

Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea



TRABAJO FINAL DE MASTER

Desarrollo de un recubrimiento sensor óptico para la medida de tensiones inducidas por temperatura en un sustrato cerámico de Al₂O₃.

Presentado por: Vanessa Gutiérrez Cano

Realizado en: Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada. Universidad de Cantabria.

Bajo la dirección de: Ignacio Hernández Campo

Agradecimientos

Me gustaría expresar mi agradecimiento en primer lugar a Ignacio Hernández por dirigir mi proyecto y ayudarme con la compresión de los resultados obtenidos, y también a Jesús González por ayudarme con las medidas en el Raman aún a expensas del tiempo que debería haber empleado en su propio trabajo.

También me gustaría agradecer a Luis Echeandía por su ayuda con los montajes experimentales y por sus constantes ánimos, y a Rafa Valiente por sus consejos.

Resumen

El objetivo principal de este trabajo es el estudio de materiales ópticamente activos con el propósito de determinar el estado termotensional de materiales.

Para ello se ha empleado un recubrimiento de Y_2O_3 : 2% Er^{3+} , 20% Yb^{3+} y SiO₂ sobre un sustrato de Al₂O₃. Mediante la medida de la luminiscencia del Er^{3+} producida por fenómenos de Up-conversion y la fluorescencia de las líneas R1 y R2 de las impurezas naturales de Cr^{3+} en Al₂O₃ se han estudiado los efectos térmicos y de presión.

Palabras clave: tensiones, temperatura, luminiscencia, Er^{3+} , rubí, alúmina.

Abstract

The main goal of this project was to study optically active materials in order to determinate its thermo-tensional state.

For this, we have used a Y_2O_3 : 2% Er^{3+} , 20% Yb^{3+} and SiO_2 coating over an Al_2O_3 substrate. The luminescence produced by upconversion phenomena in Er^{3+} and the fluorescence of the R1 and R2 lines of the natural impurities of Cr^{3+} in Al_2O_3 were measured in order to study the thermal and pressure effects.

Key words: stress, temperature, luminescence, Er^{3+} , ruby, alumina.

Índice

1.	Introducción 1.1. Objetivos del trabajo				
	 Sensores ópticos de temperatura: materiales dopados con iones de Tierras Raras trivalentes	3 5			
	1.4. Sensores ópticos de presión: espectroscopía del Rubí .	7			
2.	Técnicas experimentales	9			
	2.1. Síntesis de Y_2O_3 : Er ³⁺ , Yb ³⁺	9			
	2.2. Preparación Sol-Gel de la protección de silice de las muestras	11			
3.	Caracterización	12			
	3.1. Difracción de Rayos X	12			
	3.2. Técnicas espectroscópicas	12			
	3.2.1. Fotoluminiscencia: Emisión	12			
	3.2.2. Espectroscopía Raman	15			
4.	Resultados y análisis	17			
	4.1. Identificación de las fases	17			
	4.1.1. Difracción de rayos X	17			
	4.1.2. Espectroscopía Raman	19			
	4.2. Dependencia de la luminiscencia con la temperatura .4.3. Análisis de la luminiscencia: Calibración de la tem-	20			
	peratura	21			
	las tensiones	23			
	4.5. Análisis de las tensiones en un entorno caliente	24 24			
5.	Trabajo futuro	29			
6.	Conclusiones	30			
7.	Referencias 3				

1. Introducción

El continuo y masivo avance de la industria hace que cada día sean necesarios nuevos y más precisos sistemas de control de la calidad y del estado de la producción. En una sociedad donde el tiempo apremia, y la necesidad de abaratar costes es una prioridad, el desarrollo de un nuevo sistema capaz de determinar el estado de la producción de manera más simple y no destructivamente se presenta como una alternativa real.

Lo que se busca es un método de medida de tensiones de materiales cerámicos en entornos calientes que sea sencillo, rápido y a la vez implementable en cualquier tipo de cadena de producción. En este trabajo se propone un método óptico, sin contacto, no destructivo, rápido y escalable.

Se ha elegido un sustrato de alúmina por su gran resistencia, y porque la alúmina forma parte de nuevas mezclas cerámicas de alta resistencia a la temperatura, aislantes térmicos, etc. Asimismo, se ha elegido un recubrimiento de Y_2O_3 : Er^{3+} , Yb^{3+} por sus favorables propiedades ópticas, térmicas y etsructurales, éstas últimas similares a las de la alúmina.

1.1. Objetivos del trabajo

El presente trabajo tiene por objetivo el estudio combinado de tensiones y temperaturas de materiales cerámicos en resolución espacial. Para ello se ha empleado la luminiscencia del Er^{3+} en excitación IR en un recubrimiento de Y_2O_3 : Er^{3+} , Yb^{3+} como sensor óptico de temperatura sobre un sustrato de Al_2O_3 , de tal modo que junto con el estudio del sensor Cr^{3+} de presión y temperatura poder descomponer ambas contribuciones producidas por focos de calor.

Los fenómenos luminiscentes de tierras raras son herramientas sencillas y sensibles debido a su relativa eficiencia y la característica estructura en forma de bandas de energía estrechas, relativamente independientes de la matriz. En particular, el Er^{3+} es el arquetipo emisor visible en compuestos cerámicos. El ión Er^{3+} (configuración electrónica $4\mathrm{f}^{11}$) emite en el visible (verde, rojo) e IR (800, 980, 1500 nm) [1]. Los estados responsables de la emisión de las líneas verdes -520nm, 545nm- están termalizados, y por ello, con una selección adecuada de matriz, se pueden utilizar como termómetros en el rango 100-500 °C. En concreto, se ha utilizado una excitación a más baja energía (UC) al existir resonancia entre la excitación del ión Yb^{3+} a 980nm y la del Er^{3+} , de modo que puede ser fácilmente transferida.

La matriz de Y_2O_3 es asimismo una matriz de propiedades adecuadas en un amplio rango de temperaturas a partir del ambiente. Es fácilmente depositable en un recubrimiento a partir de precursores baratos, pero hay que protegerla porque es higroscópica.

El sustrato de Al_2O_3 es luminiscente debido a las impurezas (~ 1000ppm) de Cr³⁺ que ocurren de forma natural, y ésta luminiscencia es sensible a la temperatura y a la presión. Es por ello que el uso conjunto de ambos sensores permite analizar las distribuciones de temperatura y presión, y separar las correspondientes contribuciones para poder hacer un mapeado en resolución espacial bidimensional de los gradientes a lo largo de la pieza.

Visto desde una perspectiva industrial, ambos sensores podrían implementarse fácilmente en la matriz cerámica deseada sin necesidad de grandes instalaciones adicionales (según los métodos de síntesis de la sección 2.1) y sin que ésta se vea alterada -desde el punto de vista de la reactividad entre los componentes-. Del mismo modo sucede con el sensor de presión, Cr^{3+} . Por otro lado, el control y análisis de las piezas sólo requeriría de un láser con el que excitar las muestras y un sistema y software de recogida de datos.

Siguiendo este procedimiento podrían analizarse un buen número de piezas fabricadas sin apenas más que iluminarlas con un láser o una lámpara en su paso por la cinta de producción.

1.2. Sensores ópticos de temperatura: materiales dopados con iones de Tierras Raras trivalentes

Un sensor óptico de temperatura es un material ópticamente activo cuya luminiscencia varía con la temperatura.

Los sensores ópticos como indicativos de la temperatura presentan numerosas ventajas frente a otros sistemas como pueden ser los termopares o los pirómetros. Las dos características más importantes de estos sistemas hacen referencia a su tamaño y a la accesibilidad de las mediciones. Por un lado, puede colocarse una muestra muy pequeña en el material del que se desea saber la temperatura, y por otro, con la instalación óptica correcta se puede caracterizar espacialmente la distribución de temperaturas de una manera no destructiva a partir del estudio de la luminiscencia -estudiando la energía o la intensidad de las bandas-.

El fundamento de los sensores ópticos de temperatura basados en la intensidad radica en la relación de intensidades de las emisiones de dos niveles termalizados, es decir, dos niveles que puedan experimentar una variación de población por medio de la temperatura. En esta situación, la población de iones que puede promocionar hacia el nivel superior gracias a la energía térmica viene dada por la distribución de poblaciones de Boltzmann [2]:

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j} e^{-(E_i - E_j)/kT} \tag{1}$$

donde los niveles i y j tienen energías $E_i y E_j$, degeneraciones $g_i y g_j y$ están poblados con $N_i y N_j$ átomos, y donde k es la constante de Boltzmann y T la tempertura.

En el presente trabajo se ha seleccionado como sensor óptico de temperatura el erbio: Er^{3+} , un ión de Tierra Rara trivalente, TR^{3+} . La justificación de emplear iones de erbio puede verse ilustrada en la figura 1, donde se observa cómo el Er^{3+} posee dos estados que a temperatura mayor que la ambiente están termalizados: el $^{2}\text{H}_{11/2}$ y el $^{4}\text{S}_{3/2}$, cuya diferencia de energía es de ~ 700 cm⁻¹.

Las emisiones (verdes) desde estos estados hasta el nivel ${}^{4}I_{15/2}$ están situadas en el visible, lo cual las hace idóneas para ser analizadas de una manera relativamente sencilla por medios ópticos usando láseres baratos. Además, pueden ser excitadas a mayores energías ($\lambda < 480$ nm) o a menores energías vía el fenómeno denominado Upconversion.



Figura 1: Diagrama de Dieke. Se muestra la energía de los estados $^{2S+1}{\rm L}_J$ en iones de ${\rm TR}^{3+}$ en LaCl_3 [3].

1.3. Fenómeno de Up-conversion

El fenómeno de Up-conversión es un proceso en el cual la absorción de dos o más fotones conlleva la emisión de un fotón de longitud de onda menor a la longitud de onda de excitación, es decir, de mayor energía. Esta emisión es de tipo anti-Stokes. Por ejemplo, pueden combinarse dos fotones con energías comprendidas en el infrarrojo para producir un fotón de energía en el visible.

Para excitar los electrones hacia niveles superiores existen numerosos mecanismos. A continuación se describen algunos de ellos: [8]

• Absorción en el estado fundamental / absorción en el estado excitado

Este proceso consiste en la absorción consecutiva de fotones en un ion, primeramente en el estado fundamental y acto seguido en un estado excitado, de manera que en la desexcitación al nivel fundamental se emite un fotón de energía superior a cualquiera de los fotones inicialmente absorbidos.



Figura 2: Esquema del proceso de absorción consecutiva de fotones (ESA). La absorción de dos fotones de baja energía (rojo) produce la emisión de un fotón de energía superior (azul). [9].

Transferencia de energía

Este proceso ocurre cuando un ion excitado le transfiere energía a un ión vecino (si éste último ya se encontrase en un estado excitado, pasaría a un nivel excitado superior), el cual emitirá un fotón en su desexcitación.



Figura 3: Esquema del proceso de transferencia de energía entre iones (ETU). El ión de la izquierda (excitado) le transfiere energía al ión de la derecha de manera que lo excite y se emita un fotón en la desexcitación [9].

Procesos cooperativos

En este proceso, dos iones excitados interaccionan con un tercero para proporcionarle la energía de excitación o bien combinan su luminiscencia, tal y como resume la figura siguiente.



Figura 4: Esquema de los procesos de cooperación. A la izquierda, la interacción de dos iones excitados con un tercero; a la derecha la combinación de las luminiscencias de dos iones. [9].

En términos de probabilidad, el mecanismo de transferencia de energía es el más favorable; seguido de la absorción en el estado fundamental/absorción en el estado excitado y de los procesos cooperativos.

Los procesos de UC en Er^{3+} e Yb³⁺ son relativamente conocidos y pueden entenderse fácilmente a través de la figura 5. Las ventajas de este sistema sobre la excitación directa son por un lado el bajo coste de los potentes láseres de diodo a $\lambda \sim 980$ nm, y por otro, la relativa mayor absorción del ión Yb³⁺ con respecto a la del Er^{3+} .



Figura 5: Esquema de niveles del Er³⁺ y del Yb³⁺ excitados con λ =980nm, y procesos de UC [9].

1.4. Sensores ópticos de presión: espectroscopía del Rubí

Un sensor óptico de presión es un material con iones ópticamente activos y cuyas propiedades varían con la presión. De entre los sensores ópticos de presión, uno de los más estudiados y conocidos es el rubí, Al_2O_3 : Cr^{3+} . El rubí es luminiscente debido a las impurezas de Cr^{3+} , y las energías de sus líneas R1 y R2 están muy bien calibradas con la presión [4].

El empleo de este sensor presenta numerosas ventajas frente a otros sistemas, ya que la posibilidad de reducir su tamaño a partículas micrométricas hace que sea posible introducirlo en sistemas de tamaño microscópico o sistemas encapsulados. Además, el Cr^{3+} aparece a menudo como impureza natural en materiales cerámicos.

La fluorescencia del rubí es bien conocida [4] y consiste en dos líneas denominadas R1 y R2 situadas en 694.2nm y 692.8nm, respectivamente, figura 6.



Figura 6: Líneas R1 y R2 de la fluorescencia del rubí a temperatura ambiente.

Cuando la presión varía, éstas líneas se desplazan de su posición de tal manera que por medio de unas sencillas ecuaciones puede determinarse el valor de la presión [5].

$$\lambda R_1 = 694,22 + 0,365P \quad (nm, GPa) \tag{2}$$

$$\lambda R_2 = 692.8 + 0.364P \quad (nm, GPa) \tag{3}$$

Sin embargo, ésta magnitud no es la única que afecta al desplzamiento de la fluorescencia. La temperatura es también un factor importante a tener en cuenta cuando se está midiendo la fluorescencia del rubí, y del mismo modo que en el caso de la presión, existen ecuaciones empíricas de calibración del desplazamiento [6].

$$\lambda R_1 = 14450 - 0.158T \quad (cm^{-1}, K) \tag{4}$$

$$\lambda R_2 = 14483 - 0.162T \quad (cm^{-1}, K) \tag{5}$$

Es importante mencionar que el ensanchamiento de éstas líneas con la temperatura representa un límite de medida y un error adicional de la misma, pues a temperaturas superiores a $T \sim 460 K$ las líneas dejan de ser separables y el ajuste de su desplazamiento se hace imposible.

Cuando ambas magnitudes, la presión y la temperatura, influyen en una misma medida, pueden tratarse los resultados combinando ambas ecuaciones, empleando ya ecuaciones que tengan en cuenta ambas contribuciones, como la publicada en [4], o con programas de cálculo online como el disponible en [7].

2. Técnicas experimentales

2.1. Síntesis de Y_2O_3 : Er³⁺, Yb³⁺

Se prepararon 3 disoluciones 0.1M de Y, Yb y Er a partir de $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.98%), Yb $(NO_3)_3 \cdot H_2O$ (99.98%), Er $(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (99.98%) y agua destilada. Las disoluciones se mezclaron en una proporción Y:Yb:Er de 78%:20%:2%.

La mezcla fue pulverizada uniformemente mediante un aerógrafo sobre los sustratos previamente calentados a 400° C y sobre una platina calentadora a la misma temperatura - figura 7-.



Figura 7: Dispositivo experimental: aerógrafo y muestra sobre platina calefactora.

Seguidamente, para conseguir que sobre el sustrato se formase correctamente el recubrimiento de la fase Yttria (Y_2O_3) , se introdujo la muestra en un horno a 1000°C durante 24 horas para eliminar el agua y calcinar posibles impurezas.

La importancia de lograr esta fase radica en que es la más favorable para observar la luminiscencia objeto de estudio en este trabajo. En esta fase se forma un único compuesto sin hidróxidos que es más eficiente desde el punto de vista de la emisión en tierras raras. Hasta encontrar la fase buscada se probaron diferentes condiciones de temperatura de deposición del sustrato y diferentes temperaturas y tiempos en los tratamientos térmicos, pues fases como el Y(OH)₃, o los propios precursores aparecen con facilidad cuando se intenta sintetizar $\mathrm{Y}_2\mathrm{O}_3$ a bajas temperaturas o con tratamientos posteriores inadecuados.

Finalmente se protegió la muestra frente a la hidratación mediante un recubrimiento de SiO₂, y de nuevo un tratamiento térmico de 24h a 1000°C.

2.2. Preparación Sol-Gel de la protección de sílice de las muestras

Puesto que la Yttria es muy higroscópica, es recomendable proteger las muestras para que no se hidratasen una vez extraídas del horno y poder mantener así la pureza de la fase Yttria para poder observar la luminiscencia deseada. La fase hidratada es poco luminiscente debido a que las vibraciones del grupo H₂O se acoplan eficientemente a los niveles IR, de manera que desactivan la excitación mediante procesos no radiativos. La capa protectora consistió en SiO₂ preparado mediante polimerización sol-gel a partir de tetraethylorthosilicato (TEOS) bajo condiciones hidrolíticas usando ácido clorhídrico.

El procedimiento de preparación fue el siguiente: Se realiza una primera disolución mezclando TEOS con etanol en un vaso de precipitados y se agita durante media hora. Se realiza una segunda disolución mezclando agua destilada con ácido clorhídrico en otro vaso de precipitados y se agita también durante media hora. Se agrega la disolución ácida sobre la disolución de TEOS gota a gota y sin dejar de agitar, y se agita la mezcla durante 2h. La relación molar de TEOS:EtOH:H2O fue 1:40:3; y la cantidad de ácido clorhídrico fue una gota de una pipeta de 0,2 ml. Esto garantiza un recubrimiento delgado y acelera la formación del precursor de SiO₂.

Una vez las muestras fueron sometidas al tratamiento térmico de eliminación del agua y formación de Y_2O_3 , se impregnaron con el gel y se metieron de nuevo al horno durante 24h para formar el recubrimiento protector de SiO₂. La figura 8 muestra el aspecto microscópico del recubrimiento de Y_2O_3 protegido con SiO₂ sobre el sustrato. Puede verse que se forma un mosaico microcristalino.



Figura 8: Imagen microscópica del recubrimiento sobre el sustrato.

3. Caracterización

3.1. Difracción de Rayos X

Hemos usado la técnica de rayos x para identificar y caracterizar los productos mediante la huella de difracción, es decir, las distancias características de los planos reticulares. El proceso de identificación de las fases se ha realizado mediante el programa EVA, que incluye una base de datos de compuestos inorgánicos. En este trabajo la técnica de difracción de rayos x se ha empleado para comprobar que la síntesis descrita anteriormente daba lugar a la fase de crecimiento deseada: Y_2O_3 . El Y_2O_3 puede crecer en dos tipos de fases: cúbica y hexagonal. Además, aparte de estas fases, si el proceso de crecimiento del recubrimiento no es el adecuado pueden aparecer fases hidratadas o incluso nitratos de los precursores.

Los difractogramas se realizaron con el difractómetro Bruker D8 Advance en geometría Bragg-Brentano a temperatura ambiente y funcionando a 40kV y 30mA. La longitud de onda de la radiación fue la correspondiente a la línea K_{α} del cobre: $\lambda = 1.5418$ Å. Las medidas se realizaron en rotación de la muestra para evitar direcciones preferenciales en un rango 2 θ de 5°-70°, con una velocidad de 0.05° /paso y 5s/paso.

3.2. Técnicas espectroscópicas

3.2.1. Fotoluminiscencia: Emisión

La técnica de luminiscencia consiste en excitar la muestra en una de sus bandas de absorción y detectar la intensidad luminosa producida en el proceso de desexcitación (fotoluminiscencia). La representación de la intensidad luminosa en función de la longitud de onda proporciona el espectro de emisión para una longitud de onda de excitación fijada. Este espectro es característico de cada material y permite la identificación de componentes en la muestra y obtener información de su estructura dentro del material.

Las experiencias de fotoluminiscencia se realizaron con el fluorímetro Edinburgh Instrument FLS920 disponible en el Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada. Este equipo permite una resolución espectral de hasta 0.05nm.

Se diseñó además un montaje que permitiera variar la temperatura de la muestra durante la realización de las medidas. Para ello se colocó la muestra en una platina calefactora con control de temperatura que se introdujo en el fluorímetro, tal y como muestra la figura 9.



Figura 9: Fluorímetro Edinburgh Instrument FLS920 y montaje de la muestra introducida en la platina calefactora.

Se empleó también el equipo Raman para medir la fotoluminiscencia cuando ésta se veía afectada por las tensiones inducidas por el foco caliente -se empleó como foco caliente un soldador-.

El equipo Raman del Laboratorio de Espectroscopía Raman del Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada consiste en un triple monocromador Horiba T 64000 equipado con un láser de Kripton – Argon (647- 514 nm), y un detector CCD refrigerado por Nitrógeno líquido. El dispositivo cuenta con un microscopio confocal y una platina XYZ automatizada con resolución micrométrica para la obtención de imágenes Raman y de fotoluminiscencia. En nuestro caso, puesto que la excitación se realizó en 980 nm fue necesaria la colocación de un láser externo de esa longitud de onda. El montaje para estas experiencias puede verse en la figura 10.



Figura 10: Equipo Raman y montaje de la muestra con el foco caliente.

3.2.2. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de dispersión inelástica de luz que permite obtener información sobre excitaciones de la materia ligadas a estados vibracionales, y por tanto sobre la composición química y estructural de materiales o compuestos permitiendo así su identificación. Se basa en el análisis de la dispersión inelástica que sufre un haz de luz monocromático al incidir sobre el material. El ligero cambio de frecuencia que experimenta la luz como consecuencia de la interacción con el material (vibraciones) supone una pequeña variación (~ 10^{-9}) y es característico de la luz e independiente de la frecuencia incidente.

Cuando un haz monocromático de frecuencia ν incide sobre un material cuyas características moleculares son desconocidas, la mayor parte de la luz es dispersada a la misma frecuencia que la radiación incidente, lo que es conocido como dispersión Rayleigh. Sin embargo, una pequeña fracción de la intensidad es dispersada a una frecuencia ligeramente distinta $\nu \pm \nu'$ (debido a la interacción de la luz con el material), lo que se conoce como dispersión Raman. [11]

Las frecuencias $\nu + \nu'$ y $\nu - \nu'$ corresponden a frencuencias propias de vibración del material y son conocidas como frecuencias Raman, y son además características de cada material e independientes de la radiación incidente. En el caso de que la frecuencia del fotón dispersado sea menor que la incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula, permitiendo que ésta salte a un estado de energía no permitido para acto seguido volver a un estado permitido pero de mayor energía que el inicial. A este tipo de dispersión se le llama Raman Stokes.

Por el contrario, si la frecuencia del fotón dispersado es mayor que la frecuencia incidente, la molécula transfiere energía al fotón lo cual indica que inicialmente la molécula no se encontraba en su estado fundamental sino en uno de mayor energía. A este tipo de dispersión del fotón se le llama dispersión Raman anti-Stokes -figura 11-.



Figura 11: Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para las diferenets interacciones radiación-materia.

Cada material tiene unas frecuencias vibracionales características de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que lo forman, que permiten la identificación del sistema. La relación de intensidades de algunas bandas, así como las posiciones y anchuras de éstas pueden ser parámetros útiles en la cuantificación del grado de orden estructural.

En este trabajo la técnica Raman se ha empleado de manera complementaria a los rayos x para la caracterización de la fase presente en las muestras porque permite analizar el sustrato y el recubrimiento al mismo tiempo. Se utilizó el equipo Raman del Laboratorio de Espectroscopía Raman del Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada.

4. Resultados y análisis

En este apartado se analizan los resultados obtenidos con los diferentes métodos de análisis. Nuestro objetivo es identificar la fase de cristalización de nuestra muestra y a partir del análisis de su luminiscencia y fluorescencia poder determinar la distribución de las tensiones originadas por un foco caliente en la misma.

4.1. Identificación de las fases

Como ya hemos explicado en la sección 2.1 era esencial conseguir que la muestra se introdujese en el sustrato formando la fase Yttria. Para comprobar que la síntesis de las muestras nos proporcionaba esta fase se realizó una caracterización mediante difracción de rayos x, y otra mediante espectroscopía Raman.

4.1.1. Difracción de rayos X

El espectro de difracción de rayos x realizado sobre la muestra corrobora que la síntesis de las muestras descrita en el apartado 2.1 permite obtener la fase ytrria, y que no se forma ningún tipo de fase hidratada -hidróxidos- que pueda disminuir la eficiencia de emisión de la muestra. En la figura 12 puede observarse el espectro de difracción de la fase pura de Y_2O_3 , mientras que en la figura 13 se muestra el espectro de difracción de una muestra en la que se forman especies hidratadas como el $Y(OH)_3$.



Figura 12: Espectro de difracción de rayos x realizado sobre la muestra de Y₂O₃ codopada con Er³⁺ e Yb³⁺ en fase pura. La medida se realizó con el difractómetro Bruker D8 Advance en geometría Bragg-Brentano a temperatura ambiente y funcionando a 40kV y 30mA. La longitud de onda fue $\lambda = 1.5418$ Å.



Figura 13: Espectro de difracción de rayos x realizado sobre la muestra de Y₂O₃ codopada con Er³⁺ e Yb³⁺ en fase no pura. La medida se realizó con el difractómetro Bruker D8 Advance en geometría Bragg-Brentano a temperatura ambiente y funcionando a 40kV y 30mA. La longitud de onda fue $\lambda = 1.5418$ Å.

Para que se forme una fase pura de Y_2O_3 en este tipo de sustratos es favorable establecer unas temperaturas de deposición y de tratamiento térmico relativamente altas, 400°C y 1000°C respectivamente.

4.1.2. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman fue utilizada para analizar las muestras composicionalmente. El análisis se realizó a temperatura ambiente con una longitud de onda de excitación del láser $\lambda_{exc} = 647$ nm.

La figura 14 muestra el espectro realizado sobre la muestra de Y_2O_3 en sustrato de alúmina y con tratamiento térmico de 1000°C durante 24h en horno eléctrico.



Figura 14: Espectro Raman de la muestra de Y_2O_3 en sustrato de alúmina. El espectro fue realizado a temperatura ambiente y la longitud de onda de excitación del láser fue $\lambda = 647$ nm.

De acuerdo con [12] [13], el pico observado en 378 cm⁻¹ corresponde a la yttria, el pico centrado en en 410 cm⁻¹ es el correspondiente a la matriz de Al_2O_3 [14] [15], y el pico observado en 122 cm⁻¹ es producido por el oxígeno y nitrógeno del aire que había entre la muestra y el láser [16] [17].

Por lo tanto podemos asegurar que con el método de síntesis propuesto se logra la fase deseada para nuestras muestras en el conjunto sustrato-recubrimiento.

4.2. Dependencia de la luminiscencia con la temperatura

Como ya hemos explicado, dos niveles termalizados pueden experimentar una variación de población por medio de la temperatura, de tal manera que el cociente de intensidades entre los mismos sea dependiente de ésta.

En este trabajo se ha empleado el Er^{3+} como sensor óptico de temperatura, estudiando la relación de intensidades de emisión de los niveles ${}^{2}\mathrm{H}_{11/2}$ y ${}^{4}\mathrm{S}_{3/2}$. Las emisiones -verdes- desde estos estados hasta el nivel ${}^{4}\mathrm{I}_{15/2}$ están situadas en el visible, en el rango 510-560nm, lo cual permite analizarlas de una manera relativamente sencilla.

En la figura 15 se muestra un espectro de emisión de la muestra a temperatura ambiente. En él pueden observarse las bandas de emisión correspondientes a los dos niveles termalizados.



Figura 15: Espectro de emisión de la muestra de Y₂O₃ codopada con Er³⁺ e Yb³⁺. Se observan las bandas de emisión correspondientes a los niveles termalizados del Er³⁺. El espectro fue realizado a temperatura ambiente y la longitud de onda de excitación del láser fue $\lambda = 980$ nm.

Cuando aumenta la temperatura se produce un doble efecto; por un lado, se produce un ensanchamiento de la contribución fonónica, y por otro, se produce una cambio en las intensidades relativas que se puede expresar en términos de poblaciones relativas. En la figura 16 puede observarse cómo varía la intensidad de las bandas de emisión a diferentes temperaturas.



Figura 16: Espectros de emisión de la muestra de Y_2O_3 codopada con Er^{3+} e Yb^{3+} a diferentes temperaturas. Se observan las bandas de emisión correspondientes a los niveles termalizados del Er^{3+} . La longitud de onda de excitación del láser fue $\lambda = 980$ nm.

En la figura 16 puede verse cómo a medida que aumenta la temperatura la intensidad de la banda correspondiente a la transición ${}^{2}\mathrm{H}_{11/2} \rightarrow {}^{4}\mathrm{I}_{15/2}$ va aumentando, mientras que la correspondiente a la transición ${}^{4}\mathrm{S}_{3/2} \rightarrow {}^{4}\mathrm{I}_{15/2}$ disminuye. De hecho, se observa que la emisión a más baja longitud de onda (mayor energía) se convierte en la emisión dominante, de acuerdo a lo esperado en términos de poblaciones de los niveles involucrados.

4.3. Análisis de la luminiscencia: Calibración de la temperatura

Puesto que la relación de intensidades entre las dos emisiones sigue la ley de distribución de poblaciones de Boltzmann, si se analiza el cociente de las áreas correspondientes a las dos emisiones y se representa frente a la temperatura, puede obtenerse una curva de calibración de la luminiscencia con la temperatura.

Si reescribimos la ecuación 6 podremos obtener el valor de la constante $C = g_i/g_j$ y la diferencia de energía entre los niveles ${}^4S_{3/2}$ y ${}^2H_{11/2}$, ΔE , obteniendo así una ecuación de calibración lineal en función del cociente de intensidades y la temperatura.

$$ln(\frac{I_{524}}{I_{549}}) = lnC - \frac{\Delta E}{kT}$$
(6)

En la figura 17 se representa el logaritmo neperiano del cociente de intensidades frente al inverso de la temperatura. Las intensidades analizadas corresponden a valores de temperatura entre 388K y 663K.



Figura 17: Representación del ln del cociente de intensidades I_{524}/I_{549} en función del inverso de la temperatura en K para Y_2O_3 codopado con Er^{3+} e Yb^{3+} .

De los resultados del ajuste se obtiene que el valor de la constante C es 7.48, y que la diferencia de energía entre los niveles ${}^{4}S_{3/2}$ y ${}^{2}H_{11/2}$ es $\Delta E=782.36$ cm⁻¹, valor que está en acuerdo con estudios previos [18].

El cociente de las intensidades de emisión es buen sensor de temperatura (el ajuste es lineal) en el rango 100-400°C. El error de las medidas asociado a la potencia del láser puede estimarse en torno al 10 % a partir del análisis del cociente de intensidades a diferentes potencias del láser de excitación, figura 18.



Figura 18: Representación del cociente de intensidades I_{524}/I_{549} en función de la potencia del láser de excitación para Y_2O_3 codopado con Er^{3+} e Yb^{3+} .

4.4. Dependencia de la fluorescencia del rubí con las tensiones

Como hemos visto en la sección 1.3., la fluorescencia del rubí es muy sensible a las variaciones de la presión. En este trabajo hemos realizado una comprobación del fenómeno de medida de tensiones, previa a las medidas de presión afectadas por temperatura. Para ello, se ha realizado un experimento a temperatura ambiente en el cual la muestra era sometida a tensiones de compresión fuera del eje de la pieza y de manera no uniaxial, de tal modo que pudiésemos comprobar si se producía algún desplazamiento en las líneas R1 y R2.



Figura 19: Desplazamiento de la fluorescencia del rubí cuando a la muestra se le aplican tensiones.

En la figura 19 puede observarse cómo cuando la muestra es sometida a una tensión externa, ésta puede observase a partir del desplazamiento de las líneas de fluorescencia. Este resultado nos permite por tanto asegurar que en los experimentos posteriores podremos observar variaciones de las tensiones según este método de análisis.

4.5. Análisis de las tensiones en un entorno caliente

En esta sección se analizan los resultados corresponientes a la medida de las tensiones producidas por un foco de calor. Para realizar este experimento se empleó el montaje de la figura 10, en el cual una punta caliente -soldador- se pone en contacto con la muestra. Se midió la luminiscencia de la muestra en 3 puntos colineales. El objetivo era observar estados de tensiones a diferentes temperaturas sobre el sustrato, situados a diferentes distancias: 0, 3 y 6mm del foco de calor (punta caliente sobre la que se posa el sustrato).

La muestra cerámica delgada instalada sobre el foco caliente puntual puede experimentar tensiones a causa de la dilatación y de las deformaciones inducidas por ésta, así como de las inhomogeneidades en los granos, que pueden causar una diferete dilatación en unos puntos y otros. Como hemos comentado, nuestra sonda óptica térmica permite una medida en resolución espacial con un error del 10%, y nuestra sonda óptica de tensiones es la fluorescencia (R1,R2) del Cr^{3+} en la matriz de alúmina. Sin embargo, la fluorescencia del rubí tiene una contribución térmica y una contribución de presión. Para determinar ésta última es necesario separar ambas contribuciones. Puesto que el sensor óptico de temperatura introducido en nuestra muestra de Al₂O₃ depende únicamente de la temperatura, se empleó el análisis del cociente de las intensidades de emisión para determinar la temperatura de la muestra y a partir de ahí determinar el desplazamiento del rubí que se esperaría si ésta fuese la única variable. Por otro lado, como las líneas de emisión del rubí R1 y R2 dependen tanto de la temperatura como de la presión, se realizó una medida de la emisión de éstas en los mismos puntos de tal modo que conociendo la contribución de la temperatura, pudiera extraerse la componente debida a la presión mediante las ecuaciones 2 a 5.

Como el coeficiente de dilatación lineal de la alúmina es $\alpha = 6 \cdot 10^{-6} \, {}^{\circ}\mathrm{C}^{-1}$, y su módulo de compresibilidad es de ~ 200GPa, las variaciones esperadas de presión debido a la expansión térmica son del orden de hasta ~ 2Gpa para variaciones de T~ 400°C.

En la figura 20 se muestran los espectros de emisión de la muestra distanciados entre sí 3mm a temperatura ambiente.



Figura 20: Espectros de emisión de la muestra de Y_2O_3 codopada con Er^{3+} e Yb^{3+} en 3 puntos colineales separados 3mm. Se observan las bandas de emisión correspondientes a los niveles termalizados del Er^{3+} . El espectro fue realizado a temperatura ambiente y la longitud de onda de excitación del láser fue $\lambda = 980$ nm.

Si se analiza el cociente de las intensidades, mediante la ecuación obtenida en el ajuste de la figura 17, se obtiene que la temperatura de la muestra en los 3 puntos era T \sim 310K, lo cual es compatible con el error de nuestra sonda. Por otro lado, la medida del rubí en los mismos puntos no presenta variaciones respecto a la posición de calibración, lo cual indica que inicialmente la muestra se presenta libre de tensiones.

De la misma manera se procedió en el análisis de los espectros en dos temperaturas diferentes. Las figuras 21 y 23 muestran las bandas de los niveles termalizados en los 3 puntos colineales a dos temperaturas diferentes.



Figura 21: Espectros de emisión de la muestra de Y₂O₃ codopada con Er³⁺ e Yb³⁺ en 3 puntos colineales separados 3mm. Se observan las bandas de emisión correspondientes a los niveles termalizados del Er³⁺. El espectro fue realizado a la temperatura T1 empleando un soldador como foco de calor y la longitud de onda de excitación del láser fue $\lambda = 980$ nm.

Además, se midió la fluorescencia del rubí en los mismos puntos obteniéndose los espectros de la figura 22. La tabla 1 recoge tanto el cálculo de la temperatura como la posición de las líneas R1 y R2 del rubí y el cálculo de la presión según el análisis de ambas líneas según las ecuaciones 2 a 5, además de una presión promedio.



Figura 22: Fluorescencia de las líneas R1 y R2 del rubí a T=T1 K.

T=T1 K						
	0mm	3mm	6mm			
Temperatura (K)	460	410	420			
R1 (nm)	694.88	694.73	694.65			
R2 (nm)	693.30	693.24	693.21			
P(R1) (GPa)	-1.01	-0.52	-0.93			
P(R2) (GPa)	-1.47	-0.72	-0.99			
P (GPa)	-1.24	-0.62	-0.96			

Tabla 1: Temperatura, posición y presión de la muestra en los 3 puntos colineales distanciados 3mm. P hace referencia al promedio de la presión calculada a partir de la medida del desplazamiento de las líneas R1 y R2.



Figura 23: Espectros de emisión de la muestra de Y₂O₃ codopada con Er³⁺ e Yb³⁺ en 3 puntos colineales separados 3mm. Se observan las bandas de emisión correspondientes a los niveles termalizados del Er³⁺. El espectro fue realizado a la temperatura T2 empleando un soldador como foco de calor y la longitud de onda de excitación del láser fue $\lambda = 980$ nm.



Figura 24: Fluorescencia de las líneas R1 y R2 del rubí a T=T2 K.

T=T2 K							
	0mm	3mm	6mm				
Temperatura (K)	490	485	510				
R1 (nm)	694.76	694.89	694.46				
R2 (nm)	693.50	693.37	693.32				
P(R1) (GPa)	-1.91	-1.45	-3.16				
P(R2) (GPa)	-1.46	-1.74	-2.36				
P (GPa)	-1.69	-1.60	-2.76				

Tabla 2: Temperatura, posición y presión de la muestra en los 3 puntos colineales distanciados 3mm. P hace referencia al promedio de la presión calculada a partir de la medida del desplazamiento de las líneas R1 y R2.

La comparación de los resultados a T=310K, T=430K y T=500K indica que al calentar la muestra aparecen tensiones. La magnitud de éstas aumenta al aumentar la temperatura del foco puntual. Sin embargo, al observar la distribución espacial de las tensiones lo primero que vemos es que el gradiente de temperaturas es pequeño a lo largo de los 6mm estudiados. Por ello, las tensiones derivadas de la desigual dilatación térmica son esperables en magnitud pequeña. Los altos valores observados probablemente tienen que ver con inhomogeneidades a nivel de grano que resultan en una tensión local superior. Por otro lado, el ensanchamiento del rubí con la temperatura sugiere que no es buen método para temperaturas elevadas. Además, el sustrato de Al₂O₃ se ha calentado de forma más bien homogénea debido quizás a su pequeño grosor, minimizando gradientes térmicos que resultarían en una mayor inhomogeneidad tensional.

5. Trabajo futuro

Si bien con el método propuesto en este trabajo se ha demostrado que es posible determinar estados tensionales producidos por focos de calor en materiales, el estudio de los resultados permite ver algunas mejoras que convendría aplicar en estudios posteriores para la profundización y mejora del método.

La más importante de ellas es la relativa a los tipos de sustrato y el rango de medida. Si el experimento se realiza empleando un sustrato menos conductor térmicamente, y además, si se extiende la distancia entre los puntos de medida, podrían observarse más claramente los gradientes de temperatura y presión. Además, para los estudios preliminares disponer de sustratos homogéneos facilitaría los primeros análisis de resultados y calibraciones, así como disponer de métodos de refrigeración artificial.

Por otro lado, podría investigarse un método alternativo que, aunque basado en la misma idea de análisis, no hiciese necesario el uso de tierras raras trivalentes como sensores de temperatura. En concreto, el uso del desplazamiento Raman también parece mostrar el estado tensional debido al cambio asociado a las constantes de fuerza entre los átomos. Otra alternativa podría ser implantar el Er^{3+} en el sustrato cerámico para no requerir de un recubrimiento, bien en los precursores o bien dopando el material en la nanoesacala.

6. Conclusiones

En este trabajo se ha realizado la síntesis de Y_2O_3 codopado con Er^{3+} e Yb^{3+} empleando una matriz de Al_2O_3 con el fin de determinar las tensiones producidas por un foco caliente.

El estudio de las muestras mediante técnicas espectroscópicas nos ha permitido obtener las siguientes conclusiones:

1.- Hemos conseguido un recubrimiento relativamente homogéneo de fase pura de Y_2O_3 .

2.- Hemos medido la distribución de temperaturas causadas por un foco caliente.

3.- A partir de a luminiscencia del rubí del sustrato, hemos observado la aparición de tensiones producidas al calentar.

4.- Hemos cuantificado las limitaciones del método.

Referencias

- Lu, H., Gillin, W. P., & Hernández, I. (2014). Concentration dependence of the up-and down-conversion emission colours of Er 3+-doped Y 2 O 3: a time-resolved spectroscopy analysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(38), 20957-20963.
- [2] Levine, I.N. (2001). Química cuántica (p.75). Madrid: Pearson Educación.
- [3] Dieke, G. H., & Crosswhite, H. M. (1963). The spectra of the doubly and triply ionized rare earths. *Applied optics*, 2(7), 675-686.
- [4] Chinchilla, J. C. F., Chandra, D., Covington, A., & Emmons, E. (2011). Mediciones de presión con el método de fluorescencia del rubí. *Tecnología en Marcha*, 23(4), 57.
- [5] Rodríguez, F. (2013). Transiciones de fase inducidas por presión en CoF2 Difracción/Absorción de Rayos x, Espectroscopia Ramany Absorción Óptica. *Malta consolider team*.
- [6] Ragan, D. D., Gustavsen, R., & Schiferl, D. (1992). Calibration of the ruby R1 and R2 fluorescence shifts as a function of temperature from 0 to 600 K. *Journal of applied physics*, 72(12), 5539-5544.
- [7] Fluorescense pressure calculation and thermocouple tools. http://kantor.50webs.com/ruby.htm
- [8] Shalav, A., Richards, B.S. y Green, M.A. (2007). Luminiscent layers for enhanced silicon solar cell performance: Up-conversion. *Solar Energy Materials and Solar Cells 2007*, 91 (9).
- [9] Gutiérrez, V.(2014). Propiedades Ópticas de vidrios de alta transmitancia impurificados con cobre: estados de oxidación y procesos redox. Universidad de Cantabria.
- [10] Yadav, R. S., Verma, R. K., & Rai, S. B. (2013). Intense white light emission in Tm3+/Er3+/Yb3+ co-doped Y2O3-ZnO nano-composite. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(27), 275101.

- [11] Albella, J.M., Cintas, A.M., Miranda, T., & Serratosa, J.M. (1993). Introducción a la ciencia de materiales. CSIC, España.
- [12] Laversenne, L., Guyot, Y., Goutaudier, C., Cohen-Adad, M. T., & Boulon, G. (2001). Optimization of spectroscopic properties of Yb 3+-doped refractory sesquioxides: cubic Y2O3, Lu2O3 and monoclinic Gd 2 O 3. Optical Materials, 16(4), 475-483.
- [13] Husson, E., Proust, C., Gillet, P., & Itie, J. P. (1999). Phase transitions in yttrium oxide at high pressure studied by Raman spectroscopy. *Materials research bulletin*, 34(12), 2085-2092.
- [14] Gouadec, G., Colomban, P., Piquet, N., Trichet, M. F., & Mazerolles, L. (2005). Raman/Cr 3+ fluorescence mapping of a melt-grown Al 2 O 3/GdAlO 3 eutectic. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(8), 1447-1453.
- [15] Webwer, W.H., & Merlin, R. (2000). Raman applications in catalysts. *Raman Scattering in Materials Science* (236-237). New York: Springer.
- [16] Seeger, T., & Leipertz, A. (1996). Experimental comparison of single-shot broadband vibrational and dual-broadband pure rotational coherent anti-Stokes Raman scattering in hot air. *Applied optics*, 35(15), 2665-2671.
- [17] Hoskins, L.C. Pure rotational Raman spectroscopy of diatomic molecules. *Journal of Chemical Education*, 1975, vol. 52, no 9, p. 568.
- [18] Dey, R., Pandey, A., & Rai, V. K. (2014). Er 3+-Yb 3+ and Eu 3+-Er 3+-Yb 3+ codoped Y 2 O 3 phosphors as optical heater. Sensors and Actuators B: Chemical, 190, 512-515.