, en un amplio rango de concentraciones. Por ello, parece adecuado proseguir con el estudio de la red de  $\text{LiNbO}_3$  haciendo uso de los resultados previos existentes sobre la incorporación de este ión a la red.

Al igual que los iones lantánidos, el  $\text{Zn}^{2+}$ , a priori, podría ocupar en la matriz de  $\text{LiNbO}_3$  tanto sitios de litio como de niobio. Según el modelo de enlace de valencia, el parámetro de distorsión de los iones  $\text{Zn}^{2+}$  en cada uno de los dos sitios posibles es  $d_{\text{Li}} = 0.161$  y  $d_{\text{Nb}} = 0.833$  (He y col., 2006; Xue y col., 2006), por lo que en principio, los iones ocuparán con mayor probabilidad los sitios de litio, un resultado demostrado experimentalmente a bajas concentraciones de  $\text{Zn}^{2+}$  (Chernaya y col., 2001; Volk y col., 2001).

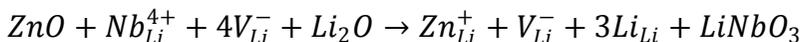
Distintos resultados obtenidos mediante experimentos de difracción de rayos-X, demuestran que existen dos umbrales de concentración que separan rangos en los cuales los mecanismos de incorporación son distintos, y que parecen repercutir en otras propiedades del cristal como son el efecto fotorrefractivo o los coeficientes electro-ópticos (Abdi y col., 1999; Volk y col., 2001).

Por debajo del primero de estos umbrales, situado alrededor del 5.3 mol%, los iones  $\text{Zn}^{2+}$  entran en sitio de litio, preferentemente eliminando antisitios. Dado que un ión  $\text{Zn}^{2+}$  tan sólo necesita una vacante de litio para asegurar la neutralidad de carga en el cristal y un antisitio necesita cuatro, el número de vacantes en esta región disminuye fuertemente al aumentar la concentración. Por encima del umbral, los iones  $\text{Zn}^{2+}$  siguen ocupando sitios de litio, pero aquí los antisitios se han agotado y por tanto la incorporación de más iones implica también un aumento en el número de vacantes de litio (Chernaya y col., 2001; Chia y col., 2005). Estos

dos mecanismos de incorporación se pueden expresar en forma de reacción química según:

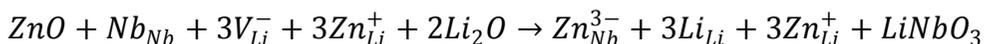


Ecuación 0.13: Mecanismo de incorporación de Zn<sup>2+</sup> en sitio de litio (en ausencia de antisitios).



Ecuación 0.14: Mecanismo de incorporación de Zn<sup>2+</sup> en sitio de litio mediante la eliminación de antisitios.

El segundo umbral, que se sitúa alrededor del 7.5 mol%, marca el límite a partir del cual empiezan a encontrarse iones Zn<sup>2+</sup> ocupando también los octaedros de niobio. Tras la etapa anterior en que el Zn<sup>2+</sup> ocupaba sitios de litio generando vacantes, ahora éste comienza a incorporarse en sitios de niobio eliminando simultáneamente tres vacantes de litio (Zhao y col., 2004; Chia y col., 2005):



Ecuación 0.15: Mecanismo de incorporación de iones Zn<sup>2+</sup> en sitio de niobio mediante la eliminación de vacantes de litio.

Por encima del [Zn<sup>2+</sup>] = 8 mol%, las vacantes de litio parecen agotarse y, en consecuencia, el mecanismo presentado en la Ecuación 0.15 no puede tener lugar. No parece haber en la literatura un acuerdo claro sobre cómo tiene lugar la incorporación de los iones al cristal a partir de este punto, por lo que, de momento, no se van a considerar concentraciones mayores.

Teniendo en cuenta las distintas posibilidades en el rango 0 mol% < [Zn<sup>2+</sup>] < 8 mol%, y conocidos los valores de los parámetros de distorsión de todos los elementos involucrados, se puede escribir una ecuación para el índice de inestabilidad global dada por:

$$GII = \sqrt{\frac{xd_{\text{Li}}^2 + yd_{\text{NbLi}}^2 + (4y + x - 3z)d_{\text{VLi}}^2 + zd_{\text{Nb}}^2 + 3d_0^2}{5}}$$

Ecuación 0.16: Expresión de *GII* para la introducción de Zn<sup>2+</sup> en LiNbO<sub>3</sub>.

donde  $x$  vuelve a ser la concentración de iones de  $\text{Zn}^{2+}$  en sitio de litio, y la de antisitios y  $z$  la concentración de iones  $\text{Zn}^{2+}$  en sitio de niobio. En este caso, debe redefinirse la expresión para  $d_o$ , que pasará a ser:

$$d_o = \frac{xd_{Li} + yd_{NbLi} + (4y + x - 3z)d_{V_{Li}} + zd_{Nb}}{3}$$

Ecuación 0.17: Definición para  $d_o$  correspondiente al  $GII$  de la Ecuación 0.16.

El principal problema que existe a la hora de calcular el índice de inestabilidad global, es la necesidad de datos precisos sobre la evolución de  $x$ ,  $y$  y  $z$ . En el caso del  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}^{2+}$  existen datos suficientes para poder suponer que la cantidad de antisitios disminuye de forma aproximadamente exponencial al aumentar la concentración de  $\text{Zn}^{2+}$ , del mismo modo que aumenta la concentración de iones  $\text{Zn}_{Nb}$  (Chernaya y col., 2001; Volk y col., 2001). Considerando estos datos y la forma de los distintos mecanismos de compensación de carga, se puede estimar una concentración de defectos para cada concentración de zinc, obteniéndose los valores representados en la Figura 0.5.

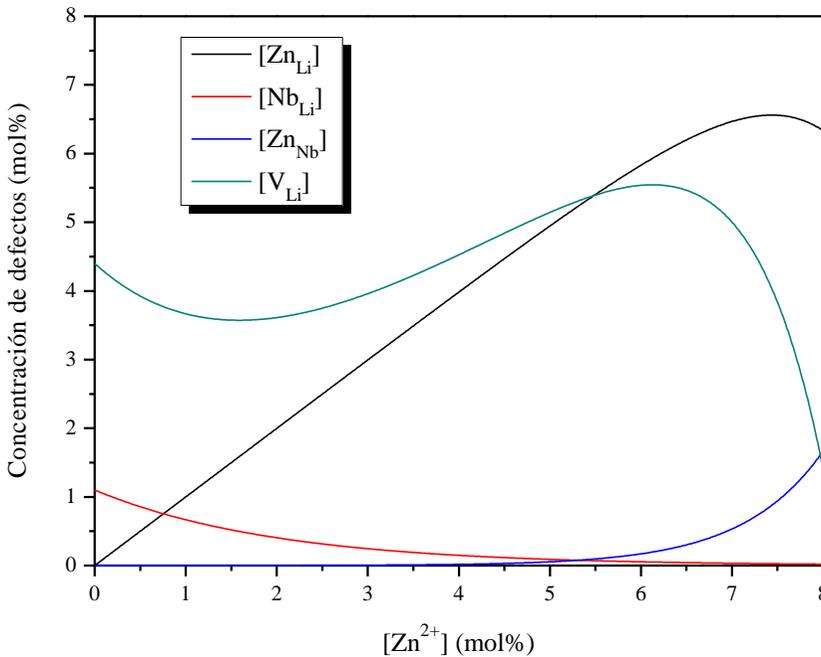


Figura 0.5: Cálculo de la concentración de cada uno de los defectos presentes en  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}^{2+}$  en función de la concentración de  $\text{Zn}^{2+}$ .

Una vez determinados los valores de  $x$ ,  $y$ ,  $z$  y, por tanto, del número de vacantes de litio, es posible calcular mediante la Ecuación 0.16 el valor de  $GII$  en ese rango de concentraciones. Éste cálculo se ha llevado a cabo en LiNbO<sub>3</sub> congruente ( $[Li]/[Nb] = 0.945$ ) y estequiométrico ( $[Li]/[Nb] = 1$ ), asumiendo que la única diferencia entre uno y otro se encuentra en la concentración inicial de antisitios presentes en el cristal.

Mediante este procedimiento, se han obtenido las curvas representadas en la Figura 0.6. La curva correspondiente al cristal en composición estequiométrica en un principio no tiene ningún defecto, y empieza por ello en  $GII = 0$ . A continuación, todos los iones  $Zn^{2+}$  empiezan a incorporarse en sitios de Li, generando vacantes al mismo tiempo, y por ello el valor de  $GII$  sube, hasta casi alcanzar la curva correspondiente a la composición congruente. Debido a la ocupación de posiciones de niobio por parte de los iones  $Zn^{2+}$  y a la consecuente eliminación de vacantes, en 6.3 mol%, el índice de inestabilidad global vuelve a descender, mostrando que el  $Zn_{Nb}$  genera una menor distorsión que  $V_{Li}$ .

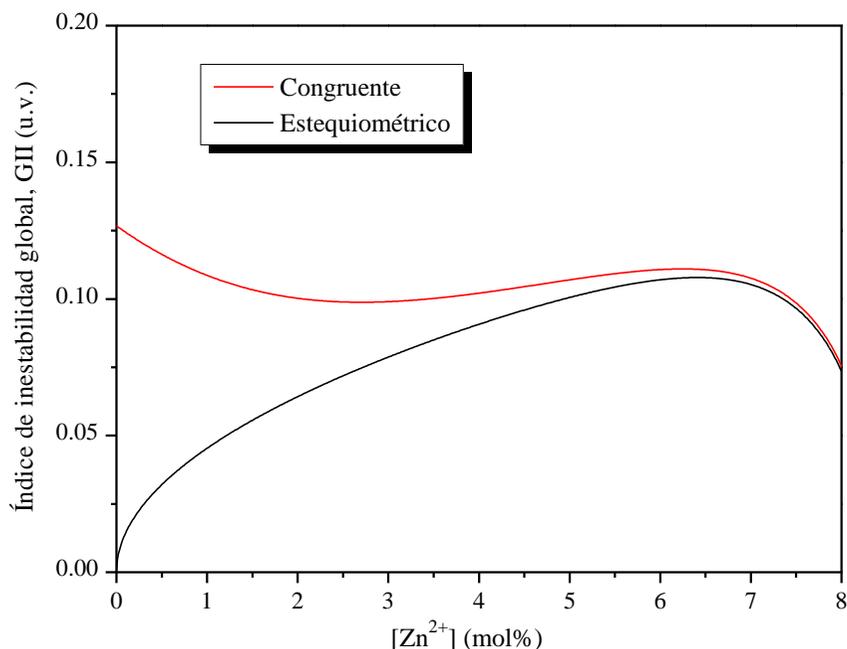


Figura 0.6: Variación de  $GII$  en función de la concentración de  $Zn^{2+}$  para los casos de LiNbO<sub>3</sub> con composición congruente y estequiométrica.

En la curva correspondiente al LiNbO<sub>3</sub> congruente, vemos que la principal diferencia se encuentra a concentraciones bajas de  $Zn^{2+}$ , pues en un principio,

debido a la presencia de antisitios,  $GII$  tiene un valor distinto de cero. A continuación, la eliminación de estos defectos por parte de los iones de  $Zn^{2+}$  hace disminuir la inestabilidad global, alcanzando un mínimo alrededor de  $[Zn^{2+}] = 2.7$  mol%. Luego,  $GII$  vuelve a crecer y pasa a seguir la misma tendencia que el  $LiNbO_3$  estequiométrico.

La evolución de la curva obtenida para el caso de la composición congruente en  $LiNbO_3$ , muestra un buen acuerdo con las variaciones de ciertas propiedades del cristal en función de la concentración de  $Zn^{2+}$ , como son los coeficientes electro-ópticos, los parámetros de red, la birrefringencia del material o el desplazamiento de modos Raman, pues todas estas magnitudes muestran un máximo o un mínimo local alrededor del 2 mol% y un cambio en la pendiente entre el 6 mol% y el 7 mol% (Schlarb y col., 1995; Abdi y col., 1999; Chia y col., 2005; Kimura y col., 2009).

Del mismo modo que se ha calculado la evolución del parámetro  $GII$  en función de la concentración de  $Zn^{2+}$  para dos estequiometrías concretas del cristal, puede llevarse a cabo un estudio más general incluyendo otros posibles valores  $[Li]/[Nb]$ , asumiendo siempre que la única diferencia se encuentra en el contenido inicial de defectos intrínsecos. De este modo, se obtienen las dependencias mostradas en la Figura 0.7.

Como se aprecia en la figura, cuanto menor es el contenido inicial de antisitios, antes aparece el primer mínimo local en  $GII$ . Éste resultado resulta lógico, dado que este mínimo marca el punto en que la distorsión generada por el mecanismo de incorporación en sitios de litio con generación de vacantes sobrepasa a la generada por la eliminación de antisitios, y cuánto más próxima está la relación  $[Li]/[Nb]$  a uno, menos antisitios hay en la red inicialmente.

Por otra parte, la ocupación de sitios de niobio depende fuertemente del número de vacantes de litio disponibles. Dado que el número de vacantes en este punto depende exclusivamente de la concentración de iones de zinc presentes en sitio de litio, se ha considerado que siempre empezarán a ocuparse estas posiciones a concentraciones semejantes de zinc, en las cuales  $GII$  alcanza el calor 0.1106 u.v..

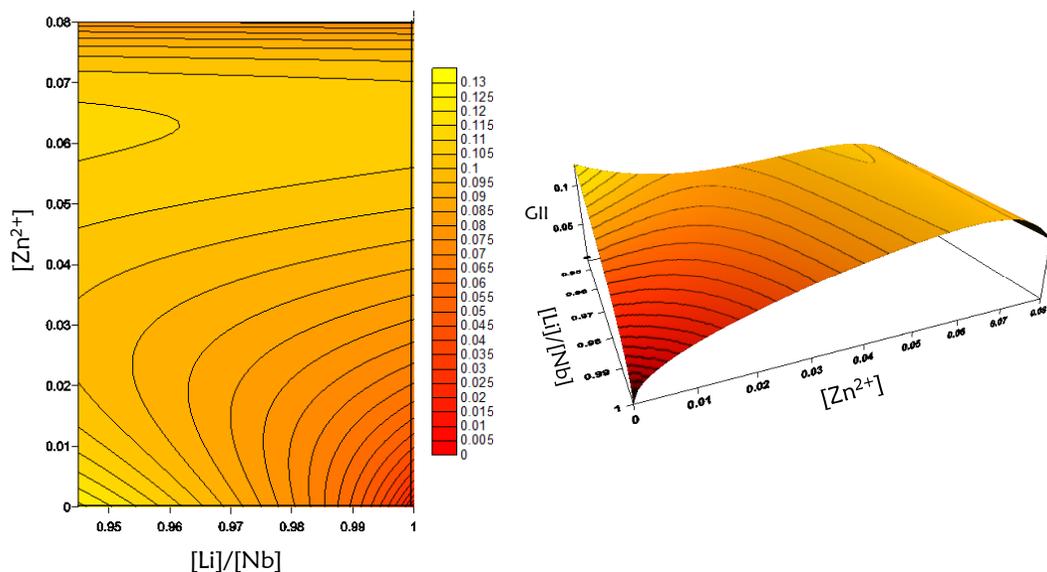
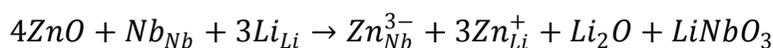


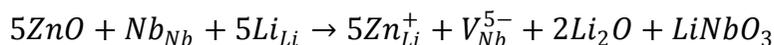
Figura 0.7: Dependencia de  $GII$  con la concentración de  $Zn^{2+}$  y la estequiometría del cristal.

Cuando los iones se incorporan a la red con concentraciones mayores del 8 mol%, como ya se mencionó anteriormente, no existe un acuerdo claro entre los distintos autores sobre cómo tiene lugar la incorporación de los iones al cristal, sino que se proponen dos modelos alternativos. Por una parte, parece probable que el  $Zn^{2+}$  entre simultáneamente en sitios de litio y niobio a razón 3:1 (Volk y col., 2001; Zhao y col., 2004), según:



Ecuación 0.18: Mecanismo de incorporación de iones  $Zn^{2+}$  sustituyendo simultáneamente iones  $Li^{+}$  y  $Nb^{5+}$ .

por otra, ciertos resultados experimentales parecen indicar que los iones de zinc siguen incorporándose a sitios de litio exclusivamente, pero eso sí, generando vacantes de niobio como mecanismo de compensación de carga (Tsai y col., 2008), según:



Ecuación 0.19: Incorporación de  $Zn^{2+}$  en sitio de litio generando vacantes de niobio como mecanismo de compensación de carga.

Ante esta situación, podemos calcular cuál de los dos mecanismos generaría un menor aumento de  $GII$  y por tanto, cuál de los dos es más probable desde el punto de vista del modelo de enlace de valencia.

Para realizar el cálculo, se ha considerado que partimos de la misma situación en la que terminamos en la Figura 0.6, es decir, con la misma concentración de iones en sitio de litio y de niobio al 8 mol%. Entonces, a partir de este punto, se ha aumentado la concentración de zinc ocupando exclusivamente los sitios que sugieren cada una de las dos posibilidades. De este modo, para el caso de una concentración de, por ejemplo,  $[Zn^{2+}] = 8.3$  mol%, se obtiene un valor del índice de inestabilidad global asociado al mecanismo de compensación dado por la Ecuación 0.18 de  $GII(3Li^+:1Nb^{5+}) = 0.057$  u.v., mientras que según el mecanismo dado por la Ecuación 0.19 se obtiene  $GII(V_{Nb}) = 0.078$  u.v.

De acuerdo con estos resultados, desde el punto de vista del índice de inestabilidad global, parece más probable que los iones entren simultáneamente ocupando posiciones de litio y de niobio, y no generando vacantes de niobio, ya que  $GII(3Li^+:1Nb^{5+}) < GII(V_{Nb})$ . Sin embargo, debe tenerse en cuenta que este es un argumento probabilístico y que no elimina por completo la posibilidad de que se genere un cierto número de vacantes de niobio.



## Bibliografía

- Abdi, F.; Aillerie, M.; Bourson, P.; Fontana, M.D. y Polgar, K. "Electro-optic properties in pure LiNbO<sub>3</sub> crystals from the congruent to the stoichiometric composition." *Journal of Applied Physics*, **84**, p. 2251 (1998)
- Abdi, F.; Aillerie, M.; Fontana, M.; Bourson, P.; Volk, T.; Maximov, B.; Sulyanov, S.; Rubinina, N. y Wöhlecke, M. "Influence of Zn doping on electrooptical properties and structure parameters of lithium niobate crystals." *Applied Physics B-Lasers and Optics*, **68**, p. 795 (1999)
- Abdi, F.; Fontana, M.D.; Aillerie, M. y Bourson, P. "Coexistence of Li and Nb vacancies in the defect structure of pure LiNbO<sub>3</sub> and its relationship to optical properties." *Applied Physics A-Materials Science and Processing*, **83**, p. 427 (2006)
- Abrahams, S.C.; Hamilton, W.C. y Reddy, J.M. "Ferroelectric lithium niobate .4. Single crystal neutron diffraction study at 24°C." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **27**, p. 1013 (1966a)
- Abrahams, S.C.; Levinstein, H.J. y Reddy, J.M. "Ferroelectric lithium niobate .5. Polycrystal X-ray diffraction study between 24°C and 1200°C." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **27**, p. 1019 (1966b)
- Abrahams, S.C. y Marsh, P. "Defect structure dependence on composition in lithium-niobate." *Acta Crystallographica (Section B-Structural Science)*, **42**, p. 61 (1986)
- Abrahams, S.C.; Reddy, J.M. y Bernstein, J.L. "Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal X-ray diffraction study at 24°C." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **27**, p. 997 (1966c)
- Adams, S.; Moretzki, O. y Canadell, E. "Global instability index optimizations for the localization of mobile protons." *Solid State Ionics*, **168**, p. 281 (2004)
- Aigouy, L.; Tessier, G.; Mortier, M. y Charlot, B. "Scanning thermal imaging of microelectronic circuits with a fluorescent nanoprobe." *Applied Physics Letters*, **87**, p. 184105 (2005)
- Alencar, M.A.R.C.; Maciel, G.S.; de Araújo, C.B. y Patra, A. "Er<sup>3+</sup>-doped BaTiO<sub>3</sub> nanocrystals for thermometry: Influence of nanoenvironment on the sensitivity of a fluorescence based temperature sensor." *Applied Physics Letters*, **84**, p. 4753 (2004)
- Allain, J.Y.; Monerie, M. y Poignant, H. "Blue upconversion fluorozirconate fibre laser." *Electronics Letters*, **26**, p. 166 (1990)
- Antonietti, M.; Kuang, D.; Smarlsy, B. y Zhou, Y. "Ionic liquids for the convenient synthesis of functional nanoparticles and other inorganic nanostructures." *Angewandte Chemie International Edition*, **43**, p. 4988 (2004)
- Arizmendi, L. "Photonic applications of lithium niobate crystals." *Physica Status Solidi A*, **201**, p. 253 (2004)
- Armenise, M.N. "Fabrication techniques of lithium niobate waveguides." *IEE Proceedings*, **135**, p. 85 (1988)

- Auzel, F. "Compteur quantique par transfert d'énergie de  $\text{Yb}^{3+}$  a  $\text{Tm}^{3+}$  dans un tungstate mixte et dans un verre germanate." *Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'academie des sciences. serie B*, **263**, p. 819 (1966a)
- Auzel, F. "Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre." *Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'academie des sciences. serie B*, **262**, p. 1016 (1966b)
- Auzel, F. en "Spectroscopic properties of rare earths in optical materials" (Ed. Jacquier, B. y Liu, G.K.), p. 266. Springer Verlag y Tsinghua University Press, R.P. China (2005).
- Auzel, F.; Chen, Y.H. y Meichenin, D. "Room-temperature photon avalanche up-conversion in Er-doped ZBLAN glass." *Journal of Luminescence*, **60-61**, p. 692 (1994)
- Avrahami, Y. y Zolotoyabko, E. "Diffusion and structural modification of  $\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$  studied by high-resolution x-ray diffraction." *Journal of Applied Physics*, **85**, p. 6447 (1999)
- Avrahami, Y. y Zolotoyabko, E. "Diffusion and structural modification of  $\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$  studied by high-resolution x-ray diffraction." *Journal of Applied Physics*, **85**, p. 6447 (1999)
- Ballman, A.A. "Growth of piezoelectric and ferroelectric materials by the Czochralski technique." *Journal of the American Ceramic Society*, **48**, p. 112 (1965)
- Beardsley, K. y Cantor, C.R. "Studies of transfer RNA tertiary structure by singlet-singlet energy transfer." *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **65**, p. 39 (1970)
- Bell, M.J.V.; de Sousa, D.F.; de Oliveira, S.L.; Lebullenger, R.; Hernandez, A.C. y Nunes, L.A.O. "Photon avalanche upconversion in  $\text{Tm}^{3+}$ -doped fluoroindagallate glasses." *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14**, p. 5651 (2002)
- Bermúdez, V.; Serrano, M.D.; Tornero, J. y Diéguez, E. "Er incorporation into congruent  $\text{LiNbO}_3$  crystals." *Solid State Communications*, **112**, p. 699 (1999)
- Berne, B.J. y Robert, P. "Dynamic light scattering with applications to chemistry, biology, and physics." Wiley, New York (1976).
- Bethe, H.A. "Termaufspaltung in Kristallen." *Annalen Der Physik*, **3**, p. 133 (1929)
- Birch, F. "Finite elastic strain of cubic crystals." *Physical Review*, **71**, p. 809 (1947)
- Bonradi, C.; Magon, C.J.; Vidoto, E.A.; Terrile, M.C.; Bausá, L.E.; Montoya, E.; Bravo, D.; Martín, A. y López, F.J. "EPR spectroscopy of  $\text{Yb}^{3+}$  in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{Mg}:\text{LiNbO}_3$ ." *Journal of Alloys and Compounds*, **323**, p. 340 (2001)
- Bordui, P.F.; Norwood, R.G.; Jundt, D.H. y Fejer, M.M. "Preparation and characterization of off-congruent lithium niobate crystals." *Journal of Applied Physics*, **71**, p. 875 (1992)
- Boulma, E.; Jouart, J.P.; Bouffard, M.; Diaf, M.; Doualan, J.L. y Moncorgé, R. "Laser-induced,  $\text{Er}^{3+}$  trace-sensitized red-to-blue photon-avalanche up-conversion in  $\text{Tm}^{3+} : \text{KY}_3\text{F}_{10}$ ." *Optical Materials*, **30**, p. 1028 (2008)
- Bravo, D.; Bausá, L.E. y López, F.J. "EPR and optical study of uranium-doped  $\text{LiNbO}_3$  single crystals." *Radiation effects and defects in solids*, **149**, p. 363 (1999)
- Bravo, D.; Martín, A. y López, F.J. "A new EPR centre of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{MgO}$  or  $\text{ZnO}$  co-doped

- LiNbO<sub>3</sub> single crystals." *Solid State Communications*, **112**, p. 541 (1999)
- Brenier, A.; Garapon, C.; Madej, C.; Pedrini, C. y Boulon, G. "Excited-state absorption in Tm<sup>3+</sup> doped LiNbO<sub>3</sub>-MgO and Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and looping mechanism." *Journal of Luminescence*, **62**, p. 147 (1994)
- Brenier, A.; Pedrini, C. y Moine, B. "Fluorescence mechanisms in Tm<sup>3+</sup> singly doped and Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> doubly doped indium-based fluoride glasses." *Physical Review B*, **41**, p. 5364 (1990)
- Brese, N.E. y O'Keeffe, M. "Bond-valence parameters for solids." *Acta Crystallographica (Section B-Structural Science)*, **B47**, p. 192 (1991)
- Broer, L.J.F.; Gorter, C.J. y Hoogschagen, J. "On the intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions." *Physica*, **11**, p. 231 (1945)
- Brown, I.D. "Predicting bond lengths in inorganic crystals." *Acta Crystallographica (Section B-Structural Science)*, **B33**, p. 1305 (1977)
- Brown, I.D. "The bond valence model as a tool for teaching inorganic chemistry: the ionic model revisited." *Journal of Chemical Education*, **77**, p. 1070 (2000)
- Brown, I.D. "The chemical bond in inorganic chemistry: The Bond Valence Model." Oxford University Press, *Nueva York* (2002).
- Brown, I.D. y Altermatt, D. "Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal-structure database." *Acta Crystallographica (Section B-Structural Science)*, **41**, p. 244 (1985)
- Brown, I.D. y Shannon, R.D. "Empirical bond-strength-bond-length curves for oxides." *Acta Crystallographica (Section B-Structural Science)*, **A29**, p. 266 (1973)
- Buissette, V.; Huignard, A.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P.; Aschehoug, P. y Viana, B. "Luminescence properties of YVO<sub>4</sub>:Ln (Ln = Nd, Yb, and Yb-Er) nanoparticles." *Surface Science*, **532-535**, p. 444 (2003)
- Bünzli, J.-C.G. en "Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials" (Ed. Liu, G. y Jacquier, B.), p. 550. Springer, *Berlín Heidelberg* (2005).
- Bünzli, J.-C.G.; Comby, S.; Chauvin, A.S. y Vandevyer, C.D.B. "New opportunities for lanthanide luminescence." *Journal of Rare Earths*, **25**, p. 257 (2007)
- Burghoff, J.; Nolte, S. y Tünnermann, A. "Origins of waveguiding in femtosecond laser-structured LiNbO<sub>3</sub>." *Applied Physics A-Materials Science and Processing*, **89**, p. 127 (2007)
- Burns, W.K.; Klein, P.H.; West, E.J. y Plew, L.E. "Ti-diffusion in Ti:LiNbO<sub>3</sub> planar and channel optical-waveguides." *Journal of Applied Physics*, **50**, p. 6175 (1979)
- Burshtein, A.I. "Hopping mechanism of energy transfer." *Soviet Physics JETP*, **35**, p. 882 (1972)
- Cabrera, J.M.; Olivares, J.; Carrascosa, M.; Rams, J.; Müller, R. y Diéguez, E. "Hydrogen in lithium niobate." *Advances in Physics*, **45**, p. 349 (1996)

- Caciuc, V.; Postnikov, A.V. y Borstel, G. "Ab-initio structure and zone-center phonons in  $\text{LiNbO}_3$ ." *Physical Review B*, **61**, p. 8806 (2000)
- Cantelar, E. " $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  como amplificador óptico en guía de onda" Tesis doctoral presentada en el Departamento de Física de Materiales, Universidad Autónoma de Madrid (Madrid, 1999)
- Cantelar, E.; Lifante, G.; Cussó, F.; Domenech, M.; Busacca, A.; Cino, A. y Riva Sanseverino, S. "Dual-polarization-pump CW laser operation in  $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$  channel waveguides fabricated by reverse proton exchange." *Optical Materials*, **30**, p. 1039 (2008)
- Cantelar, E.; Quintanilla, M.; Cussó, F.; Cavalli, E. y Bettinelli, M. "Optical transition probabilities in  $\text{Er}^{3+}$ - and  $\text{Tm}^{3+}$ -doped  $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  crystals." *Journal of Physics: Condensed Matter*, **22**, p. 215901 (2010)
- Cantelar, E.; Sanz-García, J.A. y Cussó, F. "Growth of  $\text{LiNbO}_3$  co-doped with  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ." *Journal of Crystal Growth*, **205**, p. 196 (1999)
- Cantelar, E.; Sanz-García, J.A.; Lifante, G. y Cussó, F. "Single polarized  $\text{Tm}^{3+}$  laser in Zn-diffused  $\text{LiNbO}_3$  channel waveguides." *Applied Physics Letters*, **86**, p. 161119 (2005a)
- Cantelar, E.; Torchia, G.A. y Cussó, F. "Characterization of up-conversion processes in  $\text{Tm}^{3+}$ -doped  $\text{LiNbO}_3$ ." *Journal of Luminescence*, **122-123**, p. 459 (2007)
- Cantelar, E.; Torchia, G.A.; Sanz-García, J.A.; Pernas, P.L.; Lifante, G. y Cussó, F. "Red, green, and blue simultaneous generation in aperiodically poled Zn-diffused  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  nonlinear channel waveguides." *Applied Physics Letters*, **83**, p. 2991 (2003)
- Cantelar, E.; Torchia, G.A.; Sanz-García, J.A.; Pernas, P.L.; Lifante, G. y Cussó, F. " $\text{Tm}^{3+}$ -doped Zn-diffused  $\text{LiNbO}_3$  channel waveguides." *Physica Scripta T*, **118**, p. 69 (2005b)
- Cao, C.Y.; Qin, W.P.; Zhang, J.S.; Wang, Y.; Zhu, P.; Wang, G.F.; Wei, G.D.; Wang, L.L. y Jin, L.Z. "Enhanced ultraviolet up-conversion emissions of  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped  $\text{YF}_3$  nanocrystals." *Journal of Fluorine Chemistry*, **129**, p. 204 (2008)
- Carnall, W.T.; Fields, P.R. y Rajnak, K. "Electronic energy levels in trivalent lanthanide aquo ions .1.  $\text{Pr}^{3+}$   $\text{Nd}^{3+}$   $\text{Pm}^{3+}$   $\text{Sm}^{3+}$   $\text{Dy}^{3+}$   $\text{Ho}^{3+}$   $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$ ." *Journal of Chemical Physics*, **49**, p. 4424 (1968a)
- Carnall, W.T.; Fields, P.R. y Rajnak, K. "Electronic energy levels in trivalent lanthanide aquo ions .2.  $\text{Gd}^{3+}$ ." *Journal of Chemical Physics*, **49**, p. 4443 (1968b)
- Carnall, W.T.; Fields, P.R. y Rajnak, K. "Electronic energy levels in trivalent lanthanide aquo ions .3.  $\text{Tb}^{3+}$ ." *Journal of Chemical Physics*, **49**, p. 4447 (1968c)
- Carnall, W.T.; Fields, P.R. y Rajnak, K. "Electronic energy levels in trivalent lanthanide aquo ions .4.  $\text{Eu}^{3+}$ ." *Journal of Chemical Physics*, **49**, p. 4450 (1968d)
- Carnall, W.T.; Fields, P.R. y Wybourne, B.G. "Spectral intensities of trivalent lanthanides and actinides in solution .I.  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ , And  $\text{Yb}^{3+}$ ." *Journal of Chemical Physics*, **42**, p. 3797 (1965)
- Carnall, W.T.; Goodman, G.L.; Rajnak, K. y Rana, R.S. "A Systematic analysis of the spectra

- of the lanthanides doped into single-crystal  $\text{LaF}_3$ ." *Journal of Chemical Physics*, **90**, p. 3443 (1989)
- Caruntu, D.; Remond, Y.; Chou, N.H.; Jun, M.J.; Caruntu, G.; He, J.B.; Goloverda, G.; O'Connor, C. y Kolesnichenko, V. "Reactivity of 3d transition metal cations in diethylene glycol solutions. Synthesis of transition metal ferrites with the structure of discrete nanoparticles complexed with long-chain carboxylate anions." *Inorganic Chemistry*, **41**, p. 6137 (2002)
- Cases, R. en "Láseres sintonizables de estado sólido y aplicaciones" (Ed. Fernández, J.; Cussó, F.; González, R. y García-Solé, J.), p. 187. Universidad Autónoma de Madrid, *Madrid* (1989).
- Colthup, N.B.; Daly, L.H. y Wiberley, S.E. "Introduction to infrared and Raman spectroscopy." Academic Press, *San Diego* (1990).
- Connelly, N.G.; Damhus, T.; Hartshorn, R.M. y Hutton, A.T. "Nomenclature of inorganic chemistry. IUPAC Recommendations 2005 (Red Book)." RSC Publishing (IUPAC), *Norfolk, Reino Unido* (2005).
- Cui, X.X.; She, J.B.; Gao, C.; Cui, K.; Hou, C.Q.; Wei, W. y Peng, B. "Luminescent properties of  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{LaF}_3$  core/shell nanoparticles with enhanced near infrared (NIR) emission." *Chemical Physics Letters*, **494**, p. 60 (2010a)
- Cui, X.X.; She, J.B.; Gao, C.; Cui, K.; Hou, C.Q.; Wei, W. y Peng, B. "Luminescent properties of  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{LaF}_3$  core/shell nanoparticles with enhanced near infrared (NIR) emission." *Chemical Physics Letters*, **494**, p. 60 (2010b)
- Cusso, F.; Lifante, G.; Muñoz, J.A.; Cantelar, E.; Nevado, R.; Cino, A.; De Micheli, M.P. y Sohler, W. "Spectroscopic investigation of proton exchanged Er-doped  $\text{LiNbO}_3$  waveguides." *Radiation Effects and Defects in Solids*, **155**, p. 217 (2001)
- Czochralski, J. "Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle." *Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre*, **92**, p. 219 (1918)
- Chandler, P.J.; Zhang, L. y Townsend, P.D. "Ion-implanted wave-guides in soped  $\text{LiNbO}_3$ ." *Electronics Letters*, **26**, p. 332 (1990)
- Chatterjee, D.K.; Rufaihah, A.J. y Zhang, Y. "Upconversion fluorescence imaging of cells and small animals using lanthanide doped nanocrystals." *Biomaterials*, **29**, p. 937 (2008)
- Cheetham, A.K. y Norman, N. "The Structures of Yttrium and Bismuth Trifluorides by Neutron Diffraction." *Acta Chemica Scandinavica A*, **28**, p. 55 (1974)
- Chen, C.-Y.; Chen, J.-C. y Chia, C.-T. "Growth and optical properties of different compositions on  $\text{LiNbO}_3$  single crystal fibers." *Optical Materials*, **30**, p. 393 (2007)
- Chen, D.Q.; Wang, Y.S.; Yu, Y.L. y Huang, P. "Intense ultraviolet upconversion luminescence from  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\beta\text{-YF}_3$  nanocrystals embedded glass ceramic." *Applied Physics Letters*, **91**, p. 051920 (2007)
- Chen, F. "Photonic guiding structures in lithium niobate crystals produced by energetic ion

- beams." *Journal of Applied Physics*, **106**, p. 081101 (2009)
- Chen, X.Y.; Zhuang, H.Z.; Liu, G.K.; Li, S. y Niedbala, R.S. "Confinement on energy transfer between luminescent centers in nanocrystals." *Journal of Applied Physics*, **94**, p. 5559 (2003)
- Chen, Y.-S.; Hung, Y.-C.; Liao, I. y Huang, G.S. "Assessment of the in vivo toxicity of gold nanoparticles." *Nanoscale Research Letters*, **4**, p. 858 (2009)
- Cheng, F. "Photonic guiding structures in lithium niobate crystals produced by energetic ion beams." *Journal of Applied Physics*, **106**, p. 081101 (2009)
- Chernaya, T.S.; Maksimov, B.A.; Volk, T.R.; Rubinina, N.M. y Simonov, V.I. "Zn atoms in lithium niobate and mechanism of their insertion into crystals." *JETP Letters*, **73**, p. 103 (2001)
- Chernaya, T.S.; Volk, T.R.; Verin, I.A. y Simonov, V.I. "Threshold concentrations in Zn-doped lithium niobate crystals and their structural conditionality." *Crystallography reports*, **53**, p. 573 (2008)
- Chia, C.-T.; Sun, M.-L.; Hu, M.-L.; Chang, J.-Y.; Tse, W.-S.; Yang, Z.-P. y Chen, H.-H. "Room temperature  $A_1(\text{TO})$  and  $\text{OH}^-$  absorption spectra of Zn-doped lithium niobate crystals." *Japanese Journal of Applied Physics*, **42**, p. 6234 (2003)
- Chia, C.T.; Lee, C.C.; Chang, P.J.; Hu, M.L. y Hu, L.J. "Substitution mechanism of ZnO-doped lithium niobate crystal determined by power X-ray diffraction and coercive field." *Applied Physics Letters*, **86**, p. 182901 (2005)
- Chouahda, Z.; Duvaut, T.; Jouart, J.P. y Diaf, M. "Temperature rise monitoring through red-to-green up conversion in  $\text{Er}^{3+}:\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$  crystals." *Optical Materials*, **30**, p. 1044 (2008)
- da Jornada, J.A.H.; Block, S.; Mauer, F.A. y Piermarini, G.J. "Phase transition and compression of  $\text{LiNbO}_3$  under static high pressure." *Journal of Applied Physics*, **57**, p. 842 (1985)
- Dai, H. y Stafsudd, O.M. "Polarized absorption-spectrum and intensity analysis of trivalent neodymium in sodium beta" alumina." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **52**, p. 367 (1991)
- Das, B.K.; Suche, H. y Sohler, W. "Single-frequency  $\text{Ti}:\text{Er}:\text{LiNbO}_3$  distributed Bragg reflector waveguide laser with thermally fixed photorefractive cavity." *Applied Physics B-Lasers and Optics*, **73**, p. 439 (2001)
- De, G.; Qin, W.P.; Zhang, J.S.; Zhang, J.S.; Wang, Y.; Cao, C.Y. y Cui, Y. "Infrared-to-ultraviolet up-conversion luminescence of  $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$  microsheets." *Journal of Luminescence*, **122-123**, p. 128 (2007)
- Delgado, A.V.; González-Caballero, F.; Hunter, R.J.; Koopal, L.K. y Lyklema, J. "Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena (IUPAC technical report)." *Pure and Applied Chemistry*, **77**, p. 1753 (2005)
- Derfus, A.M.; Chan, W.C.W. y Bhatia, S.N. "Probing the cytotoxicity of semiconductor quantum dots." *Nano Letters*, **4**, p. 11 (2004)

- Dexter, D.L. "A theory of sensitized luminescence in solids." *Journal of Chemical Physics*, **21**, p. 836 (1953)
- DiBartolo, B. en "Energy Transfer Processes in Condensed Matter" (Ed. DiBartolo, B.), p. 156. Plenum Press, *Nueva York* (1983).
- Dieke, G.H. "Spectra and energy levels of rare-earth ions in crystals." Wiley, *New York* (1968).
- Dierolf, V. y Sandmann, C. "Confocal two-photon emission microscopy: a new approach to waveguide imaging." *Journal of Luminescence*, **102-103**, p. 201 (2003)
- Dierolf, V. y Sandmann, C. "Inspection of periodically poled waveguide devices by confocal luminescence microscopy." *Applied Physics B-Lasers and Optics*, **78**, p. 363 (2004)
- Digonnet, M.J.F. (Ed.), "Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers" Marcel Dekker, Inc., *Nueva York* (1993)
- Dirac, P.A.M. "Quantum mechanics of many-electron systems." *Proceedings of the Royal Society of London*, **123**, p. 714 (1929)
- Domenech, M. y Lifante, G. "Continuous-wave laser operation at 1,3  $\mu\text{m}$  in Nd<sup>3+</sup>-doped Zn:LiNbO<sub>3</sub> channel waveguides." *Applied Physics Letters*, **84**, p. 3271 (2004)
- Donnay, G. y Allman, R. "How to recognize O<sup>2-</sup>, OH, and H<sub>2</sub>O in crystal structures determined by X-Rays." *American mineralogist*, **55**, p. 1003 (1970)
- Donnerberg, H.; Tomlinson, S.M.; Catlow, C.R.A. y Schirmer, O.F. "Computer-simulation studies of extrinsic defects in LiNbO<sub>3</sub> crystals." *Physical Review B*, **44**, p. 4877 (1991)
- Dos Santos, P.V.; De Araújo, M.T.; Gouveia-Neto, A.S.; Medeiros Neto, J.A. y Sombra, A.S.B. "Optical temperature sensing using upconversion fluorescence emission in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped chalcogenide glass." *Applied Physics Letters*, **73**, p. 578 (1998)
- dos Santos, P.V.; De Araújo, M.T.; Gouveia-Neto, A.S.; Medeiros Neto, J.A. y Sombra, A.S.B. "Optical thermometry through infrared excited upconversion fluorescence emission in Er<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>-doped chalcogenide glasses." *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **35**, p. 395 (1999)
- Downing, E.; Hesselink, L.; Ralston, J. y Macfarlane, R. "A three-color, solid-state, three-dimensional display." *Science*, **273**, p. 1185 (1996)
- Eggleston, J.M.; DeShazer, L.G. y Kangas, K.W. "Characteristics and kinetics of laser-pumped Ti:Sapphire oscillators." *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **24**, p. 1009 (1988)
- Eisberg, R. y Resnick, R. "Física cuántica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas." Limusa Noriega Editores, *México* (1992).
- Ellens, A.; Andres, H.; ter Heerdt, M.L.H.; Wegh, R.T.; Meijerink, A. y Blasse, G. "Spectral-line-broadening study of the trivalent lanthanide-ion series. II. The variation of the electron-phonon coupling strength through the series." *Physical Review B*, **55**, p. 180 (1997)
- Eshuis, A.; Harbers, G.; Doornink, D.J. y Mijnlief, P.F. "Experimental determination of particles size distributions in colloidal systems by Dynamic Light Scattering. Application

- to polystyrene latex spheres and to nonionic microemulsions." *Langmuir*, **1**, p. 289 (1985)
- Fay, H.; Alford, W.J. y Dess, H.M. "Dependence of second-harmonic phase-matching temperature in LiNbO<sub>3</sub> crystals on melt composition." *Applied Physics Letters*, **12**, p. 89 (1968)
- Fedorov, V.A.; Korkishko, Y.N.; Lifante, G. y Cussó, F. "Optical and structural characterization of zinc vapour diffused waveguides in LiNbO<sub>3</sub> crystals." *Journal of the European Ceramic Society*, **19**, p. 1563 (1999)
- Fernández, J. en "Láseres sintonizables de estado sólido y aplicaciones" (Ed. Fernández, J.; Cussó, F.; González, R. y García-Solé, J.), p. 43. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid (1989).
- Földvári, I.; Polgár, K.; Voszka, R. y Balasanyan, R.N. "A simple method to determine the real composition of LiNbO<sub>3</sub> crystals." *Crystal Research and Technology*, **19**, p. 1659 (1984)
- Förster, T. "Zwischen molekulare energiewanderung und fluoreszenz." *Annalen Der Physik*, **2**, p. 55 (1948)
- Freeman, A.J. y Watson, R.E. "Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions." *Physical Review*, **127**, p. 2058 (1962)
- Gandrud, W.B. y Moos, H.W. "Rare-earth infrared lifetimes and exciton migration rates in trichloride crystals." *Journal of Chemical Physics*, **49**, p. 2170 (1968)
- García-Solé, J. "Non equivalent active centres and their lattice location in LiNbO<sub>3</sub> minilasers." *Physica Scripta*, **55**, p. 30 (1994)
- García-Solé, J.; Bausá, L.E. y Jaque, D. "An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids." Wiley, Cornwall, Gran Bretaña (2005).
- Georgescu, S.; Toma, O.; Florea, C. y Naud, C. "ESA processes responsible for infrared pumped, green and violet luminescence in low-concentrated Er : YAG." *Journal of Luminescence*, **101**, p. 87 (2003)
- Geusic, J.E.; Ostermayer, F.W.; Marcos, H.M.; van Uitert, L.G. y van der Ziel, J.P. "Efficiency of red, green, and blue infrared-to-visible conversion sources." *Journal of Applied Physics*, **42**, p. 1958 (1971)
- Grant, W.J.C. "Role of rate equations in the theory of luminescent energy transfer." *Physical Review B*, **4**, p. 648 (1971)
- Greis, O. y Cader, M.S.R. "Polymorphism of high-purity rare-earth trifluorides." *Thermochimica Acta*, **87**, p. 145 (1985)
- Gu, M. "Advanced Optical Imaging Theory." Springer-Verlag Berlín Heidelberg, Alemania (2000).
- Guedes, K.J.; Krambrock, K. y Gesland, J.Y. "Electron paramagnetic resonant study of gadolinium in Czochralski-grown yttrium fluoride single crystals." *Journal of Physics: Condensed Matter*, **11**, p. 7211 (1999)
- Güell, F.; Gavaldà, J.; Solé, R.; Aguiló, M.; Díaz, F.; Galán, M. y Massons, J. "1.48 and 1.84

- mm thulium emissions in monoclinic KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> single crystals." *Journal of Applied Physics*, **95**, p. 919 (2004)
- Guy, S.; Joubert, M.F.; Jacquier, B. y Bouzaoui, M. "Excited-state absorption in BaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub>:Nd<sup>3+</sup>." *Physical Review B*, **47**, p. 11 001 (1993)
- Hadad, C.Z. y Vasquez, S.O. "Energy-transfer processes induced by exchange interactions." *Physical Review B*, **60**, p. 8586 (1999)
- Han, Y.S.; Song, J.H. y Heo, J. "Analysis of cross relaxation between Tm<sup>3+</sup> ions in PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> glass." *Journal of Applied Physics*, **94**, p. 2817 (2003)
- Harhira, A.; Zhang, Y.; Bourson, P.; Guilbert, L.; Fontana, M.D. y de Micheli, M.P. "Raman probing of proton exchange waveguides in lithium niobate." *Ferroelectrics*, **352**, p. 153 (2007)
- Hayashi, H.; Tanabe, S. y Hanada, T. "1.4 μm band emission properties of Tm<sup>3+</sup> ions in transparent glass ceramics containing PbF<sub>2</sub> nanocrystals for S-band amplifier." *Journal of Applied Physics*, **89**, p. 1041 (2001)
- He, X.K. y Xue, D.F. "Doping mechanism of optical-damage-resistant ions in lithium niobate crystals." *Optics Communications*, **265**, p. 537 (2006)
- He, Y.L. y Xue, D.F. "Bond-energy study of photorefractive properties of doped lithium niobate crystals." *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, p. 13238 (2007)
- Hebbink, G.A.; Stouwdam, J.W.; Reinhoudt, D.N. y van Veggel, F.C.J.M. "Lanthanide(III)-doped nanoparticles that emit in the near-infrared." *Advanced Materials*, **14**, p. 1147 (2002)
- Hebert, T.; Wannemacher, R.; Macfarlane, R.M. y Lenth, W. "Blue continuously pumped upconversion lasing in Tm:YLiF<sub>4</sub>." *Applied Physics Letters*, **60**, p. 2592 (1992)
- Heer, S.; Kömpe, K.; Güdel, H.-U. y Haase, M. "Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide-doped NaYF<sub>4</sub> nanocrystals." *Advanced Materials*, **16**, p. 2102 (2004)
- Hempstead, M.; Wilkinson, J.S. y Reekie, L. "Wave-guide lasers operating at 1084 nm in neodymium-diffused lithium-niobate." *IEEE Photonics Technology Letters*, **4**, p. 852 (1992)
- Henderson, B. y Imbusch, G.F. "Optical spectroscopy of inorganic solids." Clarendon Press, Oxford (1989).
- Herreros, B. y Lifante, G. "LiNbO<sub>3</sub> optical waveguides by Zn diffusion from vapor phase." *Applied Physics Letters*, **66**, p. 1449 (1995)
- Hewes, R.A. y Sarver, J.F. "Infrared excitation processes for the visible luminescence of Er<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup> in Yb<sup>3+</sup>-sensitized rare-earth trifluorides." *Physical Review*, **182**, p. 427 (1969)
- Hobden, M.V. y Warner, J. "The temperature dependence of the refractive indices of pure lithium niobate." *Physics Letters*, **22**, p. 243 (1966)

- Hölsä, J.; Lahtinen, M.; Lastusaari, M.; Valkonen, J. y Viljanen, J. "Stability of rare-earth oxychloride phases: Bond Valence study." *Journal of Solid State Chemistry*, **165**, p. 48 (2002)
- Huber, D.L. "Fluorescence in the presence of traps." *Physical Review B*, **20**, p. 2307 (1979)
- Inokuti, M. y Hirayama, F. "Influence of energy transfer by exchange mechanism on donor luminescence." *Journal of Chemical Physics*, **43**, p. 1978 (1965)
- Iyi, N.; Kitamura, K.; Izumi, F.; Yamamoto, J.K.; Hayashi, T.; Asano, H. y Kimura, S. "Comparative-study of defect structures in lithium-niobate with different compositions." *Journal of Solid State Chemistry*, **101**, p. 340 (1992)
- Jaque, D.; Cantelar, E. y Lifante, G. "Lattice micro-modifications induced by Zn diffusion in Nd:LiNbO<sub>3</sub> channel waveguides probed by Nd<sup>3+</sup> confocal micro-luminescence." *Applied Physics B-Lasers and Optics*, **88**, p. 201 (2007)
- Jaque, D. y Chen, F. "High resolution fluorescence imaging of damage regions in H<sup>+</sup> ion implanted Nd:MgO:LiNbO<sub>3</sub> channel waveguides." *Applied Physics Letters*, **94**, p. 011109 (2009)
- Jaque, D.; Chen, F. y Tan, Y. "Scanning confocal fluorescence imaging and micro-Raman investigations of oxygen implanted channel waveguides in Nd:MgO:LiNbO<sub>3</sub>." *Applied Physics Letters*, **92**, p. 161908 (2008)
- Jayaraman, A. y Ballman, A.A. "Effect of pressure on the Raman modes in LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub>." *Journal of Applied Physics*, **60**, p. 1208 (1986)
- Johnson, L.F. y Ballman, A.A. "Coherent Emission from rare earth ions in electro-optic crystals." *Journal of Applied Physics*, **40**, p. 297 (1969)
- Joubert, M.F. "Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials." *Optical Materials*, **11**, p. 181 (1999)
- Joubert, M.F.; Guy, S.; Cueurq, S. y Tanner, P.A. "Room temperature blue upconverted luminescence via photon avalanche pumping in Cs<sub>2</sub>NaGdCl<sub>6</sub>:Tm<sup>3+</sup>." *Journal of Luminescence*, **75**, p. 287 (1997)
- Joubert, M.F.; Guy, S. y Jacquier, B. "Model of the photon-avalanche effect." *Physical Review B*, **48**, p. 10031 (1993)
- Judd, B.R. "Optical absorption intensities of rare-earth ions." *Physical Review*, **127**, p. 750 (1962)
- Kimura, H.; Koizumi, H.; Uchida, T. y Uda, S. "Influence of impurity doping on the partitioning of intrinsic ionic species during the growth of LiNbO<sub>3</sub> crystal from melt." *Journal of Crystal Growth*, **311**, p. 1553 (2009)
- Klarreich, E. "Biologists join the dots." *Nature*, **413**, p. 450 (2001)
- Klingshirn, M.A.; Spear, S.K.; Holbrey, J.D. y Rogers, R.D. "Ionic liquids as solvent additives for the synthesis of sol-gel materials." *Journal of Materials Chemistry*, **15**, p. 5174 (2005)
- Kovács, L.; Rebouta, L.; Soares, J.C.; da Silva, M.F.; Hage-Ali, M.; Stoquert, J.P.; Siffert, P.;

- Sanz-García, J.A.; Corradi, G.; Szaller, Z. y col. "On the lattice site of trivalent dopants and the structure of  $\text{Mg}^{2+}\text{-OH-}\text{M}^{3+}$  defects in  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$  crystals." *Journal of Physics: Condensed Matter*, **5**, p. 781 (1993)
- Kovács, L.; Ruschhaupt, G.; K., P.; Corradi, G. y Wöhlecke, M. "Composition dependence of the ultraviolet absorption edge in lithium niobate." *Applied Physics Letters*, **70**, p. 2801 (1997)
- Kovács, L.; Wöhlecke, M.; Jovanovic, A.; Polgár, K. y Kapphan, S. "Infrared-absorption study of the OH vibrational band in  $\text{LiNbO}_3$  crystals." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **52**, p. 797 (1991)
- Krasutsky, N.J. "10-MU-M samarium based quantum counter." *Journal of Applied Physics*, **54**, p. 1261 (1983)
- Kueny, A.W.; Case, W.E. y Koch, M.E. "Nonlinear-optical absorption through photon avalanche." *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, **6**, p. 639 (1989)
- Kushida, T. "Energy-transfer and cooperative optical transitions in rare-earth doped inorganic materials. I. Transition probability calculation." *Journal of the Physical Society of Japan*, **34**, p. 1318 (1973)
- Lage, M.M.; Righi, A.; Matinaga, F.M.; Gesland, J.Y. y Moreira, R.L. "Raman-spectroscopic study of lanthanide trifluorides with the  $\beta\text{-YF}_3$  structure." *Journal of Physics: Condensed Matter*, **16**, p. 3207 (2004)
- Lallier, E.; Pochole, J.P.; Papuchon, M.; de Micheli, M.; Li, M.J.; He, Q.; Ostrowsky, D.B.; Grezes-Besset, C. y Pelletier, E.P. "Nd:MgO:LiNbO<sub>3</sub> waveguide laser and amplifier." *Optics Letters*, **15**, p. 682 (1990)
- Lamer, V.K. y Dinegar, R.H. "Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols." *Journal of the American Chemical Society*, **72**, p. 4847 (1950)
- Layne, C.B.; Lowdermilk, W.H. y Weber, M.J. "Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses." *Physical Review B*, **16**, p. 10 (1977)
- Lehnert, H.; Boysen, H.; Frey, F.; Hewat, A. y Radaelli, P. "A neutron powder investigation of the high-temperature structure and phase transition in stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$ ." *Zeitschrift für Kristallographie*, **212**, p. 712 (1997)
- Lemos, F.C.D.; Melo, D.M.A. y da Silva, J.E.C. "Up-conversion luminescence in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped  $\text{PbTiO}_3$  perovskite obtained via Pechini method." *Materials Research Bulletin*, **40**, p. 187 (2005)
- Lenth, W. y Macfarlane, R.M. "Excitation mechanisms for upconversion lasers." *Journal of Luminescence*, **45**, p. 346 (1990)
- Lerner, P.; Legras, C. y Dumas, J.P. "Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium." *Journal of Crystal Growth*, **3-4**, p. 231 (1968)
- Levy, P.M. "Anisotropy in 2-center exchange interactions." *Physical Review*, **177**, p. 509 (1969)
- Li, C. y Lin, J. "Rare earth fluoride nano-/microcrystals: synthesis, surface modification and

- application." *Journal of Materials Chemistry*, **20**, p. 6831 (2010)
- Lifante, G. "Integrated photonics. Fundamentals." John Wiley & Sons, *Wiltshire* (2003).
- Lim, S.F.; Ryu, W.S. y Austin, R.H. "Particle size dependence of the dynamic photophysical properties of NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er nanocrystals." *Optics Express*, **18**, p. 2309 (2010)
- Liu, G. en "Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials" (Ed. Liu, G. y Jacquier, B.), p. Springer - Verlag. Berlin, Heidelberg, *Tsinhua* (2005).
- Liu, G. y Jacquier, B. (Ed.), "Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials" Springer-Verlag. Berlin Heidelberg, *Tsinhua* (2005)
- Liu, G.K.; Chen, Y.H. y Beitz, J.V. "Photon avalanche up-conversion in Ho<sup>3+</sup> doped fluoride glasses." *Journal of Luminescence*, **81**, p. 7 (1999)
- Lorenzo, A.; Jaffrezic, H.; Roux, B.; Boulon, G. y García-Solé, J. "Lattice location of rare-earth ions in LiNbO<sub>3</sub>." *Applied Physics Letters*, **67**, p. 3735 (1995)
- Löw, P.; Kim, B.; Takama, N. y Bergaud, C. "High-spatial-resolution surface-temperature mapping using fluorescent thermometry." *Small*, **4**, p. 908 (2008)
- Mahalingam, V.; Vetrone, F.; Naccache, R.; Speghini, A. y Capobianco, J.A. "Colloidal Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-doped LiYF<sub>4</sub> nanocrystals: multiple luminescence spanning the UV to NIR regions via low-energy excitations." *Advances Materials*, **21**, p. 4025 (2009)
- Malovichko, G.; Grachev, V. y Schirmer, O. "Interrelation of intrinsic and extrinsic defects - congruent, stoichiometric, and regularly ordered lithium niobate." *Applied Physics B-Lasers and Optics*, **68**, p. 785 (1999)
- Malta, O.L. "Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited." *Journal of non-crystalline solids*, **354**, p. 4770 (2008)
- Mao, H.K.; Xu, J. y Bell, P.M. "Calibration of the ruby pressure gauge to 800-Kbar under quasi-hydrostatic conditions." *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, **91**, p. 4673 (1986)
- Martín, I.R.; Goutadier, C.; Guy, S.; Guyot, Y.; Boulon, G.; Cohen-Adad, M.-T. y Joubert, M.F. "Room-temperature photon avalanche upconversion in Tm<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals." *Physical Review B*, **60**, p. 7252 (1999)
- Martin, I.R.; Rodriguez, V.D.; Rodriguez-Mendoza, U.R.; Lavin, V.; Montoya, E. y Jaque, D. "Energy transfer with migration. Generalization of the Yokota-Tanimoto model for any kind of multipole interaction." *Journal of Chemical Physics*, **111**, p. 1191 (1999)
- Martin, R.M. y Quimby, R.S. "Deviations from the reciprocity theory of McCumber at low temperature in Nd<sup>3+</sup>-doped glasses." *Applied Physics Letters*, **90**, p. 221104 1 (2007)
- Martín Rodríguez, E.; Jaque, D.; Cantelar, E.; Cussó, F.; Lifante, G.; Busacca, A.C.; Cino, A.C. y Riva Sanseverino, S. "Time resolved confocal luminescence investigations on Reverse Proton Exchange Nd:LiNbO<sub>3</sub> channel waveguides." *Optics Express*, **15**, p. 8805 (2007)
- Mathias, B.T. y Remeika, J.P. "Ferroelectricity in the ilmenite structure." *Physical Review*, **76**,

- p. 1886 (1949)
- Matsuura, H. y Miyazawa, T. "Infrared spectra and molecular vibrations of ethylene glycol and deuterated derivatives." *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **40**, p. 85 (1967)
- McCumber, D.E. "Einstein relations connecting broadband emission + absorption spectra." *Physical Review A-General Physics*, **136**, p. A954 (1964a)
- McCumber, D.E. "Theory of phonon-terminated optical masers." *Physical Review A-General Physics*, **134**, p. A299 (1964b)
- Megaw, H.D. "A note on the structure of lithium niobate, LiNbO<sub>3</sub>." *Acta Crystallographica A*, **24**, p. (1968)
- Messias, D.N.; Vermelho, M.V.D.; Gouveia-Neto, A.S. y Aitchison, J.S. "All optical integrated upconversion fluorescence-based point temperature sensing system using Er<sup>3+</sup>-doped silica-on-silicon waveguides." *Review of Scientific Instruments*, **73**, p. 476 (2002)
- Mialon, G.; Türkcan, S.; Alexandrou, A.; Gacoin, T. y Boilot, J.-P. "New insights into size effects in luminescent oxide nanocrystals." *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, p. 18699 (2009)
- Miniscalco, W.J. y Quimby, R.S. "General procedure for the analysis of Er<sup>3+</sup> cross-sections." *Optics Letters*, **16**, p. 258 (1991)
- Mita, Y.; Ide, T.; Togashi, M. y Yamamoto, H. "Energy transfer processes in Yb<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup> ion-doped fluoride crystals." *Journal of Applied Physics*, **85**, p. 4160 (1999)
- Mita, Y. y Nagasawa, E. "Quantitative elucidation of the infrared-to-visible conversion processes in YF<sub>3</sub>:Yb,Er phosphors." *Japanese Journal of Applied Physics*, **12**, p. 540 (1973)
- Miyakawa, T. y Dexter, D.L. "Phonon sidebands, multiphonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids." *Physical Review B*, **1**, p. 9 (1970)
- Molina, P.; Ramírez, M.d.I.O.; García-Santizo, J.V.; Álvarez-García, S.; Pazik, R.; Streck, W.; Deren, P.J. y Bausá, L.E. "Micrometric spatial control of rare earth ion emission in LiNbO<sub>3</sub>: A two dimensional multicolor array." *Applied Physics Letters*, **95**, p. 051103 (1 (2009)
- Moncorgé, R. en "Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials" (Ed. Liu, G. y Jacquier, B.), p. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg, *Tsinghua* (2005).
- Montoya, E. "El ión Yb<sup>3+</sup> en niobato de litio: propiedades ópticas y acción láser." Tesis doctoral presentada en el Departamento de Física de Materiales, Universidad Autónoma de Madrid (Madrid, 2000)
- Montoya, E.; Bausá, L.E.; Schaudel, B. y Goldner, P. "Yb<sup>3+</sup> distribution in LiNbO<sub>3</sub>:(MgO) studied by cooperative luminescence." *Journal of Chemical Physics*, **114**, p. 3200 (2001)
- Moskovits, M. "Surface-enhanced spectroscopy." *Review of Modern Physics*, **57**, p. 783 (1985)
- Moulton, P.F. "Spectroscopic and laser characteristics of Ti-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>." *Journal of the Optical Society of America B - Optical Physics*, **3**, p. 125 (1986)

- Mouras, R.; Bourson, P.; Fontana, M.D. y Boulon, G. "Raman spectroscopy as a probe of rare-earth ions location in  $\text{LiNbO}_3$  crystals." *Optics Communications*, **197**, p. 439 (2001)
- Mouras, R.; Fontana, M.D.; Bourson, P. y Postnikov, A.V. "Lattice site of Mg ion in  $\text{LiNbO}_3$  crystal determined by Raman spectroscopy." *Journal of Physics: Condensed Matter*, **12**, p. 5053 (2000)
- Murphy, C.J.; Gole, A.M.; Stone, J.W.; Sisco, P.N.; Alkilany, A.M.; Goldsmith, E.C. y Baxter, S.C. "Gold nanoparticles in biology: beyond toxicity to cellular imaging." *Accounts of chemical research*, **41**, p. 1721 (2008)
- Nevado, R. "*Fabricación de guías de onda planas y acanaladas en  $\text{LiNbO}_3$  mediante difusión de Zn desde fase vapor*" Tesis doctoral presentada en el Departamento de Física de Materiales, Universidad Autónoma de Madrid (Madrid, 2000)
- Nevado, R.; Cussó, F.; Lifante, G.; Caccavale, F.; Sada, C. y Segato, F. "Correlation between compositional and refractive index profiles in  $\text{LiNbO}_3$ :Zn diffused optical waveguides." *Journal of Applied Physics*, **88**, p. 6183 (2000)
- Nevado, R. y Lifante, G. "Characterization of index profiles on Zn-diffused  $\text{LiNbO}_3$  waveguides." *Journal of the Optical Society of America A*, **16**, p. 2574 (1999)
- Nevado, R. y Lifante, G. "Low-loss, damage-resistant optical wave-guide in Zn-diffused  $\text{LiNbO}_3$  by a two step procedure." *Applied Physics A-Materials Science and Processing*, **72**, p. 725 (2001a)
- Nevado, R.; Sada, C.; Segato, F.; Caccavale, F.; Kling, A.; Soares, J.C.; Cantelar, E.; Cussó, F. y Lifante, G. "Compositional characterization of Zn-diffused lithium niobate waveguides." *Applied Physics B-Lasers and Optics*, **73**, p. 555 (2001b)
- Nie, S.; Xing, Y.; Kim, G.J. y Simons, J.W. "Nanotechnology applications in cancer." *Annual Review of Biomedical Engineering*, **9**, p. 12.1 (2007)
- Núñez, L. "*Propiedades ópticas de los iones  $\text{Tm}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$  en  $\text{LiNbO}_3$* " Tesis doctoral presentada en el Departamento de Física de Materiales, Universidad Autónoma de Madrid (Madrid, 1995)
- Núñez, L. y Cussó, F. "Polarized absorption and energy levels of  $\text{LiNbO}_3$ :Tm and  $\text{LiNbO}_3$ (MgO):Tm." *Journal of Physics: Condensed Matter*, **5**, p. 5301 (1993a)
- Núñez, L.; Tocho, J.O.; Sanz-García, J.A.; Rodríguez, E.; Cussó, F.; Hanna, D.C.; Tropper, A.C. y Large, A.C. "Optical absorption and luminescence of  $\text{Tm}^{3+}$ -doped  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiNbO}_3$ (MgO) crystals." *Journal of Luminescence*, **55**, p. 253 (1993b)
- Núñez, N.O. y Ocaña, M. "An ionic liquid based synthesis method for uniform luminescent lanthanide fluoride nanoparticles." *Nanotechnology*, **18**, p. 455606 (2007)
- Núñez, N.O.; Quintanilla, M.; Cantelar, E.; Cussó, F. y Ocaña, M. "Uniform  $\text{YF}_3$ :Yb,Er up-conversion nanophosphors of various morphologies synthesized in polyol media through an ionic liquid." *Journal of Nanoparticles Research*, DOI 10.1007/s11051 009 9824 6, p. (2009)
- Nyk, M.; Kumar, R.; Ohulchanskyy, T.Y.; Bergey, E.J. y Prasad, P.N. "High contrast in vitro

- and in vivo photoluminescence bioimaging using near infrared to near infrared up-conversion in  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  doped fluoride nanophosphors." *Nano Letters*, **8**, p. 3834 (2008)
- Ofelt, G.S. "Intensities of crystal spectra of rare-earth ions." *Journal of Chemical Physics*, **37**, p. 511 (1962)
- Ogasawara, K.; Watanabe, S.; Sakai, Y.; Toyoshima, H.; Ishii, T.; Brik, M.G. y Tanaka, I. "Calculations of complete 4f(n) and 4f(n-1)5d(1) energy level schemes of free trivalent rare-earth ions." *Japanese Journal of Applied Physics*, **43**, p. L611 (2004)
- Orbach, R. en "Optical Properties of Ions in Solids" (Ed. DiBartolo, B.), p. 355. Plenum Press, Nueva York (1975).
- Ostermayer, F.W.; van der Ziel, J.P.; Marcos, H.M.; van Uitert, L.G. y Geusic, J.E. "Frequency Upconversion in  $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ ." *Physical Review B*, **3**, p. 2698 (1971)
- Palatnikov, M.N.; Biryukova, I.V.; Sidorov, N.V.; Denisov, A.V.; Kalinnikov, V.T.; Smith, P.G.R. y Shur, V.Y. "Growth and concentration dependencies of rare-earth doped lithium niobate single crystals." *Journal of Crystal Growth*, **291**, p. 390 (2006)
- Park, J.; Joo, J.; Kwon, S.G.; Jang, Y. y Hyeon, T. "Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals." *Angewandte Chemie*, **46**, p. 4630 (2007)
- Park, K.; Lee, S.; Kang, E.; Kim, K.; Choi, K. y Kwon, I.C. "New generation of multifunctional nanoparticles for cancer imaging therapy." *Advanced Functional Materials*, **19**, p. 1553 (2009)
- Patterson, A.L. "The Scherrer formula for X-Ray particle size determination." *Physical Review*, **56**, p. 978 (1939)
- Pauling, L. "The principles determining the structure of complex ionic crystals." *Journal of the American Chemical Society*, **51**, p. 1010 (1929)
- Pedrini, C.; Moine, B.; Gacon, J.C. y Jacquier, B. "One- and two-photon spectroscopy of  $\text{Ce}^{3+}$  ions in  $\text{LaF}_3\text{-CeF}_3$  mixed crystals." *Journal of Physics: Condensed Matter*, **4**, p. 5461 (1992)
- Pellicori, S.F. y Colton, E. "Fluoride compounds for IR coatings." *Thin Solid Films*, **209**, p. 109 (1991)
- Piermarini, G.J.; Block, S.; Barnett, J.D. y Forman, R.A. "Calibration of pressure-dependence of R1 ruby fluorescence line to 195 Kbar." *Journal of Applied Physics*, **46**, p. 2774 (1975)
- Polgár, K.; Péter, Á. y Ferriol, M. "Phase relations in the growth of stoichiometric lithium niobate." *Physica Status Solidi A*, **201**, p. 284 (2004)
- Pollnau, M.; Gamelin, D.R.; Lüthi, S.R.; Güdel, H.U. y Hehlen, M.P. "Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems." *Physical Review B*, **61**, p. 3337 (2000)
- Poul, L.; Ammar, S.; Jouini, N.; Fievet, F. y Villain, F. "Synthesis of inorganic compounds (metal, oxide and hydroxide) in polyol medium: A versatile route related to the sol-gel process." *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **26**, p. 261 (2003)

- Que, W.; Lim, S.; Zhang, L. y Yao, X. "The magnesium diffused layer characteristics of a lithium niobate single crystal with magnesium-ion indiffusion." *Japanese Journal of Applied Physics*, **37**, p. 903 (1998)
- Quimby, R.S. "Range of validity of McCumber theory in relating absorption and emission cross sections." *Journal of Applied Physics*, **92**, p. 180 (2002)
- Quintanilla, M.; Cantelar, E.; Sanz-García, J.A. y Cussó, F. "Growth and optical characterization of Tm<sup>3+</sup>-doped LiNbO<sub>3</sub>." *Optical Materials*, **30**, p. 1098 (2008a)
- Quintanilla, M.; Cantelar, E.; Sanz-García, J.A.; Lifante, G.; Torchia, G.A. y Cussó, F. "Infrared energy transfer in Tm<sup>3+</sup>: LiNbO<sub>3</sub>." *Journal of Luminescence*, **128**, p. 927 (2008b)
- Rai, V.K. "Temperature sensors and optical sensors." *Applied Physics B-Lasers and Optics*, **88**, p. 297 (2007)
- Rai, V.K. y Rai, S.B. "Temperature sensing behaviour of the Stark sublevels." *Spectrochimica Acta. Part A.*, **68**, p. 1406 (2007)
- Ramírez, M.O.; Bausá, L.E.; Biernacki, S.W.; Kaminska, A.; Suchocki, A. y Grinberg, M. "Influence of hydrostatic pressure on radiative transition probability of the intrashell 4f transitions in Yb<sup>3+</sup> ions in lithium niobate crystals." *Physical Review B*, **72**, p. 224104 (2005)
- Räuber, A. "Chemistry and Physics of Lithium Niobate." Kaldis, *North-Holland, Amsterdam (1978)*.
- Rebouta, L.; da Silva, M.F.; Soares, J.C.; Sanz-García, J.A.; Diéguez, E. y Agulló-López, F. "<sup>7</sup>Li(p,α) <sup>4</sup>He, PIXE and RBS/channeling studies of the lattice site location in LiNbO<sub>3</sub> and LiNbO<sub>3</sub> co-doped with magnesium." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (Section B)*, **64**, p. 189 (1992)
- Rebouta, L.; Smulders, P.J.M.; Boerma, D.O.; Agulló-López, F.; da Silva, M.F. y Soares, J.C. "Ion-beam channeling yields of host and impurity atoms in LiNbO<sub>3</sub>: computer simulations." *Physical Review B*, **48**, p. 3600 (1993)
- Redfield, D. y Burke, W.J. "Optical absorption edge of LiNbO<sub>3</sub>." *Journal of Applied Physics*, **45**, p. 4566 (1974)
- Riseberg, L.A. y Moos, H.W. "Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare-earth ions in crystals." *Physical Review*, **174**, p. 429 (1968)
- Risk, W.P.; Gosnell, T.R. y Nurmikko, A.V. "Compact blue-green lasers." Cambridge University Press, *Cambridge (2003)*.
- Ródenas, A.; Jaque, D.; Molpeceres, C.; Lauzurica, S.; Ocaña, J.L.; Torchia, G.A. y Agulló-Rueda, F. "Ultraviolet nanosecond laser-assisted micro-modifications in lithium niobate monitored by Nd<sup>3+</sup> luminescence." *Applied Physics A-Materials Science and Processing*, **87**, p. 87 (2007)
- Ródenas, A.; Maestro, L.M.; Ramírez, M.O.; Torchia, G.A.; Roso, L.; Chen, F. y Jaque, D. "Anisotropic lattice changes in femtosecond laser inscribed Nd<sup>3+</sup>:MgO:LiNbO<sub>3</sub> optical waveguides." *Journal of Applied Physics*, **106**, p. 013110 (2009)

- Ródenas, A.; Nejadmalayeri, A.H.; Jaque, D. y Herman, P. "Confocal Raman imaging of optical waveguides in LiNbO<sub>3</sub> fabricated by ultrafast high-repetition rate laser-writing." *Optics Express*, **16**, p. 13979 (2008)
- Rodríguez-Mendoza, U.R.; Ródenas, A.; Jaque, D.; Martín, I.R.; Lahoz, F. y Lavín, V. "High pressure luminescence in Nd<sup>3+</sup>-doped MgO:LiNbO<sub>3</sub>." *High Pressure Research*, **26**, p. 341 (2006)
- Rogach, A.L.; Talapin, D.V.; Shevchenko, E.V.; Kornowski, A.; Haase, M. y Weller, H. "Organization of matter on different size scales: monodisperse nanocrystals and their superstructures." *Advanced Functional Materials*, **12**, p. 653 (2002)
- Ryan, J.R. y Beach, R. "Optical-absorption and stimulated-emission of neodymium in yttrium lithium-fluoride." *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, **9**, p. 1883 (1992)
- Saïdi, E.; Samson, B.; Aigouy, L.; Volz, S.; Löw, P.; Bergaud, C. y Mortier, M. "Scanning thermal imaging by near-field fluorescence spectroscopy." *Nanotechnology*, **20**, p. 115703 (2009)
- Salinas-Sánchez, A.; García-Muñoz, J.L.; Rodríguez-Carvajal, J.; Sáez-Puche, R. y Martínez, J.L. "Structural characterization of R<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (R = Y, Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Gd, Eu and Sm) oxides by X-ray and neutron diffraction." *Journal of Solid State Chemistry*, **100**, p. 201 (1992)
- Scheps, R. "Upconversion laser processes." *Progress in Quantum Electronics*, **20**, p. 271 (1996)
- Schlarb, U. y Betzler, K. "Refractive-indexes of lithium niobate as a function of temperature, wavelength and composition - A generalized fit." *Physical Review B*, **48**, p. 15613 (1993)
- Schlarb, U.; Wöhlecke, M.; Gather, B.; Reichert, A.; Betzler, K.; Volk, T. y Rubinina, N. "Refractive indices of Zn-doped lithium niobate." *Optical Materials*, **4**, p. 791 (1995)
- Schmid, G. (Ed.), "Nanoparticles: From Theory to Application" Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany (2004)
- Schuermans, M.F.H. y van Dijk, J.M.F. "On radiative and non-radiative decay times in the weak coupling limit." *Physica B*, **123**, p. 131 (1984)
- Schwesyg, J.R.; Eggert, H.A.; Buse, K.; Sliwinska, E.; Khalil, S.; Kaiser, M. y Meerholz, K. "Fabrication and optical characterization of stable suspensions of iron- or copper-doped lithium niobate nanocrystals in heptane." *Applied Physics B-Lasers and Optics*, **89**, p. 15 (2007)
- Shan, J.; Uddi, M.; Wei, R.; Yao, N. y Ju, Y.G. "The hidden effects of particle shape and criteria for evaluating the upconversion luminescence of the lanthanide doped nanophosphors." *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, p. 2452 (2010)
- Shannon, R.D. "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides." *Acta Crystallographica*, **A32**, p. 751 (1976)
- Singh, A.K.; Rai, S.B.; Rai, D.K. y Singh, V.B. "Upconversion and thermometric applications

- of Er<sup>3+</sup>-doped Li:TeO<sub>2</sub> glass." *Applied Physics B-Lasers and Optics*, **82**, p. 289 (2006)
- Smentek, L. "Two-center exchange interactions in rare earth doped materials." *International Journal of Quantum Chemistry*, **90**, p. 1206 (2002)
- Smith, A.M.; Mancini, M.C. y Nie, S. "Bioimaging: Second window for in vivo imaging." *Nature Nanotechnology*, **4**, p. 710 (2009)
- Sobolev, B.P. y Fedorov, P.P. "Structural type of hexagonal YF<sub>3</sub> and high-temperature modifications of rare-earth trifluorides, isostructural with it." *Kristallografiya*, **18**, p. 624 (1973)
- Sohler, W.; Das, B.K.; Dey, D.; Reza, S.; Suche, H. y Ricken, R. "Erbium-doped lithium niobate waveguide lasers." *IEICE Transactions on Electronics*, **E88C**, p. 1513 (2005)
- Sohler, W.; Hu, H.; Ricken, R.; Quiring, V.; Vannahme, C.; Hermann, H.; Büchter, D.; Reza, S.; Grundkötter, W.; Orlov, S. y col. "Optical devices in lithium niobate." *Optics and Photonics News*, **19**, p. 24 (2008)
- Sousa, D.F. y Nunes, L.A.O. "Microscopic and macroscopic parameters of energy transfer between Tm<sup>3+</sup> ions in fluoroindogallate glasses." *Physical Review B*, **61**, p. 3337 (2002)
- Staritzky, E. y Asprey, L.B. "Christallographic data: 154. Yttrium Fluoride, YF<sub>3</sub>, Orthorhombic form." *Analytical Chemistry*, **29**, p. 855 (1957)
- Stoneman, R.C. y Esterowirz, L. "Efficient 1.94- $\mu$ m Tm:YALO laser." *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **1**, p. 78 (1995)
- Stouwdam, J.W. "Lanthanide-doped nanoparticles as the active optical medium in polymer-based devices" Tesis doctoral presentada en el Institute for Nanotechnology and MESA<sup>+</sup> Research Institute, Universiteit Twente (Enschede (Países Bajos), 2004)
- Stouwdam, J.W.; Hebbink, G.A.; Huskens, J. y van Veggel, F.C.J.M. "Lanthanide-doped nanoparticles with excellent luminescent properties in organic media." *Chemical Materials*, **15**, p. 4604 (2003)
- Stouwdam, J.W. y van Veggel, F.C.J.M. "Improvement in the luminescence properties and processability of LaF<sub>3</sub>/Ln and LaPO<sub>4</sub>/Ln nanoparticles by surface modification." *Langmuir*, **20**, p. 11763 (2004)
- Suárez, I. "Moduladores electroópticos integrados en LiNbO<sub>3</sub>" Tesis doctoral presentada en el Departamento de Física de Materiales, Universidad Autónoma de Madrid (Madrid, 2006)
- Suárez, I. y Lifante, G. "Detailed study of the two steps for fabricating LiNbO<sub>3</sub>:Zn optical waveguides." *Applied Physics Express*, **2**, p. 022202 (2009)
- Suárez, I.; Pernas, P.L. y Lifante, G. "Integrated electro-optic Mach-Zehnder modulator fabricated by vapour Zn-diffusion in LiNbO<sub>3</sub>." *Microwave and Optical Technology Letters*, **49**, p. 1194 (2007)
- Sun, Y.J.; Chen, Y.C.; Tian, L.J.; Yu, Y.; Kong, X.G.; Zhao, J.W. y Zhang, H. "Controlled synthesis and morphology dependent upconversion luminescence of NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er nanocrystals." *Nanotechnology*, **18**, p. 275609 (2007)

- Suyver, J.F.; Grimm, J.; van Veen, M.K.; Biner, D.; Krämer, K.W. y Güdel, H.U. "Upconversion spectroscopy and properties of NaYF<sub>4</sub> doped with Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> and/or Yb<sup>3+</sup>." *Journal of Luminescence*, **117**, p. 1 (2006)
- Svaasand, L.O.; Eriksrud, M.; Grande, A.P. y Mo, F. "Crystal-growth and properties of LiNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>." *Journal of Crystal Growth*, **18**, p. 179 (1973)
- Tanabe, S.; Tamai, K.; Hirao, K. y Soga, N. "Excited-state absorption mechanisms in red-laser-pumped UV and blue upconversions in Tm<sup>3+</sup>-doped fluoroaluminatate glass." *Physical Review B*, **47**, p. 2507 (1993)
- Tian, Z.; Chen, G.Y.; Li, X.; Liang, H.J.; Li, Y.S.; Zhang, Z.G. y Tian, Y. "Autofluorescence-free in vivo multicolor imaging using upconversion fluoride nanocrystals." *Lasers in Medical Science*, **25**, p. 479 (2010)
- Tien, P.K.; Ulrich, R. y Martin, R.J. "Modes of propagating light waves in thin deposited semiconductor films." *Applied Physics Letters*, **14**, p. 291 (1969)
- Tissue, B.M. y Bihari, B. "Lanthanide luminescence as a probe of nanocrystalline materials." *Journal of Fluorescence*, **8**, p. 289 (1998)
- Tkachuk, A.M. y Klokishner, S.I. "Self-quenching of luminescence of rare-earth ions in crystals." *Optika i Spektroskopiya*, **61**, p. 84 (1986)
- Tkachuk, A.M.; Razumova, I.K.; Joubert, M.F.; Moncorgé, R.; Mironov, D.I. y Nikitichev, A.A. "Self-quenching of luminescence in YLF : Tm<sup>3+</sup> crystals: I. Microscopic parameters and rates of energy transfer." *Optics and Spectroscopy*, **85**, p. 885 (1998)
- Tkachuk, A.M.; Razumova, I.K.; Perlin, M.Y.; Joubert, M.F. y Moncorgé, R. "Luminescence self-quenching in Tm<sup>3+</sup>: YLF crystals: II. The luminescence decay and macrorates of energy transfer." *Optics and Spectroscopy*, **90**, p. 78 (2001)
- Tomaszewski, P.E. "Jan Czochralski - father of the Czochralski method." *Journal of Crystal Growth*, **236**, p. 1 (2002)
- Tonucci, R.J.; Jacobsen, S.M. y Yen, W.M. "Energy-transfer processes in the 1T<sub>2g</sub> and 3T<sub>2g</sub> excited states of Ni<sup>2+</sup>:MgO." *Physical Review B: condensed matter*, **43**, p. 7377 (1991)
- Tsai, P.C.; Sun, M.L.; Chia, C.T.; Lu, H.F.; Lin, S.H.; Hu, M.L. y Lee, J.F. "Defect structure of highly Zn-doped LiNbO<sub>3</sub> single crystal revealed by extended X-ray absorption spectra." *Applied Physics Letters*, **92**, p. 161902 (2008)
- Urusov, V.S. y Orlov, I.P. "State-of-art and perspectives of the bond-valence model in inorganic crystal chemistry." *Crystallography reports*, **44**, p. 686 (1999)
- van Doorn, C.Z. "Method for heating alkali halides and other solids in vapors of controlled pressure." *Review of Scientific Instruments*, **32**, p. 755 (1961)
- Venkataraman, B.H.; Prasad, N.S. y Varma, K.B.R. "Optical diffraction of second-harmonic signals in the LiBO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses induced by sel-organized LiNbO<sub>3</sub> crystallites." *Applied Physics Letters*, **87**, p. 091113 (2005)
- Verde, M.; Caballero, A.C.; Iglesias, Y.; Villegas, M. y Ferrari, B. "Electrophoretic deposition of flake-shaped ZnO nanoparticles." *Journal of the Electrochemical Society*, **157**, p. H55

(2010)

- Vetrone, F.; Naccache, R.; Zamarrón, A.; Juarranz de la Fuente, Á.; Sanz-Rodríguez, F.; Martínez Maestro, L.; Martín Rodríguez, E.; Jaque, D.; García-Solé, J. y Capibianco, J.A. "Temperature sensing using fluorescent nanothermometers." *ACS Nano*, **4**, p. 3254 (2010)
- Volk, T.; Maximov, B.; Chernaya, T.; Rubinina, N.; Wöhlecke, M. y Simonov, V. "Photorefractive properties of LiNbO<sub>3</sub>:Zn crystals related to defect structure." *Applied Physics B-Lasers and Optics*, **72**, p. 647 (2001)
- Wade, S.A.; Collins, S.F. y Baxter, G.W. "Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing." *Journal of Applied Physics*, **94**, p. 4743 (2003)
- Walsh, B.M. en "Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing" (Ed. Di Bartolo, B. y Forte, O.), p. 403. Springer, *Netherlands* (2006).
- Walsh, B.M.; Barnes, N.P.; Reichle, D.J. y Jiang, S. "Optical properties of Tm<sup>3+</sup> ions in alkali germanate glass." *Journal of non-crystalline solids*, **352**, p. 5344 (2006)
- Wang, F.; Tan, W.B.; Zhang, Y.; Fan, X.P. y Wang, M.Q. "Luminescent nanomaterials for biological labelling." *Nanotechnology*, **17**, p. R1 (2006)
- Wang, G.F.; Qin, W.P.; Wang, L.L.; Wei, G.D.; Zhu, P. y Kim, R.J. "Intense ultraviolet upconversion luminescence from hexagonal NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> microcrystals." *Optics Express*, **16**, p. 11907 (2008)
- Wang, G.F.; Qin, W.P.; Wang, L.L.; Wei, G.D.; Zhu, P.; Zhang, D.S. y Ding, F.H. "Enhanced Ultraviolet upconversion in YF<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> nanocrystals." *Journal of Rare Earths*, **27**, p. 330 (2009)
- Watts, R.K. en "Optical Properties of Ions in Solids" (Ed. DiBartolo, B.), p. 307. Plenum Press, *Nueva York* (1975).
- Watts, R.K. y Richter, H.J. "Diffusion and transfer of optical excitation in YF<sub>3</sub>-Yb, Ho." *Physical Review B*, **6**, p. 1584 (1972)
- Weber, M.J. "Luminescence decay by energy migration and transfer - Observation of diffusion-limited relaxation." *Physical Review B*, **4**, p. 2932 (1971)
- Wegh, R.T.; Meijerink, A.; Lamminmaki, R.J. y Holsa, J. "Extending Dieke's diagram." *Journal of Luminescence*, **87-9**, p. 1002 (2000)
- Wilkinson, A.P.; Cheetham, A.K. y Jarman, R.H. "The defect structure of congruently melting lithium-niobate." *Journal of Applied Physics*, **74**, p. 3080 (1993)
- Wöhlecke, M.; Corradi, G. y Betzler, K. "Optical methods to characterise the composition and homogeneity of lithium niobate single crystals." *Applied Physics B-Lasers and Optics*, **63**, p. 323 (1996)
- Wöhlecke, M. y Volk, T. "Lithium niobate. Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching." Springer-Verlag, *Berlin, Heidelberg* (2008).
- Wong, K.K. "Properties of Lithium Niobate." INSPEC, *Londres* (2002).
- Wybourne, B.G. "Spectroscopic Properties of Rare Earths." Interscience Publishers (John

- Wiley and Sons, New York, London, Sydney), *Nueva York* (1965).
- Wyss, C.; Lüthy, W.; Weber, H.P.; Rogin, P. y Hulliger, J. "Energy transfer in  $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}:\text{YLF}$ ." *Optics Communications*, **144**, p. 31 (1997)
- Xue, D.F.; Betzler, K. y Hesse, H. "Induced Li-site vacancies and non-linear optical behavior of doped lithium niobate crystals." *Optical Materials*, **16**, p. 381 (2001)
- Xue, D.F. y He, X.K. "Dopant occupancy and structural stability of doped lithium niobate crystals." *Physical Review B*, **73**, p. 064113 (2006)
- Yi, G.S. y Chow, G.M. "Colloidal  $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ ,  $\text{LaF}_3:\text{Yb,Ho}$  and  $\text{LaF}_3:\text{Yb,Tm}$  nanocrystals with multicolor upconversion fluorescence." *Journal of Materials Chemistry*, **15**, p. 4460 (2005)
- Yin, A.; Zhang, Y.; Sun, L.D. y Yan, C.H. "Colloidal synthesis and blue based multicolor upconversion emissions of size and composition controlled monodisperse hexagonal  $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}$  nanocrystals." *Nanoscale*, **2**, p. 953 (2010)
- Yokota, M. y Tanimoto, O. "Effects of diffusion on energy transfer by resonance." *Journal of the Physical Society of Japan*, **22**, p. 779 (1967)
- Yu, X.F.; Li, M.; Xie, M.Y.; Chen, L.D.; Li, Y. y Wang, Q.Q. "Dopant-controlled synthesis of water-soluble hexagonal  $\text{NaYF}_4$  nanorods with efficient upconversion fluorescence for multicolor bioimaging." *Nano Research*, **3**, p. 51 (2010)
- Zaldo, C. y Prieto, C. "Lattice site of transition-metal and rare-earth impurities in  $\text{LiNbO}_3$  single-crystals: An EXAFS study." *Ferroelectrics*, **134**, p. 47 (1992)
- Zalkin, A. y Templeton, D.H. "The crystal structures of  $\text{YF}_3$  and related compounds." *Journal of the American Chemical Society*, **75**, p. 2453 (1953)
- Zhang, Y.; Guilbert, L. y Bourson, P. "Characterization of  $\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$  waveguides by micro-Raman and luminescence spectroscopy." *Applied Physics B-Lasers and Optics*, **78**, p. 355 (2004)
- Zhao, L.; Wang, X.; Wang, B.; Wen, W. y Zhang, T.Y. "ZnO-doped  $\text{LiNbO}_3$  single crystals studied by X-ray and density measurements." *Applied Physics B-Lasers and Optics*, **78**, p. 769 (2004)
- Zotov, N.; Boysen, H.; Frey, F.; Metzger, T. y Born, E. "Cation substitution models of congruent  $\text{LiNbO}_3$  investigated by X-ray and neutron powder diffraction." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **55**, p. 145 (1994)