



***Facultad de Ciencias***

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y  
PROPIEDADES ÓPTICAS DE  
NANOPARTÍCULAS DE TITANATO DE  
ESTRONCIO DOPADO CON TIERRAS  
RARAS**

(Synthesis, Characterization and Optical  
Properties of Nanoparticles of Strontium  
Titanate Doped with Rare Earths)

Trabajo de Fin de Máster  
para acceder al

**MÁSTER EN NUEVOS MATERIALES**

Autor: Javier Taboada Gutiérrez

Director: Rafael Valiente Barroso

Julio - 2017

# Agradecimientos

Antes que nada, me gustaría manifestar mi profundo agradecimiento a una serie de personas:

A Rafael Valiente, mi tutor para este trabajo, por el esfuerzo que ha invertido en mí y el respaldo que me ha dado para poder llevar este trabajo a buen puerto.

A Jesús González por ayudarme a tomar medidas y por su entera disposición a ayudarme en todo momento.

Por último, a mi madre, a mi padre, a mi hermana y al resto de familiares y amigos por todo lo que han hecho por mí en todos estos años juntos.

# Resumen

La luminiscencia upconversion es un fenómeno físico que consiste, grosso modo, en la absorción por un material de una energía con una longitud de onda  $\lambda_1$  y la posterior emisión de fotones con una longitud de onda  $\lambda_2$  tal que  $\lambda_2 < \lambda_1$ . Este fenómeno tiene multitud de aplicaciones tanto en biomedicina como en la industria energética.

Utilizaremos  $\text{SrTiO}_3$  impurificado con  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  y estudiaremos sus propiedades luminiscentes: espectros de absorción, excitación y emisión, tiempos de vida, dependencia con la potencia de excitación y dependencia con la temperatura.

---

## Abstract

Upconversion Luminescence is a physical phenomenon consisting roughly in the absorption by a material of an energy with a wavelength  $\lambda_1$  and the subsequent emission of photons with a wavelength  $\lambda_2$  such that  $\lambda_2 < \lambda_1$ . This phenomenon has many applications in investigation camps like biomedicine or energy industry.

We will use  $\text{SrTiO}_3$  doped with  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  and study its luminescence properties: absorption, excitation and emission spectra, lifetimes, dependence with excitation power and temperature dependence.

# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Fundamentos Teóricos</b>	<b>3</b>
2.1. Las Tierras Raras . . . . .	3
2.2. Transiciones Electrónicas . . . . .	6
2.3. Luminiscencia y Fenómenos de Upconversion . . . . .	8
2.4. Probabilidad de Transición . . . . .	11
2.5. Dependencia con la Potencia . . . . .	12
2.6. Dependencia con la Temperatura . . . . .	12
<b>3. Método Experimental</b>	<b>14</b>
3.1. Síntesis . . . . .	14
3.1.1. Reactivos . . . . .	14
3.1.2. Fabricación . . . . .	14
3.2. Caracterización Estructural . . . . .	15
3.3. Técnicas Espectroscópicas . . . . .	15
3.3.1. Espectro de Absorción . . . . .	16
3.3.2. Espectros de Emisión y Excitación . . . . .	17
3.3.3. Tiempos de Vida . . . . .	18
3.3.4. Dependencia con la Potencia . . . . .	19
3.3.5. Dependencia con la Temperatura . . . . .	19
<b>4. Resultados y Discusión</b>	<b>20</b>
4.1. Rayos X . . . . .	20
4.2. Absorción/Reflectancia . . . . .	20
4.3. Emisión y Excitación . . . . .	23
4.4. Tiempos de Vida . . . . .	29
4.5. Dependencia con la Potencia . . . . .	30
4.6. Dependencia con la Temperatura . . . . .	32
4.7. Discusión . . . . .	35
<b>5. Conclusiones</b>	<b>37</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>38</b>

## Índice de figuras

1.	Estructura SrTiO <sub>3</sub> . . . . .	2
2.	Parte radial de las funciones de onda del ion Gd <sup>3+</sup> [23]. . . . .	4
3.	Efecto de las interacciones consideradas sobre el ion lantánido [20]. . . . .	6
4.	Diagrama de Dieke . . . . .	7
5.	Procesos que convierten longitudes de onda largas en otras más cortas . . . . .	8
6.	Transferencia de energía Yb-Er y Er-Er . . . . .	10
7.	Ley de Bragg . . . . .	15
8.	Difractómetro de la Facultad de Ciencias de la UC . . . . .	16
9.	Espectrofotómetro de la Facultad de Ciencias de la UC . . . . .	17
10.	Fluorímetro de la Facultad de Ciencias de la UC . . . . .	18
11.	Equipo Raman de la Facultad de Ciencias de la UC . . . . .	19
12.	Difracción de Rayos X . . . . .	20
13.	Muestra STO-6 . . . . .	21
14.	Espectros de Absorción . . . . .	22
15.	Espectros de emisión y excitación . . . . .	26
16.	Espectros de emisión en lámpara de xenón y LD . . . . .	28
17.	Decaimiento de la muestra STO-3 . . . . .	29
18.	Decaimiento de la muestra STO-5 . . . . .	30
19.	Ley de la Potencia . . . . .	31
20.	$I_{Verde}/I_{Roja}$ vs Potencia . . . . .	32
21.	Espectros de emisión en función de la temperatura . . . . .	33
22.	Calibración de la temperatura . . . . .	34
23.	Sensibilidad . . . . .	35

## Índice de tablas

1.	Configuración electrónica de los elementos lantánidos [20]. . . . .	3
2.	Correspondencia letra-valor numérico para el número cuántico $L$ [24]. . . . .	5
3.	Dependencia con la potencia . . . . .	12
4.	Muestras fabricadas . . . . .	14
5.	Tamaño de Grano . . . . .	21
6.	Transiciones f-f en los espectros de absorción . . . . .	22
7.	Transiciones observadas en los espectros de emisión y excitación . . . . .	23
8.	Tiempos de vida . . . . .	30
9.	Ley de Potencia . . . . .	32

## 1. Introducción

El desarrollo científico y la innovación tecnológica del siglo XX permitieron al ser humano llegar a unos estándares de calidad de vida inimaginables a principios de siglo. Estos avances han conseguido desarrollar tecnologías tales como la televisión, internet, el GPS o los vehículos híbridos. Pero sobre todo, han germinado nuevas ramas de la Ciencia, gracias al descubrimiento de multitud de fenómenos tanto en física como en química o biología.

Los fenómenos que denominamos luminiscencia de upconversion consisten en la absorción, por parte de un material, de un fotón que excite el sistema a un nivel energético que posea un tiempo de vida lo suficientemente largo como para que otro fotón pueda llegar y excitar el sistema a un nivel más alto para que, a continuación, el sistema decaiga al estado fundamental mediante la emisión de otro fotón más energético que los absorbidos [1, 2, 3].

Los primeros procesos que transformaban longitudes de onda largas en otras más cortas se descubrieron a principio de la década de 1960 gracias a la gran cantidad de aplicaciones de los láser y máser, que proporcionaron una fuente de luz coherente de alta intensidad [4, 5]. Estos procesos son conocidos como absorción de dos fotones y generación de segundo armónico, pero no se tratan de procesos upconversion ya que el estado intermedio es virtual y no real, de modo que cabe distinguir ambos efectos.

Comúnmente, los materiales que se emplean para realizar luminiscencia mediante mecanismos de upconversion consisten en una matriz cristalina o vítrea a la que se le añaden tierras raras en forma de impurezas [6], ya que los iones lantánidos son capaces de almacenar la energía de un fotón el tiempo suficiente para que otro fotón llegue y excitar así un nivel superior [7], bien por absorción o bien mediante mecanismos de transferencia de energía.

En la actualidad, estos fenómenos se investigan extensamente debido a que es posible fabricar partículas de varias capas (conocidas como core-shell), en las que cada capa tiene distintos dopantes, de tal forma que las capas exteriores sean capaces de absorber mucha energía y transmitírsela a las capas interiores para que sean éstas quienes liberen la energía deseada [7, 8, 9, 10]. Entre las potenciales aplicaciones de esta tecnología se encuentran la detección y el tratamiento del cáncer [11], ya que evitan problemas de toxicidad presentes en quantum dots [12], uso como nanotermómetros de gran precisión [13, 14], utilización en células solares para aumentar su rendimiento [15] o aplicaciones como tintas de seguridad para la lucha contra la falsificación [16, 17]. Además, es posible fabricar materiales que presenten luminiscencia upconversion que emitan una energía u otra dependiendo del tiempo del pulso con el que se excite [7].

En este contexto se enmarca el presente trabajo, que busca presentar el fenómeno de la luminiscencia upconversion en una perovskita, el  $\text{SrTiO}_3$ , al ser dopada con  $\text{Yb}^{3+}$  y/o  $\text{Er}^{3+}$ .

El titanato de estroncio ( $\text{SrTiO}_3$ ) es un óxido mixto que a temperatura ambiente tiene estructura cúbica de tipo perovskita con grupo espacial  $Pm3m$ . En condiciones normales de presión y temperatura, cabe mencionar que tiene un parámetro de celda  $a = 3,905 \text{ \AA}$ , una densidad  $\rho = 5,12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , un índice de refracción  $n = 2,4$ , una constante dieléctrica  $\varepsilon_r = 300$ , temperatura de fusión  $T_f = 2080 \text{ }^\circ\text{C}$ , un gap de energía indirecto  $E_g^i = 3,25 \text{ eV}$  y uno directo  $E_g^d = 3,75 \text{ eV}$ . Además, fue el primer aislante en el que se encontraron propiedades superconductoras, ya que si se dopa hasta alcanzar una cierta densidad electrónica es capaz de entrar en una fase superconductor por debajo de  $T_c = 0,35 \text{ K}$  [18].

Tal y como se muestra en la figura 1, los iones  $\text{O}^{2+}$  forman un octaedro en cuyo centro se encuentra el ion  $\text{Ti}^{4+}$ , mientras que cada ion  $\text{Sr}^{2+}$  se encuentra rodeado por ocho de estos octaedros. Esto conlleva una hibridación entre los orbitales  $2p$  del oxígeno y los  $3d$  del titanio, lo que quiere decir que el enlace oxígeno-titanio es de tipo covalente, mientras que la unión del grupo  $\text{TiO}_3^{2-}$  con el  $\text{Sr}^{2+}$  es de tipo iónico. En lo referente a aplicaciones, el titanato de estroncio acostumbra a emplearse en microelectrónica principalmente por su alta constante dieléctrica y a que dicho valor apenas varía en función de la temperatura.

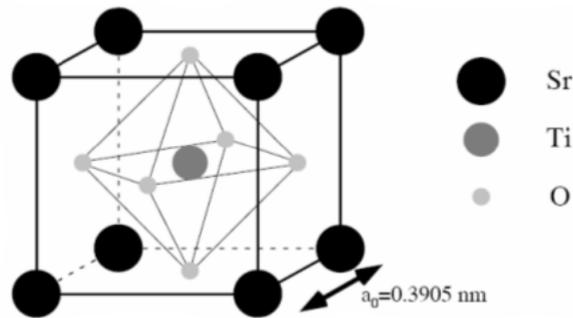


Figura 1: Representación de los átomos en la celda unidad del  $\text{SrTiO}_3$ . Los radios con los que se representa cada átomo están tomados arbitrariamente y no se corresponden con la proporción real ( $R_{\text{Ti}^{4+}} = 0,605 \text{ \AA}$  y  $R_{\text{Sr}^{2+}} = 1,26 \text{ \AA}$ ).

## 2. Fundamentos Teóricos

### 2.1. Las Tierras Raras

Se conoce con el nombre de tierras raras al conjunto de los elementos lantánidos junto con el itrio y el escandio. Los elementos lantánidos no siguen las reglas de Mendeléyev por las que se rige la tabla periódica porque los electrones de valencia de los iones lantánidos no están en las capas más externas, lo que les confiere unas propiedades físicas y químicas diferentes al resto de los elementos [19]. La capa electrónica más externa, que está completa, es la  $6s^2$ , mientras que los electrones de valencia están situados en la capa  $4f$  (Tabla 1 y Figura 2). Esto hace, entre otras cosas, que los electrones de valencia de los lantánidos no se relacionen como los de los metales de transición cuando se introducen en una red cristalina, esto es, los niveles energéticos de los iones lantánidos apenas se modifican con respecto a los niveles del ión libre al ser introducidos en un material [20]. Cuando un lantánido entra en un material aislante lo hace con valencia +3 y en algún caso +2 ó +4. En nuestro caso tanto el Er como el Yb entran a formar parte del material como iones trivalentes.

Número Atómico	Elemento	Símbolo	Configuración
58	Cerio	Ce	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$
59	Praseodimio	Pr	$[\text{Xe}]4f^36s^2$
60	Neodimio	Nd	$[\text{Xe}]4f^46s^2$
61	Prometio	Pm	$[\text{Xe}]4f^56s^2$
62	Samario	Sm	$[\text{Xe}]4f^66s^2$
63	Europio	Eu	$[\text{Xe}]4f^76s^2$
64	Gadolinio	Gd	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$
65	Terbio	Tb	$[\text{Xe}]4f^96s^2$
66	Disprosio	Dy	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$
67	Holmio	Ho	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$
68	Erbio	Er	$[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$
69	Tulio	Tm	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$
70	Iterbio	Yb	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$
71	Lutecio	Lu	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$

Tabla 1: Configuración electrónica de los elementos lantánidos [20].

Para determinar los niveles de energía de los iones lantánidos debemos recurrir a la aproximación del ion libre utilizando el formalismo de la mecánica cuántica. El

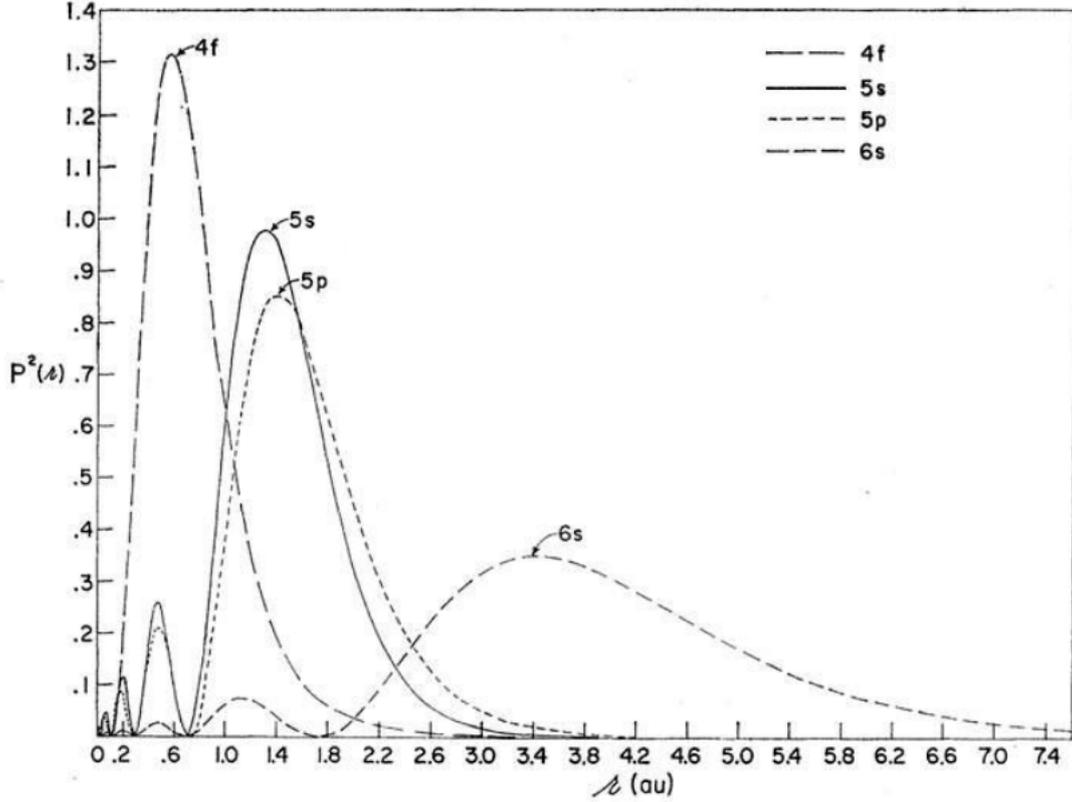


Figura 2: Parte radial de las funciones de onda del ion  $\text{Gd}^{3+}$  [23].

hamiltoniano del sistema es el siguiente [20, 21, 22]

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{so} \quad (1)$$

Donde  $\mathcal{H}_0$  es el término que describe la interacción entre los electrones y el núcleo y su energía cinética,  $\mathcal{H}_e$  representa la interacción entre los electrones y  $\mathcal{H}_{so}$  es la parte correspondiente a la interacción espín-órbita. La más importante de estas interacciones es  $\mathcal{H}_0$ . En este término, todas las capas electrónicas que estén completas contribuyen como una constante en el hamiltoniano, por lo que solo se tendrá en cuenta la capa 4f. En otras palabras, los números cuánticos que representan los estados de los electrones son  $n = 4$ ,  $l = 3$ ,  $0 \leq m_l \leq 3$  y  $s = \pm 1/2$ . La degeneración de este sistema es 14:  $2l + 1 = 7$  de la parte orbital multiplicado por 2 del espín.

En los iones lantánidos,  $\mathcal{H}_e$  y  $\mathcal{H}_{so}$  son del mismo orden, por lo que estrictamente deberíamos aplicar las formalidades del acoplamiento intermedio en el cálculo de los estados electrónicos, sin embargo, se ha verificado que se puede plantear el problema desde la aproximación Russel-Saunders y aplicar después la interacción espín-órbita,  $\mathcal{H}_{so}$ . Por ello, al aplicar primero el efecto de  $\mathcal{H}_e$ , resulta adecuado introducir los vectores  $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$  y  $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$  para describir el sistema [19]. La degeneración toma ahora el valor  $(2L+1)(2S+1)$  y los niveles de energía se representan por los términos  $2^{S+1}L$ .  $L$  suele designarse por una letra en función de su valor numérico:

Letra	S	P	D	F	G	H	I	J
Valor Numérico	0	1	2	3	4	5	6	7

Tabla 2: Correspondencia letra-valor numérico para el número cuántico  $L$  [24].

A continuación, introducimos el término  $\mathcal{H}_{so}$ , que rompe parcialmente la degeneración. El acoplamiento espín-órbita hace que los vectores  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$  se acoplen, por lo que ya no resultan adecuados para describir el sistema. Sin embargo, el vector  $\vec{J}$  definido como  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  sí resulta adecuado para describir el sistema. Por tanto, los estados se denotan ahora por los multipletes  $^{2S+1}L_J$  con  $J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$ , y tienen una degeneración  $2J + 1$ . La diferencia de energía entre dos multipletes relacionados con el mismo término  $^{2S+1}L$  es  $\Delta E = \hbar^2 \langle \zeta(r) \rangle J$ , siendo  $\zeta$  el parámetro espín-órbita y  $J$  el valor más alto de los dos [21]. Todas estas consideraciones vienen reflejadas en el diagrama de Dieke que se muestra en la figura 4. En él se representan las energías de los multipletes de las tierras raras trivalentes en la red  $\text{LaCl}_3$  [25]. La anchura de cada multiplete refleja el desdoblamiento de campo cristalino y el semicírculo debajo de algunos estados indica aquellos desde los cuales se observa emisión para dicha red.

Cabe mencionar que el diagrama de Dieke ha sido revisado en alguna ocasión desde su publicación original en 1968, añadiéndose niveles de energía en la zona del UV de vacío. Por último, como vamos a dopar un compuesto con una tierra rara, debemos considerar el efecto del campo cristalino, es decir, la interacción entre el ion lantánido y los iones vecinos (conocidos como ligandos) de la red cristalina en la que se encuentra alojado. Aunque, como se mencionó al principio del apartado, el efecto del campo cristalino con las tierras raras es mucho más débil que con los metales de transición debido al apantallamiento de los orbitales f por las capas llenas 5s<sup>2</sup> y 5p (Figura 2). Este efecto rompe parcialmente la degeneración  $2J + 1$  en función de la simetría puntual del sitio que ocupe el ion en el material y será mayor cuanto menor sea el grado de simetría. La imagen 3 desglosa las consecuencias de estos efectos.

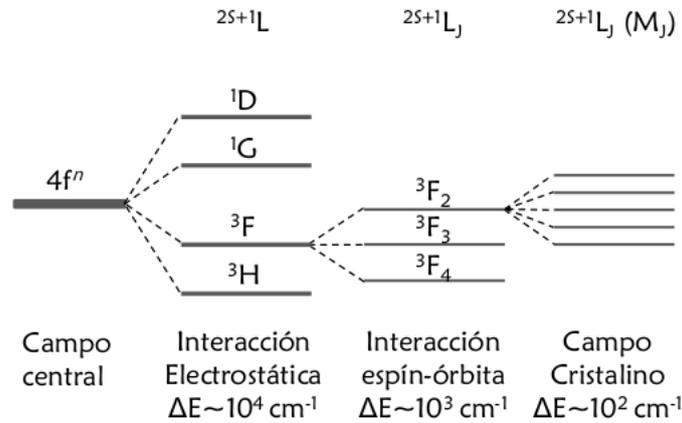


Figura 3: Efecto de las interacciones consideradas sobre el ion lantánido [20].

## 2.2. Transiciones Electrónicas

Existen varios mecanismos para que pueda producirse una transición electrónica al interactuar la radiación con la materia [24]:

- Mecanismo Dipolar Eléctrico
- Mecanismo Dipolar Magnético
- Mecanismo Cuadrupolar Eléctrico

La interacción dipolar eléctrica es 5 órdenes de magnitud más intensa que la dipolar magnética y 6 órdenes mas fuerte que la cuadrupolar eléctrica. Para una transición dipolar eléctrica, las reglas de selección son las siguientes:

- $\Delta J = 0, \pm 1$  pero  $J = 0 \not\rightarrow J' = 0$
- $\Delta L = 0, \pm 1$  pero  $L = 0 \not\rightarrow L' = 0$
- $\Delta S = 0$

Esto quiere decir que, a priori, las transiciones electrónicas de tipo dipolar eléctrico en iones lantánidos estarían prohibidas por paridad (Regla de Laporte) ya que tienen lugar entre niveles de energía de la capa 4f [21]. Sin embargo, se observan. Para poder explicarlo, se recurre a una teoría desarrollada independientemente por Judd y Ofelt, conocida como teoría de Judd-Ofelt [26, 27]. Esta teoría realiza una serie de suposiciones que no son del todo exactas:

1. No se considera el desdoblamiento de los niveles atómicos que produce el campo cristalino.
2. La separación energética entre la configuración fundamental y la excitada es independiente del momento angular  $J$ .

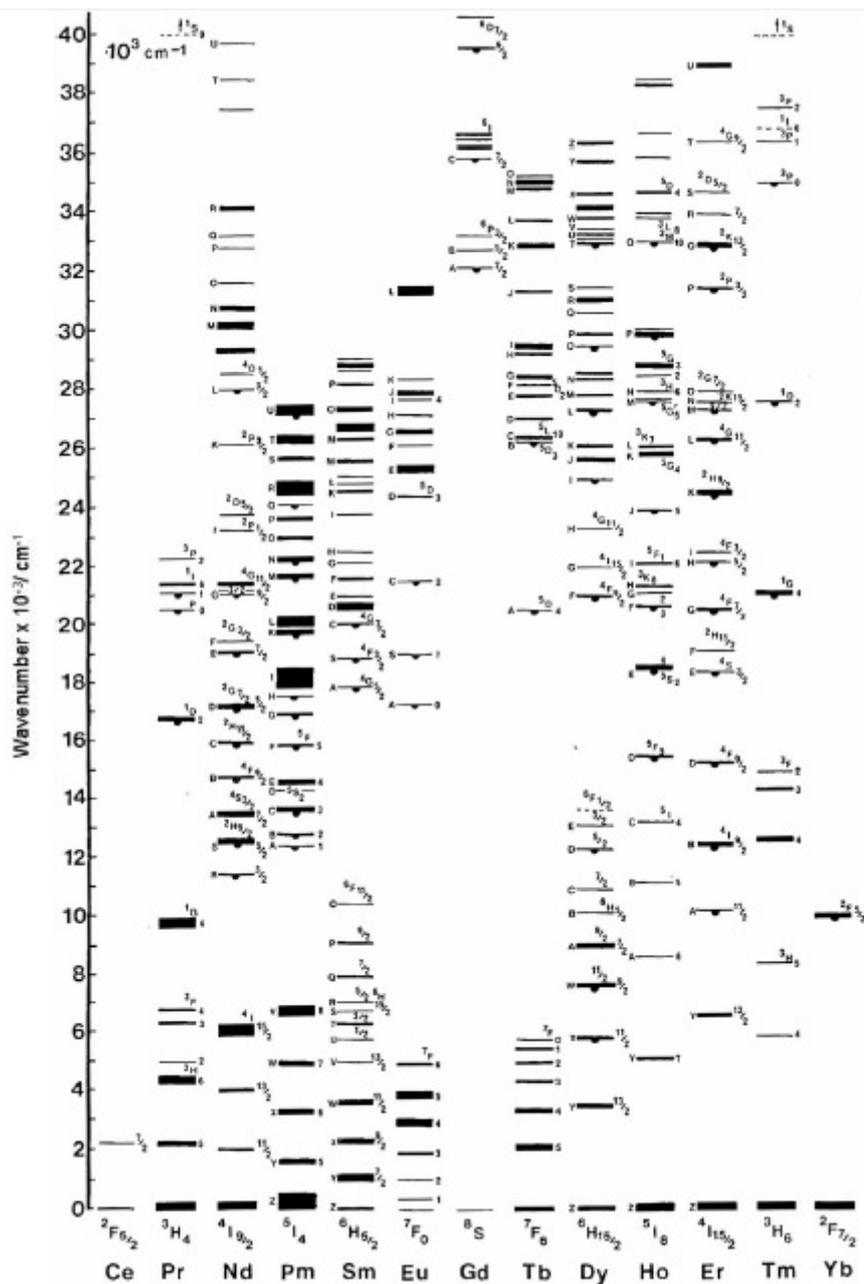


Figura 4: Diagrama de Dieke. El diagrama de Dieke refleja la energía de los multipletes  $^{2S+1}L_J$  en  $cm^{-1}$  para tierras raras trivalentes en  $LaCl_3$  [25].

3. Los subniveles que se forman al aplicar el efecto del campo cristalino están homogéneamente poblados.
4. La matriz en la que se encierra el lantánido es isótropa.

Actualmente es posible extender la teoría a materiales anisótropos. La principal conclusión de esta teoría es que las funciones de onda de los niveles  $4f^n$  se mezclan con las de los niveles  $4f^{n-1}5d^1$  o niveles de transferencia de carga, lo que habilita que se observen transiciones dipolares eléctricas siempre y cuando el lantánido esté colocado en un sitio sin centro de inversión. También pueden observarse si el sitio

tiene simetría centrosimétrica cuando existe un acoplamiento entre las funciones de onda electrónica y vibracional de la red a través de modos de vibración impares. De esta manera cambia la paridad de las transiciones f-f y la transición puede producirse por el mecanismo dipolar eléctrico. Además de la necesidad de tener estados iniciales y finales de distinta paridad, las nuevas reglas de selección son las siguientes [19]:

- $\Delta S = 0$
- $\Delta L \leq 6$  si  $J$  y  $J' \neq 0$
- $\Delta J \leq 6$  ó  $\Delta J = 2, 4, 6$  si  $J$  ó  $J' = 0$

La transición  $J = 0 \rightarrow J' = 0$  está prohibida.

### 2.3. Luminiscencia y Fenómenos de Upconversion

Tal y como se mencionó en la sección 1, existen varios mecanismos que transforman radiación de baja energía en luminiscencia de mayor energía. Pero no todos estos procesos son fenómenos upconversion. La figura 5 presenta varios de estos mecanismos [3].

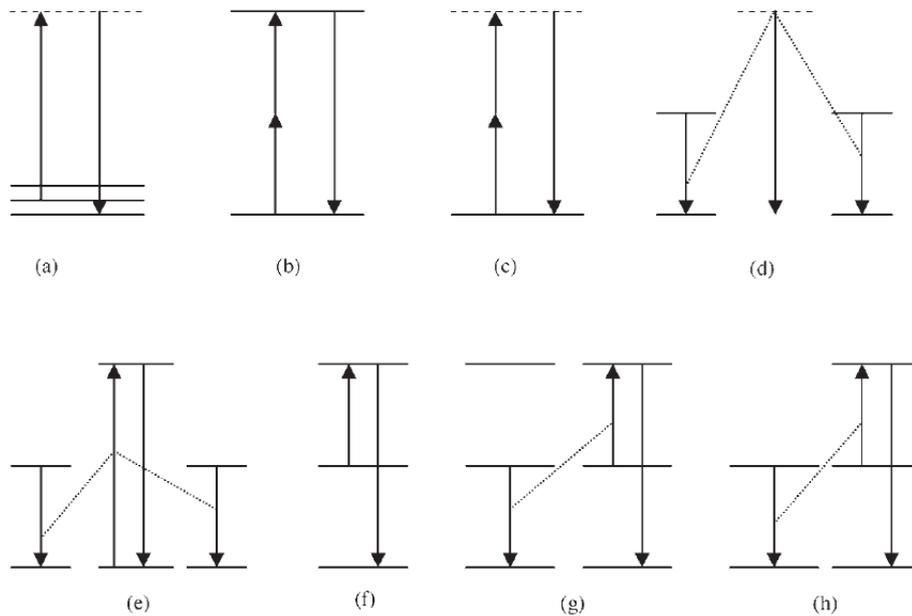


Figura 5: Procesos que convierten longitudes de onda largas en otras más cortas: a) Emisión Raman anti-Stokes; b) Two Photon Excitation; c) Second Armonic Generation; d) Cooperative Luminescence; e) Cooperative Sensitization; f) Excited State Absorption; g) Energy Transfer Upconversion y h) Sensitized Energy Transfer Upconversion [3].

Estrictamente hablando, sólo los procesos f), g) y h) se tratan de luminiscencia upconversion. La diferencia consiste en que el estado intermedio es un estado real

y no virtual. Pero los mecanismos d) y e) también han de ser incluidos en esta lista porque si hay varios iones lantánidos cerca, se forman estados intermedios por la fuerte interacción entre ellos. En este trabajo nos centraremos en estos 3 sucesos, conocidos como Excited State Absorption (ESA), Energy Transfer Upconversion (ETU) y Sensitized Energy Transfer Upconversion (Sensitized ETU).

Para producirse upconversion, el fósforo debe absorber 2 fotones que lo exciten y emitir, seguidamente, un fotón de mayor energía. Nótese que esto no implica que el ion absorba únicamente dos fotones hasta la emisión del fotón de mayor energía. Comúnmente, se suele distinguir entre los procesos que requieren de un solo ion y los que requieren de al menos 2. En un proceso de upconversion, siempre debe absorberse energía desde el estado fundamental (GSA, Ground State Absorption), por lo que los fenómenos ESA y ETU suelen denominarse también como GSA/ESA y GSA/ETU.

Existe un mecanismo conocido como relajación cruzada (CR, Cross-Relaxation) que es el proceso inverso a ETU [21]. En ETU hay dos iones cercanos excitados y uno se desexcita transfiriendo la energía al ion vecino para que el otro se excite a un nivel de energía más alto, mientras que en relajación cruzada uno de los iones ya está en el nivel más excitado y el otro en un nivel de menor energía o en el fundamental y le transfiere parte de su energía a otro ion cercano haciendo que ambos queden en el nivel intermedio. Generalmente, se considera al ETU como un proceso deseado y a la relajación cruzada como un proceso de pérdidas. Tanto para ETU como para CR no es necesario que ambos iones sean idénticos, lo que sí que es necesario es que ambos iones estén próximos uno de otro de modo que puedan interactuar, siendo preferible que sean primeros vecinos [3]. Para que se dé la transferencia de energía ( $D^* + A \rightarrow D + A^*$ ) entre 2 iones se deben dar 2 circunstancias:

1. Que ambos iones interactúen fuertemente. Esto viene dado por el hamiltoniano de interacción,  $\mathcal{H}_{int}$ , que puede ser multipolar (dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo o cuadrupolo-cuadrupolo) o interacción de intercambio.
2. Se debe de producir el solapamiento de la emisión del donador con la absorción del aceptor.

Ambas vienen incluidas en la regla de oro de Fermi [21]:

$$P_{ET}(D \rightarrow A) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle D^* A | \mathcal{H}_{int} | D A^* \rangle|^2 \int g_D^{em}(E) \cdot g_A^{abs}(E) dE \quad (2)$$

Donde la integral de solapamiento da cuenta de la región común en la densidad de estados y de la conservación de la energía.

En Sensitized ETU dos iones absorben dos fotones y pasan a sus estados excitados, conocidos como dadores (en inglés, sensitizer). A continuación, esta energía almacenada en estos dos iones se transmite a un tercero, conocido como aceptor, para que emita desde otro estado electrónico de mayor energía, aunque este ion emisor no necesariamente debe estar cerca de los dadores, pero deben interactuar

mediante mecanismo multipolar. Esta energía puede migrar largos espacios dependiendo de la concentración de donores, distancias entre iones y tiempos de vida. Los tiempos de vida de los estados excitados en los lantánidos acostumbran a estar en el intervalo  $10^{-6}$ - $10^{-2}$ s. La energía que se transporta no necesariamente será emitida, ya que puede encontrarse con un átomo *killer* que la absorba y no emita luz. Como el proceso GSA/ESA solo requiere de un ion para tener lugar, es predominante a bajas concentraciones, mientras que GSA/ETU es predominante a concentraciones más altas de impurificación.

En el caso que nos atañe, impurificaremos muestras con Er e Yb. El Yb actuará como dador, mientras que el Er actuará como aceptor, fomentándose la emisión verde y roja del Er. El diagrama de transferencia de energía entre estos iones se muestra en la figura 6.

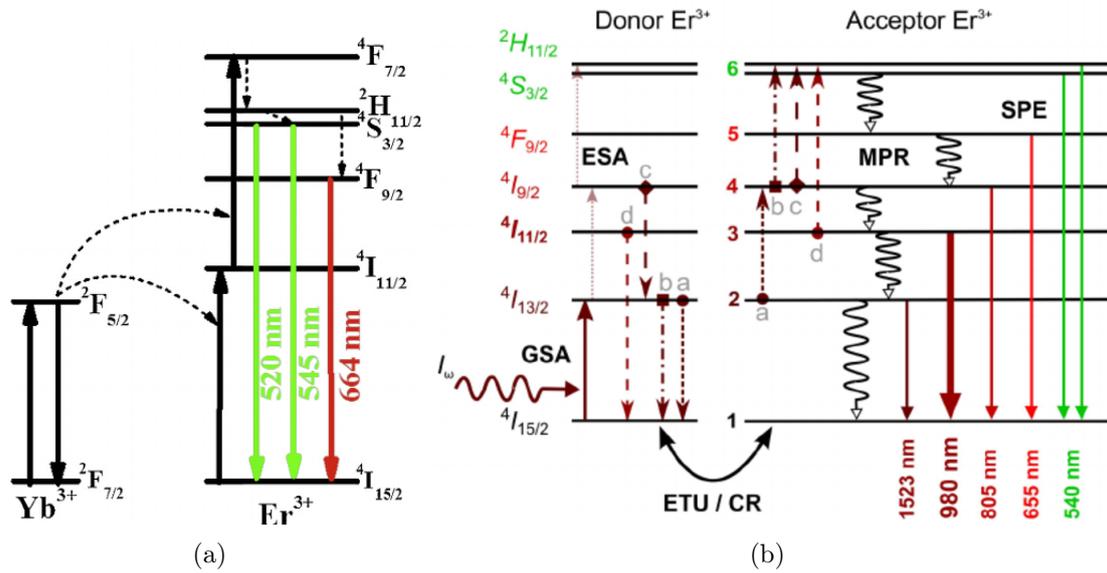


Figura 6: Diagrama del mecanismo de upconversion entre a) un ion de Yb (dador) y uno de Er (aceptor) y b) dos iones de Er.

Debe comentarse que es posible que el ion lantánido se desexcite mediante relajación multifonónica. La constante de desexcitación no radiativa obedece la ley del gap:

$$K_{NR} \propto \exp(-\beta g) \quad (3)$$

Que indica que la constante de desexcitación no radiativa,  $K_{NR}$ , decrece exponencialmente con el incremento del gap energético. En la ecuación (3),  $\beta$  es una constante que depende del material y  $g$  es la energía del gap en unidades del modo vibracional de mayor energía:

$$g = \frac{\Delta E}{\hbar\omega_{max}} \quad (4)$$

Para los iones lantánidos, puede decirse que la relajación radiativa es predominante cuando  $g > 5$ .

## 2.4. Probabilidad de Transición

Para un sistema de dos niveles, uno inicial  $|i\rangle$  y otro final  $|f\rangle$ , la probabilidad de transición entre ambos viene dada por la regla de oro de Fermi [21, 22]:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \mathcal{H}_{int} | i \rangle|^2 \rho(\nu) \quad (5)$$

Siendo  $\rho(\nu)$  la densidad de estados y  $\mathcal{H}_{int}$  el hamiltoniano de la interacción radiación materia. Este hamiltoniano depende de la interacción que estemos considerando:

- Dipolar Eléctrica:  $\mathcal{H}_{DE} = e\vec{r} \cdot \vec{E} = \vec{\mu}_{DE} \cdot \vec{E}$
- Dipolar Magnética:  $\mathcal{H}_{DM} = \frac{e}{2m}(\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} = \vec{\mu}_{DM} \cdot \vec{B}$
- Cuadrupolar Eléctrica:  $\mathcal{H}_{QE} = \frac{e}{2}(\vec{r} \cdot \vec{k})(\vec{r} \cdot \vec{E}) = \vec{\mu}_{QE} \cdot \vec{E}$

Para cuantificar dicha probabilidad, acostumbra a utilizarse el concepto de fuerza de oscilador. Para transiciones entre estados 4f la teoría de Judd-Ofelt predice que [3, 19]:

$$f = \frac{8\pi^2 m \nu \chi}{3h(2J+1)} \sum_{k=2,4,6} \Omega_{(k)} |\langle i | U^k | f \rangle|^2 \quad (7)$$

Siendo  $f$  la fuerza de oscilador,  $\chi$  está relacionado con el índice de refracción,  $\nu$  describe la energía de la luz que excita (en número de onda),  $U^k$  son los operadores tensoriales que se utilizan en el cálculo de los elementos de matriz reducidos que describen las interacciones electrostáticas y espín-órbita, los  $\Omega_{(k)}$  se obtienen de ajustar la ecuación a los datos experimentales y  $|f\rangle$  e  $|i\rangle$  son los estados final e inicial, respectivamente. Sin embargo, suele recurrirse a la siguiente:

$$f = \frac{1}{g_f} \frac{36m c \varepsilon_0 n}{e^2 (n^2 + 2)^2} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (8)$$

Donde  $\alpha(\nu)$  es el coeficiente de absorción en función de la frecuencia (relacionada con la absorbancia que se mide directamente),  $n$  el índice de refracción y  $g_f$  la degeneración del estado final.

La probabilidad de transición está íntimamente relacionada con el concepto de tiempo de vida de la transición ya que a mayor probabilidad de transición, menor tiempo de vida. De forma general, el decaimiento instantáneo de un nivel a otro menos energético obedece una ley exponencial simple [22]:

$$N(t) = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (9)$$

Donde  $N_0$  es la población del nivel excitado en el tiempo inicial,  $t$  el tiempo y  $\tau$  el tiempo de vida. En un material dopado con iones lantánidos, a concentraciones muy bajas los tiempos de vida de las transiciones se describen perfectamente por la relación (9) ya que las interacciones entre ellos son despreciables. Sin embargo, concentraciones altas propician procesos de transferencia de energía mucho más

eficientes, lo que conlleva que el decaimiento deba ser descrito por varias exponenciales:

$$N(t) = N_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + N_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (10)$$

En estas circunstancias, o en casos donde los entornos de los iones sean muy dispares (amorfos), para cuantificar el tiempo de vida se define un tiempo de vida promedio como sigue [28]:

$$\langle\tau\rangle = \frac{\int tN(t) dt}{\int N(t) dt} \quad (11)$$

## 2.5. Dependencia con la Potencia

La intensidad de las emisiones upconversion varía en función de la potencia de excitación de la muestra. Esto es debido a que la población de los estados excitados depende de la potencia con la que se excita la muestra. La densidad de población del nivel  $i$ ,  $N_i$ , con  $i = 1, \dots, n$ , depende de la potencia,  $P$ , según el mecanismo de upconversión en cuestión y esta dependencia puede variar desde  $N_i \propto P^i$  a  $N_i \propto P$ , pudiendo incluso alcanzar los límites  $N_i \propto P^{1/2}$  ó  $N_i \propto P^0$ . Para deducir teóricamente esto, hay que suponer que la diferencia de energía entre los estados  $|i\rangle$  e  $|i+1\rangle$  es constante para todo  $i$ , lo que implica que para alcanzar el nivel  $i$  serán necesarios al menos  $i$  fotones si la energía de dichos fotones es igual a la diferencia energética entre dos niveles contiguos [3, 29, 30]. Estas dependencias vienen reflejadas en la tabla 3.

Mecanismo	Decaimiento a	Transición desde	Dependencia con la potencia
ESA	Nivel inferior contiguo	$i = 1, \dots, n$	$N_i \propto P^i$
	Estado fundamental	$i = 1, \dots, n - 1$	$N_i \propto P^0$
	Estado fundamental	$i = n$	$N_i \propto P^1$
ETU	Cualquier nivel	$i = 1, \dots, n$	$N_i \propto P^i$
	Estado fundamental	$i = 1, \dots, n - 1$	$N_i \propto P^{1/2}$
	Estado fundamental	$i = n$	$N_i \propto P^1$

Tabla 3: Resultados teóricos de la dependencia de la intensidad de emisión de upconversion con la potencia de excitación. La transición ocurre desde el estado  $|i\rangle$ .  $n$  es el nivel energético más alto [29].

## 2.6. Dependencia con la Temperatura

En un material dopado con tierras raras, la relación entre la población de dos niveles electrónicos contiguos,  $N_f$  y  $N_i$ , con la temperatura,  $T$ , viene dada por la distribución de Boltzmann [28, 31]:

$$\frac{N_f}{N_i} = \frac{g_f}{g_i} \exp\left(-\frac{\Delta E_{fi}}{k_B T}\right) \quad (12)$$

Donde  $g_s$  es la degeneración del estado  $s$ ,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $\Delta E_{fi}$  es la diferencia de energía entre los dos niveles. Además, se puede demostrar que la intensidad de la emisión radiativa,  $I_{fi}$ , es proporcional a la población del nivel excitado, la constante de emisión radiativa,  $A_f$ , la constante de desexcitación por alguna otra vía que no sea la deseada,  $\beta_{fi}$ , y la energía del fotón emitido,  $h\nu_{fi}$ :

$$I_{fi} \propto N_f A_f \beta_{fi} h\nu_{fi} \quad (13)$$

Introduciendo la ecuación (12) en (13) se encuentra que la intensidad de la emisión depende de la temperatura. Si ahora consideramos dos niveles excitados próximos,  $f$  y  $f'$ , se define la relación de intensidades como:

$$R = \frac{I_{fi}}{I_{f'i}} \propto \exp\left(-\frac{\Delta E_{ff'}}{k_B T}\right) \quad (14)$$

Donde  $\Delta E_{ff'}$  es la diferencia de energía entre el nivel  $f$  y el  $f'$ . Para aplicaciones prácticas, acostumbra a definirse la sensibilidad  $S$  como la variación de  $R$  con la temperatura:

$$S = \frac{1}{R_0} \frac{dR}{dT} \propto \frac{\Delta E_{ff'}}{R_0 k_B T^2} \exp\left(-\frac{\Delta E_{ff'}}{k_B T}\right) \quad (15)$$

Esto asienta el fundamento para crear un dispositivo óptico (basado en tierras raras) que actúe como termómetro siempre que el ion lantánido posea dos transiciones al estado fundamental muy próximas entre sí pero lo suficientemente alejadas como para poder distinguirlas. Es decir, un nanotermómetro óptico que pueda emplearse en múltiples aplicaciones.

## 3. Método Experimental

### 3.1. Síntesis

Para la fabricación del  $\text{SrTiO}_3$  existen multitud de rutas: puede fabricarse mediante molienda mecánica, método hidrotermal, solución en estado sólido, método sol-gel, etc. En este trabajo, hemos escogido el método sol-gel para formarlo. Se han preparado varias muestras dopadas con distintas concentraciones de  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ . Las muestras se han denotado por STO- $x$  tal y como recoge la tabla 4.

Muestra	Dopaje (% molar)
STO-0	Ninguno
STO-1	0,1 % Er
STO-2	2,5 % Er
STO-3	4,9 % Er
STO-4	9,6 % Er
STO-5	0,8 % Er; 4,86 % Yb
STO-6	2 % Er; 20 % Yb
STO-7	2 % Yb
STO-8	2,5 % Er; 2,5 % Al

Tabla 4: Nombre asignado a cada muestra fabricada con las concentraciones nominales.

La razón de emplear  $\text{Al}^{3+}$  en una de las muestras es por cuestiones de compensación de carga. El Sr tiene valencia 2+ y el Ti tiene valencia 4+, por lo que al introducir  $\text{Er}^{3+}$  o  $\text{Yb}^{3+}$  es muy posible que entren en la matriz como un par. Por ende, se pretende conseguir que entren parejas Al-Er y aislar los átomos de Er.

#### 3.1.1. Reactivos

Los compuestos utilizados para la obtención del  $\text{SrTiO}_3$  han sido etanol, ácido cítrico, ácido clorhídrico, butóxido de titanio ( $\text{TiO}_4\text{C}_{16}\text{H}_{36}$ ), nitrato de estroncio ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ), polietilenglicol (PEG), nitrato de erbio ( $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ ), nitrato de iterbio ( $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ ) y nitrato de aluminio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ).

#### 3.1.2. Fabricación

Disolvemos completamente 1,5 g de PEG en 15 mL de etanol. El resto de reactivos se añaden en cantidades estequiométricas. La disolución resultante se añade a una mezcla de  $\text{TiO}_4\text{C}_{16}\text{H}_{36}$  y clorhídrico en agitación a temperatura ambiente. Por otro lado, se mezcla ácido cítrico (que funciona como agente complejante) con el  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  y el/los nitrato/s de la/s tierra/s rara/s en agua destilada y se echa a la otra disolución. La mezcla se mantiene en agitación durante 45 minutos y se introduce en un horno a 100C 24 h. Transcurrido ese tiempo, se transfiere el material resultante a un crisol de alúmina y se calcina a 750C durante 4 horas.

### 3.2. Caracterización Estructural

La difracción de rayos X es una técnica utilizada extensamente y que se puede emplear en todo tipo de materiales para conocer su estructura cristalina. En materiales cristalinos, como el  $\text{SrTiO}_3$ , permite estimar el tamaño de grano, las tensiones internas del material, su estructura cristalina, parámetros de celda, grupo de simetría, etc. En concreto, podemos identificar la estructura de un compuesto cristalino en un patrón de difracción gracias a la ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (16)$$

Donde  $d$  es la distancia interplanar (relacionada con los parámetros de celda),  $\theta$  es el ángulo en el cual se difracta la radiación incidente y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente. Para que se produzca difracción, la longitud de onda incidente ha de ser del orden de la distancia interplanar, es decir, de angstroms, por lo que suele recurrirse a emplear la radiación  $K_\alpha$  del Cu, que tiene una longitud de onda de  $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54 \text{ \AA}$ . En el espectro, se observa un pico de difracción cuando se produce una interferencia constructiva en una dirección específica, tal y como se muestra en la figura 7.

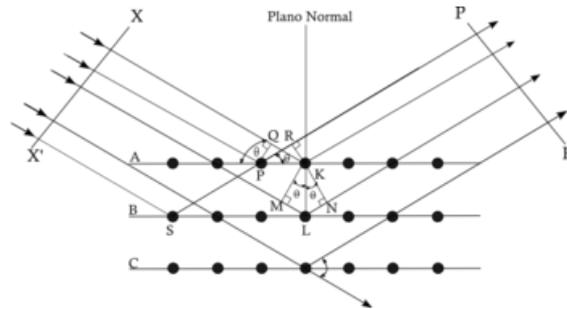


Figura 7: Esquema de la interacción entre la radiación y los planos cristalográficos en un material cristalino.

Como se mencionó anteriormente, también es posible obtener el tamaño de los granos cristalinos a partir del difractograma. Para ello se escoge un máximo del diagrama y se emplea la fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (17)$$

Donde  $D$  es el tamaño de grano,  $K$  es una constante aproximadamente igual a 0,9,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $\beta$  es la anchura a media altura medida en radianes (FWHM, en inglés) y  $\theta$  es la posición del máximo del pico seleccionado. El equipo empleado es un Bruker D8 Advance (Figura 8) con geometría  $\theta - \theta$  de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cantabria.

### 3.3. Técnicas Espectroscópicas

Las técnicas espectroscópicas consisten en el estudio de la interacción entre la radiación y la materia. Estos estudios consisten en detectar las absorciones o emisiones de radiación electromagnética de una cierta energía en un sistema (como puede



Figura 8: Difractómetro D8 Advance de Bruker de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cantabria.

ser un átomo o una molécula) relacionadas con una transición característica de la muestra. Comúnmente, se suele comenzar analizando el espectro de absorción en el rango UV-visible-IR. El espectro de absorción se mide en función de la longitud de onda,  $\lambda$ , o del número de onda,  $\nu$ . No existe un consenso generalizado en la utilización de una u otra magnitud, y cada autor acostumbra a utilizar la que le resulta más cómoda. El cambio de unidades de una magnitud a otra es sencillo:

$$\lambda(\text{nm}) = \frac{10^7}{\nu(\text{cm}^{-1})} \quad (18)$$

Generalmente, no suele analizarse únicamente el espectro de absorción de la muestra, ya que los espectros de absorción, emisión y excitación aportan información complementaria. Además, estos estudios suelen acompañarse de medidas del tiempo de vida de las transiciones detectadas.

### 3.3.1. Espectro de Absorción

La ley de Lambert-Beer es el fundamento teórico principal de la espectroscopía de absorción, y establece que la intensidad de un rayo de luz que atraviesa una muestra,  $I_0$ , decrece exponencialmente con el espesor de la misma,  $x$ , y un parámetro,  $\alpha$ , que es conocido como coeficiente de absorción:

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (19)$$

La absorbancia se define como  $A(\lambda) = \log \frac{I_0}{I}$ , y puede ser medida directamente en equipos especializados. Este no es nuestro caso, ya que como las muestras son nanométricas utilizaremos un sistema que en realidad mide la reflectancia difusa del material y mediante las relaciones de Krammers-Krönig se obtiene la absorbancia.

El sistema utilizado para realizar las medidas de absorción es un Cary 6000i de la compañía Varian (Figura 9) que es capaz de detectar el espectro de reflectancia

difusa en el rango 200 – 1800 nm. El equipo está compuesto por dos fuentes de luz (una lámpara halógena para la región visible-IR y una lámpara de deuterio para la región UV), un doble monocromador y dos detectores (un fotomultiplicador para la región UV-visible y un detector InGaAs para el IR).

Tal y como se mencionó anteriormente, las muestras son polvos nanocristalinos, lo que implica que debe utilizarse una esfera integradora que concentre la luz que refleja la muestra en todas las direcciones del espacio en el detector. Para tomar medidas, primero debe introducirse una muestra patrón en el sistema y obtener la línea base. A continuación, introducimos el material a estudiar en la esfera integradora y medimos el espectro. El software trata los datos automáticamente, corrigiendo la línea base y transformando el espectro de reflectancia difusa en absorbancia, lo que impide que se pueda evaluar cuantitativamente la fuerza de oscilador de las transiciones electrónicas.



Figura 9: Espectrofotómetro Cary 6000i (Varian) de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cantabria.

### 3.3.2. Espectros de Emisión y Excitación

En la espectroscopía de emisión, se selecciona una longitud de onda de excitación ( $\lambda_{ex}$ ) que por lo general coincide con una banda de absorción y se mantiene constante durante todo el experimento. El espectro de emisión se obtiene de la medida de la intensidad de la luz emitida en función de la longitud de onda de emisión. Es bastante común ampliar el estudio realizando varios espectros con distintas longitudes de onda de excitación para verificar que siempre se estudia el mismo centro luminiscente.

Por contra, en los espectros de excitación se selecciona una longitud de onda de detección de la emisión ( $\lambda_{em}$ ) que coincida con una de las bandas de emisión. Se mide entonces la intensidad de la emisión en función de la longitud de onda de excitación. Los espectros de excitación y absorción están, en general, íntimamente

relacionados. El espectro de absorción mide la disminución de luz transmitida a medida que las muestras absorben energía, mientras que el espectro de excitación mide la luz emitida desde un estado excitado emisor. La diferencia fundamental entre ambas técnicas es que la excitación es selectiva, mientras que la absorción integra toda la señal, dé lugar a luminiscencia o no.

Para la realización de estas medidas se ha utilizado un fluorímetro FLS 920 de Edimburgh Instruments (Figura 10).



Figura 10: Fluorímetro FLS 920 de Edimburgh Instruments de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cantabria.

Como fuentes de luz dispone de una lámpara de Xenón (400 W,  $\sim 4$  mW por nm), una lámpara de Xe pulsada de microsegundos (60 W) y un láser que emite en 980 nm y que se le puede regular la potencia. A continuación la radiación pasa por un doble monocromador (a excepción del láser) e incide en la muestra. La luz emitida también pasa por un doble monocromador y va al detector. Existen varios tipos de detectores: dos fotomultiplicadores (uno centrado en 500 nm y otro en 750 nm) y un InGaAs para el IR. La eficiencia del sistema monocromador-detector varía en función de la longitud de onda, pero el software corrige automáticamente esta deficiencia.

### 3.3.3. Tiempos de Vida

Los tiempos de vida se han medido con el fluorímetro FLS 920 empleando la lámpara pulsada de microsegundos y el fotomultiplicador centrado en 500 nm. La lámpara emite pequeños pulsos de luz y el fotomultiplicador mide los fotones emitidos por cada pulso, almacenando los fotones (cuentas) en función del tiempo que tardan en llegar después de cada pulso ( $\sim 20 \mu\text{s}$ ) mediante un detector multicanal.

### 3.3.4. Dependencia con la Potencia

Como antes se mencionó, existe una relación entre la intensidad emitida por un fluoróforo y la potencia con la que se excita. Para determinar esta relación utilizaremos el láser de 980 nm y realizaremos espectros de emisión utilizando como detector el fotomultiplicador centrado en 500 nm en función de la potencia del láser. La curva  $\ln I_{transiciones}$  frente a  $\ln P$  nos proporciona el número de fotones involucrados en el mecanismo de excitación atómica. Asimismo, también se calculará el cociente entre el área bajo la curva de las emisiones verdes y el área bajo la curva de la transición en el rojo frente a la potencia de excitación.

### 3.3.5. Dependencia con la Temperatura

Los espectros de emisión en función de la temperatura se han obtenido con el equipo T 64000 de alta resolución (Figura 11 (a)) de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cantabria de la compañía Jobin-Yvon. Este sistema dispone de un láser de tipo Kriptón-Argón ( $\lambda = 514,5$  nm), de un detector CCD enfriado con nitrógeno líquido y de un microscopio confocal. La celda en la que se coloca la muestra es una Linkam TS-1000 (Figura 11 (b)) que puede operar hasta 1000°C y variar la temperatura a 200°C/min, consiguiendo una estabilidad térmica a altas temperaturas de  $\pm 1$ °C. Esta celda dispone de un sistema de refrigeración con agua para enfriar la pletina superior, de tal modo que no se deformen las lentes del microscopio al calentar la pieza.



(a)

(b)

Figura 11: (a) Raman T 6400 de Jobin Yvon y (b) Linkam TS-1000 de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cantabria.

## 4. Resultados y Discusión

### 4.1. Rayos X

Todas las muestras sintetizadas presentan difractogramas similares, mostrando todas claramente los picos de difracción del  $\text{SrTiO}_3$ , tal y como se muestra en la Figura 12, a excepción de la muestra STO-6, donde se aprecia una proporción importante de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  con algunas trazas de  $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$  y  $\text{SrCl}_2$  (Figura 13). El cloruro y el clorato de estroncio se han podido eliminar lavando y centrifugando con  $\text{H}_2\text{O}$ .

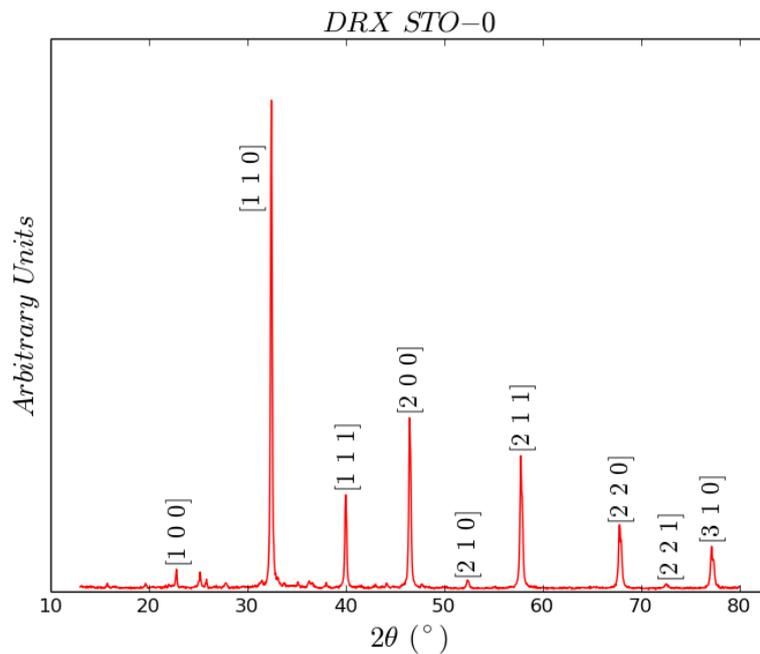


Figura 12: Difractograma de rayos X de la muestra STO-0.

A partir de los difractogramas de cada una de las muestras, se ha estimado el diámetro de las partículas a partir de la fórmula de Scherrer y el pico de difracción más intenso (110), resultando los valores que vienen recogidos en la tabla 5. No se ha podido estudiar la muestra STO-7 ya que el difractómetro estuvo averiado, pero no esperamos resultados muy diferentes a las muestras STO-4 o STO-5.

### 4.2. Absorción/Reflectancia

Se ha analizado el espectro de absorción de cuatro muestras: STO-4, STO-5, STO-7 y STO-8, es decir, una que solo está dopada con  $\text{Er}^{3+}$ , otra con  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , otra solo con  $\text{Yb}^{3+}$  y otra con  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ , respectivamente. La Figura 14 muestra los espectros obtenidos, indicando con un número las transiciones observadas. La Tabla 6 correlaciona las transiciones con el número asignado. Dicha tabla sólo muestra el nivel excitado al que se llega ya que todas parten del estado  $^4\text{I}_{15/2}$  del  $\text{Er}^{3+}$  a excepción de la última que parte del  $^2\text{F}_{7/2}$  del  $\text{Yb}^{3+}$ . Cabe mencionar que

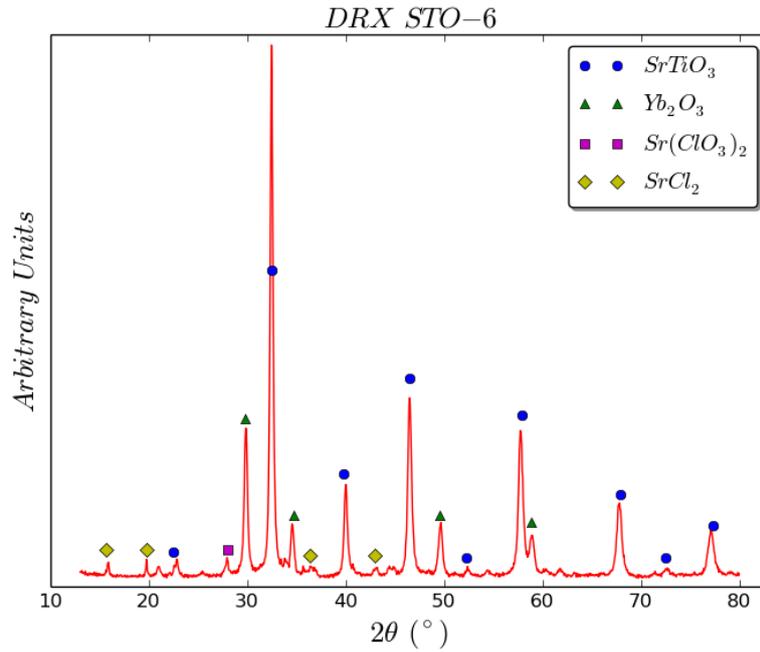


Figura 13: Difractograma de rayos X de la muestra STO-6.

Muestra	$D$ (nm)
STO-0	98
STO-1	79
STO-2	57
STO-4	73
STO-5	57
STO-6	56
STO-8	49

Tabla 5: Tamaños de grano estimado de las muestras a partir de la fórmula de Scherrer.

a aproximadamente 800 nm el aparato cambia de detector, lo que se traduce en el aumento de ruido a menores longitudes de onda.

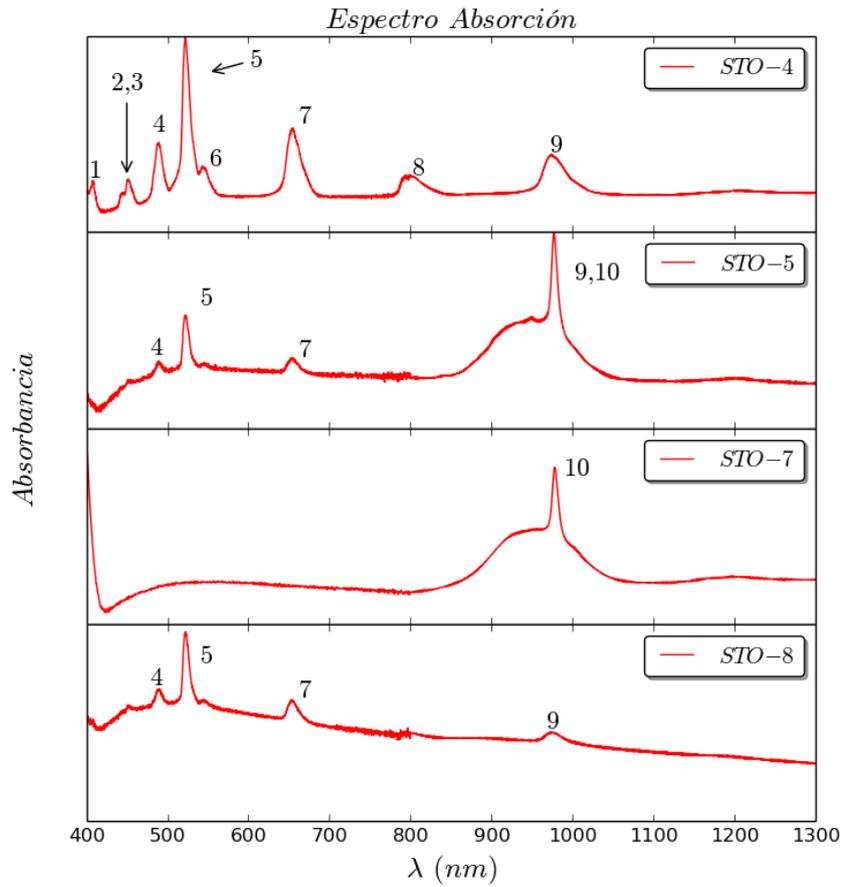


Figura 14: Espectros de absorción de las muestras STO-4, SRO-5, STO-7 y STO-8 con las asignaciones. Los números se corresponden con las transiciones dadas en la Tabla 6.

Número	Transición	$\lambda$ (nm)
1:	$^2H_{9/2}$	407,5
2:	$^7F_{3/2}$	443
3:	$^4F_{5/2}$	451
4:	$^4F_{7/2}$	489
5:	$^4H_{11/2}$	522
6:	$^4S_{3/2}$	544,5
7:	$^4F_{9/2}$	653
8:	$^4I_{9/2}$	797
9:	$^4I_{11/2}$	973
10:	$^2F_{5/2}$	977

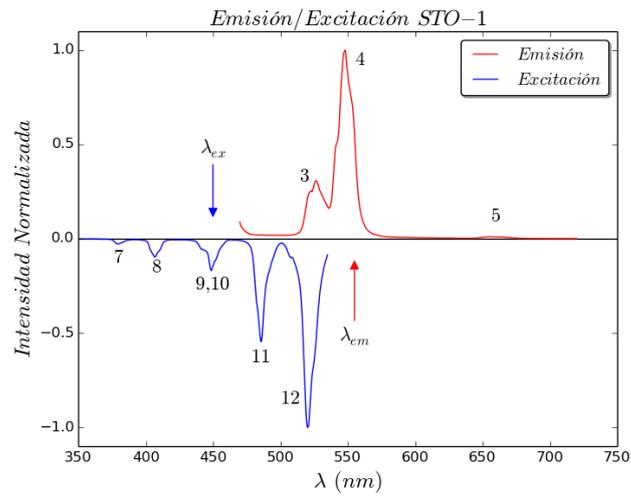
Tabla 6: Transiciones en los espectros de absorción de las muestras STO-4, SRO-5, STO-7 y STO-8.

### 4.3. Emisión y Excitación

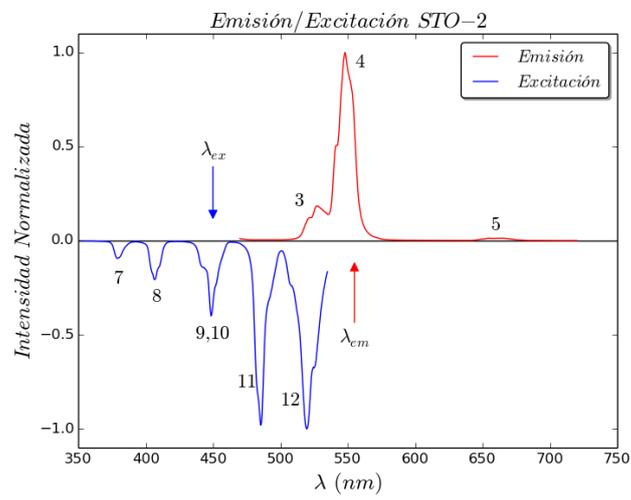
Se ha estudiado la emisión de todas las muestras dopadas bien excitando directamente el Er con la lámpara de xenón o vía upconversion excitando en el NIR con el láser, mientras que la excitación sólo se puede estudiar con la lámpara de xenón al no ser el láser sintonizable. La Figura 15 muestra los espectros de emisión y excitación medidas con la lámpara de xenon indicando con una flecha la longitud de onda de excitación en el espectro de emisión y la de emisión en el espectro de excitación y la Figura 16 muestra superpuestas la emisión con lámpara de xenón y con el láser excitando a una potencia de 905,6 mW, junto con la longitud de onda de excitación empleada en la lámpara de xenón. Además, también se indican con un número las transiciones entre multipletes observadas. La Tabla 7 muestra con qué transición se corresponde cada etiqueta.

Número	Transición	$\lambda$ (nm)
1:	${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	407
2:	${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	408
3:	${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	530
4:	${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	550
5:	${}^2F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	660
6:	${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	700
7:	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$	378
8:	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$	407
9:	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^7F_{3/2}$	442
10:	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$	450
11:	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	486
12:	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4H_{11/2}$	520
13:	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$	541
14:	${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$	979
15:	${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$	979

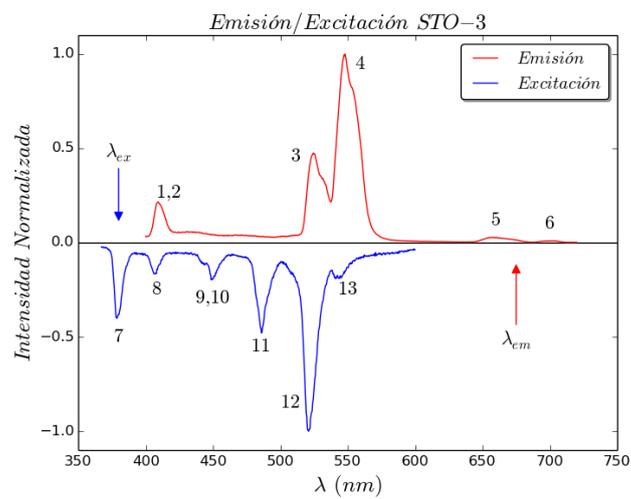
Tabla 7: Transiciones electrónicas observadas en los espectros de emisión y excitación junto al máximo de longitud de onda correspondiente.



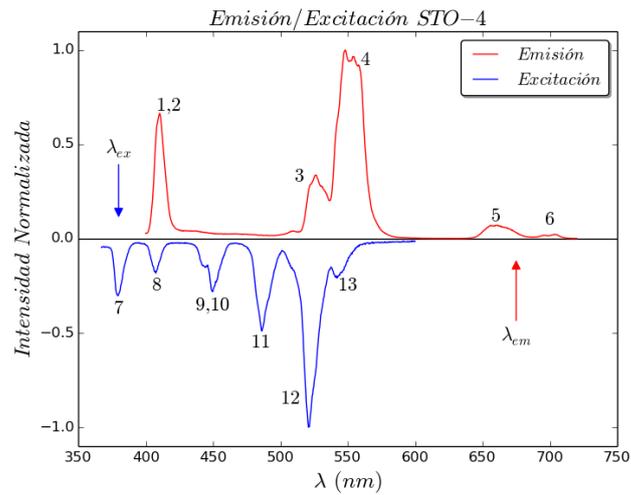
(a) STO-1



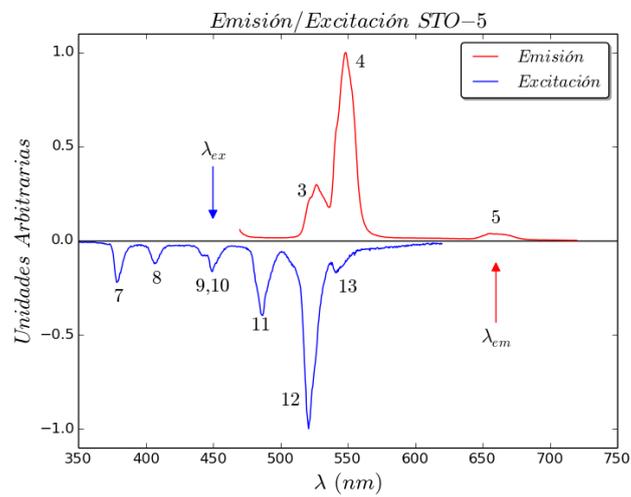
(b) STO-2



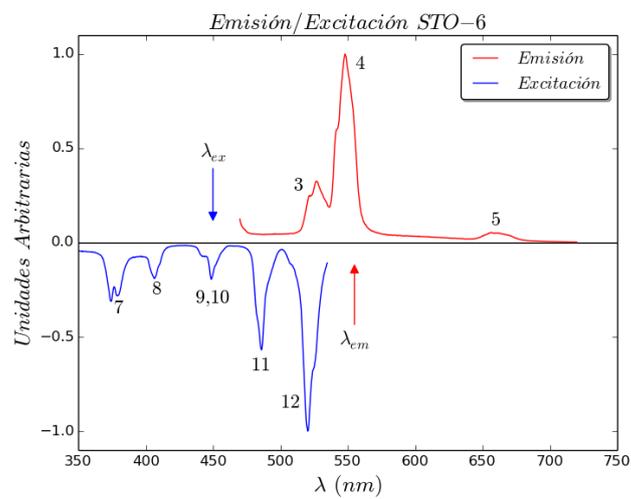
(c) STO-3



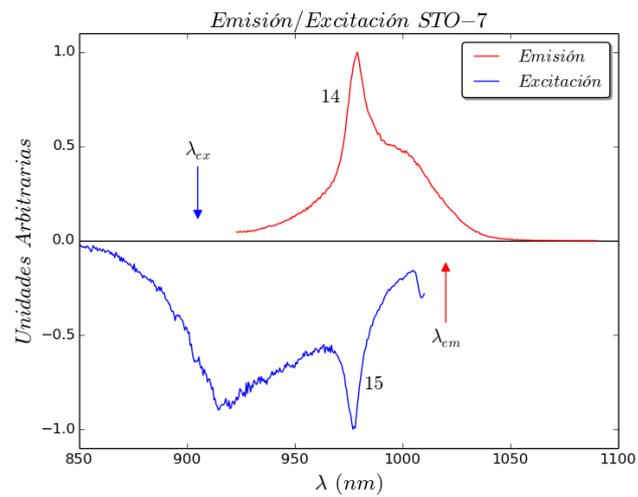
(d) STO-4



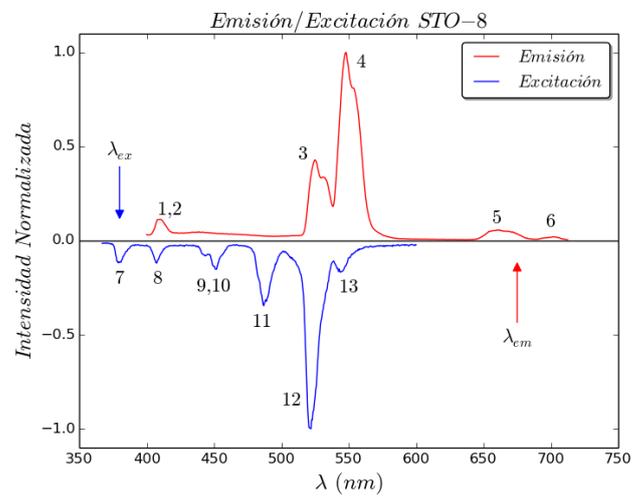
(e) STO-5



(f) STO-6

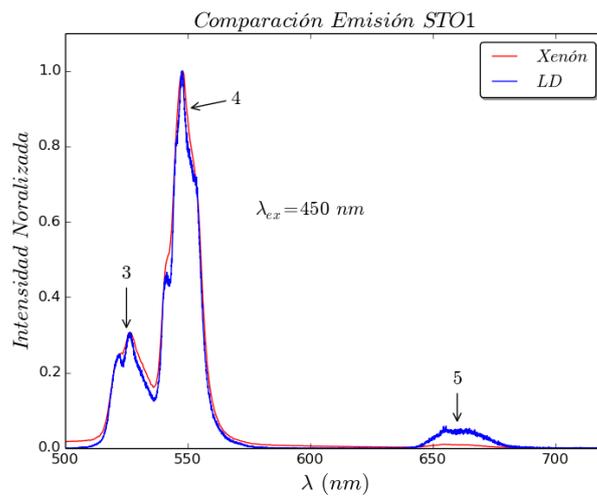


(g) STO-7

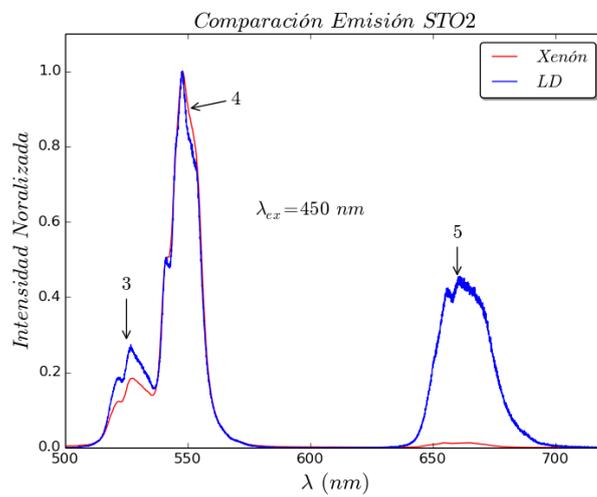


(h) STO-8

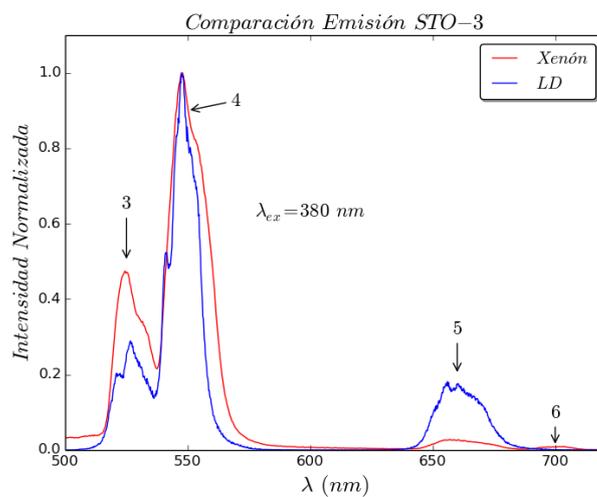
Figura 15: Espectros de emisión y excitación obtenidos con la lámpara de xenon.



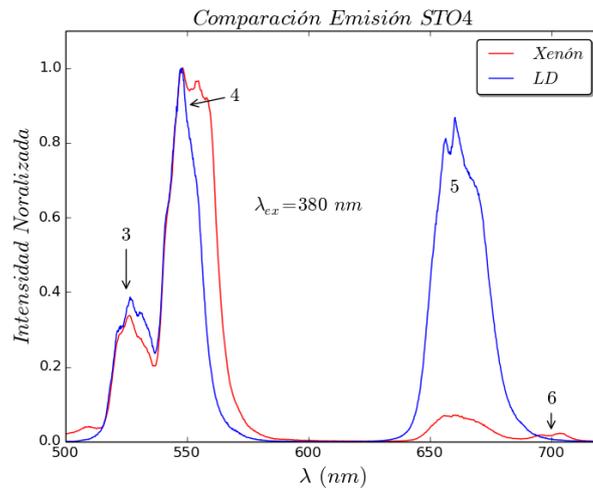
(a) STO-1



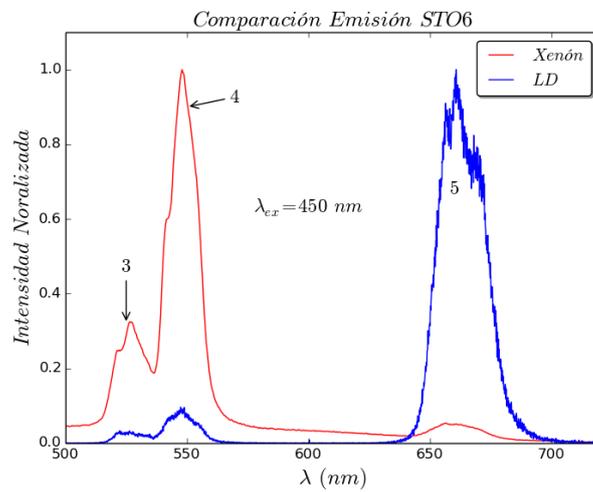
(b) STO-2



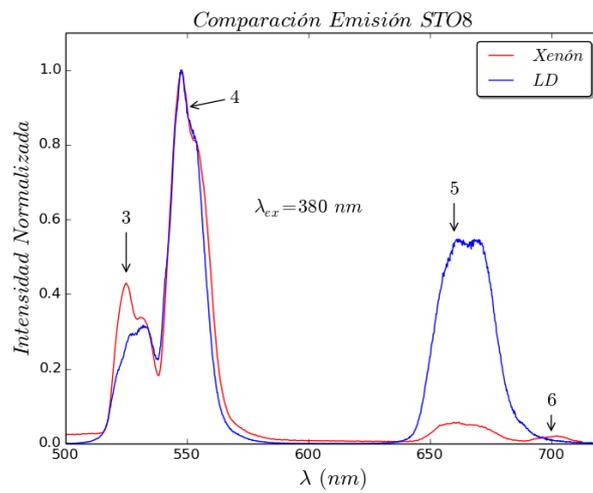
(c) STO-3



(d) STO-4



(e) STO-6



(f) STO-8

Figura 16: Comparación entre los espectros de emisión obtenidos empleando la lámpara de xenón y LD.

#### 4.4. Tiempos de Vida

De la misma manera que en apartados anteriores, se mostrarán únicamente imágenes de los procesos más relevantes. Se ha determinado el tiempo de vida de la emisión verde de todas las muestras y el de la emisión roja de las muestras dopadas con Yb. En la Figura 17 se muestra el tiempo de vida de la emisión verde del  $\text{Er}^{3+}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , excitando a 520 nm y detectando a 549 nm, obteniéndose un  $\langle \tau \rangle = 79,6 \mu\text{s}$ .

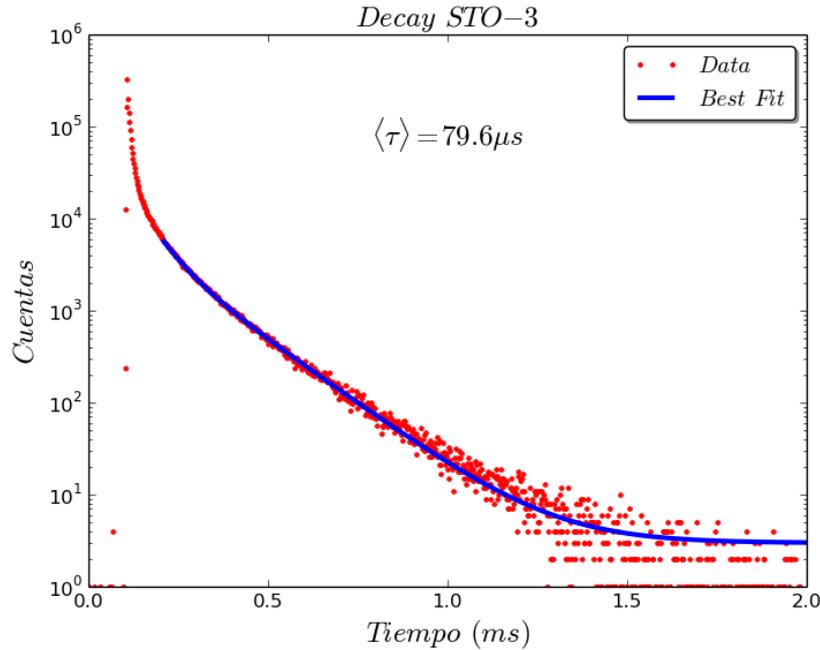


Figura 17: Gráfica del decaimiento de la muestra STO-3 excitada en 520 nm y recogida la emisión en 549 nm ( ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ).

Para realizar el ajuste se debe prescindir de la primera parte que es debido al tamaño de pulso de la lámpara y puede falsear el resultado<sup>a</sup>. Los tiempos de vida del rojo ( ${}^2\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) de las muestras que contienen Yb y Er se muestran en la Figura 18.

<sup>a</sup>Esta contribución se ha medido para todas las muestras para conocer a partir de que punto se puede realizar el ajuste.

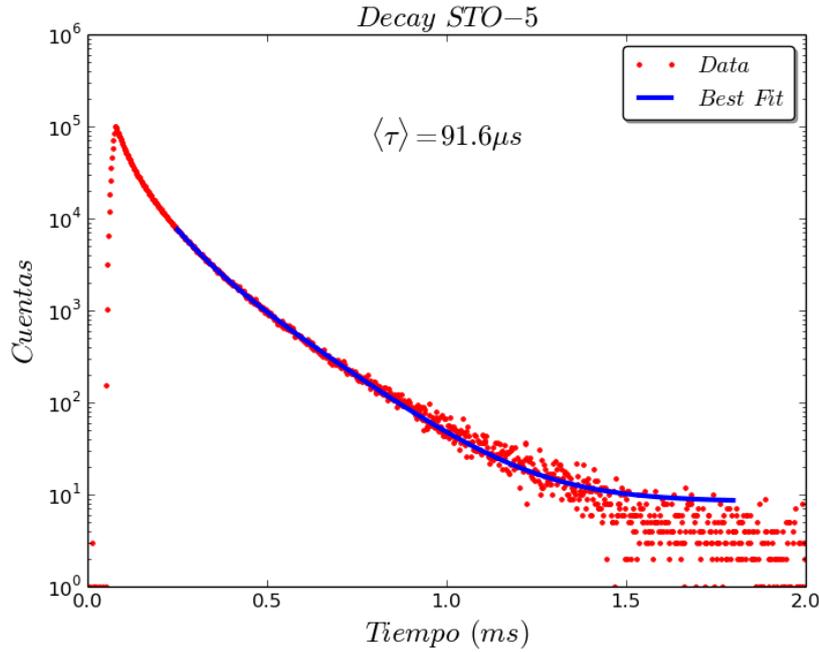


Figura 18: Evolución temporal de la intensidad de la emisión roja ( ${}^2F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) de la muestra STO-5 excitada en 980 nm y recogida la emisión en 660 nm.

Donde se ha excitado a 980 nm y se ha recogido la emisión a 660 nm. La Tabla 8 recoge los datos de los tiempos de vida a partir de los datos experimentales ajustando a la ecuación (10) la parte recta de las gráficas (tal y como se muestra en los ajustes mostrados en azul). En los tiempos de vida del verde se ha excitado en 520 nm y se ha recogido la emisión en 550 nm, mientras que los tiempos de vida del rojo se ha excitado en 980 nm y se ha recogido en 660 nm. Por problemas técnicos, hay una región temporal que ha sido imposible de estudiar, por eso no se muestran todos los tiempos de vida de las excitaciones del rojo.

	Muestra	$\tau_1$ ( $\mu s$ )	$\tau_2$ ( $\mu s$ )	$\langle \tau \rangle$ ( $\mu s$ )
Verde	STO-1	94,2	204,6	173,5
Verde	STO-2	58,2	166,5	117,9
Verde	STO-3	156,8	56,6	79,6
Verde	STO-4	43,0	133,7	68,4
Rojo	STO-5	108,4	30,8	91,6
Verde	STO-6	148,8	46,6	70,8
Rojo	STO-6	24,2	70,1	30,5
Verde	STO-8	45,3	139,6	71,5

Tabla 8: Tiempos de vida de las emisiones observadas en las muestras fabricadas.

#### 4.5. Dependencia con la Potencia

En la Figura 19 se muestra el logaritmo neperiano de la intensidad integrada para la emisión verde y para la emisión roja en función del logaritmo neperiano de

la potencia de excitación del láser.

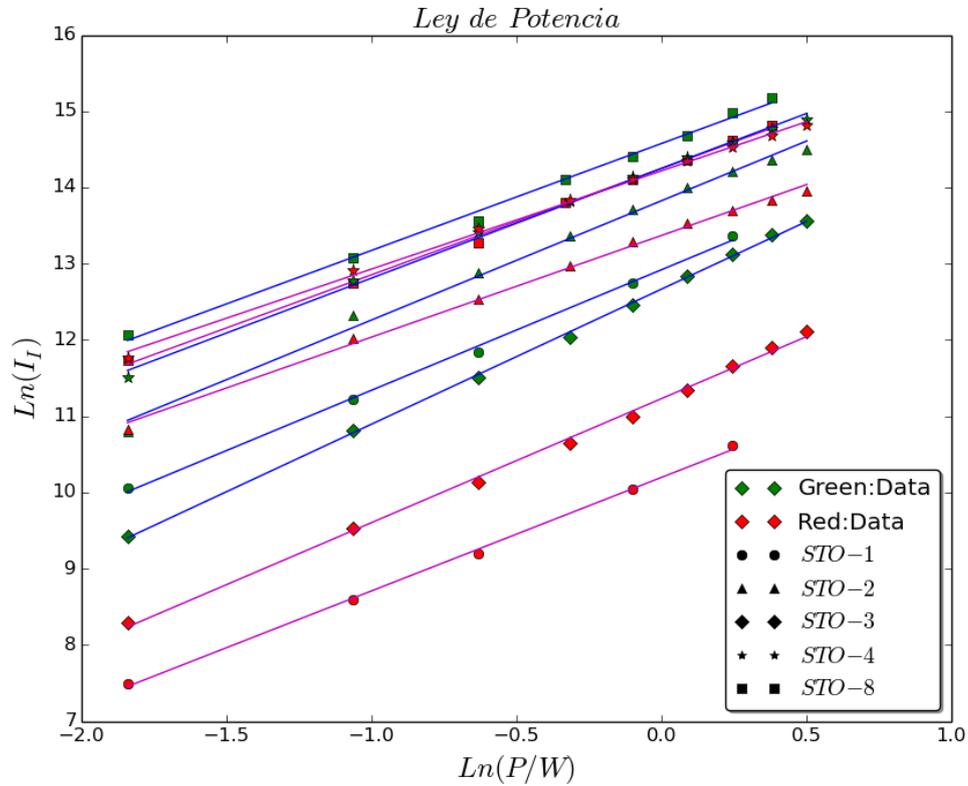


Figura 19: Representación doble-logarítmica de la intensidad integrada vs potencia de excitación para las muestras que contienen  $\text{Er}^{3+}$  y la que contiene  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ .

Como se puede observar, todas tienen una pendiente similar. Se han realizado ajustes a una recta, estando la pendiente de la recta relacionada el número de fotones involucrados en la transición para bajas potencias. La tabla 9 muestra los valores obtenidos de las pendientes con sus respectivos errores.

	Muestra	$m$
Verde	STO-1	1,58
Rojo	STO-1	1,48
Verde	STO-2	1,56
Rojo	STO-2	1,33
Verde	STO-3	1,77
Rojo	STO-3	1,62
Verde	STO-4	1,43
Rojo	STO-4	1,28
Verde	STO-8	1,40
Rojo	STO-8	1,39

Tabla 9: Pendiente ( $m$ ) de los ajustes de la figura 19. La pendiente está relacionada con el número de fotones involucrados en el proceso.

Como los valores están comprendidos entre 1 y 2, se infiere que en todos los procesos son necesarios, al menos, dos fotones para que tengan lugar. Acerca de el cociente entre el área de la emisión verde y el de la roja, la figura 20 refleja los resultados.

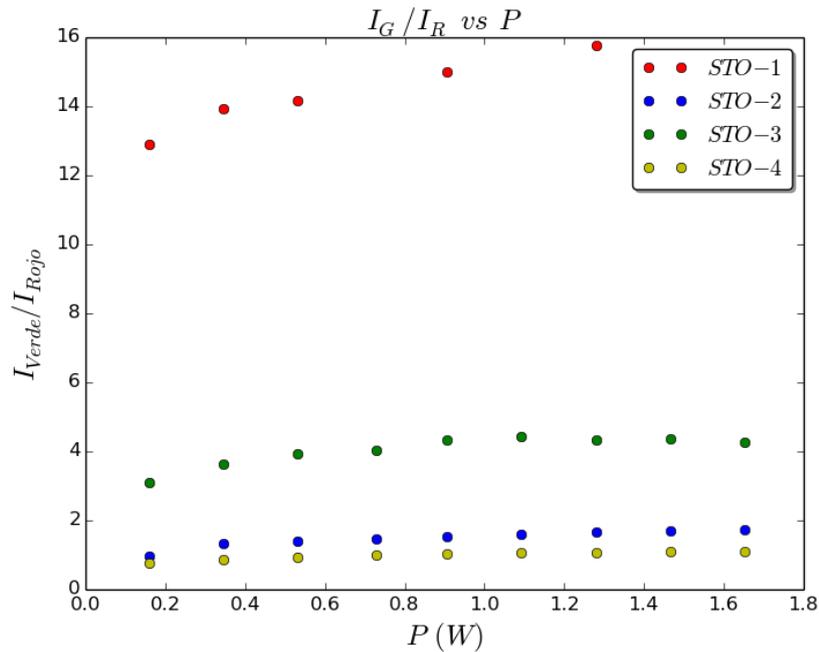


Figura 20: Cociente entre el área encerrada por las emisiones verde y roja frente a la potencia del láser de excitación.

#### 4.6. Dependencia con la Temperatura

Los niveles  $^2H_{11/2}$  y  $^4S_{3/2}$  del  $Er^{3+}$  están acoplados térmicamente o termalizados. La población de ambos niveles sigue el factor de población de Boltzmann como se

indicó en el apartado 2.6. Así es posible utilizar este material como termómetro si previamente ha sido calibrado. Para ello se sitúa el material en un microcrisol de alúmina en la platina calefactora y se mide la emisión verde en función de la temperatura excitando en 514,5 nm. La dependencia de las emisiones con la temperatura se ha realizado con la muestra STO-8. Se ha tomado el espectro a temperatura ambiente y desde 373 K hasta 1073 K cada 100 K. El conjunto de los espectros se muestra en la Figura 21.

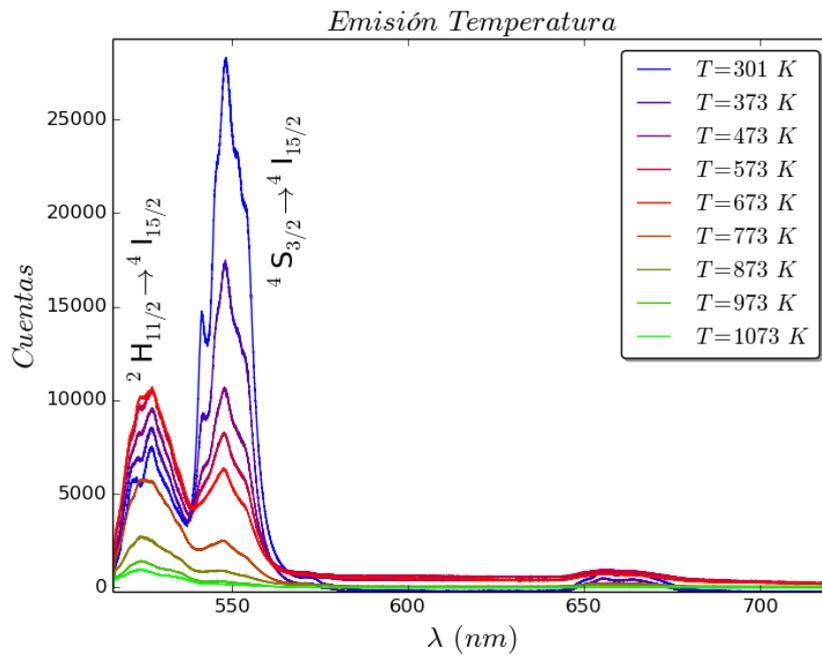


Figura 21: Espectros de emisión en función de la temperatura para la muestra STO-8.

Puede apreciarse como a medida que  $T$  aumenta la intensidad de la emisión  ${}^2\text{H}_{11/2}$  frente a la  ${}^4\text{S}_{3/2}$  aumenta. Observándose una disminución global de la intensidad. Esta disminución tiene un doble origen, el aumento de los procesos multifonónicos no radiativos y la disminución de la sección eficaz de absorción para la longitud de onda de excitación al ensancharse las bandas de absorción con la temperatura. Las dos emisiones del verde se han separado utilizando el software *Fityk*. La Figura 22 presenta el logaritmo neperiano del cociente entre las áreas de las emisiones en función del inverso de la temperatura. Se ha realizado un ajuste a la función resultante de aplicar logaritmos neperianos a la ecuación (14).

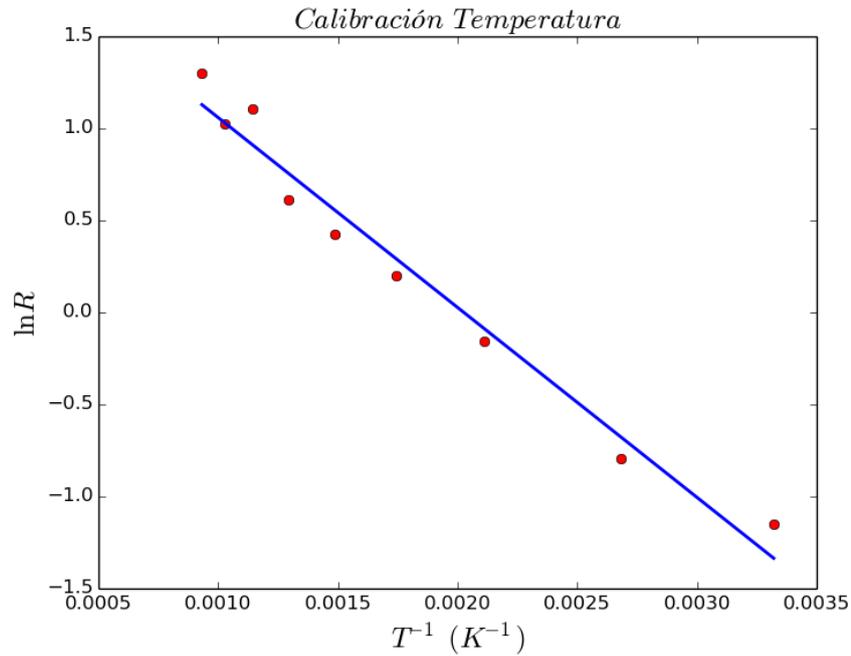


Figura 22: Calibración de la temperatura.  $R$  es el cociente entre el área encerrada por la emisión en 525 nm y el área de la emisión en 550 nm.

La pendiente no es más que la diferencia de energía en Kelvin entre los dos niveles ( ${}^2H_{11/2}$  y  ${}^4S_{3/2}$ ) y tiene un valor  $|m| = 1031$  K, o lo que es lo mismo,  $710$   $\text{cm}^{-1}$ , que está en buena lid con la diferencia que se puede medir directamente de la Figura 21, que son  $700$   $\text{cm}^{-1}$ . La ordenada en el origen es el neperiano de un valor en el que están incluidos varios factores relacionados con la intensidad de las emisiones  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  y  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  y tiene un valor de  $n = 2,09$ . A partir de este ajuste se ha calculado la sensibilidad de la muestra en función de la temperatura, que se expone en la figura 23.

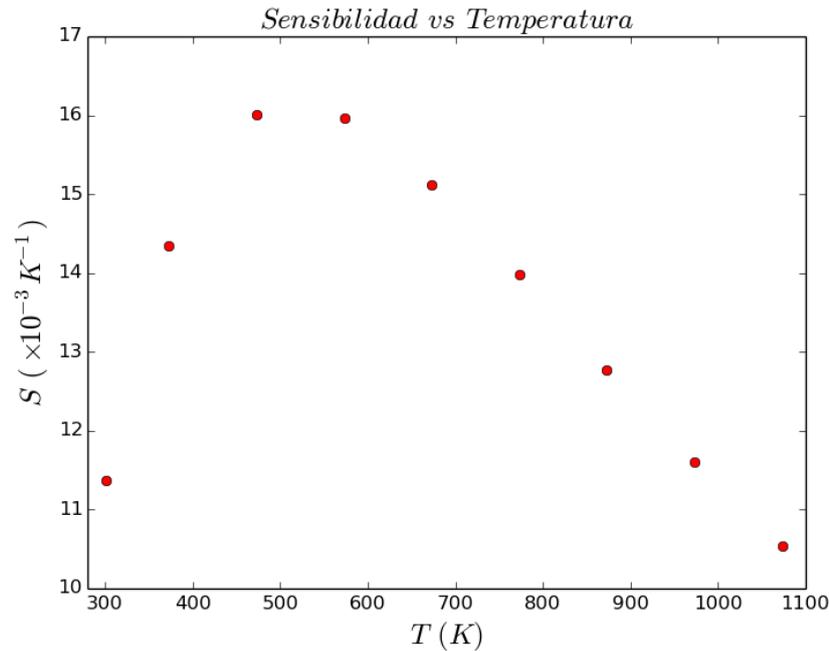


Figura 23: Sensibilidad termométrica de la muestra STO-8 para el rango  $RT - 1073$  K.

#### 4.7. Discusión

En lo referente a la difracción de rayos X, Figuras 12, 13 y Tabla 5, se ha verificado la formación correcta de  $\text{SrTiO}_3$  en todas las muestras a excepción de la muestra STO-6. El proceso de fabricación ha sido exactamente el mismo en todos los casos, y en todos se ha formado el  $\text{SrTiO}_3$  con las impurezas deseadas, por lo que la única explicación es que la matriz ya no admita más Yb porque la necesidad de compensación de carga hace que no se pueda diluir tanto como un 20 %, aunque existen artículos científicos que estudian propiedades luminiscentes de este compuesto en concreto [32]. Por otro lado, existe una gran variación de una muestra a otra en el tamaño de grano. Los valores están comprendidos entre 50 y 100 nm, que podrían hacerse más pequeños si se reduce la temperatura y el tiempo de calcinación o utilizando otro polímero en la reacción.

Con respecto a los espectros de absorción, Figura 14 y Tabla 6, la identificación de los picos no es complicada empleando el diagrama de Dieke y toda la bibliografía existente.

Sobre los espectros de emisión y excitación, Figura 15 y Tabla 7, se observa claramente como las transiciones 5 y 6 (660 – 700 nm) aumentan su intensidad relativa considerablemente según aumenta la proporción de Er en la matriz (muestras STO-1, STO-2, STO-3 y STO-4). Se percibe también un aumento considerable de la intensidad de las transiciones 1 y 2 de la muestra STO-3 a la STO-4. Cabe destacar también que en los espectros de excitación de estas muestras la transición

7 aumenta al aumentar el % de Er pero para la muestra STO-4 decrece. Una cosa similar ocurre con las transiciones 9, 10 y 11, que en el STO-2 alcanzan su máximo. Esto quiere decir, por ejemplo, que si queremos elaborar una muestra que emita mucho en el entorno de  $410\text{ nm}$  deberemos introducir el porcentaje de la muestra STO-4 o si queremos una muestra que se excite fácilmente en el entorno de  $480\text{ nm}$  deberemos introducir el porcentaje de la muestra STO-2.

Acerca de las muestras STO-5 y STO-6, no parece que la intensidad de la transición 5 aumente mucho de una a otra (que es lo que se pretende), aunque puede que sea debido a la gran cantidad de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  que contiene la muestra STO-6. En la muestra STO-7 se aprecia claramente la transición característica del Yb que también está presente en su espectro de absorción y la muestra STO-8 en comparación con la muestra STO-3, parece que al introducir Al se aumenta ligeramente la intensidad de las emisiones 5 y 6 en detrimento de 1 y 2. Por otro lado, la comparación entre los espectros obtenidos entre la lámpara de xenón y el láser, Figura 16 y Tabla 7, muestra que en los espectros excitados con el láser ( $\lambda_{ex} = 980\text{ nm}$ ) se fomenta enormemente la emisión en el rojo con respecto a los obtenidos con la lámpara de xenón, llegando incluso a ser muy superior como en la muestra STO-6. Esto es debido a que cuando excitamos con la lámpara de xenón, excitamos directamente los átomos de  $\text{Er}^{3+}$  (excitamos en  $380$  ó  $450\text{ nm}$  según el caso), mientras que cuando excitamos con el láser la emisión se produce mediante fenómenos de upconversion, tal y como se explica en la sección 2.3.

En referencia a los tiempos de vida, Figuras 17, 18 y Tabla 8, existe una diferencia muy significativa en los valores calculados, lo que quiere decir que la situación de los átomos de Er e Yb en el  $\text{SrTiO}_3$  es muy inhomogénea y que puede haber casos de átomos aislados o de varios átomos juntos que interactúan fuertemente y que alteren estos valores debido a que se transferirían energía entre ellos.

Con respecto al apartado de dependencia con la potencia, Figura 19 y Tabla 9, la pendiente de la recta en todas las muestras, tanto para la emisión roja como para la verde, es decir, tanto para los procesos GSA/ESA como para GSA/ETU, indica que son necesarios al menos 2 fotones para que se produzcan los fenómenos luminiscentes. En todos los casos la emisión verde se sitúa por encima de la roja, a excepción de la muestra STO-4 en la que las rectas se cruzan, indicando un punto en el que las emisiones verde y roja son igual de intensas. Por su parte, la curva que relaciona los cocientes entre las áreas de las emisiones verde y roja frente a la potencia, Figura 20, refleja para todas las muestras estudiadas que la intensidad de la emisión verde aumenta según la potencia con respecto a la roja.

Sobre la dependencia con la temperatura, Figuras 21, 22 y 23, resulta evidente que a partir de la sensibilidad, Figura 23, se desprende que no es adecuado utilizar la muestra STO-8 como sonda térmica a temperaturas inferiores a  $373\text{ K}$  ni superiores a  $773\text{ K}$ , ya que su valor decrece bruscamente a temperaturas menores y mayores. Lo ideal sería emplearlo en el entorno  $473\text{-}573\text{ K}$ .

## 5. Conclusiones

Como conclusiones a este trabajo se puede exponer que:

- Se han fabricado 9 muestras de  $\text{SrTiO}_3$  con distintas impurificaciones, todas ellas con la estructura deseada a excepción de la muestra STO-6 que contiene una parte importante de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , con tamaños comprendidos entre 50 y 100 *nm*.
- Se han podido asignar las transiciones electrónicas observadas entre niveles f-f del Er y del Yb en los espectros de absorción, emisión y excitación de acuerdo con el diagrama de Dieke, lo que verifica que los niveles electrónicos de las tierras raras se ven poco afectados por el efecto del campo cristalino.
- Dependiendo de la longitud de onda de excitación (o emisión) se fomentan más unas emisiones (o excitaciones) que otras, cambiando el color de la fluorescencia del verde al rojo.
- Existe una gran inhomogeneidad en la situación de los iones lantánidos en la red cristalina, lo que afecta sustancialmente a los tiempos de vida de las transiciones.
- Se necesitan al menos 2 fotones para producir luminiscencia.
- Es posible utilizar la muestra STO-8 como sondas térmicas fiables en el rango 301-1073 K, siendo idóneo trabajar entre 473 y 573 K que es donde se encuentra el máximo de sensibilidad.

## Bibliografía

- [1] F. Auzel, *Materials and Devices Using Double-Pumped Phosphon with Energy Transfer*, Proceedings Of The IEEE, June 1973, 61, 758.
- [2] F. Auzel, *Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids*, Chem. Rev. 2004, 104, 139-173.
- [3] C. Ronda, *Luminescence: From Theory to Applications*, 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [4] P. A. Franken et al., *Generation Of Optical Harmonics*, Physical Review Letters 7, 118 (1961).
- [5] W. Kaiser and C. G. B. Garrett, *Two-Photon Excitation In CaF<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>*, Physical Review Letters 7, 229 (1961).
- [6] N. Kunkel et al., *Dephasing mechanisms of optical transitions in rare-earth-doped transparent ceramics*, Physical Review B 94, 184301 (2016).
- [7] M. Bettinelli, L. Carlos, and X. Liu, *Lanthanide-doped upconversion nanoparticles*, Physics Today 68(9), 38 (2015).
- [8] F. Vetrone et al., *The Active-Core/Active-Shell Approach: A Strategy to Enhance the Upconversion Luminescence in Lanthanide-Doped Nanoparticles*, Adv. Funct. Mater. 2009, 19, 29242929.
- [9] B. Li et al., *Core-shell SrTiO<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> @mSiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Controlled and Monitored Doxorubicin Delivery*, RSC Adv., 2016,6, 26280-26287.
- [10] Y.-J. Liang et al., *New function of the Yb<sup>3+</sup> ion as an efficient emitter of persistent luminescence in the short-wave infrared*, Light: Science & Applications (2016) 5, e16124.
- [11] J. H. Grossman and S. E. McNeil, *Nanotechnology in Cancer Medicine*, Physics Today 65, 8, 38 (2012).
- [12] F. D. Stefani, J. P. Hoogenboom, and E. Barkai, *Beyond quantum jumps: Blinking nanoscale light emitters*, Physics Today 62, 2, 34 (2009).
- [13] C. D. S. Brites et al., *Thermometry at the nanoscale*, Nanoscale, 2012,4, 4799-4829
- [14] C. D. S. Brites et al., *OrganicInorganic Eu<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> codoped hybrid films for temperature mapping in integrated circuits*, Frontiers in Chemistry. 2013;1:9.
- [15] G. Crabtree and N. Lewis, *Solar energy conversion*, Physics Today 60, 3, 37 (2007).
- [16] J. M. Meruga et al., *Red-green-blue printing using luminescence-upconversion inks*, J. Mater. Chem. C, 2014,2, 2221-2227.

- [17] Y. Zhang et al., *Multicolor Barcoding in a Single Upconversion Crystal*, J. Am. Chem. Soc., 2014, 136 (13), pp 48934896.
- [18] D. J. Kok, *Influence of the Growth Conditions on the Optical Properties of SrTiO<sub>3</sub>*, Universidad Humboldt de Berlín, 2017.
- [19] A. De Bettencourt-Dias, *Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials*, Wiley, 2014.
- [20] M. Quintanilla Morales, *Caracterización espectroscópica y aplicaciones de la conversión infrarrojo-visible en LiNbO<sub>3</sub> y YF<sub>3</sub> activados con iones Tm<sup>3+</sup> y Er<sup>3+</sup>*, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2010.
- [21] S. García Revilla, *Estudio espectroscópico de materiales fotoluminiscentes con metales de transición y tierras raras*, Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria, 2006.
- [22] R. Martín Rodríguez, *Synthesis, Structural Characterization and Spectroscopic Study of Nanocrystalline and Microcrystalline Materials*, Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria, 2010.
- [23] Freeman, AJ & Watson, RE 1962, *Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions*, Physical Review, vol 127, no. 6, pp. 2058-2075.
- [24] G. K. Woodgate, *Elementary Atomic Structure*, Oxford University Press, 1980.
- [25] G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience: New York, 1968.
- [26] B. R. Judd, *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*, Phys. Rev. 127, 750-761, 1962.
- [27] G. S. Ofelt, *Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions*, The Journal of Chemical Physics 37, 511 (1962).
- [28] S. F. León-Luis et al., *Optical nanothermometer based on the calibration of the Stokes and upconverted green emissions of Er<sup>3+</sup> ions in Y<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> nanogarnets*, RSC Adv., 2014, 4, 57691.
- [29] M. Pollnau et al., *Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems*, Physical Review B, Vol. 61, 2000, 3337-3346.
- [30] J. F. Suyver et al., *Anomalous power dependence of sensitized upconversion luminescence*, Physical Review B, Vol. 71, 2005, 125123.
- [31] G. R. Fowles, *Introduction to Modern Optics*, Dover Publications, 1989.
- [32] R. Pazik et al., *Functional up-converting SrTiO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> nanoparticles: structural features, particle size, colour tuning and in vitro RBC cytotoxicity*, Dalton Trans., 2015,44, 10267-10280.