



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE FLUORUROS METÁLICOS EN PELÍCULA DELGADA PARA APLICACIONES EN MICROCAVIDADES DE SILICIO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE
MATERIALES)**

PRESENTA:

M. en C. JACOB BARRANCO CISNEROS

ASESOR(ES):

**DR. ANTONIO MÉNDEZ BLAS
DRA. MA. ESTELA CALIXTO RODRÍGUEZ**

No. DE CVU: 554899

MARZO 2020

© 2020 – *Jacob Barranco Cisneros*
Derechos Reservados

Agradecimientos

El desarrollo de esta tesis ha sido un camino largo, lleno de momentos con muchas emociones, desde la frustración por tener resultados sin éxitos después de pasar muchas horas en el laboratorio, hasta la satisfacción de obtener buenos resultados y ver que valió la pena hacer las cosas con mucha dedicación. A lo largo de estos años he conocido a personas que contribuyeron en mayor o menor medida para la culminación de este trabajo, así que antes de hablar sobre materiales fotoluminiscentes o de estructuras fotónicas, me gustaría agradecer de manera particular a esas personas que me compartieron de su tiempo durante este trayecto.

Quiero empezar agradeciendo a mis asesores de tesis por brindarme la oportunidad de trabajar con ellos, poner su confianza en mí y abrirme las puertas de sus laboratorios. Agradezco a la Dra. Estela Calixto Rodríguez por siempre apoyarme y estar al pendiente que todo se hiciera en orden, por compartir parte de sus conocimientos para abordar parte del desarrollo experimental. Agradezco al Dr. Antonio Méndez Blas por el compromiso con el desarrollo del trabajo, por su tiempo para discutir y comprender algunos resultados, por siempre ayudarme a buscar el fondo de las cosas, por su apoyo en el desarrollo de una parte experimental. Gracias a los dos por compartirme su visión de la manera de hacer ciencia.

Agradezco a los sinodales de esta tesis por las observaciones constructivas que me hicieron durante cada avance de tesis, gracias a los Doctores: Umapada Pal, José Luis Carrillo Estrada y Enrique Quiroga González.

Gracias al Dr. Ulises Salazar Kuri por su ayuda en la caracterización de DRX de las muestras elaboradas en esta tesis. Gracias al Dr. Rutilo Silva González por el apoyo en parte de la caracterización de imágenes de SEM y EDS de esta tesis. Agradezco al Laboratorio central por brindar los equipos de caracterización necesarios para la caracterización de fotoluminiscencia y reflectancia.

De manera especial quiero agradecer a la Dra. Laura Serrano, al Ing. Leonel San Román Escudero, Horacio Portillo Lozano y Lic. Luis Rojas Martínez por su disposición y apoyo en los requerimientos experimentales y de cómputo que se fueron presentando durante este trabajo. Agradezco al Dr. Bernabé Marí Soucase de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV) y a los miembros del Departamento de Física Aplicada del Instituto de Diseño y Fabricación, por aceptarme en su laboratorio y el tiempo para la capacitación para el uso del Espectrofluorómetro para mediciones fotoluminiscentes a bajas temperaturas.

El inicio del doctorado fue una etapa complicada, empezar a trabajar en el laboratorio para mí fue todo un reto, durante mucho tiempo había “huido” de hacer experimentos, y no porque no me gustara sino porque consideraba que no tenía mucha habilidad para hacerlo, ¡pero esa idea cambió afortunadamente! Por buena casualidad coincidí en el laboratorio con Karina y Samuel que ya estaban por graduarse, únicamente coincidimos unas semanas, pero suficientes para que me compartieran sus conocimientos de cómo trabajar en el laboratorio,

me dijeron algunos de sus “trucos” (los que han trabajado en el laboratorio saben a qué me refiero), así, que gracias por su tiempo dado y ayuda para hacer menos complicado el inicio.

Sin duda una parte importante en estos años han sido los amigos y compañeros, que me han acompañado a lo largo de este tiempo, haciendo ameno el trayecto. Les quiero agradecer por los buenos y malos momentos, por compartir risas, estrés, desvelos, conocimientos, puntos de vista y tiempo. Mis amigos de generación, Sandra, Maritza y Javier, con los que compartí muchas cosas dentro y fuera del salón de clases, los recordaré siempre riendo por alguna tontería o hablando de manera seria de algún problema, gracias. Personas que se convirtieron en amigos por coincidir en espacio y tiempo, Jaime una gran persona y de las personas más inteligentes que he conocido en esta vida, Mayara una persona muy centrada de la que aprendí muchas cosas incluso algunas de manera involuntaria, sin duda con sus charlas esto se hizo menos pesado, Adriana con sus ocurrencias haciendo que se me olvidará por momento los ratos malos. Por último, no menos importante a mis amigos de media vida; los penekes que de una u otra manera siguen presente en vida. Gracias a todo ellos.

El tiempo en el laboratorio usualmente es pesado, pero con buenas compañías eso cambia, por eso quiero agradecer aquellos con los que pasé horas en el lab. Gracias Ale por tus buenas charlas, por las discusiones para entender mejor los resultados, por ayudarme cuando lo necesitaba, siempre tan amable. Gracias Luis, solo compartimos tiempo unos meses pero sin duda aprendí cosas de ti, las ganas que le pones para aprender de ciencia ¡motiva! . También agradezco a Miguel, Noemí, Pablo, Vick, Ema, Sergio, compartimos pocas horas en laboratorio, pero siempre fueron amables y más de una vez me ayudaron con algo, son unas excelentes personas.

Ya casi para finalizar quiero agradecer con mucho cariño a mi mamá, que siempre me ha apoyado a lo largo de mi vida en todas las decisiones que he tomado, por darme la mano y motivarme en los momentos difíciles, por siempre tener las palabras justas para mí, este logro es para ti. A ti por siempre mi corazón, amor y agradecimiento.

A mis hermanos Esther, Carmen, Felipe y Mario, por su infinito apoyo en cada paso que he dado, por enseñarme con el ejemplo, por llamarme la atención cuando me he equivocado, por ayudarme sin juzgarme, y hacerme saber que siempre habrá alguien cuando lo necesite, los quiero y admiro mucho.

Finalmente agradezco al CONACYT por la beca otorgada para la realización de esta tesis con el número de CVU 554899. A la VIEP por el apoyo financiero para la investigación a través de los proyectos VIEP-2018-205, 100504211-VIEP 2019 y PFCE 2019.

*Dedicado a mi mamá por sus muestras
de amor incondicional. Este logro lleva
mucho de ti. Te quiero mucho.*

Resumen

En este trabajo de investigación se sintonizan las propiedades ópticas (reflectancia) de estructuras de silicio poroso (SiP) y las propiedades fotoluminiscentes (FL) de películas delgadas de fluoruros metálicos dopadas con iones lantánidos trivalentes (Ln^{3+}), como una propuesta para la fabricación de microcavidades ópticas resonantes con amplificación de luz. Estas cavidades resonantes consisten en diferentes configuraciones de espejos que permiten reflexiones múltiples de la emisión de un medio activo logrando ganancia óptica ya que solo la emisión estimulada prevalece en la cavidad, lo que puede dar lugar a aplicaciones en emisión láser. En este trabajo se construyeron los siguientes cristales fotónicos unidimensionales basados en SiP: espejos de Bragg y filtros *rugate*. Estos pueden ser utilizados de manera independiente como espejos en la construcción de las cavidades antes mencionadas. Como medio ópticamente activo se consideraron películas delgadas de fluoruro de calcio (CaF_2) y tetrafluoruro de sodio e itrio (NaYF_4), en ambos casos las películas delgadas fueron dopadas con Ln^{3+} . La configuración de la cavidad consiste en dos reflectores paralelos entre los que se incluye las películas dopadas con Ln^{3+} con el fin de confinar la luz emitida por el medio activo dentro de la cavidad y con ello lograr un aumento en la luminiscencia. Se determinaron las condiciones experimentales para la fabricación de cada parte que conforma a dicha cavidad. Se analizaron los espectros de FL de los Ln^{3+} en la matriz NaYF_4 con el objetivo de asignar una simetría adecuada para cada ion dentro de la matriz. Adicionalmente, se logró observar el fenómeno de *up-conversion* (UC) en las películas delgadas de $\text{NaYF}_4\text{:Yb-Er}$ y se determinaron los posibles mecanismos que explican este fenómeno. Con los resultados obtenidos se establecen las bases experimentales para la fabricación de microcavidades ópticas para la amplificación de luz basadas en los materiales considerados.

Abstract

In this research work, the optical properties (reflectance) of porous silicon (PSi) structures and the photoluminescent (PL) properties of thin films of metal fluorides doped with trivalent lanthanide ions (Ln^{3+}) are tuned, as a proposal for the fabrication of resonant optical microcavities for the amplification of light. These resonant cavities consist of different mirror configurations that allow multiple reflections of the emission of an active medium achieving optical gain since only the stimulated emission prevails in the cavity, which can lead to applications in laser emission. In this work, two different 1D photonic crystals based on PSi were fabricated: Bragg mirrors and rugate filters. These photonic crystals can be used independently as mirrors in the fabrication of the aforementioned optical cavities. Calcium fluoride (CaF_2) and sodium yttrium tetrafluoride (NaYF_4) thin films were considered as the optically active medium, in both cases the thin films were doped with Ln^{3+} . The configuration of the optical cavity consists of two parallel reflectors and the thin film Ln^{3+} doped arranged as a sandwich-like structure in order to confine the light emitted by the active medium into the cavity and thereby achieve an increase in luminescence. The experimental conditions for the fabrication of each component that conforms the cavity were determined by different series of experiments. The PL spectra of the Ln^{3+} in the NaYF_4 matrix were analyzed in order to assign adequate symmetry for each ion into the matrix. Additionally, the *up-conversion* (UC) phenomenon was observed in the $\text{NaYF}_4\text{:Yb-Er}$ thin films and the possible mechanisms that explain this phenomenon were determined. With the obtained results, the experimental bases for the fabrication of optical microcavities for the amplification of light based on the materials considered here have been established.

Publicaciones

- Jacob Barranco, Antonio Méndez-Blas, Ma. Estela Calixto, “Structural, morphology and optical properties of NaYF₄ thin films doped with trivalent lanthanide ions”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Volume 30, pp 4855–4866, (2019).

Participación en eventos

- “Functionalization of porous silicon with $\text{CaF}_2\text{:Eu}^{3+}$ thin films by electrodeposition”, M.C. Jacob Barranco Cisneros, Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez, Dr. Antonio Méndez Blas, “1ST International Symposium on Functional Porous Materials”, San Luis Potosí, S.L.P. México (2016).
- “Electrodeposition of thin films of CaF_2 and CaWO_4 doped with trivalent lanthanides (Ln^{3+}): Morphological, structural and optical Characterization”, M.C. Jacob Barranco Cisneros, Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez, Dr. Antonio Méndez Blas, “XXV International Materials Research Congress”, Cancún, Q. Roo., México (2016).
- “Synthesis of NaYF_4 thin films doped with trivalent lanthanides (Ln^{3+}) by electrodeposition”, M.C. Jacob Barranco Cisneros, Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez, Dr. Antonio Méndez Blas, “XXVI International Materials Research Congress”, Cancún, Q. Roo., México (2017).
- “Diseño de estructuras de silicio poroso para la fabricación de microcavidades ópticas”, M.C. Jacob Barranco Cisneros, Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez, Dr. Antonio Méndez Blas, Reunión anual de la división de estado sólido (SMF), Zacatecas, Zac., México (2008).
- “Up-conversion photoluminescence of $\text{NaYF}_4\text{:Yb-Er}$ thin film by electrodeposition”, M.C. Jacob Barranco Cisneros, Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez, Dr. Antonio Méndez Blas, “XXVII International Materials Research Congress”, Cancún, Q. Roo., México (2018).
- “ NaYF_4 lanthanide doped thin films by electrochemical processing”, M.C. Jacob Barranco Cisneros, Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez, Dr. Antonio Méndez Blas, “69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry”, Bolonia, Italia (2018).
- “Conversión de energía up-conversion en películas delgadas de $\text{NaYF}_4\text{:Yb-Er}$ sintetizadas por electrodeposición”, M.C. Jacob Barranco Cisneros, Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez, Dr. Antonio Méndez Blas, “LXI Congreso Nacional de Física”, Puebla, Pue., México (2018).

Contenido

Capítulo 1 Introducción	1
Capítulo 2 Antecedentes y Marco Teórico	9
2.1 Estructura Electrónica de los iones lantánidos	9
2.1.1 Aproximación de ion libre	11
2.1.2 Efecto del campo de cristal	14
2.2 Proceso de conversión ascendente (<i>up-conversion</i>)	16
2.2.1 Mecanismos <i>up-conversion</i>	18
2.3 Fluoruros metálicos	20
2.3.1 Tetrafluoruro de Sodio e Ytrio (NaYF_4)	21
2.3.2 Fluoruro de Calcio (CaF_2)	22
2.4 Estructuras fotónicas basadas en silicio poroso	23
2.4.1 Cristales fotónicos	23
2.4.2 Microcavidades ópticas	25
Capítulo 3 Materiales, métodos y desarrollo experimental	27
3.1 Limpieza de sustratos de vidrio/FTO y vidrio/ITO	27
3.2 Equipo de laboratorio	28
3.2.1 Sistema de electrodeposición y celda electroquímica de tres electrodos	28
3.3 Electrodeposición de películas delgadas de NaYF_4 y CaF_2	29
3.3.1 Condiciones experimentales para el depósito de películas delgadas de NaYF_4 , $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ y $\text{NaYF}_4:\text{Yb-Er}$	30
3.3.2 Condiciones experimentales para el depósito de películas delgadas de CaF_2 , $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{CaF}_2:\text{Yb-Er}$	32
3.3.3 Tratamiento térmico de las películas delgadas electrodepositadas	33
3.3.4 Mecanismos de formación de las películas delgadas de NaYF_4 y CaF_2	35
3.4 Estructuras de silicio poroso	37
3.4.1 Limpieza de obleas de silicio poroso	38
3.4.2 Anodización electroquímica de sustratos de Si-c	38
3.4.3 Diseño y fabricación de estructuras de silicio poroso	39
- Monocapas	41
- Espejos de Bragg	41
- Filtros Rugate	42

3.5 Electrodeposición de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$, CaF_2 y $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ sobre estructuras de Si-c/Si-P.....	46
3.6 Técnicas de Caracterización.....	48
3.6.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	48
3.6.2 Espectroscopia de energía dispersada por rayos X (EDS)	50
3.6.3 Difracción de rayos X (DRX)	50
3.6.4 Espectroscopia óptica de sólidos.....	52
- Absorción	52
- Reflectividad	53
- Fotoluminiscencia (FL)	54
Capítulo 4 Resultados y Análisis.....	55
4.1 Caracterización de películas delgadas de NaYF_4	55
4.1.1 Caracterización morfológica por SEM.....	55
4.1.2 Caracterización de composición química por EDS	56
4.1.3 Caracterización estructural por DRX	58
4.1.4 Caracterización Óptica (Transmitancia).....	60
4.2 Caracterización de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$	61
4.2.1 Caracterización morfológica por SEM.....	61
4.2.2 Caracterización de composición química por EDS	63
4.2.3 Caracterización estructural por DRX	65
4.2.4 Caracterización de propiedades ópticas –Fotoluminiscencia	66
4.2.5 Caracterización Óptica (Absorbancia)	70
4.3 Caracterización de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ (Yb^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+}).....	71
4.3.1 Caracterización morfológica por SEM.....	71
4.3.2 Caracterización de composición química por EDS	72
4.3.3 Caracterización estructural por DRX	74
4.3.4 Caracterización de propiedades ópticas –Fotoluminiscencia	77
4.3.5 Caracterización Óptica (Absorbancia)	81
4.4 Caracterización de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Yb-Er}$	82
4.4.1 Caracterización morfológica por SEM.....	82
4.4.2 Caracterización de composición química por EDS	83
4.4.3 Caracterización estructural por DRX	84
4.4.4 Caracterización de propiedades ópticas –Fotoluminiscencia	84

4.4.5 Caracterización Óptica (Absorbancia)	89
4.5 Caracterización de películas delgadas de CaF_2	90
4.5.1 Caracterización morfológica por SEM	90
4.5.2 Caracterización de composición química por EDS	91
4.5.3 Caracterización estructural por DRX	92
4.6 Caracterización de películas delgadas de CaF_2 : Eu^{3+}	93
4.6.1 Caracterización morfológica por SEM	93
4.6.2 Caracterización de composición química por EDS	94
4.6.3 Caracterización de propiedades ópticas –Fotoluminiscencia	95
4.7 Caracterización de películas delgadas de CaF_2 : Yb-Er	96
4.7.1 Caracterización morfológica por SEM	96
4.7.2 Caracterización de composición química por EDS	98
4.7.3 Caracterización de propiedades ópticas –Fotoluminiscencia	99
4.8 Caracterización de estructuras de silicio poroso	101
4.8.1 Monocapas	101
4.8.2 Espejos de Bragg	105
4.8.3 Filtros Rugate	109
4.9 Caracterización de películas delgadas de CaF_2 , CaF_2 : Eu^{3+} y NaYF_4 : Eu^{3+} depositadas sobre estructuras de Si-c/SiP	113
4.9.1 Caracterización morfológica por SEM de películas delgadas de CaF_2 depositadas sobre estructuras de Si-c/SiP	113
4.9.2 Caracterización de composición química por EDS de películas delgadas de CaF_2 depositadas sobre estructuras de Si-c/SiP	115
4.9.3 Caracterización estructural por DRX de películas delgadas de CaF_2 depositadas sobre estructuras de Si-c/SiP	117
4.9.4 Caracterización morfológica por SEM de películas delgadas de CaF_2 : Eu^{3+} depositadas sobre estructuras de Si-c/SiP	118
4.9.5 Caracterización de composición química por EDS de películas delgadas de CaF_2 : Eu^{3+} depositadas sobre estructuras de Si-c/SiP	119
4.9.6 Caracterización estructural por DRX de películas delgadas de CaF_2 : Eu^{3+} depositadas sobre estructuras de Si-c/SiP	121
4.9.7 Caracterización de propiedades ópticas-Fotoluminiscencia de películas delgadas de CaF_2 : Eu^{3+} y NaYF_4 : Eu^{3+} depositadas sobre estructuras de Si-c/SiP	122
Discusión	124

Capítulo 5 Conclusiones	129
Referencias	130
Apéndice A.....	141
Notación espectroscópica- Lantánidos	141
Acoplamiento Russell-Saunders (L-S)	141
Términos espectroscópicos del ion Ce^{3+} e Yb^{3+}	143
Términos espectroscópicos del ion Eu^{3+}	146
Apéndice B.....	150
Probabilidades de transición.....	150
Transiciones radiativas: Teoría de Judd-Ofelt.....	154
Transiciones no radiativas	157

Capítulo 1 Introducción

En las últimas décadas del siglo pasado la investigación alrededor de la miniaturización de componentes ópticos para el desarrollo de tecnología fotónica se incrementó notablemente con un enfoque específico hacia el desarrollo de nuevos dispositivos para procesamiento de datos y comunicaciones. Ejemplos claros son los estudios en temas como pozos cuánticos, alambres cuánticos y puntos cuánticos en torno a semiconductores. La fotónica tiene como objetivo aplicar los conceptos físicos de la luz en el desarrollo de dispositivos de forma análoga a la electrónica que se enfoca en los electrones, es decir, tener dispositivos que se controlen y ejecuten funciones específicas por medios ópticos. Por lo tanto, es necesario crear nuevos materiales con propiedades tales que permitan dicho control y puedan integrarse en sistemas más complejos.

Entre los materiales más importantes a considerar en fotónica se encuentra el silicio porque puede mantener una accesibilidad económica razonable a las nuevas tecnologías enfocadas a la optoelectrónica y fotónica sobre la bien desarrollada tecnología del silicio, además de su relativa abundancia y baja toxicidad. Sin embargo, las pobres características ópticas del silicio hacen que los esfuerzos en investigación se centren en activar las mismas. Considerar un dispositivo emisor de luz eficiente basado en silicio es aún lejano siendo este elemento algo básico en el área de fotónica. Las fuentes de luz con estas características actualmente se cubren con diodos basados en uniones de semiconductores tipo p-n, sin embargo, los procesos de fabricación, la escasez o incluso la toxicidad de algunos de sus elementos, limitan su uso masivo [1–3]. Para hacer competitiva la emisión de luz basada en la tecnología del silicio ésta debe al menos igualar a la de los diodos comerciales y en el mejor de los casos alcanzar “súper-luminiscencia” por emisión estimulada, como paso previo a la emisión láser. La amplificación eficiente de la emisión estimulada de luz puede lograrse en cavidades resonantes que consisten en diferentes configuraciones de espejos que permiten reflexiones múltiples de la emisión de un medio activo, logrando ganancia óptica. En una cavidad resonante solo la emisión estimulada prevalece hasta que sale de ella cuando se supera un umbral de intensidad o por medio de sistemas electroópticos, formando la emisión láser [4–6].

La resonancia de la luz en cavidades con un tamaño comparable con la longitud de onda en el rango visible e infrarrojo cercano se ha desarrollado para la aplicación en la microelectrónica. La luz dentro de la cavidad se refleja varias veces e interfiere consigo misma, por lo que solo algunas longitudes de onda pueden propagarse en la estructura, estas ondas se denominan modos de resonancia [6, 7]. El hecho de confinar el campo electromagnético en cavidades de este tamaño (de algunas longitudes de onda) se denominan microcavidades y ha dado lugar a interesantes aplicaciones tecnológicas. Las microcavidades son elementos clave para fabricar dispositivos fotónicos de tamaño micrométrico, por ejemplo, multiplexores y de-multiplexores [8, 9], además favorecen notablemente las interacciones Raman que se aplican en detectores, o bien en la fabricación de microláseres introduciendo un material activo o medio de ganancia dentro de una microcavidad [10–13].

Un medio dieléctrico periódico (natural o artificial) en su índice de refracción es lo que constituye un cristal fotónico (CF) básico. Además, este medio periódico puede funcionar como una microcavidad si contiene un defecto que interrumpa localmente esa periodicidad. Un CF unidimensional se construye con capas de diferente índice de refracción o multicapas de dos o más tipos que se repiten periódicamente, y el defecto puede ser una capa con un espesor o índice que no corresponda a ninguna de las capas periódicas. El defecto así genera una región específica de alta transmisión dentro de una banda de reflexión en analogía a un nivel energético permitido dentro de la banda prohibida en semiconductores, pero en este caso para fotones [14, 15]. Además, si el defecto contiene un medio con actividad óptica, permite el control de la luz emitida (emisión espontánea), que viene regulada por el “Efecto Purcell” [16]. Un medio emisor dentro de una microcavidad puede emitir con una razón (intensidad) mayor o menor dependiendo de su posición dentro de la microcavidad y del solapamiento espectral mutuo (microcavidad-emisor). Una gran ventaja de los CF es que pueden alcanzar factores de calidad muy elevados en espacios de confinamiento de la luz muy pequeños, por lo que son muy útiles para alcanzar elevados factores de Purcell [16]. Esto permite controlar la emisión de luz con mucha precisión y producir fuentes cuánticas de luz como emisores de un único fotón, usando como emisor un punto cuántico dentro de una microcavidad de cristal fotónico [17, 18]. Estos dispositivos pueden tener aplicación en futuras comunicaciones cuánticas o en computación cuántica.

Por lo anterior, un papel fundamental en la fabricación de microcavidades ópticas es el medio ópticamente activo. Entre los materiales más eficientes para este fin, se encuentran los monocristales dopados con lantánidos ampliamente utilizados en la tecnología láser de estado sólido que surgió inmediatamente después de la primera demostración en el láser de rubí [19]. Se ha demostrado emisión láser en muchas matrices sólidas inorgánicas incluyendo óxidos y fluoruros dopados con lantánidos trivalentes (Ln^{3+}). Los láseres basados en iones Ln^{3+} son ampliamente utilizados debido a su versatilidad para combinar la emisión primaria del lantánido con las propiedades ópticas no lineales de la matriz o para aprovechar los procesos de excitación cooperativa, lo que permite diseñar láseres sintonizables en rangos espectrales muy amplios que incluyen la región visible e infrarroja. Un medio activo dopado con Ln^{3+} es ideal para conformar el medio de ganancia de una microcavidad, una vez que dicho medio pueda confinarse en una región específica de la cavidad, que tenga las dimensiones adecuadas y que esta reducción de dimensiones no afecte sus propiedades ópticas.

Las dimensiones de la región ópticamente activa de una microcavidad óptica son del orden de micrómetros e incluso de nanómetros, en el caso de una microcavidad basada en un CF unidimensional que contenga como medio activo una película delgada, estas dimensiones se refieren al espesor de dicha película. Para el depósito películas existe una amplia variedad de métodos, como son; Sputtering (o pulverización catódica en vacío), Ablación láser, Crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE), entre otros, pero uno de los requerimientos que demandan estas técnicas es una atmósfera controlada, o bien, vacío con el objetivo de evitar que el crecimiento del material se vea afectado por los gases atmosféricos. La aplicación de métodos de alto vacío y con precursores de alta pureza e incluso tóxicos, puede llevar a encarecer el proceso dejando de lado la ventaja de la accesibilidad económica. Uno de los métodos de síntesis de materiales en película delgada que ha dado mejores resultados es el método de electrodeposición. Este método consiste básicamente en depositar un recubrimiento de un material sobre un electrodo desde una solución electrolítica que contiene especies iónicas (sales) mediante un proceso llamado electrólisis, que es el cambio inducido por el paso de corriente a través de un electrolito. El depósito se lleva a cabo en uno de los electrodos (cátodo) a un potencial específico determinado por las especies electro activas y por el material a depositar, es un método que

permite el control del espesor de las películas que son sintetizadas controlando el tiempo de depósito y la concentración molar de las especies iónicas activas, logrando espesores en el rango de micrómetros y nanómetros, siendo un método ideal para fabricar el medio ópticamente activo de una microcavidad. Además, es un método atractivo debido a que el depósito es autopurificante (es decir, selectivo, por el potencial aplicado), y se puede dar a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

Recientemente, utilizando el método de electrodeposito se han depositado exitosamente películas luminiscentes de fluoruro de calcio (CaF_2) dopado con Eu^{3+} y Tb^{3+} sobre sustratos de vidrio con un recubrimiento de un óxido de indio impurificado con estaño ($\text{InO}_2: \text{Sn}$), mejor conocido como ITO, por sus siglas en inglés. Los resultados de luminiscencia de estas películas confirmaron una buena respuesta fotoluminiscente [20, 21]. La matriz CaF_2 es conocida como un buen anfitrión (“host”) para albergar iones Ln^{3+} , incluso se ha utilizado para la fabricación de láseres de estado sólido [22–25], por lo tanto este material en película delgada es una buena opción como medio ópticamente activo. Utilizando la misma técnica es posible sintetizar la matriz NaYF_4 en película delgada, pues se considera como una de las mejores matrices para la incorporación de iones Ln^{3+} en su estructura cristalina [26, 27]. Se ha reportado que exhibe actividad óptica, incluso emisión laser, además ha mostrado ser de los mejores materiales “host” en el que se presenta el fenómeno de conversión ascendente, mejor conocido como *up-conversion* (UC, por sus siglas en inglés), altamente eficiente con la incorporación de otros iones Ln^{3+} (codopajes) como Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} con el ion Yb^{3+} [28, 29]. En el caso específico de NaYF_4 se ha estudiado y sintetizado ampliamente como monocristal, polvos y nanopartículas, sin embargo el estudio en forma de película delgada han sido más bien escaso [28–36].

Retomando la configuración de una microcavidad, otra parte importante para su fabricación son los espejos o reflectores para dar lugar a las múltiples reflexiones de la emisión del medio activo, que en realidad son las regiones periódicas en torno al defecto descrito antes. Un material que es viable para construir los espejos es el silicio poroso (SiP), no solo por la aplicación directa del silicio, también porque se pueden fabricar estructuras cuyas dimensiones suelen ser sub-micrométricas mediante técnicas electroquímicas y con un

control relativamente sencillo en sus características ópticas una vez estabilizada mediante oxidación térmica.

El SiP es un material nanoestructurado que debido a su porosidad permite la modulación de sus propiedades ópticas que difieren a las del silicio cristalino (Si-c) o amorfo. Es posible obtenerlo por un proceso de anodización electroquímica de obleas de Si-c, el cual forma una capa de SiP que crece de arriba hacia abajo; las condiciones del proceso de anodización como lo son la composición del electrolito utilizado, el tipo de conductividad del silicio de partida, la densidad de corriente y el tiempo durante el cual se aplica la corriente eléctrica, permite un control preciso de parámetros fundamentales como son: el diametro de poro, la porosidad (fracción de aire en la muestra) y el espesor la capa [37]. Estas características del SiP han dado lugar a su aplicación en la fabricación de CF [38–40] que permiten la posibilidad de controlar la propagación de la luz mediante la modulación del índice de refracción siempre que los poros tengan un diámetro menor a 50 nm (meso- y microporos). La principal característica de los CF es que presentan una banda prohibida fotónica análoga a una banda prohibida electrónica. Las multicapas de SiP conformadas como CF a la escala adecuada (aproximadamente un orden de magnitud inferior a la longitud de onda con la que se caracteriza) presentan una respuesta óptica cuantificable mediante espectros de reflectancia o transmitancia. Los espejos de Bragg (EB) se pueden considerar el tipo más sencillo de CF en el que una parte del espectro no se puede propagar a través de su estructura periódica artificial. Los EB son cristales fotónicos unidimensionales que se obtienen alternando capas de distinto índice de refracción pero igual espesor óptico (nd), presentan reflectancia para una banda (gap fotónico) centrado en una longitud de onda igual a cuatro veces el espesor óptico de las capas individuales [41]. El diseño más frecuente de los EB es el de cuarto de onda, donde cada capa de espesor óptico corresponde a la cuarta parte de la longitud de onda para el espejo a diseñar. En los últimos años las estructuras fotónicas basadas en SiP se han hecho con un diseño más complejas, por ejemplo, con estructuras con gradiente de índice de refracción, estructuras doblemente periódicas, y filtros rugate (FR). Los FR también son excelentes candidatos para fabricar reflectores de regiones espectrales muy específicas, siendo su banda de reflectancia del orden de nanómetros [42–46].

El objetivo de este trabajo fue fabricar las partes necesarias para la construcción de microcavidades ópticas. Aplicando la experiencia en el control de las propiedades de SiP, se propuso el diseño de espejos de Bragg y filtros rugate, para ser utilizados de manera independiente como espejos en la construcción de dichas microcavidades. Un conjunto de monocapas se utilizaron como paso previo a las estructuras de EB y FR, únicamente para estudiar la viabilidad de depositar sobre estructuras de Si-c/SiP el medio activo en forma de película delgada, el depósito se realizó mediante la técnica de electrodeposición. Como medio activo se consideró en su etapa inicial películas delgadas de fluoruro de calcio (CaF_2), y posteriormente de tetrafluoruro de sodio (NaYF_4); en los dos casos las películas fueron dopadas con iones lantánidos (Ln^{3+}).

El trabajo desarrollado en esta tesis está enfocado para que la microcavidad óptica tenga una configuración que consista en dos espejos paralelos entre los que se incluyan las películas del medio activo dopadas con Ln^{3+} con el fin de confinar la luz emitida por este medio dentro de la microcavidad y con ello lograr un aumento en la luminiscencia. Con esto se pretende sentar las bases experimentales para una posible fabricación de micro-láseres basados en $\text{CaF}_2:\text{Ln}^{3+}$ y $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$.

1. OBJETIVO GENERAL

- Fabricar las partes necesarias para la construcción de una microcavidad óptica con un medio activo basado en iones de lantánidos, con el objetivo de confinar la luz emitida por el medio activo dentro de la microcavidad y con ello lograr un aumento en la luminiscencia (súper-luminiscencia).

2. OBJETIVOS PARTICULARES

1. Realizar los cálculos químicos y condiciones electroquímicas para el electrodeposición de películas de NaYF_4 y CaF_2 sobre sustratos de vidrio/FTO y vidrio/ITO.
2. Caracterizar óptica, estructural y morfológicamente las películas obtenidas.

3. Determinar las condiciones electroquímicas para el depósito de películas dopadas con iones lantánidos: en la primera fase se realizará con Eu^{3+} para determinar el valor de concentración molar de Eu^{3+} en la solución que maximiza la respuesta de emisión de FL en las películas delgadas.
4. Estudios cristalográficos y de fotoluminiscencia para determinar la simetría local del sitio ocupado por los iones Ln^{3+} .
5. Diseño y fabricación de estructuras multicapas de SiP óptimas para la construcción de la microcavidad. Caracterización óptica de las estructuras fabricadas.
6. Determinar las condiciones electroquímicas para depositar las películas delgadas $\text{NaYF}_4\text{:Ln}^{3+}$ y $\text{CaF}_2\text{:Eu}^{3+}$ sobre estructuras de SiP.

3. JUSTIFICACIÓN

Este trabajo tiene por objetivo aportar en el conocimiento básico para generar un dispositivo emisor de luz de alta eficiencia en dimensiones micrométricas, utilizando técnicas electroquímicas accesibles, pensando en posibles aplicaciones tecnológicas a mayor escala. Sin duda, llevar a cabo el trabajo resulta viable, por una parte, se tienen la capacidad para controlar las propiedades ópticas del SiP, además de la capacidad de diseñar y obtener distintas configuraciones de CF, que cumplan la función de reflectores o espejos. Por otra parte, las matrices CaF_2 y NaYF_4 dopadas con iones Ln^{3+} presentan una buena respuesta fotoluminiscente, por lo que son excelentes candidatos para funcionar como materiales activos como parte de una microcavidad. Por lo tanto, el trabajo a desarrollar es justificado ya que se enfoca en resolver problemas con posibles aplicaciones tecnológicas partiendo de conocimientos de ciencia básica.

El trabajo de tesis se ha distribuido en cinco capítulos, a continuación, se presenta el contenido de cada uno. En el primer capítulo, se presenta la introducción de este trabajo, donde se dan a conocer los conceptos y estudios que llevaron a proponer este tema de investigación, se da a conocer el objetivo general y los objetivos particulares, así como la justificación para llevar a cabo este trabajo. En el segundo capítulo se dan a conocer los antecedentes en lo que se encuentra basada esta investigación, donde se describen los

fundamentos de las propiedades fotoluminiscentes de los iones lantánidos, se dan a conocer las propiedades más importantes de las matrices que se proponen sintetizar, se describen las características y propiedades de las estructuras de SiP a fabricar, finalmente se exponen las propiedades más importantes de las microcavidades ópticas. En el tercer capítulo, se detallan el desarrollo experimental de las partes necesarias para construir una microcavidad óptica, se dan a conocer los materiales y equipo de laboratorio necesario para llevar a cabo el trabajo y cumplir con los objetivos, también se dan a conocer las condiciones experimentales para llevar a cabo la síntesis de los materiales desarrollados en el trabajo, finalmente se describen las técnicas de caracterización empleadas. En el cuarto capítulo se presentan los resultados obtenidos de las diferentes caracterizaciones de los materiales sintetizados, se hacen un análisis acerca de los resultados en cada sección y por último se realiza una discusión amplia de todos los resultados. Finalmente, en el quinto capítulo se dan a conocer las conclusiones del trabajo realizado en esta tesis.

Capítulo 2 Antecedentes y Marco Teórico

2.1 Estructura Electrónica de los iones lantánidos

La configuración electrónica de los elementos lantánidos [Ln] se presenta en la tabla 2.1, se puede notar que a medida que el número atómico aumenta, el orbital 4f se va llenando de manera progresiva [47, 48]. La configuración electrónica de los iones lantánidos depende del estado de oxidación en el que se encuentren, que puede ser Ln^{2+} , Ln^{3+} o Ln^{4+} , el estado trivalente es el más estable para todos los iones [47, 48]. La estructura electrónica para los iones lantánidos Ln^{3+} es $[\text{Xe}] 4f^n$ donde n varía de 1 (Ce^{3+}) a 14 (Lu^{3+}) e indica el número de electrones que van llenando la capa 4fⁿ. En la tabla 2.1 se observa que al ionizarse los átomos de Ce, Gd y Lu el orbital 5d comparte electrones de la configuración junto con el orbital 6s, para los elementos Ln restantes los electrones que se comparten son de los orbitales 6s y 4f, este hecho es importante cuando se trata el rompimiento de la regla de Laporte como se ve en el apéndice B [49].

Tabla 2.1 Configuración electrónica de lantánidos trivalentes [49].

Número atómico	Elemento	Símbolo	Radio iónico (Å) Coordinación 8	Configuración electrónica [Ln]	Configuración electrónica [Ln^{3+}]
58	Cerio	Ce	1.143	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^1$
59	Praseodimio	Pr	1.126	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^2$
60	Neodimio	Nd	1.109	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^3$
61	Prometio	Pm	1.093	$[\text{Xe}] 4f^5 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^4$
62	Samario	Sm	1.079	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^5$
63	Europio	Eu	1.066	$[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^6$
64	Gadolinio	Gd	1.053	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^7$
65	Terbio	Tb	1.04	$[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^8$
66	Disprosio	Dy	1.027	$[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^9$
67	Holmio	Ho	1.015	$[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$
68	Erbio	Er	1.004	$[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$
69	Tulio	Tm	0.994	$[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{12}$
70	Iterbio	Yb	0.985	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$
71	Lutecio	Lu	0.977	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{14}$

En la tabla 2.1 también se reportan los radios iónicos de los Ln^{3+} en coordinación 8, se puede ver que a medida que el número atómico aumenta, el radio iónico de los Ln^{3+} disminuye [49], este hecho es conocido como contracción lantánida, que está relacionada con la distribución espacial de los orbitales 4f alrededor del núcleo atómico [48]. Para entender la posición espacial de la capa 4f respecto a los orbitales 5s, 5p y 6s se muestra en la Fig. 2.1 la distribución de la parte radial de las funciones de onda asociadas a los electrones en cada orbital calculados a partir del formalismo de Hartree-Fock [50]. Se puede ver que los electrones de la capa 4f están apantallados por electrones externos de los orbitales $5s^2 5p^6$ y 6s, debido a este efecto de apantallamiento estos electrones se ven débilmente afectados por los iones a primeros vecinos cuando los iones Ln^{3+} son incorporados a un cristal. Por lo tanto, los niveles de energía de los iones Ln^{3+} cuando se encuentran dentro de un cristal son el resultado de una perturbación debida al campo de cristal sobre los niveles de un ion libre [47].

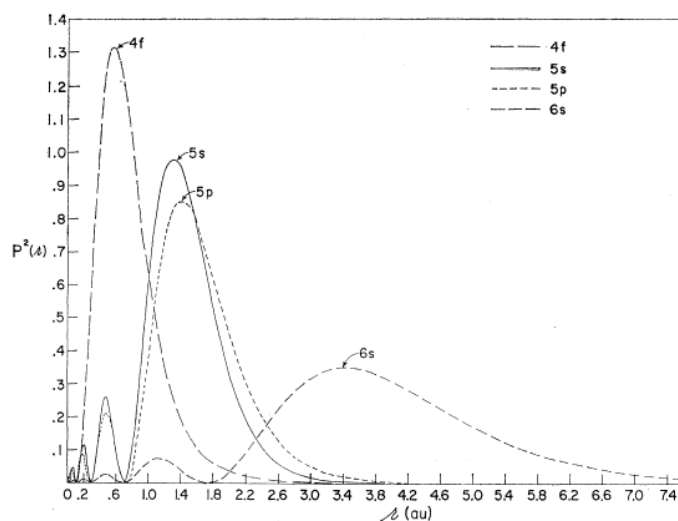


Fig. 2.1 Representación de la distribución radial de los orbitales atómicos 4f, 5s, 5p y 6s del ion de Gd^{3+} [50].

Debido a que los estados $4f^n$ se encuentran parcialmente desocupados, es donde se pueden presentar las transiciones electrónicas con mayor probabilidad las cuales son de energías asociadas al rango NIR, visible e incluso en algunos casos en el ultravioleta, por ello es posible observar emisiones y absorciones de fotones en este rango energético [47].

El efecto de apantallamiento de los electrones $4f^n$ tiene como consecuencia que el campo de cristal produzca un cambio en la energía de estos estados, concretamente rompiendo la degeneración en los niveles, como se explicará en la siguiente sección. Sin embargo, el efecto de campo de cristal es menor que el producido por la interacción spin-orbita, por lo tanto, los espectros ópticos de los iones Ln^{3+} , son bastante similares a los esperados para los iones libres.

2.1.1 Aproximación de ion libre

El concepto de un ion libre es una situación ideal en la que los iones se encuentran aislados, equivalente a una fase gaseosa de estos iones. El hamiltoniano relacionado con un ion libre (H_{FI}) se puede separar como:

$$H_{FI} = H_0 + H_{ee} + H_{SO}, \quad (2.1)$$

donde H_0 es el termino de campo central (refleja el campo eléctrico actuando sobre los electrones de valencia, debido al núcleo y a los electrones de los orbitales cercanos), H_{ee} es el término que toma en cuenta cualquier perturbación debida a la interacción coulombiana de los electrones externos de valencia, H_{so} representa la interacción spin-orbita sobre estos electrones.

El término H_0 se considera en una aproximación de campo central, lo que significa que el movimiento de cada electrón es independiente de los demás electrones en un campo electrostático con simetría esférica, la solución de este hamiltoniano da lugar al número cuántico principal n y al número cuántico de momento orbital L . Para los electrones en el orbital $4f$ de los iones Ln^{3+} se tendrían los valores de los numero cuánticos, $n=4$ y $L=3$. Los términos H_{ee} y H_{so} tienen la misma importancia en el hamiltoniano para el caso de los iones Ln^{3+} , así que son tratados de manera simultánea como perturbación de los niveles $4f$, y es adecuado tratar el problema a partir de la aproximación de Russell-Saunders [51].

El término H_{ee} da una corrección del campo eléctrico que siente el electrón debido a los electrones que están en capas sin llenar por lo que el campo deja de ser esférico. Para describir los estados cuánticos del átomo es adecuado considerar al vector de momento angular total L y el de espín total S , lo cual implica que para estados con la misma configuración electrónica pueden tener diferente energía con distintos valores de L y S . La notación adecuada para esto es, ^{2S+1}L , donde L se sustituye por una letra ($S, P, D, F, G, H, I, K, L, M, \dots$) dependiendo cual sea su valor ($0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, \dots$).

El término del hamiltoniano H_{SO} representa una perturbación a los niveles de energía rompiendo parcialmente la degeneración $(2S+1)(2L+1)$, dando lugar a un acoplamiento entre el momento angular total L y el de espín S , lo cual implica que estos momentos angulares ya no puedan describir los niveles energéticos, siendo la suma de estos la adecuada para describir esta interacción, la suma es conocida como momento angular total J . Esto es representado por la notación $^{2S+1}L_J$, tiene una degeneración de $(2J+1)$ para J entero y $(J+1/2)$ para J no entero, que se rompe de manera total o parcial cuando es aplicado un campo eléctrico externo (efecto Stark), que en este caso es el campo de cristal, es decir el número de componentes de la degeneración está determinado además por la simetría local de los iones Ln^{3+} en el cristal que se encuentre, dando lugar a estados con diferente valor de número cuántico M_J .

Los valores de las posiciones energéticas de los estados electrónicos, se han estudiado a partir de la interpretación de los espectros de absorción y luminiscencia de los iones Ln^{3+} dentro de matrices cristalinas, el primer estudio se hizo por Dieke y colaboradores, realizando mediciones espectrales sistemáticas en matrices de $LaCl_3$. En la Fig. 2.2 se muestra el resultado de dichos cálculos por medio del conocido diagrama de Dieke que muestra la energía de los estados $^{2S+1}L_J$ para los iones Ln^{3+} [52]. El ancho de cada estado indica la magnitud de la degeneración del campo de cristal, mientras que el baricentro de cada multiplete proporciona la ubicación aproximada de su correspondiente nivel de energía de ion libre $^{2S+1}L_J$. En el apéndice A se da una descripción detallada de la manera en que se asocia la notación $^{2S+1}L_J$ a los iones lantánidos, donde se desarrolla el caso particular de los iones de Ce^{3+} , Yb^{3+} y Eu^{3+} .

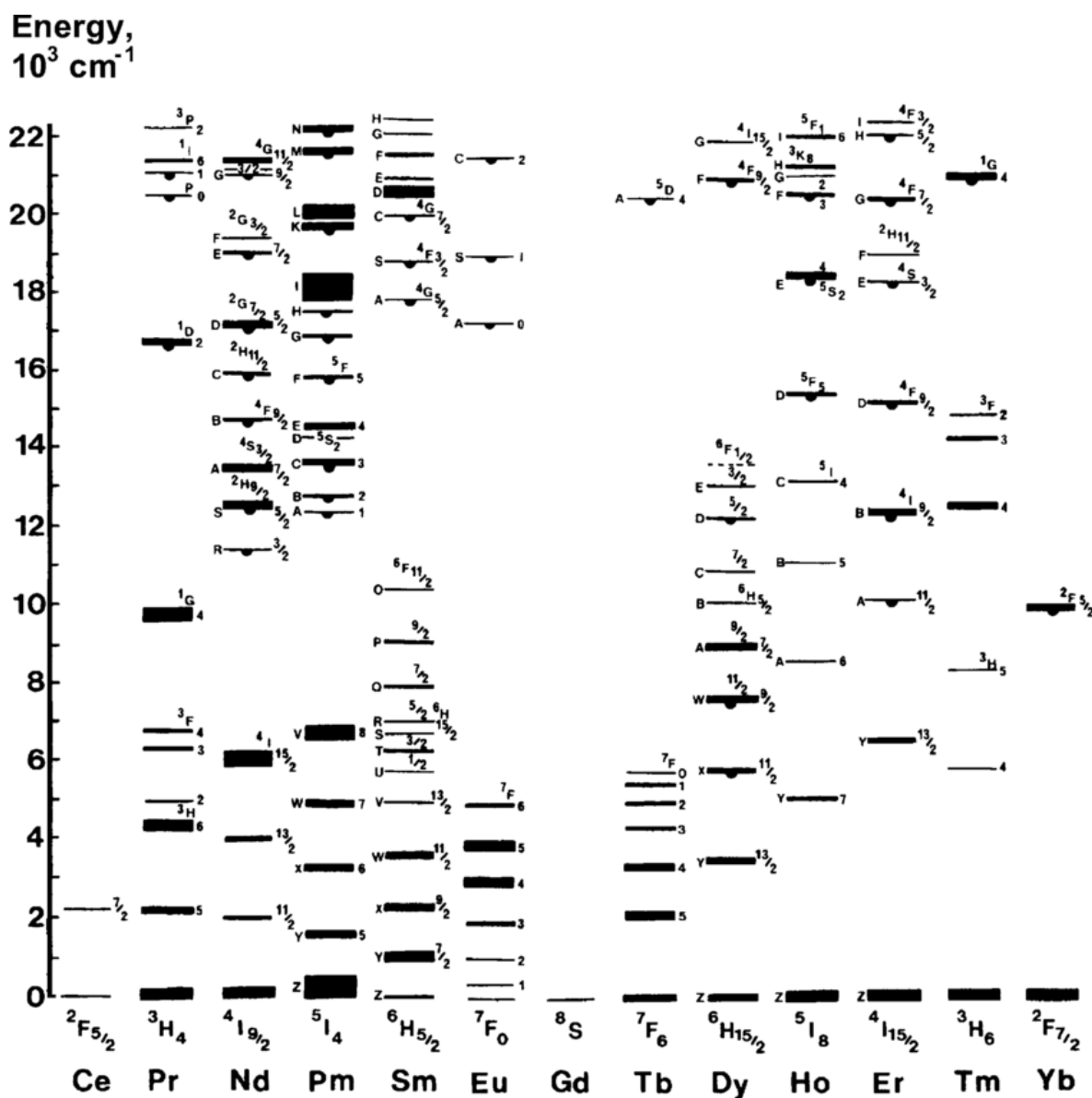


Fig. 2.2 Diagrama de niveles de energía de los iones Ln^{3+} en una matriz de en LaCl_3 [52].

Para entender mejor el diagrama de Dieke e interpretar los espectros de absorción de los iones Ln^{3+} en cristales, se muestra en la Fig. 2.3 el espectro de absorción del ion Nd^{3+} en el cristal de niobato de litio (LiNbO_3) tomando a temperatura ambiente, el espectro se presenta junto

al diagrama de Dieke correspondiente al ion Nd^{3+} , de la figura se puede observar distintas bandas de absorción óptica, las cuales corresponden a transiciones desde subniveles del estado base $^4\text{I}_{9/2}$ hacia subniveles de diferentes estados excitados $^{2S+1}\text{L}^{\text{J}}$, estos subniveles aparecen como resultado del efecto Stark debido al campo de cristal que actúa sobre los iones Nd^{3+} [53]. En general, los electrones cambiarán sus estados energéticos, tras la absorción o la emisión de energía. Cuando los electrones cambian a estados menos energéticos a partir de uno de mayor energía, estos pueden liberar energía mediante transiciones radiativas y no radiativas, en el apéndice B se discute con mayor profundidad estos mecanismos.

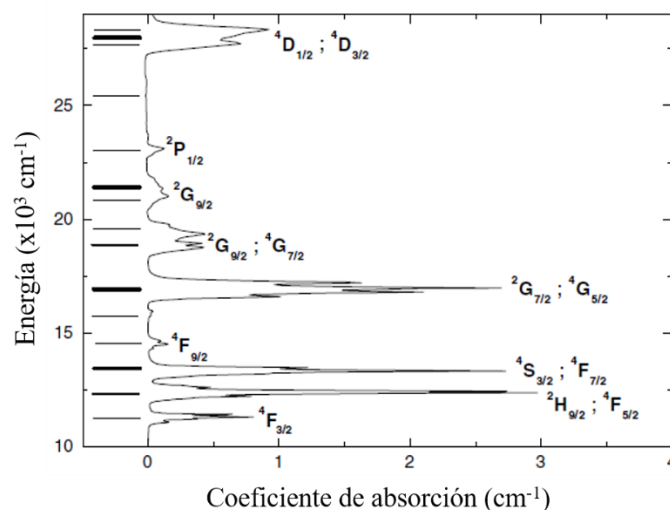


Fig. 2.3 Espectro de absorción de iones de Nd^{3+} en la matriz de LiNbO_3 a temperatura ambiente, a la izquierda los niveles de energía del diagrama de Dieke correspondiente al ion de Nd^{3+} [53].

2.1.2 Efecto del campo de cristal

Al incorporarse un ion dentro de una matriz ya sea cristalina o vítrea, se debe considerar la interacción que tiene este ion con los iones vecinos, la distribución espacial de estos iones vecinos genera un campo eléctrico que se conoce como “campo de cristal” (campo cristalino,

CC). El hamiltoniano total asociado al ion contiene entonces la parte de ion libre y una parte debida al CC:

$$H = H_{FI} + H_{CC}, \quad (2.2)$$

donde H_{FI} es el hamiltoniano de ion libre descrito por la Ec. 2.1, H_{CC} es hamiltoniano asociado al campo de cristal, que involucra la interacción de los electrones de valencia del ion bajo estudio con el campo electrostático creado por los iones circundantes. El hamiltoniano de campo de cristal puede escribirse como:

$$H_{CF} = \sum_{i=1}^N eV(r_i, \theta_i, \varphi_i), \quad (2.3)$$

donde $eV(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ es la energía potencial asociada a los iones vecinos en la posición $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ correspondiente al i -ésimo ion analizado.

Para explicar las bandas de absorción observadas experimentalmente, estas deben ser consistentes con los niveles de energía E_i , determinados teóricamente, para ello se debe resolver la ecuación de Schrödinger:

$$H \varphi_i = E_i \varphi_i, \quad (2.4)$$

donde H representa al hamiltoniano dado por la Ec. 2.2, y φ_i son las eigenfunciones del sistema. Existen dos metodologías que se utilizan usualmente para resolver la ecuación de Schrödinger; teoría de campo de cristal o bien teoría del orbital molecular.

El campo de cristal tiene un efecto débil sobre los iones, pero suficiente para romper total o parcialmente la degeneración en M_j . La degeneración es fuertemente dependiente de la simetría puntual que ocupe el ion dentro de la matriz, siendo mayor la degeneración cuando menor es el grado de simetría. El teorema de Kramers, establece que si el número de electrones es impar la degeneración no se romperá por completo [48].

En la Fig. 2.4 se presenta un esquema de la degeneración de cada interacción, se puede observar la separación de los niveles energéticos dados por la interacción espín-orbita que es del orden de 10^3 cm^{-1} , mientras que en el desdoblamiento Stark que es debido a la interacción del campo de cristal, se tiene una separación entre los niveles de energía del orden de 10^2 cm^{-1} .

¹, con esto se puede tener una idea de la influencia que tiene el campo de cristal sobre los iones Ln^{3+} [54].

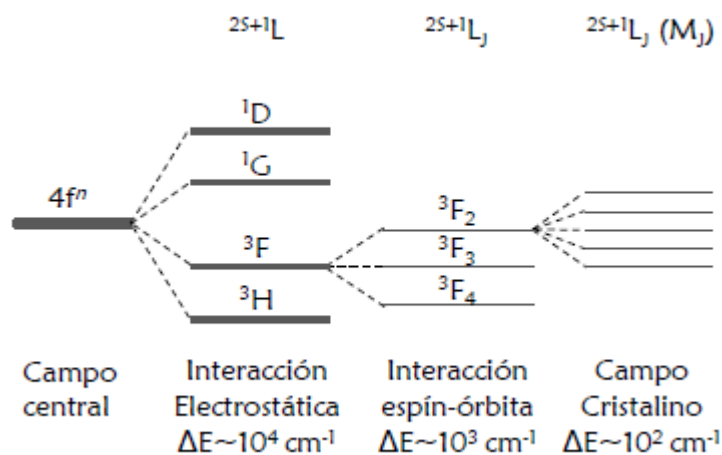


Fig. 2.4 Efecto debido a las diferentes interacciones sobre el ion [54].

2.2 Proceso de conversión ascendente (*up-conversion*)

El proceso de conversión ascendente (*up-conversion* (UC) en inglés) consiste en la absorción de fotones de baja energía generando una densidad de población en un estado excitado, a partir del cual son emitidos fotones con una energía mayor que los fotones incidentes, es decir, los fotones incidentes pueden corresponder a energías dentro del rango IR, y los fotones emitidos pueden tener una energía correspondiente a la región visible e incluso UV [55–59]. Haciendo la suposición de que la densidad de población del estado base se mantiene constante y que la absorción del estado fundamental (GSA) proviene de un bombeo continuo, los principales mecanismos que explican las transferencias de energía en el proceso UC son la absorción de estados excitados (ESA), la transferencia de energía por UC (ETU) y la avalancha de fotones [60–63]. Para que se lleve a cabo el proceso UC es necesario dos tipos

de iones; ion sensibilizador y ion activador, de las parejas de iones que han dado los mejores resultados son los iones Yb^{3+} y Er^{3+} que tienen la función de sensibilizador y activador, respectivamente.

En el proceso UC, el ion sensibilizador (Yb^{3+}) absorbe un fotón que se transfiere al ion activador (Er^{3+}), este electrón excitado puede absorber un segundo fotón, causando que el ion activador sea excitado a un nivel de energía mayor para que finalmente desde este nivel de energía el ion excitado se relaje a un estado inicial emitiendo un fotón de mayor energía que los fotones previamente absorbidos. Como se mencionó en la introducción, una de las mejores matrices “host” en el que el fenómeno UC es altamente eficiente es la matriz de NaYF_4 , y se ha reportado que el mecanismo ETU explica de una mejor manera el proceso UC para el sistema NaYF_4 , en la siguiente sección se explicara brevemente este mecanismo.

El proceso UC realmente es un fenómeno atípico, no puede presentarse en cualquier matriz solida pues depende del entorno cristalino para lograr condiciones adecuadas en su desdoblamiento de niveles de energía. Algunas condiciones específicas que vale la pena mencionar es que es necesario que la distribución de niveles de energía de los iones lantánidos involucrados estén de tal manera que favorezcan la transferencia de energía entre ellos, es decir, que tengan una distribución de energías similares, esto es posible en iones como el Er, Nd, Pr, incluso Eu, pero no se logra en iones como Gd; también es necesario que las vidas medias de los electrones excitados en estos niveles de energía sean relativamente grandes para que se pueda dar la absorción de un segundo fotón, necesario para que se complete el proceso de transferencia de energía; y finalmente se requiere que las transiciones electrónicas en los niveles de energía en el proceso de UC sean permitidas de acuerdo a las reglas de Laporte, estos requerimientos hace que el proceso UC además de que sea eficiente, sea difícil de obtener, afortunadamente, como se mencionó anteriormente, existen algunos iones lantánidos que satisfacen estas condiciones para procesos UC cooperativos como es el caso de los iones Yb^{3+} y Er^{3+} .

2.2.1 Mecanismos *up-conversion*

Transferencia de energía por ESA

El mecanismo de absorción de estados excitados (ESA, por sus siglas en inglés), es un proceso de absorción que no parte del estado fundamental, es decir, un ion en un estado excitado absorbe un fotón, causando que un electrón pase del estado excitado a uno de mayor energía desde el que puede decaer para emitir radiación de mayor energía o emisión UC [62–64], el proceso completo estaría dado por la absorción secuencial de dos fotones de excitación. Los dos fotones involucrados no necesariamente deben estar asociados a la misma longitud de onda. En la Fig. 2.5 se muestra el esquema del mecanismo de transferencia de energía ESA, en el paso 1 el ion absorbe un fotón para encontrarse después en un estado excitado, en el paso 2 absorbe el fotón que lo promueve a un estado de energía superior, para que finalmente en el paso 3, el electrón regrese al estado fundamental emitiendo un fotón de mayor energía que los absorbidos. En el esquema de la derecha se ejemplifica la absorción del segundo fotón con energía diferente a la del primero, dando lugar a una emisión que en este caso no difiere del ejemplo de la izquierda. Esta situación también permite evidenciar la importancia de una distribución viable de los niveles de energía, además de que estos sean accesibles (no prohibidos) y que solo puedan absorber el segundo fotón aquellos electrones que se mantengan en el nivel excitado el tiempo suficiente.

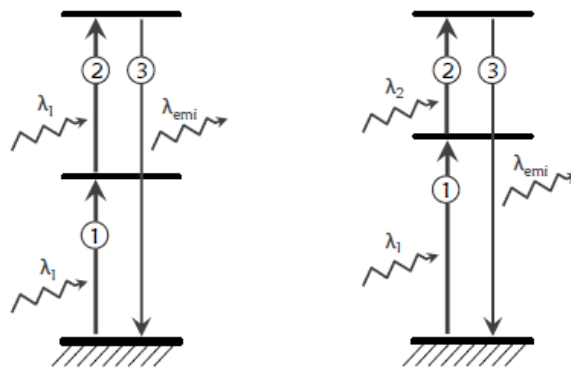


Fig. 2.5 Mecanismo de transferencia de energía ESA [64].

Transferencia de energía ETU

La transferencia de energía por UC (ETU, por sus siglas en inglés) es un mecanismo en el que un ion absorbe un fotón, el cual trasfiere su energía a un ion vecino con el mismo nivel de energía (o muy parecido), en este sentido el primer ion se comporta como un ion donador y el segundo como ion aceptor pues este último permanece excitado, entendiendo que el concepto de donador-aceptor en este caso es solo para dar una idea del proceso. El mecanismo ETU depende fuertemente de la proximidad física entre iones [61]. En la Fig. 2.6 se presenta un esquema de este mecanismo, en la imagen son enumerados en orden cronológico los procesos. El ion donador (sensibilizador) es etiquetado con D y el ion aceptor (activador) con la letra A.

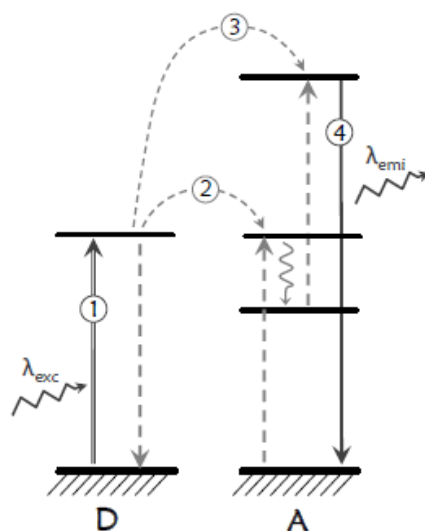


Fig. 2.6 Mecanismo de transferencia de energía ETU [64].

Avalancha de fotones

Este mecanismo está conformado por los mecanismos antes descritos; transferencia de energía por UC (ETU) y absorción de estado excitado (ESA). Cuando este proceso se hace eficiente, la intensidad de radiación por UC que se genera es mayor que la obtenida por cada proceso de manera independiente. En la Fig. 2.7 se presenta el esquema más simple de este mecanismo, en el cual los iones son idénticos (condición que puede no ser así), los iones constan de cuatro niveles de energía, en la imagen son enumerados los procesos presentes en

el mecanismo. Posterior a un proceso de ESA, se presenta el proceso de relajación cruzada entre los dos iones (paso 2), lo que da lugar a tener dos iones en el mismo estado o nivel 2 en la en la Fig. 2.7, de esta manera se duplica la probabilidad de la absorción del nivel 2 al estado excitado del nivel 4. Finalmente, si todo el proceso se repite habrá una densidad de población alta en los estados 2 y 3 y de esta manera el mecanismo seguirá realimentándose así mismo.

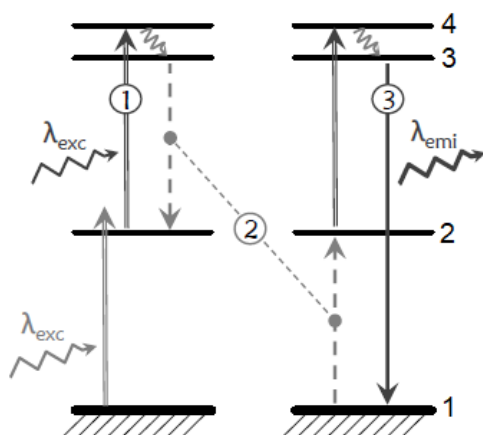


Fig. 2.7 Mecanismo de transferencia por avalancha de fotones [64].

2.3 Fluoruros metálicos

Es claro que el entorno cristalino tanto en su distribución iónica como su simetría, son determinantes a la hora de cumplir las condiciones mencionadas antes para lograr el fenómeno de UC (y en general de la fotoluminiscencia). Ciertas matrices cristalinas ejercen un campo de cristal propicio para el desdoblamiento y accesibilidad de los niveles de energía en los iones Ln^{3+} y a la vez determinan las probabilidades de transición y su vida media. Entre los más interesantes están los Fluoruros metálicos en diferentes composiciones. Los fluoruros metálicos se han sintetizado en diferentes formas, por ejemplo; monocristales, nanocristales, nanopartículas, vidrios y películas delgadas. Se han sintetizado matrices binarias y ternarias, utilizando distintas técnicas de síntesis tales como; Sol-Gel, sputtering, química suave, PVD, MBE, por mencionar algunas, siendo elegida la técnica en función de los requerimientos de aplicación. Una de las principales características de estas matrices es que permiten la incorporación de iones Ln^{3+} en su red, y de esta manera adquieren

propiedades fotoluminiscentes. Una propiedad que caracteriza a los materiales del tipo $MLn^{3+}F_4$ (M es un metal alcalino) es que poseen una estructura desordenada, esto es que dos o más cationes pueden ocupar el mismo sitio dentro de la red, además poseen una baja frecuencia fotónica y tienen una buena estabilidad química. Por estas propiedades permiten que este tipo de materiales tengan una amplia aplicación en diferentes áreas, tales como, biología, medicina, optoelectrónica, entre otras áreas.

2.3.1 Tetrafluoruro de Sodio e Ytrio ($NaYF_4$)

El tetrafluoruro de sodio e itrio puede cristalizar en dos fases diferentes, la fase cúbica α - $NaYF_4$ y la fase hexagonal β - $NaYF_4$, el grupo espacial correspondiente a cada fase es $Fm3m$ y $P6$ respectivamente. De las dos fases se ha reportado que la fase hexagonal es más eficiente para el proceso de UC, sin embargo la fase cúbica también muestra muy buena eficiencia UC comparada con otras matrices [65, 66]. Como se mencionó anteriormente, este material se ha sintetizado en monocristal, nanopartículas, películas delgadas [67–72]. Una de las características de esta matriz es que es desordenada, es decir, los iones de sodio (Na^+) e itrio (Y^{3+}) pueden ocupar el mismo sitio cristalográfico dentro de la red. Por lo tanto cuando iones Ln^{3+} son incorporados como dopantes en la red, estos sustituyen a los iones de Y^{3+} ocupando sitios con distintos entornos cristalinos a segundos vecinos, lo cual impone un campo de cristal ligeramente distinto para cada subconjunto de iones Ln^{3+} . Como consecuencia la anchura a media altura (FWHM) de los picos en espectros de FL normalmente se ensanchan de manera no homogénea respecto a la respuesta observada en materiales ordenados.

Por otra parte, debido a la diferencia de radio iónico del ion de Y^{3+} y los iones de Ln^{3+} , el entorno de coordinación cambia para los iones de Ln^{3+} dentro de la red, lo que causa que haya variaciones en la simetría local, específicamente la simetría disminuye: se ha reportado para el caso específico del ion Eu^{3+} en la red de $NaYF_4$, la simetría local cambia de un grupo espacial O_h a C_s , C_2 , o C_1 , dependen de la segunda esfera de coordinación [73].

La baja simetría alrededor de los iones Ln^{3+} en la red de $NaYF_4$ propicia que se puedan observar un número mayor de transiciones entre niveles Stark de los iones Ln^{3+} en los espectros de absorción y fotoluminiscencia [73]. En la Fig. 2.8 se muestra una imagen que

da una idea de la distribución de los iones, la posibilidad de ubicación de Y/Na y del sitio que ocuparía el lantánido en la estructura α -NaYF₄.

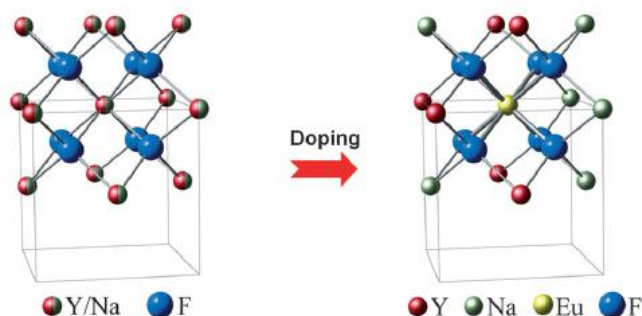


Fig. 2.8 Ilustración de la estructura de α -NaYF₄ antes y después de la incorporación del ion de Eu³⁺ [73].

Las energías fonónicas de la fase α y β de la matriz NaYF₄ son 390 cm⁻¹ y 300-400 cm⁻¹, respectivamente, además muestran un alto porcentaje de transmisión óptica, para el caso de la fase β -NaYF₄ tiene un valor de brecha energética de ~ 8.5 eV y para la fase α -NaYF₄ el valor de brecha energética es ~ 8 eV [26], [29], [74].

2.3.2 Fluoruro de Calcio (CaF₂)

El fluoruro de calcio conocido comúnmente como fluorita, es un compuesto iónico que cristaliza en fase cúbica centrada en las caras, correspondiente al grupo espacial Fm3m, en esta fase el calcio (Ca²⁺) está coordinado con ocho aniones fluoruro (F⁻) y cada ion de F⁻ está rodeado por cuatro cationes Ca²⁺ (Fig. 2.9).

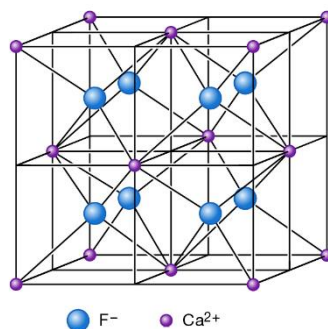


Fig. 2.9 Ilustración de la estructura cúbica de CaF₂ [75].

La matriz de CaF_2 se ha sintetizado por diferentes técnicas, tales como; síntesis hidrotermal, sol-gel, PVD, MBE, electrodeposición, entre otras [75–79]. Además, como se mencionó en la introducción ha demostrado ser adecuada para recibir iones lantánidos dentro de su red a nivel dopante, permitiendo el estudio de las propiedades fotoluminiscentes de los iones Ln^{3+} , debido a un alto porcentaje de transmisión óptica, su bajo índice de refracción y su baja energía fonónica del orden de 463 cm^{-1} [80, 81].

La incorporación de los iones Ln^{3+} en la matriz CaF_2 se da mediante la sustitución de iones de Ca^{2+} , y para compensar el desequilibrio de carga se crea un defecto intersticial del ion de flúor: $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ln}^{3+} + \text{F}^-$. Así que el ion de flúor ocupa un lugar de los seis sitios intersticiales vecinos.

La matriz de CaF_2 dopada con iones Ln^{3+} tienen diferentes aplicaciones, por ejemplo; centellador para detectar radiación [82], convertidor de longitud de onda en celdas solares [83], capas antireflejantes [84], filtros IR [84].

2.4 Estructuras fotónicas basadas en silicio poroso

2.4.1 Cristales fotónicos

Los cristales fotónicos (CF) son estructuras ópticas que están compuestas por una variación periódica de medios dieléctricos con distintas constantes dieléctricas (ϵ), el valor de ϵ es proporcional al índice de refracción ($n \sim \sqrt{\epsilon}$). El índice de refracción de los CF es diseñado para que afecte la propagación de los fotones en la estructura, al igual que lo hacen los potenciales periódicos en un cristal semiconductor a los electrones [85], lo cual significa que se pueden crear materiales con bandas prohibidas fotónicas (gap fotónico) en las cuales la luz no se puede propagar a través del cristal para longitudes de onda específicas [86]. La periodicidad de una estructura fotónica se puede construir en una, dos y tres dimensiones (Fig. 2.10)

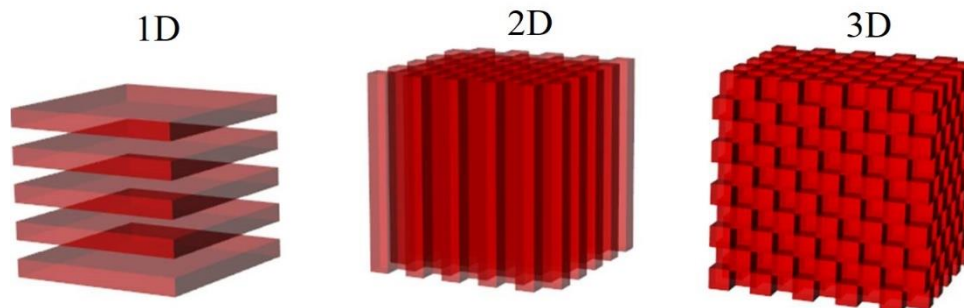


Fig. 2.10 Ilustración de cristales fotónicos en una, dos y tres dimensiones [87].

Los CF permiten manipular la propagación de la luz, la radiación asociada a longitudes de onda dentro de la banda fotónica es reflejada, es decir, el CF se comporta como un espejo. Sin embargo, es posible localizar modos permitidos dentro de la banda fotónica de forma que sea confinada la luz localizada, esto se logra rompiendo la periodicidad de la función dieléctrica en la estructura [88].

En 1994 G. Vincent fabricó el primer CF basado en SiP, durante sus experimentos varió la corriente y notó que la cantidad de silicio desprendido de la oblea era proporcional a la corriente aplicada, así que este hecho lo relacionó con la porosidad, fabricando estructuras con capas de diferente índice de refracción, eligiendo de manera apropiada las porosidades y los espesores de las capas, fabricó por primera vez un espejo de Bragg (EB) diseñado para una longitud de onda específica [89]. A partir de estos resultados la investigación aumentó entorno para este tipo de estructuras, Pavesi en 1997 fabricó EB y filtros Fabry-Pérot, confirmó que las propiedades ópticas de estas estructuras mejoran de manera sustancial en sistemas periódicos [90].

Un tipo de estructura fotónica distinta son los Filtros Rugate (FR) que son una clase de filtros ópticos que tienen la principal característica de tener una alta reflectividad en una banda muy estrecha alrededor de una longitud de onda específica, y presentan una baja reflectividad para el resto de longitudes de onda [42-46]. La fabricación de este tipo de filtros es viable mediante anodización electroquímica de una oblea de silicio, es decir filtros basados en SiP [91].

El perfil del *índice de refracción* $n(x)$ de un filtro rugate centrado en λ_0 se puede expresar de acuerdo a la siguiente expresión

$$n(x) = n_0 + \frac{\Delta n}{2} \text{Sen} \left(\frac{4\pi x}{\lambda_0} \right), \quad (2.5)$$

donde x es la dirección de crecimiento del filtro, n_0 el índice de refracción promedio y Δn el contraste de índices de refracción [92, 93]. En la Fig. 2.11a se muestra el perfil del índice de refracción de un FR, donde $n(x)$ ha sido modulado por una función gaussiana, en la Fig. 2.11b se muestra el espectro de reflectancia teórico de un FR considerando 40 periodos en la función sinusoidal del índice de refracción [92].

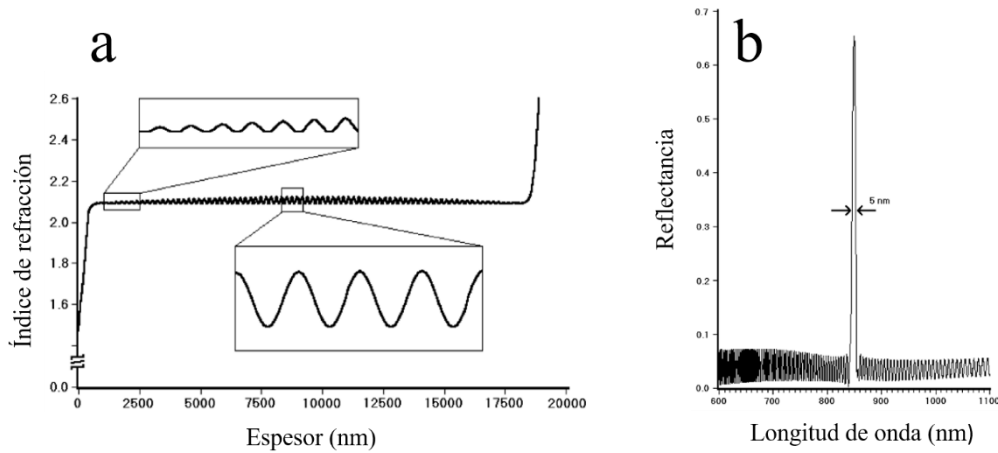


Fig. 2.11 a) Perfil del índice de refracción de un FR. b) Espectro de reflectancia teórico de un FR de 20 periodos [92].

2.4.2 Microcavidades ópticas

Una cavidad óptica es un arreglo de espejos que permiten generar ondas estacionarias de una longitud de onda específica, las ondas estacionarias están determinadas por la separación entre los espejos [94, 95], este tipo de cavidades se basan en estructuras de espacio abierto, es decir, la onda estacionaria se forma en el espacio de aire entre dos espejos, la longitud de la cavidad es mucho mayor que la longitud de onda del modo estacionario creado, esto permite crear modos de cavidad altamente coherentes [96].

En los últimos años se ha trabajado en la contraparte de las cavidades ópticas a menor escala, que son las microcavidades ópticas, éstas estructuras tienen una longitud física del orden de la longitud de onda del modo de cavidad, y a diferencia de las cavidades ópticas pueden

modificar significativamente algunas propiedades ópticas de las especies ópticamente activas localizadas dentro de la microcavidad [97–100].

La emisión espontánea es un fenómeno que durante mucho tiempo se consideró que era imposible controlar, sin embargo, utilizando microcavidades se logró tener control sobre la emisión espontánea, de hecho, hoy en día existe un campo de investigación llamado electrodinámica cuántica de cavidades (Cavity-QED en inglés) que se encarga de estudiar la interacción entre los fotones y los átomos atrapados en la cavidad. En este tipo de microcavidades se estudian los fundamentos físicos de la interacción de la materia con las fluctuaciones de campo de vacío [101].

Las microcavidades ópticas son estructuras que pueden aplicarse para la construcción de nuevos tipos de dispositivos emisores de luz, una de sus características potenciales más importantes es el láser sin umbral. El láser sin umbral fue propuesto por Kobayashi [102].

La idea de un láser sin umbral es la siguiente; cuando todos los fotones emitidos por emisión espontánea están confinados en una cavidad de dimensiones del orden de una longitud de onda, se elimina la pérdida de radiación que en principio saldría por un costado de la cavidad si se tratara de una cavidad óptica. En seguida se elimina el límite claro entre las emisiones espontáneas y estimuladas dentro de la microcavidad, causando la desaparición del umbral [102].

Se ha demostrado que se pueden fabricar microcavidades ópticas basadas en SiP, utilizando un proceso de grabado electroquímico, estas estructuras muestran una emisión de línea estrecha y de alta intensidad asociada al SiP, con aplicación en la optoelectrónica, en dispositivos ópticos como LEDs [93]. El desarrollo alrededor de la fabricación de microcavidades ópticas basadas en silicio, y su aplicación en la fabricación de componentes optoelectrónicos, aplicaciones biológicas, fabricación de sensores, ha aumentado en los últimos años [94-102].

Capítulo 3 Materiales, métodos y desarrollo experimental

En este capítulo se detallan el desarrollo experimental de las partes necesarias para construir una microcavidad óptica que sea capaz de maximizar la luminiscencia proveniente de la emisión de iones lantánidos, para ello el trabajo se abordó en tres partes. En una primera parte se presentan los materiales y equipo de laboratorio necesarios, así como los detalles experimentales para realizar los depósitos de películas delgadas de CaF_2 , $\text{CaF}_2:\text{Ln}^{3+}$, $\text{CaF}_2:\text{Yb-Er}$, NaYF_4 , $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ y $\text{NaYF}_4:\text{Yb-Er}$ sobre sustratos de vidrio soda-lima con un recubrimiento de un óxido conductor transparente. En la segunda parte se presenta el diseño y fabricación de las estructuras de SiP, para ello, se determinaron los parámetros experimentales para lograr que las estructuras tengan la propiedad de reflejar la emisión de los iones Ln^{3+} . En la última parte se detalla el proceso de depósito de películas delegadas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ sobre algunas de las estructuras fabricadas en la etapa 2. Finalmente se presenta una breve descripción de las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis de las propiedades morfológicas, composición química, estructurales, reflectancia/transmitancia óptica y fotoluminiscencia de los materiales sintetizados.

3.1 Limpieza de sustratos de vidrio/FTO y vidrio/ITO

Para llevar a cabo el depósito de las películas delgadas por la técnica de electrodeposición, uno de los requerimientos principales es que el sustrato debe ser conductor y si bien pueden ser sustratos metálicos, para las aplicaciones consideradas se hace necesarios utilizar sustratos de vidrios con una película conductora transparente, como se mencionó en el capítulo 2. En este trabajo se utilizaron dos tipos de sustratos de vidrio, uno con un recubrimiento conductor transparente de óxido de estaño impurificado con flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) conocido como FTO, y otro con un recubrimiento conductor transparente de óxido de indio impurificado con estaño ($\text{InO}_2:\text{Sn}$) conocido como ITO. El tamaño de los sustratos utilizados es de 1 cm x 2 cm con resistividad $\sim 10 \text{ ohm/cm}^2$ para ambos sustratos de vidrio/FTO y vidrio/ITO. Antes del proceso de depósito es necesario someter a los sustratos a un proceso de limpieza que incluye

lavado con jabón neutro, inmersión en baño ultrasónico en acetona y etanol y secado con nitrógeno

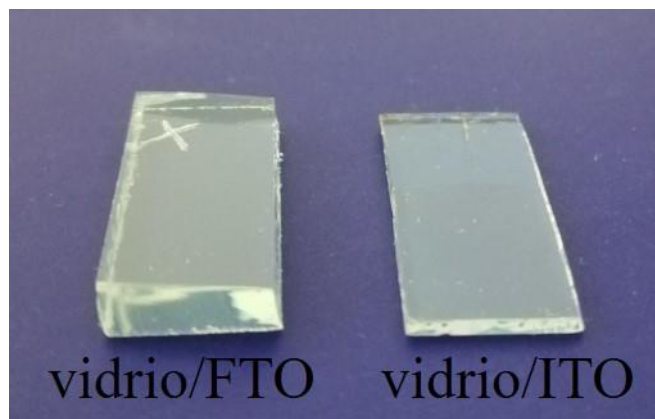


Fig. 3.1 Sustratos después del proceso de limpieza, vidrio/FTO (izquierda), vidrio/ITO (derecha).

3.2 Equipo de laboratorio

3.2.1 Sistema de electrodeposición y celda electroquímica de tres electrodos

Para preparar las películas delgadas dopadas, co-dopadas y sin dopar de NaYF_4 y CaF_2 se utilizó la técnica de electrodeposición en modo potencioestático, es decir, a voltaje constante. El sistema de electrodeposición de tres electrodos está conformado por un potencioestato (Gamry modelo Reference 600), una celda electroquímica con tres electrodos: el electrodo de trabajo, el contraelectrodo y el electrodo de referencia. Como electrodo de trabajo se utilizaron los dos tipos de sustratos; vidrio/FTO y vidrio/ITO, como electrodo de referencia se consideró un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) y se utilizó una malla de platino como contraelectrodo. El sistema se controla vía PC la cual tiene instalado un programa específico para el control de parámetros de depósito (Framework Echem Analyst) y la adquisición de datos durante el proceso de electrodeposición. Para controlar la temperatura durante el depósito de las películas se utilizó un recirculador de la marca Polyscience. En la Fig. 3.2a se puede

ver el arreglo experimental del sistema de electrodeposición y en la Fig. 3.2b se observa la celda electroquímica y la configuración de tres electrodos.



Fig. 3.2 a) Sistema de electrodeposición, b) celda electroquímica y arreglo de tres electrodos.

3.3 Electrodeposición de películas delgadas de NaYF_4 y CaF_2

El depósito de películas delgadas utilizando el método de electrodeposición involucra el control de varios parámetros como son: el potencial aplicado, tiempo de depósito y temperatura, además de la preparación de una solución electrolítica, donde se debe determinar el tipo de especies iónicas y la concentración molar que deben tener en la solución, un parámetro más a considerar es el pH de la solución, pues éste afecta el tipo de reacciones químicas que ocurren durante el proceso de electrodeposición. Estos factores implican formular una serie de experimentos para determinar la combinación de parámetros de depósito que proporcionen las condiciones óptimas para la preparación de películas delgadas de buena calidad (composición química adecuada, buena adhesión, morfología y estructura cristalina correcta, etc.).

La síntesis de las películas delgadas de las matrices dopadas, co-dopadas y sin dopar de NaYF_4 y CaF_2 se abordó en tres etapas, en una primera etapa se determinaron las condiciones

experimentales para depositar únicamente las matrices sin dopar sobre sustratos de vidrio/FTO y/o vidrio/ITO, en una segunda etapa se realizó el dopado y co-dopado de estas matrices con iones lantánidos (Ln^{3+}) y fueron depositadas sobre el mismo tipo de sustrato, en una tercera etapa se realizó el depósito de las películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ sobre sustratos de Si-c/SiP. En la siguiente sección se profundizará en los detalles experimentales para cada sistema, y se discutirá el mecanismo de formación de las películas depositadas.

3.3.1 Condiciones experimentales para el depósito de películas delgadas de NaYF_4 , $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ y $\text{NaYF}_4:\text{Yb-Er}$

Para sintetizar las películas delgadas de NaYF_4 se preparó una solución electrolítica utilizando los siguientes reactivos; *ascorbato de sodio* que tiene la función de agente reductor y al mismo tiempo es la fuente del ion alcalino Na^+ , *nitrato de itrio* que es la fuente del ion metálico Y^+ , fluoruro *de amonio* que actúa como la fuente de iones F^- , *EDTA* que tiene la función de agente acomplejante, *hidróxido de sodio* que se utiliza para ajustar el pH de la solución a un valor de 7.00. La solución de NaOH 0.1 M es agregado en gotas a la solución electrolítica de Na-Y-F hasta alcanzar el valor deseado de $\text{pH} = 7.00$, para monitorear el valor de pH se utiliza un pH-metro.

En el caso del depósito de la matriz NaYF_4 dopada con Ln^{3+} se agrega los nitratos adecuados como fuentes de los iones de Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} , respectivamente, esto se hace dependiendo del ion Ln^{3+} que se quiera incorporar a la red de la matriz. En la tabla 3.1 se hace un resumen de los reactivos utilizados y se reporta la concentración de cada precursor en la solución de depósito.

Para preparar la solución electrolítica se realizaron los cálculos químicos correspondientes para cada reactivo para tener la concentración deseada. La preparación de solución electrolítica a la concentración molar deseada de cada reactivo se utiliza agua desionizada, después se mide un volumen específico de cada solución madre para lograr la concentración molar final deseada en un volumen de 50 ml. Enseguida se coloca la solución preparada en la celda electroquímica, que previamente es conectada al recirculador para que alcance una temperatura de 50 °C, que es la temperatura a la cual se realizan los depósitos. Aquí es recomendable utilizar una parrilla con agitación magnética para ayudar a homogenizar al

sistema electroquímico y ayude a la difusión de los iones en la solución, por los estudios que se realizaron se recomienda una agitación lenta, posteriormente se sumergen los tres electrodos en la solución y la celda es sellada herméticamente.

Finalmente, en el software se establecen los valores de voltaje y tiempo para realizar el depósito. El valor de potencial de depósito fue de 1.1 V vs Ag/AgCl, el cual se determinó a partir de los resultados obtenidos de un estudio de voltametría cíclica realizado previamente, así como el tiempo de depósito de 10 minutos para obtener películas delgadas con un espesor de alrededor de 1 μm . En el caso del depósito de las películas delgadas dopadas con iones Eu^{3+} se realizaron distintos depósitos considerando las concentraciones molares de 5.7 %, 10.7 %, 16.7 %, 20.6 %, 24.2 % y 28.6 %, los resultados se muestran en la sección 4.2. Para el depósito de las películas delgadas dopadas con los iones Ln^{3+} restantes se consideró una concentración molar de 16.7% de la concentración del precursor de Ln^{3+} respecto a la concentración molar del precursor de los iones de Y^{3+} en la solución electrolítica, esta concentración se estableció a partir de la mayor respuesta luminiscente del ion Eu^{3+} .

Tabla 3.1 Reactivos y concentraciones molares de la solución de depósito para las películas NaYF_4 , $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ y $\text{NaYF}_4:\text{Yb-Er}$.

Reactivo	Formula química	Concentración molar en la solución (M)
Ascorbato de sodio	$\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_6$	0.1
Nitrato de itrio hexahidratado	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.01
Fluoruro de amonio	NH_4F	0.08
EDTA	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.02
Nitrato de neodimio hexahidratado	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2×10^{-3}
Nitrato de europio pentahidratado	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$6 \times 10^{-4} - 4 \times 10^{-3}$
Nitrato de terbio pentahidratado	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2×10^{-3}

Nitrato de erbio pentahidratado	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2×10^{-3}
Nitrato de yterbio pentahidratado	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2×10^{-3}
Hidróxido de sodio	NaOH	0.1

En la preparación de la solución electrolítica para el depósito de las películas delgadas co-dopadas de $\text{NaYF}_4:\text{Yb-Er}$ se utilizan los mismos reactivos que se han presentado en la tabla 3.1, únicamente se realiza un cambio en la relaciones de concentración molar de los iones Ln^{3+} . Se utiliza una concentración molar de los precursores de los iones de Yb^{3+} - Er^{3+} en una proporción de 20% -2%, respectivamente, este porcentaje es medido respecto a la concentración molar del precursor del ion de Y^{3+} en la solución. El potencial aplicado y el tiempo de depósito se mantienen en los mismos valores determinados para el electrodeposición de la matriz de NaYF_4 sin dopar.

3.3.2 Condiciones experimentales para el depósito de películas delgadas de CaF_2 , $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{CaF}_2:\text{Yb-Er}$

Para realizar el depósito de las películas delgadas de CaF_2 se procede igual que en la matriz anterior. Aquí solo algunos cambios específicos. Como fuente de calcio se utilizó *cloruro de calcio*. Para el depósito de las películas delgadas de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ se agrega a la solución *nitrato de europio* como precursor de iones de Eu^{3+} , en la tabla 3.2 se presentan los reactivos utilizados para preparar la solución y la concentración molar de cada uno de ellos en la solución electrolítica. El valor de potencial aplicado fue de 1.2 V vs Ag/AgCl, el cual fue obtenido de los resultados de voltametría cíclica realizados previamente, el tiempo de depósito fue de 30 minutos, obteniendo un espesor de alrededor de 1 μm .

Para depositar las películas delgadas de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ se agregó a la solución una concentración molar de 16.7% de la concentración molar del precursor de Eu^{3+} con respecto a la concentración molar del precursor de los iones de Ca^{2+} , que promueve la respuesta fotoluminiscente de mayor intensidad. En el depósito de las películas delgadas co-dopadas $\text{CaF}_2:\text{Yb-Er}$ se siguió el mismo procedimiento que en los casos anteriores, con la diferencia

que se agrega a la solución electrolítica una concentración de los precursores de los iones de Yb^{3+} - Er^{3+} en una proporción de 20% -2%, respectivamente, respecto a la concentración molar del precursor del ion de Ca^{2+} en la solución. Se consideró el mismo potencial aplicado y el tiempo de depósito que en los casos anteriores.

Tabla 3.2 Reactivos y concentraciones molares de la solución de depósito para las películas CaF_2 y $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{CaF}_2:\text{Yb-Er}$

Reactivo	Formula química	Concentración en la solución
Cloruro de Calcio	CaCl_2	0.02M
Fluoruro de Amonio	NH_4F	0.08M
Ascorbato de Sodio	$\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_6$	0.1M
EDTA	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.02M
Nitrato de Europio pentahidratado	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2×10^{-3}

3.3.3 Tratamiento térmico de las películas delgadas electrodepositadas

Las películas delgadas depositadas sin dopar, dopadas y co-dopadas de NaYF_4 y CaF_2 , fueron sometidas a un tratamiento térmico en un horno tubular, esto con la finalidad de mejorar la calidad cristalina y reducir defectos de las películas. El tratamiento térmico consistió en exponer a las películas depositadas a una temperatura de 550 °C durante 2.5 horas en una atmosfera de nitrógeno gaseoso. Esta temperatura se eligió por dos razones, la primera es que esta temperatura se encuentra por debajo de la temperatura de reblandecimiento del sustrato de vidrio de soda-lima (~560°C), si se utiliza una temperatura mayor, existe el riesgo de deformación del sustrato de vidrio de soda lima. La segunda razón es que la mayoría de los tratamientos térmicos de películas delgadas obtenidas por el método de electrodeposición generalmente se realizan en un intervalo de temperaturas de 500 – 550 °C para promover la recristalización de la película puesto que el electrodeposición se realiza a temperaturas relativamente bajas 25-70 °C, y las películas depositadas, la mayoría de las veces son de baja cristalinidad, es decir, tienen un tamaño de grano muy pequeño. Se varió el tiempo de

recocido de 2.5 a 5 h, pero no se encontraron diferencias en los resultados de los estudios de DRX, así que se decidió trabajar con un tiempo de 2.5 h para todos los casos. Con estos valores de temperatura y tiempo se induce un reacomodo en la posición de los iones dentro de la red, permitiendo que se dé una recristalización del material, pero sin llegar a ocasionar un cambio de fase, de hecho en la literatura se reporta que a una temperatura de 680 °C ocurre un cambio de fase cubica (α -NaYF₄) a hexagonal (β -NaYF₄). Las películas delgadas se colocaron en un crisol de alúmina (Fig. 3.3a). Enseguida se colocaron dentro de un horno tubular con un controlador de temperatura marca WEST modelo 6400 (Fig. 3.3b). La temperatura se fue incrementando de manera controlada en incrementos de 50°C cada 10 minutos hasta alcanzar los 550 °C. Durante todo el tratamiento se mantuvo un flujo constante de 10 ml/min de nitrógeno gaseoso. Una vez terminando el tratamiento térmico se retiran las películas y son guardadas para su posterior análisis.

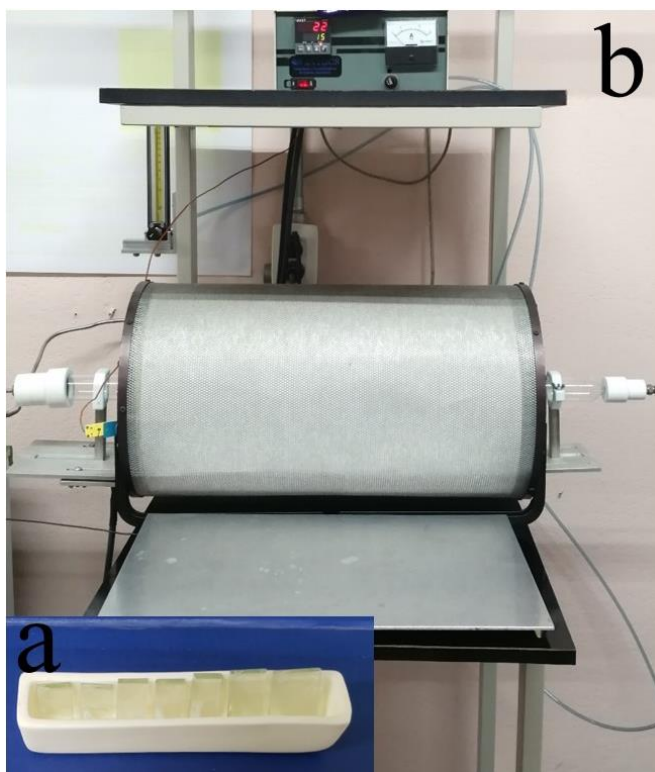
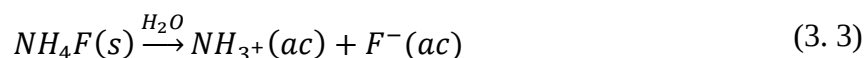
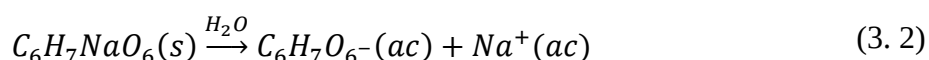
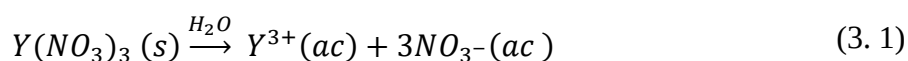


Fig. 3.3 a) Películas delgadas en un crisol de alúmina antes de ser ingresadas a tratamiento térmico, b) horno tubular utilizado para someter a las películas a tratamiento térmico.

3.3.4 Mecanismos de formación de las películas delgadas de NaYF₄ y CaF₂

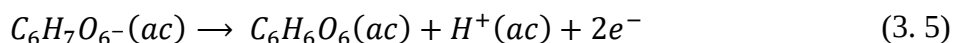
La obtención de las películas delgadas de NaYF₄ se da a través de la aplicación de un potencial anódico al sistema electroquímico, donde la reacción de oxidación del anión ascorbato promueve la formación y crecimiento de la película delgada. Este proceso se puede entender si consideramos el proceso de oxidación del agua cuando se aplica un potencial anódico ($E_0=1.03$ V vs Ag/AgCl). A través de esta reacción de oxidación se generan iones de H⁺ que causan una disminución en el valor del pH cerca de la interfaz electrodo/electrolito. Tal disminución en el valor de pH es un factor fundamental en el proceso de reacción de oxidación que implica el depósito de las películas delgadas de NaYF₄ y NaYF₄:Ln³⁺. En este caso se considera la reacción de oxidación de L-ascorbato de sodio en lugar de la oxidación del agua. Al preparar la solución electrolítica, cuando los reactivos son agregados al agua desionizada ocurre la disociación del nitrato de itrio en cationes de itrio y aniones de nitrato (Ec. 3.1), en el caso del ascorbato de sodio se disocia en aniones de ascorbato y cationes de sodio (Ec. 3.2), el fluoruro de amonio se disocia en iones de amonio y de flúor (Ec. 3.3), esto es representado por las siguientes ecuaciones:



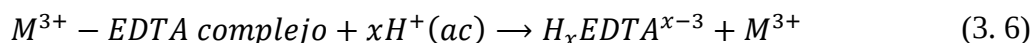
cuando el pH de la solución es ajustado a un valor de 7.00 mediante la adición de hidróxido de sodio (NaOH), el EDTA acompleja a los iones metálicos M³⁺, Y³⁺ en el caso de la formación de la matriz NaYF₄ y Ln³⁺ en el caso de la formación de NaYF₄:Ln³⁺, formándose un complejo metálico (Ec. 3.4).



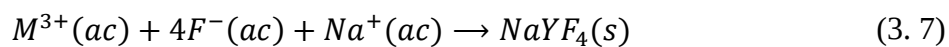
una vez colocada la solución en la celda electroquímica y aplicarse el potencial 1.1 V vs Ag/AgCl, el anión ascorbato se oxida, formando ácido deshidro-L ascórbico, un ion de H^+ y generando la transferencia de dos electrones (Ec. 3.5).



así que los iones de H^+ son liberados, lo que provoca que se dé una disminución del pH cerca de la superficie del sustrato (cátodo), lo que induce que los iones metálicos sean liberados del agente acomplejante EDTA cerca de la interfaz electrodo/electrolito (Ec. 3.6).



lo que permite que los iones M^{3+} reaccionen con los iones de F^- y Na^+ cerca de la superficie del sustrato de vidrio/FTO, dando como resultado la formación y crecimiento de las películas delgadas de $NaYF_4$ y $NaYF_4:Ln^{3+}$ (Ec. 3.7).



Es importante señalar que la formación y crecimiento de las películas ocurrirá únicamente sobre la superficie del sustrato. Las películas delgadas de $NaYF_4:Yb-Er$ son obtenidas bajo el mismo mecanismo de formación, únicamente ajustando de manera correcta la cantidad de dopante Ln^{3+} en la solución de depósito como se explicó en la sección 3.3.1.

La formación de películas delgadas de CaF_2 se explica a través del mismo mecanismo de reacción que el explicado para la formación de las películas de NaYF_4 . La diferencia más importante es en la preparación de la solución electrolítica, donde se agrega el cloruro de calcio que es disociado en cationes de calcio y aniones de cloro estando en la solución, además se agregan los demás reactivos mostrados en la tabla 3.2. El EDTA acompleja a los iones metálicos de Ca^{2+} y Eu^{3+} en el caso de la formación de CaF_2 y $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$. Al aplicarse el potencial de 1.2 V vs Ag/AgCl al sistema, el anión ascorbato se oxida y se forma ácido deshidro-L ascórbico, un ion de H^+ y la transferencia de dos electrones. En este momento los iones de H^+ se liberan, provocando una disminución del valor de pH cerca de la superficie del sustrato vidrio/ITO, causando que los iones metálicos se liberen del complejo- EDTA. Así que los iones metálicos reaccionan con los iones de F^- cerca de la superficie del sustrato de vidrio/ITO, dando lugar a la formación de las películas delgadas de CaF_2 y $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$. La formación de las películas $\text{CaF}_2:\text{Yb-Er}$ se obtiene de manera similar, el único cambio necesario es ajustar de manera adecuada las concentraciones molares de los iones Ln^{3+} en la solución.

3.4 Estructuras de silicio poroso

El proceso de anodización electroquímica es un método utilizado para la fabricación de estructuras de silicio poroso (SiP) a partir de obleas de silicio cristalino (Si-c), empleando una disolución de ácido fluorhídrico (HF) y Etanol. El proceso de anodización electroquímica requiere tener en cuenta algunos factores determinantes, tales como; el tipo de silicio, tipo n o p, la resistividad de la oblea, así como factores en el proceso como la corriente y el tiempo aplicados para el ataque electroquímico. Dichos parámetros determinan las características morfológicas de las estructuras de SiP, es decir, diámetro de poro, espesor de la capa, porosidad y por ende, características ópticas como el índice de refracción.

En este trabajo se crecieron estructuras de SiP para que funcionen como reflectores y formen parte de una microcavidad resonante. En esta sección se muestra el procedimiento para obtener los valores adecuados de los parámetros involucrados en la fabricación de las estructuras, se explica en que consiste el método gravimétrico que permite calcular la

porosidad y espesor de las estructuras y con ello determinar los valores de índice de refracción.

Las estructuras que se proponen fabricar en este trabajo son monocapas, espejos de Bragg y filtros rugate. Las monocapas son estructuras simples, de hecho surgen directamente del estudio del método gravimétrico, únicamente constan de un solo índice de refracción en toda la estructura para una longitud de onda específica. Los espejos de Bragg son estructuras conformada por bicapas cada una con diferente índice de refracción y espesor que deben cumplir la condición de Bragg. Los filtros rugate son estructuras complejas, su índice de refracción varía de acuerdo una función senoidal, lo que provoca que su diseño y fabricación no sea una tarea sencilla. En la siguiente sección se trata de manera detallada el procedimiento experimental para la fabricación de cada estructura de SiP.

3.4.1 Limpieza de obleas de silicio poroso

Las obleas de Si-c utilizadas en este trabajo son obleas tipo-p impurificadas con boro, con una resistividad $\rho < 0.005 \Omega \cdot \text{cm}$ con orientación de crecimiento $\langle 100 \rangle$, de un espesor de 500 μm . Las obleas de Si-c se someten a un proceso de limpieza antes de fabricar alguna estructura de SiP, la limpieza sirve para quitar alguna impureza que se haya adherido en el proceso de cortado de la oblea, y para remover el óxido nativo de la superficie. Después del corte adecuado de la oblea en secciones que formaran la muestra, se realiza un proceso de limpieza que implica una inmersión en baño ultrasónico en etanol, después una inmersión en una solución de HF (40%) con etanol con una proporción volumétrica de [1:3], finalmente múltiples enjuagues con etanol y secado con nitrógeno.

3.4.2 Anodización electroquímica de sustratos de Si-c

Las estructuras de SiP fueron fabricadas utilizando el método de anodización electroquímica en una solución de HF: Etanol con una razón volumétrica de [3:7]. El método consiste en aplicar una corriente al sistema formado por la solución HF: Etanol, se consideraron un

alambre de platino y un sustrato de Si-c como cátodo y ánodo, respectivamente, el sustrato de Si-c debe hacer contacto con una lámina de cobre por la parte no pulida para cerrar el circuito eléctrico, dejando la cara pulida de la oblea en contacto con la solución, es necesario contar con una celda de politetrafluoroetileno (teflón) que pueda contener la solución. Una vez montado el sistema se hace pasar la corriente eléctrica a través del sistema, se utiliza una fuente de corriente Keithley serie 2400 para aplicar la corriente y un multímetro Keithley 2000 para monitorear el proceso. El control de la corriente y tiempo que se suministran se hace mediante un programa basado en LabVIEW. En el proceso de fabricación de SiP es necesario utilizar una campana de extracción de humos por razones de seguridad, en la Fig. 3.4 se muestra las partes que conforman al sistema.



Fig. 3.4 Sistema de fabricación de estructuras de silicio poroso. Izquierda: Campana de extracción de humos. Centro: Fuente, multímetro y PC. Izquierda: Celda electroquímica.

3.4.3 Diseño y fabricación de estructuras de silicio poroso

El primer paso para diseñar estructuras de silicio poroso es realizar un estudio por gravimetría, esto permite conocer los valores de porosidades y espesores que están relacionados directamente con los parámetros experimentales de corriente y tiempo, el estudio de gravimetría consiste de tres etapas. En la primera etapa se eligen los sustratos de Si-c para realizar el estudio, en este trabajo se eligieron cinco muestras, utilizando una

balanza analítica se determinan las masas de los sustrato de Si-c que tienen una dimensión de 1.8 cm^2 cada uno, esta masa se define como m_1 . En la segunda etapa se hace el arreglo experimental para someter a los sustratos al proceso de anodización electroquímica, se aplican distintas corrientes para cada sustrato de Si-c, considerando un tiempo fijo para todos los casos, enseguida se determina la masa después del proceso de anodización para cada muestra, esta masa se define como m_2 . Para determinar el rango de corrientes a utilizar es necesario tener en cuenta ciertos criterios pues la porosidad depende casi directamente de la corriente aplicada, si la corriente aplicada es baja, la balanza no tendrá la precisión para determinar una diferencia de la masa m_1 respecto a la masa m_2 , y por otro lado si la corriente es muy alta se puede pasar al régimen de electropulido, provocando que la estructura de SiP se deteriore o incluso se disuelva en el electrolito. En la etapa tres se remueve la capa de SiP de los sustratos de forma controlada, para ello se utiliza NaOH con una concentración de 1 M, en seguida se determina la masa del sustrato sin la capa porosa, esta masa se define como m_3 .

En la Ec. 3.8 se muestra la relación de las tres masas m_1 , m_2 y m_3 que permite obtener el valor de porosidad. La Ec. 3.9 determina el espesor de la capa porosa, se encuentra en función de m_1 , m_2 , la densidad del Si-c y el área de SiP. Con estos resultados se obtiene una relación para la porosidad y velocidad de formación de SiP en función de la densidad corriente, además se obtiene una relación del comportamiento del índice de refracción del SiP en el rango visible e infrarrojo como se muestra en la sección 4.8. Estos resultados permiten diseñar y fabricar estructuras simples y complejas.

$$P = \left[\frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \right] \cdot 100, \quad (3.8)$$

$$d = \frac{m_1 - m_2}{\rho_{Si} S}, \quad (3.9)$$

- Monocapas

La monocapas son estructuras simples con un solo índice de refracción para una longitud de onda específica asociado a la fracción de aire logrado en el proceso, es decir, su porosidad. En la Fig. 3.5 se muestra una micrografía de una monocapa fabricada aplicando una corriente de 50 mA durante un tiempo de cinco minutos. En la micrografía se realizó en una vista lateral de tal forma que se logran distinguir las paredes de los poros, llamadas filamentos. Los relieves se deben a imperfecciones durante el corte o clivaje de la muestra, sin embargo, se logra distinguir la interfaz entre el SiP y el sustrato en la parte inferior.

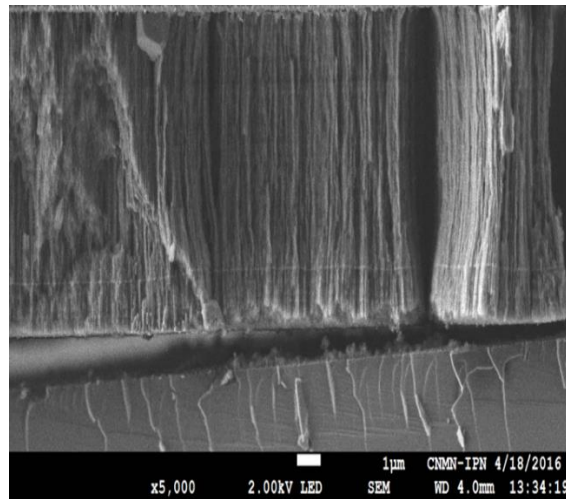


Fig. 3.5 Micrografía de una monocapa fabricada con una corriente de 50 mA y un tiempo de cinco minutos.

- Espejos de Bragg

Los espejos de Bragg (EB) son estructuras periódicas multicapas que permiten controlar la propagación de luz mediante la modulación del índice de refracción, es decir, alternando capas de distintos índices de refracción pero igual espesor óptico o el producto del índice de refracción n con su espesor físico d . Su característica óptica más evidente es que presentan reflectancia para una banda centrada en una longitud de onda igual a cuatro veces el espesor óptico de las capas individuales (gap fotónico) [86], [89], es decir se debe cumplir la condición de Bragg; $n \cdot d = \lambda/4$, donde λ es la longitud de onda a la que se diseña el espejo. En la Fig. 3.6 se muestra un esquema de un EB de 6 periodos y la reflectancia de una muestra

diseñada para estar centrada en una longitud de onda de 1000 nm y crecida con corrientes de 5 y 50 mA.

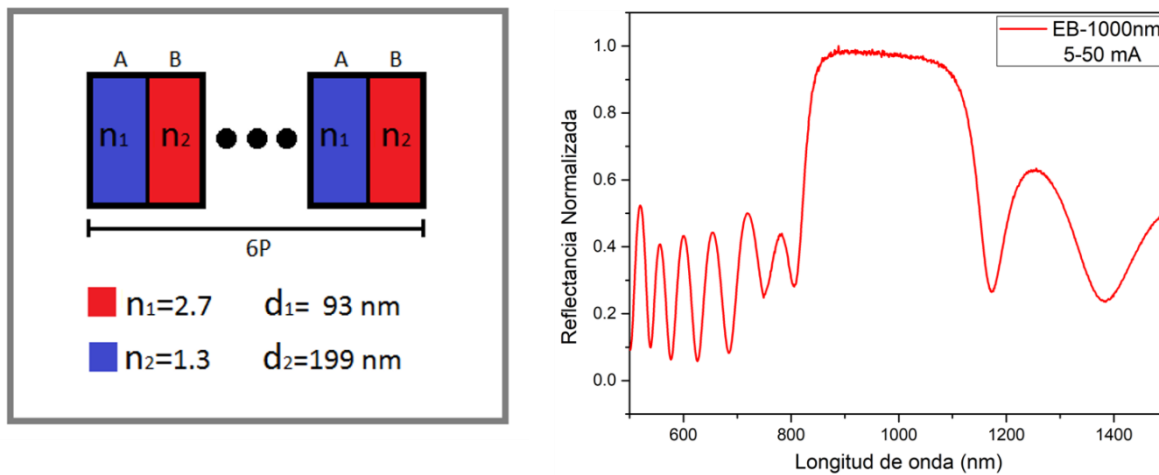


Fig. 3.6 a) Esquema de un espejo de Bragg de 6P, b) Espectro de reflectancia de un espejo de Bragg diseñado en una longitud de onda de 1000 nm.

- Filtros Rugate

Los filtros rugate (FR) son filtros ópticos que tienen una variación continua en el índice de refracción, usualmente senoidal en la dirección perpendicular al plano del filtro, la principal característica de los FR es que presentan una alta reflectividad en una banda muy estrecha alrededor de una longitud de onda característica y muy baja reflectividad en el resto del espectro. El perfil del *índice de refracción* como función de la dirección de crecimiento x , $n(x)$, de un filtro rugate centrado en λ_0 se puede expresar de acuerdo a la Ec. 2.5 presentada en la sección 2.4, que corresponde a una función senoidal con reducción gradual de la amplitud (RGA). Debido a que el índice de refracción de los FR tiene una variación senoidal hace que su diseño y fabricación sea complejo, la idea general para diseñar los FR es que los valores de índice de refracción en función del espesor ($n(x)$) sean discretizados y transformados en valores de corriente en función del tiempo $I(t)$, como se ejemplifica en la Fig. 3.7.

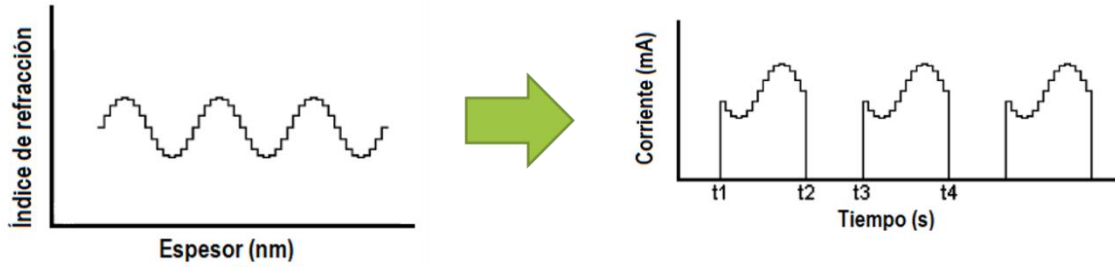


Fig. 3.7 Ilustración de transformación de valores de $n(x)$ en valores $I(t)$.

Cada diseño de FR en este trabajo tiene como objetivos maximizar la reflectancia en $\lambda_0=550, 608, 1061$ nm. El diseño parte de considerar la Ec. 2.5 que describe al índice de refracción en función del espesor de la estructura, por ejemplo, en un filtro centrado en 608 nm, la expresión puede reescribirse como

$$n(x) = \left(\frac{n_1 + n_2}{2} \right) + \frac{n_2 - n_1}{2} \text{Sen}^2 \left(\frac{2\pi(x - a)}{608} \right) e^{-\left(\frac{(x-b)^2}{c} \right)}, \quad (3.10)$$

con $n_1= 1.641$, $n_2= 2.64$, $a=4620$, $b=2900$ y $c= 1580000$. La expresión depende del espesor de la muestra (x), longitud de onda de diseño y los índices de refracción mínimo ($n_{\min}$) y máximo ($n_{\max}$). Es importante mencionar que la elección de los valores de $n_{\min}$ y $n_{\max}$ es la conclusión de un amplio conjunto de experimentos donde se variaron estos valores, dando como válidos aquellos que tuvieron mayor estabilidad, respuesta óptica y control de crecimiento. La respuesta de reflectancia de este tipo de estructuras en el espectro de reflectancia maximiza su valor en λ_0 , pero en las regiones espectrales laterales, comúnmente se muestran resonancia remanentes debidas a reflexiones múltiples en las abundantes interfaces, también llamados lóbulos laterales. Este es un efecto no deseado pues es una pérdida de energía. Para reducir los lóbulos laterales en los espectros de reflectancia, se agregan secciones al principio y al final de la región senoidal de la estructura de los FR, la idea es hacer una transición suave en el índice de refracción entre la región senoidal y la interfaz con el aire y con el sustrato de Si-c. Las funciones del índice de refracción con la posición x que describen a las secciones laterales $F(x)$, pueden modelarse bien con un polinomio de quinto grado, dado como:

$$F(x) = n_1 + (n_2 - n_1)(10x^3 - 15x^4 + 6x^5), \quad (3.11)$$

esta expresión se encuentra en función del índice de refracción mínimo de la parte senoidal, así como del índice de refracción de las fronteras, es decir, el índice de refracción más bajo obtenido para SiP y el índice de refracción más alto que corresponde a un valor cercano al del Si-c. Los valores para la sección inicial (aire-FR) fueron $n_1=1.471$ y $n_2=1.641$ y para la sección final (FR-sustrato Si-c) fueron $n_1=1.641$ y $n_2=3.5$, el valor de los índices de refracción de las fronteras se mantiene para los FR centrados en 550 y 1061 nm, sin embargo, cambian los valores de corriente. En la Fig. 3.8 se presenta el perfil del índice de refracción en función del espesor del FR centrado en 608 nm, que se genera a partir de las ecuaciones 3.10 y 3.11.

En la figura se observa la reducción gradual de amplitud para la función central, y se aprecian las funciones asociadas a las secciones laterales que hace la unión con las fronteras (aire y Si-c), el espesor de la estructura es de 9240 nm.

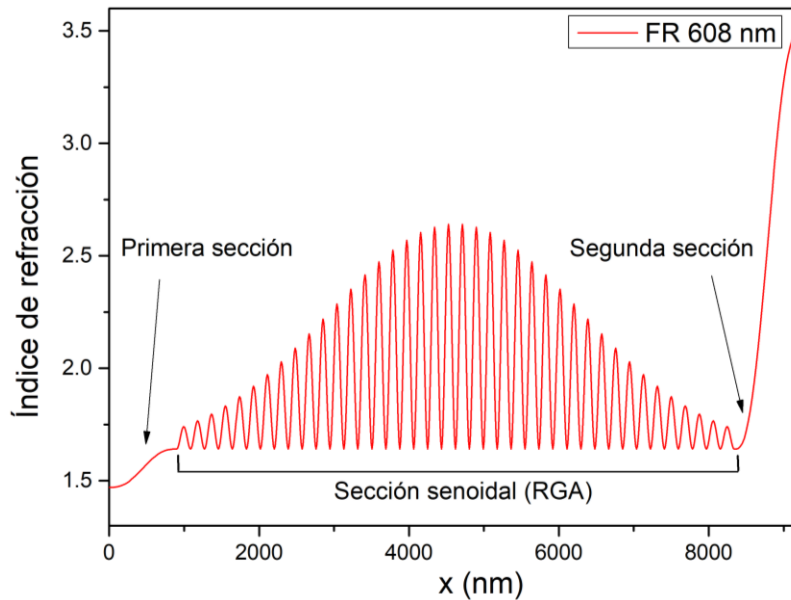


Fig. 3.8 Perfil del índice del índice de refracción en función del espesor (x) del FR centrado en 608 nm.

Para discretizar los valores del índice de refracción en función del espesor x , cada periodo de la función $n(x)$ se dividió en 16 partes, esto con la finalidad de tener valores que tengan un comportamiento gradual. En la Fig. 3.9 se muestra el perfil discretizado.

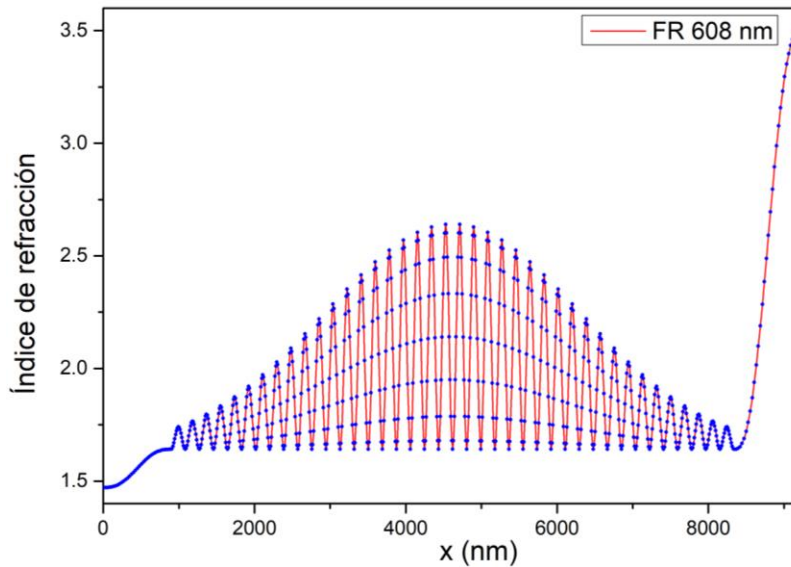


Fig. 3.9 Perfil del índice de refracción en función del espesor del FR discretizado. Cada punto representa un valor de índice de refracción asociado a una porosidad. La línea continua es el diseño original.

Los datos fueron analizados en el software “Wolfram Mathematica”, tras una serie de operaciones se obtuvieron las matrices con los datos discretizados de los valores de índices de refracción y espesores de la estructura FR. Utilizando el modelo de Bruggeman, que expresa la porosidad en función de los índices de refracción del SiP, Si-c y aire ($P = P(n_{sp}, n_{si}, n_a)$), se obtienen los valores de porosidad. Con las expresiones de porosidad y velocidad de formación del SiP obtenidas del proceso de gravimetría se calculan finalmente los valores de corrientes y tiempos necesarios para llevar a cabo la fabricación de las estructuras de los FR. En la Fig. 3.10 se muestran la gráfica de los valores de corriente y tiempo discretizados para fabricar la estructura del FR centrado en 608 nm.

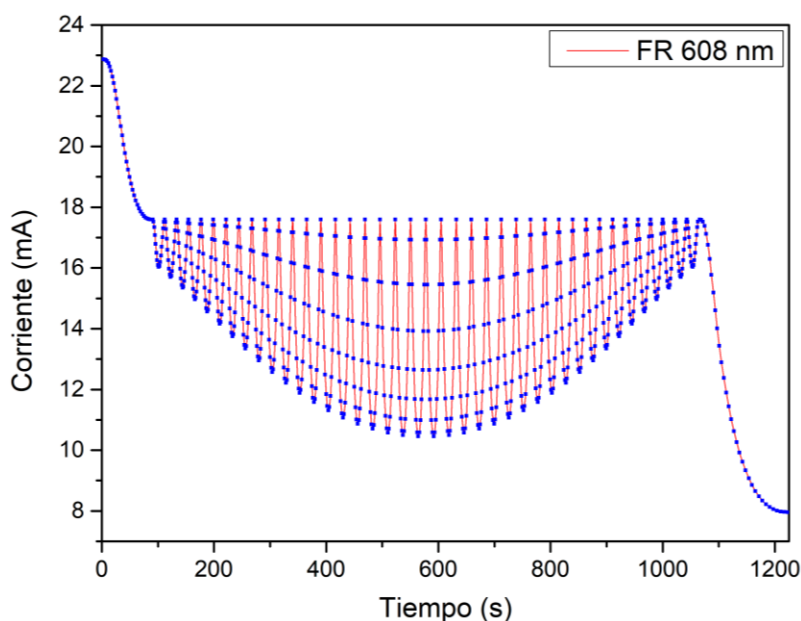


Fig. 3.10 Perfil de la corriente en función del tiempo discretizado para la fabricación del FR centrado en 608 nm. Los puntos representan los valores de corriente discretizados asociados a una porosidad.

El diseño de los FR centrados en 505 y 1061nm se realiza siguiendo el mismo procedimiento que se desarrolló para el FR centrado en 608 nm. La fabricación experimental sigue la misma metodología que se explicó para las monocapas y espejos de Bragg, la única diferencia son los tiempos y corrientes de formación de las estructuras. Los resultados de esta sección se presentan en la sección 4.8.3.

3.5 Electrodeposición de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$, CaF_2 y $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ sobre estructuras de Si-c/Si-P

El electrodeposición de las películas delgadas $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$, CaF_2 y $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ se realizó mediante la técnica de electrodeposición. La técnica y el equipo de laboratorio se han explicado de manera detallada en las secciones 3.2 y 3.3. El cambio más importante consiste en que el electrodo de trabajo en este caso es un sustrato de Si-c/SiP. Como electrodo de referencia se consideró un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl), como contraelectrodo una malla de platino. Para preparar la solución electrolítica para ambas matrices se consideran los mismos reactivos y se sigue el mismo procedimiento de preparación como se explicó en la

sección 3.3. El potencial aplicado fue de 1.3 V vs Ag/AgCl y el tiempo de depósito de 60 minutos, estos valores se eligieron por resultados de voltametría cíclica realizados previamente, alcanzando un espesor de alrededor de $\sim 1\ \mu\text{m}$. Para el depósito de las matrices NaYF_4 y CaF_2 dopadas con iones de Eu^{3+} se consideró una concentración molar de 16.7% de la concentración del precursor de Eu^{3+} respecto a la concentración molar de los iones de Y^{3+} y Ca^{2+} en la solución electrolítica, como se ha mencionado este valor de porcentaje es considerado debido a que esta concentración molar de Eu^{3+} promueve la respuesta fotoluminiscente de mayor intensidad.

Para realizar el electrodeposición sobre este tipo de sustratos se hizo un recubrimiento de pintura de plata en la parte posterior del sustrato de Si-c/SiP, esto con la finalidad de reducir la resistencia eléctrica del sustrato semiconductor y para evitar que la pintura de plata interviniera de manera negativa en el proceso de depósito, el recubrimiento de Ag se cubrió completamente con cinta teflón para aislarlo eléctricamente de la solución electrolítica. En la Fig. 3.11 se puede ver el arreglo experimental del sistema de electrodeposición y la celda electroquímica con la configuración de tres electrodos. Un ejemplo de los resultados logrados con estos cambios se muestra en la Fig. 3.12 donde se puede observar el sustrato de Si-c/SiP antes y después del depósito de la película delgada de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$.



Fig. 3.11 Sistema de electrodeposición de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ sobre sustratos de SiP (Izquierda). Celda electroquímica con la configuración de tres electrodos (Derecha.).

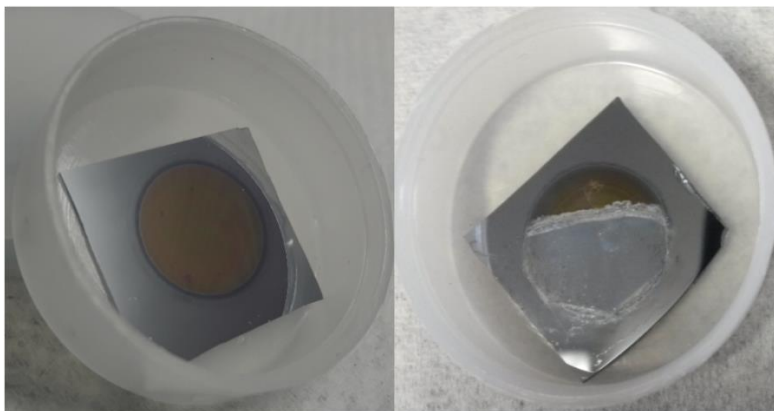


Fig. 3.12 Sustrato de Si-c/SiP (Izquierda). Película delgada de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ depositada sobre un sustrato de Si-c/SiP (Derecha).

3.6 Técnicas de Caracterización

En esta sección se describirán brevemente las técnicas que son de interés de acuerdo a las propiedades que presentan los materiales sintetizados en este trabajo. Se describirá la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) que permite obtener detalles de la morfología de los materiales, así como la espectroscopia de energía dispersada por rayos X (EDS) que se encuentra como accesorio del SEM y que permite determinar la composición química de los materiales. Se dará una breve explicación de la técnica de difracción de rayos X que determina las propiedades estructurales de los materiales. Finalmente se abordará la fotoluminiscencia, que consiste en la emisión de luz de átomos excitados en un material y se estudia mediante la espectroscopia de fotoluminiscencia.

3.6.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se basa en la interacción que se produce cuando un haz de electrones de determinada energía incide en una muestra, dependiendo del tipo de interacción elástica o inelástica se producirán diferentes tipos de señales [103], destacando para el interés de este trabajo lo siguiente:

Electrones retrodispersados: Se deben a las colisiones elásticas entre los electrones entrantes y los núcleos de los átomos de la muestra, la señal de electrones retrodispersados está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una alta energía, estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones, la intensidad de la señal de retrodispersados para una energía dada del haz depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad).

Electrones secundarios: Se debe a colisiones inelásticas entre electrones primarios (del haz de electrones) y los electrones débilmente ligados en la banda de conducción o con los electrones en la banda de valencia, la señal de electrones secundarios es la que se emplea normalmente para obtener una imagen de la muestra. Es la señal que nos proporciona una imagen más real de la superficie que estamos estudiando, se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior que el incidente, en su viaje al exterior de la muestra van perdiendo energía debido a diferentes interacciones, por ello solo los que se encuentra muy próximos a la superficie tiene alguna probabilidad de salir del material y llegar al detector.

Rayos X característicos: Se dan en colisiones inelásticas, entre los electrones del haz principal y el material, los electrones incidentes penetran a capas inferiores del material, si tienen suficiente energía pueden penetrar el átomo arrancando un electrón dejando un hueco, entonces un electrón de un nivel de mayor energía puede bajar para ocupar el hueco liberando fotones para igualar la energía del electrón que fue arrancado.

Para obtener estas señales el microscopio está equipado con detectores que capturan la energía y la transforman en imágenes y datos:

- Detector de electrones secundarios (SEI), se obtienen imágenes de alta resolución.
- Detector de electrones retrodispersados (BEI), con menor resolución de imagen, pero mayor contraste para obtener la topografía de la superficie.
- Detector de energía dispersiva (EDS), detecta los Rayos X generados y permite obtener la composición química de la muestra.

3.6.2 Espectroscopia de energía dispersada por rayos X (EDS)

Como se mencionó en la sección anterior los rayos X característicos son resultado del reacomodo electrónico de un átomo. Cuando éste es irradiado con un haz de electrones suficientemente energético, el haz penetra hasta las capas internas del átomo e interactúa con los electrones de estas capas, si el haz transfiere suficiente energía a un electrón este podrá desprenderse del átomo y habrá un hueco. Este hueco es llenado con un electrón de una capa superior, irradiando el exceso de energía por medio de un fotón característico de los niveles de energía de los electrones implicados y del átomo. Estos fotones se pueden recolectar para analizar la composición química de la muestra y cuantificar el porcentaje atómico de cada elemento presente. En la Fig. 3.13 se muestra una ilustración del proceso de emisión de rayos X [104] .

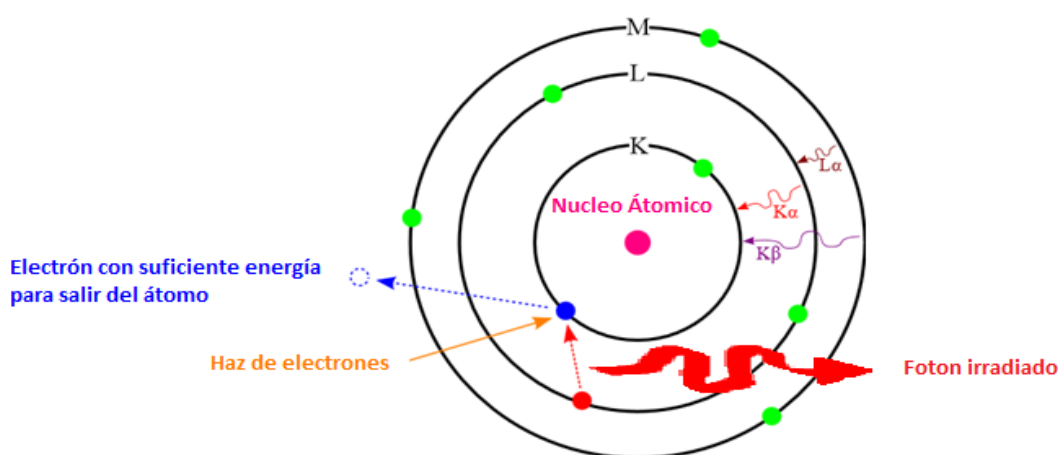


Fig. 3.13 Esquema del proceso de generación de rayos X [104].

3.6.3 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X (DRX) se fundamenta en el fenómeno conocido como dispersión de rayos X (RX) al incidir sobre la materia. Los RX son radiación electromagnética con un valor en su longitud de onda en el orden de angstroms $\text{\AA}$, este tipo de radiación se produce cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía

cinética se frena rápidamente, es posible generarla en un dispositivo de conocido como tubo de rayos X. Los elementos básicos de un tubo de RX son un filamento (cátodo) capaz de emitir electrones por calentamiento y un ánodo metálico, el calentamiento del cátodo se logra haciendo pasar una corriente eléctrica, si entre el filamento y el ánodo se aplica una diferencia de potencial los electrones emitidos por el filamento son acelerados hacia el ánodo colisionando dándose la emisión de RX en todas las direcciones. Si un electrón que colisiona con el metal (ánodo) tiene suficiente energía cinética puede arrancar un electrón de la capa K dejando una vacante en ese nivel, así que electrón de un nivel superior cae inmediatamente en sitio libre, generando emisión de energía en el proceso, llamada radiación K, teniendo una longitud de onda λ definida [105].

Los materiales cristalinos tienen una distribución regular de átomos o iones en el espacio, la estructura que reproduce todo el cristal es definida como celda unitaria [106]. Los átomos en un cristal son los responsables de dispersar la radiación (RX) en todas las direcciones, así que algunas ondas dispersadas estarán en fase y otras tantas no, es decir, que interfieren de manera destructiva, los RX dispersados están en fase si su diferencia de fase es igual a un número entero de longitud de onda, que está descrito por la Ley de Bragg, dada como:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (3.12)$$

A partir de los resultados del estudio de DRX se puede calcular el tamaño de cristal (grano) del material utilizando la ecuación de Scherrer. Esta ecuación describe la relación entre la anchura a media altura del pico de mayor intensidad y el tamaño promedio de cristal, la relación está dada como [107]:

$$D = \frac{k\lambda}{L \cos \theta}, \quad (3.13)$$

k- constante, valor 0.9 (0.89 para esferas, 0.94 para cúbicos)

λ - longitud de onda asociada a la fuente de radiación

L- anchura a media altura del pico de mayor intensidad (radianes)

θ - ángulo de difracción

3.6.4 Espectroscopia óptica de sólidos

Cuando una muestra sólida es iluminada con un haz de luz de intensidad I_0 , se observa que después de atravesar la muestra la intensidad del haz se atenúa; es decir, la intensidad de haz transmitido I_t es inferior a I_0 . Los procesos que contribuyen a esta atenuación son los siguientes: Absorción, Reflexión (I_R), Esparcimiento (Scattering) (I_S), fotoluminiscencia (Emisión, I_e) [108]. En la Fig. 3.14 se ilustra los procesos mencionados después de que un haz incidente interactúa con los átomos o defectos en el sólido. Mientras que la reflexión y transmisión tienen direcciones definidas con la misma λ_0 , la fotoluminiscencia y casos particulares de scattering, suelen no tener la misma λ_0 y su dirección es aleatoria.

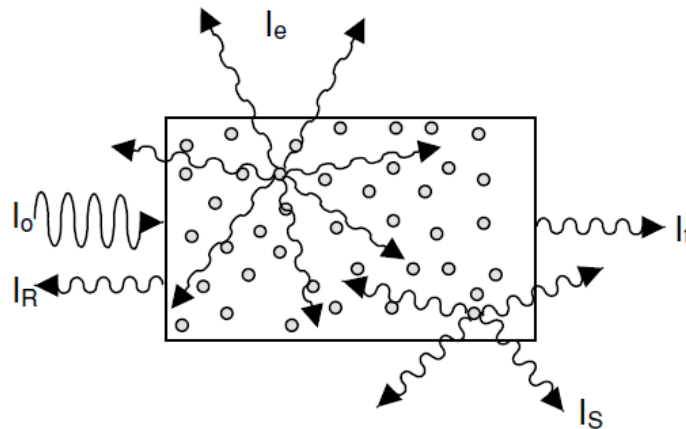


Fig. 3.14 Ilustración de los procesos ópticos en un sólido después de que un haz incidente de una intensidad I_0 interactúa con los átomos o defectos en un sólido [108].

- Absorción

La atenuación del haz incidente al atravesar el material, está descrita por la ley de Beer-Lambert, despreciando el espacimiento (scattering) se escribe como:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x}, \quad (3.14)$$

donde I es la intensidad de la luz a una distancia x , en el caso cuando se desprecia el efecto del esparcimiento (scattering) α es llamado el coeficiente de absorción del material, I_0 la intensidad del haz incidente. El espectro de absorción es registrado con un espectrofotómetro. Algunos equipos trabajan en diferentes modos para medir, densidad óptica, absorbancia o transmitancia. La densidad óptica se define como $DO = \log (I_0/I)$, de acuerdo a la ecuación 3.12 el coeficiente de absorción se reescribe como:

$$\alpha = \frac{DO}{x \log e} = \frac{2.303 (DO)}{x}, \quad (3. 15)$$

La densidad óptica puede fácilmente relacionarse con las magnitudes de absorbancia $A=1-I/I_0$ y transmitancia $T=I/I_0$, como:

$$T = 10^{-DO}, \quad (3. 16)$$

$$A = 1 - 10^{-DO}, \quad (3. 17)$$

- Reflectividad

Los espectros de reflectividad proporcionan información similar y complementaria a las mediciones de absorción. De hecho, la reflectividad, $R(\nu)$ y los espectros de absorción, $\alpha(\nu)$, pueden relacionarse utilizando las llamadas relaciones Kramers-Krönig. La reflectividad está definida como:

$$R = \frac{I_R}{I_0}, \quad (3. 18)$$

donde la I_R es la intensidad reflejada.

- Fotoluminiscencia (FL)

La fotoluminiscencia (FL) es un fenómeno físico relacionado con la emisión de luz de un material después de haber sido excitado ópticamente; en particular, considera los caminos de recombinación radiativa de los pares electrón-hueco. Usualmente la longitud de onda de la luz emitida es diferente a la de la luz del haz incidente, en términos de la energía, la emisión es usualmente de menor energía que la excitación. La espectroscopia de FL es la medida de la radiación emitida por un determinado material cuando éste es iluminado con un haz de características tales que induce la excitación de iones ópticamente activos presentes en él. La respuesta FL de los materiales sintetizados en este trabajo se determinó utilizando en algunos casos un espectrofluorómetro Nanolog y en otros con un diodo laser como se indica en la sección de resultados.

Capítulo 4 Resultados y Análisis

4.1 Caracterización de películas delgadas de NaYF₄

4.1.1 Caracterización morfológica por SEM

La morfología de las películas delgadas de NaYF₄ se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), las micrografías fueron adquiridas con una amplificación de 5,000x y un voltaje de aceleración de 5 keV, permitiendo observar un panorama general del depósito de la película delgada que se encuentra sobre el sustrato de vidrio/FTO, así como el tamaño de partícula que conforma al material depositado. En la Fig. 4.1a se observa que el depósito de la película delgada es uniforme y compacto a lo largo y ancho de la superficie del sustrato, además se aprecian pequeñas partículas en forma de esferas que conforman a la película, con un tamaño promedio de 250 nm de diámetro, la medición se hizo utilizando el programa Image J. Este tipo de morfología se debe a que el proceso de nucleación, crecimiento y coalescencia ocurre de manera controlada hasta lograr la formación de una película delgada continua sobre el sustrato, debido al mecanismo de reacción electroquímica involucrado [109]. Por otro lado, en el capítulo 3 se había mencionado que la formación y crecimiento de las películas delgadas de NaYF₄ ocurre mediante la asistencia de una reacción de oxidación del L-ascorbato de sodio, la cual proporciona tanto los electrones necesarios para inducir los procesos de reducción de las especies iónicas activas como los iones de H⁺ necesarios para bajar el pH de la solución en la interface electrodo/electrolito y permitir la liberación de los iones metálicos del EDTA, dando lugar a la formación del NaYF₄. Además, al aplicar el potencial anódico al sistema electroquímico para realizar el depósito de NaYF₄, los núcleos isotrópicos del α -NaYF₄ inducirán un crecimiento isotrópico de las partículas y por lo tanto, las películas delgadas estarán formadas por partículas esféricas como se observa en las imágenes SEM. En algunas secciones estas partículas crecen formando aglomerados, esto se debe por una parte a la técnica de electrodeposición que permite un crecimiento homogéneo del material siguiendo la topografía del sustrato, sin embargo, también existen puntos de alta reactividad en el sustrato, debido principalmente a la técnica de depósito (sputtering) utilizada para el crecimiento de las películas delgadas de FTO en sustratos de

vidrio. Estos puntos de alta reactividad inducen un crecimiento del NaYF_4 a una velocidad aún mayor que en el resto de la superficie del sustrato durante el proceso de depósito, dando lugar a la formación de dichos aglomerados. Las películas delgadas de NaYF_4 obtenidas por electrodeposición se analizaron antes y después de realizarles un tratamiento térmico, bajo las condiciones mencionadas anteriormente, que tendría como objetivo estudiar los cambios en las propiedades estructurales y ópticas.

En la Fig. 4.1b se muestra la micrografía de la película delgada tratada térmicamente, en general se aprecian las mismas características, las partículas se mantiene en el mismo orden, sin embargo, se observa en algunas partes que las partículas se compactaron ligeramente.

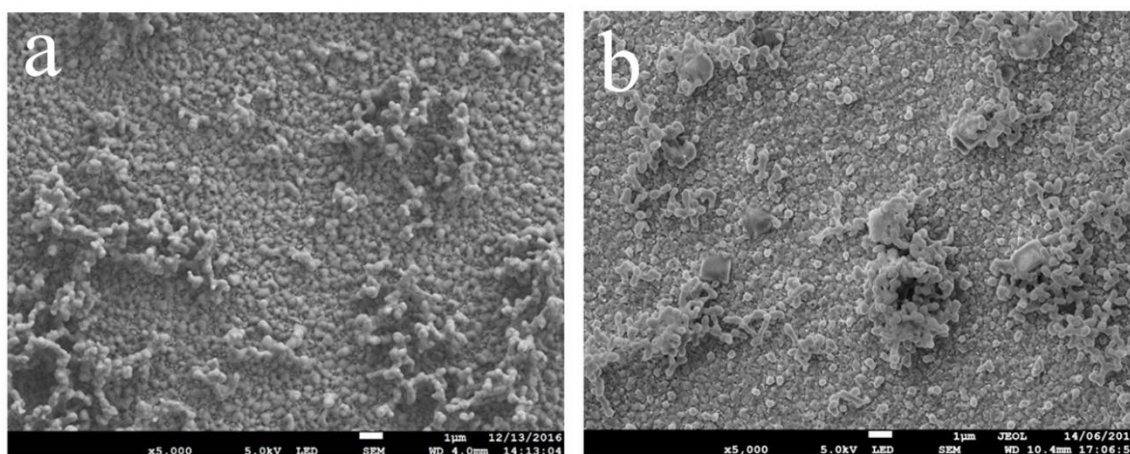


Fig. 4.1 Micrografías de la película delgada de NaYF_4 , a) electrodepositada b) electrodepositada y tratada térmicamente, con una amplificación de 5000x.

4.1.2 Caracterización de composición química por EDS

La composición química de las películas delgadas de NaYF_4 tratadas térmicamente se determinó utilizando la técnica de espectroscopia de energía dispersada por rayos X (EDS) que se encuentra como un aditamento al SEM. Los estudios se realizaron con un voltaje de aceleración de 10 keV, energía suficiente para observar la señal $K\alpha$, $K\alpha$ y $L\alpha$ correspondiente a sodio (Na), flúor (F) e itrio (Y), respectivamente. En la Fig. 4.2 se muestra el espectro EDS que corresponde a la zona mostrada en la Fig. 4.1b, de acuerdo a los resultados de

composición química se tiene 21.38 % at Na, 16.16 % at Y y 62.47% at F en la película delgada de NaYF_4 . Claramente se puede observar que hay una ligera desviación en el porcentaje atómico medido de cada elemento, el cual de acuerdo a la formula química que describe al material se esperaría una relación 1:1:4 para Na, Y y F, respectivamente. Sin embargo, es importante señalar que estas mediciones se hicieron en 5 diferentes puntos de la muestra analizada y estos valores de porcentaje atómico en realidad son valores promedio. Para conocer la homogeneidad en la composición química de las películas de NaYF_4 , se realizó un mapeo elemental, el cual se muestra en la Fig. 4.3. De acuerdo a los resultados mostrados, se observa una distribución homogénea de los elementos del material de interés, Na, Y y F.

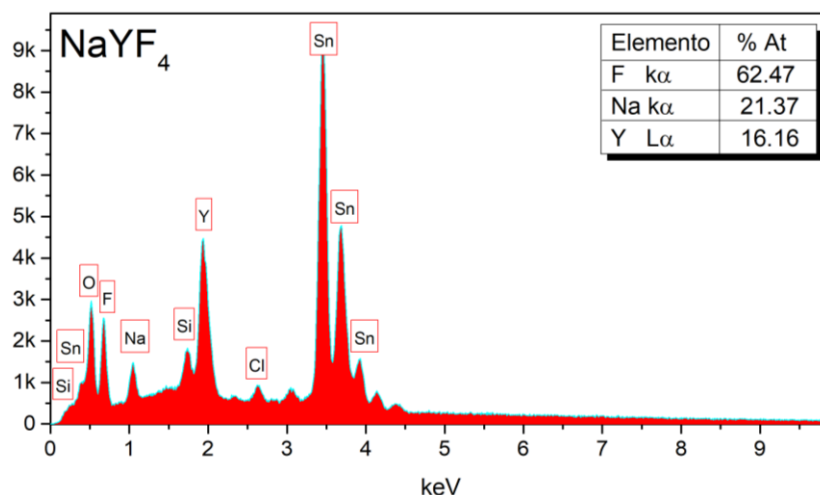


Fig. 4.2 Espectro de la composición química de la película delgada de NaYF_4 tratada térmicamente, obtenido por EDS.

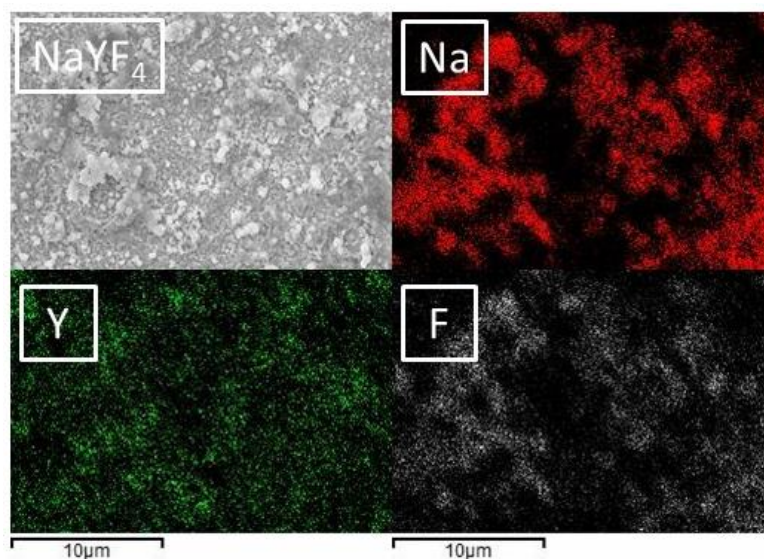


Fig. 4.3 Mapeo elemental de la película delgada de NaYF_4 tratada térmicamente.

4.1.3 Caracterización estructural por DRX

Las propiedades estructurales de las películas delgadas de NaYF_4 fueron determinadas por la técnica de difracción de rayos X (DRX). Al tratarse de películas delgadas las mediciones de DRX se hicieron a ángulo rasante (0.3°). En la Fig. 4.4 se muestran los difractogramas correspondientes a las películas depositadas sin y con tratamiento térmico. En ambos casos la estructura cristalina corresponde a una fase cristalina cúbica del material ($\alpha\text{-NaYF}_4$) que es reportada con el numero PDF 00-006-0342. Para el caso de la película sin tratamiento térmico únicamente se pueden observar cuatro picos asociados a la fase cúbica que se relacionan con los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311), las intensidades de los picos son bajas y los picos ligeramente anchos, indicando una baja cristalinidad de la película, lo cual es entendible si se considera que el proceso de electrodeposición se realizó a $T = 50^\circ\text{C}$.

En el difractograma de la película delgada sometida a tratamiento térmico se aprecian ocho picos angostos, bien definidos y con una alta intensidad, correspondientes a la fase cubica del material asociados con los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) y (420). La intensidad de los picos se incrementó respecto a la intensidad de los picos de la película sin tratamiento térmico, el ancho medio de los picos indica que mejoró la

cristalinidad de la película debido al tratamiento térmico. Además, también se observan los picos de difracción del sustrato de vidrio/FTO (PDF: 021-1250), pero no se observan picos de difracción adicionales correspondiente a fases secundarias. Algo importante que se debe señalar en los resultados de DRX es que puede observarse claramente un desplazamiento de los picos de difracción correspondientes al NaYF_4 , después de realizarse el tratamiento térmico, hacia ángulos mayores. El desplazamiento de los picos se debe a cambios en los valores del espaciamiento d (es decir, cambios en el parámetro de red) que indican que las películas delgadas de $\alpha\text{-NaYF}_4$ están sujetas a un estrés de tensión. Tal efecto de tensión está relacionado con la tensión planar, al ser crecidos en forma de película delgada por electrodeposición, es decir están limitados a un crecimiento en dos dimensiones. Un tratamiento térmico a altas temperaturas induce un reacomodo en la posición de los iones dentro de la red permitiendo una recrystalización del material. En los difractogramas se puede observar que el pico de difracción con mayor intensidad es el asociado al plano (111) que tiene una distancia interplanar de 3.186 Å y 3.117 Å para la película sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico, respectivamente.

A partir de los estudios de DRX es posible calcular el parámetro de red el cual dio un valor de $a = 5.5167$ Å para la película sin tratamiento térmico y de $a = 5.3994$ Å para la película con tratamiento térmico, respectivamente, más cercano al valor del parámetro de red dado en la tarjeta de referencia PDF 00-006-0342 de la fase cubica ($\alpha\text{-NaYF}_4$), $a = 5.448$ Å. Utilizando la ecuación de Scherrer se calculó el tamaño de grano, en el caso de la película sin tratamiento térmico se tiene un valor de 26 nm, para la película con tratamiento térmico se obtuvo un valor de 36 nm.

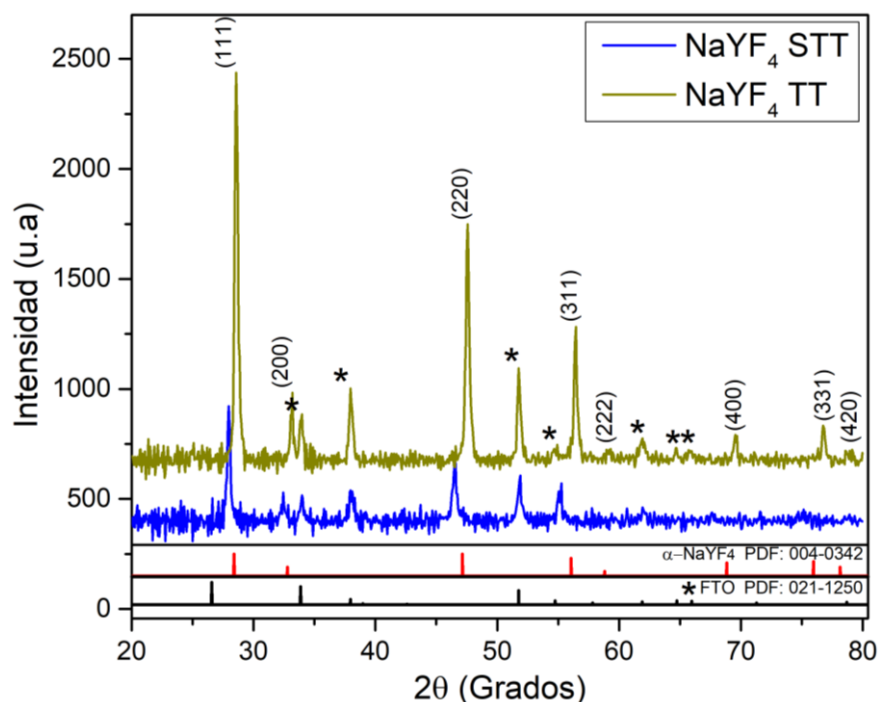


Fig. 4.4 Patrón de difracción de rayos X de la película delgada de α -NaYF₄ con y sin tratamiento térmico.

4.1.4 Caracterización Óptica (Transmitancia)

La transmitancia de las películas delgadas de NaYF₄ tratadas térmicamente fue determinada utilizando un espectrofotómetro, los espectros fueron colectados en un rango de longitudes de onda de 340 a 1100 nm, para realizar la medición se hizo una línea base al 100 % utilizando como referencia un sustrato de vidrio/FTO con el objetivo de eliminar la contribución del sustrato en la respuesta de transmitancia. En la Fig. 4.5 se muestra el espectro de transmitancia, para longitudes de onda que se encuentran en la región UV el porcentaje de transmitancia se encuentra por debajo del 30 %, mientras que en la región del visible llega a alcanzar un porcentaje de transmitancia del 64 %, para las longitudes de onda en el IR la transmitancia se mantiene alrededor de un valor de 64%. El porcentaje de transmitancia reportado para la matriz NaYF₄ en la región del visible es alto, de hecho, es la razón por la cual se convierte en un excelente material para la aplicación como capas antireflejantes o bien como una excelente matriz para albergar iones lantánidos de tal manera que no interfiere en la emisión fotoluminiscente de éstos. La transmitancia de las películas delgadas en la

región del visible del espectro está por debajo del 64 %, dicho efecto está relacionado por un lado con el fenómeno de dispersión de la luz causado por el tamaño de partícula, y por otro lado con el espesor de la película, el cual se determinó por estudios de perfilometría dando un valor $\sim 1 \mu\text{m}$, que también influye en el valor del porcentaje en transmitancia.

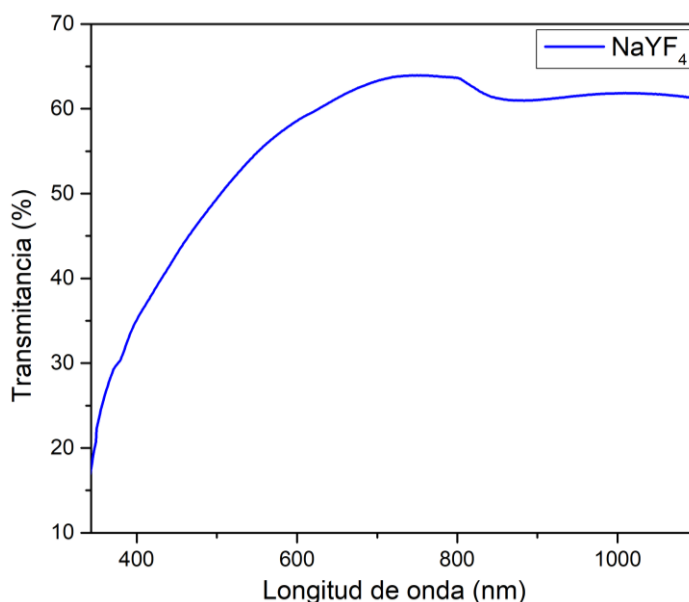


Fig. 4.5 Espectro de transmitancia de la película delgada de $\alpha\text{-NaYF}_4$ con tratamiento térmico

4.2 Caracterización de películas delgadas de $\text{NaYF}_4\text{:Eu}^{3+}$

4.2.1 Caracterización morfológica por SEM

La morfología de las películas delgadas de $\text{NaYF}_4\text{:Eu}^{3+}$ tratadas térmicamente se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), las condiciones de medición utilizadas para obtener las micrografías fueron con una amplificación de 5,000x y voltaje de aceleración de 5 kV. En el depósito de películas delgadas de $\text{NaYF}_4\text{:Eu}^{3+}$ fueron consideradas cinco relaciones de concentraciones molares entre los iones Eu^{3+} e Y^{3+} en la solución electrolítica, se obtuvo una película delgada para cada concentración molar de Eu^{3+} . En la Fig. 4.6 se muestra la morfología de las películas de $\text{NaYF}_4\text{:Eu}^{3+}$ obtenidas, se presentan cinco micrografías asociadas a las relaciones de concentraciones molares de 10.7 %, 16.7%, 20.6%, 24.2% y 28.6% en solución, se aprecia en todos los casos que el depósito del material es

uniforme y compacto sobre toda el área del sustrato analizada. De manera similar al caso de la película delgada de NaYF_4 , la superficie de las películas está conformada por pequeñas partículas tipo esfera, el tamaño de partícula varía como función de la concentración molar de Eu^{3+} desde un valor 600 - 100 nm utilizando una relación de concentración molar de 10.7 % - 28.6% respectivamente. Existe la formación de aglomerados en todos los casos, observando un ligero incremento de estos para concentraciones altas de iones de Eu^{3+} , como se mencionó en la sección anterior este tipo de morfologías se debe al tipo de sustrato utilizado, al mecanismo de reacción y a la técnica de síntesis empleada en el proceso.

En las micrografías 4.6 a y 4.6 b se observan la formación de pequeños cubos sobre la película delgada de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$, por estudios de EDS y DRX se encontró que se tratan de la formación de la fase de cloruro de sodio (NaCl) y además que esta fase también se encuentra en los depósitos restantes para las demás concentraciones. La aparición de la fase NaCl se debe a los precursores de Na y Cl utilizados en la síntesis, en particular al tricloruro de europio hexahidratado ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ascorbato de sodio ($\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_6$) e Hidróxido de sodio (NaOH).

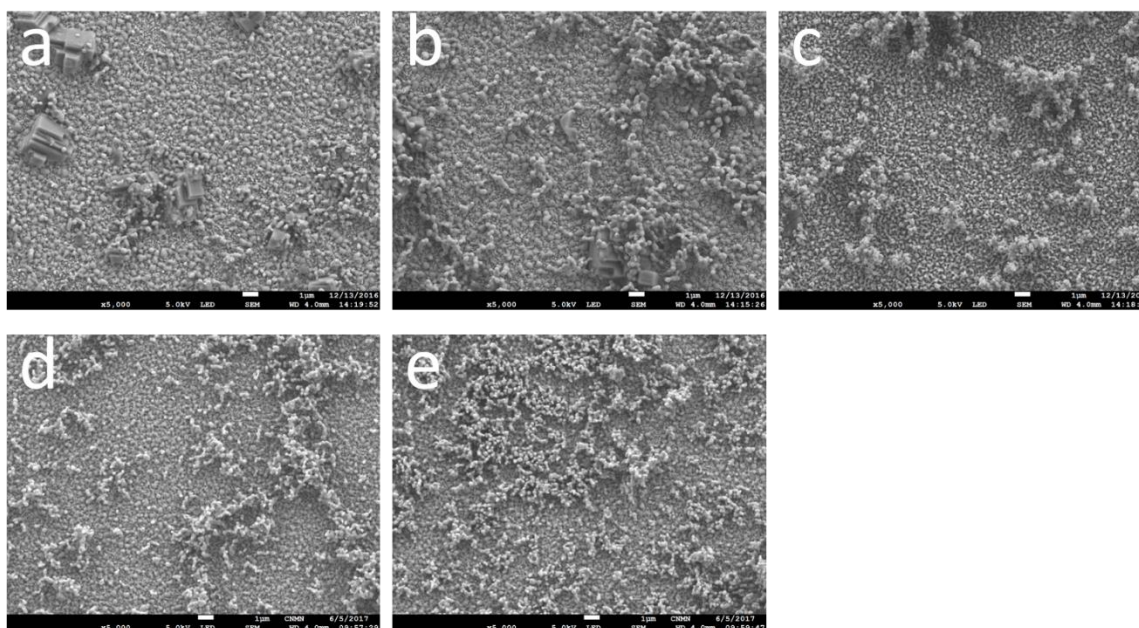


Fig. 4.6 Micrografías de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$, con diferentes concentraciones molares de Eu^{3+} a) 10.7 % b) 16.7 % c) 20.6 % d) 24.2 % e) 28.6 %, con una amplificación de 5000x.

4.2.2 Caracterización de composición química por EDS

La composición química de las películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ se determinó utilizando la técnica de espectroscopia de energía dispersada por rayos X (EDS) que se encuentra como un aditamento al SEM, el voltaje de aceleración utilizado en los estudios fue de 10 keV. En la Fig. 4.7 se muestran los resultados EDS de las películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$, donde se realizaron las variaciones en la concentraciones molares; 10.7 %, 16.7%, 20.6%, 24.2% y 28.6%, en los espectros EDS se observa la señal L_α correspondiente al itrio (Y) y la señal k_α correspondiente al flúor (F) y sodio (Na). En los espectros EDS también se observan la señal k_α asociada al oxígeno (O) y las señales L_α y L_β características del Sn que corresponden a los elementos que conforman el sustrato utilizado vidrio/FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$). Algo importante que notar en los resultados EDS son las señales k_α y k_β asociadas al cloro (Cl), esto como se mencionó en la sección anterior corrobora la formación de la fase de NaCl en algunas zonas sobre la superficie de la película delgada de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$, ocasionando que el porcentaje atómico de Na se cuantifique mayor respecto al de Y. La cuantificación del porcentaje atómico de los elementos que conforman a la película delgada para cada variación en las concentraciones molares entre los iones Eu^{3+} e Y^{3+} se puede ver en los recuadros junto a los espectros EDS, se observa que el porcentaje atómico de europio incrementa en función de la cantidad de precursor de europio agregado a la solución de depósito, situación que es razonable debido a la existencia de una mayor cantidad de iones de europio disponibles en la solución. En general el porcentaje atómico de itrio y flúor mantienen una relación cercana a la esperada (1:4), pero para el caso del sodio y flúor no es de esta manera como ya se mencionó. En la Fig. 4.8 se muestra un mapeo elemental de la película delgada de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$, asociada a la concentración molar de Eu^{3+} del 16.7 %, en las imágenes se aprecia una distribución homogénea de los elementos de la matriz NaYF_4 , incluyendo la del ion lantánido (Eu^{3+}).

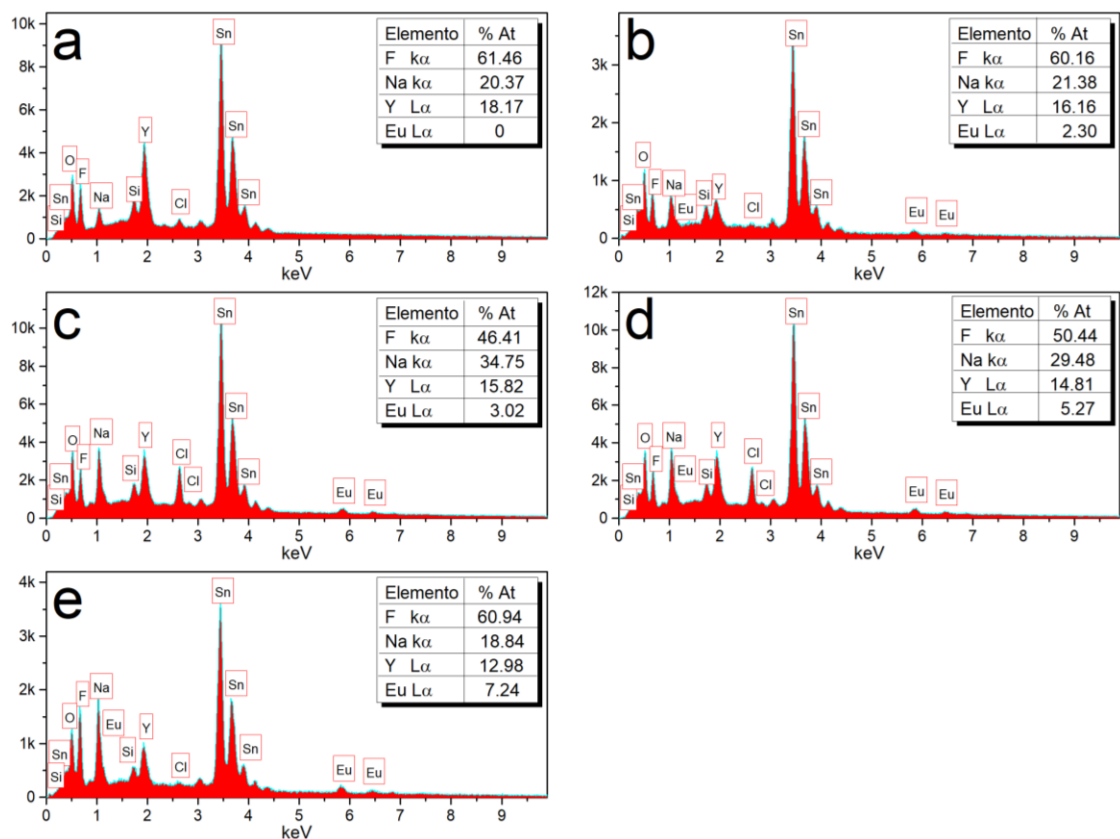


Fig. 4.7 Composición química de las películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$, con diferentes concentraciones molares de Eu^{3+} a) 10.7 % b) 16.7 % c) 20.6 % d) 24.2 % e) 28.6 %.

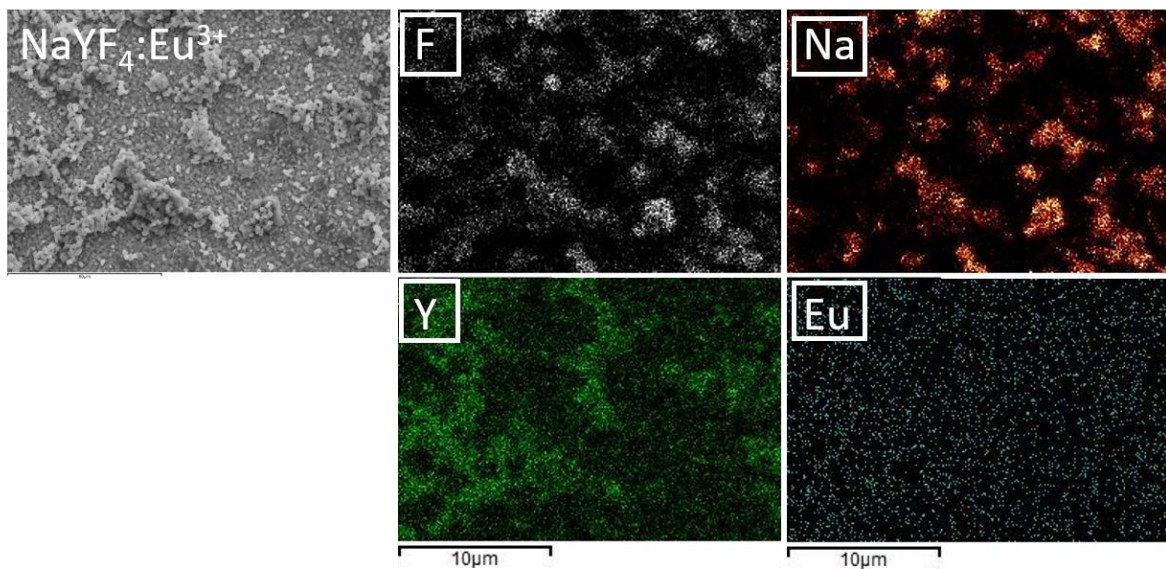


Fig. 4.8 Mapeo elemental de la película delgada de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ con una concentración molar de Eu^{3+} del 16.7 %, con tratamiento térmico.

4.2.3 Caracterización estructural por DRX

Las propiedades estructurales de las películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ se determinaron por la técnica de difracción de rayos X (DRX). En la Fig. 4.9a se muestran los difractogramas correspondientes a las variaciones de las concentraciones molares de europio en solución; 10.7 %, 16.7%, 20.6%, 24.2% y 28.6%. En todos los casos el material depositado corresponde a la formación de tetrafluoruro de sodio e itrio en fase cúbica ($\alpha\text{-NaYF}_4$), reportada con el número PDF 00-006-0342. En todos los difractogramas se observan ocho picos asociados a la fase cúbica relacionados a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) y (420), el ancho medio de los picos es angosto y la intensidad es alta, considerando que la medición se hizo en ángulo rasante (0.3°) al tratarse de una película delgada en general las películas depositadas tienen buena cristalinidad. Se observan picos de difracción asociados al sustrato de vidrio/FTO, además se pueden observar picos de difracción de la fase cubica de cloruro de sodio (NaCl) reportado con el número de PDF 005-06-28, estos resultados confirman la presencia de la fase NaCl en estas películas depositadas, esta fase se puede apreciar en forma de pequeños cubos en algunas micrografías reportadas en la Fig. 4.6. En la Fig. 4.9b se muestra una amplificación sobre el pico asociado al plano (111), existe un corrimiento hacia ángulos menores del pico de difracción en función del incremento en la concentración del ion de europio. Este corrimiento es un efecto de estrés en la red provocado por un cambio en el parámetro de red debido a la incorporación gradual de iones de europio en la red, al tratarse de la sustitución de iones de itrio (Y^{3+}) con radio iónico de 1.019 (Å) por iones de europio (Eu^{3+}) de radio iónico de 1.066 (Å). A partir de los resultados DRX se calculó el parámetro de red para cada caso y se obtuvo un valor 5.4180 Å, 5.4310 Å, 5.4317 Å, 5.4439 Å y 5.4687 Å para una concentración molar de 10.7 %, 16.7%, 20.6%, 24.2% y 28.6% respectivamente. Estos resultados confirman la hipótesis sobre como un aumento creciente de la cantidad de iones de europio en solución induce de manera similar un aumento creciente en el parámetro de red del $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ en película delgada (sólido), imponiendo así el efecto de tensión en la red. Además, se calculó el tamaño de grano para cada caso utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 3.13), se obtuvieron unos valores de 330.85 Å, 330.81 Å, 330.81 Å, 330.79 Å, 330.75 Å para una concentración molar de 10.7 %, 16.7%, 20.6%, 24.2% y 28.6% respectivamente.

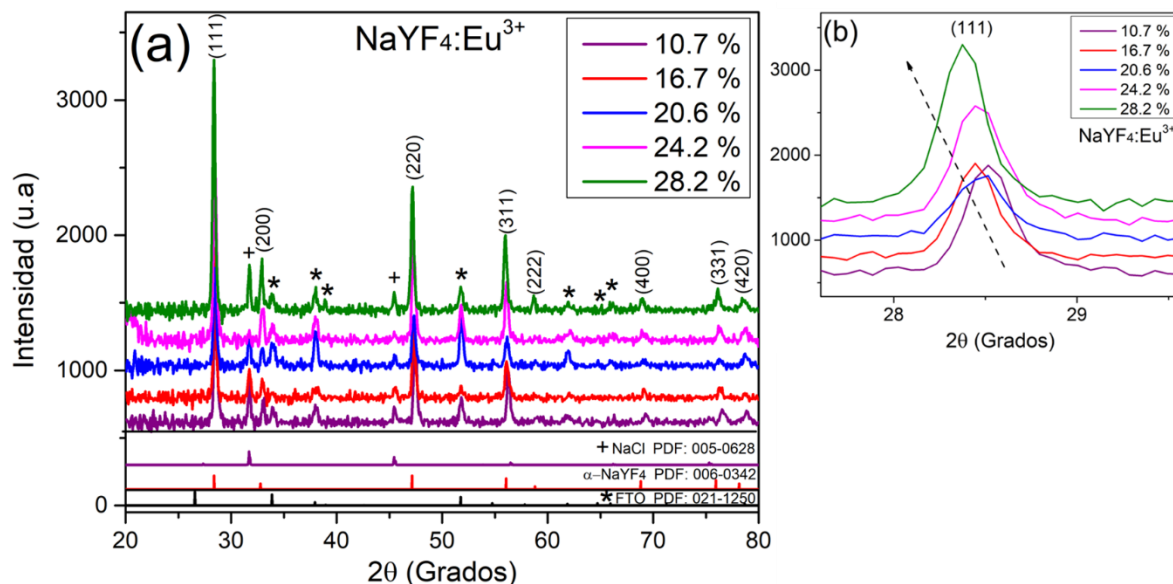


Fig. 4.9 a) Patrón de difracción de rayos X de las películas delgadas de α -NaYF₄:Eu³⁺. b) Amplificación del pico en la dirección (111).

La fase secundaria indeseable de NaCl fue prácticamente eliminada cambiando la fuente de ion de europio de triclóruo de europio hexahidratado (EuCl₃·6H₂O) por nitrato de europio hexahidratado (Eu (NO₃)₃·6H₂O), este cambio se hizo para depósitos posteriores.

4.2.4 Caracterización de propiedades ópticas –Fotoluminiscencia

Las propiedades fotoluminiscentes (FL) de las películas delgadas de NaYF₄:Eu³⁺ se determinaron utilizando un espectrofluorómetro Nanolog. En la Fig. 4.10 se muestra la respuesta de FL de las películas delgadas de NaYF₄:Eu³⁺ con concentraciones molares de Eu³⁺; 5.7%, 10.7% y 16.7%, en la figura se muestran los espectros de FL de las películas sin tratamiento térmico (a) y con tratamiento térmico (b). En la Fig. 4.10 también se muestra una representación de los niveles de energía de Eu³⁺ de acuerdo a un diagrama de dieke (c), donde se observa las transiciones electrónicas responsables de las emisiones de FL características del Eu³⁺ en la región del visible, en la misma figura se puede observar una fotografía de la película delgada de NaYF₄:Eu³⁺ sin ser excitada (d) y se observa la respuesta de FL de la película delgada bajo excitación con $\lambda = 394$ nm (e). En la Fig. 4.10a se observan

tres bandas de emisión características de Eu^{3+} , las cuales están asociadas a transiciones intraconfiguraciones 4f-4f: las centradas en $\lambda = 590 \text{ nm}$ y $\lambda = 615 \text{ nm}$, son asociadas a transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, de carácter dipolar magnética (DM) y dipolar eléctrica (DE), respectivamente. Puede notarse un efecto de competencia en la intensidad de emisión entre las dos bandas sin importar la cantidad de concentración de dopante, este efecto se debe a la baja calidad cristalina de la película depositada, que influye en la posición cristalográfica de los iones, en particular de los iones de Eu^{3+} , siendo dicha posición determinante en las propiedades FL del material. Además, como es de esperarse la intensidad de la respuesta de FL de las películas depositadas depende de la concentración del dopante Eu^{3+} . Una tercera emisión con baja intensidad se puede observar centrada en $\lambda = 650 \text{ nm}$, la cual está asociada a la transición óptica $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (DE).

En el caso de las películas delgadas sometidas a tratamiento térmico la respuesta de FL es distinta como se ve en la Fig. 4.10b, se observan cinco bandas de emisión de FL centradas en $\lambda = 578 \text{ nm}$, $\lambda = 591 \text{ nm}$, $\lambda = 608 \text{ nm}$, $\lambda = 627 \text{ nm}$ y $\lambda = 654 \text{ nm}$ asociadas a las transiciones ópticas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (DE), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (DM), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (DE) y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (DE), respectivamente. La mejora en la calidad cristalina de la muestra se refleja en el incremento del número de bandas de emisión resuelta en los espectros. Además, al ser NaYF_4 una matriz desordenada, implica una ocupación aleatoria del sitio de iones catiónicos, que impone un campo de cristal ligeramente diferente para cada subconjunto de iones de Eu^{3+} cuando sustituye a los iones Y^{3+} en la red. Aunque se observa un ensanchamiento no homogéneo en las bandas de PL de las películas delgadas de NaYF_4 dopadas con Eu^{3+} , es posible distinguir un mayor número de transiciones inter-Stark que las esperadas según los sitios de simetría local (O_h) ocupados por Eu^{3+} en la matriz anfitriona que sugieren una reducción local de simetría. La presencia de la transición óptica $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (DE) refuerza la idea de una reducción en la simetría local, pues descarta la simetría cúbica para los sitios ocupados por iones Eu^{3+} . La transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (DM) no se puede resolver por completo, pero se propone que existan dos bandas internas superpuestas debido su anchura individual. Para el caso de la transición óptica $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (DE) se observan claramente dos bandas y para la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (DE) solo se observa una banda. Dicha distribución corresponde a una simetría local, ya sea C_{6v} o C_6 , sin embargo,

con la única banda observada para la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (DE), solo es posible la simetría C_{6v} , que corresponde a un sitio de simetría hexagonal para los iones Eu^{3+} .

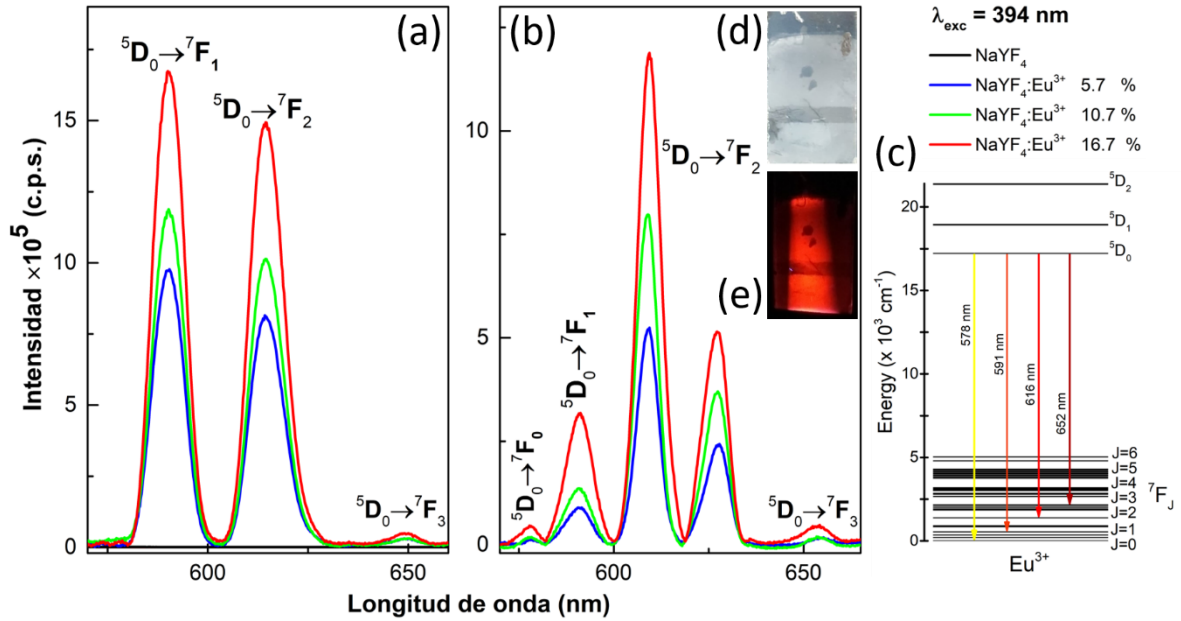


Fig. 4.10 Espectros de fotoluminiscencia de películas delgadas de $NaYF_4:Eu^{3+}$ con concentraciones molares de Eu^{3+} ; 5.7% 10.7 % y 16.7 %, a) sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico, c) diagrama de dieke, d) imagen real de la película delgada de $NaYF_4:Eu^{3+}$ sin excitación, e) imagen real de la película delgada de $NaYF_4:Eu^{3+}$ siendo excitada con una longitud de onda de $\lambda=394$ nm.

Se realizaron distintos experimentos para determinar el valor de la razón de la concentración molar de Eu^{3+} que maximizara la respuesta de emisión FL en las películas de $NaYF_4:Eu^{3+}$, y a su vez prevenir el efecto de “quenching” por concentración de dopante, esto ocurre si hay una concentración alta de iones Eu^{3+} en el material. Cuando la concentración de Eu^{3+} es suficientemente baja esto podría considerarse como un ion aislado dentro de la matriz, pero con una respuesta de FL de baja intensidad, sin embargo, cuando la concentración de Eu^{3+} aumenta, la intensidad también aumenta hasta que los iones Eu^{3+} se encuentran suficientemente cerca para interactuar entre ellos. Si esta interacción es suficientemente fuerte la energía de excitación puede transferirse de un ion a otro, y eventualmente perder la

energía mediante procesos no radiativos haciendo que la emisión de FL disminuya gradualmente.

Para encontrar la razón óptima de la concentración molar entre Y^{3+} y Eu^{3+} que garantice la respuesta máxima FL, se realizaron distintos experimentos, se hizo una variación de la razón en la concentración molar: 5.7 %, 10.7 %, 16.7 %, 20.6 %, 24.2 % y 28.6 %, los resultados de la respuesta de FL se muestran en la Fig. 4.11. Es común que para este tipo de estudios se utilice al ion Eu^{3+} como sonda tanto estructural como de optimización de concentración de dopante debido a que sus transiciones son relativamente sencillas de interpretar porque proviene de un singlete $^5\text{D}_0$. Los resultados obtenidos de este estudio demuestran que la concentración molar de 16.7 % de Eu^{3+} promueve la respuesta de FL mas alta como se aprecia en los espectros de emisión en la Fig. 4.11, lo cual significa que la concentración de dopante más alta permitida para la matriz $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ debe estar muy cercana a este valor.

En la Fig. 4.12 se muestra el valor del área integrada de la banda centrada $\lambda = 608 \text{ nm}$ en cada espectro de la figura 4.11 y un ajuste Gaussiano de dichos valores cuyo máximo corresponde a una concentración molar de 16.01 %.

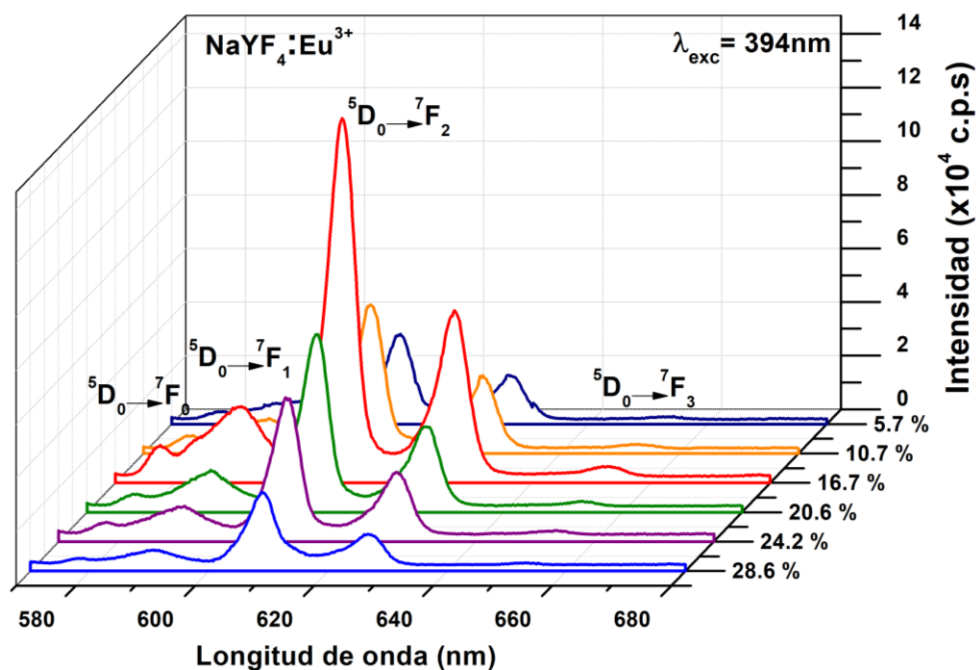


Fig. 4.11 Espectros de fotoluminiscencia de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$, con una variación en concentraciones molares de Eu^{3+} de 5.7 %, 10.7 %, 16.7 %, 20.6 %, 24.2 % y 28.6 %, con una longitud de onda de excitación de $\lambda = 394 \text{ nm}$.

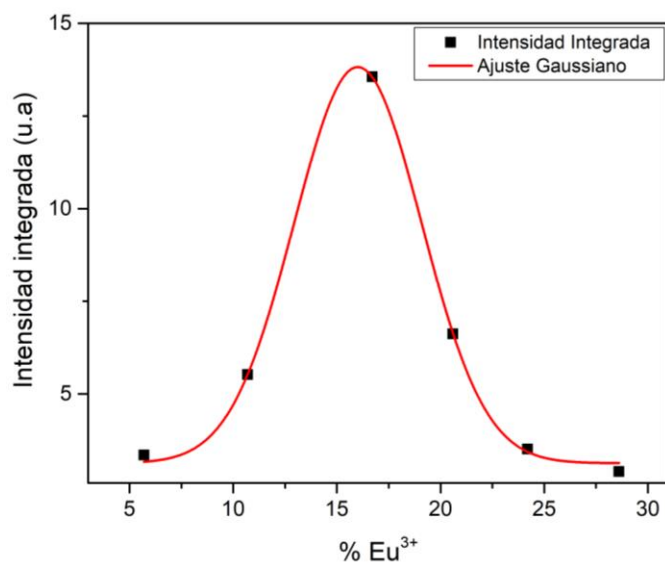


Fig. 4.12 Ajuste Gaussiano de las intensidades integradas de la banda de emisión centrada en $\lambda = 608$ nm, asociadas a las distintas razones de concentraciones estudiadas. El valor máximo está en 16.01%.

4.2.5 Caracterización Óptica (Absorbancia)

La absorbancia de las películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas térmicamente fue determinada utilizando un espectrofotómetro, las condiciones fueron las mismas que con el material sin dopar. El espectro de absorbancia se muestra en la Fig. 4.13, para longitudes de onda que se encuentran en la región UV el porcentaje de absorbancia se encuentra en un porcentaje del 85 al 90 %, en la región del visible se tiene un porcentaje de absorbancia del 30 %, en la región IR la absorbancia se mantiene el porcentaje del 30 %. Este tipo de estudios se llevan a cabo para detectar absorciones debidas a los lantánidos, es decir, bandas estrechas y bien definidas en la región UV-VIS. Sin embargo, debido a que la cantidad de material en películas es muy pequeña, la medición no permite resolver dichas señales.

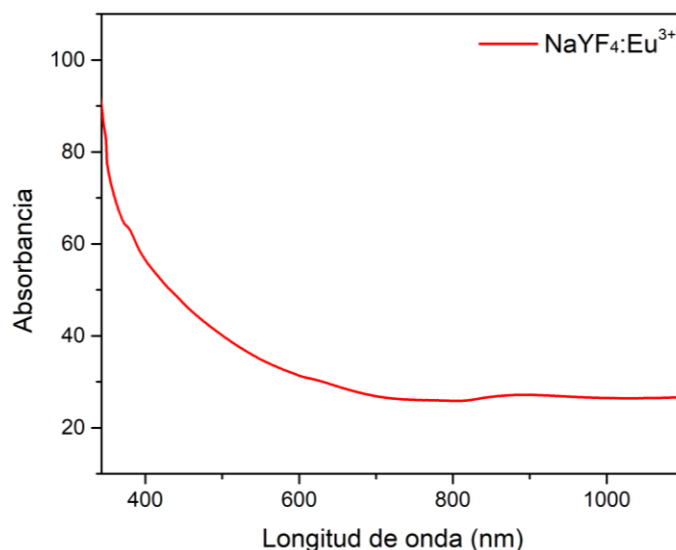


Fig. 4.13 Espectro de absorción de la película delgada de α -NaYF₄:Eu³⁺ con tratamiento térmico.

4.3 Caracterización de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Yb³⁺, Er³⁺, Tb³⁺, Nd³⁺)

4.3.1 Caracterización morfológica por SEM

La morfología de las películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ tratadas térmicamente se analizó por SEM, en las mismas condiciones expuestas en 4.2.1. Los resultados SEM de las películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Yb³⁺, Er³⁺, Tb³⁺ y Nd³⁺) se muestran en la Fig. 4.14, la razón de concentración molar de la cantidad de Ln³⁺ en el proceso de dopaje de las películas se consideró de 16.7 %, resultado encontrado a partir del estudio que se realizó para el caso del ion de Eu³⁺ presentado en la sección anterior. Todas las muestras fueron preparadas bajo las mismas condiciones experimentales y recibieron el mismo tratamiento térmico.

De acuerdo a las imágenes SEM, el depósito del material es compacto y uniforme en el fondo de la película, además se observa la formación de pequeñas partículas en forma de esferas en la parte superior de las películas y en algunas secciones ocurre la formación de aglomerados del mismo material. En las imágenes de SEM se aprecia que el tamaño de las partículas tipo

esfera varía de acuerdo al ion Ln^{3+} utilizado en el proceso de dopaje de la película $\alpha\text{-NaYF}_4$. El tamaño promedio de las partículas son desde 900, 800, 300 y 100 nm para las películas $\alpha\text{-NaYF}_4$ dopadas con Yb^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+} , y Nd^{3+} , respectivamente. Tales diferencias en el tamaño de partícula y en las estructuras aglomeradas en la parte superior de la película son atribuidas a pequeños cambios en el pH de las soluciones en las proximidades de la interfaz electrodo/electrolito durante el proceso de electrodeposición, que están relacionadas con el tamaño del ion lantánido y su esfera de hidratación.

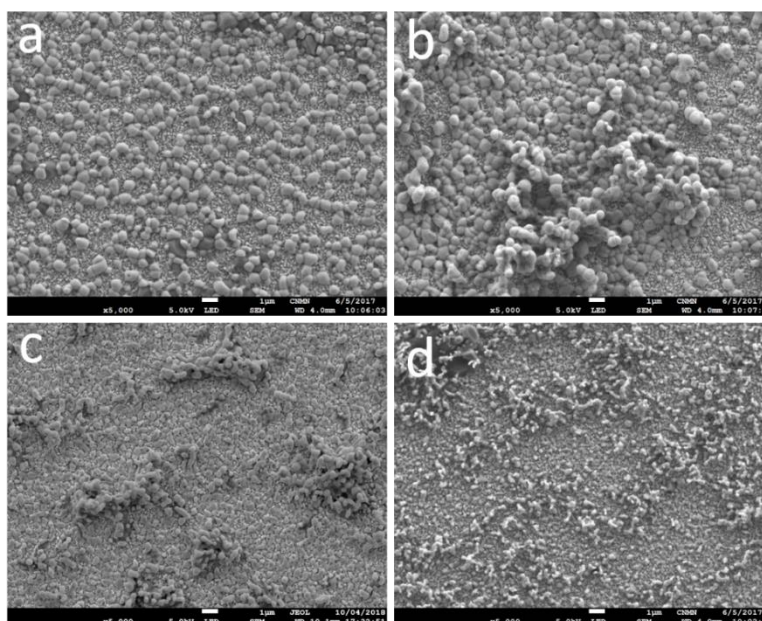


Fig. 4.14 Micrografías de las películas delgadas dopadas con iones Ln^{3+} de $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Ln}^{3+}$ (16.7 %), a) Yb^{3+} , b) Er^{3+} , c) Tb^{3+} y d) Nd^{3+} .

4.3.2 Caracterización de composición química por EDS

Los espectros EDS de las películas delgadas de $\text{NaYF}_4\text{:Ln}^{3+}$ dopadas con Yb^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+} y Nd^{3+} , y tratadas térmicamente, se muestran en la Fig. 4.15, las cuales corresponden con las imágenes SEM mostradas en la Fig. 4.14. Se puede ver que están presentes las señales del itrio (Y), flúor (F) y sodio (Na), así como las de estaño (Sn) y oxígeno (O), correspondientes al sustrato de vidrio/FTO. Para el caso de la película $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}$ se observa además que el porcentaje atómico de flúor se encuentra ligeramente abajo del valor esperado, por el contrario el porcentaje atómico de sodio e itrio se encuentra ligeramente arriba de lo

esperado, situación similar al caso del resultado de EDS para la película de $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$. Para la película delgada de $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}$ el porcentaje atómico de flúor y sodio se encuentra cercano al valor esperado, sin embargo, el porcentaje atómico de itrio se encuentra ligeramente por debajo de lo esperado, para la película delgada de $\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ el porcentaje atómico de sodio se encuentra por arriba de lo esperado, para itrio y flúor se mantiene una buena relación, la cuantificación exacta de los porcentajes mencionados se muestran en los recuadros junto a los espectros EDS. Aunque existen desviaciones en los porcentajes de lo esperado, en general, se puede considerar que el porcentaje atómico de cada elemento en todas las películas está de acuerdo a la fórmula química que describe a la matriz (NaYF_4), (1:1:4) para Na, Y, y F, respectivamente. En los resultados EDS se cuantifica un porcentaje atómico para los iones lantánidos, el valor es bajo para todos los casos, únicamente para el caso de la película dopada con Nd^{3+} el valor que se cuantifica es ligeramente alto. Los resultados que se presentan son reproducibles para películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ depositadas bajo condiciones similares.

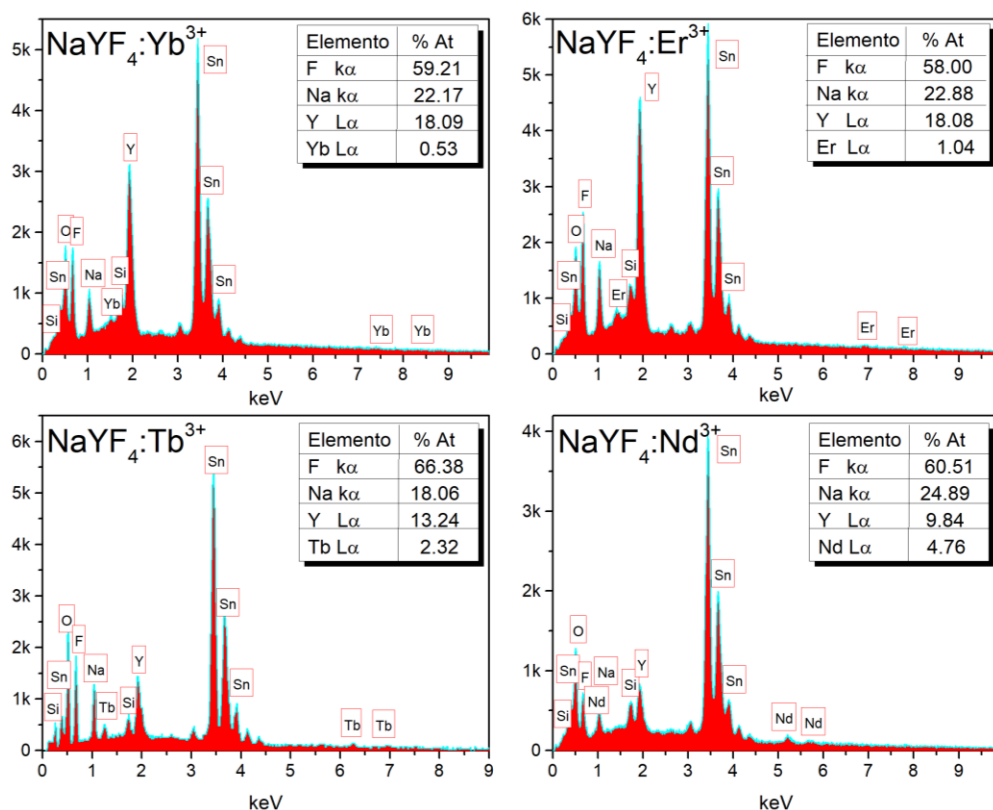


Fig. 4.15 Composición química de las películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$, a) Yb^{3+} , b) Er^{3+} , c) Tb^{3+} y d) Nd^{3+} .

4.3.3 Caracterización estructural por DRX

Las películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ fueron estudiadas utilizando la técnica de difracción de rayos X (DRX) con el objetivo de conocer las propiedades estructurales y el efecto que tiene la incorporación de los iones de Nd^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} dentro de la estructura cristalina. En la Fig. 4.16 se muestra el patrón de difracción de rayos X de las películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ electrodepositadas y tratadas térmicamente. De acuerdo a la posición de los picos de difracción el material depositado corresponde a la formación de tetrafluoruro de sodio e itrio en fase cúbica $\alpha\text{-NaYF}_4$, además en la figura se agregan los patrones de difracción reportados para $\alpha\text{-NaYF}_4$ (PDF: 006-0342) y del sustrato de vidrio/FTO (PDF: 021-1250).

En todos los difractogramas se observan al menos ocho picos de difracción bien definidos, los cuales pueden ser indexados como (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) y (420), correspondientes a la fase $\alpha\text{-NaYF}_4$ (PDF: 006-0342). Es importante resaltar que en estos espectros de difracción de rayos X, ya no aparecen los picos correspondientes a la fase secundaria del NaCl debido a que se reemplazaron todos los cloruros por nitratos de cada reactivo. Las mediciones de DRX se hicieron a ángulo rasante (0.3°), en general las películas depositadas tienen buena cristalinidad. Se agregó el difractograma de $\alpha\text{-NaYF}_4$ presentado en la sección 4.1.3, esto para notar que existe un pequeño desplazamiento hacia ángulos mayores de los picos de difracción respecto a los picos reportados en la referencia (PDF: 006-0342); este efecto está relacionado con el estrés interplanar debido que estos materiales fueron crecidos en forma de películas delgadas por el método de electrodeposición. El desplazamiento de los picos es debido los cambios en valor de la distancia interplanar (por lo tanto en los parámetros de red), de acuerdo a la tabla 4.1 el parámetro de red de la película delgada de $\alpha\text{-NaYF}_4$ calculado es de $a=5.3994\text{\AA}$, la cual si comparamos con el valor de parámetro de red de $a=5.448\text{\AA}$ de la referencia PDF: 006 0342, se observa que se tiene un valor ligeramente mayor, lo cual indica un corrimiento de los picos de difracción hacia ángulos mayores y por ende implica que la película delgada de $\alpha\text{-NaYF}_4$ está sujeta a esfuerzos de tensión. Sin embargo, es importante señalar que de acuerdo a los resultados de difracción de rayos X, todos los casos el material cristaliza en la fase $\alpha\text{-NaYF}_4$,

independientemente de si está o no dopada con iones Ln^{3+} (NaYF_4 y $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$), además no se detecta la presencia de fases secundarias, excepto la del sustrato de vidrio/FTO.

Estos resultados indican que los iones Ln^{3+} han sido incorporados satisfactoriamente dentro de la red cristalina de la fase $\alpha\text{-NaYF}_4$ por un mecanismo de sustitución directa entre los iones trivalentes, $\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$, así que no existe descompensación de carga, permaneciendo la estructura cristalina sin cambios. En la Fig. 4.17a se muestra un ligero desplazamiento de los picos de difracción hacia ángulos menores cuando la matriz $\alpha\text{-NaYF}_4$ es dopada con los iones Nd^{3+} , Eu^{3+} y Tb^{3+} , el patrón de difracción de la película de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ se mostró en la sección 4.2.3, fue agregado en esta sección para que se aprecie de mejor manera la tendencia del desplazamiento de los picos de difracción. Cuando la sustitución se hace por iones de Er^{3+} e Yb^{3+} , los picos de difracción sufren un ligero desplazamiento hacia ángulos mayores con respecto a la matriz $\alpha\text{-NaYF}_4$ sin dopar como se muestra en la Fig. 4.17b. Tal efecto puede ser explicado cuando se considera la diferencia de los valores de radios iónicos, se tiene un radio iónico de 1.019 Å para el ion de Y^{3+} , para los iones lantánidos de 1.109, 1.066, 1.04, 1.004 y 0.985 Å, los cuales corresponden a Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} , respectivamente. La sustitución de los iones de Y^{3+} por iones de Ln^{3+} modifican el valor del parámetro de red a través de distorsiones en la red debido al estrés inducido ya sea por compresión o tensión en la estructura cristalina, esto dependiendo del tamaño del ion que se incorpore a la red, provocando el efecto de corrimiento hacia ángulos mayores o menores según sea el caso. Sin embargo, para iones lantánidos de radio pequeño tales como el Er^{3+} y Yb^{3+} , el efecto del estrés es mínimo, ver tabla 4.1.

El parámetro de red fue determinado a partir de los datos DRX obtenidos, se observa que para los iones pequeños (Er^{3+} , Yb^{3+}) el parámetro de red no tiene un cambio significativo con valor ~ 5.39 Å. Sin embargo, el parámetro de red incrementa cuando el proceso de dopaje se hace con iones de radio iónico grande (Nd^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+}) dando los valores de 5.41, 5.42 y 5.415 Å, los cuales corresponden a la sustitución de $\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$, $\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ y $\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$, respectivamente como se ve en la Fig. 4.18a [110]. El tamaño de grano se calculó utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 3.13), se encontró que para las películas delgadas de $\alpha\text{-NaYF}_4$ dopada con iones pequeños (Er^{3+} , Yb^{3+}) el tamaño de grano se incrementa con respecto a la matriz sin dopar $\alpha\text{-NaYF}_4$ que va de un valor de ~ 264 Å a ~ 330 Å. Mientras que para películas

delgadas de α -NaYF₄ dopada con iones grandes (Nd³⁺, Eu³⁺ y Tb³⁺) el tamaño de grano se mantiene con valor cercano al de la matriz sin dopar α -NaYF₄ como se observa en la Fig. 4.18b.

Tabla 4.1 Efecto de la incorporación de iones Ln³⁺ en la matriz de NaYF₄.

Efecto del radio iónico de Ln ³⁺ en el parámetro de red de NaYF ₄						
Dopante	Yb ³⁺	Er ³⁺	Itrio en NaYF ₄	Tb ³⁺	Eu ³⁺	Nd ³⁺
Radio iónico Ln ³⁺ (Å)	0.9850	1.004	1.019	1.04	1.066	1.109
Posición del P _p (111)(2θ)	28.6437	28.6292	28.6147	28.5592	28.4580	28.3165
Parámetro de Red (Å)	5.3940	5.3968	5.3994	5.4130	5.4284	6.4538

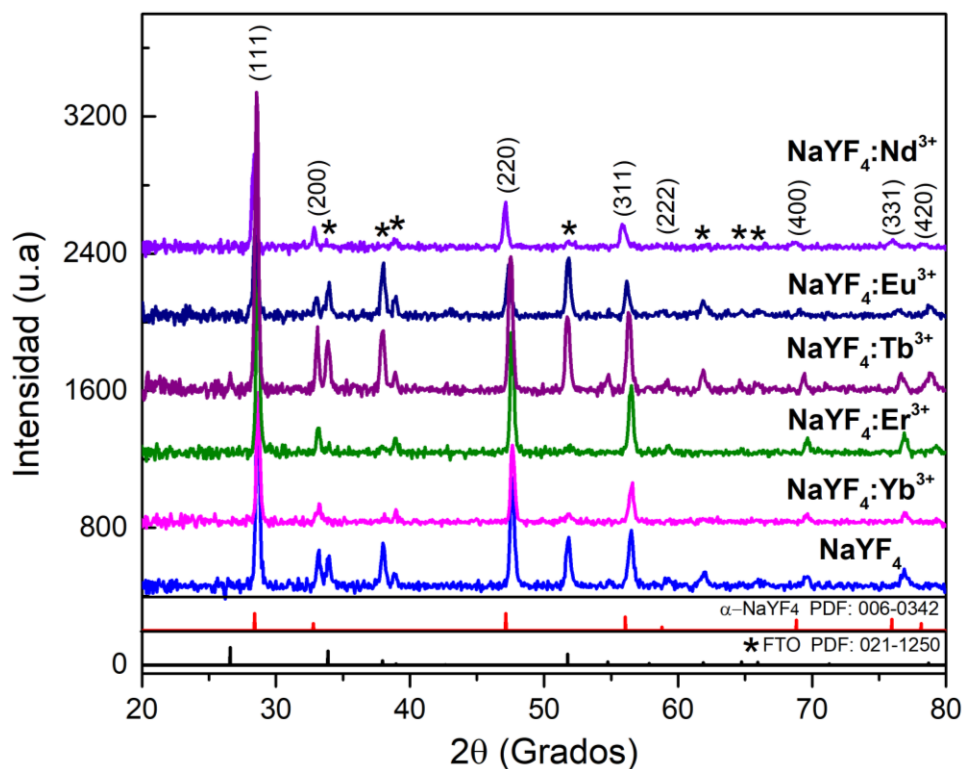


Fig. 4.16 a) Patrón de difracción de rayos X de las películas delgadas de α -NaYF₄:Eu³⁺. b) Amplificación del pico en la dirección [111].

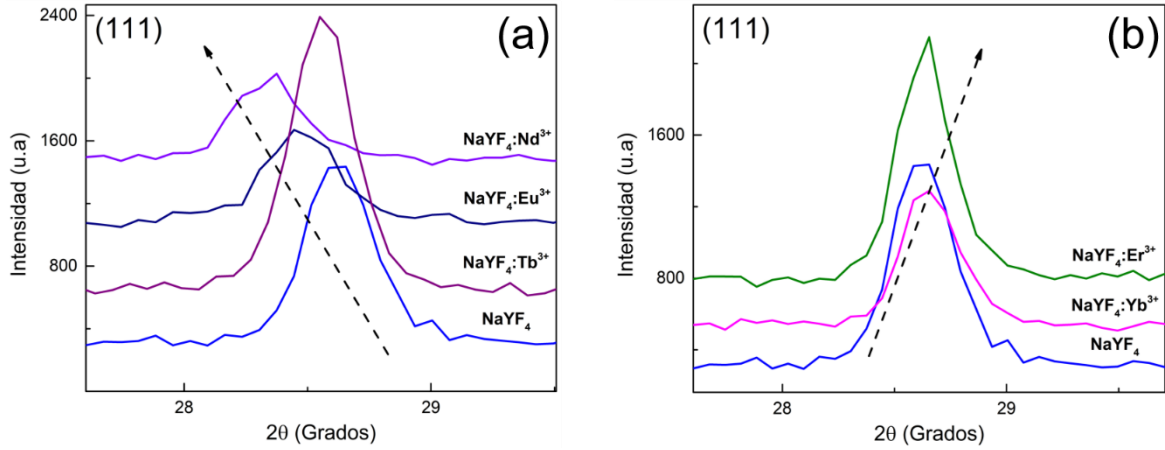


Fig. 4.17 Amplificación del pico de difracción en la dirección (111) de las películas delgadas de α -NaYF₄:Ln³⁺. a) Nd³⁺, Eu³⁺ y Tb³⁺ b) Er³⁺ y Yb³⁺.

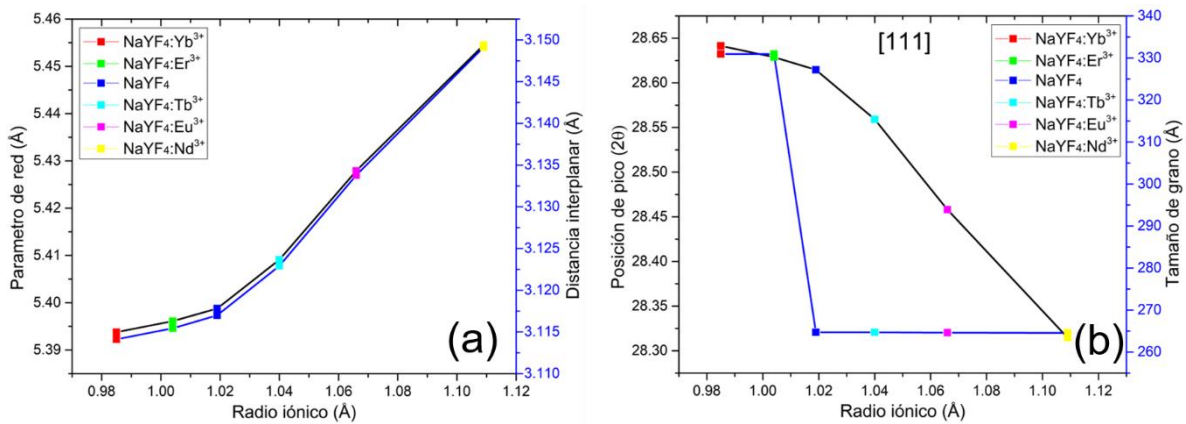


Fig. 4.18 a) Parámetro de red-distancia interplanar vs Radio iónico, b) Posición de pico (111)-Tamaño de grano vs Radio iónico.

4.3.4 Caracterización de propiedades ópticas –Fotoluminiscencia

Se analizaron las películas delgadas de NaYF₄:Er³⁺ utilizando un espectrofluorómetro Nanolog para estudiar su respuesta fotoluminiscente (FL) en la región visible, con $\lambda_{exc}=377$ nm, sin embargo, para la FL en la región IR se utilizó un láser de 980 nm. La Fig. 4.19 muestra la respuesta FL de las películas delgadas de NaYF₄:Er³⁺ con una concentración molar de Er³⁺ de 16.7%. La emisión FL en la región visible se muestra en la Fig. 4.19a, se observan

las bandas de emisión características centradas en $\lambda_{em} = 468$ nm, $\lambda_{em} = 518$, 524 nm, $\lambda_{em} = 544$, 556 nm, y $\lambda_{em} = 655$, 672 nm, las cuales están asociadas a las transiciones ópticas desde los niveles $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ y $^4F_{9/2}$ todos hacia el nivel $^4I_{15/2}$, respectivamente. En la Fig. 4.19b se observa la respuesta de emisión FL en la región IR, en la cual se observan transiciones inter-Stark centradas en $\lambda_{em} = 1474$, 1482, 1533, 1570, y 1628 nm asociadas a la transición $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ del ion de Er^{3+} . En la Fig. 4.19c se muestra una representación de los niveles de energía de Er^{3+} de acuerdo a un diagrama de Dieke, donde se ilustran las transiciones electrónicas asociadas a las emisiones mencionadas. Se muestra también una fotografía de la película delgada de $NaYF_4:Er^{3+}$ sin ser excitada (Fig. 4.19d) y siendo excitada con $\lambda_{exc}=377$ nm (Fig. 4.19e).

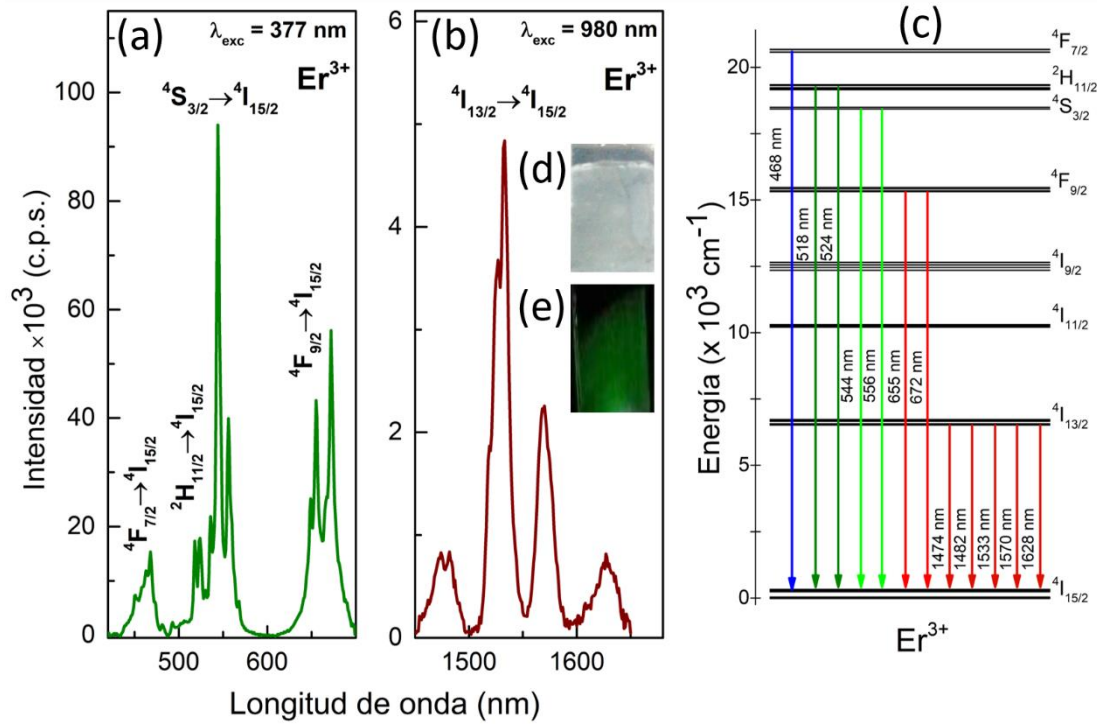


Fig. 4.19 Espectros de fotoluminiscencia de una película delgada de $NaYF_4:Er^{3+}$ con concentración molar de Er^{3+} 16.7 %, tratada térmicamente, a) Emisión en el rango visible con $\lambda_{exc}=377$ nm, b) Emisión en el rango IR con $\lambda_{exc} = 980$ nm, c) Diagrama de Dieke correspondiente al ion Er^{3+} , d) Fotografía de la imagen real de la película delgada sin excitación, e) Fotografía de la imagen real de la película delgada bajo excitación, emitiendo en el visible.

Para el caso de $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}$, se observó la emisión característica del ion Tb^{3+} en la región visible utilizando $\lambda_{\text{exc}} = 282 \text{ nm}$. La Fig. 4.20a muestra la respuesta FL de las películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}$, la concentración molar de Tb^{3+} en las películas es del 16.7%. Se observan las bandas de emisión en la región visible centradas en $\lambda_{\text{em}} = 487, 495 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 542, 550 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 570, 584, 592 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{em}} = 622 \text{ nm}$, las cuales están asociadas a las transiciones ópticas $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ y $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$, respectivamente. En la Fig. 4.20b se muestra un diagrama de Dieke, donde se representan los niveles de energía de Tb^{3+} , y las transiciones asociadas a la FL en el visible. La Fig. 4.20c muestra una fotografía de la película delgada de $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}$ sin ser excitada y en la Fig. 4.20d la misma muestra y su FL en el visible.

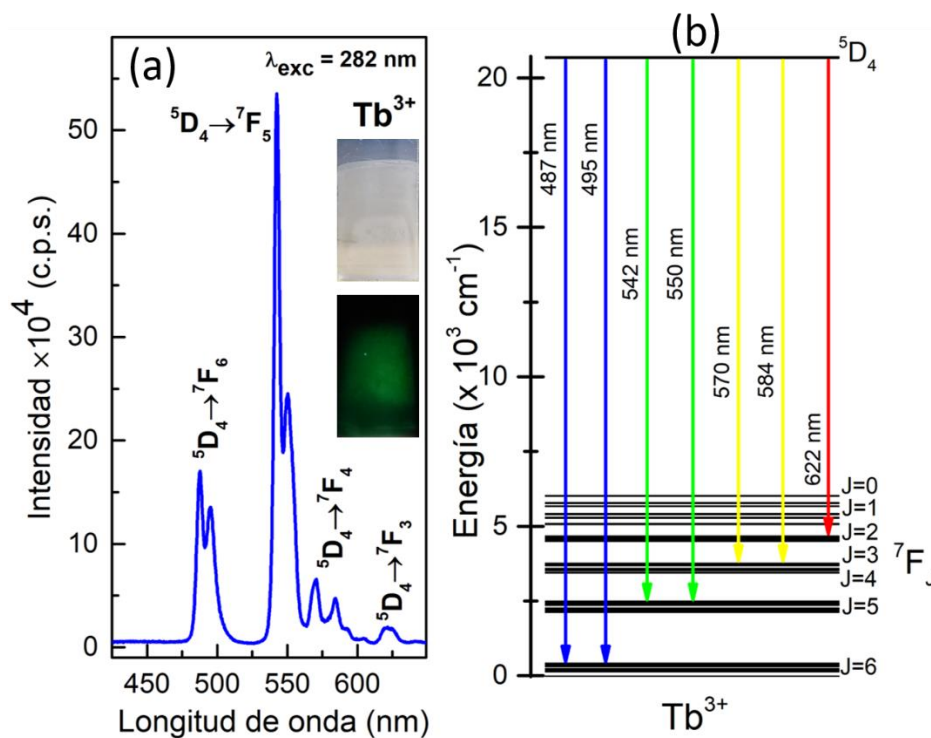


Fig. 4.20 Espectros de fotoluminiscencia de una película delgada de $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}$ con concentración molar de Tb^{3+} 16.7 %, con tratamiento térmico, a) Emisión en visible bajo excitación de 282 nm, b) Diagrama de Dieke correspondiente al ion Tb^{3+} , c) Fotografía de la imagen real de la película delgada sin excitación, e) Fotografía de la imagen real de la película delgada bajo excitación.

Las películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ se analizaron aplicando una energía de excitación con un láser de 808 nm para estudiar la emisión de FL del ion de Nd^{3+} en el rango espectral IR. En la Fig. 4.21a se muestra la respuesta de FL de las películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ asociada a una concentración molar de Nd^{3+} del 16.7 %, se aprecian las bandas características de emisión en el rango IR centradas en $\lambda_{\text{em}} = 864, 883, 893 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 1061 \text{ nm}$, y $\lambda_{\text{em}} = 1290\text{-}1371 \text{ nm}$ centrada en 1335 nm, las cuales están asociadas con las transiciones ópticas $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$, y $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, respectivamente. En el diagrama de Dieke de la Fig. 4.21b se muestra una representación de los niveles de energía de Nd^{3+} involucrados en las transiciones electrónicas responsables de la emisión de FL observada. Finalmente, se presenta una imagen real de la película delgada de $\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ sin excitación, ver Fig. 4.21c.

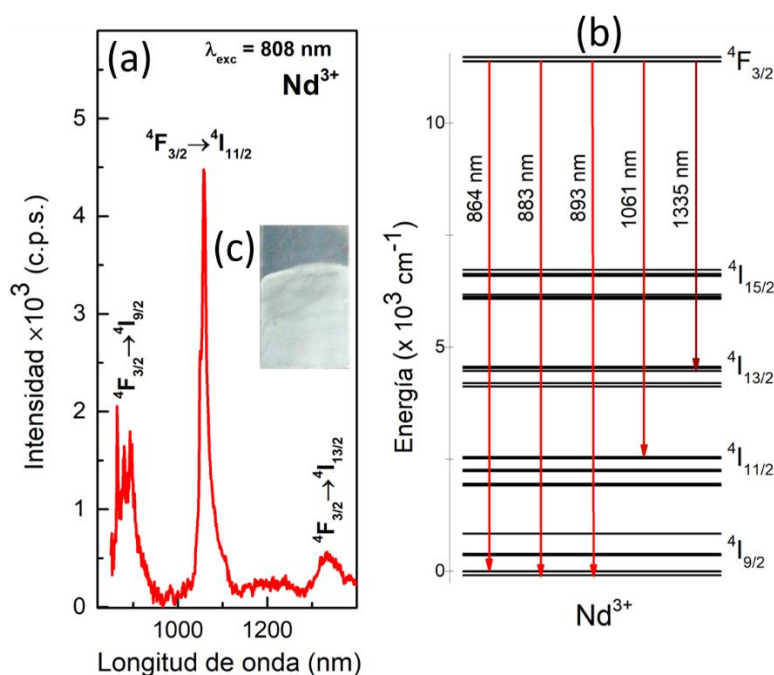


Fig. 4.21 Espectros de fotoluminiscencia de una película delgada de $\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ con concentración molar de Er^{3+} 16.7 %, con tratamiento térmico, a) Emisión en el rango IR bajo excitación de $\lambda=808 \text{ nm}$, b) Diagrama de Dieke correspondiente al ion Nd^{3+} , c) Fotografía de la imagen real de la película delgada.

Debido a que la matriz NaYF_4 es una matriz desordenada, implica una ocupación aleatoria del sitio que ocupan los cationes, imponiendo un campo de cristal ligeramente distinto para cada subconjunto de Ln^{3+} cuando sustituyen a los iones Y^{3+} . En consecuencia, el FWHM de

las bandas de los espectros de FL generalmente se amplía de manera no homogénea con respecto a la respuesta observada en los materiales ordenados. En las Figs. 4.19, 4.20 y 4.21 se puede observar una ampliación de las bandas de la respuesta de FL de los iones de Er^{3+} , Tb^{3+} y Nd^{3+} , pero en lugar de considerarse perjudicial para las propiedades ópticas de NaYF_4 : Ln^{3+} , podría explotarse por ejemplo para el diseño tecnológico de láseres sintonizables.

Además, en los espectros de FL es posible distinguir en algunos casos un número mayor de transiciones inter-Stark que las esperadas según los sitios de simetría local (O_h) ocupados por los iones Ln^{3+} en la matriz NaYF_4 , lo que sugiere una reducción local de simetría. Como se analizó en la sección 4.2.4, para los iones de Eu^{3+} dentro de la matriz NaYF_4 solo es posible la simetría C_{6v} , que corresponde a un sitio de simetría hexagonal. Un análisis similar se realiza para los demás casos, para las transiciones $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ y $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, correspondientes a los iones Nd^{3+} , Tb^{3+} y Er^{3+} , respectivamente, para dichas transiciones se espera observar 5, 7 y 8 bandas en cada caso de acuerdo a una simetría C_{6v} . En nuestro caso para los iones Nd^{3+} es factible considerar la simetría C_{6v} , sin embargo, para los iones Tb^{3+} y Er^{3+} únicamente se observan 2 y 5 bandas respectivamente de acuerdo a los resultados de FL presentados, lo cual podría indicar una simetría cúbica. Al parecer para iones de radio iónico pequeño se mantiene en mayor medida la simetría cubica, mientras que para iones de radio iónico mayor se tienden hacia una simetría hexagonal.

4.3.5 Caracterización Óptica (Absorbancia)

El espectro de absorbancia de las películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ tratadas térmicamente, se muestra en la Fig. 4.22. La absorción en la región UV es del 85 al 90 %, y en el visible e IR se tiene un porcentaje de absorbancia del 30 %. Nuevamente no se detecta una respuesta de absorción de los lantánidos debido a que la cantidad de material que interacciona con la luz (sección transversal de absorción) no acumula suficiente respuesta de absorción para ser reportada.

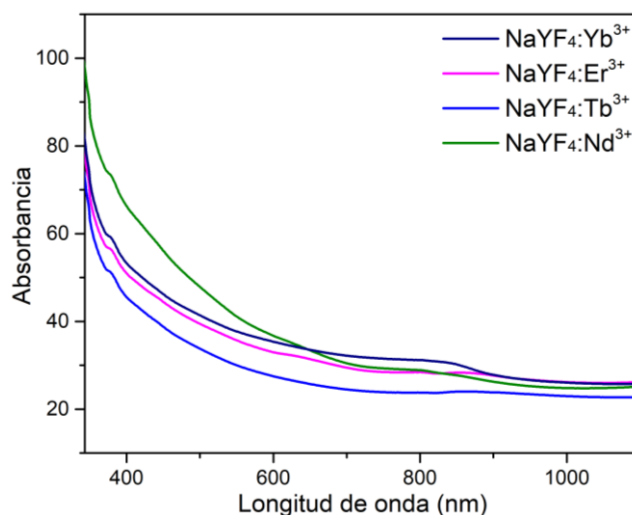


Fig. 4.22 Espectro de absorción de la película delgada de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ con tratamiento térmico.

4.4 Caracterización de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Yb-Er}$

4.4.1 Caracterización morfológica por SEM

Las películas de $\text{NaYF}_4:\text{Yb-Er}$ fueron analizadas por SEM bajo las mismas condiciones de medición que en el caso de las películas dopadas, en la síntesis se consideró una concentración molar para los iones de $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ de 20% -2%, respectivamente, este porcentaje es medido respecto a la concentración molar de Y^{3+} en la solución de depósito. En la Fig. 4.23 se muestra una imagen de SEM de las películas delgadas $\text{NaYF}_4:\text{Yb-Er}$, se observa que la superficie está compuesta de pequeñas partículas en forma de esferas, en algunas zonas las partículas forman aglomerados en la superficie, pero en general el material depositado es uniforme y compacto en toda la superficie del sustrato de vidrio/FTO. Debido al tratamiento térmico se observa un efecto de sinterizado y compactación del material, el tamaño promedio de las partículas tipo esfera es de 500 nm.

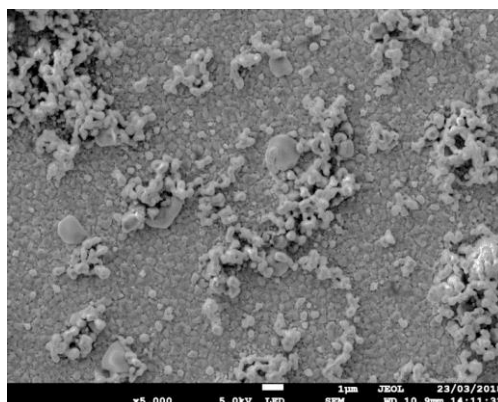


Fig. 4.23 Micrografías de la película delgada de $\text{NaYF}_4\text{:Yb-Er}$, tratada térmicamente, con una amplificación de 5000x.

4.4.2 Caracterización de composición química por EDS

En la Fig. 4.24 se muestran los espectros EDS de la película delgada $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb-Er}$ mostrada en la imagen SEM Fig. 4.23, en el espectro EDS, además de las señales del sustrato y la matriz, se observa la señal $M\alpha$ correspondiente al Yb. El porcentaje atómico de flúor e itrio se encuentra cercana a la proporción esperada, sin embargo, el porcentaje atómico de sodio se encuentra ligeramente por arriba de lo esperado, de acuerdo a la formula química que describe a la matriz (NaYF_4), (1:1:4) para Na, Y, y F, respectivamente, aunque también se detectan trazas de Yb pero no de Er. También pueden observarse las señales del Sn y O, correspondientes al sustrato de vidrio/FTO.

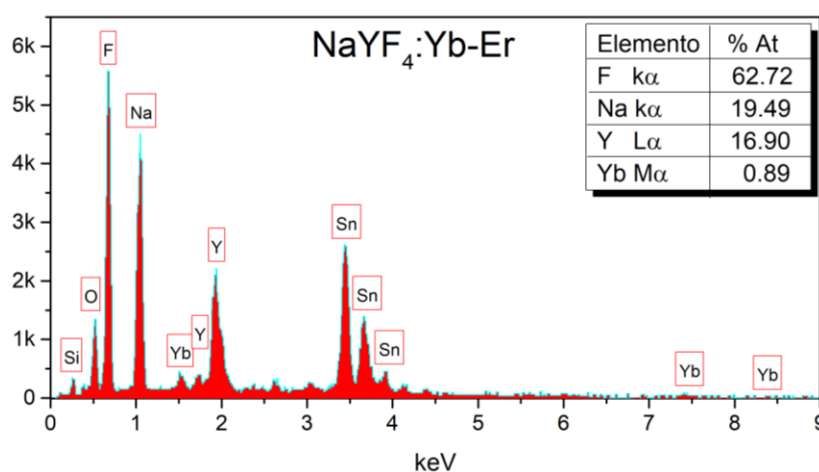


Fig. 4.24 Composición química de las películas delgadas de $\text{NaYF}_4\text{:Yb-Er}$, tratadas térmicamente.

4.4.3 Caracterización estructural por DRX

En la Fig. 4.25 se muestra el patrón de difracción de rayos X de las películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Yb-Er}$, al igual que en el caso de las películas dopadas de NaYF_4 se observan ocho picos de difracción bien definidos y agudos característicos de la fase $\alpha\text{-NaYF}_4$. Los picos de DRX presentan un desplazamiento hacia ángulos mayores que está relacionado con cambios en los valores de la distancia interplanar d (es decir, cambios en el parámetro de red), como ya se mencionó previamente debidos a estrés acumulado en la red. En el difractograma se observan los patrones de referencia y no se observan fases adicionales, únicamente está presente la fase cúbica del material.

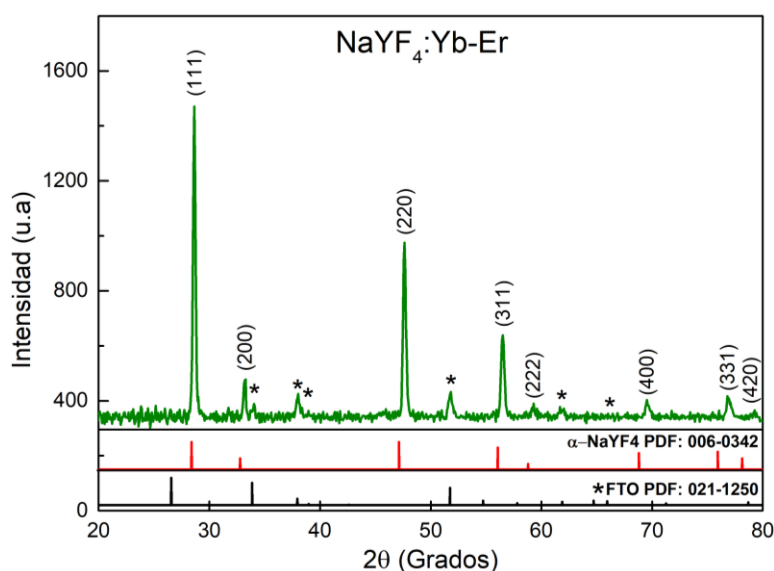


Fig. 4.25 Patrón de difracción de rayos X de las películas delgadas de $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb-Er}$.

4.4.4 Caracterización de propiedades ópticas –Fotoluminiscencia

En esta sección se presenta la respuesta fotoluminiscente (FL) de las películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Yb-Er}$. Los resultados se centran en el proceso de UC que es la característica y función del co-dopaje de matrices cristalinas con la pareja Yb-Er. Sin embargo, también se presenta la respuesta de FL por UC de las películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ con el objetivo de hacer una comparación en la respuesta UC en ambos sistemas.

La respuesta de FL por UC se determinó utilizando un diodo láser infrarrojo de longitud de onda de 980 nm (potencia máxima de 2 W) como fuente de excitación. La Fig. 4.26 muestra los espectros de FL por UC de películas delgadas NaYF₄:Yb-Er y NaYF₄:Er³⁺, la potencia de excitación utilizada para las mediciones experimentales fue inicialmente de 40 mW. Los espectros de FL por UC se obtuvieron a temperatura ambiente, las mediciones se hicieron con un tamaño de paso de 0.2 nm, tiempo de integración de 0.1 s y un tamaño de slit de 3 nm.

De acuerdo con la Fig. 4.26a, para el sistema NaYF₄:Yb-Er se pueden distinguir cuatro regiones de emisión asociadas a las transiciones ópticas de los iones Er³⁺: dos transiciones ópticas débiles desde los niveles ²H_{9/2} y ⁴F_{9/2} hacia ⁴I_{15/2} centradas en $\lambda_{em} = 406$ nm y $\lambda_{em} = 670$ nm, respectivamente; además dos transiciones ópticas más intensas centradas $\lambda_{em} = 516$ nm y $\lambda_{em} = 542$ nm que corresponden a las transiciones desde ²H_{11/2} y ⁴S_{3/2} hacia ⁴I_{15/2}, respectivamente. La intensidad y la posición espectral de la transición óptica ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} permiten distinguir al menos cuatro transiciones inter-Stark, como se discutió en la sección 4.3.4, esto indica una simetría cúbica para los iones Er³⁺ dentro de la matriz NaYF₄.

La Fig. 4.26a también muestra el espectro de FL por UC para películas delgadas NaYF₄:Er³⁺, el espectro exhibe un comportamiento similar pero con una intensidad de un orden de magnitud menor respecto a la intensidad observada para el sistema NaYF₄:Yb-Er. Para mayor claridad, la Fig. 4.26b muestra el espectro de emisión de NaYF₄:Er³⁺ a una escala mayor, a partir de esta figura podemos observar que el comportamiento de emisión es muy similar al del sistema co-dopado (NaYF₄:Yb-Er) indicando que los niveles de energía involucrados en los procesos FL por UC son los mismos. De la Fig. 4.26b, también es posible distinguir cuatro transiciones inter-Stark, a partir de la transición óptica ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2}, similar a los observados para ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} en el sistema co-dopado, resultado que está de acuerdo con la simetría local que ocupan los Ln³⁺ en α -NaYF₄ como se mencionó anteriormente. La diferencia en la intensidad de la respuesta de FL por UC indica que a pesar de que los niveles de energía involucrados en los dos sistemas son los mismos, los procesos de población son ligeramente diferentes para cada sistema.

En el sistema NaYF₄:Er³⁺ los fenómenos de relajación cruzada asociados a iones Er³⁺ tienen un papel importante en la dinámica del proceso de UC, mientras que para NaYF₄:Yb-Er están

involucrados procesos de transferencia de energía entre los iones lantánidos, donde Yb^{3+} desempeña el papel de ion sensibilizador y Er^{3+} como el ion activador. Para explicar los espectros de FL por UC es necesario tener una población de electrones en los niveles $^2\text{H}_{9/2}$ (azul), $^2\text{H}_{11/2}$ (verde) y $^4\text{F}_{9/2}$ (rojo) a través de la absorción de fotones. Se considera un mecanismo simple ilustrado en la Fig. 4.26c:

- Para el sistema dopado $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$, la excitación proporciona fotones con energía suficiente para poblar el nivel $^4\text{I}_{11/2}$ (①), y es necesario un segundo fotón con la misma energía para poblar el nivel $^4\text{F}_{7/2}$ (②) haciendo posible las emisiones roja y verde a través de procesos de relajación no radiativos.
- Se necesita un tercer fotón de excitación para dar lugar a la población del nivel $^2\text{H}_{9/2}$ (③) que hace posible la emisión azul. Por último, la población del nivel $^2\text{H}_{9/2}$ se da a expensas de los electrones del nivel $^4\text{F}_{9/2}$, responsable de la emisión roja, es la razón de que la intensidad de emisión roja sea baja en ambos sistemas.
- En el sistema de la matriz dopada, se tiene un proceso de relajación cruzada de $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ (④) a $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (⑤) lo que provoca una disminución de la emisión verde. Al mismo tiempo el $^4\text{I}_{13/2}$ recién poblado absorbe un segundo fotón (980 nm, ②') aumentando la emisión del rojo. Eso explica la razón de intensidad entre la respuesta roja y verde comparada con el espectro de FL por UC de la Fig. 4.26a.
- Para el sistema co-dopado $\text{NaYF}_4:\text{Yb}-\text{Er}$, los mecanismos ①, ② y ③ son los mismos que para el sistema dopado, incluyendo las relajaciones no radiativas. Sin embargo, la intensidad de absorción es mayor del ion Yb^{3+} en la transición $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ en comparación con la transición $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ del ion de Er^{3+} , de esta manera tiene lugar al proceso de transferencia de energía entre el ion de Yb^{3+} ($^2\text{F}_{5/2}$) y el ion de Er^{3+} ($^4\text{I}_{11/2}$) (❶), en adición a lo anterior, también se da la absorción intrínseca del ion Er^{3+} (①), por lo cual se incrementa la respuesta de FL por UC en el sistema co-dopado respecto al sistema dopado.
- Una vez poblado el nivel de energía $^4\text{I}_{11/2}$ del ion de Er^{3+} , no puede descartarse un segundo proceso de transferencia de energía desde Yb^{3+} (❷), el cual puede dar lugar a la población de electrones en el nivel de energía $^4\text{F}_{7/2}$ del ion de Er^{3+} .

En la Fig. 4.26d y Fig. 4.26e se muestra una fotografía de la película delgada de NaYF₄: Yb-Er y NaYF₄: Er³⁺, respectivamente con la respuesta FL por UC en la región visible siendo excitada con una longitud de onda de 980 nm.

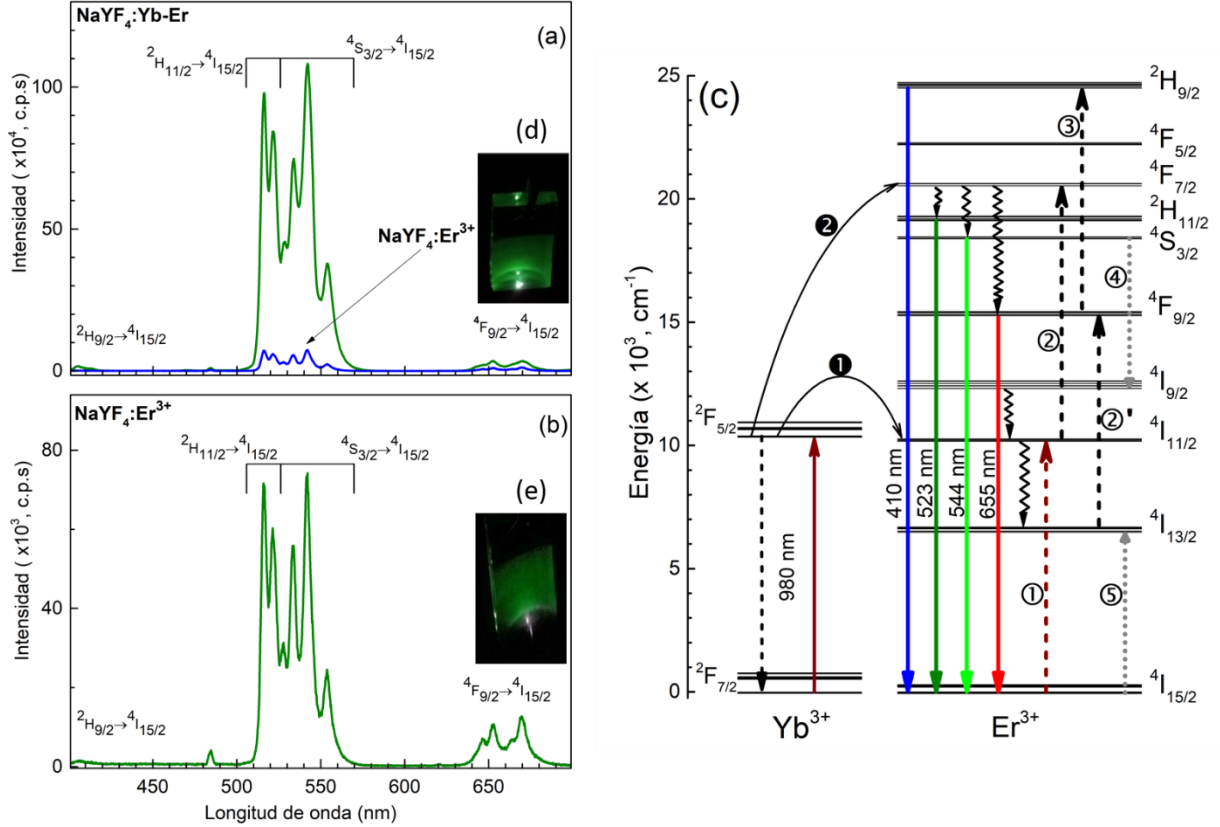


Fig. 4.26 Espectro de fotoluminiscencia UC de películas delgadas tratadas térmicamente (a) NaYF₄:Yb-Er y NaYF₄:Er³⁺, (b) NaYF₄:Er³⁺ a mayor escala (c) Diagrama de dieke de Er³⁺, mostrando la transferencia de energía en el procesos de UC para los iones Yb³⁺, Er³⁺. Transferencia de energía (flecha línea segmentada), decaimiento radiativo (flecha línea continua), relajación multifonónica (flecha ondulada) y relajación cruzada (flecha punteada), respectivamente. d) Imagen real de la película delgada de NaYF₄: Yb-Er con respuesta de FL por UC. e) Imagen real de la película delgada de NaYF₄: Er³⁺ con respuesta de FL UC. Longitud de onda de excitación $\lambda_{exc} = 980$ nm con una potencia de 40 mW.

Para el proceso de FL por UC la intensidad de emisión (I) es proporcional a la potencia de bombeo (P), de una forma dada por $I \sim P^n$, donde n representa el número de fotones

involucrados en el proceso de UC. La respuesta de FL por UC de las películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Yb-Er}$ y $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ se estudió haciendo distintas mediciones experimentales a temperatura ambiente donde la potencia del láser de excitación se varió de 24 mW a 40 mW. La Fig. 4.27 muestra el proceso de FL UC resultante de la variación en la potencia del láser de excitación para películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Yb-Er}$. Se observa que a medida que la potencia de láser aumenta; la intensidad de FL UC asociada a la transición óptica $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ también aumenta y a medida que incrementa la intensidad, esta empieza a ser comparativa con la intensidad de emisión de la transición $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Esto significa que el nivel $^2\text{H}_{11/2}$ se está poblando con mayor número de electrones que el nivel $^4\text{S}_{3/2}$, lo cual significa que está disminuyendo la transferencia multifonónica de los niveles $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$.

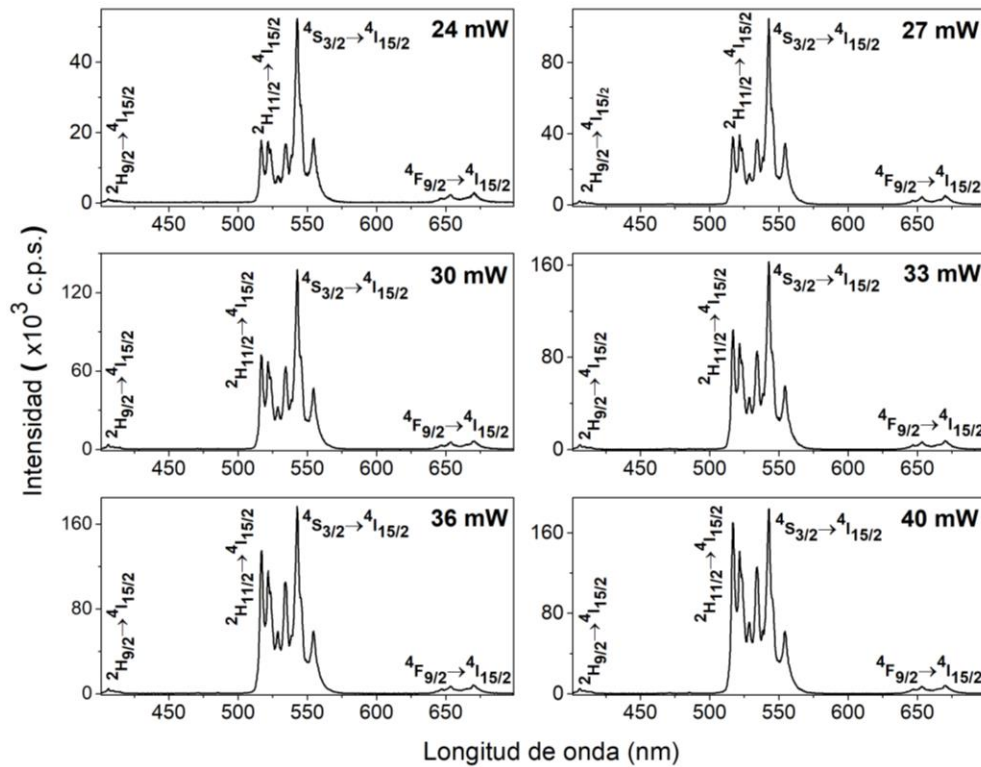


Fig. 4.27 Espectro de fotoluminiscencia de películas delgadas tratadas térmicamente de $\text{NaYF}_4:\text{Yb-Er}$ con una variación en la potencia del láser de excitación, la longitud de onda de excitación fue de $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$.

En la Fig. 4.28 se grafica el logaritmo de la relación entre I y P , donde la pendiente representa el número de fotones n . Se muestra la gráfica del logaritmo de la intensidad de emisión como

función de la potencia de excitación para las películas $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ y $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$, tomando en cuenta la emisión máxima centrada en $\lambda=406$ nm ($^2\text{H}_{9/2}$), $\lambda=542$ nm ($^4\text{S}_{3/2}$) y $\lambda=670$ nm ($^4\text{F}_{9/2}$). La figura 4.28a muestra el valor de la pendiente calculada para $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, se puede observar que el número de fotones necesarios para lograr la emisión asociada a los estados $^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ y $^4\text{F}_{9/2}$, son tres, dos y dos, respectivamente. La Fig. 4.28b muestra los resultados de los valores de las pendientes para las películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$, los valores son ligeramente diferentes de los obtenidos para el caso de películas delgadas $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$. En este caso, la población de los estados $^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ y $^4\text{F}_{9/2}$ también está dada por tres, dos y dos fotones, respectivamente. A partir de los resultados presentados, podemos afirmar que la cantidad de fotones involucrados en el proceso de FL UC es similar en los sistemas $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ y $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, lo que es de esperarse ya que el ion Er^{3+} es el responsable de la emisión de FL UC.

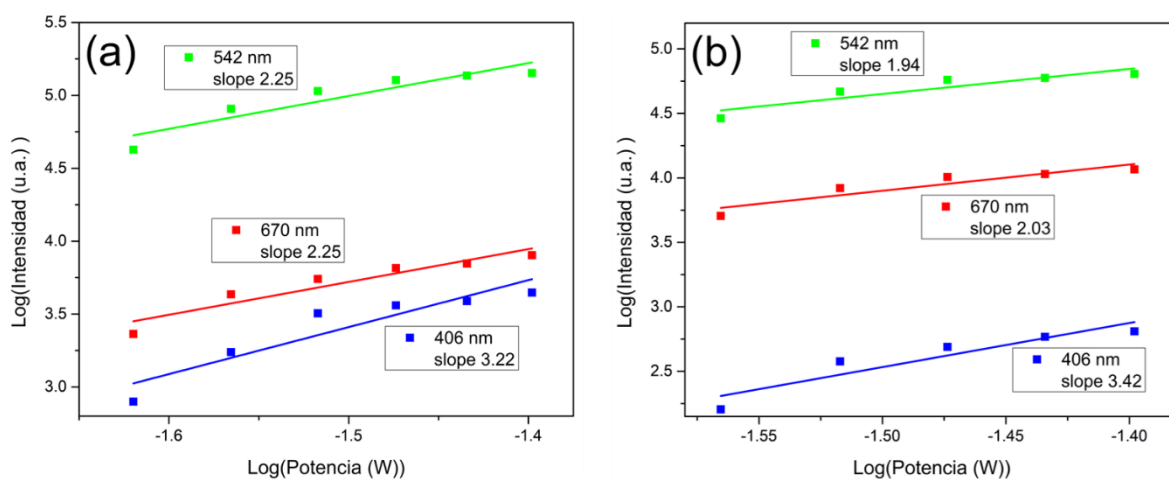


Fig. 4.28 Log (intensidad) vs Log (Potencia), para las transiciones $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ y $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, centradas en 406, 542 y 670 nm, respectivamente, correspondiente a las películas delgadas a) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ y b) $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$.

4.4.5 Caracterización Óptica (Absorbancia)

En la Fig. 4.29 se presenta el espectro de absorbancia de las películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ tratadas térmicamente, se encuentra un resultado similar que el mostrado

para las películas $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$, se observa que para longitudes de onda en la región UV el porcentaje de absorbancia se encuentra en un valor del 85 %, en la región del visible e IR se tiene un porcentaje de absorbancia del 30-40 %.

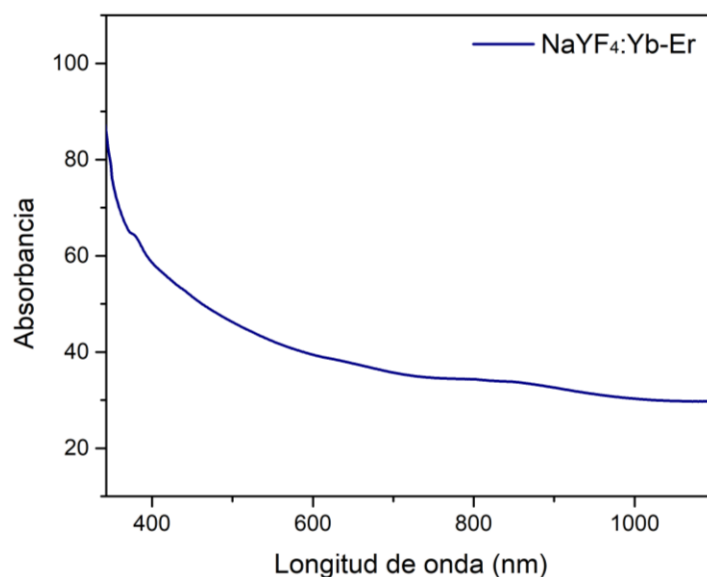


Fig. 4.29 Espectro de absorción de la película delgada de $\text{NaYF}_4:\text{Yb-Er}$ con tratamiento térmico.

4.5 Caracterización de películas delgadas de CaF_2

4.5.1 Caracterización morfológica por SEM

La morfología de las películas delgadas de CaF_2 se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), se utilizaron tres ampliaciones distintas, 100x, 2,000x y 10,000x y un voltaje de aceleración de 5 keV. En la Fig. 4.30a se muestran la micrografía con una ampliación de 100x, donde se puede ver un panorama general del depósito de la película, en general el depósito es uniforme y compacto a lo largo y ancho de la superficie del sustrato. En las Figs. 4.30b y 4.30c se observan micrografías con una ampliación de 2000x y 10000x, en la micrografía de mayor ampliación se puede observar que la superficie de película está conformada por pequeñas partículas que forman aglomerados sobre la

superficie, como se ha mencionado anteriormente este tipo de crecimiento se debe al tipo de sustrato utilizado, al mecanismo de reacción y a la técnica de síntesis empleada. Desafortunadamente debido a la acumulación de carga en el material no fue posible tener una imagen clara de la superficie con una mayor amplificación, sin poder así determinar un tamaño de las partículas que conforman a la película.

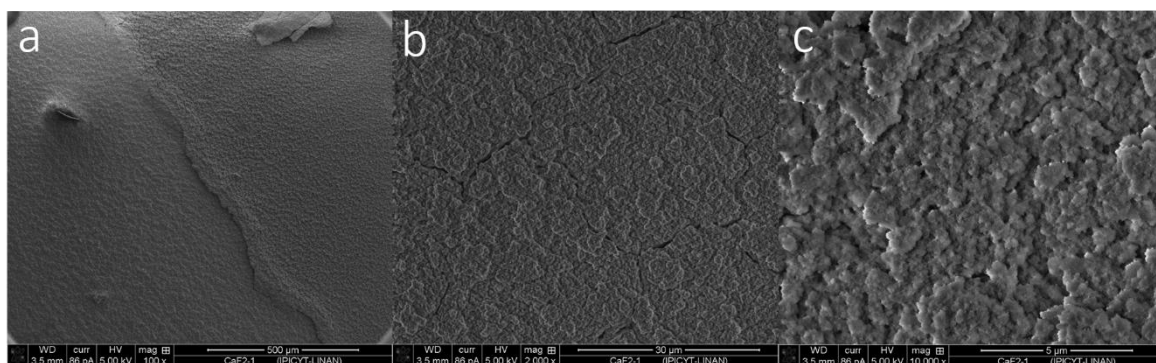


Fig. 4.30 Micrografías de película delgada de CaF_2 depositada sobre un sustrato de vidrio/ITO con diferentes amplificaciones a) 100x b) 2000x c) 10000x.

4.5.2 Caracterización de composición química por EDS

Se estudió la composición química de las películas delgadas de CaF_2 , utilizando la técnica de espectroscopia de energía dispersada por rayos X (EDS), se utilizó un voltaje de 5 keV para realizar los estudios. En la Fig. 4.31 se muestra el espectro EDS de las películas delgadas de CaF_2 ahí se observa la señal k asociada al calcio (Ca) y flúor (F). El porcentaje atómico es 34.62 % y 65.38 % para el calcio y flúor, respectivamente, dando así una razón Ca/F de ~ 0.52 , lo que significa que la concentración de flúor está ligeramente abajo de lo esperado, sin embargo se puede considerar que se encuentran en buena proporción de acuerdo a la fórmula química CaF_2 , (1:2) para Ca y F, respectivamente.

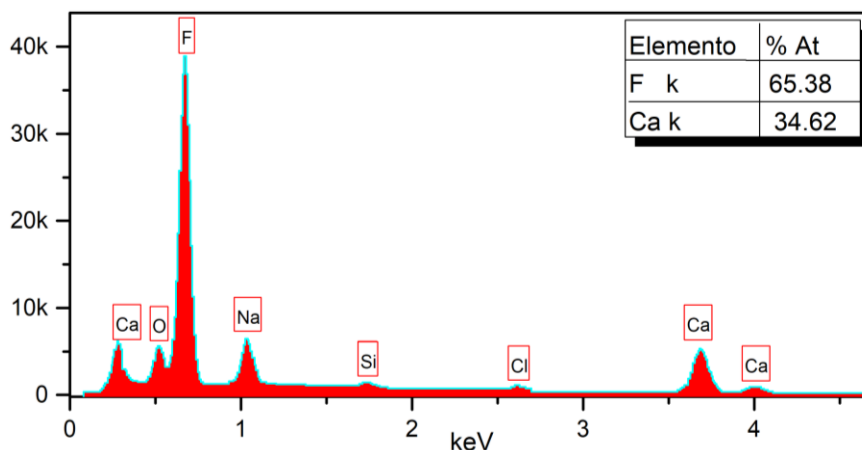


Fig. 4.31 Espectro de EDS mostrando la composición química de la película delgada de CaF_2 .

4.5.3 Caracterización estructural por DRX

Se analizaron las películas delgadas por la técnica de difracción de rayos X (DRX) para identificar la estructura cristalina y las fases presentes en el depósito de las películas delgadas de CaF_2 . En la Fig. 4.32 se muestran los patrones de DRX de las películas delgadas de CaF_2 sin tratamiento térmico, los patrones muestran tres picos de difracción asociados a la fase cúbica del CaF_2 reportada en la ficha PDF 04-0864. Los picos de difracción están relacionados con los planos cristalográficos (111), (220) y (311) de la fase cúbica del CaF_2 , las intensidades de los picos son bajas y su FWHM es ligeramente ancho, lo cual indica una baja cristalinidad de material depositado, es importante resaltar que el patrón de DRX no presenta fases adicionales. El pico de difracción con mayor intensidad es el correspondiente al plano (111) relacionado a una distancia interplanar de $3.15 \text{ \AA}$. Además de los resultados de DRX se calculó el valor del parámetro de red, resultando $a = 5.4607 \text{ \AA}$, siendo un valor muy cercano al reportado en la ficha PDF de un valor de $a = 5.4630 \text{ \AA}$. A partir de la ecuación de Scherrer (Ec. 3.13) se calculó el tamaño de grano, obteniendo un valor de 12 nm .

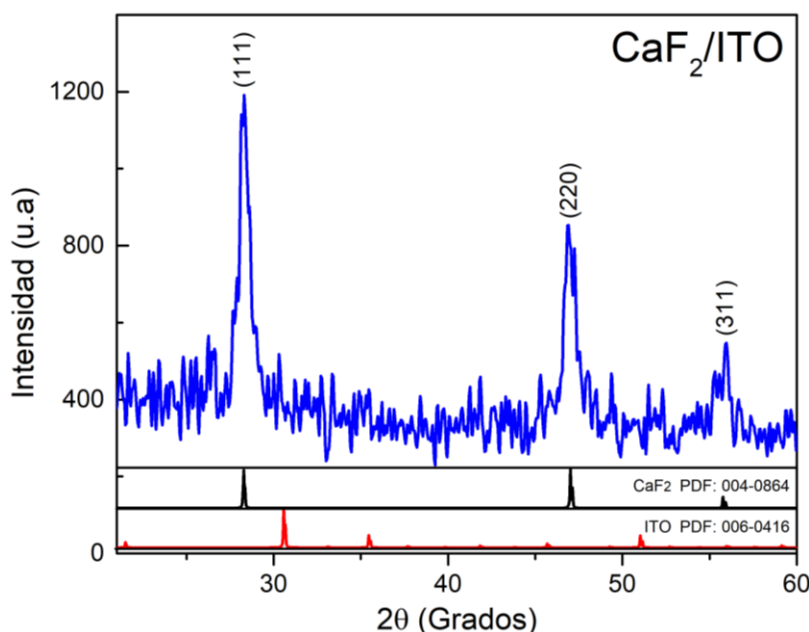


Fig. 4.32 Patrón de difracción de rayos X de la película delgada de CaF_2 depositada sobre un sustrato de vidrio/ITO.

4.6 Caracterización de películas delgadas de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$

4.6.1 Caracterización morfológica por SEM

Se analizó la morfología de las películas delgadas de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM), las micrografías se obtuvieron considerando tres ampliaciones; 4,000x, 8,000x y 10,000x y un voltaje de aceleración de 25 keV. En la Fig. 4.33 se muestran las micrografías de las películas delgadas de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ depositadas sobre un sustrato de vidrio/ITO, en la ampliación más baja que se muestra en la Fig. 4.33a se observa que el depósito de la película se encuentra sobre toda la superficie del sustrato de vidrio/ITO, se aprecia una pequeña fisura en la superficie, la cual puede asociarse a que en ese espacio no hay recubrimiento de ITO y por ende no habrá depósito de la película de CaF_2 , sin embargo, en general el depósito es uniforme y compacto en el resto del sustrato. En la Fig. 4.33b se muestra la micrografía con una ampliación de 8,000x, en la cual se observa que el material depositado forma aglomerados sobre la superficie de la película, finalmente en la Fig. 4.33c se muestra la micrografía con una ampliación de 10,000x, donde se puede

ver que los aglomerados están conformados por pequeñas partículas tipo esfera. Sin embargo, debido la acumulación de carga no fue posible obtener una imagen con mayor amplificación y así determinar con exactitud el tamaño de las partículas del CaF_2 , el cual por su naturaleza posee propiedades dieléctricas.

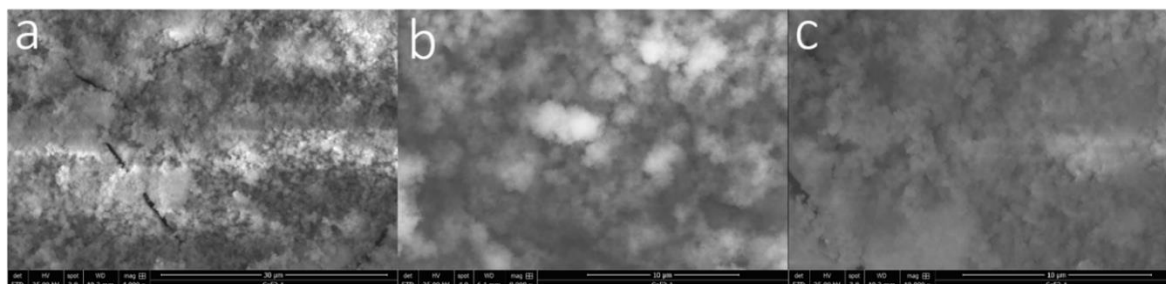


Fig. 4.33 Micrografías de película delgada de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ depositada sobre un sustrato de vidrio/ITO con diferentes amplificaciones a) 4,000x b) 8,000x c) 10,000x.

4.6.2 Caracterización de composición química por EDS

La composición química de las películas delgadas de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ se determinó utilizando la técnica de espectroscopia de energía dispersada por rayos X (EDS), el voltaje utilizado fue de 5 keV. En la Fig. 4.34 se muestra el espectro EDS de las películas delgadas de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$, está presente la señal k que corresponde al calcio (Ca) y flúor (F). Se encontró que la composición química de la película corresponde al 31.02 % y 68.98 % para el calcio y flúor, respectivamente, resultando una razón de Ca/F de ~ 0.45 , es decir, la concentración de flúor se encuentra ligeramente por arriba del valor esperado. El exceso de flúor puede explicarse al recordar el mecanismo de impureza sustitucional, es decir cuando se realiza el dopado de CaF_2 con Eu^{3+} , el mecanismo sustitucional es $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+} + \text{F}^-$, es decir por cada ion de Eu^{3+} que entra en la red del cristal se genera un defecto intersticial de F^- . A pesar de presentarse dicho exceso de flúor, en general se puede considerar que existe una buena proporción en los elementos presentes en la película depositada de acuerdo a la fórmula química CaF_2 , (1:2) para Ca y F, respectivamente. Además, en el espectro de EDS pueden observarse trazas de impurezas como Si, O, Na, Au y Cl, la mayoría de éstas pueden asociarse directamente al sustrato de vidrio de soda-lima, aunque es importante señalar que no se detecta la emisión del Eu^{3+} .

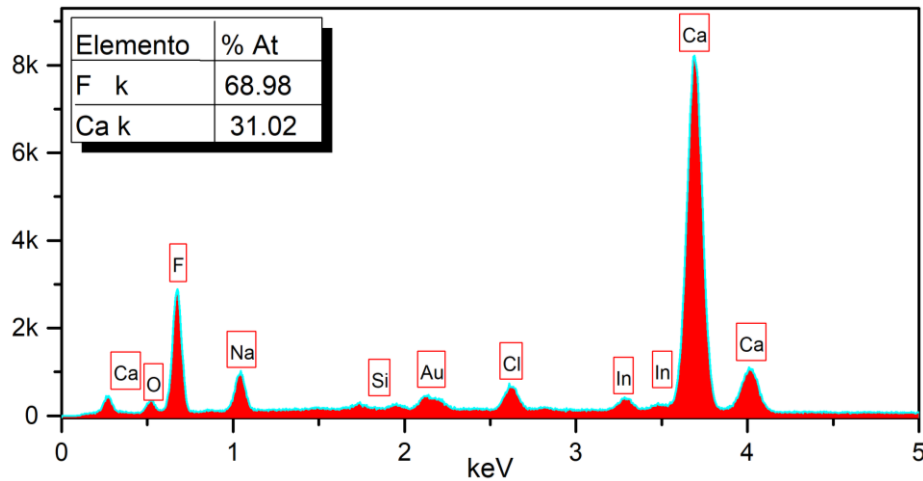


Fig. 4.34 Espectro de EDS mostrando la composición química de la película delgada de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$.

4.6.3 Caracterización de propiedades ópticas –Fotoluminiscencia

En la Fig. 4.35 se muestran los espectros de FL de las películas delgadas de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ con una concentración molar de Eu^{3+} de 16.7 %, las películas analizadas no fueron sometidas a un tratamiento térmico, la longitud de onda de excitación utilizada fue 394 nm. En los espectros de FL se observan tres bandas de emisión características del Eu^{3+} que están asociadas a transiciones $4f-4f$. En esta figura, se observa una banda con alta intensidad de emisión de FL centrada en $\lambda = 615$ nm, que corresponde a la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, relacionada a la transición dipolar eléctrica (DE), la segunda y tercer banda están asociadas a las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (DM) y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (DE) que están centradas en $\lambda = 590$ nm y $\lambda = 650$ nm, respectivamente. La ausencia de la transición óptica $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (DE), implica que la simetría local del ion Eu^{3+} dentro de la red anfitriona mantiene un sitio de alta simetría.

En este caso a diferencia de la incorporación de los iones Ln^{3+} en la matriz NaYF_4 , que se dan mediante la sustitución directa de los iones Ln^{3+} por iones de Y^{3+} , se ha reportado que la incorporación de los iones Ln^{3+} en la matriz CaF_2 se da de igual manera mediante la sustitución de iones de Ca^{2+} por iones de Ln^{3+} , sin embargo, la descompensación de carga genera defectos intersticiales por la incorporación adicional del ion de flúor: $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+} +$

F⁻. Así que la posición cristalográfica de los iones Eu³⁺ dentro de la red se ve afectada, impactando en las propiedades FL de las películas delgadas de CaF₂:Eu³⁺. La formación de defectos intersticiales de F⁻ es consistente con el aumento en la concentración del %at de flúor en estudios de EDS de la película de CaF₂:Eu³⁺, ya que por cada ion de Eu³⁺ incorporado a la red, también se incorpora un ion de flúor a la matriz, como se mencionó anteriormente.

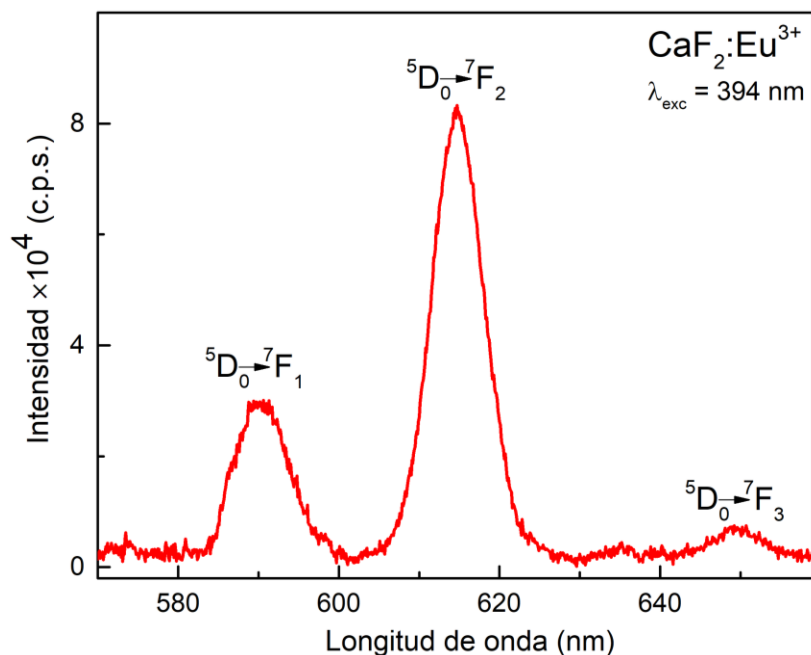


Fig. 4.35 Espectro de fotoluminiscencia de película delgada de CaF₂:Eu³⁺ sin tratamiento térmico, concentración molar de 16.7 % del Eu³⁺, con una longitud de onda de excitación de $\lambda=394$ nm.

4.7 Caracterización de películas delgadas de CaF₂: Yb-Er

4.7.1 Caracterización morfológica por SEM

La morfología de las películas delgadas de CaF₂:Yb-Er se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), las micrografías se adquirieron con dos ampliaciones de

1,000x y 5,000x y con un voltaje de aceleración de 5 keV. En la Figs. 4.36a y 4.36b se muestran las micrografías de las películas delgadas de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ depositadas sobre un sustrato de vidrio/ITO, sin tratamiento térmico, en éstas se observa que el depósito es homogéneo y compacto en toda la superficie del sustrato, el material está conformado por partículas tipo esfera, con un tamaño promedio de 250 nm de diámetro. Posteriormente, las películas delgadas de $\text{CaF}_2:\text{Yb-Er}$ fueron sometidas a un tratamiento térmico descrito antes. En la Figs. 4.36c y 4.36d se muestran las micrografías de las películas delgadas tratadas térmicamente, se aprecia una morfología ligeramente diferente a la película electrodepositada, se observa un efecto de sinterizado y compactación del material, se observa también que las partículas tipo esfera se compactaron después de recibir el tratamiento térmico.

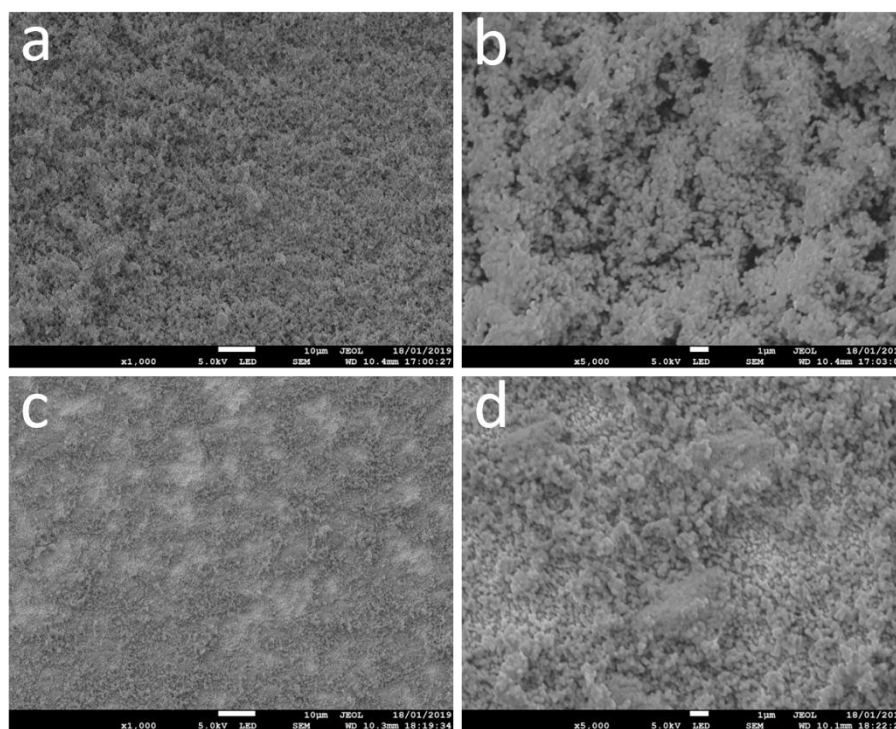


Fig. 4.36. Micrografías de la película delgada de $\text{CaF}_2:\text{Yb-Er}$, solo electrodepositada y a una amplificación de a) 1000x, y b) 5,000x. Película delgada electrodepositada y tratada térmicamente a una amplificación de: c) 1000x y d) 5000x.

4.7.2 Caracterización de composición química por EDS

En la Fig. 4.37 se muestra el espectro EDS de las películas delgadas de $\text{CaF}_2\text{:Yb-Er}$, de acuerdo a los resultados de la Figura, se observa la señal k asociada al calcio (Ca) y flúor (F). La composición química es de 25.24 % at y 72.62 % at de calcio y flúor, respectivamente, con una razón Ca/F de ~ 0.35 , el valor de la concentración de flúor se encuentra por arriba lo esperado, sin embargo ese exceso de F puede asociarse a la concentración de F acumulada en sitios intersticiales, debido al proceso de sustitución de iones de Ca^{2+} por Ln^{3+} y por ende al proceso de compensación de carga por la diferencia en valencia de estos iones. Además se cuantifica un porcentaje atómico del ion Yb^{3+} con un valor de 2.14 %, sin embargo, no se cuantifico valor alguno del porcentaje atómico de Er^{3+} , responsable de la emisión en el proceso FL por UC. En la Fig. 4.38 se presenta un mapeo elemental de las películas delgadas de $\text{CaF}_2\text{:Yb-Er}$, donde se observa una distribución homogénea de los elementos presentes en el material.

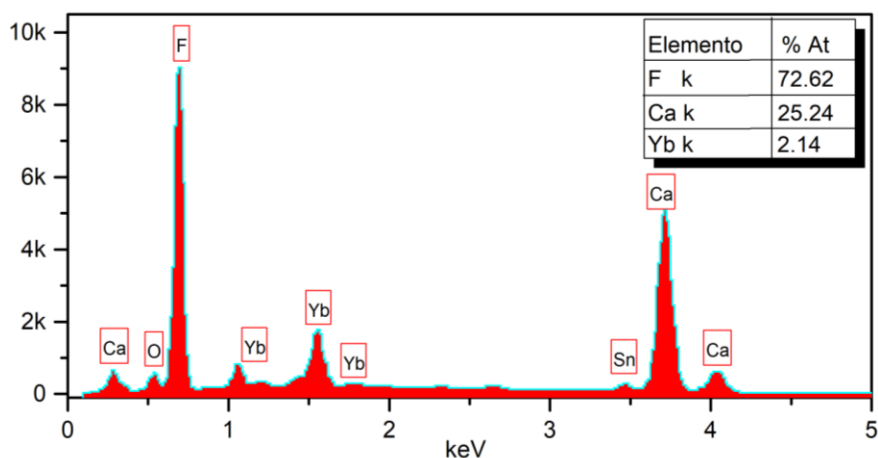


Fig. 4.37. Composición química de películas delgadas de $\text{CaF}_2\text{:Yb-Er}$ tratadas térmicamente.

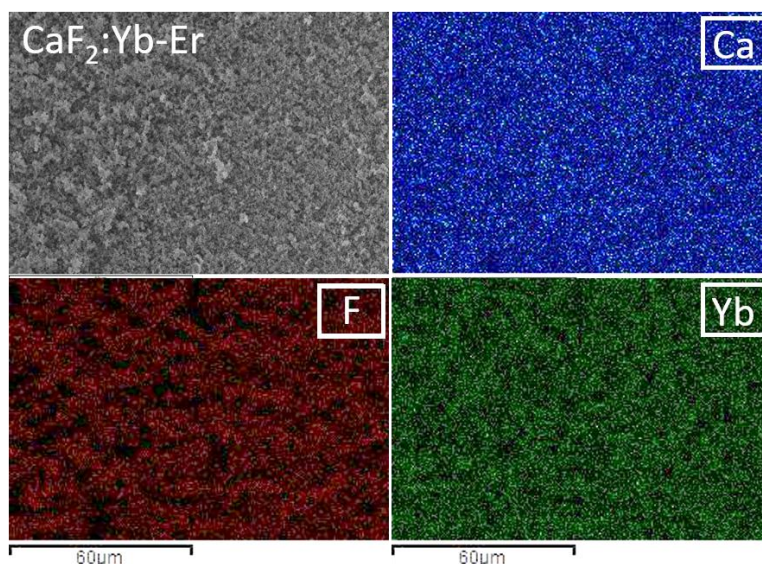


Fig. 4.38. Mapeo elemental de la película delgada de $\text{CaF}_2\text{:Yb-Er}$, tratada térmicamente.

4.7.3 Caracterización de propiedades ópticas –Fotoluminiscencia

En la Fig. 4.39 se muestra el espectro de FL por UC de películas delgadas $\text{CaF}_2\text{:Yb-Er}$, las películas analizadas no fueron tratadas térmicamente, las condiciones aplicadas fueron las mismas que las explicadas en la sección 4.4.4, las mediciones se hicieron inicialmente con 40 mW de potencia del láser, a temperatura ambiente, con un tamaño de paso de 0.2 nm, tiempo de integración de 0.1 s y un tamaño de slit de 3 nm. En el espectro presentado en la Fig. 4.39 se observan tres transiciones ópticas asociadas a los iones de Er^{3+} , desde $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ y $^4\text{F}_{9/2}$ hacia $^4\text{I}_{15/2}$ centradas en $\lambda_{\text{em}} = 521 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$ y $\lambda_{\text{em}} = 663 \text{ nm}$, respectivamente, en la transición óptica $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ se pueden distinguir al menos cinco transiciones inter-Stark, y como se discutió en la sección 4.3.4 indica que los iones de Er^{3+} ocupan un sitio con simetría cúbica dentro de la matriz.

Los procesos de transferencia de energía entre los iones Ln^{3+} en la dinámica del proceso de FL UC en este sistema, es similar a lo discutido en la sección 4.4.4 para la matriz co-dopada $\text{NaYF}_4\text{:Yb-Er}$. Se realizó un estudio haciendo distintas mediciones experimentales a temperatura ambiente donde la potencia del láser de excitación se varió en pequeños incrementos en un rango de 24 mW a 40 mW, se observó que para una potencia de excitación

de 24 mW las intensidades asociadas a las transiciones $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ y $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ son comparativas y a medida que la potencia de excitación se incrementa hasta 40 mW la intensidad correspondiente a la transición $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ es 2.5 mayor que la intensidad de la transición y $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Esto se debe a que para potencias bajas los niveles $^4S_{3/2}$ y $^4F_{9/2}$ estén poblados por el mismo número de electrones, una manera de alcanzarlo es que exista una relajación multifonónica importante entre los niveles $^4F_{7/2} \rightarrow ^2F_{9/2}$, a medida que aumenta la potencia de excitación y por tanto un número mayor de electrones alcanzan el nivel $^4F_{7/2}$ la relajación multifonónica entre los niveles $^4F_{7/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ aumenta considerablemente frente a la relajación multifonónica entre los niveles $^4F_{7/2} \rightarrow ^2F_{9/2}$.

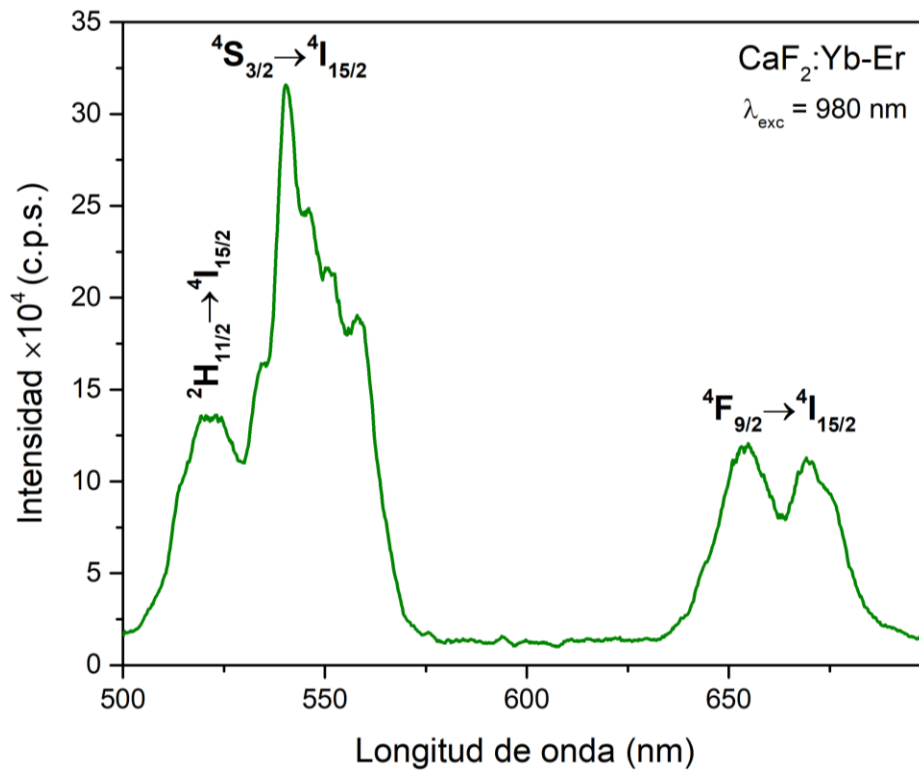


Fig. 4.39 Espectro de fotoluminiscencia UC de película delgada sin tratamiento térmico de $\text{CaF}_2:\text{Yb-Er}$. Longitud de onda de excitación $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$ con una potencia de 40 mW.

4.8 Caracterización de estructuras de silicio poroso

4.8.1 Monocapas

Las monocapas de silicio poroso (SiP) obtenidas mediante el proceso de anodización electroquímica fueron analizadas para determinar sus propiedades ópticas y morfológicas, las monocapas se sintetizaron utilizando una solución electrolítica de HF: Etanol con una relación de volumen [3:7], como se explicó en la sección 3.4. De los experimentos que se realizaron para determinar el rango de corrientes adecuadas para la fabricación de SiP se obtuvo un rango de 5 mA a 50 mA, fabricando un total de 5 muestras dentro de este rango de corriente. Utilizando el método gravimétrico se determinó la porosidad P y el espesor d para cada monocapa de SiP a partir de las Ec. 3.8 y Ec. 3.9, los resultados se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Caracterización por gravimetría de monocapas de SiP.

Muestra	m_1 (g)	m_2 (g)	m_3 (g)	I (mA)	d (μm)	P (%)
1	0.4719	0.4718	0.4716	5	0.67	33.3
2	0.5234	0.5229	0.5226	10	1.52	62.5
3	0.5112	0.5103	0.5100	20	3.12	75.0
4	0.4743	0.4732	0.4729	40	4.57	78.5
5	0.4726	0.4711	0.4708	50	5.57	83.3

Con los valores obtenidos de P y d se determinaron las relaciones de porosidad y velocidad de ataque v en función de la densidad de corriente J , esto permite el diseño de estructuras complejas de SiP a partir de este tipo de silicio cristalino (tipo-p (100), $\rho < 5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$) y

las condiciones de síntesis mencionadas. En la Fig. 4.40 se muestran las gráficas P vs J y v vs J , en ambos casos se realizó una interpolación de los datos experimentales obtenidos para la porosidad y velocidad de ataque de las monocapas de SiP, se construyeron funciones de tipo exponencial que ajustan a dichos valores, las expresiones de las funciones de ajuste son las siguientes:

$$P = P_0 + A_1 e^{B_1 x}, \quad (4.1)$$

y

$$V = V_0 + A_2 e^{B_2 x}, \quad (4.2)$$

con $P_0 = 0.83 \pm 0.02$, $A_1 = -0.84 \pm 0.04$, $B_1 = -0.14 \pm 0.01$, $V_0 = 27.14 \pm 3.28$, $A_2 = -27.47 \pm 3.08$ y $B_2 = -0.027 \pm 0.005$.

El porcentaje mínimo de porosidad obtenido fue de 33.3 % al aplicarse una corriente de 5 mA, este valor de corriente se establece como el límite inferior para la fabricación de SiP. El porcentaje máximo de porosidad alcanzado fue de 83.3 % al ser aplicada una corriente 50 mA, por arriba de este valor de corriente se llega a la región de transición con el electropulido en la oblea de silicio, provocando que la estructura formada de SiP se deteriore afectando los filamentos de silicio, causando incluso que la estructura de SiP sea desprendida del sustrato de silicio cristalino.

La interpolación de los datos experimentales de porosidad y velocidad de ataque, permite deducir la corriente necesaria para casi cualquier porosidad, esto en ocasiones es recomendable o bien necesario en función de los requerimientos de diseño para las estructuras de SiP. En el caso de la velocidad de ataque que también puede ser interpretada como la velocidad de formación de la monocapa de SiP, se obtuvo un valor de velocidad mínima y máxima de 2.2 y 18.6 nm/s asociadas a las corrientes de 5 y 50 mA, respectivamente.

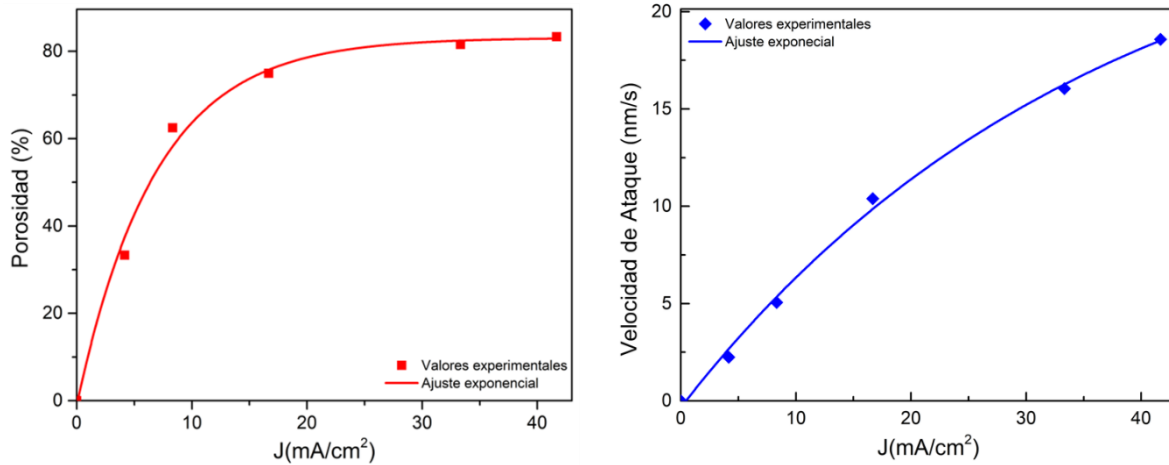


Fig. 4.40 Porosidad vs Densidad de corriente (izquierda), Velocidad de ataque vs Densidad de corriente (derecha).

Aplicando el modelo de Bruggeman se determinó el índice de refracción de las estructuras de SiP ($n_{\text{SiP}}(\lambda)$) sintetizadas, este modelo permite expresar al índice de refracción del SiP en función del índice de refracción del silicio cristalino ($n_{\text{Si}}(\lambda)$), índice de refracción de los poros (aire) y de la porosidad. Todas las variables involucradas en el modelo son conocidas, los valores de las porosidades fueron determinadas a partir del método gravimétrico, el valor del índice de refracción del aire es considerado como la unidad, y finalmente el índice de refracción del silicio cristalino es reportado en la literatura, de esta manera es posible determinar el índice de refracción del SiP.

En la Fig. 4.41 se presenta el comportamiento de $n_{\text{SiP}}(\lambda)$ asociado a cada valor de porosidad obtenida en función de la longitud de onda (λ), se observa que el rango de índice de refracción accesible es 1.26 - 4.0 dentro de un intervalo de longitud de onda de 400-1450 nm. Sin embargo, se debe considerar que existe un efecto de absorción del silicio para longitudes de onda cercanas al rango ultravioleta e incluso en la región visible, así que esto reduce el rango accesible para trabajar con estructuras fotónicas diseñadas para una λ_0 específica tomando entonces siempre $\lambda_0 > 500$ nm, en particular se pueden diseñar espejos de Bragg y filtros Rugate, estructuras propuestas en este trabajo.

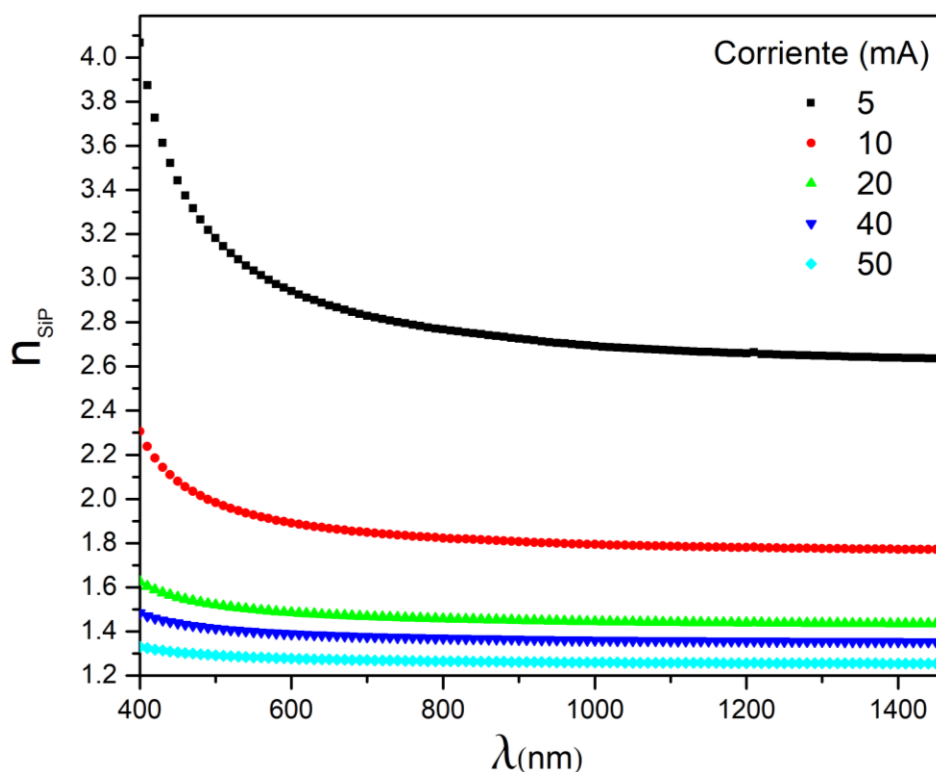


Fig. 4.41 Índice de refracción de SiP en función de la longitud de onda para cinco corrientes aplicadas.

La monocapa de SiP crecida con la intensidad de corriente de 50 mA se caracterizó por microscopía electrónica de barrido (SEM), con el objetivo de conocer el máximo espesor y diámetro de poro que se tiene en todo el conjunto de las muestras fabricadas. En la Fig. 4.42a se muestra la micrografía de sección transversal de la monocapa, se observa que tiene un espesor de $5.79 \mu\text{m}$, siendo un valor cercano al obtenido por gravimetría que dió un resultado de $5.57 \mu\text{m}$ mostrado en la tabla 1. En la Fig. 4.42b se muestra la micrografía de la superficie de la monocapa, donde el diámetro promedio de los poros es de 50 nm, que corresponde un material mesoporoso. Es evidente que este es el tamaño máximo de diámetro debido a que se esta en el límite superior de corriente.

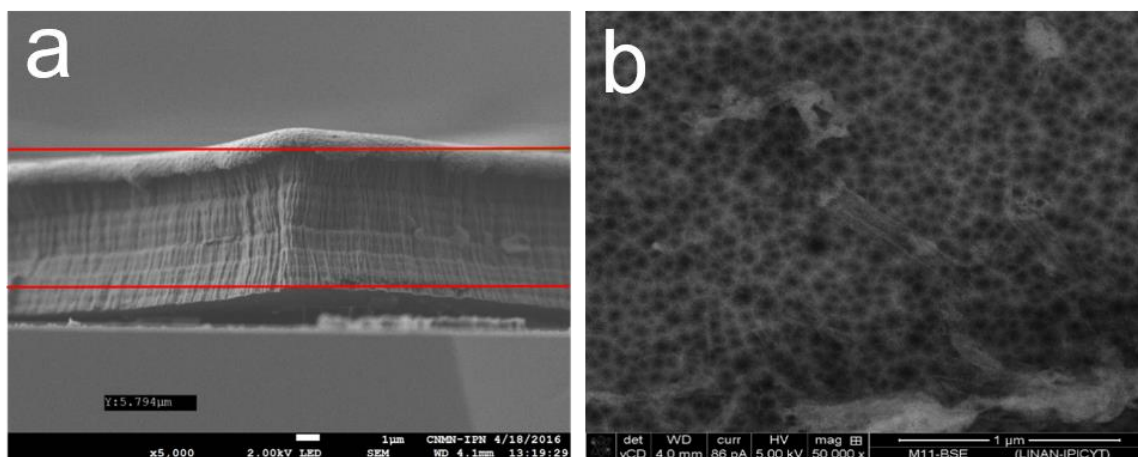


Fig. 4.42 Micrografías de una monocapa de SiP sintetizada con una corriente de 50 mA a) sección trasversal, b) vista superficial.

4.8.2 Espejos de Bragg

El objetivo central de los espejos de Bragg (EB) que se proponen en este trabajo es que formen parte en la construcción de la microcavidad óptica como espejos, con la propiedad de reflejar la radiación emitida por los iones lantánidos que se encuentran como parte del material ópticamente activo en el dispositivo. El diseño de los espejos de Bragg se hizo de manera particular de acuerdo a las emisiones fotoluminiscentes de tres iones lantánidos: Er^{3+} , Eu^{3+} y Nd^{3+} , las emisiones de mayor intensidad de estos iones están centradas en 545 nm, 608 nm y 1061 nm, respectivamente, por lo tanto, los espejos de Bragg se diseñaron para que tengan su reflectancia máxima centrada en estos valores. La elección de estos iones fue con el objetivo de cubrir la emisión fotoluminiscente en el rango visible e infrarrojo, por una parte los iones de Er^{3+} y Eu^{3+} con emisiones en 550 (verde) y 608 nm (rojo) respectivamente; por otra parte el ion de Nd^{3+} con emisión en el 1061 nm.

Para el diseño de los espejos de Bragg se utiliza el resultado mostrado en la Fig. 4.41, se elige una longitud de onda específica de diseño, para la cual se tiene un amplio rango de índices de refracción, es recomendable utilizar dos índices de refracción (n_1 y n_2) de tal manera que la diferencia entre sus valores sea la mayor posible pues se ha reportado que esto da lugar a espectros de reflectancia mejor definidos. Una vez que se eligen los índices de refracción también se eligen de manera implícita los valores de corriente para ser aplicada en la síntesis

de los espejos de Bragg, esto debido a la relación que guarda la corriente y porosidad. En la síntesis de estas estructuras de SiP se utilizó una solución electrolítica de HF:Etanol con una razón de volumen de [3:7], cada capa que conforma al espejo de Bragg debe cumplir la condición de $nd = \lambda/4$. Se diseñaron y fabricaron algunos espejos de Bragg, enseguida fueron caracterizados para determinar sus espectros de reflectancia, se observó que en todos los casos los máximos de reflectancia se encontraban centrados en los valores donde habían sido diseñados, sin embargo, como se ha mencionado con anterioridad, el siguiente paso una vez obtenido el espejo de Bragg es electrodepositar sobre éste una película delgada de $\text{CaF}_2:\text{Ln}^{3+}$ o bien $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$.

Como se mencionó en la sección 4.1.1 las películas después de ser depositadas se someten a un tratamiento a una temperatura de 550 °C en una atmosfera de Nitrógeno durante 2.5 horas con la finalidad de mejorar la cristalinidad de las películas, por esta razón los espejos de Bragg fabricados se sometieron a un tratamiento térmico bajo las mismas condiciones, enseguida se caracterizaron para obtener su espectro de reflectancia y se observó que el máximo en reflectancia sufre un corrimiento hacia longitudes de onda menores en un valor aproximado de 50 nm, por esta razón se decidió considerar este corrimiento en el diseño. Los espejos de Bragg se diseñaron para estar centrados en 600 nm, 700 nm y 1210 nm, se fabricaron utilizando valores de corriente eléctrica de 5 y 50 mA asociados a porosidades de 33.3 y 83.3 %, respectivamente. El espesor de cada EB fue conformado por 20 periodos de las capas asociadas a n_1 y n_2 , las características de cada EB se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Propiedades de los espejos de Bragg centrados en 600 nm, 700 nm y 1210 nm.

Espejos de Bragg	n_1	n_2	Espesor 1 (nm)	Espesor 2 (nm)
EB 600 nm	2.94	1.28	50	117
EB 700 nm	2.83	1.27	62	138
EB 1210 nm	2.7	1.26	114	241

En la Fig. 4.43 se muestra el espectro de reflectancia para el espejo de Bragg centrado en 700 nm, se muestra la comparación del espectro de reflectancia del espejo de Bragg sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico, en ambos casos se observan espectros bien definidos, confirmando que la amplia diferencia de valores de índice de refracción mejora dicha propiedad. Se observa que el máximo de reflectancia para el caso del espejo de Bragg sin tratamiento se encuentra centrado en un valor de 700 nm, sin embargo en el espectro de reflectancia del espejo de Bragg sometido a tratamiento térmico se observa un corrimiento hacia longitudes de onda menores centrándose en 648 nm, pero al tener un ancho medio de ~ 100 nm cumple la función de reflejar la emisión fotoluminiscente característica del ion de Eu^{3+} que se encuentra en 608 nm para el caso de las muestras sintetizadas en el laboratorio.

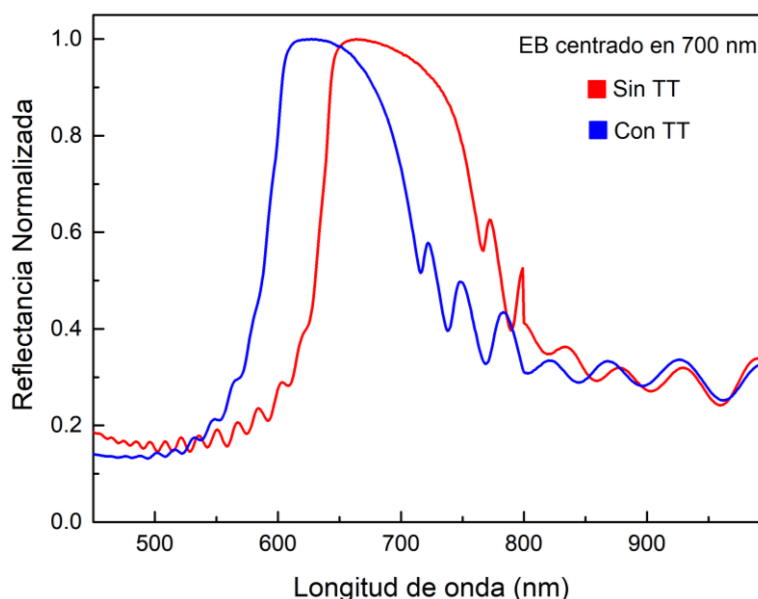


Fig. 4.43 Espectro de reflectancia de un Espejo de Bragg diseñado en 700 nm, sin tratamiento térmico (rojo) y con tratamiento térmico (azul).

En la Fig. 4.44 se muestran los espectros de reflectancia de los espejos diseñados en 600 nm y 1220 nm, ambos espejos fueron tratados térmicamente, se encuentran centrados en 564 nm y 1070 nm respectivamente, el ancho medio de cada uno es de 90 nm y 253 nm, por lo tanto, tienen la propiedad de reflejar la emisión principal de los iones de Er^{3+} y Nd^{3+} que se encuentra en 550 nm y 1061 nm, respectivamente.

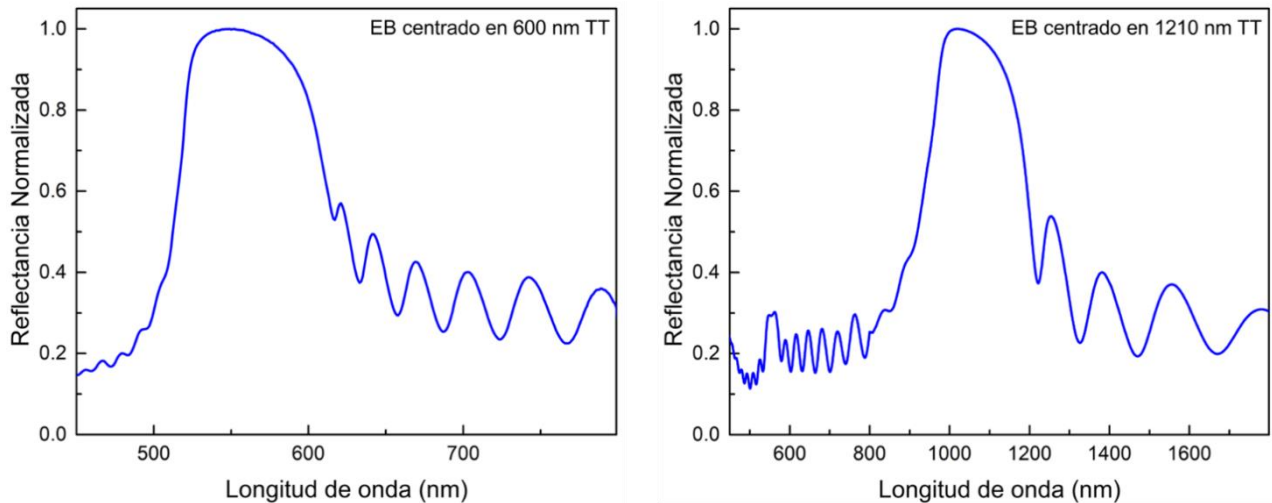


Fig. 4.44 Espectro de reflectancia de un Espejo de Bragg diseñado en 600 nm (izquierda) y 1210 nm (derecha).

En el proceso de diseño y fabricación de las estructuras de SiP se diseñaron espejos de Bragg con el objetivo de ser desprendidos del sustrato de silicio, esto con el propósito de tener una opción más para la construcción de la microcavidad óptica, es decir, depositar la capa ópticamente activa sobre los filtros rugate (que se abordarán en la siguiente sección) y que los espejos de Bragg desprendidos del sustrato de Si-c jugarán el papel del espejo superior del dispositivo. Para que ocurra el desprendimiento se aplican corrientes altas, en este caso se aplicó una corriente eléctrica de 600 mA durante 1 segundo, en el proceso es probable que se dañen algunas capas (periodos) de la parte final cercana al sustrato de Si-c. Por ello se hicieron tres pruebas distintas en el proceso del desprendimiento de los espejos, en la primera prueba se consideraron 5 periodos de sacrificio al final de la estructura, en la segunda prueba se consideraron 3 periodos de sacrificio, finalmente en la última prueba no se consideró capa de sacrificio, es decir se desprendió el espejo tal y como fue diseñado. El espesor del espejo que se diseñó consta de 20 periodos (capas alternadas con n_1 y n_2) y centrado en 750 nm, Los resultados mostrados en la Fig. 4.45 muestran que en todos los casos los espectros de reflectancia son similares, por lo que se deduce que las capas en la estructura no se afectan de manera significativa.

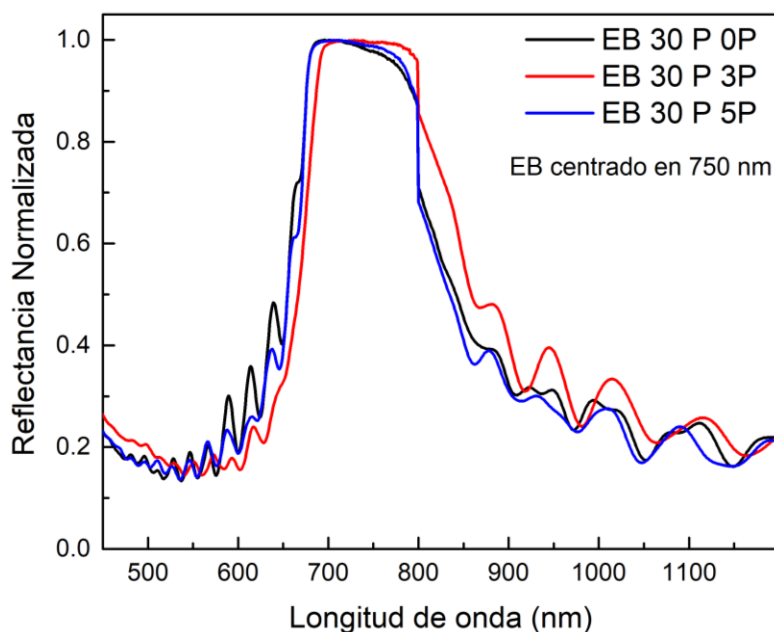


Fig. 4.45 Espectro de reflectancia de un espejo de Bragg diseñado en 750 nm, desprendido del sustrato de silicio aplicando una corriente de 600 mA.

4.8.3 Filtros Rugate

Los Filtros Rugate (FR) fabricados en este trabajo están basados en silicio poroso (SiP) y se utilizaron los mismos materiales y métodos de la sección anterior. La función principal de los FR en la microcavidad óptica es que se usen como el espejo selectivo de resonancia en la cavidad, es decir, aprovechar su banda estrecha de reflexión. En este sentido los FR se diseñaron con el objetivo de reflejar la emisión de FL de los iones Er^{3+} , Eu^{3+} y Nd^{3+} , las emisiones con mayor intensidad de estos iones se encuentran centradas en 550, 608 y 1061 nm, respectivamente.

Se fabricaron tres distintos FR, cada uno se diseñó para que la reflectancia máxima se encuentre centrada en el valor de emisión de FL de cada ion Ln^{3+} . El índice de refracción de los FR está descrito por la Ec. 3.10, que corresponde a una función senoidal con reducción gradual de la amplitud (RGA por sus siglas en inglés), esta expresión se encuentra en función del espesor de la muestra, longitud de onda de diseño e índices de refracción mínimo ($n_{\min}$) y máximo ($n_{\max}$). Para reducir los lóbulos laterales en los espectros de reflectancia de los FR,

se agregaron dos secciones laterales a la estructura de los FR, una primera sección que une la frontera de aire con la estructura FR y una segunda sección que une a la estructura FR con el Si-c de la oblea (el cual en este punto ya se considera el sustrato), esto hace un cambio gradual del índice de refracción entre las fronteras y la estructura del FR. Las secciones laterales están descritas por la Ec. 3.11, que corresponde a un polinomio de quinto grado, esta expresión se encuentran en función del índice de refracción mínimo de la parte central y el índice de refracción de las fronteras, es decir, el índice de refracción más bajo obtenido para SiP y el índice de refracción más alto que corresponde al del Si-c.

El diseño y fabricación de los FR parte de elegir los índices de refracción $n_{\min}$ y $n_{\max}$ correspondientes a la región central de la estructura del FR, estos se eligen dentro del rango accesible mostrado en los resultados en la Fig. 4.41, utilizando la Ec. 3.10 se construye un conjunto de datos de índices de refracción y utilizando el modelo de Bruggeman se obtienen datos de porosidad, con ello se calculan los valores de corriente y tiempo para la fabricación experimental de las estructuras FR. En el diseño del FR centrado en 550 nm se consideró un rango de índices de refracción para la parte central de 1.641 a 2.641, que están asociadas a una corriente de 17.69 y 10.57 mA, respectivamente, con un espesor de 3700 nm. Para la primera sección lateral se consideró un rango de índices de refracción de 1.471 a 1.641 asociados a corriente de 23.03 y 17.69 mA, respectivamente. Para la segunda sección lateral el rango de índices de refracción fue de 1.641 a 3.5 asociados a unas corrientes de 17.59 y 8.09 mA, el espesor de cada sección lateral es de 900 nm. Para diseñar el FR centrado en 608 nm se consideró un rango de índices de refracción para la parte central de 1.641 a 2.641, asociados a unas corrientes de 22.87 y 17.59 mA, respectivamente, con un espesor de 7440 nm. En la primera sección lateral se tiene un rango de índices de refracción de 1.471 a 1.641 asociados a corrientes de 22.87 y 17.59 mA, respectivamente, para la segunda sección lateral el rango de índices de refracción fue 1.641 a 3.5 asociados a unas corrientes de 17.59 y 7.96, el espesor de cada sección lateral es de 900 nm. En el caso del FR centrado en 1061 nm el rango de índices de refracción para la parte central fue de 1.641 a 2.641, asociados a las corrientes de 13.15mA y 5.87mA, respectivamente, con un espesor de 6700 nm. En la primera sección lateral se tiene un rango de índices de refracción de 1.471 a 1.641 asociados a corrientes 16.69 y 13.15 mA, respectivamente, para la segunda sección lateral el rango de índices de refracción fue 1.641 a 3.5 asociados a unas corrientes de 13.15 y 2.60, el espesor

de cada sección lateral es de 900 nm. En la tabla 4.3 se hace un resumen de las propiedades y condiciones de síntesis para cada FR fabricado.

Tabla 4.3 Propiedades de los Filtros Rugate centrados en 550, 608 y 1061 nm.

Filtro Rugate centrado en:	Sección	Índices de refracción $n_1 - n_2$	Corrientes ($I_{\min} - I_{\max}$) (mA)	Espesor (nm)
550 nm	A	1.471 - 1.641	23.03 - 17.69	900
	B	1.641 - 2.641	17.69 - 10.57	3700
	C	1.641 - 3.5	17.69 - 8.09	900
608 nm	A	1.471 - 1.641	22.87 - 17.59	900
	B	1.641 - 2.641	17.59 - 10.45	7440
	C	1.641 - 3.5	17.59 - 7.96	900
1061 nm	A	1.471 - 1.641	16.69 - 13.15	900
	B	1.641 - 2.641	13.15 - 5.87	6700
	C	1.641 - 3.5	13.15 - 2.60	900

A: 1.^a sección lateral; B: sección central; C: 2.^a sección lateral

Los FR se caracterizaron para determinar su respuesta de reflectancia utilizando un espectrómetro, los rangos de medición variaron para cada caso. En la Fig. 4.46 se muestran los espectros de reflectancia de los tres FR diseñados, los FR no fueron expuestos a un tratamiento térmico.

En la Fig. 4.46a se muestra el espectro de reflectancia del FR centrado en 550 nm, se observa que se encuentra centrado en 554 nm, también se observa que existe corrimiento de 4 nm respecto a la longitud de onda de diseño, el FWHM de la banda es 24 nm, haciendo la comparación con el FWHM del EB diseñado en la misma longitud de onda que fue de 90 nm, el FWHM se redujo en un ~75 % con esta estructura. La banda de emisión FL de las películas $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ asociada a la transición óptica $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ se encuentra centrada en 544 nm, con un FWHM de la banda de emisión de 4 nm, por lo tanto el FWHM del FR fabricado permite que la emisión FL del ion de Er^{3+} sea reflejada por la estructura del FR.

En la Fig. 4.46b se presenta el espectro de reflectancia del FR centrado en 608 nm, la reflectancia máxima se encuentra centrada en 608.5 nm, su FWHM tiene un valor de 15 nm, el EB diseñado para la misma longitud de onda tiene un valor de FWHM de 108 nm, la diferencia es considerable, el valor del FWHM se redujo en porcentaje del ~86 %, por el FR diseñado. En este caso la banda de emisión FL de las películas $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ que corresponde a la transición óptica $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ se encuentra centrada en 608 nm, con un FWHM de la banda de emisión de 6 nm, así que la estructura del FR fabricada permite que únicamente la emisión FL de la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ sea reflejada. Con estos resultados, al construir la microcavidad óptica ninguna otra emisión de FL asociada al ion de Eu^{3+} en la matriz de NaYF_4 puede permanecer dentro del dispositivo.

En la Fig. 4.46c se muestra el espectro de reflectancia del FR diseñado en 1061 nm, la reflectancia máxima se encuentra centrada en un valor de 1066, con un corrimiento de 5 nm hacia longitudes de onda mayores, su FWHM es de 122 nm que comparado con el del EB diseñado en la misma longitud de onda que tiene un FWHM de 265 nm, existe una diferencia notable, el FWHM se redujo un ~54 %. La banda de emisión de FL de las películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ que corresponde a la transición óptica $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ se encuentra centrada en 1061 nm y tiene un FWHM de 15 nm, el FWHM del FR diseñado es amplio, y es adecuado para que únicamente la emisión FL de la transición $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ sea reflejada por la estructura del FR.

Las estructuras de FR fabricadas no se sometieron a un tratamiento térmico, ya que la posición de las estructuras de FR en la microcavidad sería en la parte superior, y su colocación marcaría el proceso final en la construcción del dispositivo, sin embargo, es importante considerar estabilizar las estructuras de FR para evitar una oxidación de los filamentos de SiP y con ello conservar sus propiedades ópticas.

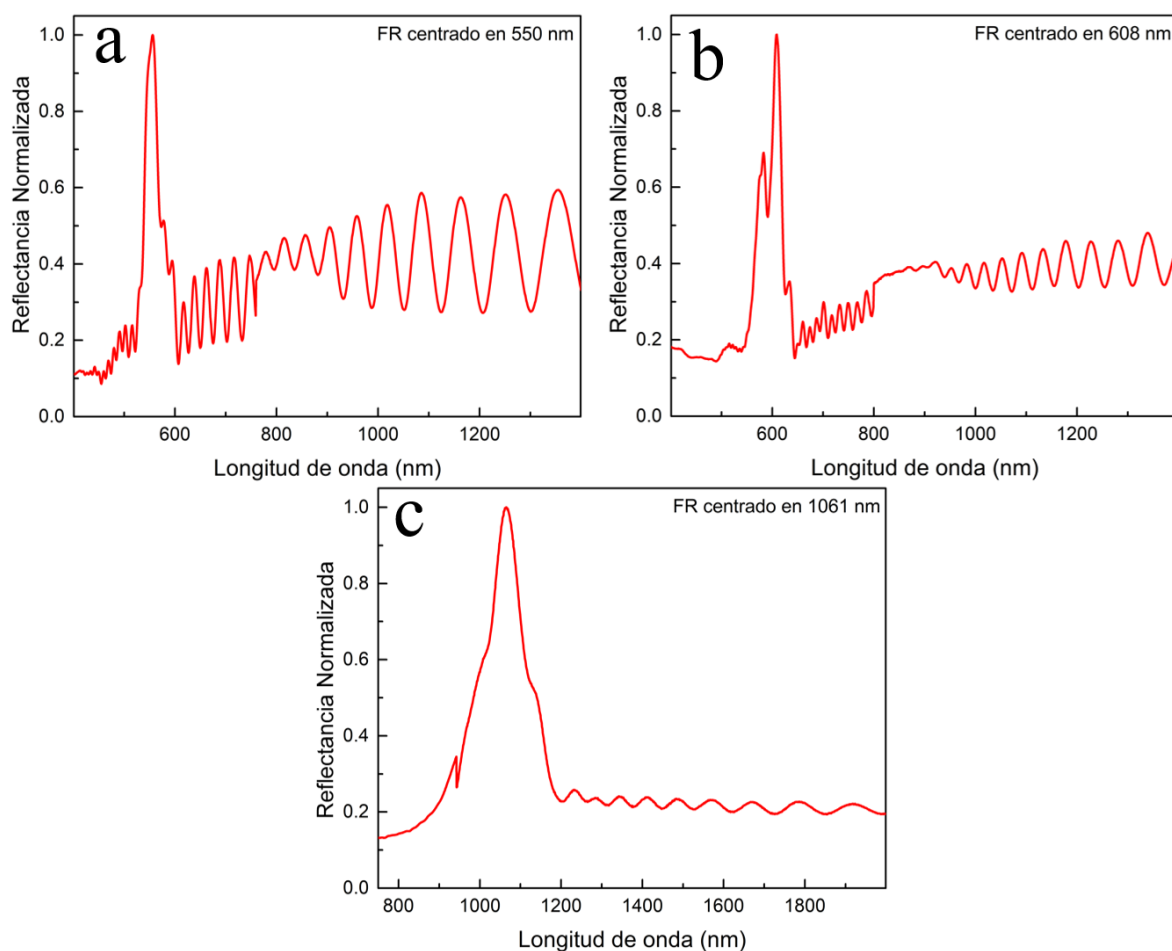


Fig. 4.46 Espectros de reflectancia de Filtros Rugate diseñados en a) 550 nm, b) 608nm c) 1061 nm.

4.9 Caracterización de películas delgadas de CaF_2 , $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ depositadas sobre estructuras de Si-c/SiP.

4.9.1 Caracterización morfológica por SEM de películas delgadas de CaF_2 depositadas sobre estructuras de Si-c/SiP

Se realizó la caracterización morfológica de las películas delgadas de CaF_2 depositadas sobre monocapas de SiP, el estudio se hizo mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) considerando ampliificaciones de 2000x, 5000x y 20000x y un voltaje de

aceleración de 2 keV. Las monocapas de SiP utilizadas para depositar la película delgada de CaF_2 se fabricaron utilizando una corriente de 50 mA, este tipo de estructuras fueron discutidas en la sección 4.8.1. En la Fig. 4.47a se muestra la imagen de SEM con una amplificación de 2000x, la imagen muestra que la película de CaF_2 es continua en toda la superficie de la monocapa de SiP, y en general el depósito es uniforme y compacto. Las micrografías con amplificaciones de 5000x y 20000x se muestran en las Figs. 4.47b y 4.47c, respectivamente, en estas imágenes SEM se puede notar que las partículas que conforman a la película son partículas en forma de esferas con un tamaño promedio de ~ 300 nm, aunque también se observa la formación de aglomerados compuestos de este mismo tipo de partículas.

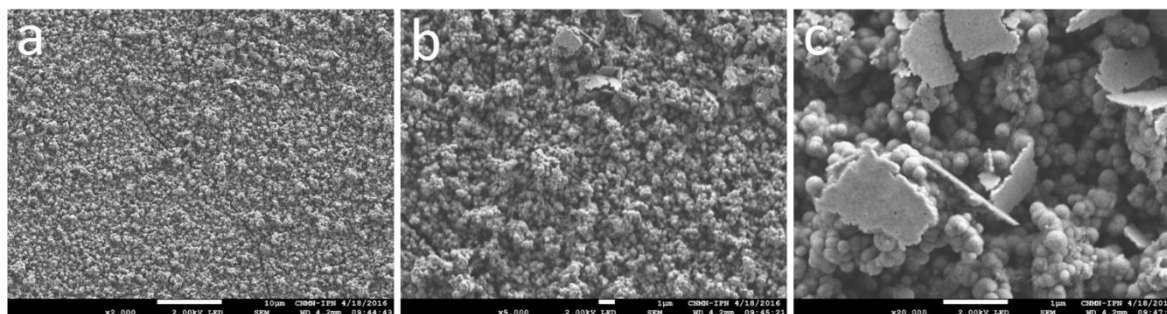


Fig. 4.47 Micrografías de una película delgada de CaF_2 depositada sobre una monocapa de SiP. Amplificación a) 2000x b) 5000x y c) 20000x.

En la Fig. 4.48 se muestra una micrografía de la sección transversal de la película delgada de CaF_2 depositada sobre una monocapa de SiP, en la imagen de SEM se aprecian los aglomerados que forman las partículas tipo esfera, además se determinó el espesor de la película con un valor de $\sim 1.5 \mu\text{m}$, algo importante que se puede notar en esta micrografía es que el depósito de la película se encuentra sobre la superficie de la estructura de SiP y no se está infiltrando dentro los poros, lo que en principio aseguraría que las propiedades ópticas de la estructura de SiP no se vean afectadas.

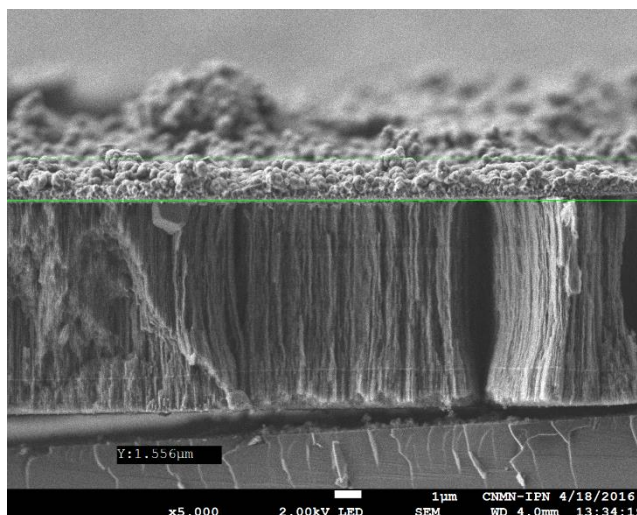


Fig. 4.48 Micrografía de la vista de perfil de una película delgada de CaF_2 depositada sobre una monocapa de SiP. Amplificación 5000x.

4.9.2 Caracterización de composición química por EDS de películas delgadas de CaF_2 depositadas sobre estructuras de Si-c/SiP

Se determinó la composición química de las películas delgadas de CaF_2 depositadas sobre monocapas de SiP, utilizando la técnica de espectroscopia de energía dispersada por rayos X (EDS), para el estudio se consideró un voltaje de 5 keV. En la Fig. 4.49 se muestran los resultados de EDS, en el espectro se observa la señal k asociada al calcio (Ca) y flúor (F). El porcentaje atómico de los elementos que conforman a la película es de 32.12 % y 65.88 % para el calcio y flúor, respectivamente, que corresponde a una razón de Ca/F de ~ 0.49 , lo que significa que los elementos que componen a la película están casi en proporción de acuerdo a la fórmula química CaF_2 , (1:2) para Ca y F, respectivamente. Debido a que la película se encuentra depositada sobre la monocapa de SiP se observa la señal $\text{K}\alpha$ asociada al silicio con alta intensidad, además de la señal inequívoca del oxígeno, lo cual es entendible si se considera que se trata de SiP en una solución acuosa lo cual puede causar una reacción de oxidación del Si, dando lugar a la formación de una capa de SiO_2 sobre la superficie del SiP.

Como información complementaria se muestran los resultados de mapeo elemental de las películas en la Fig. 4.50, se puede ver que la señal de flúor y calcio está presente en toda la

superficie de la película depositada, también se observa una fuerte señal de silicio a lo largo de una pequeña fisura en la película.

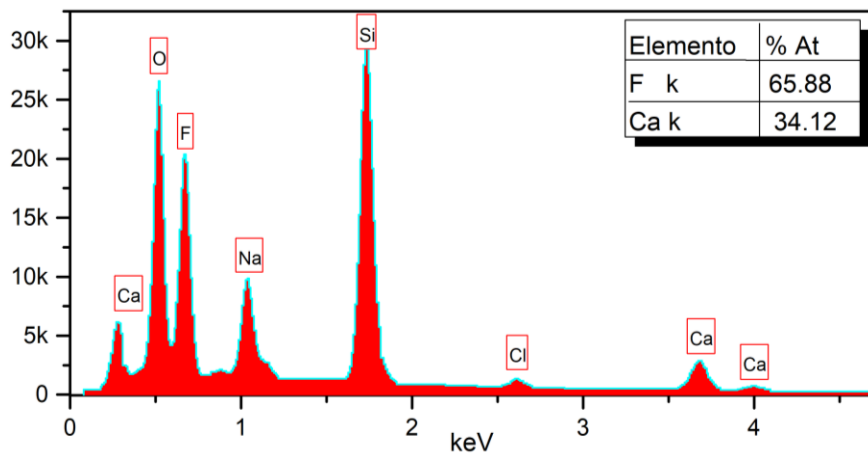


Fig. 4.49 Espectro EDS de una película delgada de CaF_2 depositada sobre una monocapa de SiP.

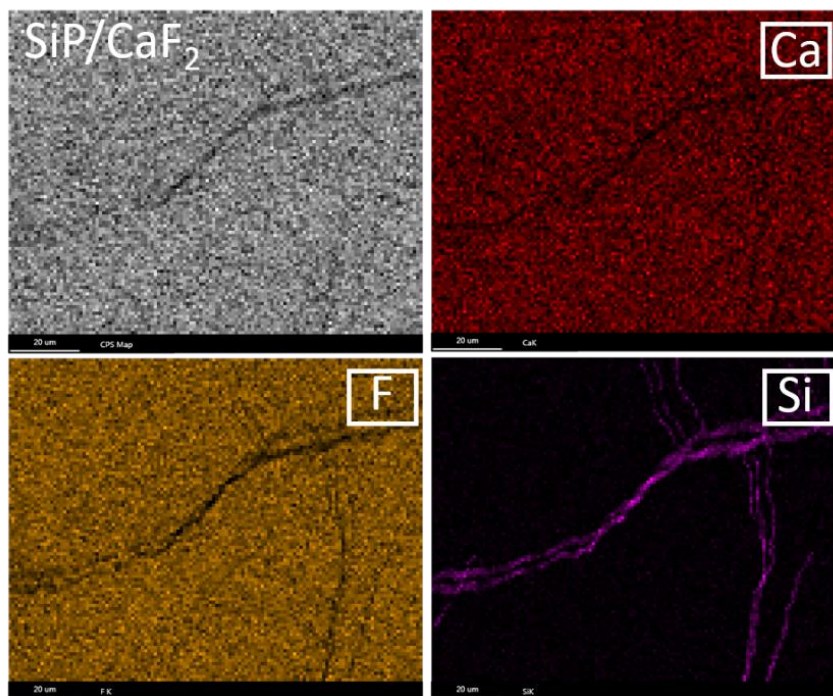


Fig. 4.50 Mapeo elemental de una película delgada de CaF_2 depositada sobre una monocapa de SiP.

4.9.3 Caracterización estructural por DRX de películas delgadas de CaF_2 depositadas sobre estructuras de Si-c/SiP

Las películas delgadas de CaF_2 depositadas sobre monocapas de SiP fueron analizadas por la técnica de difracción de rayos X (DRX), con el objetivo de identificar la estructura cristalina y la fase de las películas delgadas depositadas. En la Fig. 4.51 se muestra el difractograma de las películas delgadas de CaF_2 con tratamiento térmico, se observan cinco picos de difracción que están asociados a los planos (111), (200), (311), (400) y (331), la fase presente del material es la fase cúbica que está reportada con la ficha PDF 04-0864. El FWHM de los picos es amplio, lo cual significa que el material tiene baja cristalinidad y no se presentan fases secundarias. Se calculó la distancia interplanar asociada al pico con mayor intensidad correspondiente al plano (111) dando como resultado $3.14 \text{ \AA}$. A partir de los resultados DRX se calculó el valor del parámetro de red dando un valor de $a = 5.4455 \text{ \AA}$, se determinó el valor del tamaño de grano utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 3.13) se obtuvo un valor de 12 nm .

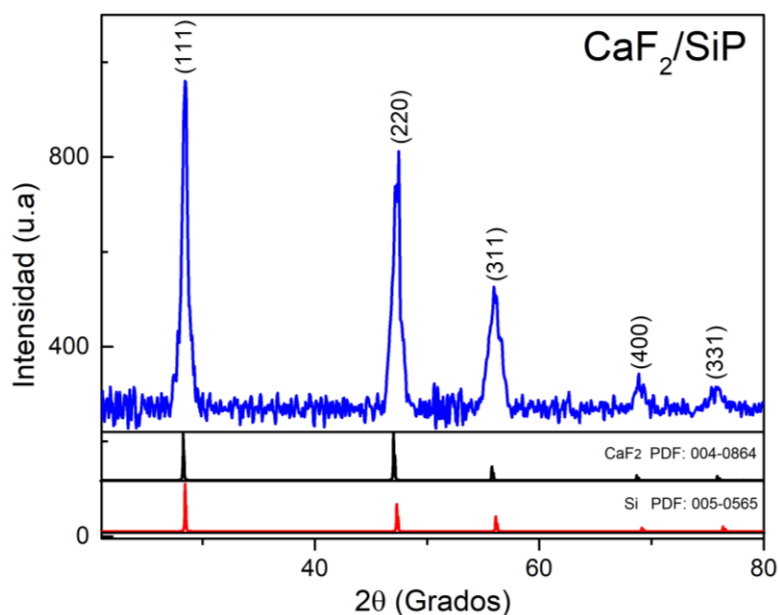


Fig. 4.51 Difractograma de una película delgada de CaF_2 depositada sobre una monocapa de SiP

4.9.4 Caracterización morfológica por SEM de películas delgadas de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ depositadas sobre estructuras de Si-c/SiP

Las películas delgadas de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ depositadas sobre monocapas de SiP se analizaron por SEM en las condiciones de la sección anterior. En la micrografía de baja amplificación mostrada en la Fig. 4.52a se observa que el material depositado forma un tipo de estructura compleja tipo laberinto, sin dirección de crecimiento preferencial aparente, se forman ramificaciones que se entrelazan unas a otras. En las Figs. 4.52b y 4.52c se observan las micrografías con una amplificación de 5000x y 20000x, respectivamente, en ellas se puede ver que el material sigue un tipo de crecimiento similar al que se observa a menor amplificación, en la imagen con mayor amplificación se nota que el crecimiento del material se da a partir de los bordes de los poros y a medida que crece se van formando este tipo de ramificaciones, incluso se pueden ver los poros de la monocapa de SiP.

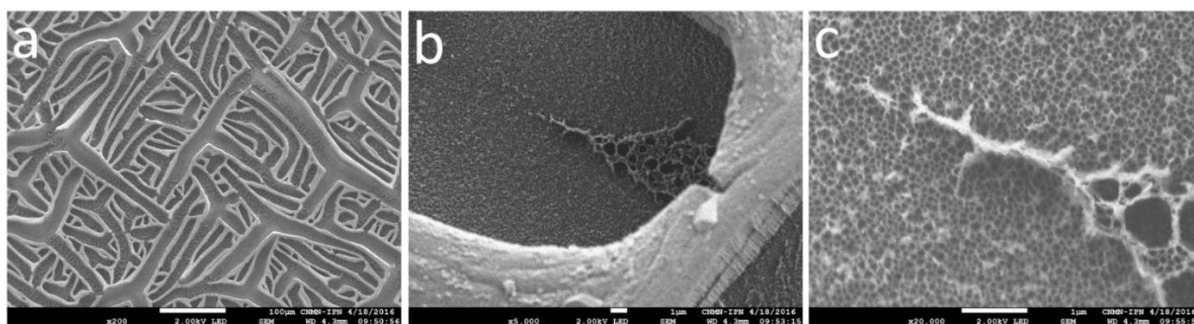


Fig. 4.52 Micrografías de una película delgada de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ depositada sobre una monocapa de SiP. Amplificación a) 200x b) 5000x y c) 20000x.

En la Fig. 4.53 se observa una imagen de SEM de la sección transversal de la película de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ depositada sobre la monocapa de SiP, en la imagen se ve la película delgada sobre la estructura de SiP, el espesor de la película tiene un valor de $\sim 0.9 \mu\text{m}$, se observa que la película depositada se encuentra sobre la estructura y no está infiltrada dentro de los poros, manteniéndose de esta manera las propiedades de SiP intactas, que es lo deseado.

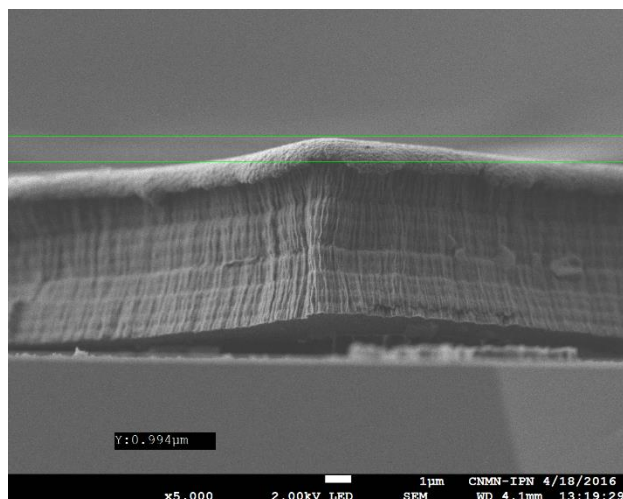


Fig. 4.53 Micrografía de la vista de perfil del depósito de una película delgada de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ depositada sobre una monocapa de SiP. Amplificación 5000x.

4.9.5 Caracterización de composición química por EDS de películas delgadas de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ depositadas sobre estructuras de Si-c/SiP

Las películas delgadas de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ depositadas sobre monocapas de SiP se estudiaron para determinar su composición química mediante la técnica de espectroscopia de energía dispersada por rayos X (EDS), el voltaje utilizado en el estudio fue 5 keV. Se muestra el espectro EDS en la Fig. 4.54, se encuentra presente la señal k correspondiente al calcio (Ca) y flúor (F). La composición química de las películas es de 35.34 % y 64.66 % para el calcio y flúor, respectivamente, resultando una razón de Ca/F de $\sim .54$, lo que significa que el valor de flúor se encuentra con un valor debajo de lo esperado, además se observa la señal k correspondiente al silicio perteneciente a la monocapa de SiP. En general se puede decir que la composición química de la película de CaF_2 está de acuerdo a la formula química CaF_2 , (1:2) para Ca y F, respectivamente. En la Fig. 4.55 se muestra un mapeo elemental de las películas de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ sobre las estructuras de SiP, la señal de flúor y calcio se observa en toda la superficie de la película depositada, sin embargo, se tiene una mayor señal en las ramificaciones, que es donde se encuentra una mayor cantidad de material depositado, por

otro lado la señal de silicio tiene una fuerte intensidad fuera de estas ramificaciones proveniente de la estructura de SiP.

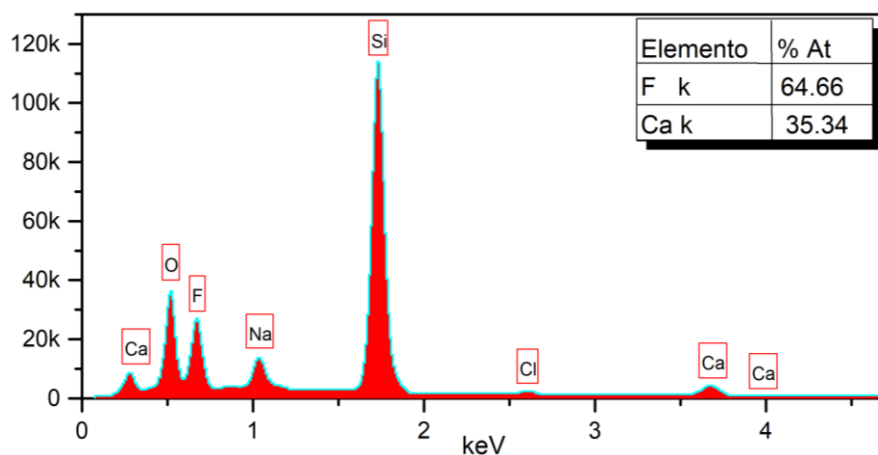


Fig. 4.54 Espectro EDS de una película delgada de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ depositada sobre una monocapa de SiP.

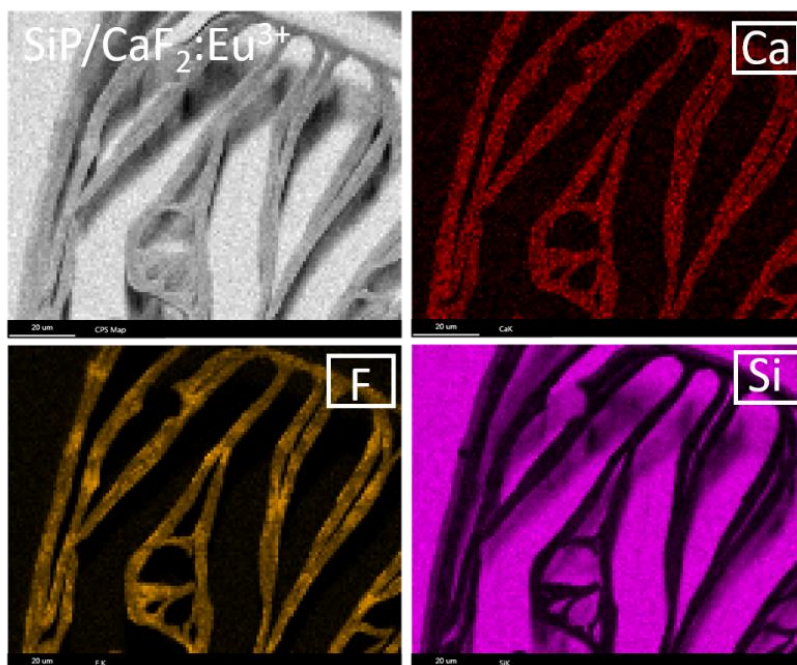


Fig. 4.55 Mapeo elemental de una película delgada de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ depositada sobre una monocapa de SiP.

4.9.6 Caracterización estructural por DRX de películas delgadas de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ depositadas sobre estructuras de Si-c/SiP

Se analizaron las películas delgadas de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ depositadas sobre monocapas de SiP utilizando la técnica de difracción de rayos X (DRX), para identificar la estructura cristalina y la fase de las películas delgadas. En la Fig. 4.56 se muestran los patrones de difracción de las películas delgadas de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ con tratamiento térmico, se aprecian cuatro picos de difracción correspondientes a los planos (111), (200), (311) y (331), que corresponde a la fase cúbica del material que se reporta con la ficha PDF 04-0864. Por el FWHM de los picos se puede decir que la cristalinidad del material es baja. La distancia interplanar se calculó para el pico de difracción con mayor intensidad relacionado al plano (111) resultando un valor de $3.14\text{\AA}$. Se calculó el valor del parámetro de red a partir de los resultados DRX obteniéndose un valor del parámetro de red $a = 5.4389\text{\AA}$. Utilizando la ecuación de Scherrer se determinó el tamaño de grano resultando un valor de 12 nm.

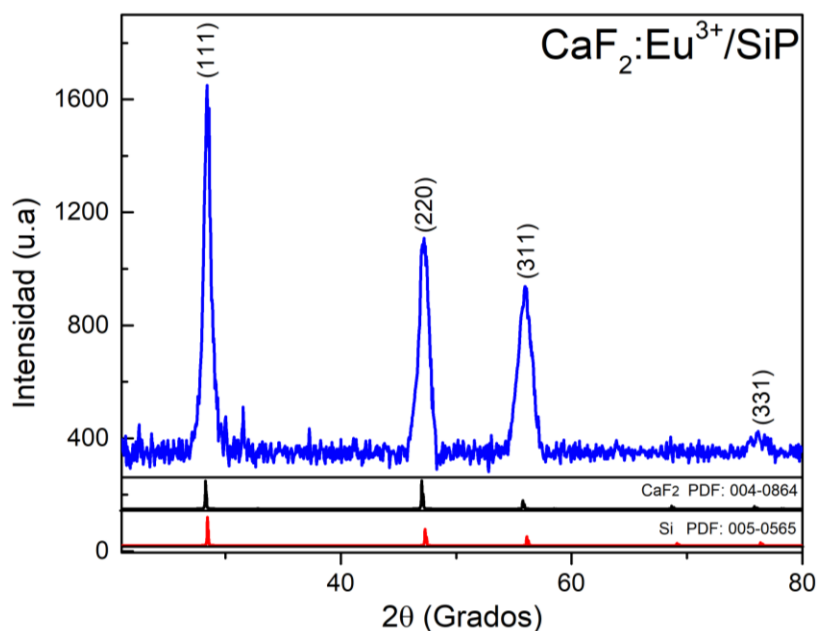


Fig. 4.56 Difractograma de una película delgada de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ depositada sobre una monocapa de SiP.

4.9.7 Caracterización de propiedades ópticas-Fotoluminiscencia de películas delgadas de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ depositadas sobre estructuras de Si-c/SiP

Las propiedades fotoluminiscentes (FL) de las películas delgadas de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ depositadas sobre monocapas de SiP se analizaron utilizando un espectrofluorómetro Nanolog, la longitud de onda de excitación utilizada fue de 394 nm, en ambos sistemas la concentración molar de los iones de Eu^{3+} en la solución de depósito fue de 16.7%. En la Fig. 4.57a se muestran el espectro de FL de la película de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ tratada térmicamente, en esta figura están presentes cuatro bandas de emisión que son características del ion Eu^{3+} relacionadas a transiciones $4f-4f$. Se observan dos bandas con alta intensidad de emisión centradas en $\lambda = 590$ nm y $\lambda = 614$ nm, que corresponden a las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (DM) y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (DE), respectivamente, además, se ven dos bandas con menor intensidad que se encuentran centradas en $\lambda = 579$ nm y $\lambda = 647$ nm correspondientes a las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (DE) y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (DE), respectivamente. En la Fig. 4.57b se observa la respuesta de FL de la película de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratada térmicamente, en esta figura se observan dos transiciones inter-Stark centradas en 608 y 627 nm que corresponden a la transición óptica $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, además, se observan tres bandas de emisión de FL con menor intensidad, centradas en 578, 590 y 653 nm, relacionadas a las transiciones ópticas de $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (DE), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (DM) y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (DE), respectivamente. Ambas películas delgadas fueron tratadas térmicamente, lo cual induce una mejor calidad cristalina en el material ya que se eliminan defectos y da lugar a un reacomodo de los iones dentro de las matrices, sin embargo se puede ver que los espectros de FL de las dos matrices dopadas son distintos, por una parte en el espectro relacionado a la película delgada de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ se observan cuatro bandas de emisión y en el espectro asociado a la película de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ están presentes cinco bandas, incluso las razones de intensidades entre bandas y la posición de las bandas de FL cambian ligeramente. Esto es de esperarse pues el entorno cristalino del ión de Eu^{3+} es diferente en cada matriz, pero además se suma que el proceso de incorporación de los iones Eu^{3+} es diferente para cada matriz, en el caso de la matriz de CaF_2 se da la sustitución de iones de Ca^{2+} por iones de Eu^{3+} más la generación de un ión de flúor intersticial, para la compensación de cargas y en el caso de la matriz NaYF_4 se da mediante la sustitución directa de los iones Eu^{3+} por iones de Y^{3+} . La transición óptica $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (DE), está presente en ambos espectros

de FL lo que implica que la simetría del ión de Eu^{3+} dentro de las redes anfitrionas se encuentre en un sitio de baja simetría. De manera particular en el caso de la matriz NaYF_4 se ha mencionado que debido a la diferencia de radios iónicos de Eu^{3+} e Y^{3+} da lugar a una reducción de simetría cuando el ión de Eu^{3+} ocupa el lugar de Y^{3+} pasando de una simetría O_h a una simetría C_{6v} , que corresponde a un sitio de simetría hexagonal para los iones Eu^{3+} como se discutió en la sección 4.2.4, lo cual explica el por qué se observa un mayor número de bandas en el caso de esta matriz. Por último, en los espectros de emisión de FL se observa que la intensidad de emisión en el caso de ambas películas delgadas se mantiene en el orden de lo que se observó en los espectros de emisión de FL de estas mismas películas depositadas sobre sustratos de vidrio/ITO en el caso de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ y vidrio/FTO en el caso de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$. Este resultado da la certeza de que en general al ser depositadas estas mismas películas sobre estructuras de Si-c/SiP diseñadas para reflejar en la longitud de onda de emisión de los iones Ln^{3+} , esta emisión se maximizará.

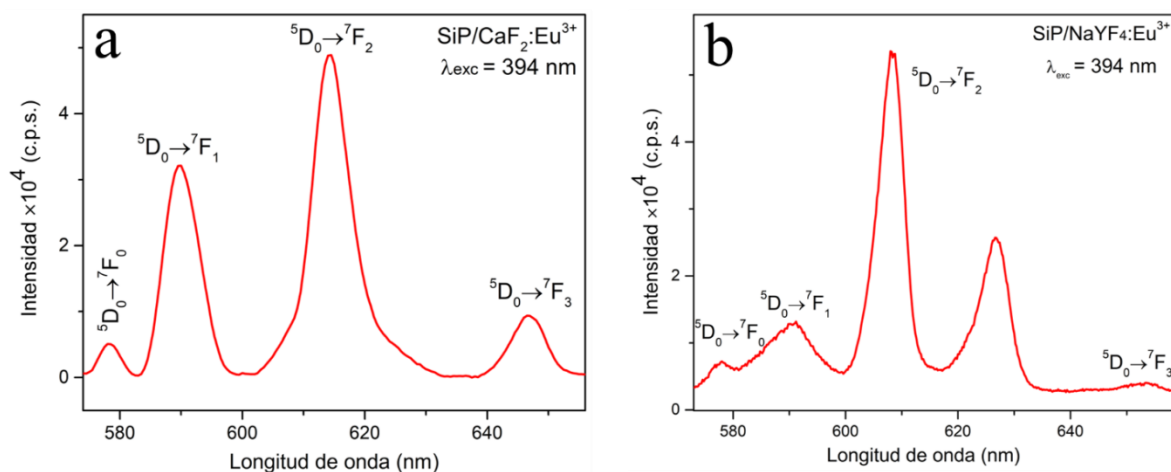


Fig. 4.57 Espectros de fotoluminiscencia de las películas delgadas depositada sobre una monocapa de SiP a) $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ y b) $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$. Longitud de onda de excitación 394 nm.

Discusión

Se logró depositar películas delgadas de CaF_2 y NaYF_4 por el método de electrodeposición, aportando una metodología sistemática que garantiza la obtención de este tipo de películas, de hecho solo hay dos grupos de investigación a nivel mundial que también han logrado sintetizar estos materiales con la misma técnica de depósito, en el caso de la películas delgadas de CaF_2 H. Wang y colaboradores sintetizaron este material [20], en el caso de películas delgadas de NaYF_4 y J. Hong y colaboradores sintetizaron este tipo de películas [26]. Es fundamental señalar que la técnica de ED es más bien utilizada para el depósito de metales y algunos semiconductores, pero el hecho de depositar materiales dieléctricos como en este trabajo es realmente algo excepcional. La formación de las películas delgadas de estos fluoruros metálicos sobre sustratos de vidrio/FTO y vidrio/ITO se lleva a cabo a partir de reacciones químicas y electroquímicas debido a la reacción de oxidación del ión ascorbato, en lugar de ocurrir mediante un proceso de reacción de reducción directa, como normalmente ocurriría en procesos electroquímicos como en el caso de metales. Además, un resultado importante que se ha logrado en este trabajo es el depósito de materiales dieléctricos en película delgada sobre sustratos de Si-c/SiP utilizando la misma metodología, con excelentes resultados, tomando en cuenta que el ED también requiere sustratos conductivos. Por lo tanto, se puede resaltar que el ED en semiconductores dio lugar a un conjunto de avances significativos en este tema abriendo otras posibles aplicaciones de estos materiales.

Las matrices de películas delgadas de NaYF_4 y CaF_2 se doparon con iones lantánidos (Ln^{3+}). El proceso de dopaje se realizó utilizando cinco iones Ln^{3+} diferente: Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} . Las películas delgadas dopadas mostraron respuesta fotoluminiscentes (FL) demostrando que estos iones se están incorporando a la red de estas matrices. Si bien ambas matrices sistemáticamente exhiben FL, no existe ningún reporte en película delgada con la resolución lograda en este trabajo, es decir, que se pueda distinguir un número de transiciones, tal que permite tener una idea de la simetría local del dopante. Esto concuerda con los resultados obtenidos por DRX, que proporciona información sobre el grado de cristalinidad del material obtenido por electrodeposición.

Se inició el estudio espectroscópico de los lantánidos con el ion de Eu^{3+} como dopante debido a que su estado fundamental $^4\text{F}_0$ es no-degenerado (singlete), además, las emisiones de FL más intensas están en la región del visible y provienen de otro estado no-degenerado $^5\text{D}_0$, esto permite hacer una lectura directa de los niveles intermedios $^4\text{F}_J$ en un espectro de FL, siendo estos hipersensibles al entorno cristalino del sitio ocupado por el Eu^{3+} en sustitución del Y^{3+} . De acuerdo al espectro de FL de las películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ (Fig. 4.11), el número de transiciones inter-Stark, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (DE), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (DM), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (DE) y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (DE) sugiere una reducción local de simetría dentro de la red, siendo únicamente posible la simetría C_{6v} (simetría hexagonal) para los iones de Eu^{3+} . En el caso de la respuesta FL de los iones Nd^{3+} , Tb^{3+} y Er^{3+} , en NaYF_4 , se tiene que para los iones de Nd^{3+} es factible considerar la simetría C_{6v} , sin embargo, para los iones Tb^{3+} y Er^{3+} indican una simetría cúbica, lo que hace concluir que para iones de radio iónico pequeño mantienen en mayor medida la simetría cúbica, mientras que para iones de radio iónico mayor tienden a una simetría hexagonal.

Se observó que un aumento en la concentración de los iones Eu^{3+} en la matriz de NaYF_4 , produce un corrimiento hacia ángulos menores de los picos de difracción, este corrimiento es un efecto de estrés (compresión) en la red, provocado un aumento del valor del parámetro de red debido a la incorporación creciente de la cantidad de iones de Eu^{3+} , esto es debido a la diferencia de radio iónico entre los iones de itrio (Y^{3+}) y de europio (Eu^{3+}). Por otra parte, cuando se consideraron iones dopantes diferentes al Eu^{3+} , se observó que la matriz NaYF_4 tiene un incremento en el valor del parámetro de red al incorporar iones (Nd^{3+} , Eu^{3+} y Tb^{3+}) de mayor radio iónico respecto al radio iónico del Yb^{3+} , por el contrario, se observó una disminución del valor de parámetro de red para el caso de iones de menor radio iónico Er^{3+} e Yb^{3+} . Dicha distorsión es detectable a través de mediciones de DRX pero en todos los casos la estructura cristalina de la fase cúbica $\alpha\text{-NaYF}_4$ se conserva.

Retomando el caso del Eu^{3+} como dopante, se determinó el valor de concentración molar de Eu^{3+} en la solución que maximiza la respuesta de emisión de FL en las películas delgadas de los fluoruros metálicos en estudio, previniendo el efecto de “quenching” por concentración de dopante. Después del ajuste, dicha concentración molar en la solución se estimó en 16.01 %. Sin embargo, la concentración en la solución es una referencia válida para un análisis

cualitativo, pero dicho valor tiene muy poco que ver con la cantidad de europio realmente incorporado en la matriz cristalina (host) de las películas delgadas de los fluoruros metálicos analizados. Estudios sistemáticos han demostrado que la concentración de Ln^{3+} que maximiza la respuesta de FL suele ser del orden de 10^{18} iones/ cm^3 . Esto no implica que la matriz no pueda seguir aceptando más iones Ln^{3+} en su estructura cristalina, pero contrario a lo esperado, esto va en detrimento de la intensidad de FL y eventualmente se debe dejar de considerar como dopante, dando lugar a *clústers*, agregados, aleaciones o estructuras fuera de estequiometría en el caso extremo.

Los resultados de FL de los materiales estudiados con dopaje Er^{3+} y el co-dopaje Er-Yb muestran el fenómeno de UC. Si bien el NaYF_4 es una matriz que sistemáticamente exhibe este fenómeno, se debe tomar en cuenta que se logra alta intensidad de emisión de una película delgada con relativamente poca sección eficaz de absorción, así que solo es la calidad del depósito lo que permite generar las condiciones espectroscópicas para este fenómeno. La matriz NaYF_4 es considerada como un material desordenado (localmente), es decir, que el entorno catiónico del ion Y^{3+} en la matriz original es aleatorio localmente, dicha característica es heredada a los iones Ln^{3+} que sustituyen al ion Y^{3+} al doparse la matriz NaYF_4 . Esto se refleja en el ensanchamiento in-homogéneo de las bandas de emisión o absorción. Aun con esto la resolución de los espectros es excepcional, lo que lleva a considerar que la FL de Ln^{3+} en una matriz ordenada obtenida por esta técnica debe tener poca diferencia con un espectro de un monocristal.

Cuando la matriz de CaF_2 es dopada con algún ion Ln^{3+} , la sustitución del catión divalente Ca^{2+} se da por un trivalente Ln^{3+} en la matriz, que genera un estrés en la red señalado anteriormente, para compensar el desequilibrio de carga el ion de F^- se incorporan en sitios intersticiales de la red cristalina, y es justamente en el entorno del ion dopante Ln^{3+} donde podría incorporarse este flúor excedente, cambiando el entorno local del lantánido, generando posiblemente un cierto grado de ensanchamiento in-homogéneo de las bandas de emisión, pero especialmente limitando la concentración de Ln^{3+} para tener la máxima FL.

La presencia del ion Yb^{3+} como codopante aumenta sustancialmente la eficiencia del fenómeno de UC teniendo la función equivalente a un ion sensibilizador. Cabe destacar también que el número de fotones involucrados en el proceso UC en todas las películas

presentadas es consistente con el modelo explicado en la sección 4.4.4, siendo entonces el mismo mecanismo el que explica su comportamiento en monocristales y vidrios.

Por otra parte, una cavidad resonante requiere de espejos no solo de alta reflectividad, también selectivos en aquella longitud de onda (λ_0) que se desea amplificar. La idea central en este trabajo fue explorar las condiciones para generar cavidades de baja dimensión y si bien los espejos metálicos pueden funcionar para formar una cavidad, los espejos dieléctricos (multicapa) fabricados en este trabajo, resultan ser una opción más viable porque se diseñaron para regiones estrechas de alta reflexión que contribuye en mayor medida a la emisión estimulada y por ende a la resonancia de una λ_0 específica. La plataforma elegida para este tipo de espejos fue el silicio poroso pues su procesamiento es relativamente sencillo una vez que se tiene los datos de velocidad de crecimiento y porosidad característicos, pues el primero permite asociar espesores de capa y el segundo un índice de refracción efectivo de cada capa. En este trabajo la dificultad radicó en el diseño adecuado de estructuras fotónicas que cumplieran con los requisitos de la cavidad. Uno de los dos espejos de la microcavidad se propone sea un espejo de Bragg que suele tener un rango amplio de reflexión, pero centrado en λ_0 ; sin embargo, el espejo opuesto filtro Rugate (FR) tiene la tarea de solo reflejar un rango muy estrecho centrado en la misma λ_0 . Una modificación en los FR implementada sistemáticamente fue el llamado apodizado en las interfaces, es decir un acoplamiento gradual con la interfaz con aire y con silicio cristalino (sustrato), con índices de refracción de 1 y 3.5 respectivamente.

Se diseñaron exitosamente FR con valores de FWHM de 24, 15 y 122 nm, en 550, 608 y 1061 nm, respectivamente, siendo adecuados para reflejar la emisión FL de las transiciones ópticas $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ y $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ de los iones Er^{3+} , Eu^{3+} y Nd^{3+} , respectivamente.

Al ser el SiP una estructura con una distribución de poros, si estos poros se llenan de algo diferente a aire, entonces el índice de refracción del medio efectivo cambia según el índice de refracción del nuevo medio. Por lo tanto, para la construcción de una microcavidad con los fluoruros propuestos sobre espejos de SiP, eventualmente se debe depositar el fluoruro sobre capas de SiP. Esto representa dos dificultades que se pudieron superar en este trabajo; la primera radica en el electrodeposición sobre una superficie de un semiconductor como lo es SiP, aquí la formulación y el proceso de ED dio como resultado películas delgadas

fotoluminiscentes de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ sobre SiP sin prácticamente ninguna diferencia a aquellas depositadas en sustratos de óxidos conductores transparentes. La segunda dificultad radica en asegurarse que el material depositado no penetrara en los poros del SiP para evitar cambios en el índice de refracción efectivo y reducir la eficiencia del CF cuando ya se tenía dominado el diseño. Dificultades que fueron superadas como se muestra en el espectro de FL mostrado en la Fig. 4.57 y en la micrografía mostrada en la Fig. 4.53.

Finalmente se puede asegurar que se cuenta con las partes necesarias para el montaje de la microcavidad óptica, por una parte, se tienen los EB diseñados para reflejar la emisión de iones Ln^{3+} , por otro parte se han sintetizado de manera adecuada las películas delgadas ópticamente activas y finalmente se tienen los FR, que también han sido diseñados para que reflejen la emisión de los iones Ln^{3+} . Así que el siguiente paso es electrodepositar el material ópticamente activo sobre las estructuras EB, después desprender el FR del sustrato de Si-c y posteriormente colocarlo en la parte superior de la configuración Si-c/EB/Película delgada ópticamente activa.

Capítulo 5 Conclusiones

- Se determinó una metodología reproducible, sistemática y escalable por electrodeposición(ED) de películas delgadas de NaYF_4 y CaF_2 . El principal aporte de este proceso se enfoca en el área de depósito de materiales dieléctricos en semiconductores con una técnica que es utilizada en el depósito de metales en sustratos conductores.
- Las películas delgadas de NaYF_4 y CaF_2 obtenidas tiene características de composición, estructura cristalina y como anfitrión (*host*) de lantánidos solo observados en los mismos materiales en bulto con alto grado de cristalinidad. Esta condición es la única que permite la activación de fenómenos de fotoluminiscencia como *down-* y *up-conversion*, al ser dopados con iones lantánidos, pues son altamente sensibles al orden en el entorno cristalino ocupado por el ion dopante.
- De acuerdo a los resultados de fotoluminiscencia se observó que los mecanismos responsables de la fotoluminiscencia de los lantánidos utilizados como dopantes en NaYF_4 involucran los mismos niveles de energía $4f-4f$ ampliamente estudiados en la misma matriz, pero como monocristales y vidrios, incluyendo el número de fotones necesarios para explicar el proceso *up-conversion*. Esto confirma la alta calidad cristalina de la película obtenida la cual es una condición básica para su aplicación en sistemas laser de alta eficiencia.
- Otra aportación importante de este trabajo fue el diseño y construcción de un reflector sintonizable en longitud de onda de alta eficiencia basado en filtros tipo Rugate. La transición gradual en el índice de refracción en la interfaz SiP/aire y SiP/Si-c (sustrato de silicio) fue la clave en el diseño. Se demostró experimentalmente que el diseño es adecuado pues es posible sintonizar regiones espectrales de máxima reflectancia en longitudes de onda de emisión de los lantánidos estudiados.
- Con la fabricación de los elementos de la cavidad óptica, se puede asegurar que la cavidad óptica basada en silicio es totalmente viable bajo este esquema. La construcción del dispositivo completo quedo fuera del alcance de este trabajo.

Referencias

- [1] L. Cai, B. Zhang, J. Zhang, C. Wu, F. Jiang, and X. Hu, “Improvement of efficiency droop of GaN-based light-emitting devices by a rear nitride reflector,” *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 43, no. 1, pp. 289–292, 2010.
- [2] F.A. Ponce and D.P. Bour, “Nitride based semiconductors for blue and green light emitting devices.” *Nature*, Vol 386, March 1997.
- [3] Q. Chen, M. Asif Khan, “Visible-blind ultraviolet photodetectors based on GaN,” vol. 37, no. 20, pp. 1781–1782, 1995.
- [4] A. Pawlis, O. Husberg, A. Khartchenko, K. Lischka, and D. Schikora, “Structural and Optical Investigations of ZnSe Based Semiconductor Microcavities,” vol. 988, no. 3, pp. 983–988, 2001.
- [5] H. Yokoyama, K. Nishi, Y. Nambu, S.D Brorson, "Controlling spontaneous emission and threshold-less laser oscillation with optical microcavities", *Optical and Quantum electronics*, vol. 24, February, pp 245-272, 1992.
- [6] H. Yokoyama, “Physics and Device Applications of Optical Microcavities,” vol. 256, no. April, pp. 22–24, 1992.
- [7] Anthony H.W. Choi, *Handbook of Optical microcavities*, Pan Stanford publishing 2015.
- [8] R. Selim, D. Pinto, S.S.A. Obayya, “Novel fast photonic crystal multiplexer-demultiplexer,” pp. 425–433, 2011.
- [9] S. Bouamami and R. Naoum, “New version of seven wavelengths demultiplexer based on the microcavities in a two-dimensional photonic crystal,” *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, pp. 8–10, 2014.
- [10] P. Taylor and A. M. Fox, “Fundamentals of Semiconductors : Physics and Materials Properties” , 4th edn ., by Peter Y . Yu and Manuel Cardona, October 2014.
- [11] A. Bruchhausen, A. Fainstein, I. Balseiro, and R. Andre, “Polariton mediated resonant

- Raman scattering in II – VI microcavities : Exciton lifetime effects,” pp. 1–10, 2003.
- [12] Z. Feng and L. Bai, “Advances of Optofluidic Microcavities for Microlasers and Biosensors,” pp. 1–14, 2018.
 - [13] T. Ouyang, S. Kang, Z. Zhang, D. Yang, and X. Huang, “Microlaser Output from Rare-Earth Ion-Doped,” vol. 1900197, pp. 1–7, 2019.
 - [14] R. D. Meade *et al.*, “Existence of a photonic band gap in two dimensions Existence of a photonic band gap in two dimensions,” vol. 495, no. May, pp. 6–9, 2014.
 - [15] P. D. Structures, “Letters 17,” vol. 65, no. 25, pp. 3152–3155, 1990.
 - [16] E.M. Purcell, H.C. Torrey and R.V Pound, “Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moment in a Solid”, Radiation Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, December 24, 1945
 - [17] B. J. Jasieniak, C. Sada, A. Chiasera, M. Ferrari, A. Martucci, and P. Mulvaney, "Sol-Gel Based Vertical Optical Microcavities with Quantum Dot Defect Layers, Advance Functional Msterials, 3772-3779, 2008.
 - [18] D. Englund *et al.*, “Controlling the Spontaneous Emission Rate of Single Quantum Dots in a Two-Dimensional Photonic Crystal (a) (b),” vol. 1, no. July, pp. 2–5, 2005.
 - [19] T.H Maiman. Nature 187,493 (1960).
 - [20] H. Wang, R. Liu, K. Chen, X. Shi, and Z. Xu, “Electrodeposition and characterization of CaF₂ and rare earth doped CaF₂ films,” vol. 519, pp. 6438–6442, 2011.
 - [21] M. E. Calixto, “CaF₂ thin films obtained by electrochemical processes and the effect of Tb³⁺ doping concentration on their structural and optical properties,” 2018.
 - [22] M. S. Akchurin *et al.*, “CaF₂:Yb laser ceramics,” vol. 35, pp. 444–450, 2013.
 - [23] P. Camy, J. L. Doualan, S. Renard, A. Braud, and R. Moncorg, “Tm³⁺ : CaF₂ for 1.9 um laser operation,” vol. 236, pp. 395–402, 2004.
 - [24] L. B. Su, Q. G. Wang, H. J. Li, G. Brasse, P. Camy, and J. L. Doualan, “Spectroscopic properties and CW laser operation of Nd , Y-codoped CaF₂ single crystals,” vol.

035804.

- [25] L. Su, J. Xu, H. Li, L. Wen, W. Yang, and Z. Zhao, "Crystal growth and spectroscopic characterization of Yb-doped and Yb , Na-codoped CaF₂ laser crystals by TGT," vol. 277, pp. 264–268, 2005.
- [26] Hong Jia, Cheng Xu, Juecheng Wang, Ping Chen, Ciaofeng Liu and Jianrong Qiu, "Synthesis of NaYF₄:Yb-Tm thin film with strong NIR photon up-conversion photoluminescence using electro-deposition method", CrystEngComm, 2014,16. 4023.
- [27] K. Chong, T. Hirai, T. Kawai, S. Hashimoto, and N. Ohno, "Optical properties of Bi³⁺ ions doped in NaYF₄," vol. 123, pp. 149–151, 2007.
- [28] B. Guang, S. Yi, and G. M. Chow, "Synthesis of Hexagonal-Phase NaYF₄:Yb , Er and NaYF₄:Yb , Tm Nanocrystals with Efficient up-Conversion Fluorescence **," pp. 2324–2329, 2006.
- [29] J. F. Å. Suyver, J. Grimm, M. K. Van Veen, D. Biner, K. W. Kra, and H. U. Gu, "Upconversion spectroscopy and properties of NaYF₄ doped with Er³⁺ , Tm³⁺ and / or Yb³⁺," vol. 117, pp. 1–12, 2006.
- [30] J. Zhang, H. Xia, Y. Jiang, S. Yang, H. Jiang, and B. Chen, "Efficient Quantum Cutting in Tb³⁺ / Yb³⁺ Codoped α -NaYF₄ Single Crystals Grown by Bridgman Method Using KF Flux for Solar Photovoltaic," vol. 51, no. 6, 2015.
- [31] K. Prorok, A. Gnach, and A. Bednarkiewicz, "Energy up-conversion in Tb³⁺ / Yb³⁺ co-doped colloidal α -NaYF₄ nanocrystals," vol. 140, pp. 103–109, 2013.
- [32] F. Wang *et al.*, "Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping," *Nature*, vol. 463, no. 7284, pp. 1061–1065, 2010.
- [33] F. Liu, E. Ma, D. Chen, Y. Yu, and Y. Wang, "Tunable Red-Green Upconversion Luminescence in Novel Transparent Glass Ceramics Containing Er:NaYF₄ Nanocrystals," pp. 20843–20846, 2010.
- [34] J. Shan and Y. Ju, "A single-step synthesis and the kinetic mechanism for

monodisperse and hexagonal-phase NaYF₄:Yb , Er upconversion nanophosphors,” vol. 275603, 2009.

- [35] H. Park *et al.*, “Thin film fabrication of upconversion lanthanide-doped NaYF₄ by a sol-gel method and soft lithographical nanopatterning,” *J. Alloys Compd.*, vol. 728, pp. 927–935, 2017.
- [36] H. Jia, C. Xu, J. Wang, P. Chen, X. Liu, and J. Qiu, “CrystEngComm NIR photon up-conversion photoluminescence,” pp. 4023–4028, 2014.
- [37] V. Lehmann, R. Stengl, and A. Luigart, “On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon,” vol. 70, pp. 11–22, 2000.
- [38] B. A. Birner, R. B. Wehrspohn, U. M. Gösele, and K. Busch, “Silicon-Based Photonic Crystals **,” no. 6, pp. 377–388, 2001.
- [39] A. Jane, R. Dronov, A. Hodges, and N. H. Voelcker, “Porous silicon biosensors on the advance,” no. February, 2009.
- [40] R. J. Mart, “Nanostructured Porous Silicon Photonic Crystal for,” vol. 2012, 2012.
- [41] R. R. Koropecski and R. D. Arce, “Cristales fotónicos de silicio poroso nanoestructurado,” no. January, 2006.
- [42] B. G. Bovard, “Rugate filter theory : I2,” vol. 32, no. 3, pp. 5427–5442, 1993.
- [43] N. Perelman and I. Averbukh, “Rugate filter design : An analytical approach using uniform WKB solutions Rugate filter design : An analytical approach using uniform WKB solutions,” vol. 2839, no. 1996, 2010.
- [44] E. Lorenzo *et al.*, “Porous silicon-based rugate filters,” vol. 44, no. 26, pp. 5415–5421, 2005.
- [45] S. Ilyas, P. J. Reece, G. P. Salvador, T. Böcking, and M. Gal, “Porous silicon based rugate filters,” pp. 169–172, 2005.
- [46] L. Pavesi, “Porous silicon dielectric multilayers and microcavities,” vol. 20, 1997.
- [47] B. Henderson, *Optical spectroscopy of inorganic solids*. Clarendon Press, Oxford,

1989.

- [48] B.G. Wybourne, “Spectroscopic Properties of Rare Earths,” *Intersci. Publ. (John Wiley Sons; New York; London; Sydney); Nueva York*, 1965.
- [49] R. . Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.,” *Acta Crystallogr.*, p. 751, 1976.
- [50] A. J. Freeman and R. E. Watson, “Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions,” *Phys. Rev.*, vol. 127, no. 6, pp. 2058–2075, 1962.
- [51] R. Eisberg, R. y Resnick, *Física cuántica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas*. Editores, Limusa Noriega, México., 1992.
- [52] G. H. Dieke, *Spectra and energy levels of rare-earth ions in crystals*. Wiley, New York, 1968.
- [53] J. O. Tocho *et al.*, “Nd³⁺ active sites in Nd : MgO : LiNbO₃ lasers Nd³⁺ active sites in Nd:MgO : LiNbO₃” vol. 3206, no. 1992, pp. 1990–1993, 1996.
- [54] B. Liu, G. y Jacquier, *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg, Tsinghua, 2005.
- [55] Z. T. Chen, E. H. Song, M. Wu, S. Ding, S. Ye, and Q. Y. Zhang, “Bidirectional energy transfer induced single-band red upconversion emission of Ho³⁺ in KZnF₃:Mn²⁺,Yb³⁺, Ho³⁺ nanocrystals,” *J. Alloys Compd.*, vol. 667, pp. 134–140, 2016.
- [56] M. Ding, M. Xu, C. Lu, J. Xi, Z. Ji, and D. Chen, “808 nm NIR light excited single-band red upconversion emission in lanthanide-doped KMnF₃ nanocrystals,” *J. Alloys Compd.*, vol. 721, pp. 531–537, 2017.
- [57] J. F. Suyver *et al.*, “Novel materials doped with trivalent lanthanides and transition metal ions showing near-infrared to visible photon upconversion,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 27, no. 6, pp. 1111–1130, 2005.
- [58] D. Kumar *et al.*, “Recent advances in enhanced luminescence upconversion of lanthanide-doped NaYF₄ phosphors,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 535, no. July

2017, pp. 278–286, 2018.

- [59] M. Freeda and T. D. Subash, “Comparision of Photoluminescence studies of Lanthanum, Terbium doped Calcium Aluminate nanophosphors ($\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:La}$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Tb}$) by sol-gel method,” *Mater. Today Proc.*, vol. 4, no. 2, pp. 4302–4307, 2017.
- [60] L. C. Courrol *et al.*, “up-conversion losses in Nd^{3+} doped lead fluoroborate glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 348, pp. 98–102, 2004.
- [61] F. Auzel, “Upconversion processes in coupled ion systems,” *J. Lumin.*, vol. 45, no. 1–6, pp. 341–345, 1990.
- [62] T. Chuang and R. Horacio, “Energy Transfer up-Conversion and Excited State Absorption of Laser Radiation in $\text{Nd} : \text{YLF}$ Laser Crystals,” vol. 32, no. 1, pp. 79–91, 1996.
- [63] S. Guy, M. F. Joubert, and B. Jacquier, “Excited-state absorption in $\text{BaY}_2\text{F}_8\text{:Nd}^{3+}$,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 17, pp. 2–7, 1993.
- [64] M. Q. Morales, *Tesis doctoral*, “*Caracterización espectroscópica y aplicaciones de la conversión infrarrojo-visible en LiNbO_3 y YF_3 activados con iones Tm^{3+} y Er^{3+} .*” Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias Departamento de Física de Materiales, 2010.
- [65] L. Wang *et al.*, “A New Cubic Phase for a NaYF_4 Host Matrix Offering High Upconversion Luminescence Efficiency,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 37, pp. 5528–5533, 2015.
- [66] K. Teshima *et al.*, “Flux growth of highly crystalline $\text{NaYF}_4\text{:Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Tm}$) crystals with upconversion fluorescence,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 11, no. 4, pp. 995–999, 2011.
- [67] A. Santana-Alonso, A. C. Yanes, J. Méndez-Ramos, J. del-Castillo, and V. D. Rodríguez, “Sol-gel transparent nano-glass-ceramics containing Eu^{3+} -doped NaYF_4 nanocrystals,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 356, no. 18–19, pp. 933–936, 2010.

- [68] D. Jiang *et al.*, “Luminescent properties of Eu^{3+} -doped $\alpha\text{-NaYF}_4$ single crystal under NUV-excitation,” *J. Mod. Opt.*, vol. 64, no. 2, pp. 164–169, 2017.
- [69] S. Heer, K. Kömpe, H. U. Güdel, and M. Haase, “Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide-doped NaYF_4 nanocrystals,” *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 23–24, pp. 2102–2105, 2004.
- [70] L. Wang and Y. Li, “Controlled synthesis and luminescence of lanthanide doped NaYF_4 nanocrystals,” *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 4, pp. 727–734, 2007.
- [71] F. Liu, E. Ma, D. Chen, Y. Yu, and Y. Wang, “Tunable red-green upconversion luminescence in novel transparent glass ceramics containing $\text{Er}:\text{NaYF}_4$ nanocrystals,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 42, pp. 20843–20846, 2006.
- [72] C. Wang *et al.*, “Infrared spectral properties for $\alpha\text{-NaYF}_4$ single crystal of various Er^{3+} doping concentrations,” *Opt. Laser Technol.*, vol. 82, pp. 157–162, 2016.
- [73] D. Tu, Y. Liu, H. Zhu, R. Li, L. Liu, and X. Chen, “Breakdown of crystallographic site symmetry in lanthanide-doped NaYF_4 crystals,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 4, pp. 1128–1133, 2013.
- [74] B. Huang, H. Dong, K. L. Wong, L. D. Sun, and C. H. Yan, “Fundamental View of Electronic Structures of $\beta\text{-NaYF}_4$, $\beta\text{-NaGdF}_4$, and $\beta\text{-NaLuF}_4$,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 33, pp. 18858–18870, 2016.
- [75] Q. Wu *et al.*, “Tunable upconversion luminescence of monodisperse $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ nanoparticles,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 424, pp. 164–169, 2017.
- [76] B. C. Hong and K. Kawano, “Luminescence studies of the rare earth ions-doped CaF_2 and MgF_2 films for wavelength conversion,” *J. Alloys Compd.*, vol. 408–412, pp. 838–841, 2006.
- [77] P. T. Patil, A. Dimitrov, J. Radnik, and E. Kemnitz, “Sol-gel synthesis of metal fluoride supported Pd catalysts for Suzuki coupling,” *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 14, pp. 1632–1635, 2008.
- [78] B. C. Hong and K. Kawano, “Syntheses of $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles and the modified

- reducing TCRA treatment to divalent Eu ion,” *Opt. Mater. (Amst)*., vol. 30, no. 6, pp. 952–956, 2008.
- [79] M. Cao, C. Hu, and E. Wang, “The first fluoride one-dimensional nanostructures: Microemulsion-mediated hydrothermal synthesis of BaF₂ whiskers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 37, pp. 11196–11197, 2003.
- [80] I. Nicoara, M. Stef, and A. Pruna, “Growth of YbF₃-doped CaF₂ crystals and characterization of Yb³⁺/Yb²⁺ conversion,” *J. Cryst. Growth*, vol. 310, no. 7–9, pp. 1470–1475, 2008.
- [81] Y. Wang, L. A. Zhang, S. Shang, Z. K. Liu, and L. Q. Chen, “Accurate calculations of phonon dispersion in CaF₂ and CeO₂,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 88, no. 2, pp. 18–22, 2013.
- [82] N. Senguttuvan, M. Aoshima, K. Sumiya, and H. Ishibashi, “Oriented growth of large size calcium fluoride single crystals for optical lithography,” *J. Cryst. Growth*, vol. 280, no. 3–4, pp. 462–466, 2005.
- [83] R. NAKATA, N. Hashimoto, and K. Kawano, “High-conversion-Efficiency Solar Cell Using Fluorescence of Rare-Earth Ions.” .
- [84] A. Rehmer, K. Scheurell, and E. Kemnitz, “Formation of nanoscopic CaF₂ via a fluorolytic sol-gel process for antireflective coatings,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 8, pp. 1716–1723, 2015.
- [85] J. N. W. J.D. Joannopoulos, R.D. Meade, *Photonic crystals: molding the flow of light*. Princeton University Press, Princeton, 1995.
- [86] E. Yablonovitch, “Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, no. 20, pp. 2059–2062, 1987.
- [87] R. A. Depine, *Cristales fotonicos*. Departamento de Física, Univerisdad de Buenos Aires, 2015.
- [88] J. Mouette *et al.*, “Local Observation and Spectroscopy of Optical Modes in an Active Photonic-Crystal Microcavity,” vol. 113907, no. March, pp. 1–4, 2005.

- [89] G. Vincent, T. Frdtm, and B. P. F. Mytan, "Optical properties of porous silicon superlattices Optical properties of porous silicon superlattices," vol. 2367, pp. 18–21, 1994.
- [90] L. Pavesi and P. Dubos, "Random porous silicon multilayers: Application to distributed Bragg reflectors and interferential Fabry-Pérot filters," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 5, pp. 570–575, 1997.
- [91] B. E. Perilloux, *Thin-Film Design: Modulated Thickness and Other Stopband Design Methods*. SPIE Press, 2002.
- [92] S. Ilyas *et al.*, "Porous silicon based narrow line-width rugate filters," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 29, no. 6, pp. 619–622, 2007.
- [93] E. Lorenzo *et al.*, "Fabrication and optimization of rugate filters based on porous silicon," *Phys. Status Solidi C Conf.*, vol. 2, no. 9, pp. 3227–3231, 2005.
- [94] E. F. Schubert *et al.*, "Resonant cavity lightemitting diode Resonant cavity light-emitting diode," vol. 921, no. 1992, pp. 19–22, 2008.
- [95] P. A. Banger, A. Hardy, and A. E. Siegman, "Resonant modes of optical cavities with phase-conjugate mirrors," no. 1, 1980.
- [96] L. S. P. Frank L. Pedrotti, *Introduction to optics*, 2 nd. Englewood Cliffs, N.J Prentice Hall, 1993.
- [97] Y. Y. E. Slusher, "OPTICAL PROCESSES IN MICROCAVITIES," 1993.
- [98] N. Le Thomas, U. Woggon, and O. Scho, "Cavity QED with Semiconductor Nanocrystals," 2006.
- [99] A. M. Vredenberg, N. E. J. Hunt, E. F. Schubert, D. C. Jacobson, J. M. Poate, and G. J. Zydzik, "Controlled Atomic Spontaneous Emission from Er 3 in a Transparent Si / SiO₂ Microcavity," vol. 71, no. 4, pp. 517–520, 1993.
- [100] K. J. Vahala, "Optical microcavities" vol. 424, no. August, pp. 839–846, 2003.
- [101] S. Haroche, D. Kleppner, S. Horoche, and D. Kleppner, "CAVITY QUANTUM ELECTRODYNAMICS," vol. 42, no. 1, 1989.

- [102] K. Kobayashi. I.Mito “Single frequency and tunable laser diodes”, *Journal of Lightwave Technology*, vol. 6, 1988.
- [103] C. L. Joseph Goldstein, Dale Newbury, David Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 3rd ed. Springer, 2003.
- [104] K. R. Peters, *In electron Beam Interactions with Solids for Microscopy, Microanalysis, and Microlithography, SEM*. Inc., O´ Hare, Illinois, 1994.
- [105] F. A. jr Willard, H.H.; Merritt, L.L. jr.; Dean, J.A. y Settle, *Métodos Instrumentales de Análisis*. Grupo Editorial Iberoamérica. México, 1991.
- [106] I. to C. R. M. S. M. Handbooks, *Introduction to Crystallography*". *Royal Microscopical Society Microscopy Handbooks*. Oxford Science Publications, 1990.
- [107] V. K. P. P. Y. Zavalij, *Funfamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, 2nd ed. Springer, 2009.
- [108] J. G. Solé, L. E. Bausá, and D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. 2005.
- [109] M.Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamental of electrochemical deposition*, 2nd ed. John Wiley & Sons, 2006.
- [110] M. G. N. C. Suryanarayana, *X-Ray Diffraction A Practical Approach*. New York: Springer Science+Business Media, 1998.
- [111] P. L. Meena, P. K. Jain, N. Kumar, and K. S. Meena, “Study on the Atomic Term hSymbols for M^{3+} Free ion Configuration,” vol. 9, no. 3, pp. 1364–1372, 2011.
- [112] O. Svelto, *Principles of Lasers*. Plenum Press, New York, 1986.
- [113] M. Fox, G. F. Bertsch, and D. J. Griffiths, “Optical Properties of Solids,” vol. 1269, no. 2002, 2011.
- [114] M. J. Riseberg, L. A., and Weber, *Progress in Optics*. 14, ed. E. Wolf, North-Holland, Amsterdam, 1975.
- [115] W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak, “Electronic Energy Levels in the Trivalent

- Lanthanide Aquo Ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} ,” vol. 4424, 1968.
- [116] T. Miyakawa and D. L. Dexter, “Phonon sidebands, multiphonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids,” *Phys. Rev. B*, vol. 1, no. 7, pp. 2961–2969, 1970.
- [117] L. A. Riseberg. and H. W. Moos., “Multiphonon Orbit-Lattice Relaxation of Excited States of Rare-Earth Ions in Crystals,” *Phys. Rev.*, vol. 174, no. 2, pp. 429–438, 1968.
- [118] L. Nuñez, *Tesis doctoral “Propiedades Ópticas de los iones Tm^{3+} y Er^{3+} en LiNbO_3 .”* Universidad Autónoma de Madrid, 1995.
- [119] A. M. Blas, *Tesis doctoral. “Espectroscopía óptica de lantánidos en dobles volfratos y molibdatos sin transformación polimórfica.”* Universidad Autónoma de Madrid, 2003.
- [120] F. Azuel, *Advances in Nonradiative Processes in Solids*. Ed. Di Bartolo. Plenum N.Y.
- [121] T. Förster, “Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz,” vol. 248, no. 1938, 1948.
- [122] D. L. Dexter, “A Theory of Sensitized Luminescence in Solids Articles you may be interested in A Theory of Sensitized Luminescence in Solids,” vol. 836, 1953.
- [123] P. A. M. Dirac, “Quantum Mechanics of Many-Electron Systems,” pp. 714–733, 1929.
- [124] O. . Malta, “Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 42–44, pp. 4770–4776, 2008.
- [125] P. M. Levv and R. Haven, “in Two-Center Exchange Interactions*,” vol. I, 1968.
- [126] C. Z. Hadad and S. O. Va, “Energy-transfer processes induced by exchange interactions ’,” vol. 60, no. 12, pp. 8586–8594, 1999.
- [127] T. Kushida, “Energy Transfer and cooperative Optical Transitions in Rare-Earth Doped Inorganic Materials,” *J. tthe Phys. Soc. Japan*, pp. 1318–1326, 1973.

Apéndice A

Notación espectroscópica- Lantánidos

Acoplamiento Russell-Saunders (L-S)

El acoplamiento Russell-Saunders se refiere al acoplamiento espín-órbita de los electrones dentro de un átomo. Los momentos angulares orbitales y los momentos angulares de espín de los electrones individuales se suman para formar un momento angular orbital resultante L y un momento angular de espín resultante S .

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}, \quad \text{Ec. (A. 1)}$$

Números cuánticos

En la solución de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno, surge de la geometría espacial tres números cuánticos, y un cuarto número para el espín del electrón.

- $R(r)$ Número cuántico principal $n = 1, 2, 3, \dots$
- $P(\theta)$ Número cuántico orbital $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$
- $F(\phi)$ Número cuántico magnético
 $m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$
(Efecto Zeeman).
- $\uparrow\downarrow$ Número cuántico de espín $m_s = +1/2, -1/2$
(Momento angular intrínseco)

Términos espectroscópicos

Es la notación corta para un conjunto de funciones de onda degeneradas (misma energía). Un término espectroscópico o también conocido como símbolo de término atómico se compone de tres partes importantes:

Cuerpo	L	L- Momento angular orbital total de los electrones.
Superíndice	$^{2S+1}$ L	S- Momento angular de espín total de los electrones.
Subíndice	$^{2S+1}$ L _J	J- Momento angular total.

donde $2S+1$ es la multiplicidad del término y L únicamente toma valores enteros positivos incluyendo al cero, es decir;

$$L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$
$$S, P, D, F, G, \dots$$

Ec. (A. 2)

Las reglas de Hund contribuyen para obtener los términos espectroscópicos, son de gran apoyo para determinar el término del estado fundamental de los sistemas atómicos o iónicos. Estas reglas se pueden expresar de la siguiente manera:

- (i) Los términos permitidos por el principio de Pauli se ordenan de acuerdo al número cuántico S. El término de menor energía será aquel con un valor máximo de S (la multiplicidad más alta).
- (ii) Para un espín total dado, el término de más baja energía es aquel que tiene el número L más grande.
- (iii) Para un término espectroscópico dado, en un átomo teniendo su capa externa medio llena, el nivel de menor energía será el que tenga el menor número J posible. En un átomo que tenga su capa externa más que medio llena, el nivel de menor energía es aquel que tenga el mayor número J posible. Es decir, el valor más bajo de J es $|L - S|$ y su valor máximo es $L + S$.

Las reglas de Hund complementan al principio de exclusión de Pauli ayudando a determinar de manera precisa los términos espectroscópicos del estado fundamental. Estas reglas no pueden aplicarse a estados excitados.

La determinación de los términos espectroscópicos para la configuración f^n que corresponde a los iones Ln^{3+} es una tarea muy difícil, pues el número de microestados es demasiado grande, los microestados se refieren a las posibles combinaciones del orbital y espín para la configuración f^n (Ln^{3+}) [111]. El orden de microestados es de 14 para f^1/f^{13} , 91 para f^2/f^{12} , 364 f^3/f^{11} , 1001 para f^4/f^{10} , 2002 para f^5/f^9 , 3003 para f^6/f^8 y 3432 para f^7 . Para entender la importancia de la notación espectroscópica para iones Ln^{3+} , se abordará el caso específico del ion de Ce^{3+} e Yb^{3+} , además con la finalidad de mostrar un caso de mayor complejidad se hará el análisis para el ion de Eu^{3+} .

Términos espectroscópicos del ion Ce^{3+} e Yb^{3+}

La configuración electrónica del átomo de cerio es $[Xe] 4f^1 5d^1 6s^2$, la configuración electrónica del ion Ce^{3+} es $[Xe] 4f^1$. Esto representa que un electrón contribuye al momento orbital y de espín, por encontrarse en el orbital f existen 14 lugares que puede ocupar el espín del electrón:

$$\frac{4f}{m_l} \quad \overline{3} \quad \overline{2} \quad \overline{1} \quad \overline{0} \quad \overline{-1} \quad \overline{-2} \quad \overline{-3}$$

Se utiliza el coeficiente binomial para conocer el número total de microestados, es decir, los arreglos posibles del espín del electrón,

$$\binom{14}{6} = \frac{14!}{6!(14-6)!} = 14, \quad \text{Ec. (A. 3)}$$

que corresponden a los siguientes arreglos

$$\frac{\uparrow}{3} \quad \frac{}{2} \quad \frac{}{1} \quad \frac{}{0} \quad \frac{}{-1} \quad \frac{}{-2} \quad \frac{}{-3} \quad \frac{(m_l, m_s)}{(3, 1/2)}$$

$$\frac{\downarrow}{3} \quad \frac{}{2} \quad \frac{}{1} \quad \frac{}{0} \quad \frac{}{-1} \quad \frac{}{-2} \quad \frac{}{-3} \quad \frac{(m_l, m_s)}{(3, -1/2)}$$

$$\frac{}{3} \quad \frac{\uparrow}{2} \quad \frac{}{1} \quad \frac{}{0} \quad \frac{}{-1} \quad \frac{}{-2} \quad \frac{}{-3} \quad \frac{(m_l, m_s)}{(2, 1/2)}$$

$$\frac{}{3} \quad \frac{\downarrow}{2} \quad \frac{}{1} \quad \frac{}{0} \quad \frac{}{-1} \quad \frac{}{-2} \quad \frac{}{-3} \quad \frac{(m_l, m_s)}{(2, -1/2)}$$

$$\frac{}{3} \quad \frac{}{2} \quad \frac{\uparrow}{1} \quad \frac{}{0} \quad \frac{}{-1} \quad \frac{}{-2} \quad \frac{}{-3} \quad \frac{(m_l, m_s)}{(1, 1/2)}$$

$$\frac{}{3} \quad \frac{}{2} \quad \frac{\downarrow}{1} \quad \frac{}{0} \quad \frac{}{-1} \quad \frac{}{-2} \quad \frac{}{-3} \quad \frac{(m_l, m_s)}{(1, -1/2)}$$

$$\frac{}{3} \quad \frac{}{2} \quad \frac{}{1} \quad \frac{\uparrow}{0} \quad \frac{}{-1} \quad \frac{}{-2} \quad \frac{}{-3} \quad \frac{(m_l, m_s)}{(0, 1/2)}$$

$$\frac{}{3} \quad \frac{}{2} \quad \frac{}{1} \quad \frac{\downarrow}{0} \quad \frac{}{-1} \quad \frac{}{-2} \quad \frac{}{-3} \quad \frac{(m_l, m_s)}{(0, -1/2)}$$

$$\frac{}{3} \quad \frac{}{2} \quad \frac{}{1} \quad \frac{}{0} \quad \frac{\uparrow}{-1} \quad \frac{}{-2} \quad \frac{}{-3} \quad \frac{(m_l, m_s)}{(-1, 1/2)}$$

$$\frac{}{3} \quad \frac{}{2} \quad \frac{}{1} \quad \frac{}{0} \quad \frac{\downarrow}{-1} \quad \frac{}{-2} \quad \frac{}{-3} \quad \frac{(m_l, m_s)}{(-1, -1/2)}$$

$$\frac{}{3} \quad \frac{}{2} \quad \frac{}{1} \quad \frac{}{0} \quad \frac{}{-1} \quad \frac{\uparrow}{-2} \quad \frac{}{-3} \quad \frac{(m_l, m_s)}{(-2, 1/2)}$$

$$\frac{}{3} \quad \frac{}{2} \quad \frac{}{1} \quad \frac{}{0} \quad \frac{}{-1} \quad \frac{\downarrow}{-2} \quad \frac{}{-3} \quad \frac{(m_l, m_s)}{(-2, -1/2)}$$

$$\frac{}{3} \quad \frac{}{2} \quad \frac{}{1} \quad \frac{}{0} \quad \frac{}{-1} \quad \frac{}{-2} \quad \frac{\uparrow}{-3} \quad \frac{(m_l, m_s)}{(-3, 1/2)}$$

$$\frac{}{3} \quad \frac{}{2} \quad \frac{}{1} \quad \frac{}{0} \quad \frac{}{-1} \quad \frac{}{-2} \quad \frac{\downarrow}{-3} \quad \frac{(m_l, m_s)}{(-3, -1/2)}$$

Por otra parte, los valores que pueden tomar el momento angular de espín total (S) y el momento angular orbital (L) son:

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, s_1 + s_2 - 2, \dots, |s_1 - s_2|, \quad \text{Ec. (A. 4)}$$

$$L = l_1 + l_2 + \dots, l_1 + l_2 + \dots - 1, l_1 + l_2 + \dots - 2, \dots, |l_1 - l_2|, \quad \text{Ec. (A. 5)}$$

La contribución al momento orbital y de espín es de 1 electrón en el orbital 4f, por lo tanto, se pueden calcular los valores de S y L a partir de las ecuaciones (A.4) y (A.5);

$$l_1 = 3 \quad \Rightarrow \quad L = 3, 2, 1, 0$$

$$s_1 = 1/2 \quad \Rightarrow \quad S = 1/2$$

Nomenclatura para cada valor de L

L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18

S, P, D, F, G, H, I, K, L, M, N, O, Q, R, T, U, V, W, X

lo cual construye las siguientes notaciones

^2F ^2D ^2P ^2S

Para ^2F se tiene

$$L = 3, \quad \Rightarrow \quad m_l = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$$

$$S = 1/2, \quad \Rightarrow \quad m_s = 1/2, -1/2$$

$$\Rightarrow (m_l, m_s) = (3, 1/2), (3, -1/2), (2, 1/2), (2, -1/2), (1, 1/2), (1, -1/2), (0, 1/2), (0, -1/2), (-1, 1/2), (-1, -1/2), (-2, 1/2), (-2, -1/2), (-3, 1/2), (-3, -1/2)$$

Estas combinaciones de (m_l, m_s) corresponden a los 14 arreglos posibles del espín del electrón. Por lo tanto, las notaciones ^2D , ^2P y ^2S son descartadas. Siendo así la notación ^2F la que representa los estados energéticos del electrón en orbital 4f en el caso del ion de Ce^{3+} . Ahora analizaremos la degeneración del momento angular total, tomando en cuenta la multiplicidad de espín $(2S+1)$, indica dos posibles estados de J, que da lugar a los niveles Stark, y finalmente la notación espectroscópica.

		Degeneraciones de J	
^2F	$S = 1/2, L = 3 \Rightarrow J = 7/2, 5/2$	$\rightarrow$	$^2F_{7/2} \quad 4$
		$\rightarrow$	$^2F_{5/2} \quad 3$

En el caso del ion de terbio (Yb^{3+}) la configuración electrónica es $[Xe] 4f^{13}$. Lo que indica que 13 electrones contribuyen al momento orbital y de espín, al igual que en el caso del ion de Ce^{3+} por encontrarse en el orbital f existen 14 lugares que puede ocupar el espín del

electrón, así que al hacer la operación del coeficiente binomial para conocer el número total de microestados resulta en total de 14. Por lo tanto, el procedimiento para determinar los términos espectroscópicos es similar que en el caso antes tratado, resultando los mismos términos espectroscópicos. Sin embargo, para determinar la notación del estado fundamental se debe tener en cuenta una de las reglas de Hund que son enunciadas al inicio de este apéndice. La cual nos dice que:

Para un término espectroscópico dado, en un átomo teniendo su capa externa medio llena, el nivel de menor energía será el que tenga el menor número J posible. En un átomo que tenga su capa externa más que medio llena, el nivel de menor energía es aquel que tenga el mayor número J posible. Es decir, el valor más bajo de J es $|L - S|$ y su valor máximo es $L + S$.

Por lo tanto, en el caso del ion del Ce^{3+} el estado fundamental corresponde la notación $^2F_{5/2}$ y el estado excitado a $^2F_{7/2}$, para el caso del ion de Yb^{3+} corresponde la notación $^2F_{7/2}$ para el estado fundamental, y el término $^2F_{5/2}$ para el estado excitado.

Términos espectroscópicos del ion Eu^{3+}

La configuración electrónica del átomo de Europio es $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$, y la configuración electrónica del ion Eu^{3+} es $4f^6$. Lo que representa que seis electrones contribuyen al momento orbital y de espín, por encontrarse en el orbital f existen 14 lugares que puede ocupar el espín de cada electrón:

$$\begin{array}{cccccccc} 4f & & & & & & & \\ \hline m_l & 3 & 2 & 1 & 0 & -1 & -2 & -3 \end{array}$$

Para conocer el número total de microestados, es decir, los arreglos posibles de cada espín para los seis electrones se utilizan la Ec. (A.3)

$$\binom{14}{6} = \frac{14!}{6! (14 - 6)!} = 3,003,$$

Algunos de los arreglos que proporciona el coeficiente binomial son excluidos debido a que viola el principio de exclusión de Pauli, y otros por los estados que van siendo llenados.

La contribución al momento orbital y de espín es de los 6 electrones en el orbital 4f, por lo tanto se pueden calcular los valores de S y L a partir de las ecuaciones (A.4) y (A.5);

$$s_1 = 1/2, s_2 = 1/2, s_3 = 1/2, s_4 = 1/2, s_5 = 1/2, s_6 = 1/2 \Rightarrow$$

$$S = 3, 2, 1, 0$$

$$l_1 = 3, l_2 = 3, l_3 = 3, l_4 = 3, l_5 = 3, l_6 = 3 \Rightarrow$$

$$L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18$$

Nomenclatura para cada valor de L

$$L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18$$

$$S, P, D, F, G, H, I, K, L, M, N, O, Q, R, T, U, V, W, X$$

Los “posibles” términos espectroscópicos para los iones de Eu^{3+} son 76 que se muestran a continuación:

$${}^7X \ {}^7W \ \dots \ {}^7I \ {}^7H \ {}^7G \ {}^7F \ {}^7D \ {}^7P \ {}^7S$$

$${}^5X \ {}^5W \ \dots \ {}^5I \ {}^5H \ {}^5G \ {}^5F \ {}^5D \ {}^5P \ {}^5S$$

$${}^3X \ {}^3W \ \dots \ {}^3I \ {}^3H \ {}^3G \ {}^3F \ {}^3D \ {}^3P \ {}^3S$$

$${}^1X \ {}^1W \ \dots \ {}^1I \ {}^1H \ {}^1G \ {}^1F \ {}^1D \ {}^1P \ {}^1S$$

Se deben analizar los posibles arreglos (m_l , m_s) para determinar los términos espectroscópicos, sin embargo, al ser un gran número de posibilidades se convierte en una tarea complicada. A continuación, analizaremos únicamente los términos ${}^7F$ y ${}^5D$ que son los niveles energéticos que participan en la emisión en el rango visible del ion de Eu^{3+} .

Para ${}^7F$ se tiene

$$S = 3, \quad m_s = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$$

$$L = 3, \quad m_l = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$$

$$\Rightarrow (m_l, m_s) = (3,3), (3,2), (3,1), (3,0), (3,-1), (3,-2), (3,-3), (2,3), (2,2), (2,1), (2,0), (2,-1), (2,-2), (2,-3), (1,3), (1,2), (1,1), (1,0), (1,-1), (1,-2), (1,-3), (0,3), (0,2), (0,1), (0,0), (0,-1), (0,-2), (0,-3), (-1,3), (-1,2), (-1,1), (-1,0), (-1,-1), (-1,-2), (-1,-3), (-2,3), (-2,2), (-2,1), (-2,0), (-2,-1), (-2,-2), (-2,-3), (-3,3), (-3,2), (-3,1), (-3,0), (-3,-1), (-3,-2), (-3,-3).$$

De las cuales todas las combinaciones son posibles. Ahora se tratará el caso para el termino ${}^5D$.

Para ${}^5D$ se tiene

$$S = 2, \quad m_s = 2, 1, 0, -1, -2$$

$$L = 2, \quad m_l = 2, 1, 0, -1, -2$$

$$\Rightarrow (m_l, m_s) = (2,2), (2,1), (2,0), (2,-1), (2,-2), (2,-3), (1,3), (1,2), (1,1), (1,0), (1,-1), (1,-2), (1,-3), (0,3), (0,2), (0,1), (0,0), (0,-1), (0,-2), (0,-3), (-1,3), (-1,2), (-1,1), (-1,0), (-1,-1), (-1,-2), (-1,-3), (-2,3), (-2,2), (-2,1), (-2,0), (-2,-1), (-2,-2)$$

Estas combinaciones también son posibles, esto corrobora que los términos ${}^7F$ y ${}^5D$ describen niveles de energía del ion de Eu^{3+} , ahora veamos la degeneración del momento angular total, que da lugar a los niveles Stark.

			Degeneraciones de J
${}^7F$ $S = 3, L = 3 \Rightarrow J = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$	$\longrightarrow$	${}^7F_6$	13
	$\longrightarrow$	${}^7F_5$	11
	$\longrightarrow$	${}^7F_4$	9
	$\longrightarrow$	${}^7F_3$	7
	$\longrightarrow$	${}^7F_2$	5
	$\longrightarrow$	${}^7F_1$	3

	$\longrightarrow$	${}^7F_0$	1
${}^5D$ $S = 2, L = 2 \implies J = 4, 3, 2, 1, 0$	$\longrightarrow$	${}^5D_4$	9
	$\longrightarrow$	${}^5D_3$	7
	$\longrightarrow$	${}^5D_2$	5
	$\longrightarrow$	${}^5D_1$	3
	$\longrightarrow$	${}^5D_0$	1

Después de realizar el análisis completo de todas las posibles combinaciones se encuentra que para la configuración f^6 que corresponde a los iones de Eu^{3+} se tienen 33 términos espectroscópicos, que son los siguientes:

${}^1S, {}^1P, {}^1D, {}^1F, {}^1G, {}^1H, {}^1I, {}^1K, {}^1L, {}^1M, {}^1N, {}^1Q,$

${}^3P, {}^3D, {}^3F, {}^3G, {}^3H, {}^3I, {}^3K, {}^3L, {}^3M, {}^3N, {}^3O,$

${}^5S, {}^5P, {}^5D, {}^5F, {}^5G, {}^5H, {}^5I, {}^5K, {}^5L,$

${}^7F$

Estos términos también corresponden a la configuración f^8 asociada al ion de Tb^{3+} .

Apéndice B

Probabilidades de transición

Los electrones pueden tener distintos estados energéticos, tras la absorción o la emisión de energía. Cuando los electrones cambian a estados menos energéticos a partir de uno de mayor energía, estos pueden liberar energía por diferentes medios, las dos principales es por medio de fotones, o bien de fonones. La probabilidad P_{if} de inducir una transición óptica de un estado inicial a final es proporcional a $|\langle \psi_f | H | \psi_i \rangle|^2$, ψ_i y ψ_f son eigenfunciones del estado base y excitado, respectivamente, H es el hamiltoniano de interacción de la luz incidente y el sistema. Aplicando la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo se encuentra que la probabilidad de transición P_{if} está dada como

$$P_{if} = \frac{\pi}{2\hbar^2} |H_{if}^0|^2 \delta(\Delta\omega) \quad \text{Ec. (B. 1)}$$

donde $\delta(\Delta\omega) = \delta(\omega - \omega_0)$ indica que las transiciones son posibles únicamente para radiación monocromática, es decir, de una frecuencia apropiada $\omega = \omega_0$ [112]. Si la transición es de naturaleza dipolar eléctrica el hamiltoniano puede escribirse como $H = \mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$, donde $\mathbf{p}$ es el momento dipolar eléctrico y $\mathbf{E}$ es el campo eléctrico de la radiación. Se puede reescribir el hamiltoniano de interacción como:

$$H_{if}^0 = \mathbf{E}_0 \cdot \boldsymbol{\mu}_{if} \quad \text{Ec. (B. 2)}$$

donde E_0 es el valor en el núcleo, μ_{if} es el llamado elemento de matriz del momento dipolar eléctrico, dado por

$$\boldsymbol{\mu}_{if} = \langle \psi_f | e \mathbf{r} | \psi_i \rangle = e \int \psi_f^* \mathbf{r} \psi_i dV \quad \text{Ec. (B. 3)}$$

haciendo algunas consideraciones para el campo eléctrico $\mathbf{E}_0$ se puede reescribir la Ec. B.1, dando la siguiente expresión para la probabilidad de absorción entre dos niveles.

$$P_{if} = \frac{\pi}{3n\epsilon_0 c_0 \hbar^2} I |\mu_{if}|^2 \delta(\Delta\omega) \quad \text{Ec. (B. 4)}$$

donde $I = \frac{1}{2} n c_0 \epsilon_0 E_0^2$ es la intensidad de la radiación incidente. Además $|\mu_{if}| = |\mu_{fi}| = |\mu|$, por lo tanto se puede concluir que la probabilidad de absorción entre dos estados definidos inicial (i) y final (f) es igual a la probabilidad de emisión estimulada entre los niveles i y f .

$$P_{if} = P_{fi} = P \quad \text{Ec. (B.5)}$$

de las expresiones B.4 y B.5 se puede ver que las probabilidades de transición dependen del elemento de matriz del momento dipolar eléctrico μ , estas transiciones se conocen como transiciones dipolares eléctricas, y son permitidas siempre que $\mu \neq 0$. El elemento de matriz μ es igual a cero siempre que las funciones de onda ψ_i y ψ_f tengan la misma paridad. Por lo tanto las transiciones dipolares eléctricas son permitidas para estados inicial y final que tengan paridad opuesta, siendo prohibidas para estados con igual paridad, la paridad de los estados está dado por $(-1)^l$, que es conocido como regla de selección de Laporte, donde l es el número cuántico orbital. Sin embargo, en algunos cristales no se obedece rigurosamente esta ley. Aunque una transición esté prohibida por un proceso dipolar eléctrico, es posible observar bandas de absorción y emisión que son inducidas por una transición dipolar magnética. El hamiltoniano de interacción está dado por $H = \mathbf{u}_m \cdot \mathbf{B}$, $\mathbf{u}_m$ es el momento dipolar magnético y $\mathbf{B}$ el campo magnético de la radiación incidente. Se ha demostrado que las transiciones dipolares magnéticas son mucho más débiles que transiciones dipolares eléctricas [108].

También es importante tener en cuenta las reglas para otros órdenes de interacción, como la interacción electrón -electrón, espín-orbita:

- Para los términos ^{2S+1}L , las transiciones son permitidas para $\Delta S=0$ y $\Delta L \neq 0$.
- Para los términos $^{2S+1}L_J$, la regla de selección es $\Delta J = \pm 1, 0$, pero $J=0 \rightarrow J=0$ está prohibida.

S es el momento angular de espín, L es momento angular orbital y J el momento angular total. Y la relación con la probabilidad de transición de estos parámetros se muestra a continuación.

Probabilidad de emisión espontanea

En un sistema de dos niveles una vez que el sistema es excitado, este puede regresar de manera espontánea a un estado de menor energía emitiendo un fotón con una energía correspondiente a la separación de energía entre los niveles de energía. La probabilidad de emisión espontanea está relacionada con la probabilidad de absorción a través de los coeficientes de Einstein, así que para un proceso dipolar eléctrico, la probabilidad de emisión espontanea está dada por:

$$A = \frac{n\omega_0^3}{3\pi\hbar\epsilon_0 c^3} |\mu|^2 \quad \text{Ec. (B. 6)}$$

donde ω_0 corresponde a la frecuencia de transición del sistema (estado inicial y final), n es el índice de refracción del medio, c la velocidad de luz en el vacío, la ϵ_0 es la permitividad del vacío, μ es el elemento del momento dipolar eléctrico. De acuerdo a la Ec. (B.6) vemos que la probabilidad de emisión espontanea es proporcional a $|\mu|^2$, por lo que se pueden considerar las mismas reglas de selección que se establecieron previamente para la absorción y emisión estimulada.

El efecto del campo de cristal en las probabilidades de transición

Para determinar la probabilidad de absorción y emisión para iones dentro de un cristal, se debe hacer una corrección tomando en cuenta el campo eléctrico local $\mathbf{E}_{loc}$ que actúa sobre los electrones 4f debido a la onda electromagnética incidente. Este campo eléctrico puede ser diferente al campo eléctrico promedio $\mathbf{E}_0$ considerado en la Ec. (B.2). Para tomar en cuenta este efecto se debe reemplazar el termino $|\mu|^2$ por $(\mathbf{E}_{loc}/\mathbf{E}_0)^2 |\mu|^2$ en la probabilidad de transición dada por la Ec. (B.4) y (B.6), la probabilidad de emisión espontanea resulta

$$A = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4n\omega_0^3}{3\hbar c^3} \left(\frac{\mathbf{E}_{loc}}{\mathbf{E}_0} \right)^2 |\mu|^2 \quad \text{Ec. (B.7)}$$

Para establecer una relación entre la probabilidad de transición de la Ec. (B.4) y una cantidad medible experimental, se introduce una cantidad adimensional llamada *fuerza de oscilador* f , dada como:

$$f = \frac{2m\omega_0}{3\hbar e^2} \times |\mu|^2 \quad \text{Ec. (B. 8)}$$

donde m es la masa del electrón, ω_0 es la frecuencia en el pico de absorción, clásicamente la fuerza de oscilador representa el número de osciladores de dipolos eléctricos que pueden ser estimulados por el campo de radiación. Comparando las expresiones (B.7) y (B.8) se obtiene la relación directa que existe entre la fuerza de oscilador y la probabilidad de emisión espontánea

$$A = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\omega_0^2 e^2}{mc_0^3} \left[\left(\frac{E_{loc}}{E_0} \right)^2 n \right] \times f \quad \text{Ec. (B.9)}$$

se entiende que el área bajo un espectro de absorción, $\int \alpha(\omega) d\omega$, debe ser proporcional a $|\mu|^2$ y a la densidad de centros de absorción N , entonces se tiene

$$\int \alpha(\omega) d\omega = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\pi^2 e^2}{mc_0} \left[\left(\frac{E_{loc}}{E} \right)^2 \frac{1}{n} \right] \times f \times N \quad \text{Ec. (B. 10)}$$

Para iones con alta simetría se tiene el factor de corrección $E_{loc}/E_0 = (n^2+2)/3$ [113], n es el índice de refracción del medio, aunque este factor de corrección no es estrictamente válido para centros de bajas simetría, en algunas casos es utilizando, entonces a partir de esta corrección y los valores de algunas constantes la Ec. (B.10) se puede reescribir como:

$$N(cm^{-3})f = 54.1 \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \int \alpha(\omega)(cm^{-3})d\omega \quad \text{Ec. (B.11)}$$

esta ecuación es conocida como la fórmula de Smakula para procesos de absorción de dipolos eléctricos, en una aproximación dipolar eléctrica. Esta relación permite calcular la fuerza de oscilador (o $|\mu|^2$) a partir de un espectro de absorción, si la densidad de centros de absorción es conocida, o viceversa, o determinar el número de centros de absorción si se conoce la fuerza de oscilador.

Para que la transición sea de manera no radiativa, es decir, mediante fonones en la red, se debe tomar en cuenta que la probabilidad es más alta cuanto menor sea la diferencia de energía entre niveles involucrados [114], así que es más probable la relajación no radiativa entre niveles Stark .

Transiciones radiativas: Teoría de Judd-Ofelt

La teoría de Judd-Ofelt es un método semi-empírico que se utiliza para estimar las probabilidades de transición entre niveles de energía de los iones Ln^{3+} en un cristal, este estudio se realizó de manera simultánea, pero de manera independiente por Judd y Ofelt en 1962. Cuando se pretende calcular probabilidad de transición entre un estado inicial y final el problema central es determinar de manera precisa los estados mezclados inicial y final, por lo tanto, en el caso de los iones Ln^{3+} el efecto de campo de cristal se puede tomar como una perturbación a primer orden que da lugar a los estados con mezcla de paridad. Para ellos la teoría de Judd-Ofelt hace las siguientes consideraciones para hacer el cálculo de probabilidad:

- Los estados excitados son intraconfiguracionales y están degenerados en sus números cuánticos excepto en n y l .
- Las transiciones $4f^n \rightarrow 4f^n$ es el resultado de la mezcla de configuraciones por perturbaciones del campo de cristal, supone que la diferencia de energía entre los niveles $4f$ implicados es mucho menor que la separación entre configuraciones.
- Considera que todos los subniveles Stark del estado fundamental están igualmente poblados.

En la Fig. B1.a se muestra parte del diagrama de Dieke del ion Eu^{3+} y el espectro de emisión del ion Eu^{3+} dentro de un cristal de LiNbO_3 , se observan las transiciones ópticas desde el estado excitado $^5\text{D}_0$ ($J' = 0$) hacia los subniveles del estado $^7\text{F}_J$ ($J = 1$ a 4). En la Fig. B1.b se observa un espectro típico de absorción de un ion Ln^{3+} dentro de un cristal, se ejemplifica una transición $J \rightarrow J'$, la cual en principio solo está permitida en el orden dipolar magnético, las reglas de selección son $\Delta J = 0, \pm 1$, con $0 \leftrightarrow 0$ prohibida. Sin embargo, aunque las transiciones $f \rightarrow f$ están en principio prohibidas por la regla de paridad de Laporte, la mayoría de las transiciones en iones Ln^{3+} ocurren en el orden dipolar eléctrico. Esto se debe a la mezcla de los estados $4f^n$ con estados excitados de paridad opuesta $4f^{n-1}5d$.

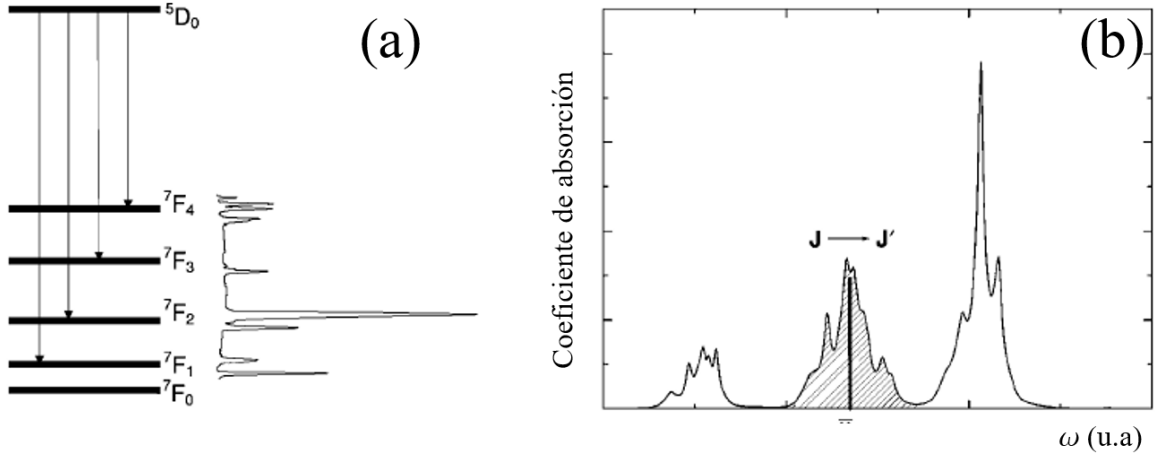


Fig. B1 a) Espectro de emisión del ion Eu^{3+} dentro de la matriz de Li-NbO_3 y parte del diagrama de Dieke correspondiente al Eu^{3+} b) Espectro de absorción típico de un ion Ln^{3+} en un cristal, se muestra una transición $J \rightarrow J'$ con frecuencia ω_0 [108].

La fuerza de oscilador f para una banda de absorción $J \rightarrow J'$ se puede estimar a partir de la expresión (B.8), reescribiendo:

$$f = \frac{2m\bar{\omega}_0}{3\hbar e^2(2J+1)} \times |\mu|^2 \quad \text{Ec. (B.12)}$$

donde se ha incluido el factor $(2J+1)$ para tomar en cuenta la degeneración del estado inicial y un promedio de la frecuencia ω_0 correspondiente a la transición $J \rightarrow J'$ (Fig. B1.b). Judd y Ofelt demostraron que para una transición dipolar eléctrica $f \rightarrow f$ el cuadrado del elemento de la matriz de la Ec. (B.12) puede ser escrito como:

$$|\mu|^2 = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \times |\langle \alpha J || U^{(t)} || \alpha' J' \rangle|^2 \quad \text{Ec. (B.13)}$$

donde Ω_t ($t=2,4$ y 6) son los llamados parámetros de intensidad de Judd-Ofelt y $|\langle \alpha J || U^{(t)} || \alpha' J' \rangle|$ son los elementos de matriz reducida. Los parámetros de Judd-Ofelt caracterizan la fuerza y naturaleza del campo cristalino de paridad impar actuando sobre los iones Ln^{3+} . Los elementos de matriz reducido pueden ser obtenidos de datos publicados por Carnall et al., [115]. Así que es posible determinar la fuerza de oscilador dada alguna absorción o emisión, si los parámetros Ω_t son conocidos.

Los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt se pueden obtener a partir del análisis de espectros de absorción a temperatura ambiente de cristales dopados con iones Ln^{3+} , siempre y cuando se conozca la concentración de los iones y el índice de refracción del cristal. Utilizando la fórmula de Smakula (Ec. (B.11)) se puede determinar experimentalmente la fuerza de oscilador f_{exp} para cada transición de absorción $J \rightarrow J'$, calculando el área de absorción correspondiente, por ejemplo el área sombreada que se ve en la Fig. B1.b. Enseguida, mediante un ajuste de mínimos cuadrados de los valores f_{exp} a los valores correspondientes calculados f_{cal} (utilizando las ecuaciones (B.12) y (B.13)) para las transiciones de absorción $J \rightarrow J'$, se determinan los parámetros Ωt .

Una vez que son calculados los parámetro Ωt es posible calcular la fuerza de oscilador f para cualquier transición dada ya sea de absorción o emisión entre cualquier par de estados J , incluso donde no se involucre el estado fundamental. Esto puede llevarse a cabo utilizando las expresiones (B.12) y (B.13). Y lo más importante, esto permite determinar la probabilidad de emisión espontánea A , a partir de las relaciones (B.9), (B.12) y (B.13) se puede escribir

$$A_{J' \rightarrow J} = \frac{8\pi^2 e^2 \chi}{3\hbar \epsilon_0 \lambda_0^3 (2J' + 1)} \times S_{J'J} \quad \text{Ec. (B.14)}$$

donde λ_0 es la longitud de onda de emisión, $\chi = \{[(n^2+2)/3]^2 \times n\}$, $S_{J'J} = |\mu|^2/e^2$ (J' denota el estado inicial y J estado final). El factor $S_{J'J}$ es conocido como la fuerza de la transición dipolar eléctrica y puede calcularse directamente de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt y de los elementos de matriz reducido de la Ec. (B.13). Además, a partir de la probabilidad de transición radiativa (DE) se puede calcular el coeficiente de distribución de la luminiscencia $\beta_{J'J}$ ($J \rightarrow J'$), también se puede obtener la vida media radiativa $\tau_{\text{rad } J}$ del multiplete $^{2S+1}L_J$. Que son valores que se pueden comparar con valores experimentales obtenidos de estudios de fotoluminiscencia. Si se consideran transiciones dipolares magnéticas, es posible obtener una expresión para la fuerza de oscilador, con ello poder deducir una probabilidad de transición radiativa dipolar magnética, finalmente se obtiene una probabilidad de transición radiativa total sumándola a la probabilidad para el caso dipolar eléctrico.

De la teoría de Judd-Ofelt, se derivan algunas reglas generales para las transiciones DE entre los estados $4f^n$ de los iones Ln^{3+} en un sistema cristalino.

- $\Delta J \leq 6$; $\Delta S=0$, y $\Delta L \leq 6$.
- Para los iones con número par de electrones:
 - (i) $J=0 \leftrightarrow J' = 0$ es prohibida
 - (ii) $J=0 \leftrightarrow J'$ impar, las transiciones son débiles
 - (iii) $J=0 \leftrightarrow J' = 2,4,6$, deben ser transiciones intensas

Estas reglas pueden ser útiles para establecer predicciones preliminares, aunque las reglas reales que determinan una transición deben determinarse por consideraciones de teoría de grupos.

Transiciones no radiativas

La relajación de la energía de un electrón excitado puede ser también no-radiativa (sin emisión de fotones). Existen varios mecanismos que producen procesos de relajación no radiativa, pero fundamentalmente se consideran dos procesos; relajación multifonónica y transferencia de energía.

La probabilidad de transición no-radiativa por emisión de fonones W_{nr} para Ln^{3+} , se puede representar en función de la diferencia de energía ΔE , entre el estado inicial y final. La probabilidad está dada por la ecuación conocida como *ley de gap* [116, 118].

$$W_{nr} = \beta \exp(-\alpha \Delta E) \quad \text{Ec. (B.15)}$$

donde β y α son parámetros característicos de la matriz. La relajación no radiativa se produce mediante la creación de un número ph de fonones de la red, conocida como relajación multifonónica. La probabilidad de transición multifonónica se escribe como

$$W_{nr}^p(T) = W_{nr}^p(0)(1 + n_{eff})^{ph} \quad \text{Ec. (B.16)}$$

donde n_{eff} es el factor de ocupación del fonón efectivo dado por

$$n_{eff} = [\exp(\hbar\omega_{eff}/kT) - 1]^{-1} \quad \text{Ec. (B.17)}$$

La energía de los fonones disponibles se conoce a partir de medidas de los espectros vibracionales como espectroscopia Raman o IR. Se supone que el fonón más probable para propiciar los decaimientos multifonónicos es el de máxima energía. De esta forma, el número de fonones involucrados en el proceso es el menor posible. Sin embargo, hay casos en que se requiere al menos dos o más tipos de fonones diferentes para explicarlas [119]. En tal caso la Ec. (B.17) se escribe

$$W_{nr}^p(T) = W_{nr}^p(0) \prod_i (1 + n_{eff}^{(i)})^{ph_i} \quad \text{Ec. (B.18)}$$

con $n_{eff}^{(i)} = [\exp(\hbar\omega_{eff}^{(i)}/kT) - 1]^{-1}$ y $\Delta E = \sum_i ph \cdot \hbar\omega_{eff}^i$ donde i designa los diferentes fonones involucrados [119].

Por otro lado cuando dos iones dopantes se encuentran suficientemente cerca uno del otro dentro de un cristal, puede tener lugar una transferencia de energía de un ion a otro [120], esto evidentemente está en función de la concentración de iones Ln^{3+} en el cristal pues a mayor concentración es más probable que se llegue a la distancia antes mencionada, además este tipo de transferencia se puede dar entre iones iguales o diferentes. Hay tres tipos de procesos principales de transferencia no radiativa: interacción de intercambio, interacción multipolar eléctrica e interacción multipolar magnética. Este tipo de transferencia de energía fue estudiado inicialmente por Förster y Dexter, a partir de sus estudios se han desarrollado diferentes modelos para explicar los fenómenos alrededor de este proceso [121, 122].

La probabilidad de transferencia resonante W_{DA} entre un ion dador y un ion aceptor está dada por la siguiente expresión.

$$W_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_D^* \Psi_A | H_{DA} | \Psi_D \Psi_A^* \rangle|^2 \int L_D(E) \cdot L_A(E) dE \quad \text{Ec. (B.19)}$$

H_{DA} es el hamiltoniano de interacción Ψ_D^* y Ψ_A son las funciones de onda de ion dador y aceptor en la situación inicial, Ψ_D y Ψ_A^* en la situación final. El asterisco indica que el ion

está excitado, $L_D(E)$ y $L_A(E)$ son las formas de línea de la emisión del dador y la absorción del aceptor. En la Ec. (B.19) representa el solapamiento de las bandas involucradas en la transferencia de energía, con el objetivo de tener una expresión que sea analítica ya sea para la interacción de intercambio o interacción multipolar eléctrica o bien interacción multipolar magnética se debe sustituir en la expresión W_{DA} el hamiltoniano de interacción preciso para cada interacción [123-127].

