



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO Posgrado
EN CIENCIA E INGENIERÍA EN MATERIALES INSTITUTO DE
INVESTIGACIONES EN MATERIALES

Estudio de películas de ZrO_2 que presentan el
fenómeno de conversión de radiación infrarroja a luz
visible, sintetizadas por rocío pirolítico ultrasónico

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA EN MATERIALES

PRESENTA:

PEDRO ENRIQUE ORTIZ ORTEGA

DIRECTOR DE TESIS:

DR. MANUEL GARCÍA HIPÓLITO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITE TUTOR:

DR. FEDERICO GONZÁLEZ GARCÍA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA

DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

Ciudad de México, México 30 de noviembre de 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

Dedicado a mi familia en especial a mis padres Dora Maria Ortega Pinea y a Silvestre Ortiz Hernández quienes me han apoyado siempre. A mi hermana Lucia y a mi sobrino José que siempre son la motivación principal para nunca rendirme.

Quiero agradecer a mi asesor que siempre estuvo ayudandome en mi formación académica, quien tuvo el tiempo para siempre resolver mis dudas por muy simples que estas fueron. Muchas gracias Dr. Manuel García. También a mi comite tutor, al Dr. Federico González y el Dr. Pfeiffer. En particular al Dr. Federico que siempre tuvo el tiempo para enseñarme a usar los equipos que tenía a su disposición y ayudarme a entender ciertos conceptos en mi tesis. Luego, a mi jurado por tomarse el tiempo para leer la tesis y presentar un trabajo de calidad.

También este trabajo va dedicado a todos mis grandes amigos con quienes crecí en la licenciatura y que aún nos seguimos apoyando: Oswaldo, Tavo, Norbs, Omar, Benja, Lupe, Amilcar, Choz, Balboa y el Tocaying. Gracias por las grandes aventuras y momentos que pasamos, eso ha hecho que creciera y que ahora complete un ciclo más, gracias por ser mi familia adoptiva.

También a quienes considero una familia doptada por que siempre me han apoyado, aún cuando pase tiempo sin verlos, a esos inolvidables e inseparables amigos Jesús y Efra que siempre han estado a mi lado.

Y a todos mis amigos que conocí en los propes y en el posgrado: Alex, Amauri, Asa, Karina, Miguelon, Francisco Verdín, . Y también a las buenas personas que he conocido en el instituto de materiales con quienes compartimos buenos momentos de risas: Jeny, Liliana. Y a todos los que me han apoyado, muchas gracias.

Índice general

| | |
|---|-------------|
| Resumen | v |
| Antecedentes y Justificación | vi |
| Objetivos | vii |
| Objetivos Particulares | vii |
| Introducción | viii |
| 1. La técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico | 1 |
| 1.1. Introducción | 1 |
| 1.2. Atomización | 2 |
| 1.2.1. Parámetros de Atomización | 2 |
| 1.3. Transporte | 2 |
| 1.4. Proceso de reacción pirolítica y depósito de películas | 3 |
| 1.4.1. Detalles experimentales y Principales parámetros de depósito en la técnica de RPU | 4 |
| 1.4.2. Nivel de la solución en la cámara de generación de aerosol | 5 |
| 1.4.3. Temperatura de depósito | 6 |
| 1.4.4. Fuente térmica | 6 |
| 2. Fotoluminiscencia en sólidos en tierras raras | 7 |
| 2.1. Fundamentos de la Fotoluminiscencia | 9 |
| 2.1.1. Medición de la fotoluminiscencia | 9 |
| 2.2. Energía de las bandas de emisión/absorción: Niveles energéticos de centros ópticamente activos | 10 |
| 2.2.1. Interacción Estática | 11 |
| 2.2.2. Teoría de Campo Cristalino | 12 |
| 2.3. Intensidad de las Bandas Energéticas | 14 |
| 2.3.1. Reglas de Selección y Transiciones Permitidas | 15 |
| 2.3.2. Probabilidad de una Emisión Espontanea | 16 |
| 2.3.3. Efecto del Cristal en las Probabilidades de Transición | 16 |
| 2.3.4. Fuerza de Oscilador | 17 |
| 2.4. Interacción Dinámica | 18 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 2.4.1. | Diagrama de Coordenadas Configuracionales | 18 |
| 2.4.2. | Forma de la Banda Energética | 21 |
| 2.4.3. | Diagrama de Dieke | 23 |
| 2.5. | Transiciones No Radiativas | 24 |
| 2.5.1. | Emisión Multifonónica | 24 |
| 2.5.2. | Transferencia Energética | 25 |
| 2.5.3. | Interacción de Intercambio | 27 |
| 2.6. | Corrimientos Stokes y Anti-Stokes | 29 |
| 2.7. | Up Conversion | 30 |
| 2.7.1. | Descripción del fenómeno | 30 |
| 2.7.2. | Up conversion en lantánidos | 30 |
| 3. | Condiciones Experimentales | 35 |
| 3.1. | Síntesis de las Películas de ZrO_2 , $ZrO_2:Er^{3+}$ y $ZrO_2:Er^{3+}:Yb^{3+}$. | 36 |
| 3.2. | Caracterización de las Películas | 36 |
| 4. | Resultados y Discusión | 38 |
| 4.1. | Resultados de las películas de ZrO_2 | 38 |
| 4.2. | Resultados de las Películas de $ZrO_2:Er^{3+}$ | 43 |
| 4.3. | Resultados para las Películas de $ZrO_2:Er^{3+}:Yb^{3+}$ | 48 |
| 5. | Conclusiones | 56 |
| A. | Niveles Energéticos de Iones Libres y de Centros Ópticos en Cristales | 59 |
| A.1. | La interacción electrón-electrón | 61 |
| A.2. | La interacción espín - órbita | 62 |
| B. | Técnicas de Caracterización | 63 |
| B.1. | Difracción de Rayos X | 63 |
| B.1.1. | Producción de rayos X | 63 |
| B.1.2. | Radiación de Frenado | 64 |
| B.1.3. | Rayos X Característicos | 64 |
| B.1.4. | Condición de Bragg | 65 |
| B.2. | Microscopio Electrónico de Barrido | 66 |
| B.2.1. | Resolución | 66 |
| B.2.2. | Principio básico del SEM | 67 |
| B.2.3. | Electrones Secundarios | 67 |
| B.2.4. | Electrones Retro-Dispersados (ERD) | 68 |
| B.2.5. | Descripción del Equipo | 68 |
| B.2.6. | Espectroscopia por Dispersión de Energía | 69 |
| B.2.7. | Instrumentación | 70 |
| B.3. | Catodoluminiscencia | 70 |
| B.3.1. | Interacción de los Rayos Catódicos con los Sólidos | 71 |

Resumen

En este trabajo de tesis se reportan la síntesis mediante la técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico y la caracterización de películas de óxido de circonio (ZrO_2), sin impurificar e impurificadas con iones de Er^{3+} e Yb^{3+} las cuales muestran el fenómeno de “up-conversión”, es decir, la emisión de luz visible cuando la excitación es con radiación infrarroja (980 nm).

Las películas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio “Corning” y cuarzo en un intervalo de temperaturas entre 400 y 600 °C en pasos de 50°C, utilizando como elementos precursores Oxidocloruro de Circonio octa-hidratado ($ZrCl_4O \cdot 8H_2O$) y Cloruros de Erblio e Iterbio hexa-hidratados disueltos en agua des-ionizada, variando la concentración de los iones activadores de la luminiscencia en relación al contenido de Circonio.

Una vez sintetizadas, las películas se caracterizaron en su estructura cristalina mediante Difracción de Rayos X (XRD), morfología superficial mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), en su composición química por medio de Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS) y en sus propiedades luminiscentes mediante espectroscopias Fotoluminiscente (PL) y Catodoluminiscente (CL).

Las películas depositadas presentaron superficies rugosas y buena adherencia al sustrato, con una morfología que depende de las temperaturas de depósito. Las películas depositadas a temperaturas bajas son prácticamente amorfas; con el aumento de la temperatura de depósito, las películas adquieren una estructura cristalina correspondiente a la fase tetragonal del óxido de Circonio. Los resultados de foto y catodoluminiscencia mostraron que las películas depositadas a 550°C, presentan la mayor intensidad luminiscente. Estas películas exhiben espectros con bandas en las regiones verde y roja (típicas de los iones de Er^{3+}) del espectro electromagnético visible. Además, se observa una inhibición de la luminiscencia cuando los porcentajes de los dopantes o activadores de la luminiscencia se incorporan más allá de determinados valores (“concentración de extinción (quenching concentration)”).

Antecedentes y Justificación

Actualmente, las aplicaciones más frecuentes de los materiales luminiscentes en forma de películas son en: dispositivos electroluminiscentes, tableros luminosos de señalización, pantallas planas, pantallas intensificadoras de rayos X, detectores de radiación ultravioleta, dosímetros de radiaciones, lámparas de iluminación, centelladores, detectores químicos, láseres, etc.[1, 2]. Estas aplicaciones requieren nuevos y mejorados materiales con emisiones intensas y eficientes en los tres colores básicos (azul, verde y rojo), que además resistan altas temperaturas, altas dosis de radiación y que tengan una larga vida de funcionamiento efectivo. Recientemente se ha intensificado el estudio de materiales luminiscentes empleando como matriz anfitriona al ZrO_2 [3, 3, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. Se ha reportado el estudio de las propiedades ópticas del ZrO_2 sin impurificar e impurificado con tierras raras y metales de transición que han sido preparados por diversas técnicas. La gran mayoría de estos estudios ha sido sobre muestras en forma de polvos[9, 10, 11]. Hasta donde sabemos, en la literatura no se encuentran reportes de películas de ZrO_2 impurificadas con Er^{3+} y Yb^{3+} depositadas por la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico y que muestren el fenómeno de “up-conversion”, así los resultados presentados en este trabajo aportan resultados originales. Por lo tanto, toda investigación que se realice con relación a la obtención y conocimiento de este tipo de materiales, está plenamente justificada.

Objetivos

Lograr depositar películas de ZrO₂ activadas ópticamente con iones de tierras raras tales como Er³⁺ e Yb³⁺, mediante la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico, partiendo de Cloruros como materiales precursores. Estas películas deberán emitir luz visible (emisiones verde y roja) al excitarlas con radiación en el infrarrojo cercano, NIR, (980 nm) y también al excitarlas con un haz de electrones acelerados (catodoluminiscencia).

Objetivos Particulares

1. Obtener dominio y conocimientos sobre el manejo de la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico para el depósito de las películas de ZrO₂, ZrO₂: Er³⁺ y ZrO₂: Er³⁺: Yb³⁺.
2. Determinar los parámetros de depósito de las películas, relacionados con la máxima intensidad de emisión óptica de los activadores de la luminiscencia; las temperaturas de depósito; tiempos de depósito, etc.
3. Realizar la caracterización morfológica y estructural de las películas obtenidas mediante las técnicas de SEM y XRD.
4. Obtener información sobre la composición química de las películas mediante EDS.
5. Realizar la caracterización luminiscente de las películas de óxido de Circonio activadas con Erblio e Iterbio mediante las espectroscopias fotoluminiscente y cátodoluminiscente.

Introducción

La investigación científica sistemática sobre materiales luminiscentes se inició aproximadamente hace 100 años y se ha incrementado continuamente debido al avance tecnológico en el área de las comunicaciones y la iluminación artificial. Actualmente las innovaciones tecnológicas de diversos productos que usan materiales luminiscentes y que se utilizan cotidianamente han sido impresionantes; entre otros se tiene la evolución de la televisión en blanco y negro (1936) hasta la actual televisión a color; la primera lámpara fabricada por Thomas Alba Edison a la moderna y eficiente lámpara fluorescente; etc. Estas aplicaciones utilizan como componente básico para su perfecto funcionamiento a los materiales luminiscentes. Los materiales luminiscentes son aquellos capaces de transformar ciertos tipos de energía en radiación electromagnética generalmente visible y en el ultravioleta o el infrarrojo cercano[12, 13]. Un material luminiscente está formado fundamentalmente por una matriz (red huésped anfitriona) y pequeñas cantidades de iones activadores de la luminiscencia. Generalmente se utilizan óxidos metálicos como matrices, aunque también se han utilizado sulfuros, seleniuros y otros, y como activadores de la luminiscencia se han usado iones de tierras raras (Tb, Eu, Dy, Pr, Er, etc.) y elementos de transición (Mn, Cr, Co, Ni, etc.).

Para este trabajo se seleccionó al ZrO_2 como matriz para los iones trivalentes de tierras raras: Erblio (Er^{3+}) e Iterbio (Yb^{3+}) debido a sus notables propiedades físicas y químicas: principalmente por su gran ancho de banda prohibida (5.8 eV) que indica que este material es transparente en un amplio intervalo espectral comprendido desde el ultravioleta cercano hasta el infrarrojo cercano, lo que permite que la luz emitida por el activador no será absorbida por el óxido [14]. Además de esta propiedad física, este compuesto posee una alta densidad cristalográfica ($\sim 5.7 \text{ g/cm}^3$) y alta estabilidad térmica (punto de fusión = 2715°C) que lo hace un candidato ideal para ser empleado como red anfitriona para materiales luminiscentes[15, 16]. Hasta ahora una de las aplicaciones más importantes del ZrO_2 es en la industria microelectrónica gracias a su alto índice de refracción (~ 2.13 en la región visible), este material es empleado como guías de onda, compuerta en dispositivos electrónicos del tipo metal-óxido-semiconductor (MOS); además el ZrO_2 también ha sido empleado como recubrimientos ópticos tales como espejos de alto índice de reflexión, capas antirreflejantes y filtros ópticos[14, 17, 18, 19, 20, 21].

Para el depósito de ZrO_2 en forma de películas se han empleado una gran variedad de técnicas, entre las que se destacan: Depósitos de Capas Atómicas, ALE (Atomic Layer Deposition), Evaporación mediante un haz electrónico, Evaporación de un haz de electrones asistida por un haz de iones, Depósitos químicos en fase de vapor, CVD (Chemical Vapor Deposition), Sol-Gel, etc. [22, 23, 24, 25]. Sin embargo, mediante el empleo de la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU) el ZrO_2 ha sido relativamente poco estudiado. La técnica de RPU ha mostrado ser un proceso eficiente, de bajo costo y versátil para la síntesis de películas delgadas. Muchos materiales han sido sintetizados por medio de esta técnica [26, 27, 28, 29]. Entre algunas ventajas que ofrece esta técnica se puede notar que es relativamente simple en su uso y probablemente la más económica en el depósito de películas sobre áreas grandes debido a que no requiere unidades de vacío para su funcionamiento, las cuales indudablemente encarecen por mucho los procesos de depósito.

Es bien conocido que los iones de las tierras raras son hasta ahora los activadores más importantes de la luminiscencia y esto ha dado un gran impulso al estudio de una variedad de materiales en forma de películas luminiscentes empleando como matriz: óxidos, sulfuros y seleniuros activados con estos iones. La razón más importante del uso de iones de tierras raras como centros activadores de la luminiscencia, es que son iones ópticamente activos y proporcionan estrechas bandas de emisión y de absorción, las cuales son debidas a transiciones electrónicas intraconfiguracionales del tipo $4f^n \rightarrow 4f^n$. Como resultado de lo anterior, estos iones proporcionan emisiones luminiscentes con alta pureza del color emitido [30]. Es por ello que las tierras raras son usualmente utilizadas cuando se desea una luminiscencia muy particular [31]. Recientemente la luminiscencia de los iones de Erblio, ha atraído la atención de los investigadores para la producción de emisores de luz verde y roja que pueden ser empleados en la fabricación de despliegues visuales y en dispositivos termoluminiscentes [4, 5, 32, 33, 34, 34]. Además de que presenta la cualidad del “up-conversion” la cual consiste en convertir las radiaciones de baja energía (NIR) en otras de mayor energía (luz visible), la cual tiene aplicaciones en los procesos de refrigeración y en el aprovechamiento de la radiación infrarroja proveniente del sol. La presencia de un co-activador como el Yb^{3+} en las películas de $ZrO_2: Er^{3+}$ mejora notablemente la propiedad antes mencionada ya que este ion tiene una fuerte absorción en el NIR (980 nm). Esta energía es, mediante una transferencia de energía, cedida a los iones de Er^{3+} para mejorar notablemente sus emisiones luminiscentes. En la literatura se han publicado algunos trabajos sobre polvos de $ZrO_2: Er^{3+}: Yb^{3+}$ [9, 33, 35, 36, 11, 37, 38, 39], sin embargo no se han encontrado trabajos publicados en forma de películas es por ello que en la presente investigación se hace un estudio sobre materiales en forma de películas, las cuales tienen ventajas para determinadas aplicaciones.

En este trabajo, se reporta el estudio de las propiedades fotoluminiscentes (PL) y catodoluminiscentes de películas de ZrO_2 impurificadas con erbio

trivalente (Er^{3+}) y el efecto que tiene la co-activación con iones de Yb^{3+} , principalmente sobre la propiedad de “up-conversion”; asimismo se estudian las características de la estructura cristalina, la morfología superficial y la composición química de las películas, en función de las temperaturas de depósito y las concentraciones de los iones activadores de la luminiscencia.

Entre las principales contribuciones que aporta este trabajo están: La síntesis exitosa de películas de óxido de Circonio impurificado con Erblio e Iterbio trivalentes ($\text{ZrO}_2: \text{Er}^{3+}: \text{Yb}^{3+}$), depositadas mediante la técnica de Rocío Pírolítico Ultrasónico.

La obtención de películas luminiscentes con alta intensidad en las regiones verde y roja del espectro electromagnético. Las películas obtenidas en este trabajo son prometedoras en el área de la fabricación de pantallas fotomultiplicadoras, guías de onda, pantallas planas, lámparas de iluminación, conversión de radiación NIR a radiación visible, etc.

Capítulo 1

La técnica de Rocío Pirólítico Ultrasónico

1.1. Introducción

La técnica de Rocío Pirólítico Ultrasónico (RPU) está basada en el transporte y en la pirólisis de un aerosol generado por un atomizador ultrasónico. Generalmente el proceso de generación del aerosol ocurre en el intervalo de frecuencias de 10 kHz a 10 MHz[40, 2, 41], en este régimen el haz ultrasónico impacta directamente en la interfaz líquido-gas. Cuando la onda ultrasónica choca en dicha interfaz se produce una fuente (geiser) de líquido y en la cúspide de dicha fuente se observa la emisión del aerosol; la altura de la fuente y la cantidad de aerosol generado son proporcionales a la intensidad de la onda. La técnica de RPU consta de tres etapas: la primera se denomina atomización, es decir, la formación de un aerosol a partir de la solución precursora; la segunda, es el transporte de dicho aerosol hasta un substrato sobre el cual crecerá una película; y la tercera, es el proceso de pirólisis del aerosol sobre el substrato caliente que, mediante una reacción química, da origen a la formación de una película sólida sobre dicho substrato.

Una de las ventajas importantes de la técnica de RPU es que no se utiliza equipos para producir vacío (generalmente caros) lo cual la hace accesible en el aspecto económico, además de que es una técnica relativamente sencilla en su manejo.

1.2. Atomización

Para llevar a cabo el proceso de atomización se coloca la solución precursora en la cámara de atomización, entonces el agente piezoeléctrico situado en la base de dicha cámara genera vibraciones en el intervalo de frecuencias del ultrasonido (MHz), con lo cual se produce una fuente líquida (geiser) cuya base se sitúa en la interfaz líquido-gas y en su parte más alta se generan las gotas del rocío que constituyen al aerosol. La altura del geiser es dependiente de las variaciones del voltaje del generador a una frecuencia fija. La atomización de la solución ocurre cuando la amplitud de las ondas de sonido se encuentra sobre un valor umbral, el cual depende de la naturaleza de la solución líquida. Por arriba del valor umbral se produce un aerosol regular y continuo, y por debajo de éste el aerosol es irregular y discontinuo el cual no es adecuado para un depósito uniforme de las películas[42]. Los transductores que se utilizan para generar las ondas sónicas son típicamente pastillas circulares de cerámica (típicamente de BaTiO₃) con un diámetro ~ 40 mm y espesor de unos pocos milímetros, pero estos valores varían según el fabricante. La configuración que adoptan este tipo de transductores piezoeléctricos son del modo transversal, es decir, la vibración es ortogonal a la dirección de propagación de la onda de sonido. En esta forma de vibración se puede alcanzar una frecuencia constante de ~ 1500 Hz/m, para un espesor típico de 2 mm, donde se obtiene una frecuencia de resonancia de 750 - 800 kHz[40]. La frecuencia de resonancia depende del espesor del transductor por lo que se modifica dependiendo de las dimensiones del generador piezoeléctrico.

1.2.1. Parámetros de Atomización

Existen dos parámetros de atomización que controlan la formación del aerosol. En primer lugar se encuentra la potencia ultrasónica, cuando el generador alcanza el umbral necesario la cantidad de aerosol se produce en forma continua y uniforme y su valor depende de la potencia aplicada; en segundo lugar se tiene a la frecuencia de excitación, ésta debe ser cercana a la frecuencia natural de resonancia del piezoeléctrico en cuyo caso se obtiene la condición óptima para generar el aerosol.

1.3. Transporte

Una vez generado el aerosol, éste se conduce hacia el substrato mediante un gas de transporte o gas de arrastre. Este gas puede ser aire filtrado, nitrógeno, oxígeno o algún otro que no reaccione con la solución precursora ni con el aerosol

generado. El gas de arrastre se inyecta en la cámara de atomización y lleva al aerosol generado a la zona de pirólisis a través de las mangueras de transporte, las cuales son mangueras quirúrgicas, inertes, que no reaccionan con el aerosol generado ni con el gas de arrastre. El valor del flujo del gas de transporte, en el caso de esta técnica varía entre 5-20 litros por minuto. Las mangueras de transporte utilizadas en esta técnica son típicamente de 50 - 100 cm de longitud y de 25 mm de diámetro; estas dimensiones permiten el transporte adecuado del aerosol hacia el sustrato. Así se evita que el aerosol se condense (en las paredes de la manguera) y llegue suficiente cantidad hasta el sustrato para lograr un depósito uniforme. Naturalmente existe una interdependencia entre el valor del flujo de gas y las dimensiones de la manguera de transporte: si la manguera de transporte es muy larga necesitará un valor alto en el flujo del gas de arrastre; contrariamente si la manguera es corta será necesario un valor de flujo de gas menor para así evitar turbulencias en el aerosol que propician la no uniformidad de los materiales depositados.

1.4. Proceso de reacción pirolítica y depósito de películas

Una vez que se ha obtenido un aerosol uniforme generado en las etapas de atomización y de transporte, éste se calienta gracias al gradiente de temperatura generado por la energía radiada por el sustrato de tal manera que se evapora el disolvente de las gotas (antes de llegar al sustrato) y sólo quede el soluto. Una vez el soluto llegue al sustrato este reaccionará químicamente para generar la película[41]. Una de las variables más importantes que determinan las características o propiedades finales del material obtenido es la temperatura de depósito. En la técnica de RPU se conocen al menos cuatro procesos de depósito de materiales sobre un sustrato cuando se realizan cambios en la temperatura de síntesis:

1. Cuando las temperaturas son relativamente bajas (200-300 °C), las gotitas del aerosol llegan al sustrato en estado líquido, entonces se procesa el material incidente, se evapora el solvente y sobre el sustrato queda una película. En general, los depósitos obtenidos en este caso son de calidad pobre ya que el material depositado no está completamente procesado debido a que la energía térmica proporcionada por el sustrato es insuficiente para una completa disociación de las especies en el aerosol (solvente más soluto) y también insuficiente para la formación de materiales estequiométricos y libres de impurezas (H_2O , Cl, etc.); aquí muy a menudo se obtienen materiales no bien cristalizados (amorfos).
2. En el caso de mayores temperaturas (300-400 °C), el solvente del aerosol (o buena parte de él) se evapora antes de llegar al sustrato y se forma un

precipitado sólido (el soluto, mayoritariamente) sobre el sustrato, constituyendo también una película de calidad pobre debido a la insuficiencia de energía térmica para el completo procesamiento del material final. El material obtenido en este caso está parcialmente cristalizado.

3. Si se aumenta aún más la temperatura de síntesis (400-550 °C), el calor irradiado por el sustrato es suficiente para que sucedan: la evaporación del solvente (en el aerosol) y con esto la obtención de un precipitado (soluto), y la sublimación de dicho soluto con lo que se produce un gas o vapor el cual entra en contacto con el sustrato dando origen a la formación de una película. El material obtenido en este caso es el de mayor calidad; es un material completamente procesado, cristalino y con las mejores propiedades (mecánicas, eléctricas, ópticas, etc.), se dice que este crecimiento es del tipo CVD (Chemical Vapor Deposition).
4. Para temperaturas aún altas (mayores que en el proceso 3), sucede lo que en el punto 3, pero el calor irradiado por el sustrato (ahora mayor) impide que el gas o vapor formado lleguen al sustrato y se forme una película. El material incidente se procesa completamente antes de hacer contacto con el sustrato y se forma un polvo muy fino que cae sobre la superficie del sustrato. Obviamente este material no forma una película ya que su adherencia al sustrato es muy pobre. En este caso los materiales son cristalinos y esta es una forma de producir materiales en forma de polvo.

Obviamente, de los procesos arriba mencionados el que se prefiere es el descrito en el punto 3. Aquí cabe comentar que todo lo arriba descrito tiene validez si se cumple la condición de que todas las gotitas que forman al aerosol sean del mismo tamaño; como esto en la práctica es casi imposible, en todos los procesos antes descritos se obtiene una película pero definitivamente en el proceso 3 es donde las películas muestran la mayor calidad (mejor adherencia al sustrato y mejores propiedades). Véase figura 1.1.

1.4.1. Detalles experimentales y Principales parámetros de depósito en la técnica de RPU

Características de algunos de los elementos necesarios en la técnica de RPU, tales como la fuente líquida, los sustratos y el gas de arrastre. Véase ilustración 2. La fuente líquida: la elección de la fuente líquida requiere que la compatibilidad entre el solvente y el soluto sea buena, es decir que haya una completa disolución y que se mantenga estable cuando se exponga las condiciones de temperatura del proceso y el contacto con el gas de arrastre. Además, asegurar que la evaporación del solvente sea relativamente lenta y la temperatura de sublimación del soluto sea comparable al de la temperatura a la que se efectúa la

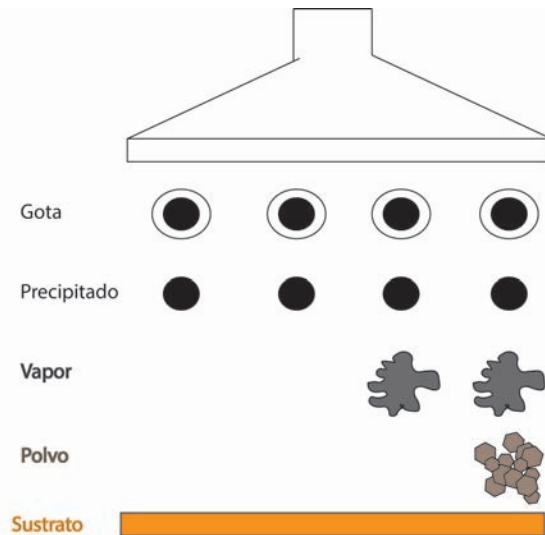


Figura 1.1: Esquema de las diferentes reacciones de depósito.

pirólisis para que la formación del material se lleve a cabo en la condición de CVD, lo que produce los materiales de mayor calidad.

El sustrato, la elección del sustrato está ligado a sus propiedades térmicas, ya que éste debe de mantener sus propiedades químicas y mecánicas sin sufrir cambios al ser expuesto a la temperatura de depósito. Además, las microdeformaciones del sustrato funcionan como sitios de nucleación a partir de los cuales crecerán los cristales de las películas. Típicamente los centros de nucleación del sustrato son del orden de cientos a miles de Angströms. Si el depósito que se piensa crecer es cristalino y se escoge un sustrato mono-cristalino con adecuados parámetros de red se promueve el depósito epitaxial.

Gas de arrastre, el único criterio a considerar para la elección del gas de arrastre es que éste no reaccione con la disolución ni con el aerosol a partir del cual que se quiere depositar.

1.4.2. Nivel de la solución en la cámara de generación de aerosol

La altura de la solución en la cámara de generación del aerosol debe mantenerse constante; de esta altura depende principalmente la cantidad de aerosol que se produce. Evidentemente existe un valor óptimo para altura de la solución precursora, h_0 . Existen dos regímenes de producción de aerosol dependiendo de

la altura; primero, si la altura del líquido es mayor que h_0 la eficiencia de atomización disminuye debido a que el líquido en exceso empieza a absorber las ondas sónicas; segundo, si la altura es menor a h_0 la producción de aerosol también disminuye ya que el efecto de cavitación (donde se logra la mayor transferencia de energía para la generación de aerosol) alcanza su máximo efecto para el nivel h_0 . En el presente caso el nivel $h_0 = 1.5$ cm (sobre la base donde se halla el transductor piezoeléctrico) fue el utilizado; este nivel se alcanza cuando se agregan 60 ml de solución a la cámara de generación.

1.4.3. Temperatura de depósito

Definitivamente el parámetro de depósito de mayor importancia en la técnica de RPU es la temperatura del sustrato, ya que de ésta dependen las propiedades finales del material depositado. El control de la temperatura de depósito está relacionado con los siguientes puntos: 1. El sistema de calentamiento del equipo (fuente térmica); éste determina principalmente la temperatura en la superficie del sustrato donde crecerá el material en cuestión. Aquí es necesario que el calentamiento sea uniforme en toda la superficie de crecimiento para obtener homogeneidad de las propiedades del material en cualquier punto. 2. La temperatura de depósito también varía con el gas de arrastre y el aerosol, éstos tienden a enfriar la superficie del sustrato. Aquí se busca optimizar los flujos de aerosol y gas de arrastre de modo que la temperatura de la superficie no varíe considerablemente. 3. Otro factor que influye en las variaciones de la temperatura del sustrato es la naturaleza de éste ya que las pérdidas de energía térmica se acentúan o minimizan dependiendo del espesor del sustrato y de su conductividad térmica.

1.4.4. Fuente térmica

Existen diversos tipos de sistemas para calentar el sustrato. En el trabajo presente se utiliza un sistema de cuatro resistencias que calientan un baño metálico con estaño donde se coloca el sustrato. Esta fuente cuenta con un sistema eléctrico-electrónico que permite la variación de las temperaturas del baño de estaño desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 700°C .

Capítulo 2

Fotoluminiscencia en sólidos en tierras raras

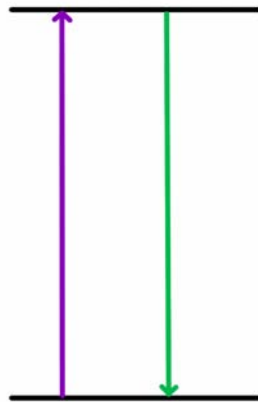


Figura 2.1: *Fotoluminiscencia ideal sin corrimientos energéticos.*

La luminiscencia es el proceso que involucra la absorción de energía por un material y la emisión de luz visible por medio de un decaimiento o transición energética dentro del mismo. En particular, es de interés para este trabajo ha-

blar acerca de la fotoluminiscencia en donde la fuente de excitación es radiación electromagnética (fotones), por lo que se hará una breve descripción de este fenómeno. Véase figura 2.1.

La espectroscopia es el estudio de la interacción entre la luz y la materia. Los diferentes fenómenos que se pueden estudiar con espectroscopia operan en intervalos de frecuencias distintas. Por ejemplo, la frecuencia a la cual oscilan los átomos en los sólidos van de 10^{12} a 10^{13} Hz [13]. Los niveles energéticos obtenidos a partir de excitar electrones de valencia con longitudes de onda desde 200 nm hasta 3000 nm. En la espectroscopia suceden tres procesos de interacción con la materia los cuales se manifiestan mediante la atenuación de la luz proveniente del material bajo estudio. Este proceso de atenuación del haz de luz incidente con intensidad I_0 respecto al haz transmitido con intensidad I_t con $I_0 > I_t$ se debe a cuatro fenómenos:

1. **Absorción.** Si la frecuencia del haz incidente es resonante con un estado de transición, entonces parte de I_0 es emitida dando lugar a una intensidad de emisión $I_e < I_0$ y la parte restante de I_0 que fue absorbida se pierde en procesos no radiativos.
2. **Reflexión.** El haz reflejado con intensidad I_R tiene la misma frecuencia que I_0 sólo que posee una dirección opuesta al haz incidente.
3. **Dispersión.** Parte del haz incidente es propagado en diferentes direcciones debido a la condición elástica o inelástica de los átomos del sólido con I_0 . Cada una de estas ondas dispersadas contribuye a la intensidad de dispersión I_S .
4. **Transmisión.** Parte del haz de luz incidente I_t atraviesa la muestra sin cambiar su longitud de onda pero cambiando su intensidad debido a las colisiones con los átomos de la muestra.

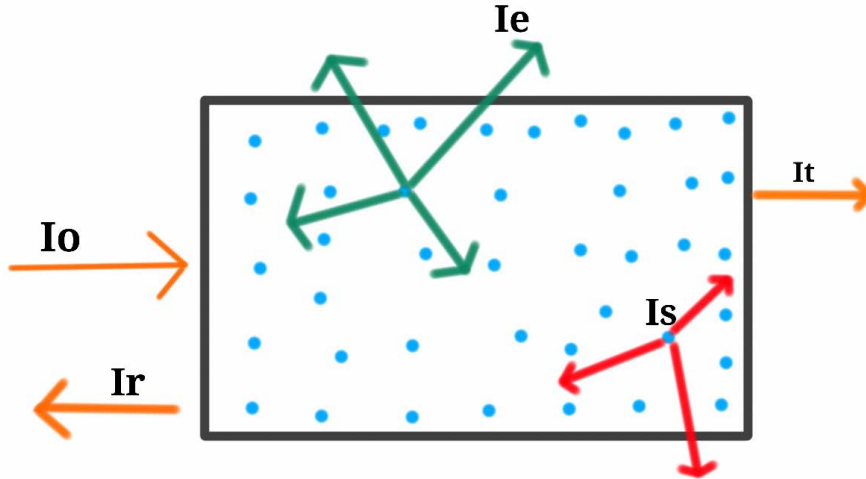


Figura 2.2: Fenómenos de absorción, dispersión y reflexión.

Por lo tanto, la espectroscopia óptica provee una herramienta poderosa para obtener información de la estructura electrónica de un material, en particular de los centros de emisión/absorción (átomos, iones, defectos, etc).

2.1. Fundamentos de la Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia es el fenómeno a partir del cual un electrón en su estado base (energía baja) es promovido a un estado excitado por medio de una fuente de luz con cierta energía $h\nu_0$; cuando dicho electrón decae del estado de alta energía al de baja energía produce, por emisión espontánea, un fotón con una longitud de onda $h\nu$, donde en la mayoría de los fenómenos $\nu \neq \nu_0$ (down conversion).

2.1.1. Medición de la fotoluminiscencia

La medición de la fotoluminiscencia requiere al menos de tres cosas: 1) una fuente luminosa ya sea una lámpara, láser, etc.; 2) monocromadores para el haz de luz que excita a la muestra y la luz que ésta emite; 3) un dispositivo capaz de detectar y medir el haz de luz producido por un material que previamente ha sido

excitado. Para analizar la información obtenida de este tipo de experimentos es indispensable considerar tres tipos de espectros: el de emisión, el de absorción y el de excitación.

El espectro de excitación se obtiene al dejar fijo la longitud de onda del haz de luz proveniente de la fuente de excitación, se fija un intervalo de longitudes de onda en la región a estudiar y se analiza la señal proveniente de la muestra excitada. Por otro parte, cuando se fija la longitud de onda del monocromador del sistema excitado y se escanea la longitud de onda de la fuente de emisión se dice que se obtiene un espectro de emisión. Es decir, dependiendo de que se fije, si la fuente de emisión o la de excitación, se obtendrá el espectro correspondiente. En lo que respecta al espectro de absorción se obtiene de la misma manera que el de excitación con la diferencia principal que en el espectro de excitación sólo las longitudes de onda que inducen una emisión de luz son presentadas y en el de absorción no es así. La diferencia principal entre los espectros de emisión y excitación reside en el hecho que en el espectro de emisión, al dejar fijo el monocromador, sólo se tienen las bandas energéticas del estado base y los excitados, mientras en el espectro de excitación se puede obtener bandas adicionales que corresponden a las emisiones espontáneas entre estados excitados, por ejemplo de un estado excitado 2 a 1 o transiciones no radiativas.

En los espectros de emisión/excitación que se obtiene del experimento hay dos variables que van cambiando para que se dibuje la banda energética. La primera de estas dos es la energía y la segunda es la intensidad de la banda. La energía está relacionada matemáticamente con el modelo (hamiltoniano) que se utilice, en esta parte se encuentra toda la teoría espectroscópica de los sólidos. La intensidad está relacionada con la amplitud de probabilidad que suceda una transición de un estado a otro, por lo que esta parte se relaciona con la teoría cuántica, en particular con las reglas de transición que rigen esta clase de fenómenos. A continuación se desarrollara brevemente los dos aspectos presentados anteriormente con la finalidad de tener las herramientas necesarias para la interpretación de las mediciones espectroscópicas que se realizaron en esta tesis.

2.2. Energía de las bandas de emisión/absorción: Niveles energéticos de centros ópticamente activos

Los centros ópticamente activos son iones dopantes en la matriz cristalina o defectos en la red (centros ópticos). Ambos tipos de centros proveen niveles energéticos dentro de la brecha prohibida del material a frecuencias menores a la absorción del borde de la banda de absorción.

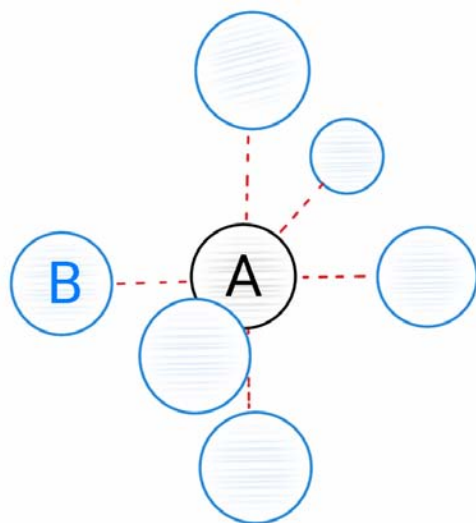


Figura 2.3: Modelo de molécula estática AB_6 , con seis iones B (azul) de la red cristalina anfitriona que rodean a un ión A (negro) dopante, ésta presenta una fase ortorrómbica.

Para estudiar las características de los centros ópticos se utiliza el modelo de un ion libre (ion dopante) y su ambiente local. Se empieza considerando los niveles de energía del ion libre y como sus niveles de energía son afectados por la presencia de los primeros vecinos de la red. Debido a que es más fácil ejemplificar lo que se describe con imágenes, para el desarrollo de la teoría que se presenta a continuación se utilizará un modelo de siete átomos AB_6 , en donde el átomo central corresponde al ion dopante libre. Véase figura 2.3.

2.2.1. Interacción Estática

En este caso el modelo del centro AB_6 considera la posición promedio en el tiempo (caso estático) como la posición fija de los iones. Luego, los niveles energéticos de los electrones de valencia de A son modificados (recorridos y desdoblados) por la influencia de los iones ligantes B a través del campo eléctrico

\vec{E} que sienten los electrones de valencia de **A** (carga neta negativa) por el efecto de los iones **B** (carga positiva). El campo eléctrico estático de los iones **B** que actúan sobre los electrones de valencia de **A** es llamado campo cristalino H_{CF} .

Para resolver el problema se utiliza la ecuación de Schrödinger no dependiente del tiempo y se deben determinar los niveles energéticos E_i , ecuación 2.1,

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (2.1)$$

donde **H** es el hamiltoniano de la interacción total y dependiente del tipo de centro luminiscente se usa la teoría de campo cristalino.

2.2.2. Teoría de Campo Cristalino

Para esta teoría, en el modelo AB_6 , se asume que los electrones de valencia pertenecen al ion **A** y el efecto de la red es considerado a través del campo eléctrico creado por los iones **B** que rodean a **A** (campo cristalino). Entonces, se asume que los electrones de valencia son localizados en el ion **A** y que la carga de los iones **B** no pertenecen a la región ocupada por estos electrones de valencia, por lo que el hamiltoniano total se modifica al introducir la interacción del campo electrostático del ion **A** (sin los electrones de valencia):

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_{CF} + \mathcal{H}_{FI} \\ \mathcal{H}_{CF} &= \sum eV(r_i, \theta_i, \phi_i) \end{aligned} \quad (2.2)$$

donde $V(r_i, \theta_i, \phi_i)$ es el potencial electrostático creado por los seis iones **B** que actúan sobre el i -ésimo electrón de valencia del ion **A** (lo que en otras palabras es el modelo de enlace iónico que se presenta en química). \mathcal{H}_{FI} es el hamiltoniano perteneciente a la contribución del ion libre **A**.

Por otra parte, para obtener el valor de los niveles de \mathcal{H}_{FI} se utiliza teoría de perturbaciones partiendo de suponer al ion libre como un sistema del tipo hidrogenoide con un núcleo rodeado por sus electrones valencia sujetos al potencial del núcleo \mathcal{H}_0 , luego se adiciona la interacción electrón-electrón \mathcal{H}_{ee} entre los electrones de valencia. Finalmente, se toma en cuenta la interacción espín-órbita \mathcal{H}_{SO} , la cual es la proyección del campo magnético intrínseco de los electrones de valencia con respecto al campo magnético debido al movimiento traslacional de éstos[13, 43]. Esta interacción es la encargada del desdoblamiento de las líneas de emisión. Por lo tanto, el hamiltoniano del ion libre está dado como:

$$\mathcal{H}_{FI} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{ee} + \mathcal{H}_{SO}. \quad (2.3)$$

Dependiendo de la intensidad del campo cristalino en comparación con el

2.2. Energía de las bandas de emisión/absorción: Niveles energéticos de centros ópticamente activos 13

campo del ion libre se puede utilizar una de las tres siguientes aproximaciones.

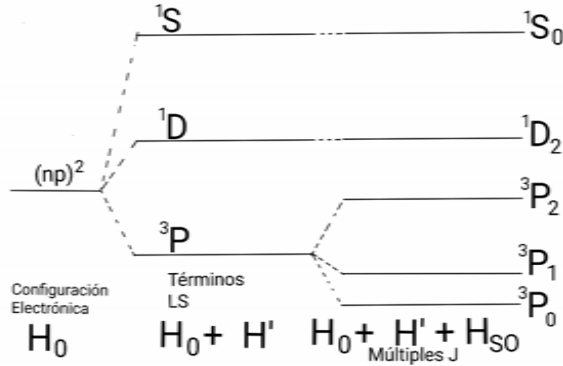


Figura 2.4: Contribución de cada uno de los términos del hamiltoniano del campo del ion libre en el desdoblamiento de los niveles energéticos.

Campo Cristalino Debil ($\mathcal{H}_{CF} \ll \mathcal{H}_{SO}, \mathcal{H}_{ee}, \mathcal{H}_0$) Los niveles energéticos de los electrones de valencia del ion libre A son perturbados ligeramente por el campo cristalino. Los funciones de \mathcal{H}_{FI} son la base para aplicar la teoría perturbaciones para \mathcal{H}_{CF} en los $2S+1LJ$ estados. Esta aproximación se utiliza en tierras trivalentes en las cuales los electrones de valencia de los iones pertenecen a la capa 4f, los cuales son apantallados por los electrones exteriores de las capas 5s5p. Estos electrones modifican el campo cristalino creado por los iones B.

Campo Cristalino Intermedio ($\mathcal{H}_{SO} \ll \mathcal{H}_{CF} < \mathcal{H}_{ee}$) Se desprecia al principio \mathcal{H}_{SO} y se calcula primero \mathcal{H}_{CF} . Como \mathcal{H}_{CF} es un operador del momento angular total L entonces es base para calcular la matriz de \mathcal{H}_{CF} y después de agregar las funciones de espín se encuentra una nueva base para calcula el efecto de \mathcal{H}_{SO} . Aquí \mathcal{H}_{CF} es más fuerte que la interacción espín-órbita pero es menor que la interacción electrón-electrón. Entonces, este tipo de interacción es mejor utilizada para metales de transición.

Campo Cristalino Fuerte ($\mathcal{H}_{SO} < \mathcal{H}_{ee} < \mathcal{H}_{CF}$) En un principio se desprecia a la interacción electrón-electrón y la de espín-órbita. Se construye una base para \mathcal{H}_0 y \mathcal{H}_{CF} y así obtener una nueva base para $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{CF} + \mathcal{H}_{ee}$, con la nueva base se calcula \mathcal{H}_{SO} a partir de teoría perturbativa. Aquí el campo cristalino domina sobre el espín-órbita y la interacción electrón-electrón. Por lo tanto, se aplica a metales de transición en algunos campos cristalinos cuya intensidad de su campo eléctrico es tan grande que modifica el desdoblamiento de los niveles energéticos de forma mayoritaria.

2.3. Intensidad de las Bandas Energéticas

La probabilidad P_{if} de inducir una transición óptica del estado “i” al estado “f” es:

$$P_{if} = |\langle \Psi_f | \mathcal{H} | \Psi_i \rangle|^2. \quad (2.4)$$

En general se puede suponer que el hamiltoniano es una función sinusoidal dependiente del tiempo con frecuencia omega igual a la onda incidente:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 \sin(\omega t). \quad (2.5)$$

Entonces la probabilidad dependiente de dos niveles es:

$$P_{if} = \frac{\pi}{2\hbar^2} |\mathcal{H}_{if}|^2 \delta(\Delta\omega), \quad (2.6)$$

donde \mathcal{H}_{if} se refiere a la ecuación 2.4 y $\delta(\Delta\omega) = \delta(\omega - \omega_0)$ a las diferencias de las frecuencias del estado final e inicial, respectivamente.

Si la transición es del tipo de dipolo eléctrico, el hamiltoniano de interacción

$$\mathcal{H} = \vec{p} \cdot \vec{E}, \quad (2.7)$$

donde \vec{p} es el vector de dipolo eléctrico y \vec{E} es el vector de campo eléctrico de radiación producida por la luz.

Si la longitud de onda λ del intervalo óptico es mayor que las dimensiones atómicas ($\lambda \gg 0.01 \text{ nm}$)[13], el campo eléctrico no varía con el volumen atómico por lo tanto el campo \vec{E} es independiente de la posición, pero si depende del tiempo $\vec{E}(0, t) = \vec{E}_0 \sin(\omega t)$. El hamiltoniano para este campo eléctrico de radiación se define como:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{if} &= \vec{E}_0 \cdot \vec{\mu}_{if} \\ \vec{\mu}_{if} &= \langle \Psi_f | e\vec{r} | \Psi_i \rangle. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Se obtiene el promedio del valor esperado del hamiltoniano al cuadrado $|\langle \mathcal{H}_{if} \rangle|^2 = \frac{1}{3} E_0^2 |\mu_{if}|^2$ y con esto la probabilidad, al promediar sobre todos los estados es dada como:

$$\begin{aligned} P_{if} &= \frac{\pi}{3n\epsilon_0 c \hbar^2} I |\mu_{if}|^2 \delta(\Delta\omega) \\ I &= \frac{1}{2} n c \epsilon_0 E_0^2, \end{aligned} \quad (2.9)$$

y aquí I es la intensidad del haz incidente de excitación.

2.3.1. Reglas de Selección y Transiciones Permitidas

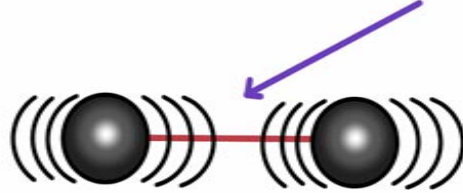


Figura 2.5: Dipolo eléctrico que absorbe un haz de luz incidente (color violeta) y entonces éste comienza a vibrar, esto lo predice la teoría electromagnética clásica.

Como sabemos el modelo de transiciones ópticas que se utiliza es semiclásico, éste consiste en suponer un dipolo eléctrico estático que cambia de aceleración por la energía que le transfiere el fotón. La teoría electromagnética nos indica que cualquier partícula cargada que cambia de aceleración absorbe o emite luz, entonces la absorción del fotón es debido a que los campos electromagnéticos del electrón entran en resonancia con los del fotón con cierta longitud de onda. Véase figura 2.5. Es decir, el momento dipolar del electrón debe estar alineando con el campo eléctrico o magnético del fotón. Por lo tanto, las transiciones de dipolo eléctrico permitidas ocurren cuando $\mu \neq 0$. Sin embargo, para algunas funciones $\mu = 0$ pueden suceder transiciones de este tipo y eso ocurre cuando las funciones de onda tienen la misma paridad. Las transiciones permitidas por paridad están dadas por la regla de selección de Laporte $(-1)^l$.

Los procesos de dipolo eléctrico pueden ser determinados por las bandas de absorción inducidas por transiciones de dipolo magnético

$$\mathcal{H} = \vec{u}_m \cdot \vec{B}, \quad (2.10)$$

con \vec{u}_m vector de dipolo magnético del electrón exterior y \vec{B} el vector de campo magnético del campo de radiación.

El momento dipolar magnético es una función de tipo par, por lo que es permitida para estados con la misma paridad. De tal modo que si la transición de dipolo eléctrico es prohibida, entonces la transición por dipolo magnético es permitida.

Para los ^{2S+1}L términos las transiciones permitidas son cuando $\Delta S = 0$ y

$\Delta L \neq 0$. Para los estados $^{2S+1}L_J$ las reglas de selección son $\Delta J = \pm 1$ y 0 pero la transición de J de $0 \rightarrow 0$ es prohibida.

2.3.2. Probabilidad de una Emisión Espontanea

La probabilidad de una emisión espontanea es

$$A = \frac{n\omega_0^3}{3\pi\hbar\epsilon_0c^3} |\mu_{if}|^2, \quad (2.11)$$

poner un sistema de dos niveles introduciendo el modelo de radiación de cuerpo negro. Como A es proporcional a ω^3 , entonces para energías pequeñas de separación entre dos niveles A puede ser pequeña y procesos no radiativos pueden dominar.

2.3.3. Efecto del Cristal en las Probabilidades de Transición

Para tener una mejor precisión en las densidades de probabilidad y con ello de las transiciones permitidas, se agrega el campo eléctrico circundante (local) \vec{E}_{loc} que actúa sobre los electrones de valencia del centro de absorción. El campo local \vec{E}_{loc} en general es diferente del campo promedio del medio \vec{E}_0 , por lo que la probabilidad de las emisiones espontaneas cambia

$$|\mu_{if}|^2 \longrightarrow \left| \frac{E_{loc}}{E_0} \right|^2 |\mu_{if}|^2, \quad (2.12)$$

por lo tanto, la probabilidad de emisión espontanea cambian al ser insertado el valor de $|\mu_{if}|^2$ en la ecuación 2.12.

La matriz de momento dipolar cambia pues la base cambia (cambio en la base del sistema cristal) en la mayoría de los casos. Entonces, la regla de Laporte puede ser afectada. Sin embargo, en un ambiente con simetría de inversión como centros en sitios octaedrales las funciones preservan su paridad heredada de las funciones propias del ion libre, por lo tanto la regla de Laporte aún puede ser usada. Por otra parte, las transiciones que no se rigen por la regla de Laporte se llaman transiciones de dipolo eléctrico forzado.

2.3.4. Fuerza de Oscilador

La fuerza de oscilador es una cantidad adimensional que relacione el área bajo el espectro de absorción, $\int \alpha(\omega)d\omega$, con $|\mu_{if}|^2$ y la densidad de centros absorbentes N

$$f = \frac{2m\omega_0}{3\hbar e^2} |\mu_{if}|^2, \quad (2.13)$$

aquí m es la masa del electrón y f representa, clásicamente, el número de dipolos eléctricos que pueden ser estimulados por el campo de radiación. Por lo tanto, f se relaciona con la probabilidad de emisión espontánea

$$A = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\omega_0^2 e^2 n}{mc^2} \left| \frac{E_{loc}}{E_0} \right|^2 f. \quad (2.14)$$

El área bajo la curva del espectro está relacionada con la fuerza de oscilador

$$\int \alpha(\omega)d\omega = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\pi^2 e^2}{mc^2 n} \left| \frac{E_{loc}}{E_0} \right|^2 f, \quad (2.15)$$

para cristales de alta simetría esto es válido, para baja simetría no funciona. Para el caso octaedral $\frac{E_{loc}}{E_0} = \frac{n^2+2}{3}$, por lo que se puede despejar Nf y así obtener la fórmula de Skamula

$$Nf = 54.7 \frac{n}{(n^2+2)^2} \int \alpha(\omega)d\omega, \quad (2.16)$$

que se utiliza para procesos de absorción de dipolo eléctrico. Esta fórmula es útil para obtener f si se conoce N ó para determinar N a partir del espectro de absorción si f es conocida.

2.4. Interacción Dinámica

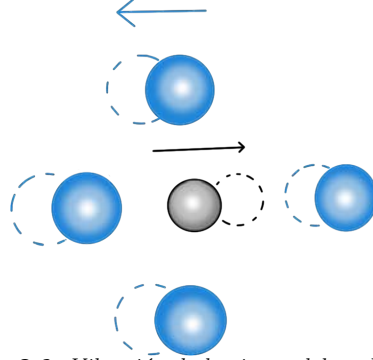


Figura 2.6: Vibración de los iones del modelo AB_6 .

Cuando tomamos en cuenta la interacción dinámica de los electrones del sistema, quiere decir que se visualiza a los iones B de la red vibrando al rededor de una posición promedio y entonces esto afecta los estados electrónicos del dopante A . Esto sucede pues el potencial de interacción electrostático cambia conforme vibren los iones B respecto de A y vice versa, figura 2.6.

2.4.1. Diagrama de Coordenadas Configuracionales

Para tomar en cuenta el acoplamiento ion-red se adhiere un término extra de interacción en el hamiltoniano del sistema completo, este nuevo hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_L$ de la red cristalina describe las energías cinética y potencial de la red

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_L + \hat{\mathcal{H}}_{CF} + \hat{\mathcal{H}}_{FI}. \quad (2.17)$$

El hamiltoniano de la red no debe ser confundido con $\hat{\mathcal{H}}_{CF}$ el hamiltoniano del campo cristalino el cual depende de las coordenadas \vec{r}_i de los electrones del ion A y de \vec{R}_l de los iones B . Entonces, el hamiltoniano de campo cristalino depende de las coordenadas del i -ésimo electrón del ion A y el l -ésimo ion B de tal modo que $\hat{\mathcal{H}}_{CF}$ acopla los movimientos de los electrones de valencia y los iones, por lo que las funciones de onda del sistema dependen tanto de los electrones del ion A como de los iones B

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_l). \quad (2.18)$$

Como la solución a la ecuación de Schrödinger se vuelve complicado entonces se utilizan diferentes aproximaciones dependiendo de la fuerza del acoplamiento.

Acoplamiento Débil entre el ion A y la red, el $\mathcal{H}_{CF} \sim 0$ es muy débil entonces los movimientos electrónicos y iónicos son independientes. Las bandas laterales de acoplamiento débil son observadas en adición con la de transiciones electrónicas puras. Las bandas adicionales son debido a la participación del ion A en el movimiento vibracional de la red. Esto permite bandas de emisión o absorción Doppler-moduladas[13].

Acoplamiento Fuerte En este acoplamiento la forma de la banda cambia. Como resultado del acoplamiento del ion con los fonones de la red la banda correspondiente a una sola transición se ensancha.

Para obtener en cuenta el acoplamiento fuerte se invoca el modelo de coordenadas configuracionales el cual está basado en las siguientes aproximaciones.

La aproximación de Born-Oppenheimer llamada aproximación Adiabática. Se considera que los iones se mueven muy lentamente en comparación con los electrones de valencia, entonces el movimiento electrónico toma lugar en una coordenada nuclear dada (los electrones no perciben cambio en las posiciones nucleares). Para que la aproximación sea valida el núcleo debe ser mucho más pesado que los electrones y por lo tanto mucho más lento. En esta aproximación los movimientos de los núcleos y electrones se resuelven por separado, entonces la energía electrónica puede ser dibujada como una función de las distancias $A-B$, por lo que las eigenfunciones son de la forma

$$\Psi = f(\vec{r}_i, \vec{R}_i)\chi(\vec{R}_i). \quad (2.19)$$

La segunda aproximación es tomar en cuenta un **modo de vibración representativo** en lugar de todos los que se pueden encontrar. El modo de vibración que se toma usualmente es el “modo de respiración” (MR). En MR los iones B toman un movimiento de vai ven en la dirección radial tomando como centro del átomo A. Por lo tanto las distancias de $A-B$ son las mismas y sólo se utiliza una coordenada configuracional Q en lugar de \vec{R}_i . En general Q puede representar una amplitud promedio de todos los modos de vibración existentes o una combinación lineal de todos ellos.

La solución de Schrödinger para el sistema de una coordenada deja un potencial energético curvo para los estados final e inicial. La presentación de la energía E vs Q se llama diagrama de coordenadas configuracionales, figura 2.8. Las curvas en el diagrama representan la energía del potencial de interacción interiónico (potencial de Morse), mientras que las líneas horizontales son las energías discretas permitidas (estados fonónicos). Las posiciones de equilibrio

en cada curva son diferentes entre sí.

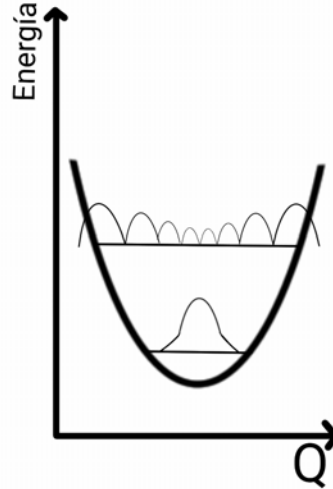


Figura 2.7: Forma de crecimiento de los modos de vibración en la banda energética.

El potencial de interacción curvo puede ser aproximado al del oscilador armónico para distancias cercanas al punto de equilibrio. En la aproximación del oscilador armónico los iones B tienen un movimiento de vai ven en la dirección radial

$$\begin{aligned} E_i(Q) &= E_i + \frac{1}{2}M\Omega_i^2(Q - Q_0)^2 \\ E_f(Q) &= E_f + \frac{1}{2};\Omega_f^2(Q - Q'_0)^2, \end{aligned} \quad (2.20)$$

donde M es la masa efectiva electrónica, Ω_i y Ω_f son las frecuencias de oscilación en el estado inicial y final respectivamente. Las energías del fonón permitidas son

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\Omega, \quad (2.21)$$

y cada uno de estos estados es descrito por una función $\chi_n(Q)$. La probabilidad de encontrar un electrón en Q en el n -ésimo estado vibracional es el modulo cuadro de la función anterior $|\chi_n(Q)|^2$. Entonces, si n crece la probabilidad se acerca hacia los bordes de la banda.

2.4.2. Forma de la Banda Energética

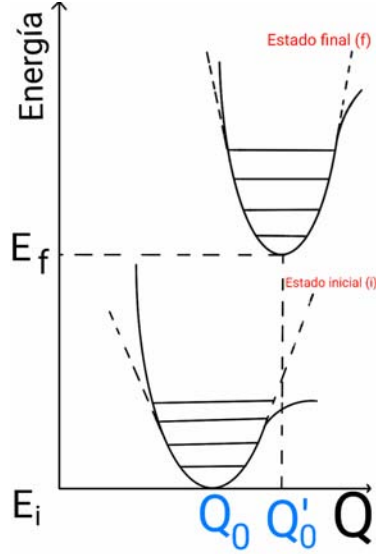


Figura 2.8: Ejemplo de un modelo de diagrama configuracional.

La forma de las bandas está relacionada con el acoplamiento fuerte ion-red. Para describir el fenómeno considera un sistema de dos niveles (2 y 1) ambos con la misma frecuencia Ω y sus respectivos mínimos Q'_0 y Q_0 , figura 2.8.

Tomando en cuenta la aproximación adiabática las transiciones deben ocurrir tan rápido que no hay cambio en la coordenada configuracional Q , esto se conoce como el principio de Frank-Condon e implica que las transiciones entre 2 y 1 pueden ser representadas por flechas verticales. La probabilidad de absorción del estado $n=0$ a un estado m varía como

$$P_{12(n=0 \rightarrow m)} \propto |\langle 2(Q) | \hat{\mathcal{H}}_{int} | 1(Q) \rangle|^2 |\langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle|^2. \quad (2.22)$$

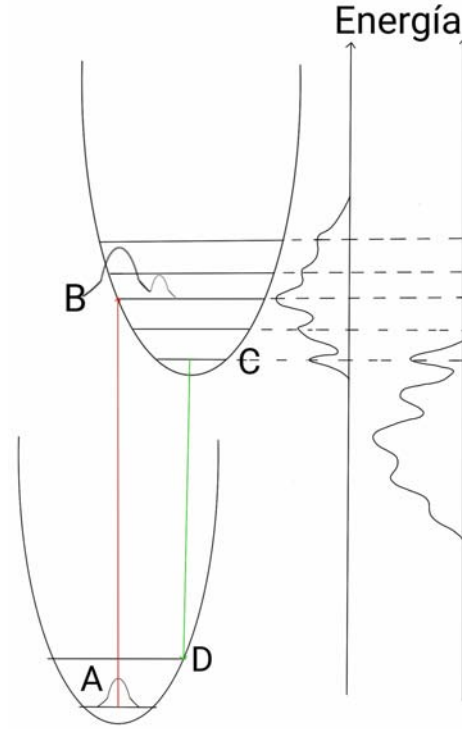


Figura 2.9: Diagrama configuracional a la izquierda y las bandas de excitación y emisión a la derecha.

Si suponemos que los estados electrónicos del estado base y excitado no varían significativamente respecto a Q_0 entonces la probabilidad de 1 a 2 puede modificarse

$$P_{12(n=0 \rightarrow m)} \propto |\langle 2(Q_0) | \hat{\mathcal{H}}_{int} | 1(Q_0) \rangle|^2 |\langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle|^2, \quad (2.23)$$

donde $\langle 2(Q_0) | \hat{\mathcal{H}}_{int} | 1(Q_0) \rangle$ puede asociarse a la matriz de elementos en el caso rígido y del término restante se obtiene la probabilidad de absorción relativa debido al traslape de las funciones. La probabilidad total involucra una suma de probabilidades desde el estado $n=0$ hasta el m -ésimo estado excitado, por lo que al realizar la suma con el total el término $|\langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle|^2$ es 1 y por lo tanto se regresa al estado estático. De acuerdo a este modelo la probabilidad total es la misma forma que en el caso estático y el único efecto que tiene el modelo dinámico es cambiar la forma de la banda pero no la probabilidad de absorción total.

Las transiciones de $n=0 \longleftrightarrow m=0$ se llaman líneas de fonón cero y aquí no participan los fonones. Ambas líneas, de cero emisión fonónica y de cero absor-

ción fonónica, coinciden. La máxima banda de absorción ocurre en la energía para la cual el factor de traslape es máximo y corresponde a la transición desde la posición de equilibrio del estado base $n=0$ (amplitud de probabilidad máxima) hasta B (un punto de intersección en el nivel excitado del estado final 2) donde la amplitud de probabilidad es un máximo.

El máximo pico de emisión ocurre en uno menos energético que el pico máximo en el espectro de absorción (corrimiento Stokes). El corrimiento Stokes es medido usualmente en terminos del desplazamiento lateral de las bandas del estado base y del estado excitado $\Delta Q = Q'_0 - Q_0$. Una diferencia significativa en el acoplamiento electrón-huesped se ve reflejada en una fuerte diferencia de ΔQ . Para cuantificar la diferencia del acoplamiento electrón-red se utiliza el parámetro adimensional S de Huang-Rhys

$$\frac{1}{2}M\Omega^2(\Delta Q)^2 = S\hbar\Omega. \quad (2.24)$$

La diferencia de la energía de la banda de absorción E_a y la de emisión E_e es

$$E_a - E_e = 2\frac{1}{2}M\Omega^2(\Delta Q)^2 - 2\frac{1}{2}\hbar\Omega = (2S - 1)\hbar\Omega \quad (2.25)$$

y corresponde al corrimiento Stokes. En la mayoría de los casos las bandas ópticas ensanchadas son indicativo de un fuerte acoplamiento ión-red, mientras que las bandas ópticas delgadas son indicativo de un débil acoplamiento ion-red.

Para un centro luminiscente dado que muestra un fuerte acoplamiento electrón-red pueden existir bandas con $S \gg 0$ y con $S \approx 0$. Para mejorar el modelo de una sola frecuencia del diagrama configuracional se toma en cuenta que cada transición $0 \rightarrow m$ tiene un ancho de línea $m\hbar\Omega$. El ancho de banda ΔE de las bandas de emisión/absorción varían con la temperatura. La distorsión de la red dinámica provee las transiciones vibracionales y ocurren donde la simetría dinámica rompe la simetría de inversión de centro luminiscente en la red estática. Estas transiciones son independientes del acoplamiento del cambio de temperaturas.

2.4.3. Diagrama de Dieke

En los iones de tierras raras (RE) los electrones de valencia de la subcapa $4f^n$ son apantallados por los electrones $5s$ y $5p$. Es debido al efecto de apantallamiento de los electrones de valencia $4f^n$ que éstos interactúan débilmente con los iones ligantes en los cristales, por lo tanto se trata de un campo cristalino débil. Entonces, el término espín-órbita del hamiltoniano del ion libre domina sobre

el del campo cristalino. Al tener un campo cristalino débil los estados $^{2S+1}L_J$ de los iones RE son ligeramente perturbados al ser incorporados al cristal, por lo que se produce un ligero corrimiento en la energía de estos estados y ocurre el desdoblamiento de ciertos niveles. Sin embargo, el corrimiento de energía y el desdoblamiento de niveles energéticos es menor que el desdoblamiento por espín-órbita, por lo que el espectro óptico de iones RE es similar al de iones libres. Lo anterior implica que las características de un ion RE son prácticamente las mismas si se cambia de matriz cristalina.

Los niveles energéticos obtenidos de los iones RE es llamado diagrama de Dieke. Éste muestra la energía de los estados $^{2S+1}L_J$ para los iones de tierras raras. El ancho de cada estado indica la magnitud del desdoblamiento del campo cristalino. El centro de gravedad de cada multiplete se localiza próximo a su correspondiente $^{2S+1}L_J$ nivel energético del ion libre.

2.5. Transiciones No Radiativas

Las transiciones radiativas son aquellas que no involucran la emisión o absorción de fotones. En esta sección se describen, brevemente, los aspectos más importantes de las transiciones no radiativas. Primero se habla acerca de las emisiones multifonónicas que se describen con el parámetro de Huang-Rhys. Luego, se hablará acerca de la Extinción Térmica que es la forma en la cual el material pierde energía en forma de calor.

2.5.1. Emisión Multifonónica

Cuando el parámetro de Huang-Rhys es elevado, el punto X de intersección entre la banda de excitación y base es menor en energía que el nivel excitado B, entonces el nivel se des-excita hasta el punto de interacción X (estado vibracional). Desde el nivel X la probabilidad de des-excitación es mayor para el estado base (estado inicial) que para el de emisión (estado final), por lo tanto cualquier estado menor a X en la banda de emisión no será poblado y la luminiscencia no toma lugar, por lo tanto el sistema regresa a su estado base. Véase figura 2.10.

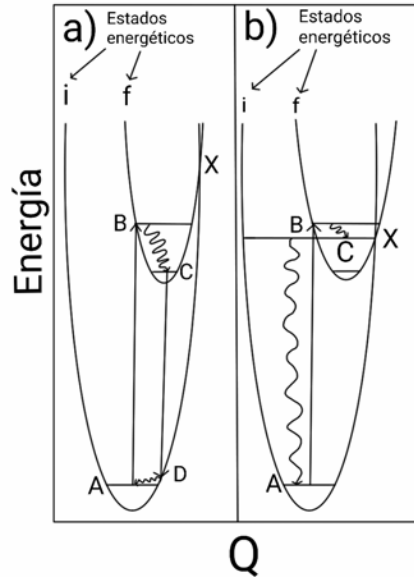


Figura 2.10: Diagrama de emisión multitonónica.

La extinción térmica (Thermal Quenching) es el declive de la luminiscencia cuando se eleva la temperatura[13]. Esto ocurre porque al elevar la temperatura la población de niveles vibracionales se incrementa y estos estados son menos energéticos que el máximo en la banda final. Es decir, al elevar la temperatura se crean más estados meta-estables (estados vibracionales) entonces al electrón le cuesta menos energía decaer a estos estados, y una vez que la población llega a estos estados vibracionales el electrón regresa al estado base al liberar un fonón. Cuando el acoplamiento es débil ($\mathcal{H}_{CF} \approx 0$) no hay punto de interacción entre las bandas entonces la emisión fonónica no puede ser explicada por el modelo de coordenada configuracional, este es el caso de las tierras raras trivalentes.

2.5.2. Transferencia Energética

La transferencia energética ocurre cuando (1) un centro luminiscente es excitado con una longitud de onda $h\nu_0$, a este centro se le llama *donador*. Luego, (2) como el donador está en un estado excitado, éste se des-excita al transferir la energía a un centro aceptor A que se encuentra alrededor de él. (3) ahora el centro luminiscente A se encuentra en un nivel excitado A^* y el centro D regresa

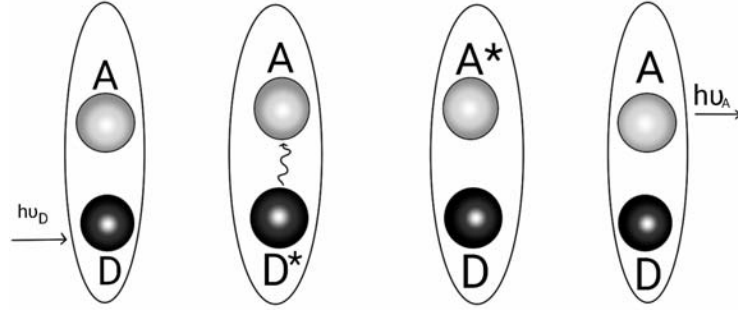


Figura 2.11: Mecanismo de transferencia energética de centros vecinos.

a su estado base. (4) Por último, el centro A emite un fotón con energía $h\nu_A$ [13], figura 2.11.

En los espectros de emisión de cristales dopados con dos diferentes iones es muy probable que la extinción de una banda (características del donador) desaparezca y se incremente otra banda (la del Aceptor), lo cual indica una transferencia energética total del donador al aceptor[13, 43].

La probabilidad de que ocurra una transferencia energética es

$$P_t = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_D \Psi_{A*} | \hat{\mathcal{H}}_{int} | \Psi_{D*} \Psi_A \rangle|^2 \int g_D(E) g_A(E) dE, \quad (2.26)$$

en donde aparece la función de onda del donador Ψ_D en estado base y en el estado excitado Ψ_{D*} . La integral representa el traslape entre la función de la línea de emisión normalizada del donador, $g_D(E)$, y la función normalizada de la línea de emisión del aceptor, $g_A(E)$. Cuando D y A coinciden en niveles de energía se le llama **transferencia de energía resonante**[13]. Cuando los niveles de D y A son diferentes es necesaria la asistencia de un fonón $\hbar\Omega$ para llevar a cabo la transferencia energética, a este tipo de transferencia se le llama **transferencia de energía asistida por un fonón**[13]. Aquí el acoplamiento electrón-fonón es muy importante y debe ser tomado en cuenta en el hamiltoniano de interacción.

La interacción del hamiltoniano involucra varios tipos de interacciones como *multipolar* e *interacción de intercambio*. La interacción dominante depende fuertemente de la separación entre los iones aceptor y donador. La interacción multipolar eléctrica tiene dependencia de R en la transferencia de probabili-

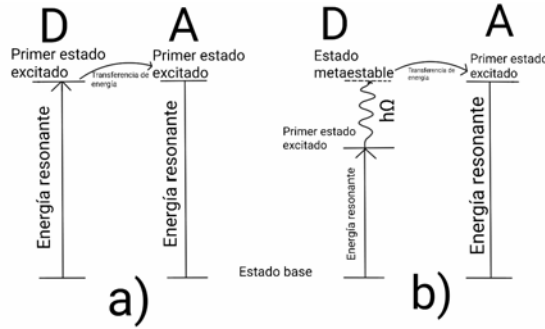


Figura 2.12: Diagrama de una a) transferencia resonante y una b) asistida por un fonón.

dad y basta con tomar los términos de interacción dipolo-dipolo (dd), dipolo-cuadrupolo (dq) y cuadrupolo-cuadrupolo (qq)

$$P_t = \frac{\alpha_{dd}}{R^6} + \frac{\alpha_{dq}}{R^8} + \frac{\alpha_{qq}}{R^{10}} + \dots \quad (2.27)$$

Si las transiciones dipolares eléctricas son permitidas entonces $\alpha_{dd} > \alpha_{dq} > \alpha_{qq}$, por lo tanto el factor α de peso en la interacción dipolo-dipolo es el dominante. Por el contrario si las transiciones d-d no son permitidas entonces α_{dq} o α_{qq} son mayores a α_{dd} . Para el caso de interacción multipolar magnética el desarrollo matemático es análogo y la interacción dipolo-dipolo magnético va como $\frac{1}{R^6}$. Pero la interacción magnética siempre es menos importante que la eléctrica.

2.5.3. Interacción de Intercambio

La interacción de intercambio ocurre sólo si los iones aceptor y donador están lo suficientemente cercanos para que sus funciones electrónicas se traslapen, esto quiere decir que los electrones, tanto del donador como del aceptor, están lo suficientemente cercanos para que los campos eléctricos de éstos interactúen. Entonces, sólo sucede para distancias muy cortas (primeros vecinos) y la probabilidad de transferencia de energía es $P_t \propto e^{-2R/L}$ donde L es el radio promedio de D* y A.

Cualquiera que sea el mecanismo de intercambio el tiempo de vida del donador τ_D es afectado

$$\frac{1}{\tau_D} = \frac{1}{\tau_{D_0}} + A_{nr} + P_t, \quad (2.28)$$

τ_{D_0} representa el tiempo de vida del donador sin tomar en cuenta la transferen-

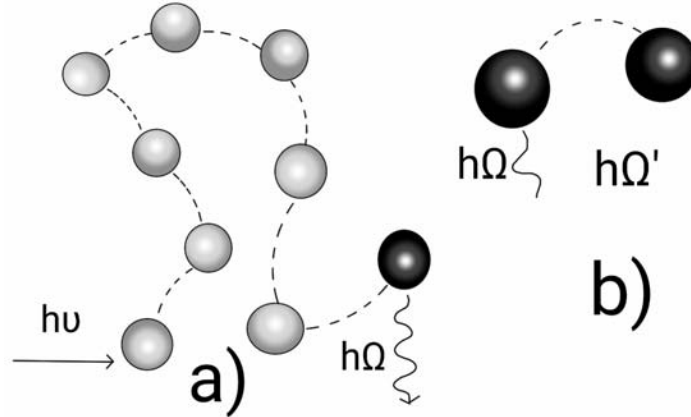


Figura 2.13: Los dos mecanismos de extinción donde a) es el mecanismo de transferencia y b) es la extinción por transferencia cruzada.

cia energética, A_r es la razón no radiativa debido a la relajación multifonónica y P_t es la probabilidad para que se realice la transferencia energética.

La intensidad de decaimiento en la emisión $I(t)$ viene dada como

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau_0} - \Gamma(1-\frac{S}{2}) \frac{c}{c_0} (\frac{t}{\tau_0})^{3/5}} \quad (2.29)$$

en donde c es la concentración de los centros aceptores, c_0 es la concentración crítica de los aceptores para la probabilidad de transferencia P_t y S es un factor que vale 6 para interacción d-d, 8 para d-q y 10 para q-q. La migración de energía se da en átomos del mismo tipo y es una clase de transferencia energética.

Concentración de Extinción (Quenching)

El incremento en la intensidad de la emisión al incrementar la concentración tiene un límite, al cual después de éste ya no se incrementa la intensidad sino que decrece. Esto se conoce como contracción de extinción (Quenching). Esta concentración empieza cuando existe una reducción suficiente en la distancia promedio entre los centros luminiscentes que favorecen la transferencia energética.

Dos mecanismos son utilizados para explicar la concentración de extinción:

1. Si la transferencia de energía es muy eficiente entonces esta energía puede migrar a varios centros antes de ser emitida. Sin embargo, la energía migrada es transferida a las impurezas o defectos en el cristal (aceptores).

Estos centros se pueden relajar a su estado base por emisión de multifonones o por emisión infrarroja. Entonces ellos actúan como un extintor de energía dentro de la transferencia energética, por lo que la luminiscencia se extingue. Este tipo de centros se llaman *killers* o *trampas de extinción*[13, 43].

2. La concentración de extinción ocurre cuando la energía excitación es perdida por medio de un mecanismo de relajación cruzada. Este mecanismo ocurre por transferencia de energía resonante entre dos centros idénticos que sean adyacentes. Supón dos centros adyacentes con cuatro niveles energéticos, luego uno de ellos se excita al nivel 3, como ocurre una transferencia de energía, la energía del centro, que corresponde a $E_3 - E_2$, es transferida al centro adyacente (acceptor). Entonces, éste sube al nivel 1 y el donador desciende al nivel 2, por lo tanto el fotón con energía $E_3 - E_0$ no puede formarse, es decir la emisión $3 \rightarrow 0$ está extinta (quenched)[13, 43].

El tiempo de vida en la emisión se reduce cuando ocurre la concentración de extinción. La forma más fácil de determinar la concentración de extinción es analizando el tiempo de vida como una función de la concentración. La concentración crítica ocurre cuando el tiempo de vida comienza a reducirse.

2.6. Corrimientos Stokes y Anti-Stokes

En la naturaleza, el espectro de emisión no es idéntico al espectro de absorción, en particular cuando existe un corrimiento hacia energías más bajas se denomina *corrimiento Stokes*. Esto ocurre debido a que al hablar de un sistema atómico de muchas partículas la banda de energía se deforma, mientras que en un sistema con un electrón ésta es plana (electrón libre), por lo tanto la energía de transición entre estados cambia.

Por otra parte, el denominado *corrimiento anti-Stokes* sucede cuando el corrimiento es hacia energías más altas, por ejemplo un sistema excitado con una λ_0 en el IR y la longitud de onda λ que se detecta está en el visible. Este fenómeno es un proceso óptico no lineal en el cual por medio de algún fenómeno, como el de up-conversion, se promueven electrones del estado base de un sistema a estados muy energéticos tal que la ν obtenida es mayor que la ν_0 inicial.

2.7. Up Conversion

Una vez dado las generalidades de luminiscencia se describe el fenómeno de “up-conversion”, ya que entender este fenómeno es la parte primordial del trabajo presente.

El fenómeno de upconversion (UC) es un fenómeno óptico no lineal y sucede debido al corrimiento anti-Stokes del cual se rigen las transiciones de este tipo [9, 44, 45]. Básicamente en este fenómeno se obtiene un fotón por medio de fotoluminiscencia con una energía mayor al de los fotones que excitan al sistema. En particular para regiones del infrarrojo cercano (NIR) el proceso de absorción simultaneo de dos fotones utiliza una láser ultra-pulsado (alrededor de los femtosegundos) con una densidad de excitación alta ($\sim 10^6$ W/cm²) [31]. Uno de los aspectos interesantes de UC es que se puede lograr con láseres de baja potencia e inclusive de fuentes incoherentes [31].

2.7.1. Descripción del fenómeno

El fenómeno de UC ocurre de la siguiente manera: Un centro luminiscente en el estado base, llamemos a este 1, puede absorber energía de un fotón o energía trasferida por la red para alcanzar el estado excitado, llamemos a este 2. Luego, ocurre que este centro luminiscente se promueve por segunda ocasión del estado 2 a un segundo estado excitado, llamemos 3, por medio de alguna de las formas mencionadas anteriormente. Cuando el centro luminiscente llega al estado 3 y ocurre un decaimiento espontaneo de 3 a 1 éste libera un fotón con energía correspondiente al decaimiento, de esta manera se genera un fotón más energético que los utilizados para promover al centro luminiscente de 1 a 2 y de 2 a 3.

La gran importancia del fenómeno descrito anteriormente es su estado meta-estable (estado 2), ya que esto marca una diferencia entre UC y proceso de absorción de dos fotones simultáneos. Además, el estado meta-estable tiene una vida media lo suficientemente larga (\sim ms) para que ocurra el proceso, ya que mantiene una alta población de fotones en el estado intermedio.

2.7.2. Up conversion en lantánidos

Up-conversion en iones lantánidos se debe en la abundancia de configuraciones de electrones en capas $4f^n$, ya que son los iones lantánidos quienes fungen como centros luminiscentes en el fenómeno óptico. Es precisamente gracias a las configuraciones de electrones de capas $4f^n$ que las bandas energéticas de estos

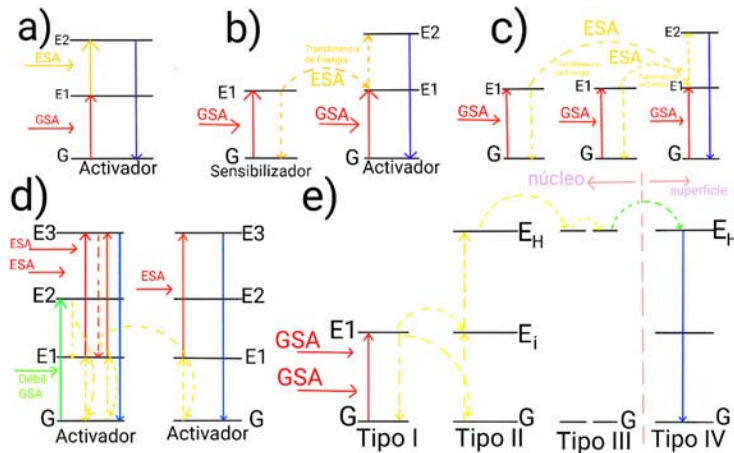


Figura 2.14: Los cinco diagramas que se muestran son a) absorción de estado excitado (ESA), b) upconversion por energía de transferencia (ETUC), c) upconversion cooperativa, d) avalancha fotónica (PA) y e) .

sistemas se asemejan a la de semi-metales[45, 46], lo cual hace que estén llenas cerca de la mitad, entonces la promoción de electrones a estados excitados requiere poca energía (~ 3 eV).

Los mecanismos de up-conversion de los lantánidos se pueden dividir en cinco clases primordiales: a) absorción de estado excitado, b) upconversion por energía de transferencia, c) upconversion por emisión cooperativa, d) avalancha fotónica y por e) migración energética, figura 2.14.

Absorción de Estado Excitado (ESA) Es un mecanismo de bombeo para materiales con un sólo tipo de dopante. En este tipo de esquema un solo ion absorbe dos fotones subsecuentes. Esto ocurre bajo una excitación sostenida, esto se refiere cuando la energía de excitación de un estado base es resonante con la del estado excitado entonces este estado excitado meta-estable absorbe otro fotón para subir a un segundo estado excitado. Cuando ocurre el decaimiento espontaneo del segundo estado excitado al base surge upconversion. Una baja concentración de dopantes es necesaria para evitar pérdidas por transferencias de energía (a la red o centros luminiscentes) y así incrementar la eficiencia cuántica.

Upconversion por Energía de Transferencia (ETUC) Es la más eficiente de los mecanismos descritos. Existen, al menos, cinco tipos de mecanismos de ETUC o simplemente ET, de los cuales los tres primeros no involucran efectos cooperativos. 1) **ET seguido por un estado excitado de absorción**, primero el sensibilizador absorbe un fotón ν_1 y se promueve al estado excitado 1, luego el sensibilizador le transfiere energía al activador promoviendo al activador a un nivel excitado 2, luego el activador absor-

be un fotón ν_2 para promoverse a un nivel excitado 3. Por ultimo ocurre un decaimiento espontaneo del nivel 3 al 1. 2) **ETs sucesivos**, en este mecanismo sólo los sensibilizadores pueden absorber los fotones, es decir el fotón ν_1 es absorbido por el sensibilizador y su energía es transferida al activador haciendo que éste se promueva a un primer estado excitado 2, luego el mismo sensibilizador absorbe un segundo fotón ν_2 y el activador es promovido a un estado excitado 3, luego ocurre un decaimiento espontaneo de 3 a 1. 3) **UC por relajamiento cruzado**, en este mecanismo tanto el activador como el sensibilizador absorben un fotón ν pues en este tipo de procesos ambos son iones de naturaleza similar. Luego, el sensibilizador le transfiere su energía al activador promoviendo a éste a un segundo nivel de excitación 3 donde ocurre un decaimiento espontaneo de 3 a 1. 4) **Sensibilización Cooperativa**, este mecanismo involucra efectos cooperativos, ya que más de un centro luminiscente toma parte en la sensibilización o el proceso de luminiscencia. Para este mecanismo de dos iones (1 y 2) absorben, cada uno, un fotón para generar sus respectivos estados excitados 2, luego estos dos iones transfieren la energía a un ion 3 quien es promovido del estado base a un segundo estado excitado en un sólo paso, al final ocurre un decaimiento espontaneo de 3 a 1. 5) **UC Cooperativa**, en este proceso dos iones absorben cada uno un fotón ν y estos iones excitados interaccionan y producen un sólo fotón sin la necesidad de un tercer ion, es decir cooperan en el proceso de luminiscencia; luego este estado meta-estable produce un fotón al decaer del estado 3 al estado base 1.

UC Cooperativa (CUC) Este mecanismo se distingue de ETUC por tener transiciones electrónicas de segundo orden. La transición energética ocurre con al menos tres iones pero el mecanismo ha sido reportado para muestras desde metros hasta centímetros. Como CUC es muy poco probable se necesita de un alto dopaje (75%) para que pueda ser observado.

Avalancha Fótónica (PA) Es una combinación lineal de ESA y ETUC. PA se caracteriza generalmente por tener tres comportamientos i) Transmisión, ii) Emisión y iii) tiempo de subida (rise-time). Este último depende de la intensidad de bombeo. Para describir PA supongamos un sistema compuesto de cuatro distintos niveles energéticos (0, 1, 2 y 3), figura 2.14. Primero se excitan los electrones de valencia del estado base 0 y son promovidos por medio de un débil fotón, cuya energía no es resonante al segundo estado de energía excitado 2. Al relajarse, este electrón desciende al primer estado excitado 1 y pueden suceder dos cosas: ya sea que se excite otro electrón del mismo ion ó se excita, al estado excitado 1, un electrón del ion activador vecino por medio de una transferencia de energía entre los electrones del par ion. Luego, otro fotón incidente, el cual tiene energía resonante del nivel 1 al 3, promueve a uno de los electrones al estado excitado 3. Después, surge una relajación no radiativa del estado 3 al 1 por medio de una transferencia de energía a otros dos electrones (ya sea del mismo ion o ion vecino) los cuales son promovidos del estado 0 al

1. Luego, una ESA resonante lleva a estos últimos electrones al estado 3. Este proceso se repite una y otra vez. Por último, la relajación del estado 3 al 0 resultado en una emisión UC.

Up-conversion por Migración Energética En este proceso se evita la utilización de activadores que poseen estados meta-estables de larga vida. Existen cuatro tipos de iones de lantánidos: los del Tipo I que son los sensibilizadores que se encuentran en el núcleo de la matriz (red cristalina anfitriona) al igual que los acumuladores que corresponden al tipo II de lantánidos. El tipo III de iones son los de migración y están integrados a la matriz y sirven para llevar energía del núcleo de la matriz y transferirla a la superficie de ésta. Los activadores se encuentran sólo en la superficie de la red cristalina y corresponden al tipo IV de iones. Los electrones del ion tipo II son promovidos por medio de una absorción resonante del estado base al primer estado excitado al transferirle la energía absorbida por los electrones de valencia del ion tipo I. Luego, se promueven los electrones del ion tipo II a su segundo estado excitado de la misma forma que paso con su primer estado excitado, tal como en ETUC. Después de esto ocurre una transferencia de energía del ion tipo II a un tipo III vecino, seguido de esto la energía se transfiere a un segundo ion tipo III vecino, por lo que este segundo acumulador es promovido del estado base a un estado de alta energía EH. Por último, la energía acumulada por el ion tipo III es transferida al ion tipo IV y es en este activador que ocurre la emisión del estado EH al estado base.

La ventaja de ETUC respecto al mecanismo de absorción del estado excitado es que sólo se necesita una fuente de bombeo. Además en ETUC se requiere una concentración alta de lantánidos para que se lleven a cabo las interacciones ion-ion y con esto el proceso.

Las matrices ideales de luminiscencia deben tener una energía de red fonónica baja para minimizar las pérdidas por procesos no radiativos y mejorar los procesos radiativos. Sin embargo, los óxidos a pesar de mostrar una buena estabilidad química, la energía de red fonónica que muestran es relativamente alta ($> 500 \text{ cm}^{-1}$).

Er^+ , Tm^{3+} y Ho^{3+} son los lantánidos usuales para fungir como dopantes en muchos experimentos con una concentración relativamente baja (2% molar). Esta baja concentración es para evitar pérdidas de energía por relajamiento cruzado. Yb^{3+} tiene una sección transversal de absorción amplia, en particular la transición de ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ es resonante con muchas transiciones $4f^n-4f^n$ de los activadores Er^{3+} , Tm^{3+} y Ho^{3+} , por lo tanto ET es uno de los mecanismos responsables en este tipo de sistemas. Por lo que Yb^{3+} es un co-dopante habitual para tales activadores. Además, la transición ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ de Yb^{3+} se logra con un láser de onda continua de 980 nm[46].

Para un sistema dopado de Er^{3+} y co-dopado de Yb^{3+} se logra una emisión de upconversion de color verde en la región de 510 - 570 nm y son atribuidas a las transiciones de ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ y ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ cuyos picos están centrados en 520 nm y 542 nm [13, 43, 47], respectivamente. Además, una emisión roja es observada en ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ centrada en 660 nm [14, 13, 43]. También, tres emisiones azules débiles son observadas ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (centrado en 450 nm), ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (centrada en 470 nm) y ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (centrada en 495 nm) [13]. Las bandas de emisión en 390 nm y 410 nm pueden ser observadas con un alto poder de excitación y una alta concentración de Yb^{3+} [47].

Para el caso de sistemas codopados $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ las bandas de emisión de upconversion se encuentran en 451, 481, 646 y 800 nm para las transiciones ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$, ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$, ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$ y ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ respectivamente. Además, se han reportados dos emisiones de upconversion en la región de UV, en 345 nm (${}^3P_6 \rightarrow {}^3F_4$) y 365 nm (${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_6$). Generalmente la emisión en 800 nm es la más intensa.

Capítulo 3

Condiciones Experimentales

En este capítulo se describe el método experimental utilizado en el estudio de las películas sintetizadas (ZrO_2 , $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ y $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$). Las variables de depósito que se estudiaron en este trabajo fueron dos: la temperatura de depósito y la variación de los porcentajes atómicos de los iones activadores de la luminiscencia (Er^{3+} y Yb^{3+}) en la solución precursora utilizada para el depósito de las películas. Una vez depositadas las películas de ZrO_2 se estudió su estructura cristalina, su composición química, su morfología superficial y sus propiedades luminiscentes. En este caso se observó que las muestras depositadas a 600°C exhiben los picos de difracción más intensos; desafortunadamente estas películas tienen muy pobre adherencia al sustrato y propiamente no son una película sino un polvo sobre el sustrato. De este modo, se eligen las películas depositadas a 550°C como las que poseen las mejores características. A partir de aquí se procedió a introducir en la solución precursora diferentes porcentajes del ion Er^{3+} . Con la introducción de Er^{3+} en las películas, se analizan los efectos de la presencia de estos iones sobre la estructura cristalina, las bandas de emisión óptica, la morfología superficial y la composición elemental de las muestras. Se encuentra que las películas depositadas obtienen su mayor intensidad de emisión cuando se introduce, en la solución precursora, un 1 %at. de iones de Er^{3+} . Manteniendo fijo el 1 %at. de iones de Er^{3+} se agregaron a la solución diferentes porcentajes de iones de Yb^{3+} y se estudió el efecto, sobre las propiedades estructurales y ópticas, que ejerce la presencia de estos iones.

3.1. Síntesis de las Películas de ZrO_2 , $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ y $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$

Para la síntesis de las películas de ZrO_2 , $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ y $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ se utilizó la técnica de Rocío Pirofítico Ultrasónico (RPU). Para el depósito de las películas de ZrO_2 se preparó una solución precursora a partir de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ disuelto en agua desionizada con una molaridad de 0.05 M. Las temperaturas de depósito fueron variadas entre 400°C y 600°C en pasos de 50°C . El flujo de gas portador se fijó en 10 litros/minuto y los tiempos de depósito variaron entre 8 y 10 minutos. Se observó que las muestras depositadas a 550°C presentan las mejores propiedades cristalinas y de adherencia al sustrato. A partir de estas condiciones se agregaron, a la solución precursora, diferentes cantidades de iones de Er^{3+} (1, 3, 5, 10 y 20 %at.). Esto se logra disolviendo distintas concentraciones de $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en la solución acuosa. Se observó que las películas de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ (1 %at.) exhibieron las mejores propiedades. Entonces a la solución anterior se agregaron diferentes concentraciones de iones de Yb^{3+} en forma de $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; estas concentraciones fueron: 0.5 %at., 1 %at., 3 %at., 5 %at., 10 %at., 15 at. % y 20 %at.

3.2. Caracterización de las Películas

La estructura cristalina de las películas, estudiadas en este trabajo, fue determinada por medio de difracción de rayos X en un difractorómetro Bruker D8 Advance que utiliza una longitud de onda de 1.54 \AA proveniente de un blanco de cobre ($\text{CuK}\alpha$). El tipo de configuración utilizada fue de haz rasante y el intervalo de operación fue de 5° a 70° . La morfología superficial de las películas en este trabajo, se estudió por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) con un equipo CARL ZEISS, modelo CZM-6390LV. La composición química de estas películas fue estudiada por espectroscopia de dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés), mediante un detector de rayos X de Si-Li marca Oxford modelo Pentafet instalado en el Microscopio Electrónico de Barrido. Los espectros de emisión fotoluminescente (PL), de las películas bajo estudio, se obtuvieron excitando con un láser (Spectra, modelo NIR1) en el infrarrojo con una longitud de onda de 980 nm y una potencia de 1 watt, y registrando la emisión de luz visible mediante un espectrofluorímetro SPEX Fluoromax-P conectado a un ordenador en donde se gravan y muestran los espectros correspondientes. Las mediciones de catodoluminiscencia (CL, por sus siglas en inglés) se efectuaron colocando las muestras dentro de una pequeña cámara con vacío (0.02 mTorr) y excitándolas con un haz de electrones acelerados provenientes de una fuente con cátodo frío: Luminoscope modelo ELM-2 MCA, RELION Co. La luz visible emitida por las películas fue enviada al espec-

trofluorímetro antes mencionado mediante una fibra óptica, donde se registran y exhiben los espectros generados. En este equipo se pueden hacer variaciones del voltaje acelerador de los electrones, la corriente electrónica y el área de excitación. En el caso presente, se utilizaron un voltaje = 6kV, una corriente $I = 0.03$ mA y un área de excitación circular de aproximadamente 3 mm de diámetro.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los análisis de los resultados de la caracterización sobre las películas de ZrO_2 , $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ y $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ depositadas por la técnica de RPU.

4.1. Resultados de las películas de ZrO_2

Los difractogramas de las películas de ZrO_2 , en función de la temperatura de depósito, indican que la estructura cristalina de estas películas es dependiente de la temperatura. Para las muestras depositadas a temperaturas bajas (400°C y 450°C) se observó que presentan una mezcla de fases: tetragonal + ortorrómbica del ZrO_2 . Al aumentar la temperatura hasta 500°C y más se observó una evolución de la fase cristalina mezclada hacia la fase tetragonal del ZrO_2 . Naturalmente, a medida que aumenta la temperatura se observa que los picos de difracción se definen mejor y tienen una mayor intensidad, en la figura 4.1 se pueden observar los difractogramas mencionados.

En la figura 4.1 se puede apreciar que las películas sintetizadas a 600°C son las que cristalizan mejor debido a que sus picos de difracción son los más intensos; estas películas presentan una muy pobre adherencia al sustrato y son prácticamente polvos sobre el sustrato y no propiamente una película bien constituida. Debido a esto la máxima temperatura a la que se depositaron las películas (bajo estudio en este trabajo) fue 550°C y son las que se consideran en los demás estudios realizados.

En las figuras 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6 es posible observar micrografías sobre la morfología superficial de las películas de ZrO_2 obtenidas por SEM. Todas las

imágenes fueron tomadas con electrones secundarios, con un voltaje de 5 kV, a una amplificación de 5 kX, a una distancia de trabajo de 5.5 mm (distancia entre la muestra y el detector) y un tamaño de apertura de 10 micrómetros. Estas micrografías fueron tomadas sobre muestras depositadas a temperaturas de sustrato de 400 , 450, 500, 550 y 600 °C. En general, se puede observar que todas las películas presentan una morfología con una gran rugosidad.

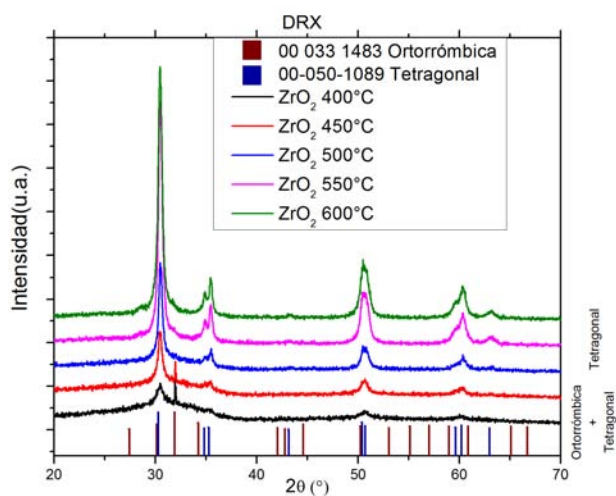


Figura 4.1: Difractograma obtenido de la serie de óxido de circonio a diferentes temperaturas (de 400° C a 600° C).

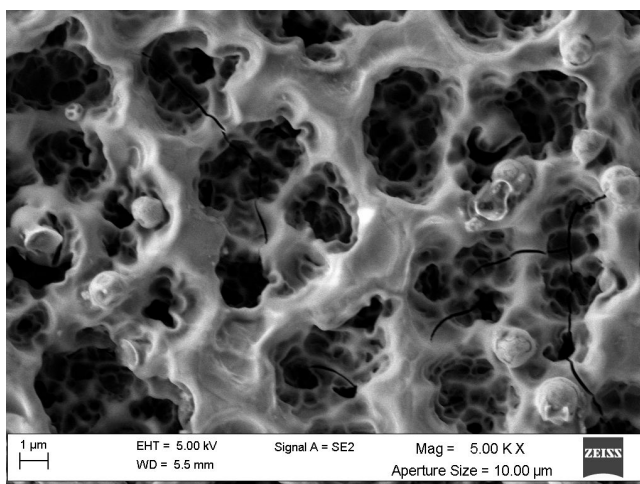


Figura 4.2: Micrografía de la película de óxido de circonio a 400 °C.

En las micrografías de las películas de ZrO_2 depositadas a $400^\circ C$ se observa una red de venas con gran cantidad de poros, que además contienen partículas de forma esferoide. Las partículas esferoides (de aproximadamente un micrómetro de diámetro) se forman debido a los gases residuales de las reacciones químicas (vapor de agua, cloro, etc.) que inflan parte del material en crecimiento. También se puede apreciar fisuras o grietas que son propias de un material no completamente procesado, ya que en este caso la energía térmica disponible (debido a la temperatura baja) no es suficiente para un completo procesamiento del material en crecimiento. Además dentro de ésta existen fisuras en toda la red. Todo esto es visible en la figura 4.2.

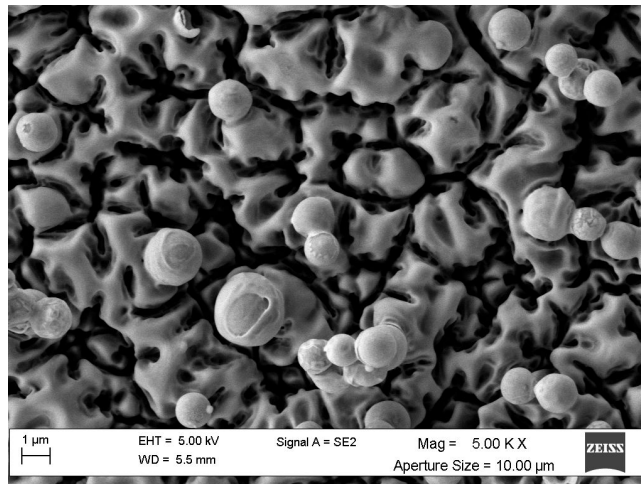


Figura 4.3: Micrografía de la película de óxido de circonio a $450^\circ C$.

En las muestras de ZrO_2 depositadas a mayores temperaturas, $450^\circ C$, es posible observar superficies más compactas y libres de grietas; aparecen pequeñas islas sobre las cuales se depositan las partículas esféricas. Véase la figura 4.3.

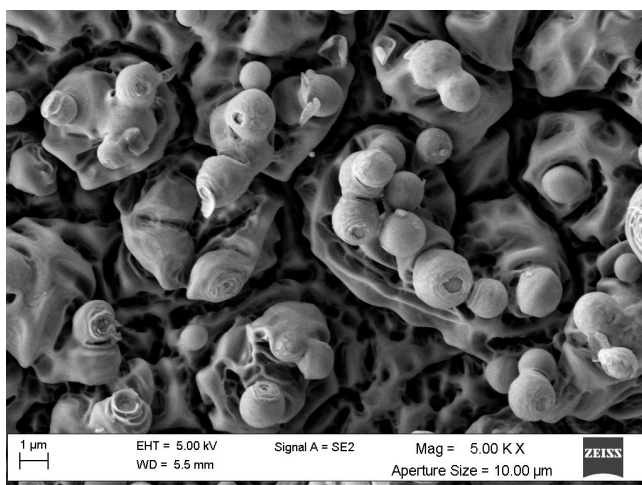


Figura 4.4: Micrografía de la película de óxido de circonio a 500 °C.

Para las muestras de ZrO_2 depositadas a 500°C y 550°C se observan una mayor cantidad de partículas esféricas con muchos huecos entre ellas lo que conforma morfologías con una gran área superficial. Se aprecia que algunas de las partículas esféricas han explotado debido a la mayor presión interna de los gases residuales. Además, estas partículas exhiben un diámetro mayor. Véanse las figuras 4.4 y 4.5.

Finalmente, las micrografías de las muestras de ZrO_2 depositadas a 600°C, figura 4.6, muestran grandes cúmulos de material con formaciones esféricas de mayor diámetro, como ya se dijo anteriormente éste es un material en forma de polvo con muy poca adherencia al substrato.

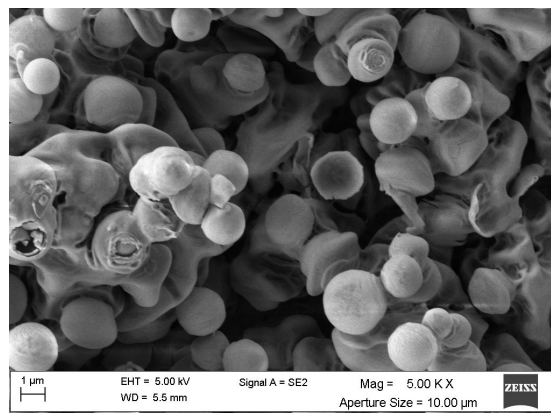


Figura 4.5: Micrografía de la película de óxido de circonio a 550 °C.

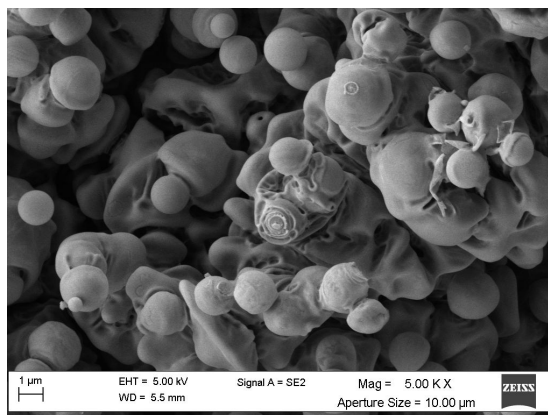


Figura 4.6: Micrografía de la película de óxido de circonio a 600 °C.

Los elementos que aparecen en las mediciones de EDS para las películas de ZrO_2 depositadas a diferentes temperaturas de sustrato son Zr, O y Cl. La aparición de Cl se debe a que los reactivos precursores son cloruros. El porcentaje atómico obtenido de Zr es mayor del que se esperaba, de hecho la relación Zr/O es 1:2.629 por lo que hay más oxígeno en las películas ya que se esperaba una relación 1:2. Esto se debe a que posiblemente el haz incidente penetra hasta el sustrato, ya que este es rico en oxígeno.

Los porcentajes de los elementos antes mencionados y su correspondiente gráfica de intensidad de cuentas v. s. la energía asociada a transiciones de cada elemento químico, obtenidos por EDS, para las muestras depositadas a 600°C, se presentan en las tablas siguientes:

| Elemento | % en Peso | % Atómico |
|----------|-----------|-----------|
| O K | 30.92 | 70.92 |
| Cl K | 2.03 | 2.1 |
| Zr L | 67.04 | 26.97 |
| Total | 100 | 100 |

Cuadro 4.1: Resultados de los componentes químicos de las películas de ZrO_2 a 600°C.

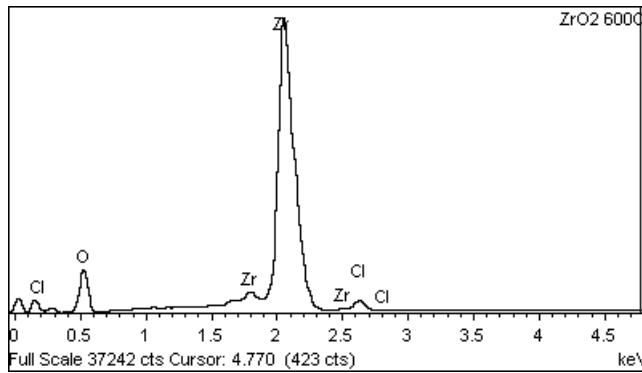


Figura 4.7: Espectro de energía dispersada para la película de ZrO_2 a 600°C .

4.2. Resultados de las Películas de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$

Con la introducción de iones de Er^{3+} a las películas de ZrO_2 ($\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$) se observaron cambios en la estructura cristalina y las propiedades ópticas del material. Dichos cambios son presentados a continuación.

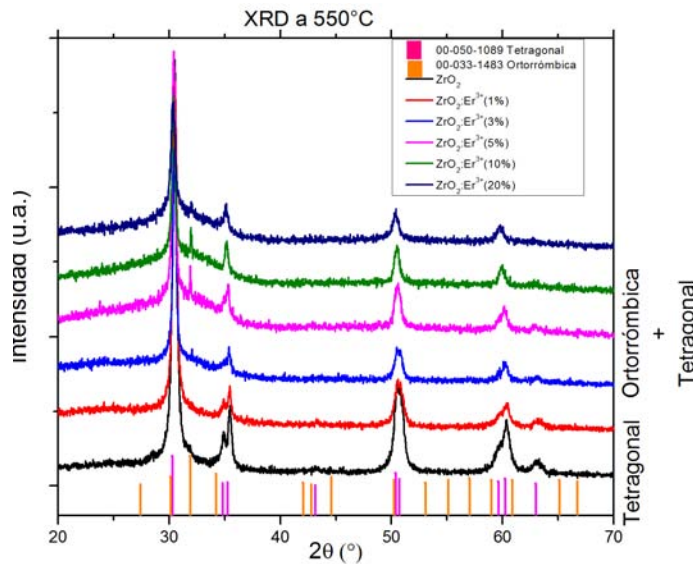


Figura 4.8: Difractograma del patrón de rayos X para la serie de películas de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$.

Como ya se mencionó antes, de aquí en adelante se considera que las pelícu-

las depositadas a 550°C son las que tienen las mejores características cristalinas. Luego entonces esta es la temperatura elegida para el depósito de las películas activadas ópticamente con iones de Er^{3+} ($\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$).

En la figura 4.8 se presentan los difractogramas para las películas de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ depositadas a 550°C con variaciones en el porcentaje atómico de los iones activadores de la luminiscencia, Er^{3+} (0 %at., 1 %at., 3 %at., 5 %at., 10 %at. y 20 %at.). Aquí se observan cambios en la estructura cristalina de las películas al ir cambiando la concentración de los iones activadores (Er^{3+}). Las películas con 0 %at. y 1 %at., presentan la fase tetragonal, las restantes muestran una mezcla de fases: tetragonal + ortorrómbica.

Los elementos químicos que aparecen en las mediciones de EDS para las películas de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ depositadas a 550°C con diferentes valores de la concentración del activador son: Zr, O, Er y Cl. En las tablas siguientes se presentan los porcentajes de los elementos antes mencionados y su correspondiente gráfica de intensidad de cuentas v. s. la energía asociada a transiciones de cada elemento químico:

Para las películas de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ (1 %at.)

| Elemento | % en Peso | % Atómico |
|----------|-----------|-----------|
| O K | 35.21 | 74.91 |
| Cl K | 1.98 | 1.9 |
| Zr L | 61.33 | 22.89 |
| Er L | 1.48 | 0.3 |
| Total | 100 | 100 |

Cuadro 4.2: Porcentajes en peso y atómico de los componentes químicos de las películas de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ (1%at.).

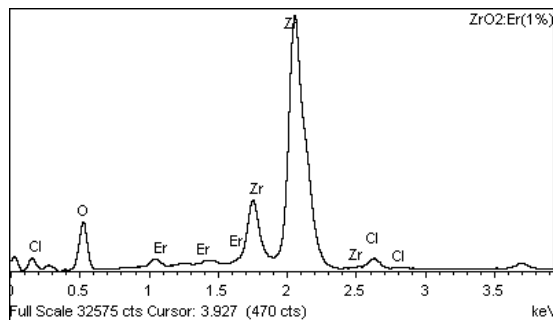


Figura 4.9: Espectro de energía dispersada para las películas de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ (1 %at.).

Para películas de $ZrO_2:Er^{3+}$ (3 %at.).

| Elemento | % en Peso | % Atómico |
|----------|-----------|-----------|
| O K | 32.01 | 71.9 |
| Cl K | 3.42 | 3.46 |
| Zr L | 60.11 | 23.68 |
| Er L | 4.46 | 0.96 |
| Total | 100 | 100 |

Cuadro 4.3: Porcentajes en peso y atómico de los componentes químicos de las películas de $ZrO_2:Er^{3+}$ (3%at.).

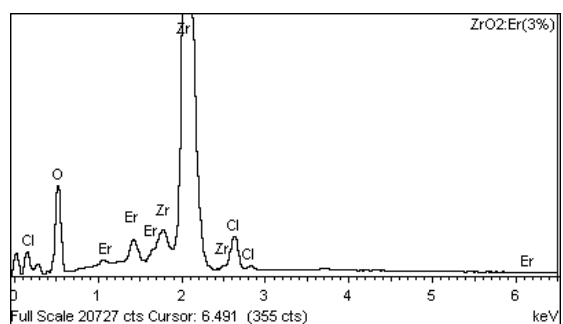


Figura 4.10: Espectro de energía dispersada para las películas de $ZrO_2:Er^{3+}$ (3 %at.).

Para películas de $ZrO_2:Er^{3+}$ (5 %at.)

| Elemento | % en Peso | % Atómico |
|----------|-----------|-----------|
| O K | 30.5 | 70.67 |
| Cl K | 3.71 | 3.88 |
| Zr L | 58.81 | 23.9 |
| Er L | 6.98 | 1.55 |
| Total | 100 | 100 |

Cuadro 4.4: Porcentajes en peso y atómico de los componentes químicos de las películas de $ZrO_2:Er^{3+}$ (5%at.).

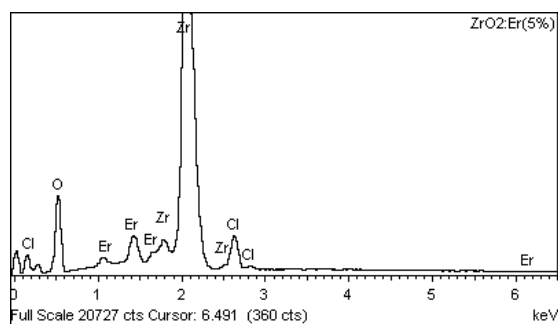


Figura 4.11: Espectro de energía dispersada para las películas de $ZrO_2:Er^{3+}$ (5 %at.).

Para películas de $ZrO_2:Er^{3+}$ (10 %at.)

| Elemento | % en Peso | % Atómico |
|----------|-----------|-----------|
| O K | 29.03 | 70.62 |
| Cl K | 2.77 | 3.05 |
| Zr L | 53.91 | 23 |
| Er L | 14.29 | 3.33 |
| Total | 100 | 100 |

Cuadro 4.5: Porcentajes en peso y atómico de los componentes químicos de las películas de $ZrO_2:Er^{3+}$ (10%at.).

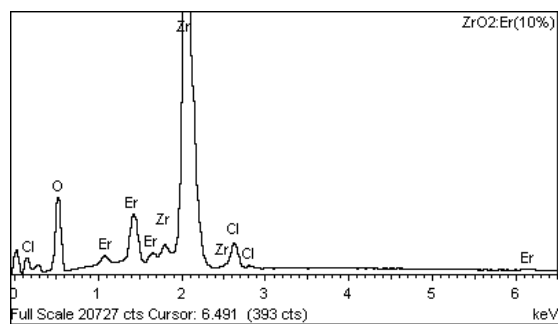


Figura 4.12: Espectro de energía dispersada para las películas de $ZrO_2:Er^{3+}$ (10 %at.).

Para películas de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ (20 %at.)

| Elemento | % en Peso | % Atómico |
|----------|-----------|-----------|
| O K | 25.57 | 69.26 |
| Cl K | 1.38 | 1.69 |
| Zr L | 46.87 | 22.27 |
| Er L | 26.18 | 6.78 |
| Total | 100 | 100 |

Cuadro 4.6: Porcentajes en peso y atómico de los componentes químicos de las películas de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ (20%at.).

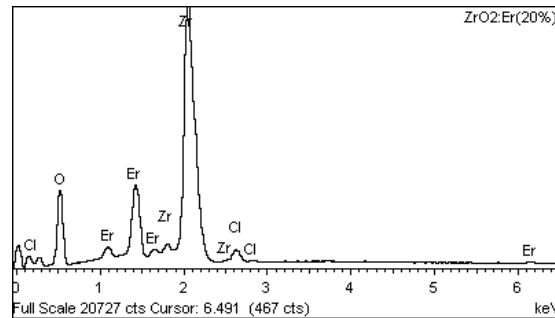


Figura 4.13: Espectro de energía dispersada para la película de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ (20 %at.).

Cuando se obtiene una relación de los porcentajes atómicos de Zr:O ésta es muy cercana a 1:3 en todas las muestras. Por lo tanto este exceso de oxígeno, al igual que en la muestras que únicamente tienen la red anfitriona, posiblemente se deba a los residuos y/o a que el haz de rayos X penetra a la muestra e interactúa con el sustrato. En lo que respecta al porcentaje atómico obtenido de Er^{3+} es, aproximadamente, 3 veces menor que la cantidad de porcentaje en la solución precursora.

En la figura 4.14 se exhiben los espectros de emisión de la fotoluminiscencia para las películas de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ depositadas a 550°C , excitadas con un láser cuya longitud de onda es 980 nm y haciendo variaciones en el porcentaje atómico de los iones activadores de la luminiscencia (Er^{3+}). Todos los espectros muestran bandas de emisión correspondientes a las transiciones electrónicas propias de los iones de Er^{3+} . Dichas bandas se asocian a las transiciones: ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (centrada en 526 nm), ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (cuyas bandas fueron centradas en 544 nm y 561 nm) y ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (con un doblete de bandas centradas en 654 nm y 676nm)[9]. Es posible observar que la mayor intensidad de luminiscencia se obtuvo para las películas activadas con 1 %at. de iones de Er^{3+} en la solución

precursora.

La figura 4.15 presenta los espectros de emisión obtenidos por catodoluminiscencia de las películas de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ depositadas a 550°C , excitadas ahora con un haz de electrones acelerados con 7 kV y nuevamente variando los porcentajes de los iones activadores de la luminiscencia. En este caso aparecen las mismas bandas de emisión que en fotoluminiscencia, es decir ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (centrada en 526 nm), ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (con dos bandas centradas en 545 nm y 563 nm) y ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (con dos bandas que fueron centradas en 657 nm y 679nm). De esta manera se observa que los iones de Er^{3+} se pueden activar eficientemente tanto con radiación infrarroja como con electrones acelerados. Nuevamente, como en el caso de PL, una concentración de iones de Er^{3+} de 1 %at. proporciona las emisiones de mayor intensidad.

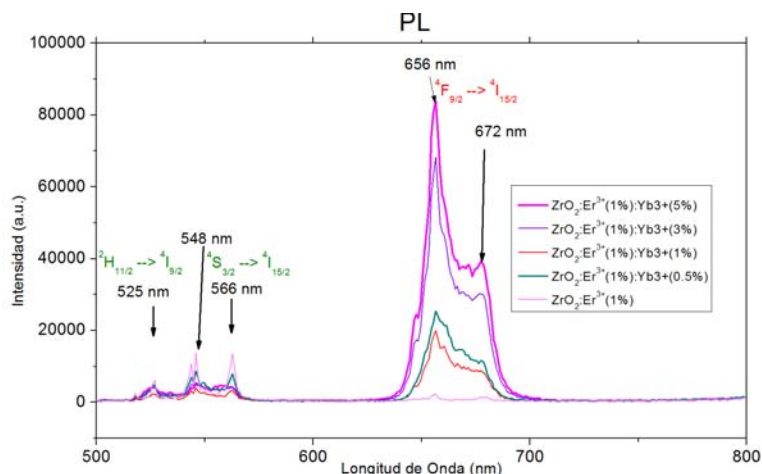


Figura 4.14: Espectro de fotoluminiscencia (*Up-conversion*) para la serie de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ excitado con un láser de 980 nm.

4.3. Resultados para las Películas de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$

En este caso, se parte de películas de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ (1 %at.) depositadas a 550°C y se agregan iones de Yb^{3+} a la solución precursora; se hace una variación en el porcentaje atómico de esos iones considerando los valores siguientes: 0.05 %at., 1 %at., 3 %at., 5 %at., 10 %at., 15 %at. y 20 %at. De esta manera se obtienen películas de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ y se estudia cual es el efecto de la inclusión de los iones de Yb^{3+} ; los resultados se presentan a continuación.

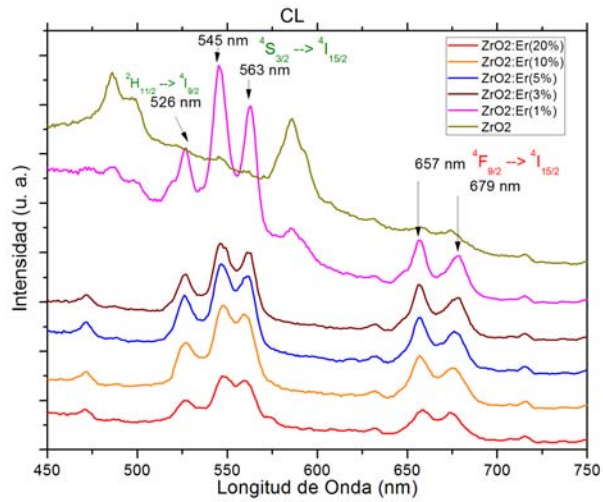


Figura 4.15: Espectro de cátodoluminiscencia (*Up-conversion*) para la serie de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$.

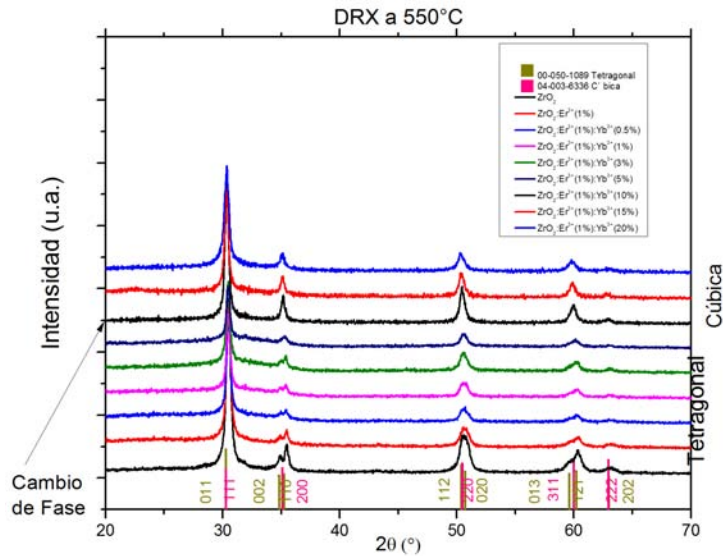


Figura 4.16: Difractograma de los patrones de difracción de la serie de películas $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$.

La figura 4.16 exhibe los difractogramas de las películas de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ y $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$, con variaciones en el %at. de iones de Yb^{3+} incorporado en las películas. Al introducir el nuevo dopante (Yb^{3+}), se observó que hay un cambio de fase cristalina en el sistema. Las muestras pasan de una la fa-

se tetragonal a la fase cúbica. El difractograma con los picos más intensos y mejor definidos al introducir los iones de Yb^{3+} resultó ser aquel con 10 %at. ($\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}(1\%):\text{Yb}^{3+}(10\%)$) presentando la fase cúbica, típica del ZrO_2 . Estos resultados concuerdan con los observados para muestras de este material en forma de polvos, ya que en ellos también se encontraron mezclas de fases cúbicas y tetragonales [9, 33, 35, 36, 11, 37, 38, 39]. Los picos de difracción que se identificaron, en las muestras, para la red tetragonal (PDF 00-050-1089) fueron (011), (002), (110), (112), (020), (013), (121), (202); y para la red cúbica (PDF 04-003-8336) fueron (111), (200), (220), (311) y (222).

A las muestras que presentaron las mejores propiedades en cuanto a su estructura cristalina ($\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}(1\% \text{at.}):\text{Yb}^{3+}(10\% \text{at.})$), se les depositó ahora sobre sustratos de cuarzo y se les dio un tratamiento térmico a 800°C durante 4 horas, estas muestras presentaron un cambio de fase pasando del sistema cúbico a una mezcla de fase del sistema cúbico + tetragonal. En estas muestras se observa un mejoramiento notable de las intensidades de los picos de difracción, indicando una mejor cristalinidad. Esto se ilustra en la figura 4.17.

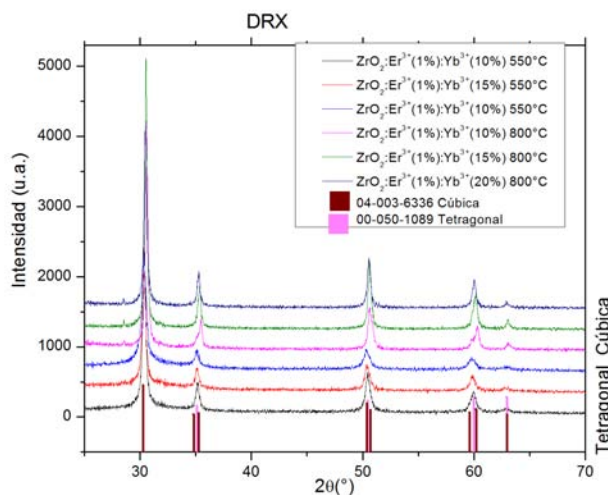


Figura 4.17: Patrones de difracción de la serie de películas de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ sintetizadas a 500°C y 800°C .

Por limitaciones en cuanto al acceso al equipo de medición, en este caso, sólo se consideraron las películas: $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}(1\% \text{at.}):\text{Yb}^{3+}(1\% \text{at.})$ y $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}(1\% \text{at.}):\text{Yb}^{3+}(20\% \text{at.})$ que son los casos extremos en cuanto a la activación con iones de Yb^{3+} , para las mediciones de EDS. Abajo se presentan los resultados obtenidos.

Para películas $ZrO_2:Er^{3+}(1\%at.):Yb^{3+}(1\%at.)$

| Elemento | % en Peso | % Atómico |
|----------|-----------|-----------|
| O K | 27.41 | 67.39 |
| Cl K | 3.35 | 3.71 |
| Zr L | 64.44 | 27.78 |
| Er L | 3.26 | 0.77 |
| Yb L | 1.55 | 0.35 |
| Total | 100 | 100 |

Cuadro 4.7: Porcentajes en peso y atómico de los componentes químicos de las películas de $ZrO_2:Er^{3+}(1\%at.):Yb^{3+}(1\%at.)$.

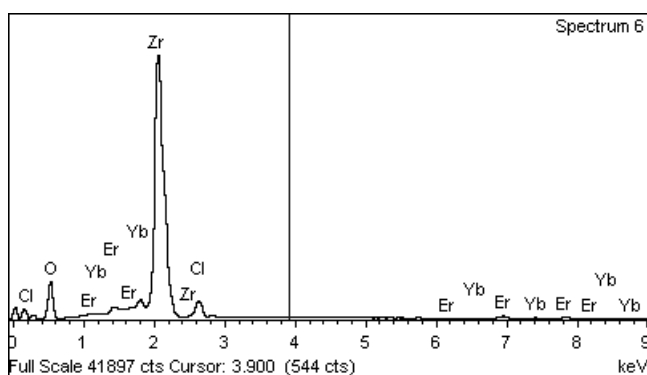


Figura 4.18: Espectro de energía dispersada para la película de $ZrO_2:Er^{3+}(1\%at.):Yb^{3+}(1\%at.)$.

Para películas $ZrO_2:Er^{3+}(1\%at.):Yb^{3+}(20\%at.)$

| Elemento | % en Peso | % Atómico |
|----------|-----------|-----------|
| O K | 25.57 | 67.61 |
| Cl K | 3.72 | 4.44 |
| Zr L | 48.57 | 22.53 |
| Er L | 1.57 | 0.4 |
| Yb L | 20.58 | 5.03 |
| Total | 100 | 100 |

Cuadro 4.8: Porcentajes en peso y atómico de los componentes químicos de las películas de $ZrO_2:Er^{3+}(1\%at.):Yb^{3+}(20\%at.)$.

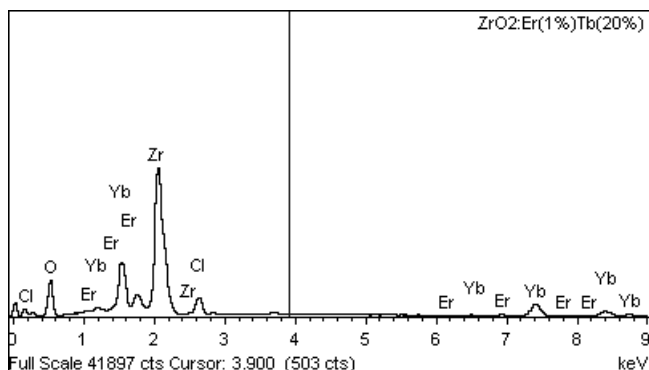


Figura 4.19: Espectro de energía dispersada para la película de $ZrO_2:Er^{3+}$ (1 %at.): Yb^{3+} (20 %at.).

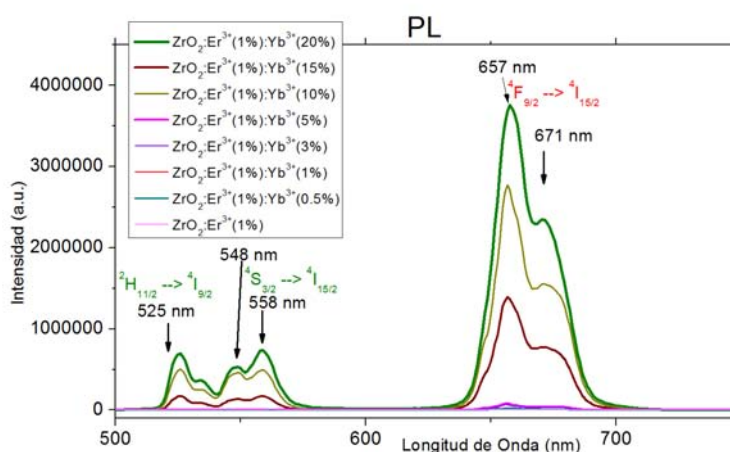


Figura 4.20: Espectros de fotoluminiscencia (“Up-conversion”) obtenidos de la serie de películas $ZrO_2:Er^{3+}:Yb^{3+}$.

Los espectros de emisión fotoluminiscente (PL) de las películas de $ZrO_2:Er^{3+}:Yb^{3+}$ depositadas a $550^\circ C$ y excitadas con una radiación con longitud de onda de 980 nm se pueden observar en la figura 4.20. En este caso, se hace una variación del porcentaje de iones de Yb^{3+} incorporados a las películas de $ZrO_2:Er^{3+}$ (1 %at.). Los resultados mostraron que al incorporar iones de Yb^{3+} al sistema $ZrO_2:Er^{3+}$ (1 %at.) se siguen observando las mismas bandas propias de los iones de Er^{3+} , éstas corresponden a las transiciones electrónicas $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (banda centrada en 525 nm), $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (con un doblete cuyas bandas fueron centradas en 548 nm y 566 nm) y $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (con un doble en el cual sus bandas están centradas en 656 nm y 672nm). Lo notable, en este caso, es

que las intensidades de emisión son mucho mayores respecto de cuando los iones de Yb^{3+} no están presentes; además no se observan emisiones propias de los iones de Yb^{3+} , lo que indica que hay una transferencia de la energía desde estos iones a los niveles propios de los iones de Er^{3+} .

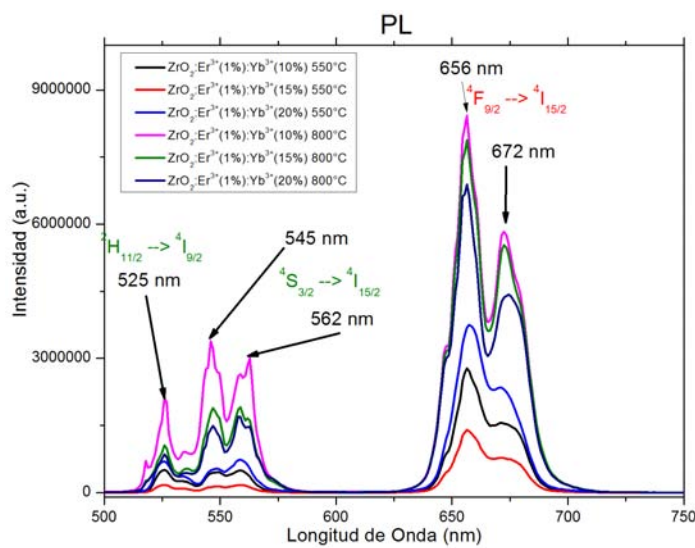


Figura 4.21: Espectros de fotoluminiscencia (“Up-conversion”) obtenidos de la serie de películas $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ sintetizadas a 500°C y 800°C .

Además, se observa un efecto muy interesante: generalmente las bandas en la región verde son de mayor intensidad que aquellas de la región roja (para el caso de las películas de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$), con la incorporación de los iones de Yb^{3+} se invierte el efecto: ahora las bandas en la región roja son las de mayor intensidad. Aquí, con la presencia y con el aumento del porcentaje de iones de Yb^{3+} , se favorece la probabilidad de transición desde los niveles que dan origen a las emisiones en la región roja. Sin embargo, en este punto es necesaria una investigación más profunda para aclarar la causa de este efecto. Un efecto semejante es observado en otras investigaciones [9, 33, 35, 36, 11, 37, 38, 39]. La mayor intensidad de la emisión de “up-conversion” se logra en las muestras con una concentración de 10 %at. de iones de Yb^{3+} , es decir para la muestra $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}(1\text{ %at.}):\text{Yb}^{3+}(10\text{ %at.})$.

En la figura 4.22 se pueden apreciar los espectros de emisión de la catodoluminiscencia de las películas de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}(1\%):\text{Yb}^{3+}$ depositadas a 550°C y excitadas con un haz de electrones acelerados con 7 kV. En este caso se varió el porcentaje de iones de Yb^{3+} (0.05 %at., 1 %at., 3 %at., 5 %at., 10 %at., 15 %at. y 20 %at.). Se observan las mismas transiciones electrónicas que los espectros de emisión PL en las regiones verde y roja: ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (centrada en 526 nm), ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (cuyas bandas fueron centradas en 545 nm y 563 nm) y ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (bandas centradas en 657 nm y 679 nm); todas correspondientes a los iones de Er^{3+} . En este caso las intensidades de las bandas son parecidas aunque las de la región verde son ligeramente más intensas que aquellas de la región roja. Esto indica una influencia del co-dopante (Yb^{3+}) en las bandas de la región roja del espectro (mejora su intensidad). Las películas de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}(1\%):\text{Yb}^{3+}(10\%)$ son las que muestran la mayor intensidad catodoluminiscente al igual que en el espectro fotoluminiscente.

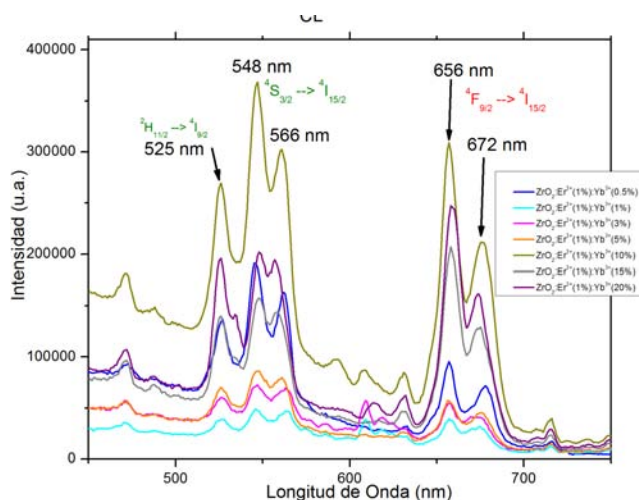


Figura 4.22: Espectros de catodoluminiscencia para la serie de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$.

En las figuras 4.23 y 4.24 se muestran micrografías de las películas de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}(1\%):\text{Yb}^{3+}(1\%)$ y de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}(1\%):\text{Yb}^{3+}(20\%)$, respectivamente, de películas depositadas a 550°C . Estas morfologías son muy semejantes a las mostradas por las películas de ZrO_2 y $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$. También presentan superficies muy rugosas con partículas esféricas. En las películas de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}(1\%):\text{Yb}^{3+}(20\%)$ se observa una mayor presencia de las partículas esféricas, probablemente debido a una mayor cantidad de iones de Yb^{3+} .

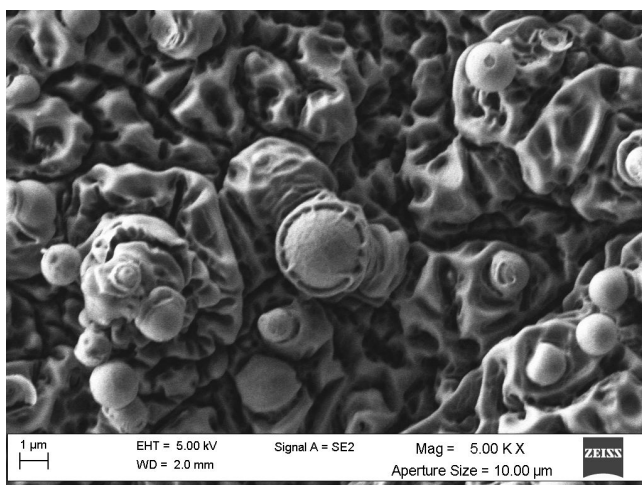


Figura 4.23: *Micrografía de las películas de $ZrO_2:Er^{3+}(1\%at.):Yb^{3+}(1\%at.)$.*

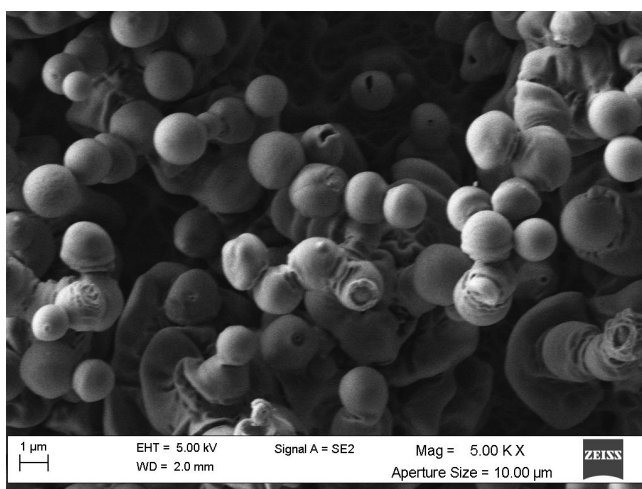


Figura 4.24: *Micrografía de las películas de $ZrO_2:Er^{3+}(1\%at.):Yb^{3+}(20\%at.)$.*

Capítulo 5

Conclusiones

Mediante la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico, se depositaron exitosamente películas de ZrO_2 intrínsecas y activadas ópticamente con iones de Er^{3+} e Yb^{3+} a partir de soluciones acuosas de sales inorgánicas como cloruros. Estas películas presentaron el fenómeno de “up-conversion”, el cual permite obtener emisiones luminiscentes en el intervalo visible del espectro electromagnético a partir de excitar el material con radiaciones en el infrarrojo.

Los difractogramas de XRD obtenidos para muestras con variaciones en la temperatura de depósito mostraron que la fase cristalina evoluciona conforme se incrementa la temperatura de sustrato. Las películas depositadas a temperaturas bajas muestran una mezcla de fases en su estructura cristalina (ortorrómbica + tetragonal). Para temperaturas mayores la fase prevaleciente es la tetragonal del ZrO_2 . Además de la evolución de la fase cristalina, el cambio de temperatura también permitió observar una mayor definición de los picos de difracción, ya que la intensidad de los picos aumentó a medida que la fase cristalina evolucionaba hacia la tetragonal. Otra situación observada fue que la estructura cristalina no sólo evolucionó por el cambio de temperaturas de depósito sino también por la introducción de los iones dopantes en la red anfitriona. Tanto en la serie de películas activadas con iones de Er^{3+} ($\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$) como en aquellas activadas con ambos iones Er^{3+} e Yb^{3+} ($\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$) se observó que a medida que la cantidad del porcentaje de los iones dopantes incrementaba, se observaron cambios en las fases cristalinas: tetragonal a tetragonal + ortorrómbica y de fase tetragonal a cúbica, respectivamente. Se concluye que la presencia de los iones activadores de la luminiscencia ayuda a estabilizar las fases de las películas de ZrO_2 . Los materiales depositados a 600°C tuvieron poca adherencia al sustrato y más que una película constituyeron un polvo. Debido a esto se eligió depositar las películas a una temperatura máxima de 550°C .

Los estudios con SEM mostraron que la morfología superficial de las películas de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ tienen una alta rugosidad y que ésta es dependiente de la temperatura de depósito. A temperaturas bajas se observan superficies porosas, con grietas y pocas partículas esféricas y a medida que la temperatura aumenta se observa una estructura más compacta y con un mayor número de partículas esféricas (y de mayor tamaño) formando cúmulos de ellas. Un efecto semejante se observa con la introducción de los iones activadores y co-activadores.

De acuerdo a las mediciones por EDS se detectaron la presencia de Zr, O, Cl, Er e Yb en las películas de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$. Se observó una tendencia a tener un exceso de oxígeno en el material analizado; esto probablemente se deba a que el haz electrónico (durante la medición) penetre hasta el sustrato (vidrio o cuarzo, ricos en SiO_2) y el sistema sensor cuantifique también parte de las señales de oxígeno presente en dichos sustratos. Aquí es necesario realizar experimentos más cuidadosos para determinar con mayor precisión las cantidades exactas de los elementos presentes en las películas bajo estudio.

Las películas de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$, depositadas a 550°C , mostraron emisiones intensas cuando fueron excitadas por radiación infrarroja (980 nm), presentaron conjuntos de bandas en las regiones verde y roja del espectro visible, típicas del ion Er^{3+} ; en este caso las de mayor intensidad fueron las de la región verde. Esto demuestra que este material posee la capacidad ó cualidad de “up-conversion”. Semejantes resultados se observaron cuando la excitación se realizó con electrones acelerados (CL). En las películas donde, además, se agregaron iones de Yb^{3+} ($\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$) se observaron también las bandas de emisión características de los iones de Er^{3+} (bandas en la región verde y roja del espectro visible) pero en este caso con una mayor intensidad. Esto indica que los iones de Yb^{3+} realizan el papel de co-activador de la luminiscencia; absorben la radiación infrarroja (980 nm) y luego la transfieren a los iones de Er^{3+} para que éstos emitan luz visible con mayor intensidad. También se observó, en este caso, que las intensidades de las bandas de la región roja son más intensas que aquellas de la región verde, contrariamente a lo que sucede en el caso de las películas de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$. Además, este efecto se acentúa a medida que se incorpora un mayor número de iones de Yb^{3+} , hasta un determinado valor. En el caso de los espectros de emisión CL para estas películas también se observaron las emisiones en las regiones verde y roja del espectro visible sólo que sus intensidades de emisión son semejantes. Esto probablemente se deba a la presencia de los iones de Yb^{3+} . En todos los casos las emisiones observadas son muy fuertes y pueden ser observadas a simple vista con iluminación ambiental lo que indica su alta calidad luminiscente. A través del fenómeno de “up-conversion” y CL se obtuvieron emisiones verdes, rojas y combinaciones de ellas (según se introduzcan más o menos iones de Yb^{3+}), las cuales pueden tener diversas aplicaciones, incluyendo la obtención de luz blanca.

De acuerdo a lo antes descrito, este trabajo cumplió con el objetivo planteado ya que se sintetizaron (mediante la técnica de RPU) exitosamente películas de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ que presentaron el fenómeno de “up-conversion”. Dicho fenómeno

se magnificó notablemente en el sistema $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$, ya que los iones de Yb^{3+} juegan el papel de iones sensibilizadores (o co-activadores) los cuales absorben preferentemente fotones del infrarrojo cercano, NIR (980 nm); y como existen transiciones electrónicas de los iones de Yb^{3+} que tienen una energía similar a la de los iones de Er^{3+} se establece una transferencia de energía entre ambos (son resonantes). Entonces esos iones (Yb^{3+}) transfieren sus energías de excitación a los iones de Er^{3+} , los cuales emiten luz visible vía sus propias transiciones. Esto último se observa por el hecho de que no aparecieron bandas de emisión correspondientes a los iones de Yb^{3+} en los espectros de emisión de las películas de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$.

Finalmente, cabe destacar que los materiales que presentan el fenómeno de “up-conversion” tienen potenciales aplicaciones en los procesos de refrigeración y en el aprovechamiento de la radiación infrarroja en las celdas solares. En el caso de la refrigeración hay que considerar el hecho de que para que se efectúe el fenómeno de UC este hace uso de los fonones (vibraciones de origen térmico) de la red anfitriona (en este caso ZrO_2) lo cual se manifiesta como una disminución de su temperatura. En el caso de las celdas solares, éstas convierten en electricidad, mayoritariamente, la luz visible proveniente del sol. Un material con la propiedad de “up-conversion” convierte la radiación infrarroja en radiación visible la cual se puede dirigir hacia una celda solar para así aumentar, en principio, su eficiencia.

Apéndice A

Niveles Energéticos de Iones Libres y de Centros Ópticos en Cristales

En la mecánica cuántica la obtención de la información de un sistema físico se hace a través del hamiltoniano, éste puede ser sencillo o complicado dependiendo del modelo del sistema que deseamos estudiar. En particular los sistemas que se estudian en espectroscopia son los electrones de valencia, lo cual se refiere a los electrones que se encuentran en las capas que no han completado la llamada regla del octeto, ya que en ellos radica la luminiscencia. Entonces para el caso más sencillo, el átomo de hidrogeno, se considera un sistema con un sólo electrón exterior que está sujeto a un potencial V producido por el núcleo del átomo, y entonces la teoría cuántica establece que la ecuación que rige esta situación es la ecuación de Schrödinger no dependiente del tiempo, la cual en la notación de Dirac se escribe así:

$$\hat{\mathcal{H}} |\Psi\rangle = \mathcal{E} |\Psi\rangle, \quad (\text{A.1})$$

donde $\hat{\mathcal{H}}$ es el operador hamiltoniano del sistema, \mathcal{E} es la energía total del sistema y los kets $|\Psi\rangle$ son una combinación lineal de todos los estados de energía que posee el sistema. En el caso del hamiltoniano del átomo de hidrógeno $\hat{\mathcal{H}}_0$ se compone de la suma de los operadores de energía cinética y potencial donde:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \hat{K} + \hat{V}. \quad (\text{A.2})$$

\hat{K} es el operador correspondiente a la energía cinética del electrón (de valen-

cia) del átomo de hidrógeno¹ y \hat{V} es el operador potencial de interacción, el cual para un sistema tipo átomo de hidrogeno es la interacción atractiva Coulombiana entre dos partículas cargadas debido a los signos opuestos de las cargas², negativo para el electrón y positivo para el núcleo. Para obtener la energía se proyecta sobre todos los estados, y suponiendo que la energía es constante, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}_0 | \Psi \rangle = \mathcal{E} \langle \Psi | \Psi \rangle. \quad (\text{A.3})$$

La solución de la ecuación A.3 es la energía del sistema hidrogenoide y las funciones de onda dependen de tres números cuánticos n, m y l:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{nmm_l} &= \frac{-mZ^2e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2n^2\hbar^2} \\ \langle \mathbf{r} | \Psi \rangle &= \Psi = R_{nl}(r)Y_l^{m_l}(\theta, \phi). \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

La función de onda del sistema está compuesta de dos funciones, la radial $R_{nl}(r)$ y la angular $Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$. La parte radial arroja información acerca de los niveles energéticos permitidos del sistema y la parte angular de los desdoblamientos de estos y/o la degeneración de cada estado de energía permitido.

Como el presente trabajo trata acerca de los iones responsables de la luminiscencia es necesario describir el sistema de varios electrones, para que se tomen en cuenta las contribuciones de la energía de cada electrón exterior se suma cada uno de los hamiltonianos de la siguiente manera:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_i \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right), \quad (\text{A.5})$$

computacionalmente es muy difícil realizar los cálculos de cada potencial, por lo que se realiza un promedio de todos los potenciales, este promedio da como resultado un potencial $V(r_i)$, que es del tipo de campo central, y representa la energía potencial del i-ésimo electrón en el campo electrostático producido por el núcleo y los electrones restantes. Por lo tanto, el nuevo potencial central queda de la siguiente manera:

$$V(r_i) = \left\langle \sum_{j \neq i} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_j} \right\rangle. \quad (\text{A.6})$$

Por lo que el nuevo hamiltoniano para varios electrones exteriores sujetos a

¹ $\frac{\mathbf{p}^2}{2m}$
² $-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

un potencial central es:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_i \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(r_i) \right), \quad (\text{A.7})$$

y las funciones de onda de cada i -ésimo electrón exterior dependen de coordenadas esféricas, muy parecidas al sistema con un sólo electrón, ya que se calculan de la misma manera:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{nl} &= \frac{-mZ^2e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2n^2\hbar^2} \\ \langle \mathbf{r} | \Psi \rangle = \Psi &= R_{nl}(r_i) Y_l^{m_l}(\theta_i, \phi_i). \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

A.1. La interacción electrón-electrón

El siguiente paso para obtener las correcciones de la energía es tomar en cuenta la interacción electrostática entre los electrones de valencia, dicha interacción es de carácter repulsivo debido a que son partículas con idéntica carga.

Para que dicha corrección se lleve a cabo se modifica el hamiltoniano de la ecuación A.7 al agregarle la parte del potencial repulsivo de los electrones de valencia. Entonces se obtiene el siguiente hamiltoniano

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{ee} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \quad (\text{A.9})$$

En esta nueva corrección del hamiltoniano el r_{ij} representa la distancia entre los electrones exteriores. Para obtener la energía de este hamiltoniano se toma en cuenta que los operadores \vec{L}_z , \vec{L}^2 , \vec{S}_z , \vec{S}^2 y P_{ij} (operador de intercambio) forman un conjunto completo, por lo que todos los estados de energía permitidos para el sistema del ion son descritos por los números cuánticos L , S , M_L , M_S y $\gamma=-1$. Entonces, se encuentran los valores de la matriz de la energía con ayuda de la ecuación A.3. Con los valores de la matriz de energía se obtiene el determinante de Slater con el cual se construyen las funciones de onda del sistema. Para el caso de los elementos de la matriz H con diferentes números cuánticos n y l (en la proyección) la diferencia de energía entre los elementos de la matriz es despreciable por lo tanto los estados del hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_0$ son los mismo que los de $\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{ee}$. Debido a la suposición anterior se encuentra que la

energía para cada estado se puede escribir mediante los parámetros de Slater, F_0, F_1 , etc; o en términos de los parámetros de Racah, A, B, C, etc.

A.2. La interacción espín - órbita

Una vez que se ha descrito el problema del átomo de hidrógeno lo siguiente es modificar el potencial del hamiltoniano de la ecuación A.2. La modificación se efectúa en el potencial, en donde a éste se le agrega un término extra. Este nuevo término es la proyección del campo magnético generado por el espín sobre el campo magnético generado por el momento angular de la partícula. El espín es una propiedad intrínseca de las partículas que no tiene analogía clásica pero éste produce un campo magnético que es uno de los responsables del desdoblamiento de los niveles de energía permitidos obtenidos en la ecuación A.4.

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{SO} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \xi(r)\vec{l} \cdot \vec{s}, \quad (\text{A.10})$$

en la ecuación anterior \vec{l} es el vector de momento angular del electrón de valencia del átomo y \vec{s} es el espín de dicho electrón. La forma de la función $\xi(r)$ es la siguiente:

$$\xi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2m^2c^2r^3}. \quad (\text{A.11})$$

Por lo que ξ es un término de corrección en la energía del sistema y la magnitud de ésta determina la diferencia de energía entre dos estados con números cuánticos n, l, s, m_l y m_s diferentes, que se obtienen de la matriz de elementos del hamiltoniano de interacción (espín - órbita).

$$\begin{aligned} \langle n'l's'j'm'_j | \xi(r) \frac{\vec{j}^2 - \vec{l}^2 - \vec{s}^2}{2} | nlsjm_j \rangle &= \langle n'l' | \xi(r) | nl \rangle \hbar^2 \\ &\times \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2} \delta_{l'l} \\ &\times \delta_{s's} \delta_{j'j} \delta_{m'_j m_j} \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

aquí todas las deltas son deltas de Kronecker.

Apéndice B

Técnicas de Caracterización

En este apéndice se describen, brevemente, las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de las películas sintetizadas. Los métodos utilizados fueron Difracción de rayos x (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia por dispersión de energía (EDS) y Cátodoluminiscencia (CL). La técnica de fotoluminiscencia fue descrita en el capítulo 3 sobre la Luminiscencia en Sólidos.

B.1. Difracción de Rayos X

En esta sección se presentan los conceptos básicos acerca de la Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés X-Ray Diffraction). Esta técnica se emplea para determinar la estructura cristalina de los materiales.

B.1.1. Producción de rayos X

Cuando partículas cargadas (generalmente electrones) colisionan con la materia se obtienen los rayos X. Considérese un haz de electrones que colisiona contra un cátodo, por ejemplo cobre; para dicha colisión es necesaria una diferencia de potencial V_0 que suministre la energía cinética a los electrones. Entonces, la teoría electromagnética predice que los electrones llegan con una energía eV_0 al impactar con el cátodo, donde e es la carga del electrón. Debido a que los rayos X son emitidos generados por esta colisión, los más intensos son los que tendrán un cuanto de luz $h\nu$ que sea igual a la energía inicial de los electrones incidentes[48].

$$h\nu = eV_0 \quad (\text{B.1})$$

En este caso, son dos los fenómenos que ocurren y que producen rayos X: la radiación de frenado y la emisión de rayos X característicos, ambos se describen en la siguiente sección.

B.1.2. Radiación de Frenado

De la teoría electromagnética de Maxwell sabemos que los cuerpos cargados acelerados producen radiación. Esto es de vital importancia en el fenómeno de la producción de rayos X. Este se puede explicar de la siguiente manera: considérese que un haz de electrones colisiona con un cátodo de cobre, entonces los electrones acelerados que pasen cerca de los núcleos de los átomos del cobre sentirán la presencia de éstos por medio de fuerzas Coulombianas. Entonces, dichos electrones cambiarán su trayectoria y por lo tanto habrá un cambio repentino en su velocidad, produciendo así una aceleración (en este caso una desaceleración) a los electrones desviados; y como se mencionó antes, las partículas con carga aceleradas emiten radiación, por lo cual los electrones acelerados debido a la presencia de los núcleos atómicos emitirán radiación electromagnética continua la cual conocemos como rayos X de frenado o Bremsstrahlung[49].

B.1.3. Rayos X Característicos

La radiación de frenado no es el único fenómeno que puede ocurrir cuando un haz de electrones colisiona con un material. Volviendo al ejemplo anterior con el cátodo de cobre, es importante considerar lo que ocurre con los demás electrones que no son desviados por los núcleos atómicos. Se sabe que un átomo visto muy burdamente, mediante el modelo de Bohr, tiene niveles de energía a los cuales llamamos capas K, L, etc. Entonces, cuando un electrón de una capa inferior, digamos la K, es desplazado (por los electrones incidentes) a alguna capa superior deja un hueco en la capa K. Como los átomos tienden a estar en una configuración estable, algún electrón de una capa superior, digamos L, se desplazará a la capa K cediendo la diferencia de energía en forma de radiación electromagnética, ésta es precisamente lo que se conoce como rayos X característicos. Estas transiciones electrónicas se rigen por medio de las reglas de selección de la mecánica cuántica. La transición es regida por el número cuántico l de la siguiente manera:

$$\Delta l = 0, \dots, |l_1 - l - 2|. \quad (\text{B.2})$$

Dependiendo de la capa electrónica que ocupe dicho electrón la radiación

emitida se llamará K, L, etc. El subíndice (α , β , etc.) que llevan los haces de luz obtenidos de este fenómeno se deben a la probabilidad de que ocurran, es decir, se utiliza α para la radiación electromagnética que más ocurre, β para la que tiene una probabilidad menor de ocurrir, etc.

B.1.4. Condición de Bragg

La ley de Bragg es la ley que gobierna la difracción de los rayos X cuando entran en contacto con los átomos y nubes electrónicas de un material determinado, el cual es considerado como una rejilla de difracción. Desde el punto de vista geométrico en esta ley se considera a los cristales como una construcción de planos tales que actúan como espejos semitransparentes. Algunos de los rayos X son reflejados fuera del plano con un ángulo de reflexión igual al ángulo incidente, pero el resto es transmitido para ser subsecuentemente reflejado por planos siguientes[50].

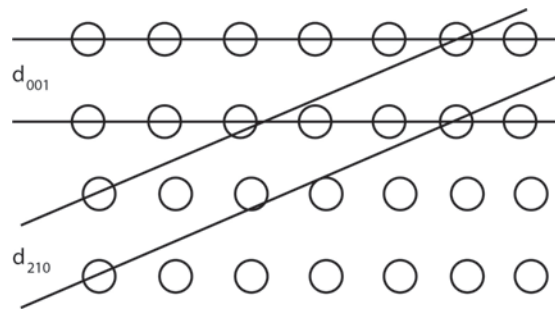


Figura B.1: Planos cristalinos que ejemplifican la separación de estos.

Por lo anterior W. L. Bragg consideró al cristal hecho de planos paralelos de iones, espaciados una distancia d [48]. Las dos condiciones que deben cumplirse para la difracción fueron: (1) que los rayos X deben tener reflexión especular por los iones en cualquiera de sus planos, (2) que los rayos reflejados de planos sucesivos deben interferir constructivamente[51, 52]. La diferencia de trayectorias entre dos rayos es tan solo $2d\text{Sen}\theta$, con θ el ángulo de incidencia. Para los rayos que interfieren constructivamente, esta diferencia de trayectoria debería ser un número entero de longitudes de onda λ , obteniéndose así la célebre condición de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{Sin}\theta_{hkl}. \quad (\text{B.3})$$

Donde n es conocido como el orden de la reflexión. Cuando la condición de Bragg se satisface, los rayos reflejados están en fase e interfieren constructivamente. En cualesquiera otros ángulos de incidencia que no sean los de Bragg, los rayos son reflejados fuera de fase e interfieren destructivamente con lo que se

cancelan entre ellos. En cristales reales, que contienen miles de planos y no sólo dos, la ley de Bragg impone una rigurosa condición en los ángulos a los cuales la reflexión puede ocurrir[50].

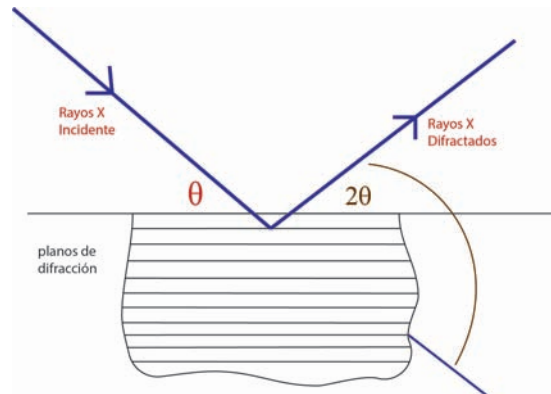


Figura B.2: Esquema de como difractan los rayos X en una muestra dentro de un difractor.

B.2. Microscopio Electrónico de Barrido

El microscopio electrónico de barrido, SEM (por sus siglas en inglés: Scanning Electron Microscopy) es una de las técnicas más utilizadas en la caracterización de la morfología superficial de los materiales a diferentes escalas de ampliación. El SEM utiliza un haz de electrones enfocados que escanean la superficie de la muestra al barrerla en varias direcciones sobre el plano de la muestra, produciendo señales (debidas a los electrones secundarios y retro-dispersados) que son capturadas por medio de un detector y procesadas por un ordenador.

B.2.1. Resolución

La resolución es definida como la distancia mínima para la cual dos estructuras pueden ser separadas y aún aparecer como dos objetos distintos[53]. Sin embargo, Ernst Abb llegó a la conclusión, y probó, que tal límite depende de la longitud de onda de la fuente de la luz que se utiliza, la cual está dada de la siguiente manera:

$$d = 0.612 \frac{\lambda}{n \sin \alpha}, \quad (\text{B.4})$$

donde d = resolución, λ = longitud de onda de la imagen radiada, n = índice de refracción del medio entre el punto de la fuente y las lentes, α = es la mitad

del ángulo del cono de luz del plano del espécimen aceptado como objetivo y $n \text{Sen} \alpha$ es llamada la apertura numérica[53].

B.2.2. Principio básico del SEM

El SEM es un instrumento que utiliza un haz de electrones, por lo cual el principio básico bajo el cual se rige es a partir de las interacciones de los electrones con la materia. Hay dos tipos principales de interacciones entre ambos: la primera se refiere a las interacciones o colisiones elásticas y la segunda a las inelásticas. Estrictamente, en el mundo real, los dos casos son interacciones inelásticas debido a que en ambos casos existe pérdida de energía. Sin embargo, para las interacciones elásticas, la pérdida de energía cinética por la deflexión de los electrones debida a la materia es muy pequeña; de tal forma que es despreciable. En este caso el cambio del ángulo de dirección es muy amplio en la dispersión de los electrones. Si los electrones son dispersados a un ángulo mayor a 90° son llamados electrones retro-dispersados (ERD); con los cuales se puede generar una imagen de la superficie de la muestra en cuestión[51]. Para el caso de interacciones inelásticas, éstas se presentan cuando se tienen colisiones entre átomos de la muestra y los electrones incidentes, por lo cual, parte de la energía cinética de los electrones incidentes del rayo primario es transferida al átomo a causa de las colisiones. Es decir, la pérdida de energía no es despreciable en este caso. La cantidad de energía perdida en las colisiones depende primordialmente de dos factores: El primero es debido a la energía de enlace de los electrones en el átomo de la muestra, y el segundo se presenta si los electrones de la muestra son afectados por separado o colectivamente. Lo importante en este caso es la generación de electrones secundarios, que son definidos por tener una energía menor a 50 eV y son utilizados para formar imágenes de la superficie de la muestra en cuestión[51, 53].

B.2.3. Electrones Secundarios

Los electrones secundarios son producidos al ionizar átomos superficiales de la muestra bajo estudio por efecto de la colisión con los electrones del haz primario. Debido a su baja energía, entre 3 – 5 eV, solo pueden escapar unos cuantos nanómetros de la superficie de la muestra[53], pues su energía cinética es muy baja. Entonces, cuando los detectores captan estos electrones mandan una señal que es detectada por un centellador y luego dirigida a un fotomultiplicador (PMT), con ayuda de un ordenador y dependiendo de la energía de los electrones secundarios se va configurando la imagen superficial del material analizado[53]. La calidad de la imagen morfológica del material depende de la energía y cantidad de electrones que llegan al detector. Las imágenes obtenidas a partir de electrones secundarios proporcionan información morfológica de las

capas superficiales del material bajo estudio.

B.2.4. Electrones Retro-Dispersados (ERD)

Los electrones retro-dispersados se definen como aquellos electrones que escapan de la superficie de la muestra con una energía mayor a 50 eV, y son de vital importancia para obtener información sobre la morfología (y cualitativamente, visualmente, la composición) de la muestra. Debido a que estos electrones salen con energías altas, la región (o profundidad) de la muestra desde la cual se producen es mucho mayor que para electrones secundarios.

B.2.5. Descripción del Equipo

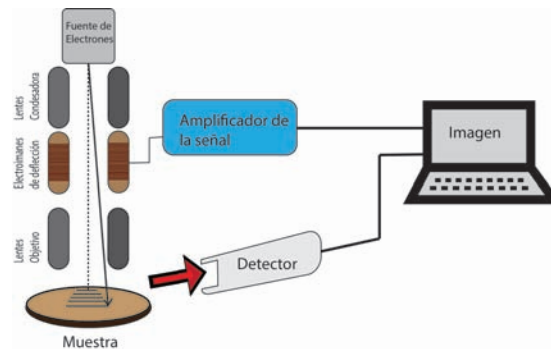


Figura B.3: Esquema de un equipo SEM.

El SEM se puede dividir en dos secciones, la primera se suele llamar Columna Electrónica y la segunda Consola. Dentro de la columna electrónica se encuentran los componentes opto-electrónicos, los cuales consisten primeramente de un cañón de electrones, el cual es la fuente del haz primario de electrones. Dicho cañón produce los electrones termoiónicamente a partir de tungsteno o lantano como cátodos. Una vez producidos los electrones, éstos son acelerados a una energía que va de 1 – 30 kV. Cuando los electrones están acelerados son enfocados por un arreglo de lentes. El primer arreglo de lentes (lentes condensadoras) se utiliza para reducir la sección transversal y dirigir el haz de electrones hacia la muestra. El segundo tipo de conjunto de lentes (lentes objetivos) permite enfocar el punto de cruce (crossover) del haz electrónico sobre la muestra. En la actualidad los lentes usados son lentes electromagnéticas[51]. Además de los lentes, el sistema de barrido consta de bobinas que generan movimiento del haz electrónico en los ejes X e y del plano de la muestra, estas bobinas se incorporan a los lentes objetivo. Este aditamento extra logra un doble barrido, en el cual un

conjunto de bobinas cambian la dirección de los rayos con un ángulo θ respecto del eje del cañón de electrones y otro conjunto mide a un ángulo 2θ en la dirección opuesta. Así, se obtiene una apertura definida y con ella una patrón de barrido que se asocia al área analizada, dando así la imagen de la muestra. Una vez que el detector recoge las señales que se producen en la columna electrónica, éstas son amplificadas y presentadas en la consola. Esta consola se encuentra conformada por un arreglo de circuitos integrados que amplifican la señal y que luego la convierten en señal analógica, misma que se manda a una computadora que analiza la señal, dando como resultado la imagen de la muestra analizada. Dependiendo de la calidad de los diversos equipos existentes y de la capacidad y experiencia del operador se obtendrán imágenes de distintas calidades.

B.2.6. Espectroscopia por Dispersión de Energía

La técnica de espectroscopia por dispersión de energía (EDS) es uno de los estudios que permiten obtener información sobre la composición química de un determinado material. Cuando un haz de electrones acelerados colisiona con un objetivo (muestra sólida) ocurren varios fenómenos: emisión de electrones secundarios, retro-dispersados y Auger; emisión de luz visible (cátodoluminiscencia); emisión de rayos X característicos, etc. Estos últimos son los más importantes para obtener información sobre la composición química de un determinado material, mediante EDS[54]. A muy grandes rasgos este procedimiento consiste en hacer incidir sobre la muestra un haz electrónico, el cual al interactuar con electrones de las capas profundas del átomo (capas K) expulsa a los electrones hacia capas superiores (o incluso fuera del átomo), cuando los huecos de electrones así generados son llenados por otros electrones de las capas superiores se emiten fotones cuya energía es del orden de aquella para los rayos X (éstos son llamados rayos X característicos). Como cada elemento químico tiene sus capas perfectamente definidas, entonces la radiación característica, al pasar un electrón de capas externas a las internas, es única para cada elemento. Es decir, las transiciones electrónicas entre las diferentes capas son características de cada elemento químico de la tabla periódica, debido a que dos electrones en un átomo no pueden tener el mismo conjunto de números cuánticos y por ende la misma energía. Por esto los niveles energéticos de cada material están perfectamente identificados. Es así como es posible identificar el nivel de energía de donde provienen los rayos X característicos y conocer el tipo de elementos que tiene un material, por esta razón se denominan característicos, porque son propios de cada tipo de átomo presente en la muestra bajo estudio.

B.2.7. Instrumentación

Generalmente el equipo (detector) para las mediciones de EDS se encuentra dentro de un SEM. La señal de rayos X que se emplea para estas mediciones es la que se genera de la colisión de los electrones incidentes sobre la muestra bajo estudio. La parte principal del detector de EDS es un diodo de cristales de silicio con una determinada cantidad de átomos de litio difundidos dentro de la matriz anfitriona de Si. Los rayos X capturados por el detector de Si-Li son convertidos en una señal eléctrica la cual es procesada y amplificada por un software en un ordenador. La información es desplegada en una gráfica de intensidades o cuentas v.s. la energía asociada a cada transición la cual es representativa de cada elemento químico presente en la muestra bajo estudio. La gráfica consta de bandas asociadas a las transiciones antes mencionadas; las intensidades de estas bandas corresponden a la mayor o menor presencia de determinados átomos de la muestra estudiada.

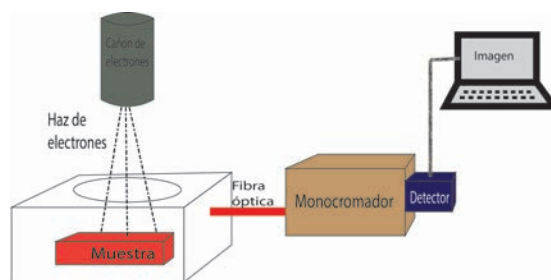


Figura B.4: Esquema de un equipo de EDS.

B.3. Catodoluminiscencia

La catodoluminiscencia (CL) es el fenómeno luminiscente en el cual la fuente de excitación son los rayos catódicos (electrones con gran energía cinética que interactúan con el material bajo estudio). Esta espectroscopia es un fenómeno óptico y eléctrico que se provoca al hacer incidir un haz de electrones de alta energía, sobre un material luminiscente. Actualmente esta técnica tiene muchas áreas de aplicación, tales como: la Arqueología, Biología, Cerámicos, Herbicidas, Medicina, Polímeros, Semiconductores y Superconductores, por mencionar algunos. Y principalmente en tubos de rayos catódicos y en dispositivos donde un material luminiscente se utiliza para la formación de imágenes como en monitores de televisión, pantallas de microscopios electrónicos de transmisión (TEM), pantallas de osciloscopios, etc.

B.3.1. Interacción de los Rayos Catódicos con los Sólidos

Cuando los electrones de alta energía colisionan con una muestra sólida pueden ocurrir, entre otros, los siguientes fenómenos:

1. Que la interaccionen con la red cristalina resultando con una dispersión elástica.
2. Que la dispersión sea inelástica y los electrones pierdan energía
3. Que la carga de la red cristalina pueda redistribuirse a consecuencia de un cambio del campo eléctrico donde los electrones se introdujeron
4. Las pérdidas de energía pueden involucrar excitaciones de una sólo electrón (de la red) o excitaciones colectivas de los electrones incidentes con la red (plasmones, en el caso de un metal).

Si la dispersión de los electrones es elástica, se pueden generar electrones retro-dispersados, los cuales se utilizan para la formación de imágenes en el SEM. Si por el contrario la dispersión de electrones (los del haz primario de electrones acelerados) es inelástica entonces se producen electrones secundarios, fotones de catodoluminiscencia, fonones acústicos y térmicos, plasmones en el cuerpo del material y la superficie, electrones Auger y rayos X característicos[13]. La dispersión de la energía cinética de los electrones primarios (electrones que colisionan y penetran en la muestra) es un proceso tipo cascada complicado que al final es transmitido por excitaciones de una sola partícula y fotones. Las excitaciones de una sola partícula son usuales en semiconductores y aislantes debido a su baja densidad de electrones libres. Las excitaciones colectivas (plasmones) son frecuentes en metales debido a su alta conductividad.

Al hacer incidir un haz de electrones sobre un sólido una gran parte de ellos penetran en el material y otra parte es expulsada como electrones retro-dispersados debido a la dispersión elástica, causada por el arreglo de los átomos del material en las inmediaciones de la superficie. Los electrones que penetran, durante su trayectoria van perdiendo su energía a través del material debido a las colisiones inelásticas con los iones y las nubes electrónicas de la red, generando varios tipos de señales, como ya se señaló arriba, estas son: rayos X, electrones Auger, electrones secundarios, fonones y fotones de luz visible. Esta última emisión se da cuando un electrón y un hueco se recombinan de manera radiativa. La probabilidad de que un fotón de luz visible sea emitido va a depender de la naturaleza del material anfitrión, de las impurezas incorporadas y de los defectos que posea su estructura cristalina. En la catodoluminiscencia, la emisión de los iones excitados es generada simultáneamente tanto directamente por el haz de electrones como indirectamente a través de la recombinación de los portadores móviles.

Un arreglo simple para las mediciones de CL consiste de: un cañón de electrones, una fibra óptica, un monocromador, un detector óptico y un ordenador. En

la siguiente figura B.5 se presenta un esquema típico. La forma como funciona este tipo de equipos consiste en hacer incidir un haz de electrones, provenientes del cañón, sobre la muestra; la luz que se emite es recolectada mediante una fibra óptica hasta un monocromador y posteriormente se pasa al detector. La información recibida es procesada por un ordenador y se presenta en un gráfico bidimensional de intensidad relativa de la emisión en función de la longitud de onda de la radiación emitida. La intensidad de CL producida dentro del material es proporcional a la razón de la energía que pierde el electrón (la cual se emplea en la formación de pares electrón-hueco), cuando estos pares se recombinan se propicia la emisión de fotones en el intervalo visible del espectro electromagnético. A esta emisión de luz visible se le llama CL.

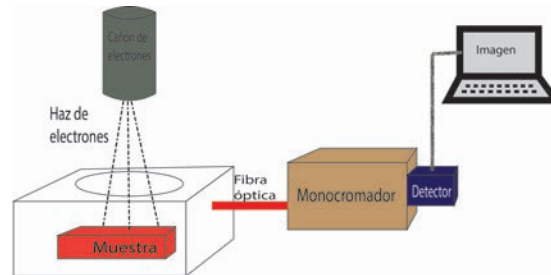


Figura B.5: Arreglo para medir señales de CL.

Bibliografía

- [1] H. W. Leverenz, “An Introduction to Luminescence of Solids,” 1950.
- [2] S. Lange, V. Kiisk, V. Reedo, M. Kirm, J. Aarik, and I. Sildos, “Luminescence of RE-ions in HfO₂ thin films and some possible applications,” *Optical Materials*, vol. 28, no. 11, pp. 1238–1242, 2006.
- [3] Z. Assefa, R. G. Haire, and P. E. Raison, “Photoluminescence and Raman studies of Sm³⁺ and Nd³⁺ ions in zirconia matrices: Example of energy transfer and host-guest interactions,” *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 60, no. 1-2, pp. 89–95, 2004.
- [4] M. Morita, D. Rau, H. Fujii, Y. Minami, S. Murakami, M. Baba, M. Yoshita, and H. Akiyama, “Photoluminescence of CdS:Mn²⁺ and Eu³⁺ nanoparticles dispersed in zirconia sol-gel films,” *Journal of Luminescence*, vol. 87, pp. 478–481, 2000.
- [5] T. Ninjbadgar, G. Garnweitner, A. Boärger, L. M. Goldenberg, O. V. Sakhno, and J. Stumpe, “Synthesis of luminescent ZrO₂:Eu³⁺ nanoparticles and their holographic sub-micrometer patterning in polymer composites,” *Advanced Functional Materials*, vol. 19, no. 11, pp. 1819–1825, 2009.
- [6] X. Qu, H. Song, G. Pan, X. Bai, B. Dong, H. Zhao, Q. Dai, H. Zhang, R. Qin, and S. Lu, “Three-dimensionally ordered macroporous ZrO₂:Eu³⁺: Photonic band effect and local environments,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 15, pp. 5906–5911, 2009.
- [7] R. Reisfeld, T. Saraidarov, M. Pietraszkiewicz, and S. Lis, “Luminescence of europium(III) compounds in zirconia xerogels,” *Chemical Physics Letters*, vol. 349, no. 3-4, pp. 266–270, 2001.
- [8] R. Reisfeld, M. Gaft, T. Saridarov, G. Panczer, and M. Zelner, “Nanoparticles of cadmium sulfide with europium and terbium in zirconia films having intensified luminescence,” *Materials Letters*, vol. 45, no. 3, pp. 154–156, 2000.

- [9] X. Qu, H. Song, X. Bai, G. Pan, B. Dong, H. Zhao, F. Wang, and R. Qin, "Preparation and upconversion luminescence of three-dimensionally ordered macroporous $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$," *Inorganic Chemistry*, vol. 47, no. 20, pp. 9654–9659, 2008.
- [10] L. A. Gomez, L. d. S. Menezes, C. B. De Araujo, R. R. Goncalves, S. J. L. Ribeiro, and Y. Messaddeq, "Upconversion luminescence in Er^{3+} doped and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped zirconia and hafnia nanocrystals excited at 980 nm," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 11, p. 113508, 2010.
- [11] I. Hyppänen, J. Hölsä, J. Kankare, M. Lastusaari, L. Pihlgren, and T. Soukka, "Defect structure and up-conversion luminescence properties of $\text{ZrO}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanomaterials.," *Journal of fluorescence*, vol. 18, no. 6, pp. 1029–1034, 2008.
- [12] D. R. Vij, *Luminescence of Solids*, vol. 170. 1998.
- [13] J. G. Solé, L. Bausá, and D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Sole2005: John Wiley & Sons, Ltd, Feb. 2005.
- [14] A. Martínez-Hernández, J. Guzmán-Mendoza, T. Rivera-Montalvo, D. Sánchez-Guzmán, J. Guzmán-Olguin, M. Garcia-Hipolito, and C. Falcony, "Synthesis and cathodoluminescence characterization of $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ films," *Journal of Luminescence*, vol. 153, no. 3, pp. 140–143, 2014.
- [15] A. S. Kao and G. L. Gorman, "Modification of zirconia film properties by low-energy ion bombardment during reactive ion-beam deposition," *Journal of Applied Physics*, vol. 67, no. 8, pp. 3826–3834, 1990.
- [16] K. An, K. S. Ravichandran, R. E. Dutton, and S. L. Semiantin, "Microstructure, Texture, and Thermal Conductivity of Single-Layer and Multi-layer Thermal Barrier Coatings of Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2 and Al_2O_3 Made by Physical Vapor Deposition," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 2, pp. 399 – 306, 1999.
- [17] T. Koch and P. Ziemann, "Effects of ion-beam-assisted deposition on the growth of zirconia films," *Thin Solid Films*, vol. 303, pp. 122–127, 1997.
- [18] E. Ritter, "Optical film materials and their applications.," *Applied optics*, vol. 15, no. 10, pp. 2318–27, 1976.
- [19] F. Stetter, R. Esselborn, N. Harder, M. Friz, and P. Tolles, "New materials for optical thin films.," *Applied optics*, vol. 15, no. 10, pp. 2315–7, 1976.
- [20] C. Urlacher, C. Marco De Lucas, E. Bernstein, B. Jacquier, and J. Mugnier, "Study of erbium doped ZrO_2 waveguides elaborated by a sol-gel process," *Optical Materials*, vol. 12, no. 1, pp. 19–25, 1999.
- [21] M. Zelner, M. Zelner, A. Patra, and A. Patra, "Fluorescence study of zirconia lms doped by Eu^{3+} , Tb^{3+} and Sm^{3+} and their comparison with silica lms," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 301, pp. 147–151, 2000.

- [22] G. Bertrand and R. Mévrel, "Zirconia coatings realized by microwave plasma-enhanced chemical vapordeposition," *Thin Solid Films*, vol. 292, pp. 241–246, 1997.
- [23] S. B. Qadri, E. F. Skelton, P. Lubitz, N. V. Nguyen, and H. R. Khan, "Electron beam deposition of ZrO₂-ZnO films," *Thin Solid Films*, vol. 290-291, pp. 80–83, 1996.
- [24] H. Tomaszewski, J. Haemers, N. De Roo, J. Denul, and R. De Gryse, "Yttria-stabilized zirconia thin films grown by r.f. magnetron sputtering from an oxide target," *Thin Solid Films*, vol. 293, no. 1-2, pp. 67–74, 1997.
- [25] M. Yanjun and O. Yoshio, "DOPED ZIRCONIA, OR ZIRCONIA-LIKE, DIELECTRIC FILM TRANSISTOR STRUCTURE AND DEPOSITION METHOD FOR SAME USD 6297539," vol. 1, no. 12, 2001.
- [26] M. Aguilar-Frutis, M. Garcia, and C. Falcony, "Optical and electrical properties of aluminum oxide films deposited by spray pyrolysis," *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 14, pp. 1700–1702, 1998.
- [27] M. García-Hipólito, O. Alvarez-Fregoso, E. Martínez, C. Falcony, and M. A. Aguilar-Frutis, "Characterization of ZrO₂:Mn, Cl luminescent coatings synthesized by the Pyrosol technique," *Optical Materials*, vol. 20, no. 2, pp. 113–118, 2002.
- [28] M. García-Hipólito, C. D. Hernández-Pérez, O. Álvarez Fregoso, E. Martínez, J. Guzmán-Mendoza, and C. Falcony, "Characterization of europium doped zinc aluminate luminescent coatings synthesized by ultrasonic spray pyrolysis process," *Optical Materials*, vol. 22, no. 4, pp. 345–351, 2003.
- [29] J. Guzmán, E. Martínez, and C. Falcony, "Characterization of HfO₂:Mn luminescent coatings deposited by spray pyrolysis," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 130, no. 15, pp. R127–R130, 2004.
- [30] G. Blasse and B. B. Grabmaier, "Luminescent Materials.pdf," 1994.
- [31] J. Zhou, Q. Liu, W. Feng, Y. Sun, and F. Li, "Upconversion luminescent materials: Advances and applications," *Chemical Reviews*, vol. 115, no. 1, pp. 395–465, 2015.
- [32] A. Patra, C. S. Friend, R. Kapoor, and P. N. Prasad, "Upconversion in Er³⁺:ZrO₂ nanocrystals," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 8, pp. 1909–1912, 2002.
- [33] T. K. G. Lam, A. Opalinska, T. Chudoba, K. Benkowski, W. Lojkowski, K. A. Tran, T. B. Nguyen, and Q. M. Le, "Preparation and characterization of ZrO₂:Er³⁺, Yb³⁺ nanoparticles using a high pressure assisted soft template," *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 1, no. 2, p. 025008, 2010.

- [34] T. López-Luke, E. De La Rosa, P. Salas, C. Angeles-Chavez, L. a. Díaz-Torres, and S. Bribiesca, "Enhancing the up-conversion emission of $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ nanocrystals prepared by a micelle process," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 45, pp. 17110–17117, 2007.
- [35] G. Y. Chen, Y. G. Zhang, G. Somesfalean, Z. G. Zhang, Q. Sun, and F. P. Wang, "Two-color upconversion in rare-earth-ion-doped ZrO_2 nanocrystals," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 16, pp. 2–5, 2006.
- [36] I. Hyppänen, J. Hölsä, J. Kankare, M. Lastusaari, and L. Pihlgren, "Preparation and Characterization of Nanocrystalline $\text{ZrO}_2:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ Up-conversion Phosphors," *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 1130, no. 1, pp. 267–271, 2008.
- [37] H. M. Noh, H. K. Yang, B. K. Moon, B. C. Choi, J. H. Jeong, H. Choi, and J. H. Kim, "Effect of Yb^{3+} Concentrations on the Upconversion Luminescence Properties of $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ Phosphors," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 52, no. 1S, p. 01AM02, 2013.
- [38] V. Singh, V. K. Rai, K. Al-Shamery, M. Haase, and S. H. Kim, "NIR to visible frequency upconversion in Er^{3+} and Yb^{3+} codoped ZrO_2 phosphor," *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 113, no. 3, pp. 747–753, 2013.
- [39] W.-T. Liu, "Nonlinear broadband photoluminescence of graphene induced by femtosecond laser irradiation," *Lawrence Berkeley National Laboratory*, Apr. 2011.
- [40] IUPAC, *Chemistry of Advanced Materials*. Wiley, 1993.
- [41] P. S. Patil, "Versatility of chemical spray pyrolysis technique," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 59, no. 3, pp. 185–198, 1999.
- [42] D. Perednis and L. J. Gauckler, "Thin film deposition using spray pyrolysis," *Journal of Electroceramics*, vol. 14, no. 2, pp. 103–111, 2005.
- [43] B. Henderson and G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Clarendon Press, 2006.
- [44] X. Hou, S. Zhou, T. Jia, H. Lin, and H. Teng, "Investigation of up-conversion luminescence properties of RE/Yb co-doped Y_2O_3 transparent ceramic (RE=Er, Ho, Pr, and Tm)," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, no. 20, pp. 3931–3937, 2011.
- [45] V. Lojpur, M. Nikolić, L. Mančić, O. Milošević, and M. Dramićanin, "Up-conversion luminescence in Ho^{3+} and Tm^{3+} co-doped $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$ fine powders obtained through aerosol decomposition," *Optical Materials*, vol. 35, no. 1, pp. 38–44, 2012.

- [46] D. H. Kim and J. U. Kang, "Review : Upconversion microscopy for biological applications," *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*, pp. 571–582, 2010.
- [47] L. Shi, C. Li, Q. Shen, and Z. Qiu, "White upconversion emission in Er³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ codoped LiTaO₃ polycrystals," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 591, pp. 105–109, 2014.
- [48] J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, vol. 44. 2003.
- [49] C. Lamberti, G. Agostini, L. Lazzarini, L. Nasi, and V. Grillo, "Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures," in *Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures*, pp. 413–465, Elsevier, 2013.
- [50] A. R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications*. John Wiley & Sons, 1985.
- [51] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, vol. 2. Saunders College, 1976.
- [52] C. Giovacazzo, H. L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, M. Milanesio, G. Gilli, P. Gilli, G. Zanotti, G. Ferraris, and M. Catti, "Fundamentals of crystallography," *Journal of Microscopy*, vol. 198, no. Part.1.2, pp. 273–274, 2011.
- [53] W. Zhou and Z. L. Wang, *Scanning Microscopy for Nanotechnology, Techniques and Applications*. Springer, 2007.
- [54] C. R. Brundle, C. A. Evans, and L. E. Fitzpatrick, *Encyclopedia of materials 7. 7*. 2001.