



# **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN LUMINISCENTE Y MAGNÉTICA DE PARTÍCULAS MULTIFUNCIONALES DE YBCO@OT**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE  
MATERIALES

PRESENTA:  
**RODOLFO EZEQUIEL LÓPEZ ROMERO**

DIRECTOR DE TESIS:  
**Dra. Dulce Yolotzin Medina Velázquez**

CODIRECTOR DE TESIS:  
**Dr. Roberto Escudero Derat**

Azcapotzalco, CDMX  
30 de julio de 2022

*Dedicado con mucho cariño a mi familia y amigos...*

## **Comité de Graduación Doctoral:**

Directores de tesis:	Dra. Dulce Y. Medina V.	Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco
	Dr. Roberto Escudero Derat	Universidad Nacional Autónoma de México
Miembros del jurado:	Dr. Alberto Rubio Ponce	Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco
	Dra. Silvia Corona A.	Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco
	Dr. Roberto Escudero Derat	Universidad Nacional Autónoma de México
	Dr. Joan Reyes Miranda	Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco
	Dr. Ángel de Jesús M. R.	Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, IPN

La presente investigación se llevó a cabo en:

Laboratorio de Materiales Luminiscentes, UAM-AZC,

Laboratorio de Superconductividad y Magnetismo, IIM, UNAM.

Síntesis y caracterización luminiscente y magnética de partículas multifuncionales de YBCO@OT

Rodolfo Ezequiel López Romero

Tesis doctoral, Universidad Autónoma Metropolitana-AZC, México

*Podría decir que el método científico es el mayor avance tecnológico de la humanidad. Nos permite entender no solo cómo algo funciona, sino por qué lo hace. Y con ese conocimiento nuestro futuro no se determina por la suerte, sino por la habilidad de manipular la realidad para nuestra ventaja...*

*—Dr. Derek A. Muller*

## RESUMEN

El efecto válvula de espín superconductor se ha propuesto como un mecanismo viable para manipular y controlar la temperatura de transición superconductor  $T_c$  en heteroestructuras Ferromagneto/Superconductor/Ferromagneto (F/S/F). Investigaciones en este campo establecen que la  $T_c$  puede ser disminuida o aumentada, o eventualmente anulada, cuando las láminas ferromagnéticas están magnetizadas paralela (P) o antiparalelamente (AP) entre sí. Sin embargo, dado que la variación  $\Delta T_c$  es más pequeña que el ancho de la propia transición superconductor, no ha sido posible establecer una temperatura óptima en la cual el sistema se encuentre en el estado normal en la configuración P y se vuelve completamente superconductor en la AP. En este trabajo se propone explorar una variante alterna al efecto de válvula de espín superconductor que consiste en estudiar la influencia del orden antiferromagnético en el estado superconductor en heteroestructuras formadas por un núcleo superconductor de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) y una coraza antiferromagnética de Oxalato de Terbio (OT) heptahidratado a fin de promover un efecto magneto-controlado de superconductividad reentrante en la heteroestructura, y así conducir de igual forma a un posible efecto de conmutación entre estado normal y superconductor mediante la aplicación de pequeños campos magnéticos. Variando la proporción en peso entre núcleo superconductor y coraza antiferromagnética las heteroestructuras son analizadas tanto estructural, magnética y fotoluminiscentemente a fin de evaluar un posible complemento entre propiedades magnéticas y fotoluminiscentes. Estos resultados muestran que compósitos con 10 % de contenido de YBCO presentan un efecto magneto-controlado de superconductividad reentrante promovido por la fuerte interacción electromagnética entre orden magnético y estado superconductor. En presencia de pequeños campos magnéticos, la polarización de espín del antiferromagneto induce un campo de intercambio en el núcleo superconductor, promoviendo el desacoplamiento electrónico y con ello la supresión del estado superconductor a  $T_{c2}$ . Al evaluar las temperaturas críticas en compósitos 10:90 se encontró que  $T_{c1}$  y  $T_{c2}$  son de  $92 \pm 0.1$  K y  $\approx 3 \pm 0.5$  K, respectivamente, siendo esta última establecida por el ordenamiento antiferromagnético a  $T_N = 3.8$  K. Estos datos sugieren que si se establece una temperatura óptima de operación  $T < T_{c2}$  en heteroestructuras S/AFM, estas podría exhibir un efecto de conmutación entre estado normal y superconductor mediante la aplicación de pequeños campos magnéticos. De confirmarse dicho efecto superconductor mediante medidas de resistividad eléctrica en función de la temperatura, representaría una alternativa sería al efecto de válvula de espín superconductor en el desarrollo de dispositivos electrónicos de efecto conmutable para su aplicación en espintrónica, permitiendo conmutar el flujo de corriente eléctrica a través de la lámina superconductor mediante la aplicación de pequeños campos magnéticos.

---

Asimismo, como resultados adicionales que complementan la presente investigación, es importante mencionar que el estudio también muestra importantes hallazgos en torno a la caracterización individual de los núcleos superconductores de YBCO y de la coraza antiferromagnética de OT heptahidratado. El estudio de las propiedades magnéticas de los núcleos superconductores de YBCO; partículas microestructuradas obtenidas por molienda mecánica y caracterizadas en función del tamaño de partícula y cristal, reveló, por un lado, el tamaño óptimo de partícula para la fabricación de las heteroestructuras YBCO@OT, además de aportar datos muy interesantes acerca del rol que desempeña la microestructura en las propiedades magnéticas de superconductores mesoscópicos, aspecto importante, ya que aborda el problema fundamental de la coexistencia entre superconductividad volumétrica y ferromagnetismo superficial en nanopartículas de materiales que en principio no son magnéticos. El estudio muestra la presencia de una importante contribución ferromagnética que compite con la superconductividad a bajas temperaturas y reducidos tamaños de partícula. Se sugiere que la mejora del acoplamiento magneto-eléctrico inducido por el rompimiento de la simetría de inversión-espacial en las láminas más cercanas a los defectos estructurales es la responsable de tal característica ferromagnética, lo que conduce a un repunte de la magnetización a bajas temperaturas y reducidos tamaños de partícula. Atribuimos este efecto de repunte de la magnetización a la coexistencia entre superconductividad volumétrica y ferromagnetismo superficial en las partículas. El ferromagnetismo a temperatura ambiente en nanopartículas de YBCO es un fenómeno que ya ha sido previamente informado en algunos estudios relacionados, sin embargo, la cuestión acerca de la coexistencia entre ferromagnetismo y superconductividad dentro de la región superconductora aún no está clara, y esta es la primera vez que ambos comportamientos coexisten al mismo tiempo derivando en un efecto superconductor reentrante en partículas de YBCO de 385 nm. Al evaluar las temperaturas críticas en las partículas de 385 nm se encontró que  $T_{c1}$  y  $T_{c2}$  son de  $92 \pm 0.5$  K y  $10 \pm 3$  K, respectivamente, siendo este un efecto muy importante, ya que no ha sido observado hasta el momento en superconductores nanométricos.

Finalmente, el estudio de las propiedades magnéticas, estructurales y fotoluminiscentes de monocristales de oxalato de terbio heptahidratados demuestran que este compuesto además de presentar un ordenamiento antiferromagnético a 3.8 K es un material con excelentes propiedades fotoluminiscente ideales para su implementación en dispositivos de iluminación de estado sólido. El estudio de las propiedades magnéticas sugiere que la interacción de superintercambio  $Tb^{3+}-O^{2-}-Tb^{3+}$  es la responsable de tal ordenamiento magnético, estimando un momento magnético efectivo  $\mu_{eff}$  por ion  $Tb^{3+}$  de  $\approx 9.58 \mu_B$  y una  $T_N = 3.8$  K. Por otro lado, el estudio de las propiedades fotoluminiscentes proporciona evidencia confiable que demuestra una emisión sensibilizada por efecto antena, lo que significa que la transferencia de energía ligando-metal contribuye a la población del nivel emisor  $^5D_4$  asistiendo al proceso de relajación cruzada. Este resultado es sin duda es una de las mayores aportaciones que ofrece este trabajo, pues brinda una idea más general acerca de los mecanismos de migración energética implicados en sistemas con una alta concentración de iones activos, lo cual es fundamental a fin de optimizar el rendimiento cuántico de emisión para futuras aplicaciones tecnológicas. Adicionalmente a estos resultados, es importante mencionar que el OT heptahidratado muestra una optimización de las propiedades PL al comparar estos resultados con los de su similar decahidratado. La mejora en la covalencia del enlace Tb-O causada por la reducción

---

de la longitud de enlace debido a la optimización de la estructura cristalina, conduce a una mayor tasa de transferencia de carga ligando-metal, lo que resulta en un incremento en la intensidad de emisión. Asimismo, para concluir con este informe de resultados es importante mencionar que a través de una novedosa modificación al procedimiento de síntesis gel-difusión, el estudio reporta una optimización en el proceso de crecimiento de monocristales de oxalato de europio heptahidratados. Fase luminiscente clave en la determinación del estado triplete del ligando oxalato, y que permitió obtener monocristales de hasta algunos  $\text{mm}^3$ , resultado que no han sido informado previamente hasta el momento. Esta simple y eficaz modificación al procedimiento de síntesis reduce la velocidad de reacción entre los precursores, permitiendo obtener monocristales de mayor tamaño, lo que supone un importante aporte al procedimiento de síntesis, ya podría implementarse en el crecimiento de nuevos sistemas cristalinos.

# AGRADECIMIENTOS

Esta tesis ha sido el fruto de un arduo trabajo durante más de cuatro años en el Laboratorio de Materiales Luminescentes de la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, que en conjunto con el Laboratorio de Superconductividad y Magnetismo de la Universidad Nacional Autónoma de México se trabajó en el desarrollo de esta investigación, culminando con el presente documento que resume nuestros principales hallazgos. Detrás de este trabajo existe una invaluable colaboración colectiva por parte de mis tutores, profesores, directivos de la coordinación de posgrado, técnicos y comité evaluador, a quienes me encantaría agradecer enormemente por sus valiosas contribuciones.

Me gustaría comenzar agradeciendo al Dr. Roberto Escudero Derat, por todos estos años tan valiosos de amistad, colaboración y aprendizaje bajo su tutela. Por apoyarme y orientarme antes y durante la realización de este trabajo de investigación. Por ser una figura de admiración e inspiración por su gran labor científica y académica al frente de uno de los laboratorios de Materia Condensada y Criogenia más grandes y reconocidos a nivel internacional por parte de este país.

A la Dra. Dulce Y. Medina Velázquez, por su apoyo y dirección para llevar a cabo este trabajo de investigación. Su entera dedicación y confianza, aunado al respeto que siempre brinda a sus estudiantes, son cualidades únicas que la distinguen como una académica ejemplar.

Asimismo, también agradezco enormemente al comité revisor integrado por los doctores; Silvia Corona A., Alberto Rubio P., Ángel de Jesús Morales R., Joan Reyes M. y Roberto Escudero D., por sus observaciones y muy amables correcciones que contribuyeron indudablemente al enriquecimiento de este trabajo de investigación.

Al Dr. Ángel de Jesús Morales, por el acceso a su laboratorio e infraestructura, sin olvidar sus muy valiosas sugerencias y discusiones referentes a temas de luminiscencia.

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales de la UAM-Azcapotzalco, por la oportunidad de desarrollo académico, además del apoyo para la adquisición de materiales y equipo necesarios para realizar este trabajo de investigación.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, por las instalaciones y la infraestructura que contribuyeron enormemente al desarrollo de este trabajo. El Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM es uno de los centros de investigación científica más importantes de este país, reconocido a nivel internacional gracias a sus innumerables contribuciones científicas en el ámbito de desarrollo de



---

nuevos materiales.

Es un gran placer expresar mi más profundo sentimiento de gratitud y sincero reconocimiento a la que se ha convertido también en mi alma máter, a la Universidad Autónoma Metropolitana, por la oportunidad de desarrollo y crecimiento académico.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado para la realización de este trabajo.

Finalmente, me gustaría agradecer enormemente a mis compañeros de laboratorio y amigos, que con su gran apoyo emocional, sugerencias y grandes momentos compartidos hicieron que este camino fuera todo un placer... Mil gracias amigos!!! Esmeralda L. Martínez, Ana K. Bobadilla, Carlos Reyes y Francisco J. Dávila.

# PUBLICACIONES DERIVADAS DENTRO DEL MARCO DE REFERENCIA DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN

1. **Rodolfo E. López Romero**, Dulce Y. Medina & R. Escudero, Reentrant superconductivity in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  microstructured particles, *J Mater Sci: Mater Electron* 31, 9622–9629 (2020).  
[doi.org/10.1007/s10854-020-03505-5](https://doi.org/10.1007/s10854-020-03505-5)
2. **Rodolfo E. López Romero**, Francisco J. Davila, Oscar G., Esmeralda L. Martínez, Dulce. Y. Medina, Roberto Escudero, Ángel de Jesús Morales, Crystal growth and photoluminescent properties of fully concentrated europium and terbium oxalates: A novel optimized phosphor, en revisión.

## OTRAS PUBLICACIONES

3. D.Y. Medina-Velazqueza, U. Caldiño, A. Morales-Ramirez, J. Reyes-Miranda, **R.E. Lopez**, R. Escudero, R. Ruiz-Guerrero, M.F. Morales Perez, Synthesis of luminescent terbium-thenoyltrifluoroacetone MOF nanorods for green laser application, *Optical Materials*, 87, 3-10 (2019).

[doi.org/10.1016/j.optmat.2018.08.021](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.08.021)



# ÍNDICE GENERAL

<b>GLOSARIO</b>	<b>XXII</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	<b>8</b>
1.1 Visión general del estado superconductor . . . . .	8
1.1.1 Propiedades básicas . . . . .	8
1.1.2 Superconductividad reentrante . . . . .	15
1.2 Naturaleza luminiscente y magnética de los iones lantánidos . . . . .	21
1.2.1 Propiedades luminiscentes . . . . .	21
1.2.2 Propiedades magnéticas . . . . .	35
<b>2 SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA Y ESTRUCTURAL DE LOS NÚCLEOS SUPERCONDUCTORES DE YBCO: SUPERCONDUCTIVIDAD REENTRANTE INDUCIDA POR MICROESTRUCTURA</b>	<b>39</b>
2.1 Resumen . . . . .	39
2.2 Introducción . . . . .	40
2.3 Metodología . . . . .	42
2.3.1 Síntesis de núcleos superconductores . . . . .	42
2.3.2 Técnicas de caracterización . . . . .	42
2.4 Resultados y discusión . . . . .	43
2.4.1 Caracterización estructural . . . . .	43
2.4.2 Caracterización magnética . . . . .	46
2.4.3 Conclusiones . . . . .	52
<b>3 SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN LUMINISCENTE, MAGNÉTICA Y ESTRUCTURAL DE MONOCRISTALES DE OXALATO DE TERBIO HEPTAHIDRATADOS: UN NOVEDOSO FÓSFORO OPTIMIZADO</b>	<b>54</b>
3.1 Resumen . . . . .	54
3.2 Introducción . . . . .	55
3.3 Metodología . . . . .	57
3.3.1 Crecimiento de monocristales . . . . .	57

3.3.2	Técnicas de caracterización . . . . .	58
3.4	Resultados y discusión . . . . .	59
3.4.1	Caracterización estructural y termogravimétrica . . . . .	59
3.4.2	Caracterización infrarroja . . . . .	60
3.4.3	Caracterización fotoluminiscente . . . . .	62
3.4.4	Propiedades magnéticas . . . . .	64
3.4.5	Conclusiones . . . . .	66
<b>4</b>	<b>SUPERCONDUCTIVIDAD REENTRANTE MAGNETO-INDUCIDA EN COMPÓSITOS HÍBRIDOS SUPERCONDUCTORES YBCO@OT</b>	<b>70</b>
4.1	Resumen . . . . .	70
4.2	Introducción . . . . .	71
4.3	Metodología . . . . .	72
4.3.1	Síntesis de heteroestructuras magnéticas superconductoras . . . . .	72
4.3.2	Técnicas de caracterización . . . . .	72
4.4	Resultados y discusión . . . . .	73
4.4.1	Caracterización estructural y morfológica . . . . .	73
4.4.2	Caracterización magnética . . . . .	73
4.4.3	Caracterización luminiscente . . . . .	79
4.4.4	Conclusiones . . . . .	80
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONES GENERALES</b>	<b>84</b>
5.1	Aportaciones . . . . .	87
5.2	Perspectivas . . . . .	88
	<b>REFERENCIAS</b>	<b>92</b>
	<b>APÉNDICES</b>	<b>118</b>
	<b>A BRECHA DE ENERGÍA EN EL ESPECTRO DE EXCITACIÓN</b>	<b>119</b>
	<b>B TAMAÑO DE CRISTAL EN PARTÍCULAS DE YBCO; PARÁMETROS DE REFINAMIENTO</b>	<b>121</b>
	<b>C EXTRAPOLACIÓN Y SUSTRACCIÓN DE LA CONTRIBUCIÓN PARAMAGNÉTICA EN MEDIDAS <math>\chi(T)</math> DE PARTÍCULAS DE YBCO</b>	<b>123</b>
	<b>D MONOCRISTALES DE OXALATO DE EUROPIO HEPTAHIDRATADOS</b>	<b>125</b>
	<b>REFERENCIAS</b>	<b>128</b>

# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.2.1	Principales propiedades magnéticas de los iones $\text{Ln}^{3+}$ [81]	37
Tabla 4.4.1	Parámetros superconductores evaluados en partículas de YBCO de 800 a 1,000 nm	73
Tabla B.0.1	Datos cristalográficos de la fase YBCO	122
Tabla B.0.2	Tamaño de partícula y cristal y promedio de los índices de ajuste de refinamiento de partículas de YBCO a diferentes tamaños	122

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.1 Resistividad eléctrica en función de la temperatura de un material superconductor. $T_c$ marca la transición al estado superconductor evidenciado por la caída abrupta a cero de la resistividad eléctrica. . . . .	11
Figura 1.1.2 Diamagnetismo perfecto: Efecto Meissner-Ochsenfeld, expulsión del campo magnético desde el interior del superconductor a $T < T_c$ . <i>b)</i> Las líneas de campo magnético atraviesan al superconductor cuando éste se encuentra en el estado normal a $T > T_c$ . . . . .	12
Figura 1.1.3 Campos críticos superior, $H_{c2}(0)$ , e inferior, $H_{c1}(0)$ , en función de la temperatura para un superconductor tipo-II. . . . .	13
Figura 1.1.4 Los vórtices “normales” (círculos grises) en el estado mixto de un superconductor tipo-II forman una red triangular. Las flechas muestran la supercorriente que circula alrededor del vórtice a una distancia $\sim \lambda$ desde el centro del vórtice. El radio del vórtice es igual a $\xi_{GL}$ . . . . .	14
Figura 1.1.5 Variación espacial del campo magnético $H$ y el parámetro de orden $\Psi$ dentro y fuera de un vórtice aislado en un superconductor infinito. $R$ representa la distancia desde el centro del vórtice, y $\xi_{GL}$ y $\lambda$ son la longitud de coherencia y profundidad de penetración, respectivamente. Es muy importante recordar que $\xi_{GL} < \lambda$ en un superconductor tipo-II. . . . .	15
Figura 1.1.6 Curvas de magnetización para un superconductor tipo-II: <i>a)</i> Inducción magnética en función del campo magnético aplicado, $B$ vs $H$ , y <i>b)</i> Momento magnético en función del campo magnético aplicado, $M$ vs $H$ . El esquema <i>b)</i> se utiliza para determinar el campo crítico termodinámico $H_c$ para un superconductor tipo-II. Es importante mencionar que el triángulo rectángulo (línea punteada) se traza de tal forma que este tenga un área igual a la parte sombreada en azul dentro de la curva de magnetización. Mediante cálculos termodinámicos es posible demostrar que el trabajo realizado por el campo magnético sobre el superconductor cambia la energía libre del sistema al pasar del estado superconductor al normal, y esta dado por la diferencia energética entre estado normal y superconductor. Por tanto, dicho trabajo está definido por el área encerrada en la curva de magnetización. . .	16



Figura 1.1.7 Cuando un ion metálico, lantánido o actínido con niveles energéticos $d$ o $f$ parcialmente ocupados ( $\mu_{eff}$ ) son introducidos en un superconductor convencional, extraordinarios fenómenos físicos emergen como resultado de las interacciones de intercambio y electromagnética. . . . .	17
Figura 1.1.8 <i>a)</i> Medidas de resistividad eléctrica específica y susceptibilidad magnética en función de la temperatura para una muestra de $(La, Ce)Al_2$ . Ambos métodos de medición muestran la transición superconductor a $T_{c1} = 1,2$ K y el retorno al estado de conducción normal alrededor de $T_{c2} = 0,15$ K. <i>b)</i> Resistividad eléctrica específica en función del $\log(T)$ para el caso sin campo (superconductor reentrante) y la influencia del campo aplicado en las dos transiciones; Metal normal-Superconductor y Superconductor-Metal normal. La aparición de la segunda temperatura crítica $T_{c2}$ es causada por el aumento de la refracción del par en el intervalo de temperatura 1-0.2 K. [70]. . . . .	19
Figura 1.1.9 Momentos magnéticos localizados formando una subred de iones magnéticamente ordenados dentro de un superconductor convencional. . . . .	20
Figura 1.1.10 Susceptibilidad magnética $ac$ , $\chi_{ac}$ , y Resistencia eléctrica $ac$ en función de la temperatura del sistema $ErRh_4B_4$ [18]. . . . .	20
Figura 1.2.1 Extensión radial de las funciones de onda asociadas a los orbitales $4f$ , $5s$ , $5p$ y $6s$ del ion $Gd^{+}$ obtenidas mediante el formalismo de Hartree-Fock [127, 130]. Como se puede observar, los electrones más externos $5s^2 5p^6$ generan un apantallamiento de los electrones de valencia $4f$ que hacen que, cuando un ion lantánido se introduce en un sólido, estos electrones sean débilmente afectados por los ligandos vecinos. En consecuencia, los niveles energéticos de los iones lantánidos en su estado trivalente dentro de una matriz huésped son muy similares a los de los iones en su estado libre ( $\pm 500$ $cm^{-1}$ ) [131–133]. . . . .	22
Figura 1.2.2 Diagrama de Dieke de los niveles de energía de los iones lantánidos trivalentes [134]. Los niveles con mayor probabilidad de emitir están marcados con un semicírculo en la parte inferior, mientras que la degeneración causada por el campo cristalino se refleja a través de la anchura de las transiciones. . . . .	23
Figura 1.2.3 Niveles energéticos basal, singlete y triplete. Es muy importante señalar que el estado triplete excitado es menos energético que el correspondiente estado singlete, por esta razón, se representa ligeramente por debajo del mismo. . . . .	26
Figura 1.2.4 Diagrama parcial de Jablonski que describe los procesos de fluorescencia ( <i>a</i> ) y fosforescencia ( <i>b</i> ) en sistemas moleculares fotoluminiscentes y sus constantes típicas de velocidad. . . . .	27
Figura 1.2.5 ( <i>a</i> ) Diagrama esquemático que muestra la emisión de un material intrínseco, ( <i>b</i> ) Espectro de emisión del $SrGa_2O_4$ que muestra luminiscencia intrínseca [170]. . .	29
Figura 1.2.6 Esquema básico bidimensional de un material fotoluminiscente extrínseco bajo la influencia de una fuente externa de radiación. . . . .	30

Figura 1.2.7 Mecanismos de recombinación electrón-hueco en una transición par Donante-Receptor. $E_g$ representa la energía de excitación banda-banda. . . . .	30
Figura 1.2.8 (a) Diagrama esquemático que muestra el proceso de emisión ocasionado por centros luminiscentes localizados, (b) Espectro de emisión del $ZnTa_2O_6$ activado con iones $Pr^{3+}$ [173]. . . . .	32
Figura 1.2.9 Representación esquemática del efecto antena en algunos cationes lantánidos. Las flechas azules punteadas indican procesos no-radiativos, mientras que las flechas rojas indican procesos radiativos. Tres ejemplos del proceso de Transferencia de Energía (TE) regulado por la brecha energética ( $\Delta E$ ) entre el estado triplete (T) del ligando cromóforo (L) y el nivel emisor del catión lantánido son representados: (a) cuando $\Delta E \geq 1500 \text{ cm}^{-1}$ la transferencia de energía es promovida íntegramente. (b) cuando $\Delta E \leq 1500 \text{ cm}^{-1}$ el proceso de Transferencia de Energía Inversa (BET) tiene lugar, lo que conduce a un efecto de fosforescencia molecular. Finalmente, en (c) no existe la transferencia de energía, puesto que el estado triplete se encuentra por debajo del nivel emisor. . . . .	33
Figura 1.2.10 Diagrama de Jablonski que ilustra el proceso de Transferencia de Energía (TE) a través del efecto antena. Las flechas discontinuas representan mecanismos de relajación no radiativos; CI = Conversión Interna, CIS = Cruce InterSistema, NR = Decaimiento no-radiativo, y TEI = Transferencia de Energía Inversa. . . . .	35
Figura 1.2.11 Momento magnético efectivo y de espín de los iones lantánidos a 300 K [12]. . . . .	37
Figura 2.4.1 Representación esquemática de una partícula microestructurada. Los límites de grano dentro de las partículas se sugieren como área superficial adicional. La mejora del acoplamiento magneto-eléctrico inducido por el rompimiento de la simetría de inversión-espacial en las láminas más cercanas a los defectos estructurales puede inducir la polarización de espín por interacción de intercambio electrón-electrón [231]. . . . .	44
Figura 2.4.2 Distribuciones de tamaños de partícula y micrografías TEM de partículas de YBCO (a-d). Datos de difracción de rayos X y refinamiento Rietveld en función del tamaño de partícula (e). Una ampliación del área gris en (e) es mostrada en el recuadro (f). Note la evolución de los datos de DRX al disminuir el tamaño de partícula. El ensanchamiento de las reflexiones de Bragg a medida que el tamaño de partícula decrece indica una disminución del tamaño de cristal en las partículas. La tarjeta COD ID 100-1435 corresponde a la fase $YBa_2Cu_3O_{6,92}$ . . . . .	45

Figura 2.4.3	Tamaño de partícula y cristal en función del tiempo de sedimentación <b>(a)</b> . Densidad cristalina en función del tamaño de partícula <b>(b)</b> . Tamaño de cristal en función del tamaño de partícula <b>(c)</b> . La línea roja representa el ajuste teórico a través de la función $d_c$ . La relación superficie/volumen normalizada tanto en régimen monocristalino como en policristalino se presenta en <b>(d)</b> . El régimen monocristalino únicamente considera el área superficial de la partícula, mientras que el régimen policristalino considera tanto el área superficial de la partícula como los límites de grano. Las líneas punteadas representan los ajustes teóricos de acuerdo con la Ec. 2.3 (basado en la aproximación cristales considerados como esferas) mientras que los puntos negros corresponden a los datos experimentales (Fig. 2.4.3a). La línea roja punteada se multiplicó por 25 para mayor claridad. . . . .	47
Figura 2.4.4	Medidas $\chi(T)$ tanto en muestras volumétricas como en partículas microestructuradas de YBCO a diferentes tamaños. <i>ZFC</i> y <i>FC</i> corresponden a los modos de medida Enfriamiento a Campo Cero y Enfriamiento con Campo, respectivamente. El efecto superconductor reentrante se observa $\approx 10$ K en las partículas de 385 nm. La contribución paramagnética se sustrajo de los datos en bruto de partículas menores a 678 nm, esto de acuerdo con lo informado por Gotor <i>et al.</i> [241], <b>Apéndice C</b> . . . . .	49
Figura 2.4.5	Medidas $M(H)$ en función de la temperatura en partículas de YBCO de 385 nm <b>(a)</b> y <b>(b)</b> . Isotermas a 2, 20 y 300 K se muestran en <b>(c)</b> . El pequeño campo coercitivo a 2 K exhibe el carácter ferromagnético. En el recuadro se muestran los ciclos de histéresis a campos de baja magnitud. Tanto las partículas de 385 nm como el polvo sinterizado muestran paramagnetismo a 300 K. . . . .	50
Figura 2.4.6	Campos críticos superior e inferior de las partículas de YBCO de 385 nm. $T_{c1} = 92 \pm 0.5$ K mientras que $T_{c2} \approx 10 \pm 3$ K. . . . .	51
Figura 3.3.1	<b>(a, b)</b> Sistema de crecimiento de cristales. <b>(c)</b> Monocristales facetados completamente definidos con tamaños que van desde $15 \mu\text{m}^3$ hasta $6 \text{mm}^3$ fueron obtenidos en un periodo dos semanas. . . . .	58
Figura 3.4.1	Refinamiento Rietveld en polvo y DRX de monocristal del oxalato de terbio heptahidratado <b>(a)</b> . Los parámetros de refinamiento son $\chi^2 = 2.6$ , $R_p = 5.3\%$ , $R_{wp} = 7.2\%$ y $R_{exp} = 3.7\%$ . <b>(b)</b> Vista de la estructura molecular. . . . .	59
Figura 3.4.2	Análisis termogravimétrico del oxalato de terbio heptahidratado. . . . .	60
Figura 3.4.3	Espectro de absorción FTIR del $\text{Tb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	61

Figura 3.4.4 Espectros de excitación (a) y emisión (b) realizados a 545, 288 y 368 nm respectivamente. La línea roja <b>X15</b> representa la magnificación de la región espectral 415 - 475 nm asociada a la fosforescencia del ligando oxalato. Por otra parte, en el recuadro de la figura se muestra la emisión a 254 nm. La banda de emisión más intensa ocurre a 288 nm, correspondiente a la Banda de Transferencia de Carga $O^{2-} - Tb^{3+}$ . El espectro de referencia corresponde a un cristal de oxalato de terbio decahidratado crecido bajo las condiciones reportadas por D. Alexander et al. [80] partiendo de ácido oxálico como precursor. El incremento de la BTC en la fase heptahidratada es de más de tres veces con respecto al cristal de referencia de masa muy similar. . . . .	63
Figura 3.4.5 Representación esquemática de los niveles de energía que explica la transferencia de energía ligando-metal en el oxalato de terbio heptahidratado. Las flechas discontinuas representan mecanismos de relajación no radiativa; CIS = Cruce InterSistema, NR = Decaimiento no-radiativo y TEI = Transferencia de Energía Inversa, mientras que el nivel de energía más bajo del estado triplete se ubica a $22,700\text{ cm}^{-1}$ . TE y TC representan los procesos de transferencia de energía y de carga, respectivamente. . . . .	64
Figura 3.4.6 Diagrama de coordenadas cromáticas . . . . .	65
Figura 3.4.7 Inverso de la susceptibilidad magnética molar <i>ZFC</i> en función de la temperatura para un cristal de $Tb_2(C_2O_4)_3 \cdot 7H_2O$ . En el recuadro se muestra la susceptibilidad magnética <i>ZFC</i> y <i>FC</i> a 5000 Oe. Por debajo de $T_N$ , $\chi_M$ disminuye rápidamente, lo que indica una gran anisotropía [219]. . . . .	66
Figura 3.4.8 Magnetización en función del campo aplicado a diferentes temperaturas para un cristal de $Tb_2(C_2O_4)_3 \cdot 7H_2O$ . . . . .	67
Figura 4.4.1 Estudios DRX en compósitos YBCO@OT a diferentes proporciones en peso entre sus constituyentes individuales. El tamaño de partícula de los núcleos superconductores fue de 800 a 1,000 nm. Note la evolución de la fase superconductora (líneas punteadas) cuando incrementa la cantidad de YBCO en el compósito. . .	74
Figura 4.4.2 Compósitos YBCO@OT a 5:95, 10:90 y 20:80. Micrografías a campo claro (derecha) y campo oscuro (izquierda) confirman una morfología núcleo-coraza únicamente en compósitos con 5 y 10 % de contenido superconductor (a, b). Dado que el YBCO es la fase de mayor densidad, esta se observará más brillante en las micrografías a campo oscuro. (c) Micrografías a campo claro en compósitos 20:80. Las marcas azules señalan algunos ejemplos de las alteraciones sufridas por el haz de electrones. . . . .	75

Figura 4.4.3 Susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura de compósitos YBCO@OT a diferentes proporciones en peso. La caracterización de los núcleos superconductores (YBCO) y el oxalato de terbio heptahidratado (OT) fueron agregadas como referencia. Las medidas se realizaron en el modo <i>FC</i> con $H=100$ Oe. El recuadro de la figura muestra la transición de reentrada alrededor de los 4 K en compósitos 10:90. . . . .	76
Figura 4.4.4 Susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura para compósitos 10:90 a diferentes campos magnéticos aplicados. Note la evolución de la susceptibilidad magnética a $T_{c2}$ a medida que incrementa el campo magnético aplicado. La medida realizada a 10 Oe es supuesta como el comportamiento magnético en ausencia de campo aplicado, ya que el campo de baja intensidad es necesario para monitorear la magnetización en la heteroestructura. . . . .	77
Figura 4.4.5 Isotermas <i>M-H</i> a diferentes temperaturas del compósito 10:90 ( <b>a-h</b> ). Los paneles principales muestran la evolución del carácter magnético inicial ( <i>i</i> ) en función de la temperatura (flechas rojas). Los recuadros muestran la característica magnética a campos intensos. A bajas temperaturas y campos magnéticos intensos, la característica antiferromagnética se hace evidente a 2 y 3 K. . . . .	79
Figura 4.4.6 Campos críticos superior e inferior en función de la temperatura del compósito 10:90. . . . .	80
Figura 4.4.7 Espectros de excitación ( <b>a</b> ) y emisión ( <b>b</b> ) de compósitos YBCO@OT con 10 % de contenido de YBCO. En el recuadro de la figura se muestra la intensidad de emisión de la transición $^5D_4 - ^7F_5$ evaluada en compósitos YBCO@OT a diferentes proporciones en peso agregando como referencia la intensidad de emisión del OT puro que equivale a un 100 %. . . . .	81
Figura 5.2.1 Resistividad eléctrica hipotética en función de la temperatura de una heteroestructura laminar Superconductor/Antiferromagneto. En presencia de un campo magnético externo y a $T$ por debajo de $T_{c2}$ la polarización magnética de la lámina antiferromagnética genera un campo de intercambio que induce la supresión del estado superconductor, y por ende, un cambio en la resistividad eléctrica de la lámina superconductora. Es importante mencionar que $T_{c2}$ es establecida a su vez por la transición antiferromagnética a $T_N$ . . . . .	89

- Figura 5.2.2 Susceptibilidad magnética hipotética en función de la temperatura de una estructura laminar Fotomagneto/Aislante/Superconductor.  $T_{c1}$  y  $T_{Curie}$  corresponden a las temperaturas críticas superconductor y ferromagnética respectivamente. Por otra parte,  $T_{c2}$  corresponde a la temperatura crítica de reentrada, siendo establecida por la transición ferromagnética a  $T_{Curie}$ .  $\chi_{f,s}$  representan las contribuciones ferromagnética y superconductor respectivamente, asociadas a las láminas fotomagnética y superconductor. En el recuadro de la figura se muestra una heteroestructura Fotomagneto/Aislante/Superconductor y su interacción con un haz monocromático. . . . . 91
- Figura A.0.1 Brecha de energía en el espectro de excitación causado por el acoplamiento electrónico y el comienzo de la fase coherente. . . . . 120
- Figura C.0.1 Susceptibilidad magnética FC en partículas de YBCO de 385 nm. La línea roja representa la contribución paramagnética, Eq.(B.1), ajustada por encima de  $T_c$  y extrapolado a bajas temperaturas. La contribución diamagnética se determinó sustrayendo  $\chi_{PM}$  de los datos brutos  $\chi_{Exp}$ . . . . . 124
- Figura D.0.1 (a) Técnica gel-difusión modificada; una interfase de hidrogel puro entre la solución de nitrato y el gel de oxalato minimiza la velocidad de reacción entre los precursores y previene la formación de una sólida coraza de oxalato de europio que impide la difusión de iones  $\text{Eu}^{3+}$  a través del gel y por ende, el crecimiento de cristales (recuadro Fig. a). (b) Monocristales de oxalato de europio bajo una excitación de 254 nm. Espectros de excitación (c) y emisión (d) a 616, 267 y 394 nm (UV-corta y UV-larga), respectivamente. La emisión a 440 nm corresponde a la fosforescencia del ligando, la cual permitió evaluar el estado triplete ubicado a  $22,700 \text{ cm}^{-1}$ . . . . . 126
- Figura D.0.2 Diagrama esquemático que muestra los niveles de energía en el oxalato de europio heptahidratado. Las flechas discontinuas representan mecanismos de relajación no radiativa; CIS = Cruce InterSistema, NR = Decaimiento no-radiativo y TEI = Transferencia de Energía Inversa, mientras que el nivel de energía más bajo del estado triplete se ubica a  $22,700 \text{ cm}^{-1}$ . TE y TC representan los procesos de transferencia de energía y de carga, respectivamente. . . . . 127

# GLOSARIO

## Constantes Físicas Fundamentales

$e = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$	Carga del electrón
$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ Js}$	Constante de Planck
$k = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J/K}$	Constante de Boltzmann
$\Phi_0 = h/2e = 2.0679 \times 10^{-15} \text{ Wb (Tm}^2\text{)}$	Cuanto de flujo magnético

## Símbolos y Términos

$A_c$	Área superficial de un cristal
$\alpha$	Parámetro asociado al rompimiento de los pares de Cooper
<b>B</b>	Inducción magnética
$C$	Constante de Curie
$\chi$	Susceptibilidad magnética
$\chi_M$	Susceptibilidad magnética molar
$d_c$	Diámetro de cristal
$d_F$	Espesor de la lamina ferromagnética
$d_p$	Diámetro de partícula
$\Delta E$	Brecha energética
$\ell$	Longitud
$gJ$	Factor giromagnético de Landé
$\mathbf{H}, H_{ext}$	Campo magnético externo o campo aplicado
$\mathbf{H}_{int}$	Campo magnético interno
$H_c$	Campo crítico termodinámico
$H_{c1}$	Campo crítico inferior, campo por debajo del cual un super-

	conductor tipo II se comporta como un I; efecto Meissner-Ochsenfeld
$H_{c2}$	Campo crítico superior, campo en el cual desaparece el estado superconductor. Entre $H_{c1}$ y $H_{c2}$ un superconductor se encuentra en el estado mixto o estado de vórtices
$J$	Momento angular total
$\kappa$	Parámetro Ginzburg-Landau, $\kappa = \lambda / \xi_{GL}$ , parámetro que distingue entre superconductores tipo I y II
$\lambda$	Profundidad de penetración magnética
$\lambda_L$	Profundidad de penetración de London
$L$	Momento angular orbital
$\mu_{eff}$	Momento magnético efectivo
$M_J$	Niveles energéticos
$\mathbf{M}, \vec{M}$	Magnetización
$N$	Factor desmagnetizante
$Ns(E)$	Densidad de estados electrónicos superficiales
$\Psi(r)$	Parámetro de orden
$R$	Distancia desde el centro de un vórtice aislado, número promedio de cristales que forman una partícula
$\rho$	Resistividad eléctrica
$S$	Momento angular total de espín
$\mathbf{SA}$	Área superficial de una partícula
$\theta_C$	Temperatura de Curie del ordenamiento magnético en superconductores magnéticos
$\theta_p$	Temperatura paramagnética de Curie
$T_c$	Temperatura crítica, temperatura de transición del estado normal al superconductor (o viceversa)
$T_{c0}$	Temperatura crítica de un superconductor sin impurezas



	magnéticas
$T_{c1}$	Temperatura crítica uno, transición estado normal-superconductor (superconductividad reentrante)
$T_{c2}$	Temperatura crítica dos, transición de reentrada (estado superconductor-metal normal)
$T_K$	Temperatura de Kondo
$T_N$	Temperatura de Néel
$V_c$	Volumen de un cristal
$V_p$	Volumen de una partícula
$\xi_{GL}$	Longitud de coherencia Ginzburg-Landau
$\xi$	Longitud de coherencia, tamaño de un par de Cooper
$^{2S+1}L_J$	Termino que simboliza los niveles energéticos de un ion en estado libre de acuerdo al esquema de acoplamiento Russell-Saunders

## Acrónimos

<b>AC, ac</b>	Corriente Alterna
<b>AFM</b>	Antiferromagneto
<b>AG</b>	Teoría de Abrikosov y Gor'kov, teoría clásica para superconductores magnéticos
<b>BCS</b>	Teoría de la superconductividad de Bardeen, Cooper y Schrieffer
<b>BET ó TEI</b>	<i>Back Energy Transfer</i> o Transferencia de Energía Inversa
<b>BTC</b>	Banda de Transferencia de Carga
<b>CE</b>	Cuadripolo Eléctrico
<b>CN</b>	Número de Coordinación
<b>COD</b>	Crystallography Open Database
<b>DC, dc</b>	Corriente Directa
<b>DE</b>	Dipolo Eléctrico impar

---

<b>DLS</b>	Dispersión dinámica de luz ( <i>Dynamic Light Scattering</i> )
<b>DM</b>	Dipolo Magnético par
<b>DOS</b>	Densidad de estados electrónicos ( <i>Density of States</i> )
<b>DRX</b>	Difracción de Rayos X
<b>EPR</b>	Resonancia Paramagnética Electrónica
<b>F</b>	Ferromagneto
<b>FC</b>	Enfriamiento con campo ( <i>Field Cooling</i> )
<b>FTIR</b>	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier ( <i>Fourier Transform InfraRed Spectroscopy</i> )
<b>ISC</b>	Cruce InterSistema ( <i>Inter System Crossing</i> ), mecanismo de relajación no radiativo entre un estado singlete excitado y un estado triplete
<b>MHZ</b>	Teoría de Müller-Hartmann y Zittartz
<b>OT</b>	Oxalato de Terbio Heptahidratado
<b>PL</b>	Fotoluminiscencia ( <i>PhotoLuminescence</i> )
<b>RE</b>	Acrónimo de Rare Earth
<b>RKKY</b>	Mecanismo de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida
<b>R/O</b>	Relación asimétrica o relación de intensidad
<b>S</b>	Superconductor
<b>SF</b>	Superconductores Ferromagnéticos
<b>S/A</b>	Estructuras Superconductor/Antiferromagneto
<b>S/F</b>	Estructuras Superconductor/Ferromagneto
<b>S/MM</b>	Estructuras Superconductor/Material Magnético
<b>SA:V</b>	Relación superficie/volumen
<b>SMS</b>	Solución de Metasilicato de Sodio
<b>SOA</b>	Solución de Oxalato de Amonio
<b>T</b>	Estado Triplete
<b>TE</b>	Transferencia de Energía

---

<b>TEM</b>	Microscopía electrónica de transmisión ( <i>Transmission Electron Microscopy</i> )
<b>TCML</b>	Transferencia de Carga Metal-Ligando
<b>TCLM</b>	Transferencia de Carga Ligando-Metal
<b>TFD</b>	Teoría del Funcional de la Densidad
<b>W-LEDs</b>	Diodos emisores de luz blanca
<b>YBCO</b>	Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,92}$
<b>ZFC</b>	Enfriamiento a campo cero ( <i>Zero Field Cooling</i> )

# INTRODUCCIÓN Y MOTIVACIÓN

Las heteroestructuras híbridas fabricadas artificialmente constituyen un novedoso y muy poderoso campo de estudio en el diseño de nuevos materiales [1–3]. Novedosas propiedades físicas y funcionalidades únicas de increíble potencial tecnológico emergen cuando dos materiales con diferentes estados fundamentales se acoplan por proximidad formando heteroestructuras [4, 5]. En el particular y muy atractivo caso en que superconductividad y magnetismo coexisten de manera aislada en heteroestructuras, inusuales efectos de magneto-transporte emergen debido a la interacción entre ambos comportamientos [6–9]. La interacción entre superconductividad y magnetismo es un problema fundamental en física de materia condensada, y durante décadas se han dedicado grandes esfuerzos a explorar la estrecha relación entre ambos comportamientos [10, 11]. La superconductividad y el magnetismo son dos fenómenos colectivos de carácter antagónico y usualmente excluyente, que raramente coexisten de forma homogénea en un mismo material [12–20]. Investigaciones en este campo establecen que la interacción entre estos dos fenómenos competitivos, que normalmente coexisten bajo ciertas condiciones muy restringidas [16–19], tiene el potencial de conducir a una nueva y exótica física de materia condensada, por ejemplo la de los estados enlazados de Majorana o modos cero de Majorana [21–26], y al desarrollo de una nueva electrónica basada en superconductores [27, 28]. Combinando los efectos cuánticos de la superconductividad y el magnetismo en dispositivos biestables de alta velocidad y ultra baja potencia que puedan conmutar entre diferentes estados eléctricos o electrónicos, será uno de los objetivos clave de la tecnología cuántica superconductora para emerger como una alternativa seria y complementaria a la electrónica clásica basada en semiconductores que disipa mucha energía en forma de calor [28–30]. Recordemos que desde el punto de vista fundamental la superconductividad es un fenómeno que se distingue principalmente por dos propiedades únicas; resistencia eléctrica cero,  $R = 0$ , y diamagnetismo perfecto,  $\vec{B} = 0$  en el interior del material, ambas propiedades por debajo de una cierta temperatura crítica  $T_c$  [13, 31, 32]. La resistencia eléctrica de un material que se encuentra en el estado superconductor siempre será cero por debajo de  $T_c$ , lo que implica que los electrones se mueven a través de la red cristalina del material sin pérdida de energía por dispersión [33]. Asimismo, un material que se encuentra en el estado superconductor y en presencia de un campo magnético externo, esté repele el flujo magnético de su interior comportándose como un diamagneto perfecto, lo que da lugar al tan fascinante y sorprendente efecto de levitación magnética (efecto Meissner-Ochsenfeld [32]).

Es así que mientras la superconductividad es un fenómeno que surge a partir de la formación de pares de Cooper, parejas de electrones con espines antiparalelos, el magnetismo favorece un comportamiento

colectivo de los momentos magnéticos, promoviendo el desacoplamiento electrónico, y con ello, la supresión del estado superconductor [12–15]. Esta es la principal razón por la que superconductividad y magnetismo se dice que son fenómenos antagónicos y mutuamente excluyentes, que difícilmente coexisten de manera homogénea en un mismo material. La interacción entre superconductividad y magnetismo en sistemas homogéneos es un tema que ha sido estudiado a fondo tanto experimental como teóricamente en sistemas superconductores [10, 12, 14, 18–20]. En tales sistemas, la superconductividad y el magnetismo se encuentran homogéneamente distribuidos en todo el volumen [10]. Como resultado, uno o ambos comportamientos son débiles [10, 12, 17, 34–40]. En contraste, en una heteroestructura híbrida fabricada artificialmente, a diferencia de los superconductores magnéticos convencionales, ambos parámetros de orden; magnetización y densidad de electrones superconductores, coexisten entre sí, permitiendo interactuar de manera aislada, pero sin la desventaja de suprimirse el uno al otro, lo que da lugar a una nueva fenomenología causada por la interacción entre ambos comportamientos [5]. La coexistencia entre ordenamiento magnético y estado superconductor en heteroestructuras es un tema que ha sido ampliamente estudiado en sistemas Superconductor/Ferromagneto (S/F) [30, 41–44]. La competencia entre orden ferromagnético y estado superconductor da lugar a una nueva clase de fenómenos y efectos físicos novedosos que surgen debido al efecto proximidad en la interfase S/F. Ejemplo de ello son el comportamiento oscilatorio de la  $T_c$  en función del espesor de la lámina ferromagnética [45–50], supercorrientes de espín polarizado (o spin-polarized supercurrents) [42, 43, 51–53], o la magnetorresistencia angular (MR) no monótona observada en válvulas de espín F/S/F cerca a la temperatura de transición superconductor  $T_c$  [54]. Concretamente este último, ha evocado una intensa actividad científica, pues se ha propuesto como un mecanismo viable para manipular y controlar la temperatura crítica  $T_c$  de un superconductor, efecto que podría eventualmente ser de utilidad en espintrónica a fin de desarrollar nuevos dispositivos electrónicos de efecto conmutable, cuyas propiedades de transporte electrónico puedan ajustarse fácilmente mediante la aplicación de pequeños campos magnéticos [5].

El efecto de válvula de espín superconductor [54–63], propuesto en 1997 por el científico surcoreano Sangjun Oh *et al.* [64] como elemento de memoria magnetorresistivo superconductor, y más tarde ampliamente difundido y reconocido por el científico ruso Lenar R. Tagirov *et al.* [55], consiste en manipular la temperatura crítica  $T_c$  de un superconductor mediante la alineación mutua de las magnetizaciones ferromagnéticas en heteroestructuras del tipo F/S/F [55, 64]. Oh y Tagirov sugieren que para estructuras del tipo F1/S/F2 o AFM/F1/S/F2, donde AFM hace referencia a un antiferromagneto y sirve para anclar la dirección de la magnetización de una de las láminas ferromagnéticas [55], la  $T_c$  puede ser disminuida o aumentada, o eventualmente anulada, cuando las láminas ferromagnéticas están magnetizadas paralela o antiparalelamente entre sí. De existir dicho efecto magnetorresistivo, representaría una potencial aplicación práctica, ya que permitiría conmutar el flujo de corriente superconductor a través de la lámina superconductor rotando la magnetización de la segunda lámina ferromagnética F2 mediante la aplicación de un pequeño campo magnético. El primer modelo teórico de una heteroestructura de este tipo fue realizado por Fominov *et al.* [59], y sus cálculos sugieren que la temperatura de transición  $T_c^{AP}$  para la configuración antiparalela (M1  $\uparrow$   $\downarrow$  M2) de las magnetizaciones ferromagnéticas F1 y F2 debe ser más alta que la temperatura de transición  $T_c^P$  para la configuración paralela (M1  $\uparrow$   $\uparrow$  M2) [55, 59, 65]. Para

esta situación en la que la  $T_c^P < T_c^{AP}$  se denomina comúnmente conmutación “estándar” (ver [63]), y la conmutación en este caso ocurre a temperaturas  $T$  tales que  $T_c^P < T < T_c^{AP}$  [59]. La razón física básica de la diferencia  $\Delta T_c$  entre  $T_c^P$  y  $T_c^{AP}$  se debe a la compensación parcial del campo de intercambio ferromagnético que conduce a la ruptura de los pares de Cooper cuando las magnetizaciones de las láminas ferromagnéticas están alineadas antiparalelamente [59].

De alguna manera idealizar el hecho de que a una cierta temperatura  $T$  fija dentro del rango de variación de la  $T_c$  exista la oportunidad de activar y desactivar la transición superconductor invirtiendo la dirección de la magnetización de una de las láminas ferromagnéticas, ha hecho que las investigaciones en este campo se centren en conseguir dicho efecto magnetorresistivo [56–58]. Los primeros resultados experimentales en este tipo de sistemas fueron reportados por J. Y. Gu *et al.* [54] utilizando un ferromagneto débil como el CuNi. La variación de la  $T_c$  detectada entre las configuraciones paralela y antiparalela de las magnetizaciones ferromagnéticas fue muy pequeña, de apenas 6 mK. Trabajos sucesivos a estos resultados introdujeron distintas variantes al sistema, a manera de aumentar la variación de la  $T_c$ . Ejemplo de ello fue la utilización de ferromagnetos fuertes como el Ni [66] o  $\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}$  (Permalloy) [63], o el uso de aleaciones ferromagnéticas tipo Heuler ( $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_y$ , [58]), reportando una máxima variación de la  $T_c$  de alrededor de 40 a 50 mK [58, 66]. No obstante, dado que la variación  $\Delta T_c$  es más pequeña que el ancho de la propia transición  $T_c$ , no fue posible establecer una temperatura óptima de operación tal que el sistema se encuentre en el estado normal en la configuración P y se vuelve completamente superconductor en la configuración AP.

Como puede verse hasta aquí, la intención de modificar y poder controlar la superconductividad a través de parámetros fácilmente accesibles, como la magnetización ferromagnética [58, 60, 63, 66, 67], ha hecho que la atención se concentre en ampliar la  $\Delta T_c$  entre las configuraciones P y AP de las magnetizaciones ferromagnéticas, siendo al mismo tiempo poco exploradas otras alternativas que conduzcan de igual forma a la tan anhelada conmutación entre estado normal y superconductor. Es por ello que en este trabajo de investigación se propone explorar una variante alterna al efecto de válvula de espín superconductor, que conduzca de igual forma a un posible efecto de conmutación entre estado normal y superconductor. Fabricando heteroestructuras formadas por un núcleo superconductor de YBCO y una coraza antiferromagnética de OT heptahidratado se estudia la influencia del orden antiferromagnético en el estado superconductor, esto a fin de promover un efecto magneto-controlado de superconductividad reentrante en las heteroestructuras, efecto que eventualmente podría derivar de igual forma en una conmutación entre estado normal y superconductor. La superconductividad reentrante es una de las características físicas más interesantes observada en superconductores que contienen iones magnéticos localizados, y se caracteriza por presentar una transición de retorno al estado normal a una temperatura por debajo de la temperatura crítica superconductor  $T_c$  [13]. Diversos estudios teóricos y experimentales establecen que esta característica de los superconductores magnéticos convencionales, aquellos en los que la superconductividad y el magnetismo coexisten de manera homogénea en todo el volumen, se presenta ya sea por efecto Kondo [13, 15, 68–72] o por el surgimiento de un ordenamiento magnético de largo alcance de los momentos magnéticos localizados [18, 19, 73]. Controlar de forma efectiva la transición de reentrada entre estado normal y superconductor en sistemas S/AFM podría no solo explorar una nueva ruta alterna al problema

fundamental del efecto de válvula de espín superconductor, sino también diseñar dispositivos electrónicos de efecto conmutable que puedan conmutar entre diferentes estados eléctricos y electrónicos mediante la aplicación de pequeños campos magnéticos.

La elección de un antiferromagneto se debe principalmente a que este posee una estructura magnética compensada, pero con la ventaja de exhibir magnetización neta cero y una dinámica ultrarrápida de la magnetización, lo que ofrece ventajas inherentes respecto a un ferromagneto cuando este se acopla por proximidad a un superconductor, puesto que se evita la formación de vórtices y corrientes desmagnetizantes, además de la difusión de espín causantes de la mutua supresión entre superconductividad y ferromagnetismo [74, 75]. Diversos estudios teóricos y experimentales establecen que los materiales antiferromagnéticos podrían suponer el futuro de las aplicaciones espintrónicas gracias a las numerosas e interesantes características que combinan; son resistentes a las perturbaciones debidas a campos magnéticos externos, no producen campos parásitos, presentan una dinámica ultrarrápida de la magnetización, y son capaces de generar grandes efectos de magneto-transporte [75]. Por otro lado, debido a la ausencia de magnetización neta espontánea, los antiferromagnetos son candidatos prometedores para la manipulación y control ultrarrápida de la magnetización en espintrónica, dado que no existe momento angular que deba ser compensado, lo que significa que la relajación espín-red es más rápida que en compuestos que presentan una magnetización espontánea [76, 77], hecho que favorecería una alta frecuencia de operación en dispositivos electrónicos de efecto conmutable entre estado normal y superconductor.

El YBCO o Superconductor **123**, por un lado, es un superconductor cerámico de alta temperatura crítica no convencional que se caracteriza por presentar una  $T_c \approx 90-95$  K [13, 78, 79]. Pertenece a la familia de los cupratos u óxidos de cobre, y posee una estructura cristalina tipo perovskita con composición química  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [13]. Tras su descubrimiento en 1987 por el físico sinoamericano Paul C. W. Chu [79], marcó el inicio de la era de los superconductores de alta temperatura crítica, pues fue el primer material en transitar al estado superconductor a una temperatura superior a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77.35 K), siendo un hito para la física de estado sólido.

Por otro lado, el oxalato de terbio heptahidratado es un complejo coordinado que se distingue principalmente por sus extraordinarias propiedades espectrales asociadas al ion lantánido, pues este funciona como centro activador de la emisión [80]. Presenta un  $\mu_{eff} \approx 9.58 \mu_B$ , valor que es relativamente grande si este es comparado inclusive con materiales con carácter ferromagnético como el hierro, níquel o cobalto [81]. El compuesto cristaliza en el sistema monoclinico  $P2_1/c$ , y lo interesante radica en que por debajo de una cierta temperatura crítica  $T_N = 3.8$  K el compuesto se somete a un ordenamiento antiferromagnético de los espines electrónicos, efecto que resulta particularmente atractivo ya que permitirá magneto-inducir de forma controlada la transición de reentrada entre estado normal y superconductor mediante la aplicación de pequeños campos magnéticos.

En presencia de un pequeño campo magnético  $H$  que en sí mismo no es capaz de suprimir el estado superconductor, la polarización de espín  $\vec{M}$  del antiferromagneto inducirá un campo de intercambio  $h_{ex}$  en el núcleo superconductor, promoviendo la interacción electromagnética entre orden magnético y estado superconductor. Esto plantea la idea de que sí, el parámetro de orden superconductor,  $\Delta$ , proveniente de

la función de onda de los pares de Cooper, es influenciado por el campo de intercambio  $h_{ex}$ , la transición de reentrada entre estado normal y superconductor podría inducirse de forma controlada. Con la elección adecuada de una cierta temperatura  $T$  de operación por debajo de  $T_{c2}$ , la heteroestructura podría exhibir un efecto de conmutación entre estado normal y superconductor mediante la aplicación de pequeños campos magnéticos, lo que supondría una alternativa viable al efecto de válvula de espín superconductor en la manipulación y control de las propiedades de transporte electrónico en sistemas superconductores, siendo este de utilidad en espintrónica a fin de desarrollar nuevos dispositivos electrónicos de efecto conmutable.

Con todo esto en mente y a fin de establecer la línea de investigación, el objetivo general de este proyecto de investigación se centra en sintetizar y caracterizar estructural, magnética y fotoluminiscentemente heteroestructuras formadas por un núcleo superconductor de YBCO y una coraza antiferromagnética de oxalato de terbio heptahidratado a fin de promover un efecto magneto-controlado de superconductividad reentrante en las heteroestructuras. Variando la proporción en peso entre núcleo superconductor y coraza antiferromagnética se estudia la influencia del orden antiferromagnético en el estado superconductor.

Como objetivos particulares se tiene, por tanto, (1) Sintetizar y caracterizar estructural y magnéticamente los núcleos superconductores de YBCO, a fin de determinar el tamaño óptimo de partícula para la fabricación de las heteroestructuras, ya que como se reportará más adelante, la microestructura juega un papel fundamental en las propiedades magnéticas de los núcleos superconductores promoviendo nuevos efectos físicos causados por la coexistencia entre superconductividad volumétrica y magnetismo superficial en las partículas, aspecto importante ya que aborda el problema fundamental de la coexistencia entre superconductividad y magnetismo en nanopartículas de materiales que en principio no son magnéticos. (2) Sintetizar y caracterizar estructural, fotoluminiscente y magnéticamente monocristales de oxalato de terbio heptahidratados, a fin de evaluar la temperatura de Néel y el momento magnético efectivo asociados a la transición antiferromagnética, características esenciales que permitirán definir la temperatura crítica de reentrada en las heteroestructuras YBCO@OT, así como también una posible influencia por parte del núcleo superconductor en las propiedades luminiscentes de la coraza de oxalato de terbio heptahidratado.

Por último, como punto número (3) se tiene, sintetizar y caracterizar estructural, morfológica, magnética y fotoluminiscentemente heteroestructuras de YBCO@OT. Variando la proporción en peso entre núcleo superconductor y coraza antiferromagnética se estudia la influencia del orden antiferromagnético en el estado superconductor. Esto a fin de promover un efecto magneto-controlado de superconductividad reentrante en las heteroestructuras, cuyos resultados pueda servir de fundamento en el estudio de las propiedades magnéticas y eléctricas en heteroestructuras S/AFM a fin promover un efecto magneto-controlado de conmutación entre estado normal y superconductor mediante la aplicación de pequeños campos magnéticos.

El contenido de la presente investigación se organiza de la siguiente manera; en el Capítulo 1, a manera de marco de referencia, se discuten las principales propiedades y características básicas del estado superconductor; resistencia cero, efecto Meissner-Ochsenfeld, superconductores tipo II, etcétera, así como también el fenómeno de la superconductividad reentrante, característica física básica asociada principalmente a la coexistencia entre superconductividad y ordenamiento magnético en superconductores magnéticos con-



vencionales. Por otro lado, el capítulo también dedica especial importancia a las propiedades magnéticas y luminiscentes asociadas a los iones lantánidos, pues es muy importante mencionar que la coraza de oxalato de terbio además de presentar un ordenamiento antiferromagnético de los espines electrónicos, también es un compuesto con excelentes propiedades fotoluminiscentes ideales para su implementación en dispositivos de iluminación de estado sólido.

En el Capítulo 2 se presenta la síntesis y caracterización magnética y estructural de los núcleos superconductores de YBCO; partículas microestructuradas obtenidas por molienda mecánica y caracterizadas en función del tamaño de partícula y cristal. El capítulo reporta el tamaño óptimo de partícula para la fabricación de las heteroestructuras YBCO@OT, así como también un estudio sistemático de los efectos magnéticos promovidos por la reducción del tamaño de partícula y cristal en partículas de YBCO, novedoso estudio magnético que proporciona información muy valiosa acerca del rol que desempeña la microestructura en las propiedades magnéticas de superconductores mesoscópicos, aspecto importante ya que aborda el problema fundamental de la coexistencia entre superconductividad volumétrica y ferromagnetismo superficial en nanopartículas de materiales que en principio no son magnéticos.

Por otro lado, la síntesis y caracterización magnética, estructural y fotoluminiscente de monocristales de oxalato de terbio heptahidratados se presenta en el Capítulo 3, novedoso fósforo magnético utilizado como coraza en la elaboración de los compósitos YBCO@OT. El capítulo reporta las condiciones de crecimiento de los cristales, además, informa sobre una novedosa modificación al procedimiento de síntesis que permitió el crecimiento de monocristales de oxalato de europio heptahidratados, compuesto clave en la determinación del estado triplete del ligando oxalato. El informe detalla las propiedades PL en monocristales, y aunque diversos estudios en el campo establecen que la emisión se debe a la alta concentración de iones activos  $Tb^{3+}$  que favorece la relajación cruzada promoviendo el decaimiento radiativo, poco se sabe acerca de la influencia del ligando oxalato como agente sensitizador de la emisión, razón por la cual este estudio aporta datos muy importantes acerca de una emisión sensibilizada por efecto antena, lo que ayuda en la comprensión de los mecanismos de migración energética implicados en sistemas con altas concentraciones de iones activos. Asimismo, el estudio también presenta un reporte de la estructura cristalina y molecular del compuesto, exhaustivo análisis realizado por Difracción de Rayos X (DRX) y complementado mediante estudios de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Termogravimetría. Las propiedades magnéticas en función de la temperatura y campo magnético aplicado, al igual que el ajuste de los datos experimentales mediante el modelo de Curie-Weiss, son reportados en este capítulo, permitiendo evaluar la temperatura de Néel y el momento magnético efectivo asociados a la transición antiferromagnética, características esenciales que permitieron definir la temperatura crítica de reentrada entre estado normal y superconductor en heteroestructuras YBCO@OT.

La síntesis y caracterización morfológica, estructural, magnética y fotoluminiscente de heteroestructuras YBCO@OT se presenta en el Capítulo 4. Variando la proporción en peso entre núcleo superconductor y coraza antiferromagnética el estudio evalúa un posible complemento entre propiedades magnéticas, superconductoras y fotoluminiscentes a fin de investigar nuevas características en los compósitos.

Finalmente, en el Capítulo 5 se discuten los principales hallazgos y las conclusiones generales del trabajo.

Se incluye una descripción de las aportaciones y se proporcionan perspectivas futuras basadas en estos resultados, las cuales podrían derivar en una serie de estudios complementarios que ayudarían a ampliar este tópico tan valioso en el diseño y control de las propiedades de transporte electrónico en sistemas superconductores. Como información adicional que complementa este trabajo, es importante mencionar que el informe incluye cuatro apéndices que detallan cierta información extracurricular asociada a la investigación, aspectos importantes que merecen ser mencionados. El Apéndice A proporciona una breve descripción del concepto “Brecha energética en la densidad de estados electrónicos”, característica básica asociada al acoplamiento electrónico en sistemas superconductores. El Apéndice B detalla los parámetros de refinamiento obtenidos al estimar el tamaño de cristal por DRX en partículas de YBCO mediante el método de Rietveld, dato de interés al estudiar la influencia de la microestructura en las propiedades magnéticas de superconductores mesoscópicos. El Apéndice C por su parte, explica la extrapolación y sustracción de la contribución paramagnética en medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura en partículas de YBCO, resultado que es sumamente importante a fin de descartar un posible efecto de paramagnetismo asociado a iones aislados al explicar el origen de la contribución ferromagnética en partículas de YBCO. Finalmente, para concluir, el Apéndice D reporta el procedimiento de síntesis y la caracterización PL de monocristales de oxalato de europio heptahidratados, compuesto clave en la determinación del estado triplete del ligando oxalato y que contribuyo indudablemente a entender las propiedades de emisión del oxalato de terbio heptahidratado.

# 1

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En este capítulo se revisa de forma general algunos conceptos y fundamentos teóricos acerca de las propiedades básicas del estado superconductor y de la naturaleza óptica y magnética de los iones lantánidos. El propósito de este capítulo es brindar un informe detallado acerca de los mecanismos que rigen las diferentes propiedades físicas, además de describir fenómenos como la superconductividad reentrante y la luminiscencia intrínsecamente asociada a iones lantánidos que ayudarán a contextualizar los resultados expuestos en este trabajo de investigación.

### 1.1. Visión general del estado superconductor

#### 1.1.1. Propiedades básicas

La superconductividad es quizás la manifestación más notable y fascinante del mundo cuántico a escala macroscópica. Descubierta en 1911 por el científico holandés Heike Kamerlingh Onnes, se caracteriza por un estado de resistencia eléctrica nula,  $R = 0$ , y diamagnetismo perfecto,  $\vec{B} = 0$  en el interior del material.

En 1911, mientras Onnes dirigía a un estudiante de doctorado, Gilles Holst, quien estudiaba la resistencia eléctrica de los metales a muy bajas temperaturas (experimento posible gracias a la licuefacción del helio realizada por Onnes tres años antes) descubren inesperadamente que la resistencia eléctrica del mercurio desciende abruptamente a cero a una temperatura extremadamente baja de alrededor de 4.2 K [31]. Investigaciones subsecuentes a este descubrimiento demostraron que esta transición de fase a

un estado de conducción eléctrica perfecto es característico de un gran número de metales, aleaciones intermetálicas y compuestos cerámicos [13].

El descubrimiento de la superconductividad, suceso histórico para la física de estado sólido, marcó el inicio de una larga e intensa actividad científica por tratar de comprender este nuevo y muy peculiar estado de la materia. Tal es el caso de Walther Meissner y Robert Ochsenfeld, quienes en 1933 descubrieron que un superconductor repele el campo magnético desde su interior, comportándose como un diamagneto perfecto [32]. Más tarde, en 1957, John Bardeen, Leon Cooper y Robert Schrieffer (Premio Nobel de Física de 1972) desarrollaron una teoría microscópica que explica con éxito algunas de las propiedades básicas del estado superconductor [82]. De acuerdo con esta teoría, la superconductividad es el resultado de un pseudopotencial atractivo que permite que dos electrones se unan formando parejas de electrones, los llamados "pares de Cooper". Estos electrones estarán en fase y podrán moverse a través la red cristalina sin pérdida de energía por dispersión. El pseudopotencial atractivo que une a estos dos electrones se debe ya sea por el aporte de un fonón virtual por parte de la red cristalina o investigaciones más recientes proponen que interacciones más complejas como las fluctuaciones de espín o paramagnones (excitaciones colectivas de los espines electrónicos) sirven de enlace permitiendo que la interacción electrón-electrón pueda superar la repulsión coulombiana dando lugar al acoplamiento electrónico. El emparejamiento electrónico conduce a la aparición de una brecha de energía en la densidad de estados electrónicos, lo que significa que los electrones desapareados no pueden ocupar estados de energía cerca al nivel de Fermi, dado que los electrones en el par de Cooper están compensados (espines opuestos). Tal brecha de energía, que es esencialmente la energía necesaria para romper los pares de Cooper, se muestra como un salto en el calor específico y la conductividad térmica, y ocurre a una cierta temperatura crítica conocida como  $T_c$  [13, 83].

Otro avance teórico significativo se produjo en 1962, cuando el físico británico Brian Josephson predijo la aparición de una corriente eléctrica por efecto túnel entre dos superconductores separados por una fina barrera aislante [84]. Un año más tarde, Anderson y Rowell confirman esta predicción [85], lo que le vale el Premio Nobel de Física de 1973 junto a Leo Esaki [86] e Ivar Giaever [87] por sus aportaciones sobre tunelamiento electrónico en semiconductores y superconductores, respectivamente. Hoy en día este fenómeno se conoce como "efecto Josephson", y es considerado como una manifestación única que solo ocurre a nivel cuántico. Posteriormente, en 1986, Georg Bednorz y Alexander Müller, investigadores del IBM Research Laboratory in Rüschlikon, Switzerland, encuentran superconductividad a 30 K en el  $\text{La}_{1,85}\text{Ba}_{0,15}\text{CuO}_4$ , siendo este el material con la temperatura crítica más alta registrada hasta ese momento [88]. Lo verdaderamente revolucionario de este hallazgo fue el hecho de que se trata de un material cerámico, considerados aislantes hasta ese momento. Normalmente, una cerámica no conducen la electricidad. Por lo tanto, los investigadores nunca las habían considerado como posibles candidatas a presentar superconductividad. El descubrimiento de este primer superconductor de óxido de cobre (Cupratos) les valió a Georg y Alexander el Premio Nobel de Física de 1987 por sus aportaciones conjuntas.

La teoría BCS tiene bastante éxito en explicar las propiedades de la mayoría de los superconductores clásicos o convencionales. Sin embargo, el descubrimiento en 1986 de una nueva clase de superconductores con altas temperaturas críticas sigue siendo un desafío para teóricos y experimentales, y todavía no

se cuenta con una explicación teórica para este fenómeno.

La observación de superconductividad en conductores orgánicos [89–92], sistemas de fermiones pesados [93–95], los cupratos [13, 96, 97], rutenatos [98] y arseniuros [13, 99, 100] y recientemente, los nuevos superconductores ferromagnéticos [13, 15, 18, 19], proporcionan sólidos argumentos para pensar en la existencia de otros tipos de superconductividad más exóticos. De hecho, se cree que las fluctuaciones de espín (o paramagnones) juegan un papel fundamental en el acoplamiento electrónico, dando lugar a la superconductividad [101–103].

En la presente sección se aborda de forma muy general algunas de las propiedades básicas del estado superconductor. No obstante, a fin de contextualizar el presente trabajo, especial importancia se dedica al fenómeno de superconductividad reentrante, característica física observada en superconductores magnéticos [13].

### Resistencia cero

La resistividad de un material que se encuentran en el estado superconductor siempre será cero por debajo de una cierta temperatura crítica  $T_c$ . Esta propiedad del estado superconductor fue demostrada induciendo una corriente DC de amplitud muy pequeña a través de un anillo fabricado con un material superconductor convencional. Durante el tiempo en que fue realizado este experimento (alrededor de dos años y medio) no hubo decaimiento de la corriente eléctrica en el anillo superconductor, lo que significa que la resistividad  $\rho$  de un superconductor es mucho menor a  $10^{-23} \Omega\text{m}$  [82, 104], dieciocho órdenes de magnitud más pequeña comparada con la resistividad del cobre a temperatura ambiente. Tal valor de resistividad en un material superconductor implica que el tiempo de vida de una corriente que circula en el anillo superconductor sin aplicar un campo magnético es aproximadamente de  $10^5$  años.

Esta propiedad intrínseca del estado superconductor es probablemente una de las más fascinantes, ya que se espera un gran cambio tecnológico si se descubre un superconductor con una temperatura crítica igual o mayor a la temperatura y presión ambiente.

Cabe señalar que aunque la resistividad de un material superconductor al aplicar una corriente DC es cero, para una corriente AC esto no se cumple, pues la corriente AC fluye sobre la superficie del material, dentro de una capa muy delgada con espesor similar a la longitud de penetración de London,  $\lambda_L$  [82].

En la Figura 1.1.1 se muestra el comportamiento de la resistividad eléctrica en función de la temperatura para un material superconductor,  $T_c$  marca la transición del estado resistivo (normal) al superconductor, marcado por una caída abrupta a cero de la resistividad eléctrica. Desde el punto de vista termodinámico, esta es una transición de fase de segundo orden e indica un cambio abrupto de la simetría del sistema (simetría Gauge), por lo tanto, el parámetro de orden superconductor, directamente vinculado con la brecha de energía, es diferente de cero y varía gradualmente a medida que  $T$  disminuye por debajo de la temperatura crítica de transición  $T_c$  (**Apéndice A**) [105].

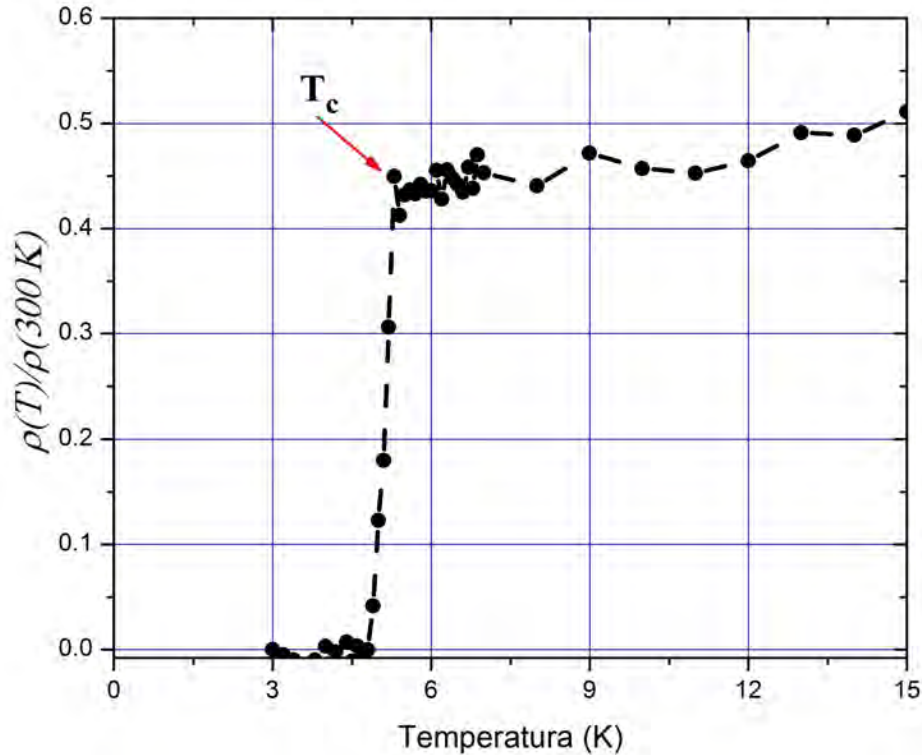


Figura 1.1.1: Resistividad eléctrica en función de la temperatura de un material superconductor.  $T_c$  marca la transición al estado superconductor evidenciado por la caída abrupta a cero de la resistividad eléctrica.

### Diamagnetismo perfecto: Efecto Meissner-Ochsenfeld

Todos los materiales que se encuentran en el estado superconductor exhiben diamagnetismo perfecto, esto es,  $\vec{B} = 0$  en el interior del material, como se muestra en la Figura 1.1.2a. De hecho, como ya se sabe, un superconductor es penetrado por el campo magnético superficialmente, con un espesor del orden de  $\lambda_L$ . Para que un superconductor pueda cancelar  $\vec{B}$ , este debe crear una corriente superficial DC, la cual dará lugar a una magnetización  $\vec{M}$  de tal forma que en el interior del superconductor  $4\pi\vec{M} + \vec{H} = \vec{B} = 0$  [83]. Dado que la resistividad de un superconductor es cero, la corriente superficial no disipa energía.

Opuestamente, si un campo magnético se aplica a un superconductor a  $T > T_c$  (estado normal, Fig. 1.1.2b) el campo magnético penetrará dentro del material de tal forma que la inducción magnética en el interior es diferente de cero.

### Superconductores tipo-II: Propiedades del estado mixto

El término superconductores tipo-II fue acuñado por primera vez por Aleksey Alekséyevich Abrikósov en su teoría fenomenológica del estado superconductor [106]. Según la definición dada por Abrikósov, un superconductor es del tipo-II si  $\kappa = \lambda/\xi_{GL} > 1/\sqrt{2} \simeq 0.71$ . Esto sugiere que la profundidad de penetración del campo magnético en un superconductor tipo-II es más grande que la longitud de cohe-

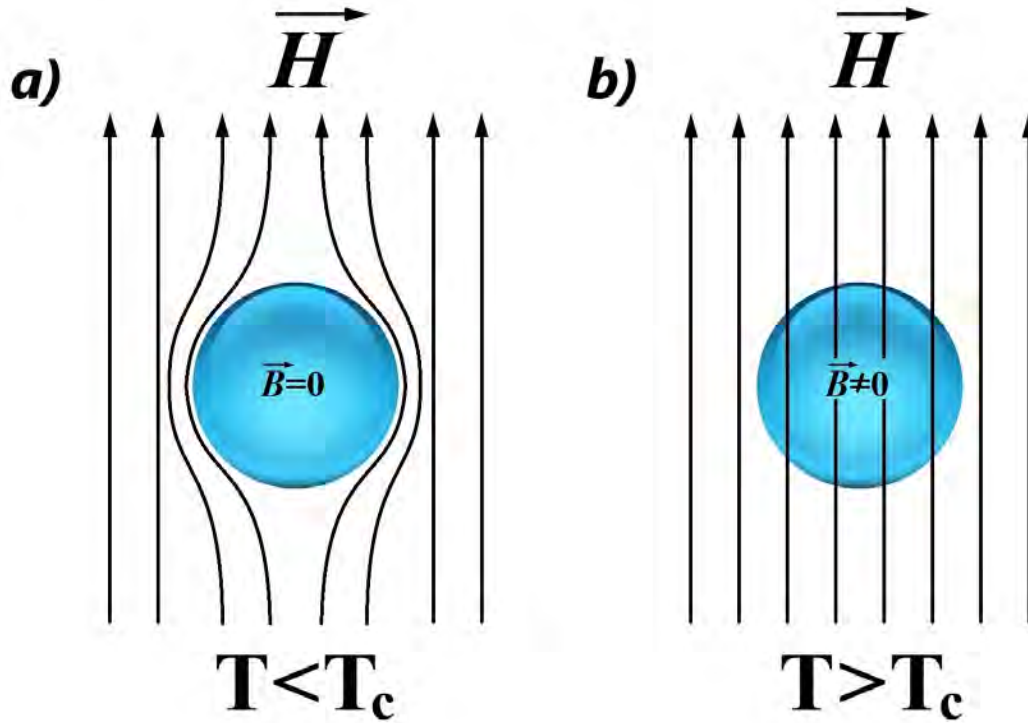


Figura 1.1.2: Diamagnetismo perfecto: Efecto Meissner-Ochsenfeld, expulsión del campo magnético desde el interior del superconductor a  $T < T_c$ . b) Las líneas de campo magnético atraviesan al superconductor cuando éste se encuentra en el estado normal a  $T > T_c$ .

rencia Ginzburg-Landau,  $\xi_{GL} \ll \lambda$ . Mientras un superconductor tipo-I expulsa por completo el flujo magnético de su interior, los superconductores tipo-II lo hacen a campos relativamente pequeños. A campos magnéticos intensos, la expulsión es parcial, dando lugar al estado mixto o estado de vórtices de la superconductividad [107].

El estado mixto se produce cuando la magnitud del campo magnético aplicado se encuentra entre  $H_{c1}(T)$ , campo crítico inferior, y  $H_{c2}(T)$ , campo crítico superior, como se muestra en la Figura 1.1.3. Esta propiedad de los superconductores tipo-II se conoce como estado mixto y se caracteriza por exhibir una penetración parcial del campo magnético en el interior del superconductor. El campo magnético penetra en forma de filamentos microscópicos llamados *vórtices*, los cuales forman una red triangular como se muestra en la Fig. 1.1.4. Cada vórtice está formado por un centro en estado normal y un alrededor superconductor donde la inducción magnética  $B = 0$ . La forma del vórtice se asemeja a un cilindro de longitud  $\ell$  paralelo al campo magnético. En el interior del cilindro, el parámetro de orden superconductor  $\psi(r)$  es cero. El radio del cilindro es del orden de la longitud de coherencia  $\xi_{GL}$ . La supercorriente que circula alrededor del vórtice lo hace en un área de radio  $\sim \lambda$ . La variación espacial del campo magnético y del parámetro de orden superconductor dentro y fuera de un vórtice aislado se muestra en la Figura 1.1.5. Cada vórtice transporta un cuanto de flujo magnético  $\Phi_0$ .

En la Figura 1.1.6 se muestra la curva de magnetización en función del campo magnético aplicado para

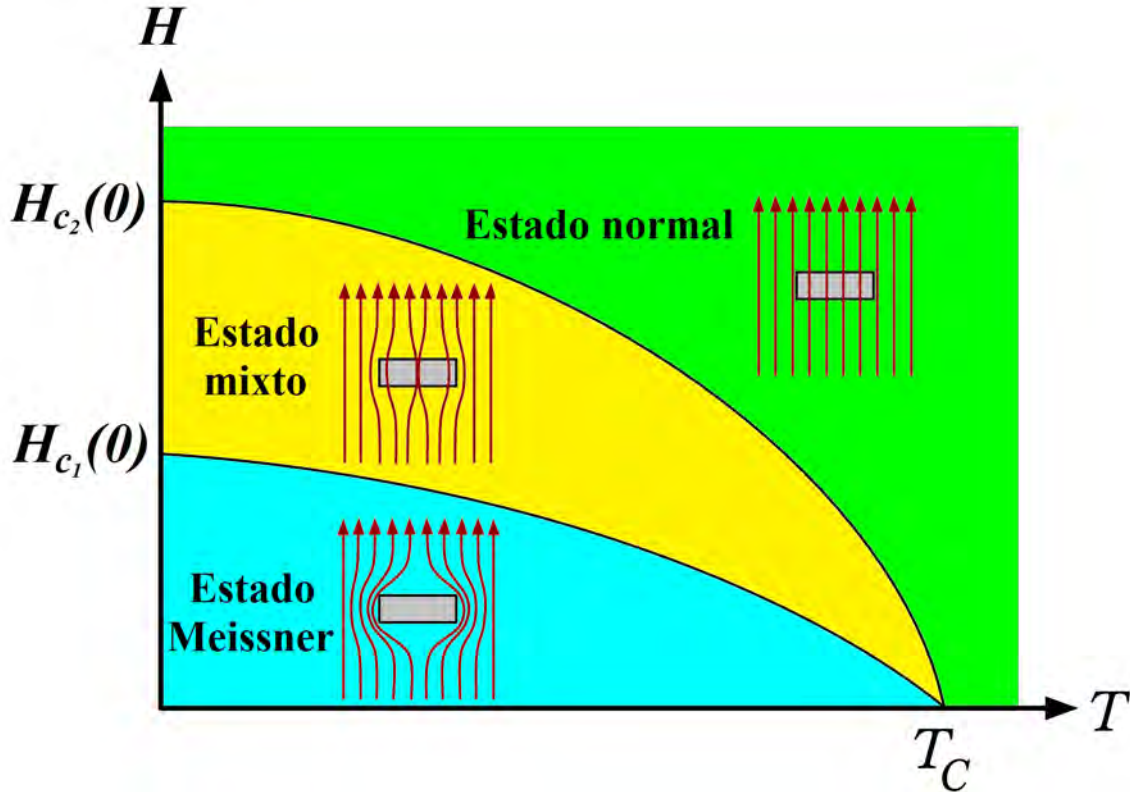


Figura 1.1.3: Campos críticos superior,  $H_{c_2}(0)$ , e inferior,  $H_{c_1}(0)$ , en función de la temperatura para un superconductor tipo-II.

un superconductor tipo-II en forma de cilindro. El campo magnético se aplicó paralelo a la longitud del cilindro  $\ell$ . Cuando  $H < H_{c_1}$  la inducción magnética en el interior del cilindro  $B = 0$ . Si  $H_{c_1} < H < H_{c_2}$ , la magnitud  $B$  aumentará conforme la magnitud del campo magnético aplicado incrementa, por lo que  $B \neq 0$ . La magnitud del campo magnético que penetró dentro del superconductor siempre será menor al campo aplicado, siempre y cuando  $H < H_{c_2}$ . Cuando  $H = H_{c_2}$ , el campo promedio en el interior se vuelve igual al campo externo, por lo tanto, a  $H_{c_2}$ , la superconductividad general desaparece. La transición al estado normal a  $H_{c_2}(T)$  es una transición de fase de primer orden, ya que la simetría del sistema cambia lentamente [105].

De acuerdo con la teoría fenomenológica de Ginzburg-Landau, para un superconductor tipo-II es más favorable energéticamente hablando subdividirse en dominios alternos Normales y Superconductores en presencia de un campo aplicado, esto con el fin de minimizar la energía libre del sistema [108]. Variaciones significativas del parámetro de orden superconductor no pueden existir en una escala más pequeña que la longitud de coherencia  $\xi_{GL}$ , por lo que a  $H > H_{c_1}$ , el campo magnético penetra en el superconductor en forma de vórtices con radio  $\sim \xi_{GL}$ . Una vez formados los vórtices, estos se organizarán formando una red triangular. Cuando el campo aplicado incrementa, la densidad de vórtices aumenta, de modo que cuando  $H = H_{c_2}$  la densidad de vórtices es tan alta que la distancia entre ellos es del orden de  $\xi_{GL}(T)$ . Cuando esto ocurre, los centros normales de los vórtices entran en contacto el uno con el otro



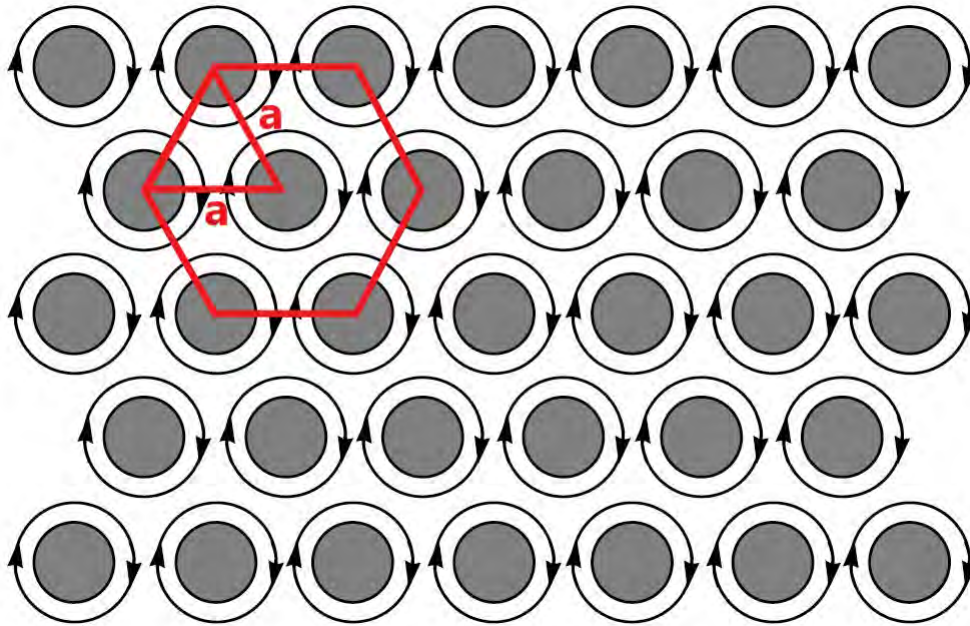


Figura 1.1.4: Los vórtices “normales” (círculos grises) en el estado mixto de un superconductor tipo-II forman una red triangular. Las flechas muestran la supercorriente que circula alrededor del vórtice a una distancia  $\sim \lambda$  desde el centro del vórtice. El radio del vórtice es igual a  $\xi_{GL}$ .

y el parámetro de orden  $\psi(r)$  se hace cero. En este momento, el estado superconductor desaparece, y el material muestra propiedades del estado normal.

### Supresión del estado superconductor

Se sabe que la superconductividad puede ser suprimida a través de un campo magnético o por la acción de una corriente eléctrica DC. Ambos mecanismos están vinculados por la ley de Ampere [109]. Un campo magnético puede destruir la superconductividad de dos formas; a través del efecto orbital, o por efecto paramagnético. El primer caso es completamente una manifestación de la fuerza de Lorentz; dado que los electrones tienen momentos opuestos, la fuerza de Lorentz actúa en direcciones opuestas, separando al par. Por otra parte, el efecto paramagnético ocurre cuando el campo aplicado intenta alinear el espín de ambos electrones a lo largo del campo magnético. No obstante, esto solo aplica para superconductores de onda-s o convencionales [110].

Se piensa que el estado superconductor requiere del acoplamiento electrónico y del comienzo de una fase coherente para surgir, dos fenómenos muy diferentes e independientes en superconductores no convencionales. Por lo tanto, ¿Estos dos mecanismos de supresión que destruyen primero: el acoplamiento electrónico, o la fase coherente? En los superconductores convencionales el panorama es más claro, pues se sabe de antemano que primero se produce el acoplamiento electrónico y por ende el traslape de las funciones de onda de los pares de Cooper da lugar a la fase coherente, dos fenómenos que ocurren si-

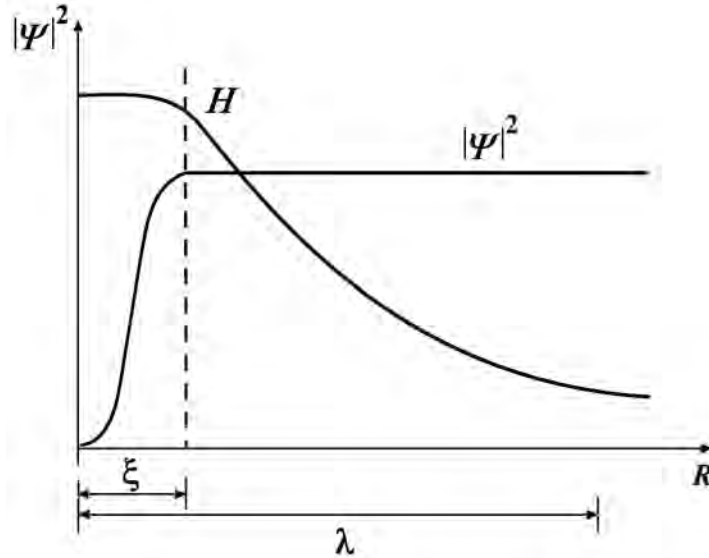


Figura 1.1.5: Variación espacial del campo magnético  $H$  y el parámetro de orden  $\Psi$  dentro y fuera de un vórtice aislado en un superconductor infinito.  $R$  representa la distancia desde el centro del vórtice, y  $\xi_{GL}$  y  $\lambda$  son la longitud de coherencia y profundidad de penetración, respectivamente. Es muy importante recordar que  $\xi_{GL} < \lambda$  en un superconductor tipo-II.

multáneamente a  $T_c$  y en conjunto describen el condensado superconductor a través del parámetro de orden  $\Psi(r)$ . Lo anterior implica que es imposible interrumpir la propagación de la fase coherente sin antes, romper los pares de Cooper, por lo que los dos mecanismos que dan lugar al estado superconductor son destruidos al mismo tiempo.

Por otra parte, se sabe que para los superconductores no convencionales, aquéllos en los que la teoría BCS no explica plenamente sus propiedades, el parámetro de orden no está mediado por el traslape de las funciones de onda de los pares de Cooper (acoplamiento Josephson); el mecanismo responsable de la fase coherente es diferente, y se desconoce hasta el momento. Por lo tanto, se podría decir que la fase coherente no tiene relación alguna con la función de onda de los pares de Cooper. Una consecuencia directa de este hecho es que en un superconductor no convencional  $\xi_{GL} \neq \xi$ . En la mayoría de los superconductores no convencionales el acoplamiento electrónico ocurre a una temperatura mayor a  $T_c$ , y el comienzo de la fase coherente aparece a  $T_c$ . No obstante, este tema sigue generando mucha controversia. De lo anterior, es posible deducir que el primer mecanismo que es destruido ante un campo magnético o por una corriente eléctrica en un superconductor no convencional es la fase coherente  $\xi_{GL}$ , ya que es la magnitud más débil puesto que depende de la temperatura [82, 83, 105].

### 1.1.2. Superconductividad reentrante

La superconductividad reentrante es una de las características físicas más interesantes observada en superconductores que contienen iones magnéticos localizados. Se caracteriza por presentar una transición

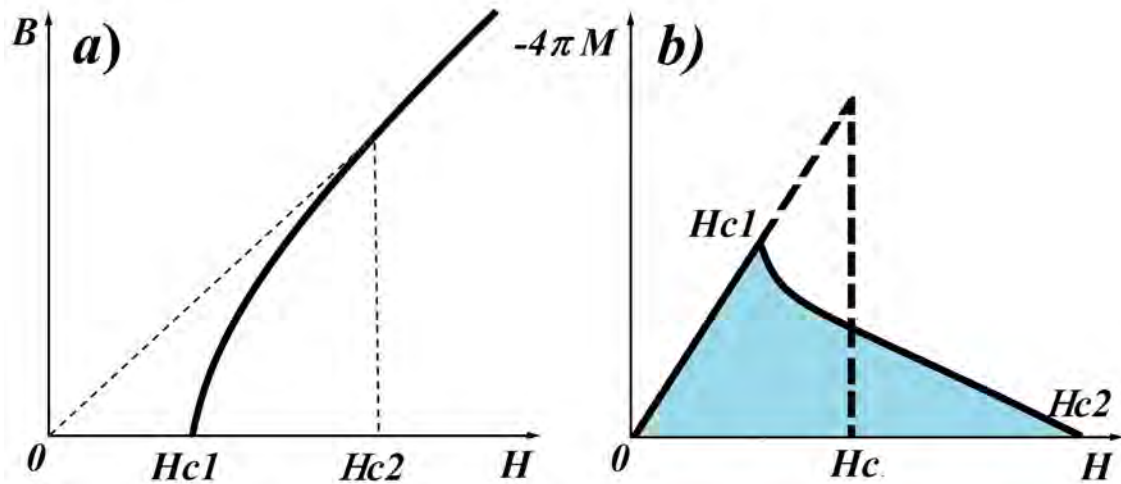


Figura 1.1.6: Curvas de magnetización para un superconductor tipo-II: *a)* Inducción magnética en función del campo magnético aplicado,  $B$  vs  $H$ , y *b)* Momento magnético en función del campo magnético aplicado,  $M$  vs  $H$ . El esquema *b)* se utiliza para determinar el campo crítico termodinámico  $H_c$  para un superconductor tipo-II. Es importante mencionar que el triángulo rectángulo (línea punteada) se traza de tal forma que este tenga un área igual a la parte sombreada en azul dentro de la curva de magnetización. Mediante cálculos termodinámicos es posible demostrar que el trabajo realizado por el campo magnético sobre el superconductor cambia la energía libre del sistema al pasar del estado superconductor al normal, y esta dado por la diferencia energética entre estado normal y superconductor. Por tanto, dicho trabajo está definido por el área encerrada en la curva de magnetización.

de retorno al estado normal a una temperatura por debajo de la temperatura crítica de transición  $T_c$ . Dependiendo de si los iones portadores del momento magnético forman o no un ordenamiento magnético de largo alcance, los superconductores magnéticos se pueden clasificar en superconductores Kondo o superconductores ordenados magnéticamente [13].

### Superconductores Kondo

También conocidos como superconductores paramagnéticos, son superconductores que contienen iones magnéticos localizados distribuidos al azar, Fig. 1.1.7.

El efecto de las impurezas magnéticas en la superconductividad ha sido un tema de gran interés desde el descubrimiento del efecto que estas provocan en la  $T_c$  [12]. Vitaly Ginzburg en 1957 fue el primero en proponer la coexistencia entre superconductividad y magnetismo a nivel microscópico [14]. Más tarde, en 1958, Bernd Matthias, Harry Suhl y Ernie Corenzwit propusieron que la interacción de intercambio entre electrones superconductores e impurezas magnéticas podía explicar la súbita caída que sufre la  $T_c$  en presencia de pequeñas cantidades de impurezas magnéticas en un superconductor. Sus estudios se centraron en disolver pequeñas cantidades de varios elementos de tierras raras con capas  $4f$  parcialmente llenas en superconductores como el La y  $YOs_2$  [12]. La dispersión de los pares de Cooper por las impu-

rezas magnéticas es descrita a la perfección por la primera aproximación de Born [111]. Posteriormente, Abrikosov y Gor'kov (AG) en 1961 desarrollaron lo que ahora se conoce como la teoría clásica para superconductores paramagnéticos [20]. Su teoría explicó con éxito las características básicas observadas en los experimentos de Matthias, además de predecir el sorprendente fenómeno de la superconductividad sin brecha de energía. En 1971, Müller-Hartmann y Zittartz (MHZ) aplicando la aproximación de Suhl-Nagaoka [112] a la teoría de AG, encontraron que existe una dependencia con la temperatura del parámetro asociado al rompimiento de los pares de Cooper  $\alpha$ , y a pesar de que la teoría explica con éxito la dependencia de la  $T_c$  en función de la concentración de impurezas, el resultado más sorprendente es la predicción de superconductividad reentrante [113].

Entre las características más interesantes exhibidas por los superconductores Kondo se encuentran la rápida supresión de la  $T_c$  en función de la concentración de impurezas ( $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x$ ,  $\text{La}_{3-x}\text{Gd}_x$  y  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Al}_2$  [12, 114, 115]), superconductividad sin brecha de energía (películas delgadas de  $\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x$  [116]) y superconductividad reentrante ( $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}_2$  y  $\text{La}_{1-x}\text{Th}_x\text{Ce}$  [13, 15, 68, 70–72]).

La superconductividad reentrante en superconductores paramagnéticos surge por el efecto colectivo de las impurezas magnéticas, es decir, por el efecto Kondo. La interacción repulsiva efectiva entre los electrones del par de Cooper mediada por la polarización virtual de las impurezas magnéticas conduce a la aparición de dos temperaturas críticas de transición. Esto ocurre cuando  $T_K \ll T_{c0}$ , esto es, cuando la temperatura Kondo es mucho menor a la temperatura crítica del superconductor sin impurezas. Con el descenso de la temperatura, y a una cierta concentración  $n$  de impurezas, el sistema primero se vuelve superconductor a

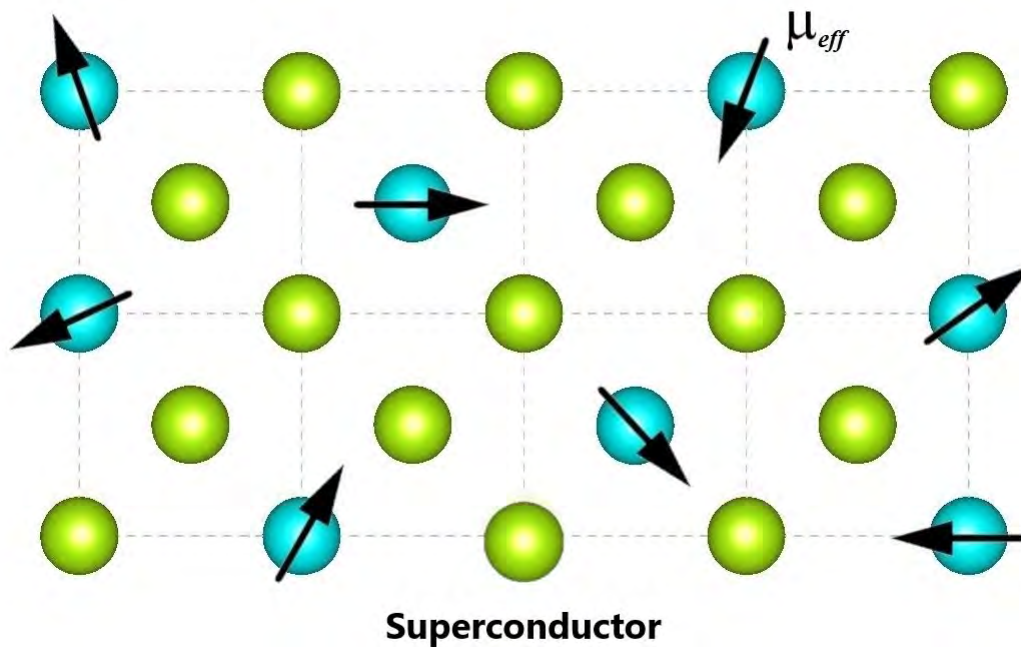


Figura 1.1.7: Cuando un ion metálico, lantánido o actínido con niveles energéticos  $d$  o  $f$  parcialmente ocupados ( $\mu_{eff}$ ) son introducidos en un superconductor convencional, extraordinarios fenómenos físicos emergen como resultado de las interacciones de intercambio y electromagnética.

$T_{c1}$ , para después transitar nuevamente al estado normal a  $T_{c2}$ , Fig. 1.1.8 [68, 69].

### Superconductores Magnéticos

También conocidos como superconductores ordenados magnéticamente, son superconductores que contienen iones magnéticos localizados, los cuales forman una subred magnéticamente ordenada, Fig. 1.1.9.

A mediados de la década de 1970 se descubrió que ciertos compuestos ternarios que contienen iones magnéticos localizados exhiben un ordenamiento magnético en presencia del estado superconductor. La débil interacción de intercambio entre los electrones de conducción y los momentos magnéticos localizados en estos compuestos explica la persistencia del estado superconductor, incluso en presencia de concentraciones relativamente grandes de iones magnéticos. El orden magnético de largo alcance se produce a través del mecanismo RKKY (Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida [73]). Una interacción indirecta entre los momentos magnéticos localizados mediada por los electrones de conducción a través de la interacción de intercambio y dipolar. Dependiendo del orden magnético exhibido por el compuesto será el tipo de superconductor; antiferromagnético o ferromagnético. Ambos tipos de superconductores presentan superconductividad reentrante como resultado de dicha interacción. Sin embargo, esta última es más frecuente en superconductores ferromagnéticos.

W. A. Fertig y M. Ishikawa reportaron por primera vez en 1977 superconductividad reentrante en los sistemas  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  y  $\text{HoMo}_6\text{S}_8$  (fase Chevrel) debido al comienzo de un orden ferromagnético de largo alcance [18, 19]. Estos dos materiales, que en principio se vuelven superconductores a una temperatura crítica  $T_{c1}$ , transitan al estado normal a una segunda temperatura crítica,  $T_{c2} < \theta_C < T_{c1}$ , donde  $\theta_C$  es la temperatura de Curie del orden magnético.

Medidas de dispersión de neutrones a bajos ángulos en el  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  y el  $\text{HoMo}_6\text{S}_8$  han revelado la existencia de un estado magnético sinusoidalmente modulado con una longitud de onda del orden de unas cuantas decenas de angstroms que coexiste con la superconductividad en un estrecho intervalo de temperatura por encima de  $T_{c2}$  [117, 118]. Por otra parte, medidas de susceptibilidad magnética  $ac$  y resistividad eléctrica en función de la temperatura muestran una  $T_{c2} \approx 0.9$  K, Fig. 1.1.10 [18].

Desde el punto de vista fundamental, los superconductores magnéticos son sistemas particularmente interesantes porque permiten explorar la estrecha relación entre superconductividad y magnetismo. Esto ha derivado en un creciente interés por estos materiales, ejemplo de ello son las heteroestructuras híbridas Superconductor/Ferromagneto (S/F) donde el resultado más espectacular es el comportamiento oscilatorio de la  $T_c$  en función del espesor de la lámina ferromagnética  $d_F$  [50]. Estas estructuras son un claro ejemplo de la coexistencia entre ambos comportamientos, sin embargo, su influencia mutua sigue siendo muy controvertida [45, 119–121].

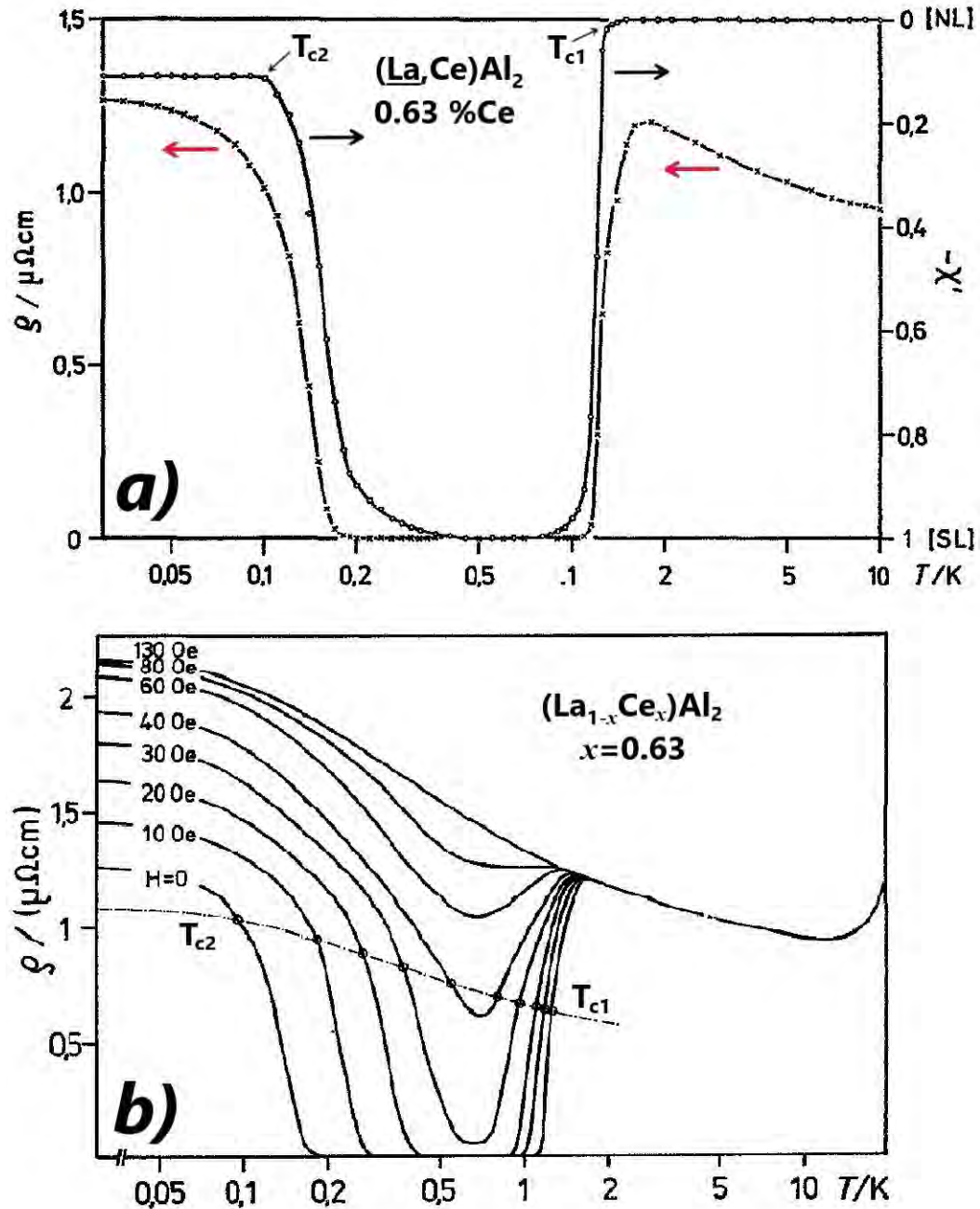


Figura 1.1.8: a) Medidas de resistividad eléctrica específica y susceptibilidad magnética en función de la temperatura para una muestra de  $(La, Ce)Al_2$ . Ambos métodos de medición muestran la transición superconductor a  $T_{c1} = 1,2$  K y el retorno al estado de conducción normal alrededor de  $T_{c2} = 0,15$  K. b) Resistividad eléctrica específica en función del  $\log(T)$  para el caso sin campo (superconductor reentrante) y la influencia del campo aplicado en las dos transiciones; Metal normal-Superconductor y Superconductor-Metal normal. La aparición de la segunda temperatura crítica  $T_{c2}$  es causada por el aumento de la refracción del par en el intervalo de temperatura 1-0.2 K. [70].

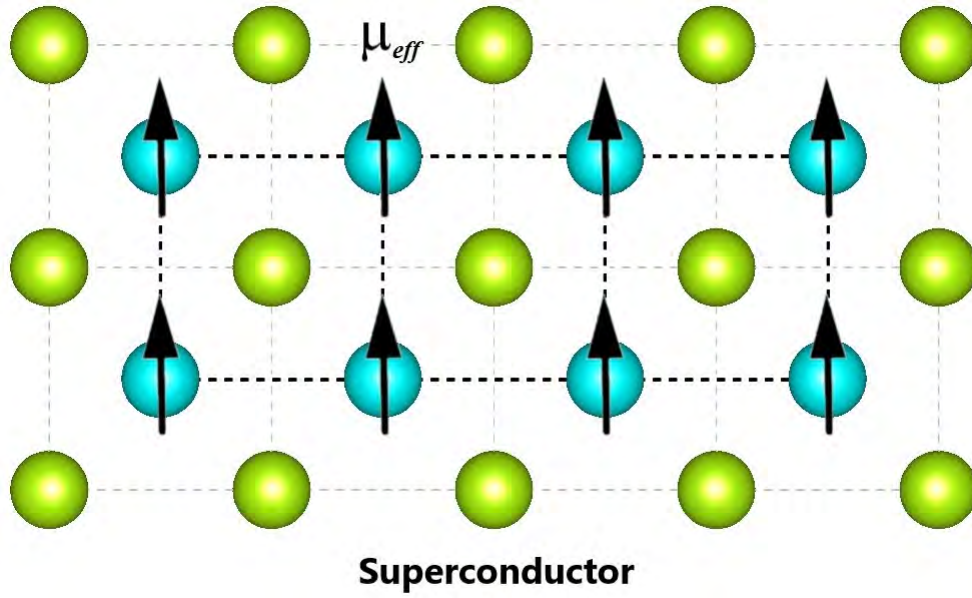


Figura 1.1.9: Momentos magnéticos localizados formando una subred de iones magnéticamente ordenados dentro de un superconductor convencional.

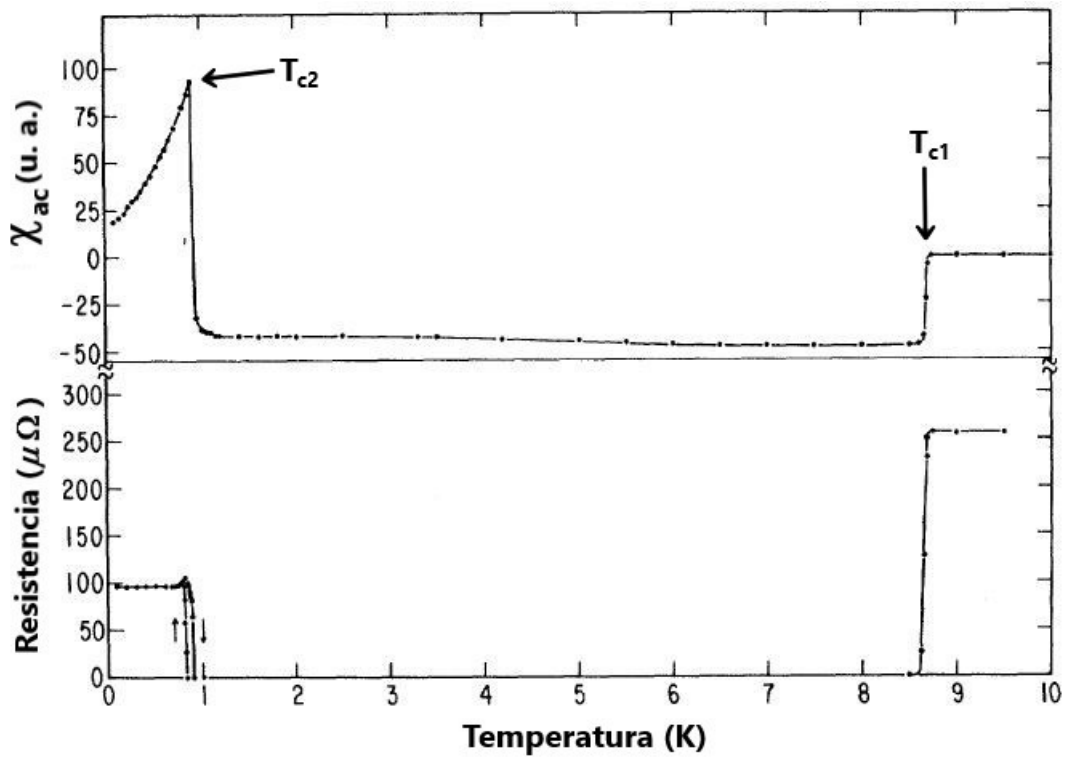


Figura 1.1.10: Susceptibilidad magnética  $ac$ ,  $\chi_{ac}$ , y Resistencia eléctrica  $ac$  en función de la temperatura del sistema  $ErRh_4B_4$  [18].

## 1.2. Naturaleza luminiscente y magnética de los iones lantánidos

### 1.2.1. Propiedades luminiscentes

Se conoce como lantánidos a los elementos de la tabla periódica cuyos números atómicos van desde el 58 al 71, es decir, desde el cerio hasta el lutecio, aunque por extensión suele incluirse también al lantano (57). Estos elementos, junto al escandio e itrio (21 y 39) forman el conjunto de elementos conocido generalmente como “tierras raras” (RE) [122, 123].

Los lantánidos se localizan en la tabla periódica, al igual que los actínidos, en una fila separada del resto de elementos. Esto se debe a que sus propiedades químicas, que aunque suelen ser muy similares dentro del grupo, no siguen las mismas reglas de periodicidad según las cuales están ordenados el resto de elementos dentro de la fila. La explicación a esta “excepción” a las reglas de Mendeléyev (reglas que rigen la tabla periódica) está relacionada con la estructura electrónica de los iones lantánidos. En la mayoría de los elementos, los electrones de valencia, de los cuales depende mayoritariamente su comportamiento químico, se encuentran en las capas electrónicas más externas al núcleo. Sin embargo, en el caso de los lantánidos esto no es así, lo cual, además de convertirlos en una excepción, los dota de una serie de propiedades físicas y químicas que los distingue del resto de elementos [122, 124]. Esto hace que los lantánidos sean elementos de gran interés en fotónica, por lo que en las últimas décadas una gran variedad de trabajos encaminados a estudiar sus propiedades luminiscentes han sido publicados [122, 125, 126].

La estructura electrónica de los iones lantánidos en el estado trivalente, el más habitual, consiste en un núcleo de xenón, dos o tres electrones externos que ocupan los orbitales  $6s^2$  o  $6s^25d$  y una coraza  $4f^n$  ( $n=1-14$ ) la cual se llena progresivamente a medida que se avanza en la serie. El imperfecto blindaje entre los electrones  $4f$  (electrones de valencia) hace que estos sean apantallados por los orbitales más externos  $5s^25p^6$  del núcleo de xenón (ver Fig. 1.2.1) lo que conlleva al efecto conocido como contracción lantánida [127–129]. En consecuencia, dichos electrones  $4f$  interactúan débilmente con cualquier entorno externo, y solo un pequeño desplazamiento de las líneas espectrales de los niveles  $4f$  es producido (efecto Stark). Como resultado, los espectros de absorción y emisión de los iones lantánidos (III) muestran bandas muy estrechas y afiladas cuyas posiciones dependen muy poco del entorno cristalino. La fina estructura de estas bandas proporciona información muy valiosa sobre la naturaleza del enlace metal-ligando y el ambiente cristalino alrededor de los iones lantánidos [129].

El estudio de las propiedades de emisión de cualquier sólido activo, ya sea cristalino o amorfo, se realiza a través del diagrama Dieke, ver Fig. 1.2.2. Este diagrama utiliza el cloruro de lantano ( $\text{LaCl}_3$ ) como matriz huésped estándar para la determinación los niveles de energía de todos los iones lantánidos [134]. Si bien, aunque un campo cristalino diferente al  $\text{LaCl}_3$  produce un cambio en la degeneración de los niveles de energía de los iones lantánidos, esta degeneración es muy pequeña y el diagrama de Dieke puede ser perfectamente usado para predecir o realizar una correcta asignación de las bandas de emisión [135]. El campo cristalino es un campo eléctrico externo que rompe, aunque sea parcialmente, la degeneración de los distintos niveles energéticos  $M_J$ . El grado de ruptura de la degeneración dependerá de la simetría



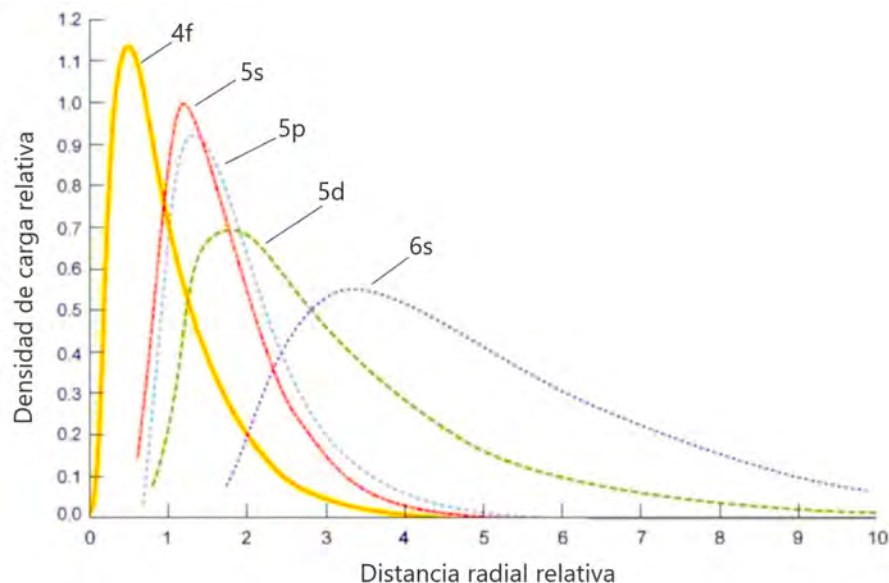


Figura 1.2.1: Extensión radial de las funciones de onda asociadas a los orbitales  $4f$ ,  $5s$ ,  $5p$  y  $6s$  del ion  $Gd^{3+}$  obtenidas mediante el formalismo de Hartree-Fock [127, 130]. Como se puede observar, los electrones más externos  $5s^2 5p^6$  generan un apantallamiento de los electrones de valencia  $4f$  que hacen que, cuando un ion lantánido se introduce en un sólido, estos electrones sean débilmente afectados por los ligandos vecinos. En consecuencia, los niveles energéticos de los iones lantánidos en su estado trivalente dentro de una matriz huésped son muy similares a los de los iones en su estado libre ( $\pm 500 \text{ cm}^{-1}$ ) [131–133].

puntual del sitio que ocupe el ion en la matriz huésped, y será mayor cuanto menor sea el grado de simetría [122, 127, 128].

El diagrama de Dieke refleja todas estas consideraciones a través de la anchura de cada nivel (degeneración por campo cristalino) y el semicírculo debajo de algunos estados indica aquellos desde los cuales existe una mayor probabilidad de emisión (niveles a partir de los cuales una relajación directa produce una emisión luminiscente). Por otro lado, el resto de los niveles no marcados son aquellos desde los cuales no se observa una emisión directa (podrían dar lugar a una emisión, pero es más probable que se relajen al nivel inferior inmediato de manera no-radiativa) [136, 137]. Finalmente, cabe mencionar que el baricentro de cada estado energético da la ubicación aproximada del nivel  $^{2S+1}L_J$  correspondiente al ion libre [138].

## Luminiscencia

La luminiscencia es un proceso físico que exhiben ciertos materiales o sustancias en estado sólido, líquido o gas mediante el cual emiten radiación al ser excitados. El origen de la luminiscencia no radica en las altas temperaturas o incandescencia como suele confundirse, sino que, por el contrario, es una forma de “luz fría” en la que la radiación lumínica es provocada en condiciones de temperatura ambiente o baja, y puede ser comprendida a través de la teoría de bandas [139–141]. La emisión luminiscente ocurre

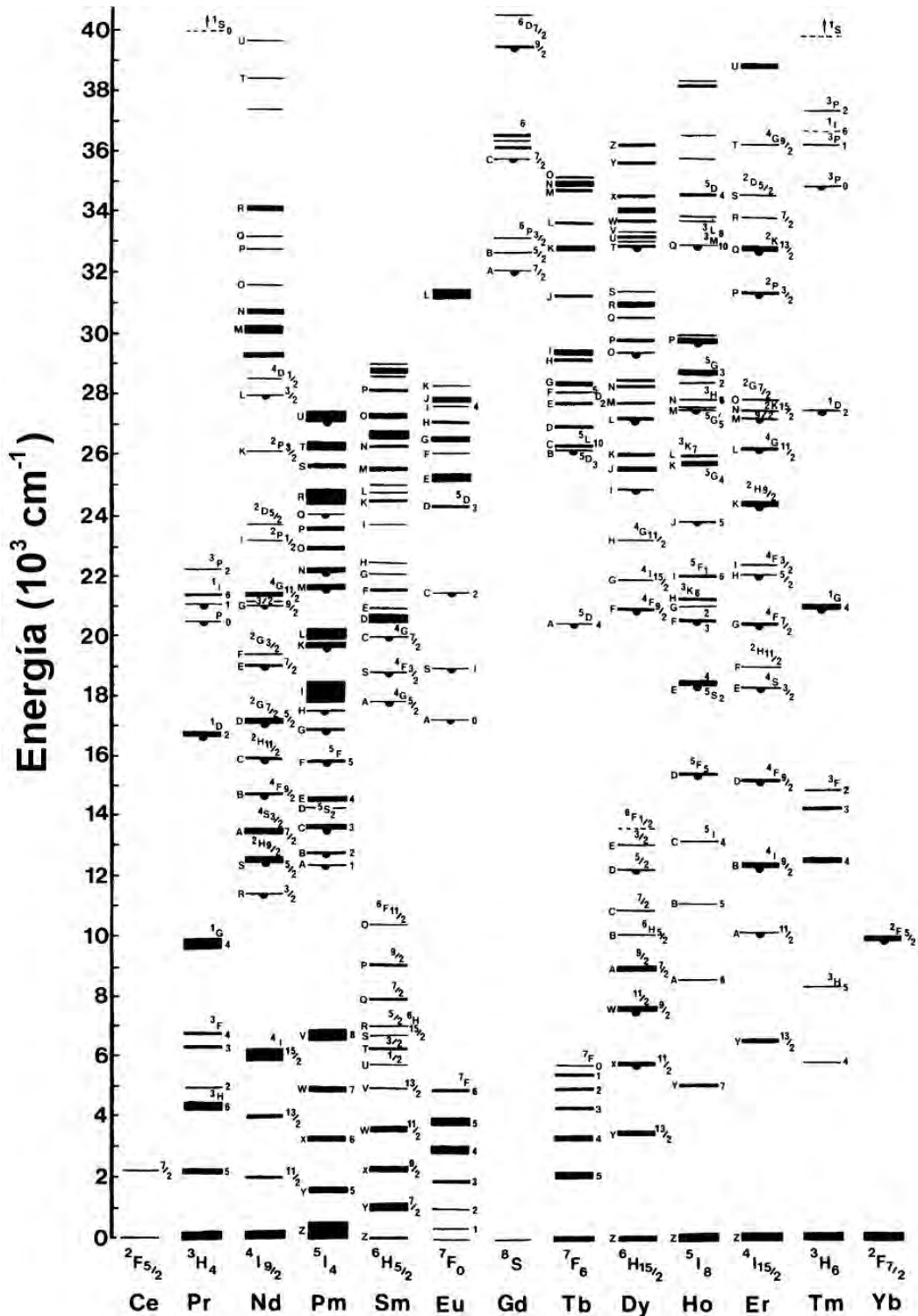


Figura 1.2.2: Diagrama de Dieke de los niveles de energía de los iones lantánidos trivalentes [134]. Los niveles con mayor probabilidad de emitir están marcados con un semicírculo en la parte inferior, mientras que la degeneración causada por el campo cristalino se refleja a través de la anchura de las transiciones.

como resultado de una transición electrónica radiativa, en la cual, un electrón pasa de un nivel de mayor energía a uno de menor. La diferencia energética entre ambos estados es emitida en forma de un fotón. Previamente a la emisión, el electrón fue excitado a un nivel de mayor energía por alguna fuente externa de excitación, por ejemplo, radiación electromagnética, campo eléctrico, reacción química, etcétera. La longitud de onda de la luz emitida es característica de cada material, por lo que proporciona información muy valiosa acerca de su estructura cristalina y electrónica [142, 143].

Diversos factores son indispensables para lograr que un material emita luz. Una matriz completamente transparente o blanca (por razones de eficiencia) y aislante o semiconductor es una de las mejores opciones a considerar. Las matrices cerámicas o semiconductoras poseen enlaces iónicos o covalentes y una cierta brecha de energía que permite que los electrones excitados transiten a estados de energía dentro de esta región en particular, permitiendo el decaimiento radiativo y así la luminiscencia [144, 145].

Existen diferentes tipos de luminiscencia, los cuales se clasifican en función del mecanismo de excitación; catodoluminiscencia, electroluminiscencia, bioluminiscencia, fotoluminiscencia, etcétera [142, 146]. Particularmente esta última, se caracteriza porque la emisión es provocada por radiación electromagnética, generalmente luz visible o ultravioleta, aunque también puede ser infrarroja o rayos-X [122]. En este caso, los fotones emitidos por el material pueden ser de menor o mayor longitud de onda que la radiación incidente, procesos conocidos como *down* y *up-conversion*, respectivamente [147].

De acuerdo al tiempo característico  $\tau$  que transcurre entre la excitación y la emisión, la fotoluminiscencia también puede ser clasificada en fluorescencia o fosforescencia [146]. La fluorescencia es el fenómeno luminiscente en el cual la emisión de luz se da en periodos de tiempo menores a  $10^{-8}$  s, y se detiene casi instantáneamente después de que cesa la excitación. El tiempo de decaimiento de la fluorescencia es independiente de la temperatura y está determinado por la probabilidad de la transición del estado excitado al basal [142, 146]. Por otra parte, la fosforescencia se caracteriza por un retraso entre la excitación y la emisión, toma lugar en tiempos mayores a  $10^{-8}$  s además de que esta continúa aun después de que la fuente de excitación ha sido removida. El tiempo de decaimiento depende de la temperatura, y a diferencia de la fluorescencia, la fosforescencia presenta estados metaestables, o trampas, localizados en la brecha de energía los cuales funcionan como centros luminiscentes o centros activadores de la emisión [142, 143, 148]. En este sentido, podemos distinguir dos tipos de luminiscencia: la luminiscencia intrínseca, debida a defectos estructurales de la red cristalina, y la luminiscencia extrínseca, debida a impurezas, por lo regular metales de transición y tierras raras, incorporadas en una matriz huésped [122, 144, 145, 149, 150].

Excelentes propiedades luminiscentes son deseables para cada una de las aplicaciones prácticas derivadas de iones lantánidos. Sin embargo, la concentración de atenuación limita las mismas. Se sabe que la baja concentración de iones  $\text{Ln}^{3+}$  incorporados en una matriz huésped produce una débil emisión del material, mientras que el dopaje a altas concentraciones reduce la emisión por concentración de atenuación. Una alta concentración de iones tierra rara mejora la relajación cruzada no-radiativa, desactivando así la luminiscencia [151, 152]. El uso de ciertos ligandos cromóforos coordinados con los iones lantánidos es otra forma de superar la inactividad de las transiciones  $f-f$  y los bajos coeficientes de absorción molar de los

iones lantánidos [153–155]. Los ligandos orgánicos absorben y transfieren la energía de forma efectiva a los iones lantánidos, dando como resultado una emisión sensibilizada por medio del llamado “*efecto antena*” [156–158].

La luminiscencia en iones lantánidos es extrínseca, localizada, y se caracteriza porque los lantánidos al tener incompleto el orbital  $4f$ , mismo que está protegido por los orbitales más externos  $5s^2$  y  $5p^6$ , la influencia del campo cristalino sobre las transiciones radiativas es muy pequeña. Esto ocasiona que, en sólidos, los niveles  $4f$  sean muy similares a los del ion  $\text{Ln}^{3+}$  libre, por lo que no cambian de manera considerable al varía la red anfitrión. Las transiciones electrónicas que ocurren en centros lantánidos se dividen en tres tipos: transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$ , en forma de bandas estrechas y agudas, transiciones  $4f - 5d$ , en forma de bandas anchas, y las transiciones de Transferencia de Carga, en forma de bandas muy anchas (Metal - Ligando, TCML, o Ligando - Metal, TCLM). Las primeras, corresponden a transiciones prohibidas, mientras que el resto son transiciones permitidas [153]. Estos y otros aspectos se abordan a detalle en la presente sección a fin de tener un panorama más amplio de los procesos de transferencia de energía y relajación no-radiativa implicados en el proceso de emisión.

### Fluorescencia y fosforescencia

Formalmente, la fotoluminiscencia se divide en dos categorías; fluorescencia y fosforescencia. Esto debido a la naturaleza del estado excitado. Tanto la fluorescencia como la fosforescencia son dos tipos de emisiones radiativas espontáneas y la principal diferencia entre ellas radica en el tiempo de duración de la emisión una vez que la fuente de excitación ha sido removida. En un material fluorescente la emisión cesa inmediatamente después de que se retira la fuente de excitación, mientras que en un material fosforescente a menudo la emisión dura segundos, e inclusive minutos, una vez que la fuente de excitación ha sido retirada.

Desde el punto de vista cuántico la diferencia entre ambos tipos de luminiscencia se debe a los estados excitados y basales involucrados en el proceso de emisión. La fluorescencia no requiere de un cambio en la multiplicidad del espín, mientras que la fosforescencia sí, conduciendo a un nuevo estado de energía conocido como estado triplete. Comprender estos mecanismos de emisión requiere, primero, comprender la diferencia entre estados singlete y triplete.

Un estado singlete se define como aquel estado molecular en el cual todos los electrones se encuentran apareados ( $S = 0$ ) y por tanto no existe división de los niveles de energía cuando la molécula se expone ante un campo magnético. Cuando uno de los electrones en el estado fundamental se excita a un nivel de mayor energía (consultar Fig. 1.2.3) un estado singlete o triplete es producido. En el estado singlete excitado el electrón es promovido con la misma orientación de espín que en el estado basal, por tanto, los electrones continúan apareados. Por otro lado, en el estado triplete excitado el espín del electrón promovido se invierte, por lo que ahora los electrones están despareados (espines paralelos) [159, 160].

Describir cualquier proceso de emisión de luz inducido por la absorción de fotones como fotoluminiscencia es correcto; sin embargo, es una práctica común, particularmente en química orgánica, subdividir

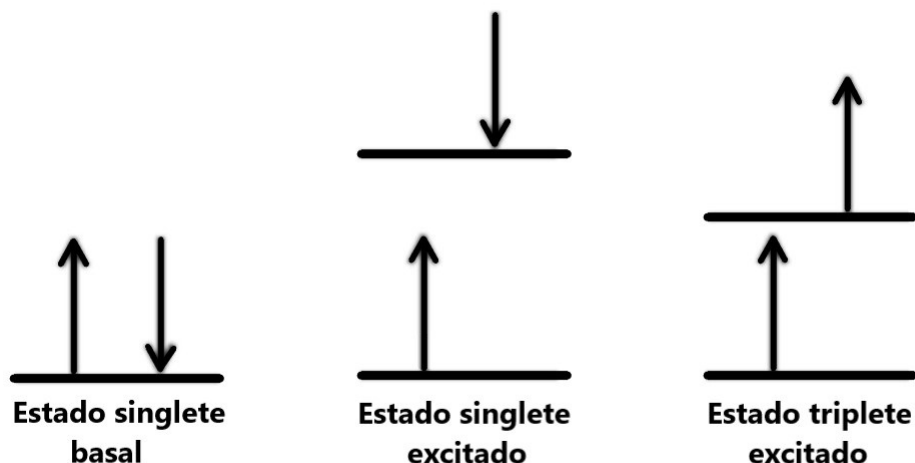


Figura 1.2.3: Niveles energéticos basal, singlete y triplete. Es muy importante señalar que el estado triplete excitado es menos energético que el correspondiente estado singlete, por esta razón, se representa ligeramente por debajo del mismo.

la fotoluminiscencia en fluorescencia y fosforescencia. Cuando una molécula absorbe un fotón, uno de los electrones en el estado fundamental  $S_0$  es promovido a un estado excitado  $S_1$ , como se muestra en la Fig. 1.2.4a. Dado que ambos estados de energía poseen la misma multiplicidad de espín (estados singletes), el electrón excitado fácilmente puede regresar a su estado basal emitiendo un fotón. Puesto que el decaimiento radiactivo de  $S_1$  a  $S_0$  es una transición permitida, la emisión resultante se describe como fluorescencia. Por otra parte, dado que la fotoexcitación de un estado singlete basal a un estado triplete excitado  $T_1$  tiene una probabilidad muy baja de ocurrir debido a que son estados de energía con diferente multiplicidad, el Cruce InterSistema (o *Inter System Crossing*, ISC) puede poblar el estado triplete a través del estado  $S_1$ , ver Fig. 1.2.4b. El ISC ocurre típicamente en moléculas con alto grado de acoplamiento espín-órbita, lo que permite la conversión entre los estados excitados con diferente multiplicidad de espín. Ya que el decaimiento radiactivo de  $T_1$  a  $S_0$  es una transición prohibida, el acoplamiento espín-órbita relaja esta restricción y, por tanto, el tiempo de vida promedio de un estado triplete excitado es considerablemente más grande que el de un estado singlete excitado. Esto significa que la luminiscencia que se origina en estados tripletes tiene una duración mucho más larga que la que se origina en estados singletes, dando como resultado una emisión fosforescente [159].

### Luminiscencia intrínseca y extrínseca

Los defectos estructurales y centros de color son de gran importancia en cualquier proceso luminiscente. Comprender estos mecanismos de emisión es fundamental en el entendimiento de la luminiscencia. En este sentido, es indispensable recurrir a la estructura cristalina del material para inferir sobre el tipo de transición electrónica ocurrida. Por lo tanto, un cristal ideal en teoría se define como un arreglo periódico con distribución espacial regular de iones, átomos o moléculas. Sin embargo, la característica de regulari-

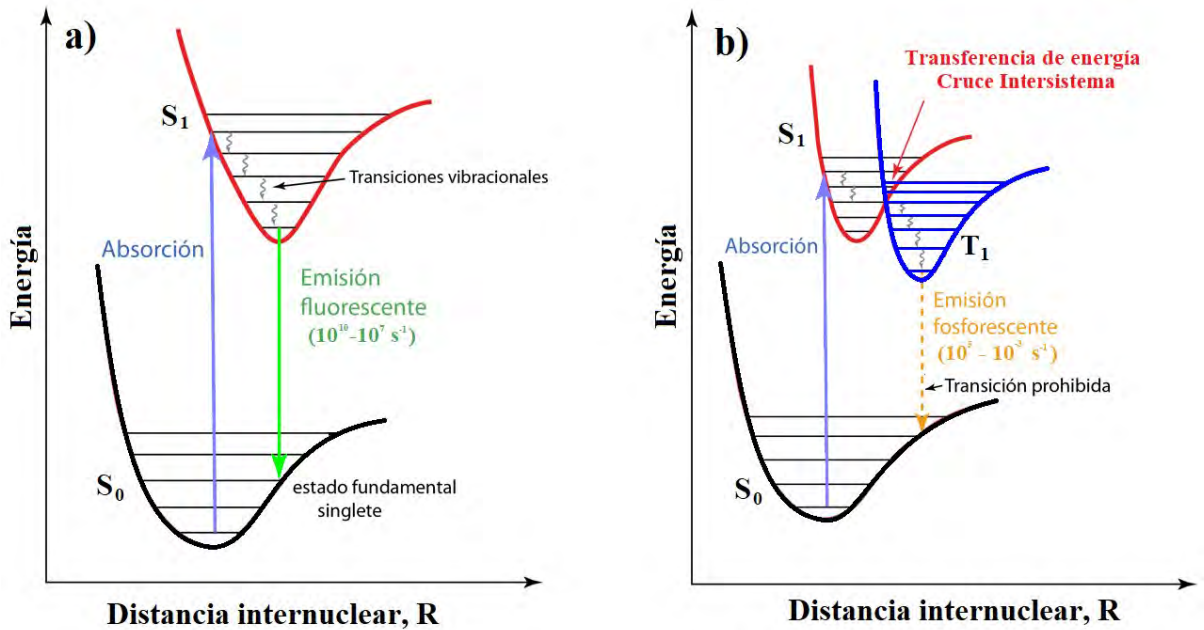


Figura 1.2.4: Diagrama parcial de Jablonski que describe los procesos de fluorescencia (a) y fosforescencia (b) en sistemas moleculares fotoluminiscentes y sus constantes típicas de velocidad.

dad nunca se presenta en los sólidos cristalinos reales, es decir, poseen defectos, siendo estos de particular interés en la luminiscencia.

Dos tipos de defectos estructurales son identificados; los estequiométricos, o intrínsecos, aquellos que no producen un cambio en la composición del cristal, y los no estequiométricos, o extrínsecos, aquellos que si generan un cambio en la composición del cristal. Estas irregularidades de la red cristalina modifican la estructura electrónica del material, y por ende, las propiedades luminiscentes. En esta sección se aborda de forma muy general la naturaleza de las transiciones electrónicas responsables de la emisión en materiales intrínsecos y extrínsecos.

### Luminiscencia intrínseca

También conocida como luminiscencia banda-banda, este tipo de luminiscencia se debe a la recombinación de un par electrón-hueco. Generalmente, la luminiscencia banda-banda únicamente se observa en materiales extremadamente puros y a temperaturas relativamente altas [161, 162]. A bajas temperaturas, esta se transforma en luminiscencia por excitón [162, 163]. Cuando un fotón incide en un material semiconductor o aislante, éste excita a un electrón, pasando de la banda de valencia a la de conducción. El hueco que deja tras de sí el electrón en la banda de valencia, al tener carga opuesta, interacciona con él, atrayéndolo a través de la fuerza de Coulomb, de esta forma quedan ligados el uno con el otro formando un excitón. Un excitón es una cuasipartícula que tiene la capacidad de moverse y transportar energía, de modo que al recombinarse, se produce la liberación de un fotón. En un material intrínseco, existen niveles energéticos dentro de la brecha de energía que son el resultado de los defectos estructurales del material,

esto es, defectos puntuales producidos por el desplazamiento de átomos de su posición original (vacancia) a un sitio intersticial (defecto intersticial) [148]. En este caso, una vacancia atómica genera una densidad de carga positiva en el material, contribuyendo en la generación del nivel energético donador (D), ver Fig.1.2.5a. Por otra parte, el defecto intersticial genera una densidad de carga negativa, y contribuye con el nivel receptor (A) [164]. Cuando un material intrínseco absorbe radiación, los electrones se excitan desde la banda de valencia a la banda de conducción, dejando tras de sí huecos en la banda de valencia [148, 165]. La carga positiva del nivel donante ejerce una fuerza coulombiana sobre los electrones excitados dentro de la banda de conducción, atrayéndolos. Del mismo modo, la carga negativa del nivel receptor atrae los huecos libres en la banda de valencia [164]. Ambas partículas, electrones y huecos, existirán en un estado de enlace temporal, y eventualmente los electrones decaerán para recombinarse con los huecos. Cuando los electrones decaen, pierden energía, liberándola en forma de radiación electromagnética [148, 165]. En la Figura 1.2.5b se muestra un espectro de emisión característico de un material luminiscente intrínseco. La particularidad de estos materiales es que muestran bandas de emisión muy anchas.

Es muy importante señalar que, dependiendo de la constante dieléctrica del material, será el tipo de excitón generado; siendo este de Mott-Wannier cuando el excitón posee un radio mayor que el parámetro de red del material o de Frenkel, cuando el radio del excitón es del mismo orden de magnitud que la celda unitaria.

Algunos ejemplos de materiales que presentan luminiscencia intrínseca son el Si, Ge, GaAs y algunos compuestos que incluyen elementos de los grupos IIIb-Vb (Mott-Wannier) [161, 162], aunque también ha sido observada en vanadatos, tungstanatos, cristales orgánicos moleculares y algunas sales complejas como los uranilos (Frenkel) [162, 163, 166]. En orgánicos, la luminiscencia intrínseca se genera por transiciones electrónicas entre los orbitales moleculares HOMO/LUMO y por complejos intermoleculares que se forman en sus estados excitados (excímeros y exciplexes) [154].

Finalmente, cabe mencionar que además de la luminiscencia por excitón (1) y banda-banda (2), ciertos compuestos como el BaF<sub>2</sub> y algunos haluros alcalinos y alcalinotérreos muestran un tipo diferente de luminiscencia, conocida como luminiscencia cruzada (3). La luminiscencia cruzada es un proceso de centelleo en el que se excita un electrón desde la banda más externa del núcleo (“Core band”) hasta la banda de conducción. El hueco que deja tras de sí el electrón en la banda del núcleo luego se recombina con un electrón en la banda de valencia, produciendo así una rápida emisión con tiempos de decaimiento del orden de los nanosegundos [167, 168]. Este tipo de luminiscencia es clave en el desarrollo de centelladores de rápido sensado o mejor conocidos como *fast CL scintillators* [167, 169].

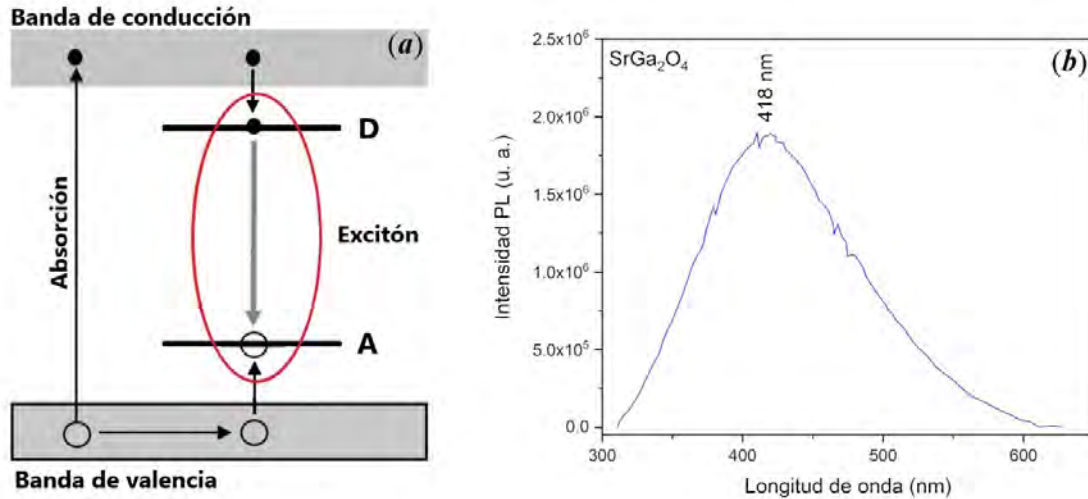


Figura 1.2.5: (a) Diagrama esquemático que muestra la emisión de un material intrínseco, (b) Espectro de emisión del  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  que muestra luminiscencia intrínseca [170].

### Luminiscencia extrínseca

Se debe a la incorporación de impurezas, por lo regular metales de transición y tierras raras, en una matriz huésped. La mayoría de las aplicaciones prácticas de la luminiscencia pertenecen a esta categoría. Cuando se habla de luminiscencia extrínseca a menudo la literatura suele referirse a las impurezas como centros activadores, centros luminiscentes o centros de color, ya que son los elementos responsables de “activar” la emisión. Los materiales que se hacen luminiscentes de esta forma generalmente se conocen como fósforos, y dado que la emisión se debe a los centros activadores, el espectro PL exhibe ciertas características propias de estos iones en particular [139, 171].

Existen dos tipos de luminiscencia extrínseca; la deslocalizada y la localizada. En la luminiscencia deslocalizada los electrones y los huecos de la red anfitrión, esto es, los electrones libres en la banda de conducción y los huecos libres en la banda de valencia participan en el proceso luminiscente transfiriendo energía al ion activador. Por otra parte, cuando la emisión es exclusiva del ion activador, la luminiscencia es de tipo localizada [139].

Básicamente, la emisión de un material involucra transiciones radiativas y no-radiativas de los iones dopantes como consecuencia del decaimiento electrónico a niveles menos energéticos y eventualmente, al estado basal. Mientras que las transiciones radiativas consisten en la emisión de fotones, las no-radiativas utilizan la energía de excitación para hacer vibrar la red cristalina, liberando energía en forma de calor, los llamados fonones, Fig. 1.2.6.

En semiconductores, compuestos que incluyen principalmente elementos de los grupos IIIb-Vb y IIb-VIb, moderadas concentraciones de impurezas Donantes (D) y Receptoras (A) conducen a la activación de luminiscencia deslocalizada. Dos tipos de transiciones electrónicas caracterizan esta emisión; la transición



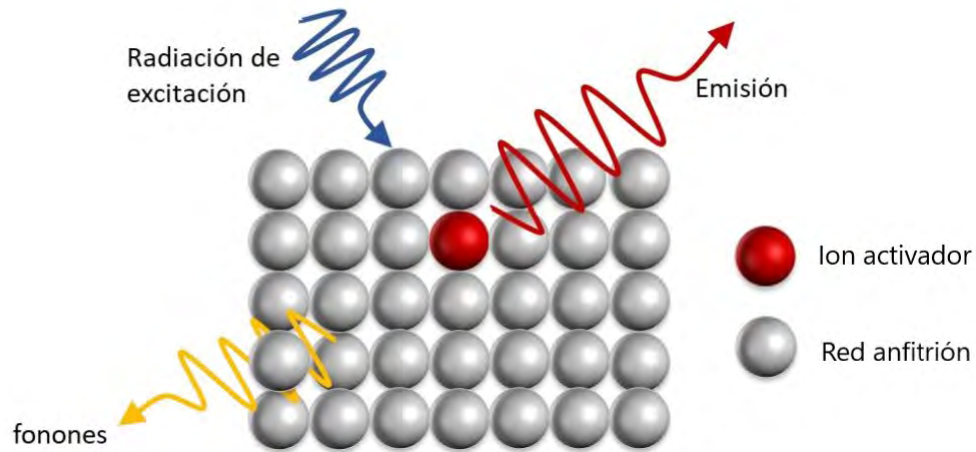


Figura 1.2.6: Esquema básico bidimensional de un material fotoluminiscente extrínseco bajo la influencia de una fuente externa de radiación.

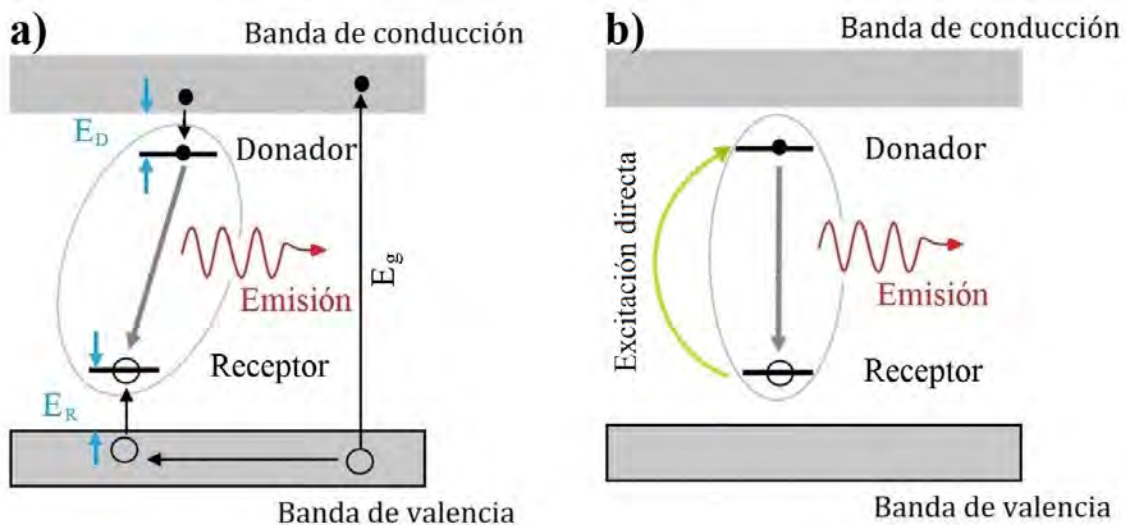


Figura 1.2.7: Mecanismos de recombinación electrón-hueco en una transición por Donante-Receptor.  $E_g$  representa la energía de excitación banda-banda.

de un portador libre a un portador ligado, y la transición de un electrón ligado en un donante a un agujero ligado en un receptor (transición por Donante-Receptor) [139]. En esta última, la transición puede ocurrir de dos maneras: después de la excitación banda-banda, un electrón queda atrapado en un donante ionizado, mientras que el hueco que deja tras de sí el electrón en la banda de valencia es atrapado en un receptor compensado. La recombinación entre ambas partículas produce la liberación de un fotón, ver Fig. 1.2.7a. En contraste, la excitación directa de un electrón en un receptor compensado a un nivel donador ionizado también da como resultado la emisión del material, como se muestra en la Fig. 1.2.7b. En ambos casos, la energía del fotón emitido dependerá de la separación espacial entre niveles Donante y Receptor [139, 154].

Del mismo modo, se sabe que la incorporación de impurezas metálicas en semiconductores y aislantes iónicos produce luminiscencia localizada en centros activadores [139]. El uso concreto de iones lantánidos como centros de color destaca en este sentido principalmente por sus extraordinarias propiedades espectroscópicas las cuales los confieren de un estatus especial en la generación, amplificación y conversión de fotones. Tres tipos de transiciones electrónicas ocurren en un centro lantánido: transiciones  $4f - 5d$ , transiciones de Transferencia de Carga (Metal - Ligando, TCML, o Ligando - Metal, TCLM) y las transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$  [131, 153]. Particularmente, en estas últimas, la energía de un fotón absorbido es transferida a un electrón, el cual más tarde es promovido a un orbital de mayor energía. El proceso de absorción es impulsado por una serie de mecanismos vinculados a la naturaleza de la luz y su interacción con la materia; dipolo eléctrico impar (DE), dipolo magnético par (DM) y cuadrupolo eléctrico (CE) [153, 154, 171]. En vista de que no todas las transiciones electrónicas están permitidas en un centro activador, ciertas reglas de selección deben cumplirse para que una transición pueda ocurrir. Laporte estipula que en una molécula o ion centrosimétrico las únicas transiciones permitidas son aquellas que implican un cambio de paridad, es decir, esta regla prohíbe, por ejemplo, las transiciones entre orbitales del mismo subnivel (por ejemplo  $p - p$  o  $d - d$ ), ya que dichos orbitales tienen la misma paridad [139, 153, 172]. Como consecuencia, las transiciones  $f - f$  tipo DE están prohibidas en los iones lantánidos. Sin embargo, cuando estos están bajo la influencia de un campo cristalino, las interacciones no centrosimétricas permiten la mezcla de estados electrónicos de paridad opuesta en las funciones de onda  $4f$ , lo que relaja un poco las reglas de selección, y las transiciones se vuelven parcialmente permitidas, induciendo así la transición dipolar eléctrica.

En contraste, las transiciones DM están permitidas, y aunque su intensidad es débil, en los espectros  $4f - 4f$  su intensidad a menudo suele ser del mismo orden de magnitud que las transiciones dipolares eléctricas inducidas. Las transiciones CE también están permitidas por paridad en los iones lantánidos, pero estas son mucho más débiles que las DM, por tanto, difícilmente son observadas [153, 154].

El proceso de emisión localizada en centros activadores se esquematiza en la Fig. 1.2.8a, con el ejemplo del  $\text{ZnTa}_2\text{O}_6:\text{Pr}^{3+}$  [173]. Cuando el  $\text{ZnTa}_2\text{O}_6$  es excitado, la radiación incidente genera múltiples pares electrón-hueco. Los electrones generados en la banda de conducción decaen no radiativamente a los centros activadores  $\text{Pr}^{3+}$ , ocupando estados de mayor energía. Asimismo, los huecos generados en la banda de valencia compensan los estados basales del ion activador. La emisión radiativa se produce como resultado del decaimiento electrónico a los estados basales  $\text{Pr}^{3+}$ . Dado que las transiciones electrónicas ocurren en los centros activadores, la radiación emitida es característica del ion activador. Esto proporciona información acerca de su posición y el ambiente cristalino a su alrededor. También vale la pena señalar que la absorción no es un proceso exclusivo de la red anfitrión, por lo que la excitación directa de los centros activadores ocurre simultáneamente con la de la banda de conducción [148]. En la Fig. 1.2.8b se presenta el espectro PL del  $\text{ZnTa}_2\text{O}_6:\text{Pr}^{3+}$ , el cual muestra múltiples bandas de emisión asociadas al decaimiento radiativo de los estados metaestables del  $\text{Pr}^{3+}$ , lo cual es una particularidad de la luminiscencia localizada [173].

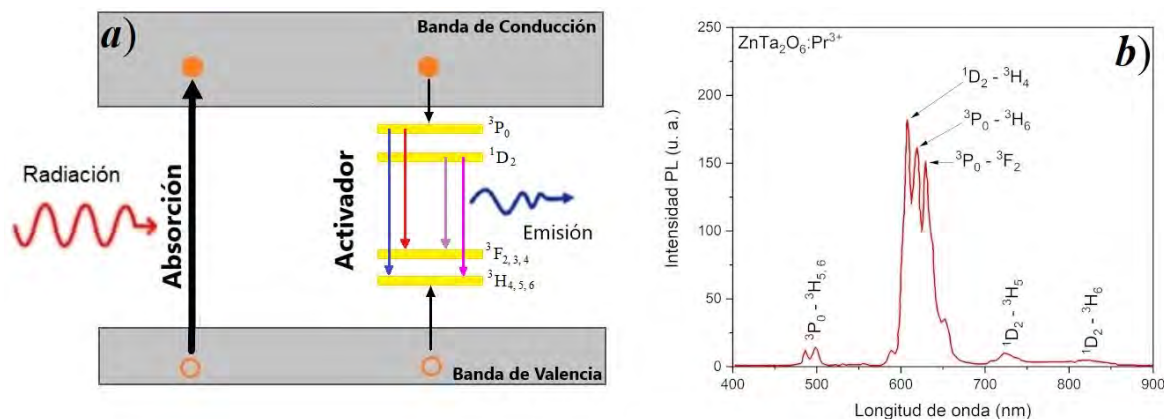


Figura 1.2.8: (a) Diagrama esquemático que muestra el proceso de emisión ocasionado por centros luminiscentes localizados, (b) Espectro de emisión del  $\text{ZnTa}_2\text{O}_6$  activado con iones  $\text{Pr}^{3+}$  [173].

### Compuestos de coordinación a base de iones lantánidos

Mejor conocidos como complejos de lantánidos, son un tipo emergente de materiales multifuncionales que han atraído gran interés en las últimas décadas debido a sus inusuales propiedades ópticas, eléctricas, catalíticas, magnéticas, pero en particular, gracias a sus extraordinarias propiedades fotoluminiscentes. Las propiedades fotofísicas surgen de las transiciones electrónicas  $4f$  de los iones lantánidos, las cuales son fuertemente influenciadas por los ligandos complejantes y la simetría del sitio que ocupan. El uso de ciertos ligandos cromóforos coordinados con los iones lantánidos es otra forma de superar la inactividad de las transiciones  $f-f$  y los bajos coeficientes de absorción molar [153–155]. Los ligandos orgánicos absorben y transfieren la energía de forma efectiva a los iones lantánidos, dando como resultado una emisión sensibilizada por medio del llamado “efecto antena” [156–158, 174, 175].

En general, una gran variedad de ligandos han sido diseñados con esta finalidad [176–185]. Y aunque este puede ser cualquier sistema aromático o heteroaromático altamente conjugado y con extraordinarios coeficientes de absorción y eficientes procesos de Transferencia de Energía y Cruce Intersistema, la verdadera particularidad que distingue la eficiencia de un ligando como sistema sensibilizador es la energía de su estado triplete excitado. Este debe ser por lo menos  $1,850\text{ cm}^{-1}$  más alto que el nivel emisor más bajo del catión  $\text{Ln}^{3+}$  [186]. Cuando dicha diferencia energética es mayor (ver Fig. 1.2.9a) la energía transferida desde el estado triplete decae a través de los estados excitados no-radiativos del ion metálico hasta alcanza los niveles emisores, posteriormente, se produce la emisión. Por el contrario, una brecha de energía más pequeña, Fig. 1.2.9b, limita fuertemente el rendimiento cuántico de emisión, puesto que existe una desactivación térmica y radiativa del estado triplete causada por la Transferencia de Energía Inversa (Back-Energy Transfer) [153, 187–189]. No obstante, especial cuidado se debe tener al aplicar esta consideración, ya que se trata de una observación puramente fenomenológica basada en la  $\Delta E$  entre el estado triplete  $T$  y el nivel emisor  $\text{Ln}^{3+}$  sin considerar los posibles efectos que resultan del intrincado proceso de transferencia de energía [190]. Finalmente, en la Fig. 1.2.9c, la transferencia de energía ligando-metal no existe, puesto que el estado triplete se encuentra por debajo del nivel emisor más bajo

del ion  $Gd^{3+}$ .

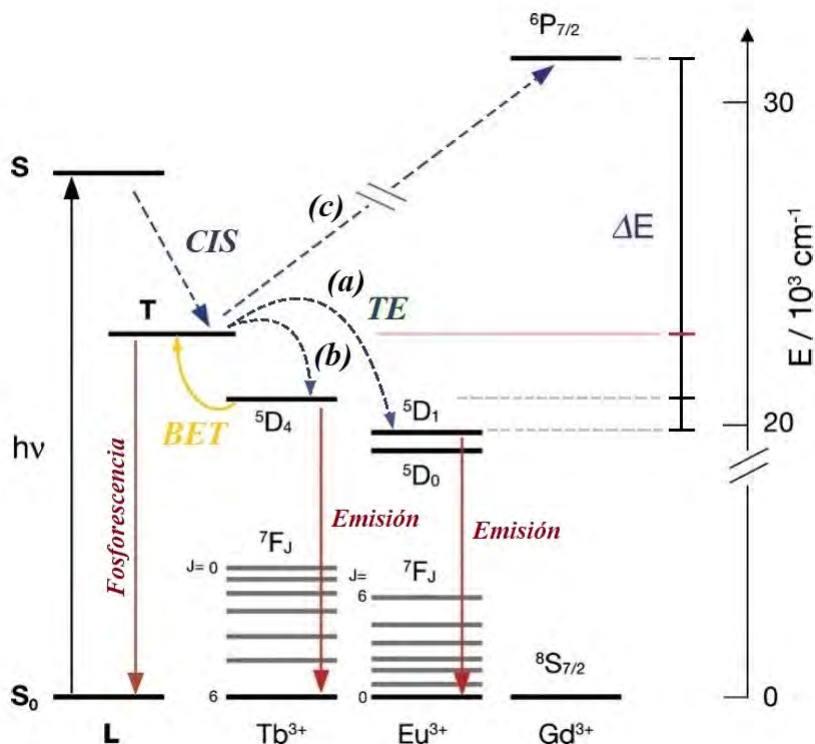


Figura 1.2.9: Representación esquemática del efecto antena en algunos cationes lantánidos. Las flechas azules punteadas indican procesos no-radiativos, mientras que las flechas rojas indican procesos radiativos. Tres ejemplos del proceso de Transferencia de Energía (TE) regulado por la brecha energética ( $\Delta E$ ) entre el estado triplete (T) del ligando cromóforo (L) y el nivel emisor del catione lantánido son representados: (a) cuando  $\Delta E \geq 1500 \text{ cm}^{-1}$  la transferencia de energía es promovida íntegramente. (b) cuando  $\Delta E \leq 1500 \text{ cm}^{-1}$  el proceso de Transferencia de Energía Inversa (BET) tiene lugar, lo que conduce a un efecto de fosforescencia molecular. Finalmente, en (c) no existe la transferencia de energía, puesto que el estado triplete se encuentra por debajo del nivel emisor.

En vista de todo lo anterior, es poco probable que el mismo ligando pueda sensibilizar con la misma eficiencia diferentes cationes lantánidos. Esto se complica aún más por la posible población de estados excitados no-radiativos, tal como la TCLM, lo que da como resultado complejos lantánidos no luminiscentes. Por otra parte, se sabe que dependiendo de la posición y la naturaleza del ligando, el proceso de transferencia de energía puede ocurrir de dos maneras; ya sea por el mecanismo de Förster [191] o por el mecanismo de Dexter [192]. Independientemente del proceso de transferencia de energía, obviamente es una ventaja tener una separación muy pequeña entre sensibilizador y ion lantánido; los mejores resultados se obtienen cuando el ligando se coordina directamente al centro metálico. Esta situación se ha aprovechado al máximo con cromóforos que contienen sitios de unión disponibles los cuales fácilmente pueden ser ocupados por los iones lantánidos. Compuestos como los aza-aromáticos (bipiridina, fenantrolina, aza-trifenileno, terpiridina) o los fenolato aromáticos [2-hidroxiisofaltamida (IAM), 1-hidroxipiridin-2-ona

(1,2-HOPO)] son ideales porque brindan una cavidad rígida y protectora minimizando así la desactivación no-radiativa de los iones lantánidos [193–199]. Es preciso señalar que, desde el punto de vista químico, es preferible cuando la esfera de coordinación está saturada, es decir, cuando 8-10 átomos donantes están coordinados al ion metálico. Esto inhibe la presencia de moléculas de agua que promueven la atenuación de la luminiscencia [155, 200–203]. En este sentido, es conveniente recurrir a ligandos polidentados para construir un entorno de coordinación seguro alrededor de los iones lantánidos. Los carboxilatos, amino-carboxilatos, fosfonatos, hidroxiquinolinatos e hidroxipiridinonas son agentes quelantes ideales para esta labor, mientras que los  $\beta$ -dicetonatos que poseen excelentes propiedades fotofísicas tienden a ser menos estables [175, 190, 194].

En general, el ligando es fundamental en el diseño de complejos de lantánidos. Especial atención debe ponerse en su elección a fin de optimizar al máximo las propiedades fotofísicas del sistema. Otros aspectos que también entran en juego en la elección del ligando son la estabilidad termodinámica, la larga vida útil del estado excitado y la capacidad de absorber radiación por encima de los 330 nm. Esto facilita enormemente su aplicación práctica [189, 190].

Finalmente, es importante minimizar al máximo los procesos de desactivación no-radiativa, los cuales afectan considerablemente el rendimiento cuántico de emisión atenuando la luminiscencia. En la siguiente sección se explica a detalle el proceso de emisión causado por efecto antena, mecanismo responsable de la alta intensidad de emisión observada en complejos de lantánidos.

### Diagrama de energía de Jablonski

La fotoluminiscencia es un tipo de emisión de luz causada por la absorción de radiación electromagnética [122, 147]. Los diferentes procesos físicos que comprenden la emisión se explican a través del diagrama de Jablonski, tal y como se muestra en la Fig. 1.2.10. Tras la absorción de un fotón, un electrón es promovido a un nivel de mayor energía en el ligando. El estado fundamental de una molécula casi siempre es un estado singlete  $S_0$  y debido a la conservación del momento angular, el estado fotoexcitado también debe ser un estado singlete  $S_n$ . Puesto que algunos ligandos orgánicos poseen varios estados singlete excitados, la molécula sufre una rápida *Conversión Interna* de energía y el estado  $S_n$  se relaja no-radiativamente al estado  $S_1$  de menor energía. Dado que ambos estados  $S_1$  y  $S_0$  poseen la misma multiplicidad de espín, el electrón excitado puede decaer radiativamente al estado basal como fluorescencia molecular, o someterse a una inversión de espín y decaer de forma no-radiativa al primer estado triplete  $T_1$ . La conversión de  $S_1$  a  $T_1$  se denomina *Cruce Intersistema*, y por razones de mecánica cuántica esta transición está “prohibida” por espín ( $\Delta S \neq 0$ ). Sin embargo, se convierte parcialmente permitida debido al acoplamiento electrón-fonón [154]. La vida útil de un estado triplete es considerablemente más larga que la de un estado singlete. Esto significa que la luminiscencia que se origina en estos estados es del tipo fosforescente, además de que los átomos pesados, como los lantánidos, facilitan el *Cruce Intersistema* (promueven el acoplamiento espín-órbita) mejorando así los rendimientos cuánticos de fosforescencia [154, 160]. Es importante señalar que, la fosforescencia molecular no es la única vía de desactivación del estado triplete  $T_1$ . Los estados excitados de los centros activadores  $\text{Ln}^{3+}$  pueden ser poblados a través

de la *Transferencia de Energía* desde el estado  $T_1$  del ligando orgánico [204]. Proceso no-radiativo que puede ocurrir a través de los mecanismos de Dexter [192] o Förster [191], dependiendo de la variación total del momento angular sufrido por el ion lantánido y por la distancia de separación entre ligando y ion activador [205–207]. Después de esta excitación indirecta por transferencia de energía, el ion  $\text{Ln}^{3+}$  sufre una desactivación radiativa al estado fundamental (transiciones intraconfiguracionales  $4f - 4f$ ), lo que da como resultado una emisión característica localizada en centros activadores [208, 209, 209, 210]. Asimismo, ya que la absorción no es un proceso exclusivo del sensibilizador, una excitación directa de los centros activadores ocurre simultáneamente con la del estado singlete basal  $S_0$  del ligando orgánico [148].

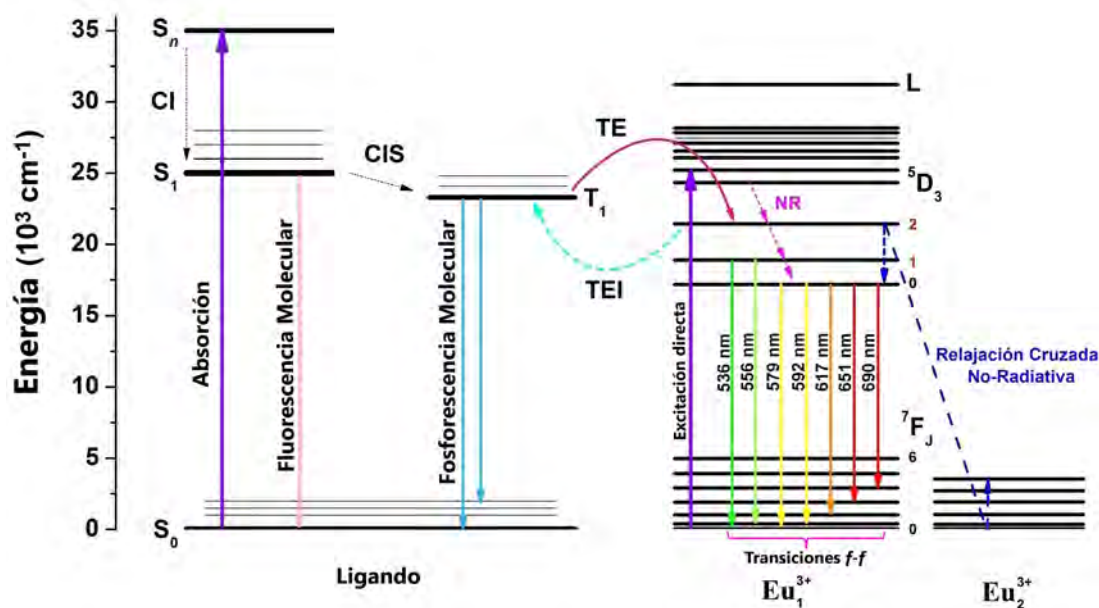


Figura 1.2.10: Diagrama de Jablonski que ilustra el proceso de Transferencia de Energía (TE) a través del efecto antena. Las flechas discontinuas representan mecanismos de relajación no radiativos; CI = Conversión Interna, CIS = Cruce InterSistema, NR = Decaimiento no-radiativo, y TEI = Transferencia de Energía Inversa.

Finalmente, es conveniente mencionar que el rendimiento cuántico de emisión es fuertemente influenciado por los procesos de *Transferencia de Energía Inversa* [153, 187–189] y *Relajación Cruzada No-Radiativa* [151, 152], los cuales atenúan la luminiscencia. Sin embargo, en ciertos casos, la relajación cruzada no-radiativa mejora considerablemente la intensidad de emisión [151, 211].

### 1.2.2. Propiedades magnéticas

Las propiedades paramagnéticas de los iones lantánidos se han investigado tan extensamente que inclusive se podría escribir un libro completo dedicado a ello. Esto se debe en gran medida a los numerosos estudios

de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) en matrices huésped diamagnéticas con incorporaciones de iones lantánidos y al desarrollo teórico vinculado a la teoría del campo cristalino [132]. Muchas de las ideas actuales en magnetismo han derivado de tales estudios, especialmente con respecto a los fenómenos de relajación espín-espín y espín-red [147].

Varios aspectos del comportamiento magnético y espectral de los lantánidos difieren fundamentalmente del de los elementos de transición del bloque  $d$  por una razón; los electrones  $4f$ . Dichos electrones son responsables del fuerte magnetismo exhibido por los lantánidos, ya que se encuentran eficazmente protegidos por las capas electrónicas más externas  $5s^2$  y  $5p^6$ , ver Fig. 1.2.1. Raramente, estos electrones se involucran en procesos de enlace químico, y dado que la capa  $4f$  se encuentra incompleta, los efectos magnéticos de los diferentes electrones no se anulan entre sí, dando como resultado el distinguido carácter magnético de estos elementos. A altas temperaturas, todos los lantánidos, excepto el lutecio, son paramagnéticos, mostrando una fuerte anisotropía. No obstante, a pesar de ello, aparentemente pocos compuestos de coordinación basados en iones lantánidos han sido estudiados a detalle. La interacción de superintercambio es relativamente poco interesante y las interacciones dipolo-dipolo tienden a dominar los fenómenos de ordenamiento magnético. Esto se ve reflejado en los valores relativamente grandes de espín y del factor giromagnético de Landé ( $g_J$ ) de muchos de los lantánidos. Como resultado, los compuestos que se ordenan magnéticamente lo hacen a temperaturas muy bajas, menores a 4 K [132]. El alto número de coordinación de la mayoría de los compuestos lantánidos trabaja para minimizar la energía de cualquier posible ruta de superintercambio, además de que permite la formación de estructuras poliméricas 3D bien definidas [212].

Generalizar las propiedades físicas de cualquier ion lantánido incorporado en una matriz huésped es complicado, ya que la división del campo cristalino, por muy pequeña que sea, cambia de un sistema a otro. Las interacciones dominantes en compuestos lantánidos son de naturaleza dipolar, esto debido a las importantes contribuciones orbitales al momento magnético [132, 213, 214]. Muchas de las ideas actuales en magnetismo se han derivado de los estudios EPR en matrices huésped que contienen iones lantánidos. El campo cristalino es capaz de producir la degeneración de los estados electrónicos en iones con  $n$  número impar de electrones  $4f$  (iones Kramer [81]) haciendo posible el estudio no solo de los iones dopantes, sino también del ambiente cristalino (matriz huésped) [215–218].

Dado que la mayor contribución al momento magnético en compuestos de coordinación lantánida proviene de los electrones  $4f$ , no es de extrañarse que las interacciones electrón-electrón sean fuertes (del orden de 10 eV) y que el momento magnético atómico es bien descrito por el acoplamiento Russell-Saunders [81, 215, 219, 220]. Los momentos magnéticos efectivos  $\mu_{eff}$  de los iones lantánidos siguen la famosa curva de Van Vleck, mostrada en la Fig. 1.2.11, y permanecen prácticamente inalterados en casi todos los compuestos que incluyen estos elementos. Finalmente, en la Tabla 1.2.1 se resumen las principales propiedades magnéticas de los iones  $\text{Ln}^{3+}$ . Es importante señalar que algunos iones lantánidos muestran momentos magnéticos muy grandes, incluso son superiores a los mostrados por el hierro, el cobalto y el níquel, elementos con carácter ferromagnético [81].

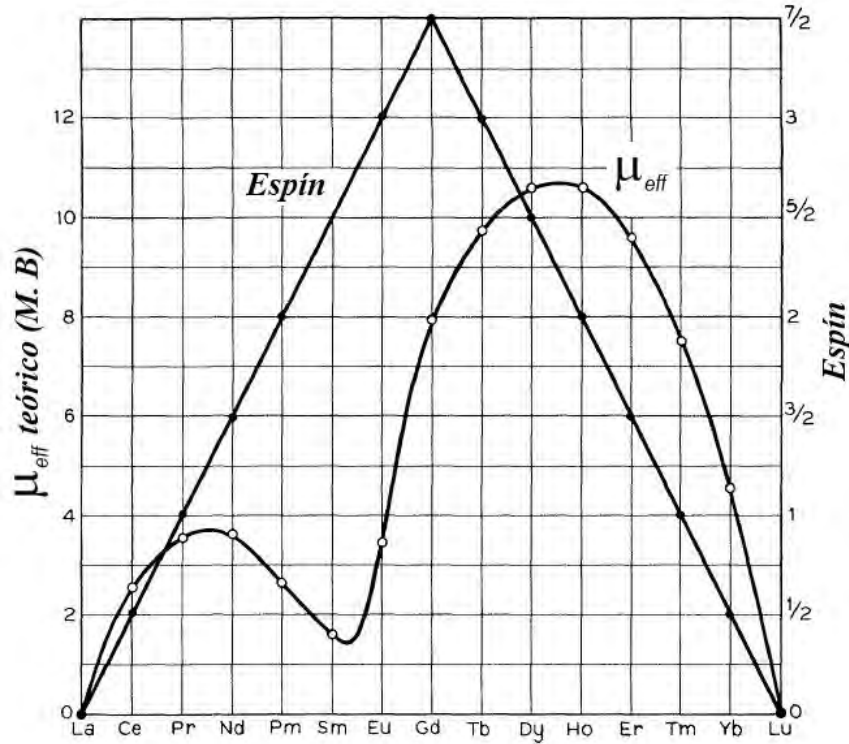


Figura 1.2.11: Momento magnético efectivo y de espín de los iones lantánidos a 300 K [12].

Tabla 1.2.1: Principales propiedades magnéticas de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  [81]

Ion $4f$	$2S+1L_J$	L	S	J	$g_J$	$g_J \sqrt{J(J+1)}$ [ $\mu_B$ ]	$\mu_{eff}$ [ $\mu_B$ ]
$\text{Ce}^{3+}$ ( $4f^1$ )	$2F_{5/2}$	3	1/2	5/2	6/7	2.54	2.3 - 2.5
$\text{Pr}^{3+}$ ( $4f^3$ )	$3H_4$	5	1	4	4/5	3.58	3.4 - 3.6
$\text{Nd}^{3+}$ ( $4f^4$ )	$4I_{9/2}$	6	3/2	9/2	8/11	3.62	3.5 - 3.6
$\text{Pm}^{3+}$ ( $4f^5$ )	$5I_4$	6	2	4	3/5	2.68	-
$\text{Sm}^{3+}$ ( $4f^6$ )	$6H_{5/2}$	5	5/2	5/2	2/7	0.85	1.4 - 1.7
$\text{Eu}^{3+}$ ( $4f^7$ )	$7F_0$	3	3	0	-	0	3.3 - 3.5
$\text{Gd}^{3+}$ ( $4f^7$ )	$8S_{7/2}$	0	7/2	7/2	2	7.94	7.9 - 8.0
$\text{Tb}^{3+}$ ( $4f^9$ )	$7F_6$	3	3	6	3/2	9.72	9.5 - 9.8
$\text{Dy}^{3+}$ ( $4f^{10}$ )	$6H_{15/2}$	5	5/2	15/2	4/3	10.65	10.4 - 10.6
$\text{Ho}^{3+}$ ( $4f^{11}$ )	$5I_8$	6	2	8	5/4	10.6	10.4 - 10.7
$\text{Er}^{3+}$ ( $4f^{12}$ )	$4I_{15/2}$	6	3/2	15/2	6/5	9.58	9.4 - 9.6
$\text{Tm}^{3+}$ ( $4f^{13}$ )	$3H_6$	5	1	6	7/6	7.56	7.1 - 7.6
$\text{Yb}^{3+}$ ( $4f^{14}$ )	$2F_{7/2}$	3	1/2	7/2	8/7	4.54	4.3 - 4.9





# 2

## SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA Y ESTRUCTURAL DE LOS NÚCLEOS SUPERCONDUCTORES DE YBCO: SUPERCONDUCTIVIDAD REENTRANTE INDUCIDA POR MICROESTRUCTURA

### 2.1. Resumen

En este capítulo se presenta una breve descripción del procedimiento de síntesis y la caracterización magnética y estructural de los núcleos superconductores de YBCO; partículas microestructuradas obtenidas por molienda mecánica y caracterizadas en función del tamaño de partícula y cristal. El informe muestra un estudio sistemático que correlaciona las propiedades magnéticas de las partículas con su microestructura, novedoso estudio experimental que proporciona información muy valiosa no solo del tamaño óptimo de partícula para la fabricación de las heteroestructuras YBCO@OT, sino también del rol que desempeña la microestructura en las propiedades magnéticas de superconductores mesoscópicos. Los estudios magnéticos revelaron la presencia de una importante contribución ferromagnética que coexiste con la superconductividad a bajas temperaturas y reducidos tamaños de partícula. Se sugiere que la mejora del acoplamiento magneto-eléctrico inducido por el rompimiento de la simetría de inversión-espacial en las láminas más cercanas a los defectos estructurales es la responsable de tal característica

ferromagnética. Diversos estudios previos en el campo han reportado la presencia de ferromagnetismo a temperatura ambiente en nanopartículas de YBCO, sin embargo, la cuestión acerca de la coexistencia entre ferromagnetismo y superconductividad dentro de la región superconductora aún no está clara, y esta es la primera vez que ambos comportamientos coexisten dentro de esta región de temperatura en particular derivando en un efecto de superconductividad reentrante en partículas de 385 nm. Se atribuye este hecho a la coexistencia entre ferromagnetismo superficial y superconductividad volumétrica en las partículas. Al evaluar las temperaturas críticas en las partículas de 385 nm se encontró que  $T_{c1}$  y  $T_{c2}$  corresponden a  $92 \pm 0.5$  K y  $\approx 10 \pm 3$  K, respectivamente. Finalmente, teniendo en mente estos resultados y a fin de aminorar al máximo los efectos magnéticos promovidos por la microestructura de los núcleos superconductores en el comportamiento magnético de las heteroestructuras, partículas superconductoras entre 800 y 1,000 nm fueron elegidas para la fabricación de los compósitos YBCO@OT.

## 2.2. Introducción

La superconductividad reentrante es una de las características físicas más interesantes observada en superconductores Kondo y Ferromagnéticos. La naturaleza de este fenómeno se atribuye a la presencia de iones magnéticos en un huésped superconductor, por lo tanto, pueden exhibir o no un ordenamiento magnético de largo alcance [13, 15, 18, 19]. La superconductividad reentrante se observó por primera vez en el sistema Kondo  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}_2$  y más tarde en los superconductores ferromagnéticos (SF)  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  y  $\text{Ho}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$  [18, 19]. Estos compuestos se hacen superconductores a una temperatura crítica  $T_{c1}$  y vuelven al estado normal a una segunda temperatura crítica conocida como  $T_{c2}$ . El retorno al estado normal coincide con la aparición del efecto Kondo o del orden ferromagnético de largo alcance, por lo que su interacción se ha convertido en un tema de gran interés para la física de estado sólido. En particular, estos sistemas son importantes porque podrían ayudar a comprender la estrecha relación entre ambos comportamientos, brindando una perspectiva más general acerca de la interacción entre superconductividad y magnetismo.

Recientemente, la superconductividad reentrante también ha sido observada en sistemas donde la superconductividad y el ferromagnetismo existen en regiones espacialmente delimitadas, por ejemplo, en estructuras laminares Superconductor/Ferromagneto (S/F). El resultado más espectacular en estos sistemas es el comportamiento oscilatorio de la  $T_c$  en función del espesor de la lámina ferromagnética  $d_F$  [50].

Por otra parte, los superconductores nanométricos en los últimos años han atraído un gran interés, incluidos no solo los superconductores convencionales [221–223], sino también los de alta  $T_c$  [224–227]. El tamaño altera las propiedades magnéticas y electrónicas, por lo tanto, representa una gran oportunidad para estudiar los efectos causados por el tamaño finito de partícula en las propiedades superconductoras de nanosuperconductores. Se sabe que los superconductores volumétricos con altas concentraciones de microgrietas, huecos, dislocaciones y límites de grano muestran una supresión de la supercorriente [228]. No obstante, recientes estudios en nanopartículas de cupratos de alta- $T_c$  sintetizadas en condiciones fue-

ra de equilibrio estequiométrico muestran ferromagnetismo a temperatura ambiente, lo que proporciona nuevos hallazgos sobre las propiedades fundamentales del estado superconductor. Shipra y colaboradores [225] y Sundaresan *et al.* [229, 230] reportaron este comportamiento en nanopartículas de YBCO, mientras que Hasanain y colaboradores [226] investigaron la dependencia de las propiedades magnéticas y superconductoras en función del tamaño de partícula. Estudiando la relación entre el tamaño de partícula y la presencia del orden ferromagnético en el estado superconductor se concluyó una posible coexistencia entre superconductividad volumétrica y ferromagnetismo superficial. Por su parte, Zhu *et al.* [227] y Fan *et al.* [231] propusieron que el ferromagnetismo en nanopartículas de YBCO puede estar asociado a ambos, ya sea a las vacantes de oxígeno superficiales o a los defectos estructurales de la red cristalina. Las vacantes de oxígeno en la superficie conducen a una redistribución de la carga entre diferentes iones superficiales [232], mientras que al simular pequeñas aglomeraciones imitando partículas de YBCO con diferentes superficies y utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad *ab-initio* (TFD) se muestra que los defectos estructurales conducen a una mejora del acoplamiento magneto-eléctrico favoreciendo el ferromagnetismo de superficie [231]. En ambos casos hay enlaces que no se satisfacen por lo que un gran número de espines no compensados se pueden acoplar directa o indirectamente conduciendo a la formación del estado ferromagnético [222]. Algunas investigaciones basadas en modelos teóricos y simulaciones *ab-initio* TFD han mostrado que la ocupación parcial de los orbitales  $p$  de los átomos de oxígeno cercanos a defectos estructurales inducen ferromagnetismo en compuestos que en principio no son magnéticos [231, 233, 234]. De hecho, una superficie es un defecto estructural bidimensional y los átomos cercanos a la superficie tienen un número de coordinación más bajo que aquellos en el volumen [231, 234].

Es muy importante mencionar que el bajo número de coordinación estrecha las bandas electrónicas de los estados superficiales del YBCO, así como también incrementa la densidad local de estados (DOS) cerca del nivel de Fermi, lo que en consecuencia induce la inestabilidad magnética de los electrones superficiales dando como resultado la formación del estado ferromagnético por la interacción de intercambio electrón-electrón [231, 235]. Esto significa que en principio el campo eléctrico producido por el rompimiento de la simetría de inversión-espacial puede inducir la polarización de espín de los electrones superficiales aun en ausencia de vacancias de oxígeno, lo que resulta en un efecto de ferromagnetismo superficial en nanopartículas [231].

Bajo este contexto, y a fin de estudiar los efectos magnéticos promovidos por la reducción del tamaño de partícula y la microestructura en un superconductor de alta- $T_c$ , partículas microestructuradas de YBCO a diferentes tamaños fueron obtenidas por molienda mecánica a partir de una muestra volumétrica sintetizada por reacción en estado sólido. El estudio pone en primer plano tres aspectos principalmente: Primero, se considera que la fuente de las propiedades ferromagnéticas en el sistema superconductor se debe al bajo número de coordinación de los átomos superficiales, hecho que se conoce hasta el momento y es el responsable del ferromagnetismo superficial observado en nanopartículas de compuestos que en principio no son magnéticos a escala masiva [231, 233, 234]. En segundo lugar, se sugiere que los límites de grano dentro de las partículas actúan como regiones superficiales adicionales que mejoran las propiedades ferromagnéticas en las partículas de YBCO. Finalmente, las propiedades ferromagnéticas

mejoradas se proponen como el principal factor que conduce a nuevas características magnéticas en el sistema superconductor, dada la coexistencia entre superconductividad volumétrica y ferromagnetismo superficial en las partículas. Estos resultados muestran que el aumento de la relación superficie/volumen en las partículas debilita la superconductividad y mejora el ferromagnetismo simultáneamente, donde un efecto superconductor reentrante en partículas de 385 nm fue observado como consecuencia de la fuerte interacción electromagnética entre superconductividad volumétrica y ferromagnetismo superficial.

## 2.3. Metodología

### 2.3.1. Síntesis de núcleos superconductores

Partículas microestructuradas de YBCO fueron obtenidas por molienda mecánica a partir de una muestra volumétrica sintetizada por reacción en estado sólido. Óxido de itrio ( $Y_2O_3$ , Reacton<sup>TM</sup>, 99.9999 %), carbonato de bario ( $BaCO_3$ , APL Engineered Materials, 99.999 %) y óxido de cobre ( $CuO$ , Strem Chemicals, 99.999 %) a una estequiometría 1:4:6 respectivamente, fueron utilizados como precursores de partida para la elaboración de la muestra volumétrica de YBCO. Los reactivos se mezclaron y calcinaron a 950 °C durante 24 h. Posteriormente, la mezcla resultante se granuló y peletizó, para después, sinterizar dos veces a 950 °C durante 24 h en flujo de oxígeno a fin de obtener muestras con composiciones más homogéneas. La velocidad de enfriamiento en todos los procesos de calcinación fue de 50 °C/h [236]. Finalmente, la muestra sintetizada se pulverizó en un mortero de ágata y el polvo resultante se suspendió en acetona de alta pureza ( $CH_3COCH_3$ , Sigma Aldrich, 99.9 %) con el fin de separar y clasificar el tamaño de partícula en función del tiempo de sedimentación. El proceso de molienda mecánica no solo permitió obtener partículas de YBCO de diferentes tamaños, sino también indujo microestructura en las mismas, lo cual resultó fundamental para el estudio de la característica ferromagnética. El ferromagnetismo en nanopartículas es esencialmente un fenómeno superficial asociado a la gran concentración de defectos estructurales en la superficie. Si se supone que los límites de grano dentro de las partículas actúan como regiones superficiales adicionales, entonces una mejora de las propiedades ferromagnéticas se producirá en aquellas partículas con la mayor relación superficie/volumen. Al obtener partículas microestructuradas de YBCO a partir de la molienda de una muestra volumétrica sintetizada por reacción en estado sólido, el ferromagnetismo asociado con la deficiencia de oxígeno en la superficie es despreciado, pues las vacantes de oxígeno se reducen en gran medida por los procesos de difusión atómica que ocurren en la muestra volumétrica, hecho que no ocurre en procedimientos de síntesis de nanopartículas tales como Citrate pyrolysis [226, 227], Citrate-Gel [237], y Co-precipitación [238].

### 2.3.2. Técnicas de caracterización

Los tamaños de partícula y las distribuciones de tamaño se evaluaron mediante espectroscopía de correlación de fotones usando un analizador de tamaño de partícula láser Malvern Zetasizer ZS. El instrumento

está equipado con una fuente láser He-Ne con  $\lambda = 633$  nm. La concentración de la suspensión de dispersión fue de aproximadamente 0.1 g/L. La suspensión se preparó dispersando las partículas de YBCO en metanol y se trató durante 10 minutos en un baño ultrasónico para obtener una suspensión bien dispersa. La dispersión dinámica de luz (DLS, “*Dynamic Light Scattering*”) se basa en el movimiento browniano de las partículas en suspensión; partículas pequeñas se mueven más rápido que aquellas de mayor tamaño. La luz dispersada por las partículas contiene información sobre la velocidad de difusión y, por tanto, sobre la distribución del tamaño [239]. Las características morfológicas de las muestras y el tamaño promedio de partícula se estudiaron también utilizando un microscopio electrónico de transmisión (“*Transmission Electron Microscopy*”, TEM) JEOL ARM-200F con un voltaje de aceleración de 200 keV. Medidas de difracción de rayos X (DRX) fueron realizadas en un difractor Siemens D5000 en modo reflectante con radiación  $\text{Co K}\alpha_1$  ( $\lambda = 1.7903$  Å) en el intervalo  $2\theta$  6-80 ° con un tamaño de paso de 0.02 °. Medidas de susceptibilidad magnética y magnetización en función de la temperatura y campo aplicado, respectivamente, fueron realizadas en los dos modos de enfriamiento conocidos como: “Zero Field Cooling” (ZFC) enfriamiento a campo cero, y “Field Cooling” (FC) enfriamiento con campo en un magnetómetro Quantum Design MPMS-5s provisto de un SQUID. El campo aplicado fue de 100 Oe. El campo magnético de baja magnitud se emplea en superconductores para evitar salir de la región Meissner.

## 2.4. Resultados y discusión

### 2.4.1. Caracterización estructural

El estudio básicamente plantea que los límites de grano dentro de las partículas actúan como regiones superficiales adicionales que mejoran las propiedades ferromagnéticas de las partículas, por lo tanto, partículas con elevados factores superficie/volumen ( $SA:V$ ) presentarán cambios en sus propiedades magnéticas promovidos por los efectos del ferromagnetismo superficial. De este modo, el estudio considera a una partícula microestructurada como un sistema policristalino formado por un aglomerado de cristales, tal y como se muestra en la Fig. 2.4.1. El tamaño de partícula se determinó mediante medidas de DLS y se complementó con microscopía electrónica de transmisión, consultar Fig. 2.4.2a–d. Por otra parte, el tamaño de cristal se evaluó mediante medidas de DRX, ver Fig. 2.4.2e,f, donde el ensanchamiento de las reflexiones se asocia principalmente al tamaño del dominio cristalino en las partículas (consulte el **Apéndice B** para ver detalles sobre los parámetros de refinamiento).

La fase YBCO cristaliza en el sistema ortorrómbico  $Pmmm$  con parámetros de red  $a = 3.817$  (9),  $b = 3.880$  (1) y  $c = 11.665$  (5) Å (COD ID 100-1435). Las muestras volumétricas se sintetizaron siguiendo el procedimiento reportado por S. Jin [236] (reacción en estado sólido), razón por la cual no presentan deficiencia de oxígeno (vacantes) aspecto diferente según lo informado por Zhonghua *et al.* [227].

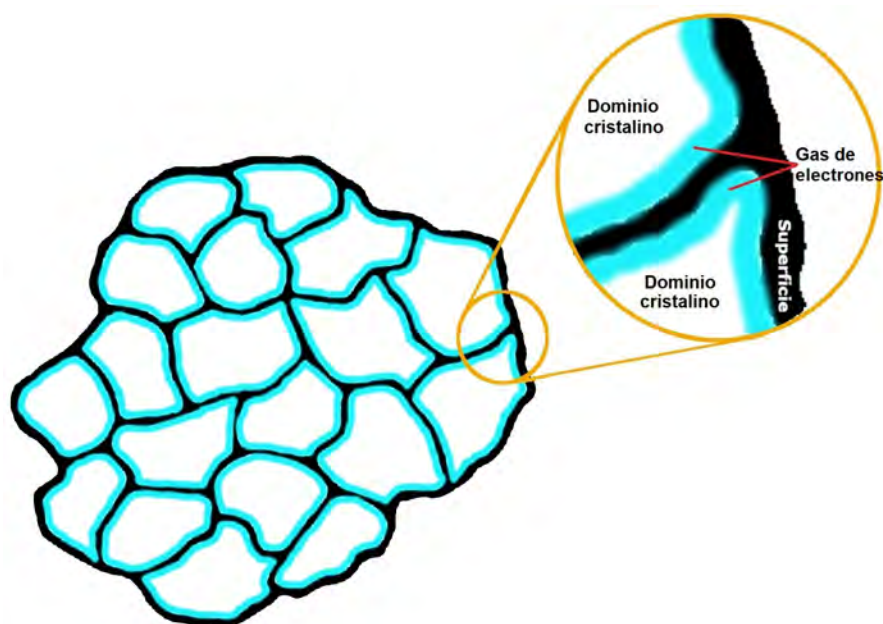


Figura 2.4.1: Representación esquemática de una partícula microestructurada. Los límites de grano dentro de las partículas se sugieren como área superficial adicional. La mejora del acoplamiento magneto-eléctrico inducido por el rompimiento de la simetría de inversión-espacial en las láminas más cercanas a los defectos estructurales puede inducir la polarización de espín por interacción de intercambio electrón-electrón [231].

En general, una muestra policristalina presenta una alta densidad de defectos estructurales tales como dislocaciones, límites de grano y micro-esfuerzos que se manifiestan en los datos de difracción de rayos X mediante el ensanchamiento de las reflexiones de Bragg. A través de estos datos es posible evaluar el tamaño de cristal en la muestra. De acuerdo con lo anterior, en la Fig. 2.4.3a se muestran el promedio del tamaño de partícula y cristal en función del tiempo de sedimentación. El objetivo de este gráfico es meramente ilustrativo y ratifica el hecho de que a mayor diámetro de partícula menor es el tiempo de sedimentación. El tamaño de cristal en muestras volumétricas se estimó de alrededor de 52 nm, y disminuye a medida que decrece el tamaño de partícula. En la Fig. 2.4.3b se muestra la relación experimental entre el tamaño de partícula y cristal,  $R$  es un parámetro que se asocia al número promedio de cristales que forman una partícula.

En teoría, una partícula policristalina puede tratarse como un conjunto de cristales donde cada cristal ocupa el mismo volumen que una esfera con diámetro  $d_c$ . Entonces, el área superficial y el volumen de un cristal están dados por:

$$A_c = \pi d_c^2; \quad (2.1)$$

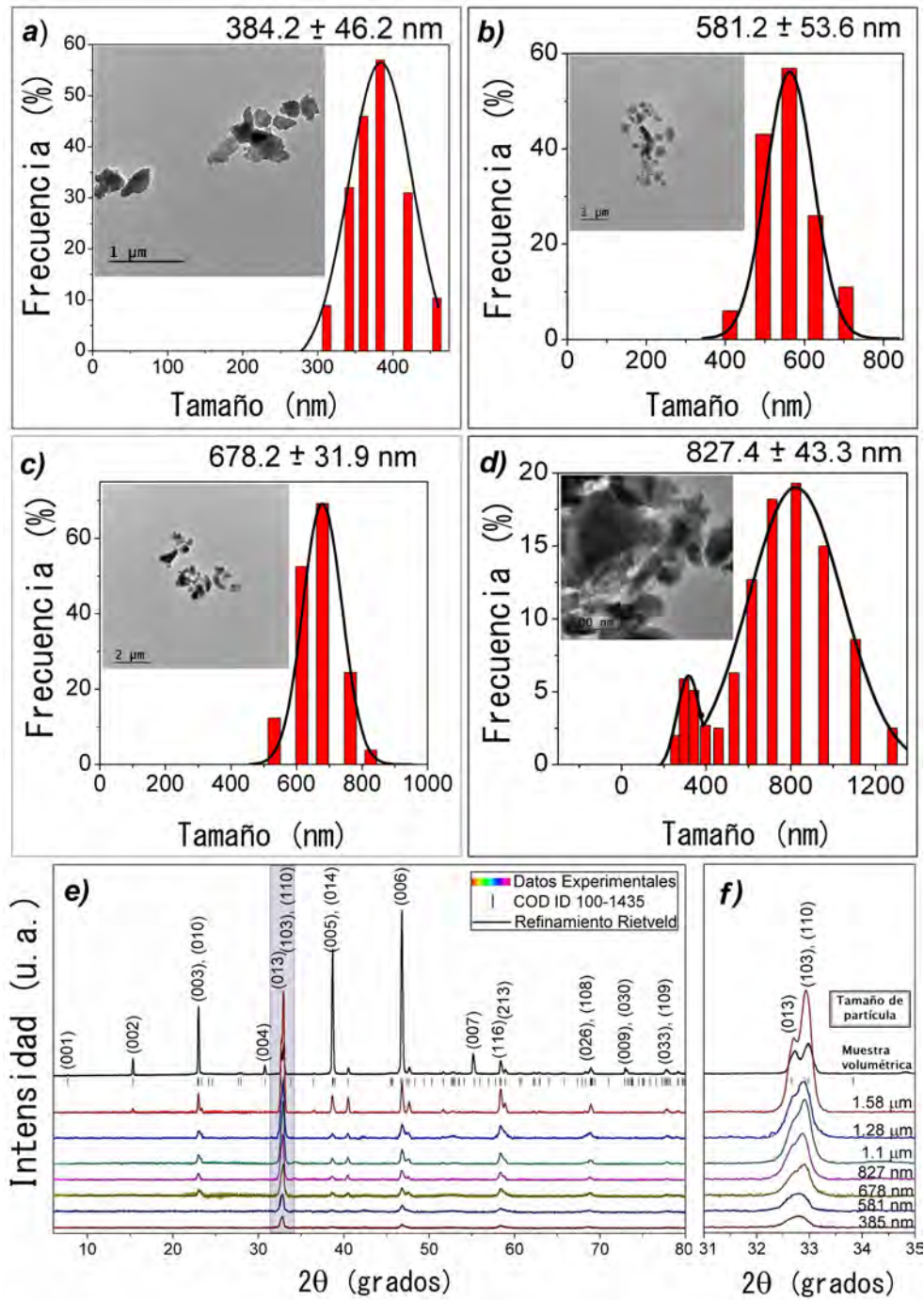


Figura 2.4.2: Distribuciones de tamaños de partícula y micrografías TEM de partículas de YBCO (a-d). Datos de difracción de rayos X y refinamiento Rietveld en función del tamaño de partícula (e). Una ampliación del área gris en (e) es mostrada en el recuadro (f). Note la evolución de los datos de DRX al disminuir el tamaño de partícula. El ensanchamiento de las reflexiones de Bragg a medida que el tamaño de partícula decrece indica una disminución del tamaño de cristal en las partículas. La tarjeta COD ID 100-1435 corresponde a la fase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$ .



$$V_c = \frac{\pi d_c^3}{6} \quad (2.2)$$

por lo que el factor  $SA : V$  para una partícula está dado por:

$$SA : V = \frac{SA}{V_p} \quad (2.3)$$

donde  $SA$  es el área superficial de la partícula, dada por  $A_c \cdot R$ , y  $V_p$  es el volumen de la partícula, dado por  $\pi d_p^3/6$  ( $d_p$  es igual al diámetro de la partícula).

En la Fig. 2.4.3c se muestra el ajuste de la curva experimental Tamaño de cristal vs Tamaño de partícula. A través de estos datos se dedujo el parámetro  $d_c$  asociado al tamaño promedio de cristal en las partículas.

Por otro lado, de la Ec. 2.3 es posible identificar dos regímenes de partícula; uno en el que un cristal es igual a una partícula, régimen monocristalino, y otro en el que una partícula es igual a un conjunto o aglomerado de cristales, régimen policristalino.

En la Fig. 2.4.3d se muestra una comparativa entre relaciones  $SA : V$  experimental y teórica normalizadas. Ambos regímenes de partícula son presentados, monocristalino y policristalino. La línea roja punteada representa el régimen monocristalino, donde  $SA$  en la Ec. 2.3 se reduce a  $\pi d_p^2$ . El factor  $SA : V$  en este caso es inversamente proporcional al diámetro de partícula, lo que implica un incremento del área de superficie a medida que se reduce el tamaño de partícula, hecho muy bien conocido en la literatura [226]. Si bien, aunque el ferromagnetismo en nanopartículas es esencialmente un fenómeno superficial asociado a la gran concentración de defectos estructurales en la superficie, al considerar los límites de grano como área superficial de partícula, un incremento significativo de  $SA : V$  es observado en el régimen policristalino. Independientemente del carácter lineal mostrado en este caso, este resultado puede interpretarse como una mejora de las propiedades ferromagnéticas en las partículas, puesto que esta característica está íntimamente correlacionada a los defectos estructurales; partículas de YBCO con una alta densidad de defectos estructurales presentarán anomalías en su carácter diamagnética debido al orden ferromagnético.

## 2.4.2. Caracterización magnética

En la Fig. 2.4.4 se muestran medidas de susceptibilidad magnética molar  $\chi(T)$  tanto en muestras volumétricas como en partículas microestructuradas de YBCO. Las muestras volumétricas en conjunto con las diferentes distribuciones de tamaños de partícula presentan una temperatura crítica  $T_c \sim 92$  K. Esto se refleja en la caída abrupta que sufre la susceptibilidad magnética cuando el material se encuentra a esta temperatura. La susceptibilidad magnética es negativa al momento de la caída debido a que el material se torna diamagnético cuando transita al estado superconductor. Por otro lado, a medida el tamaño de partícula disminuye a  $\sim 830$  nm, la magnetización a bajas temperaturas muestra un aumento sucesivo, que inclusive en partículas de 385 nm esta característica se vuelve no-diamagnética, mostrando una transición

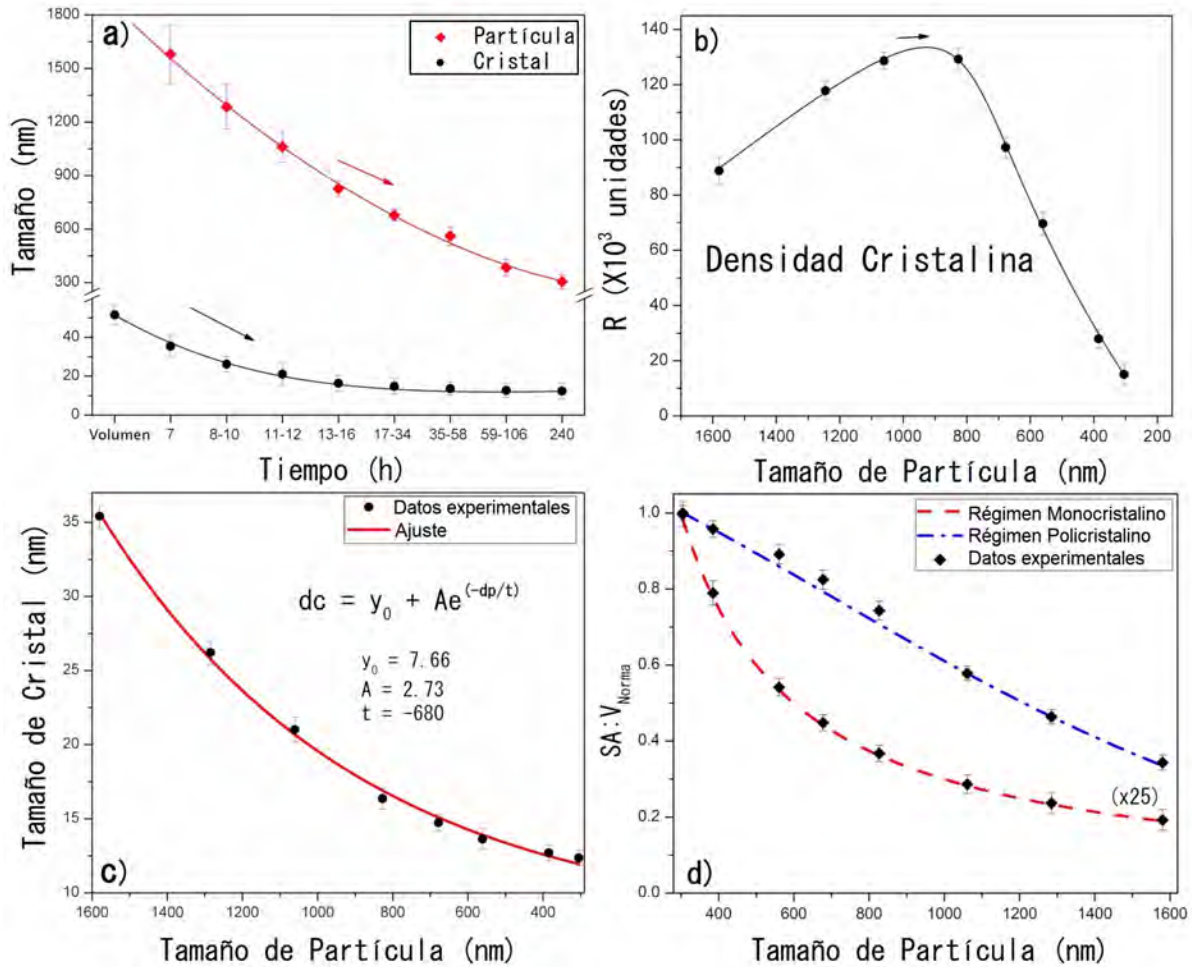


Figura 2.4.3: Tamaño de partícula y cristal en función del tiempo de sedimentación (a). Densidad cristalina en función del tamaño de partícula (b). Tamaño de cristal en función del tamaño de partícula (c). La línea roja representa el ajuste teórico a través de la función  $d_c$ . La relación superficie/volumen normalizada tanto en régimen monocristalino como en policristalino se presenta en (d). El régimen monocristalino únicamente considera el área superficial de la partícula, mientras que el régimen policristalino considera tanto el área superficial de la partícula como los límites de grano. Las líneas punteadas representan los ajustes teóricos de acuerdo con la Ec. 2.3 (basado en la aproximación cristales considerados como esferas) mientras que los puntos negros corresponden a los datos experimentales (Fig. 2.4.3a). La línea roja punteada se multiplicó por 25 para mayor claridad.

a un estado magnético. Este comportamiento ya ha sido reportado en superconductores ferromagnéticos y Kondo [15, 18, 19, 71], sin embargo, este es el primer experimento en el que se observa superconductividad reentrante en un superconductor de alta- $T_c$  como consecuencia de su tamaño y microestructura. La superconductividad reentrante se caracteriza por una transición de retorno del estado superconductor al normal a una cierta temperatura crítica por debajo de la  $T_c$ . La naturaleza de este fenómeno se atribuye a la presencia de iones magnéticos en un huésped superconductor. La interacción electromagnética entre

iones magnéticos y electrones superconductores da lugar al rompimiento de los pares de Cooper, suprimiendo la superconductividad. En el presente estudio se propone que el efecto superconductor reentrante es causado por la coexistencia entre superconductividad volumétrica y ferromagnetismo superficial, donde las láminas más cercanas a los defectos estructurales mejoran el orden ferromagnético mientras que los núcleos de los cristales siguen siendo superconductores.

Diversos estudios teóricos basados en la teoría de Landau de las transiciones de fase de segundo orden han demostrado que la mejora del acoplamiento magneto-eléctrico inducido por el rompimiento de la simetría de inversión-espacial en las láminas más cercanas a los defectos estructurales juega un papel muy importante en el ferromagnetismo superficial. Átomos cerca de la superficie tienen bajo número de coordinación que aquellos en el volumen [231, 235]. El bajo número de coordinación implica un estrechamiento de las bandas electrónicas de los estados superficiales del YBCO, mientras que la condición de neutralidad eléctrica inducida por la ruptura local de la simetría de inversión-espacial promueve la redistribución de la carga en las partículas [231, 232]. El ferromagnetismo superficial es similar a un magnetismo itinerante asociado con un gas de electrones altamente correlacionado en la superficie. La alta densidad de estados en el nivel de Fermi es la condición que determina la división de Stoner, y por ende, la polarización de espín [224]. El ferromagnetismo superficial a temperatura ambiente ya ha sido previamente reportado en nanopartículas de YBCO, y aunque se asocia a la presencia de vacantes de oxígeno en la superficie, continúa siendo intrigante [225–227, 229, 230]. Se sabe que las vacantes de oxígeno en la superficie facilitan la transferencia de carga y elevan el nivel de Fermi a un pico en la densidad local de estados, promoviendo la división de Stoner de  $N_s(E)$  [226, 227, 233, 234]. En ausencia de ellas o de cualquier otro catión, la condición de neutralidad eléctrica inducida por la ruptura local de la simetría de inversión-espacial promueve la redistribución de la carga y los electrones en el volumen pueden redistribuirse cerca de la superficie de la partícula a través de la interacción con el campo eléctrico interno [231]. Ciertamente, aunque se sabe que un gran número de espines no-compensados puede ser esperado no solo de la superficie de la partícula, sino también de los límites de grano, la interacción de correlación de intercambio entre los electrones superficiales puede ser la condición responsable de la baja temperatura ferromagnética observada en el presente estudio. Esto podría suceder solo si el nivel de Fermi se encuentra muy por debajo del pico en  $N_s(E)$  donde la condición de división de Stoner no se cumple debido a la baja densidad de estados electrónicos [222, 232, 240].

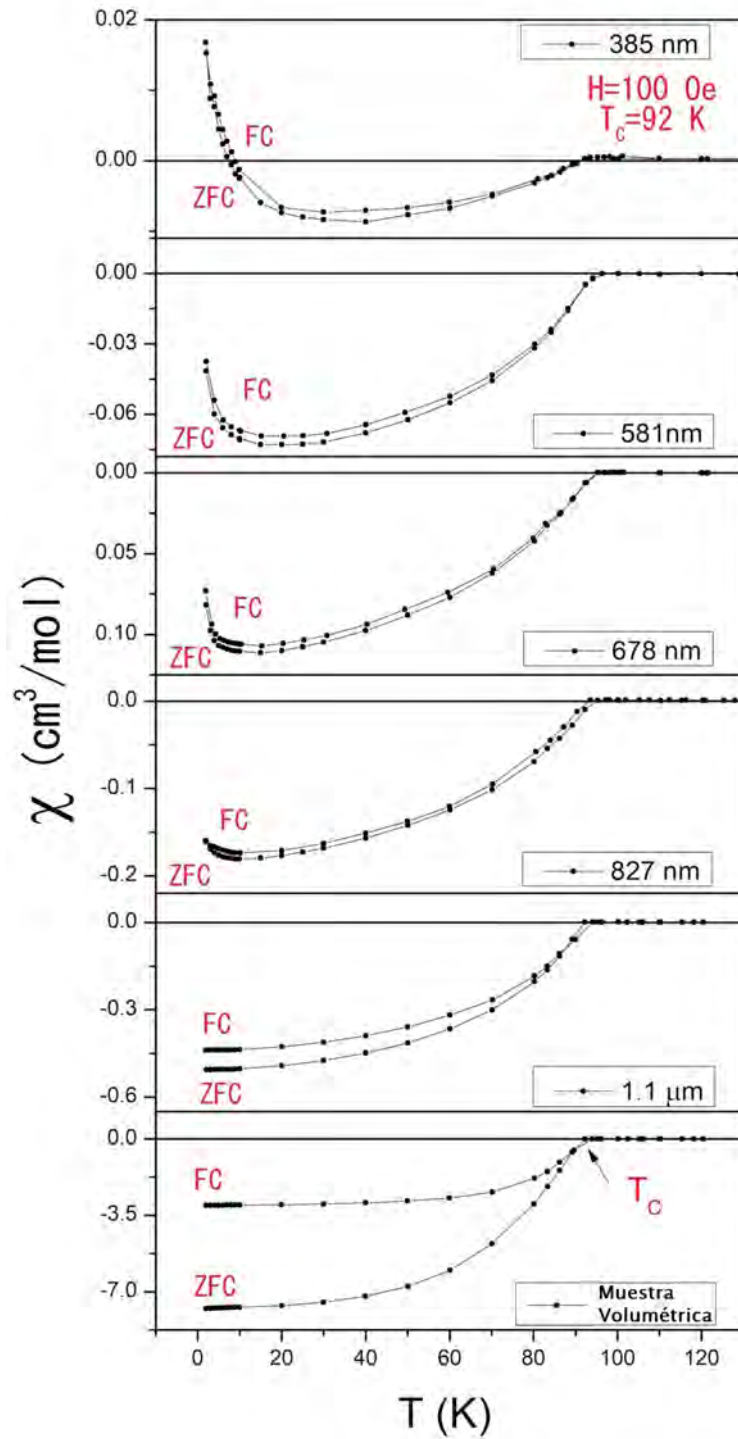


Figura 2.4.4: Medidas  $\chi(T)$  tanto en muestras volumétricas como en partículas microestructuradas de YBCO a diferentes tamaños. ZFC y FC corresponden a los modos de medida Enfriamiento a Campo Cero y Enfriamiento con Campo, respectivamente. El efecto superconductor reentrante se observa  $\approx 10$  K en las partículas de 385 nm. La contribución paramagnética se sustrajo de los datos en bruto de partículas menores a 678 nm, esto de acuerdo con lo informado por Gotor *et al.* [241], **Apéndice C**.

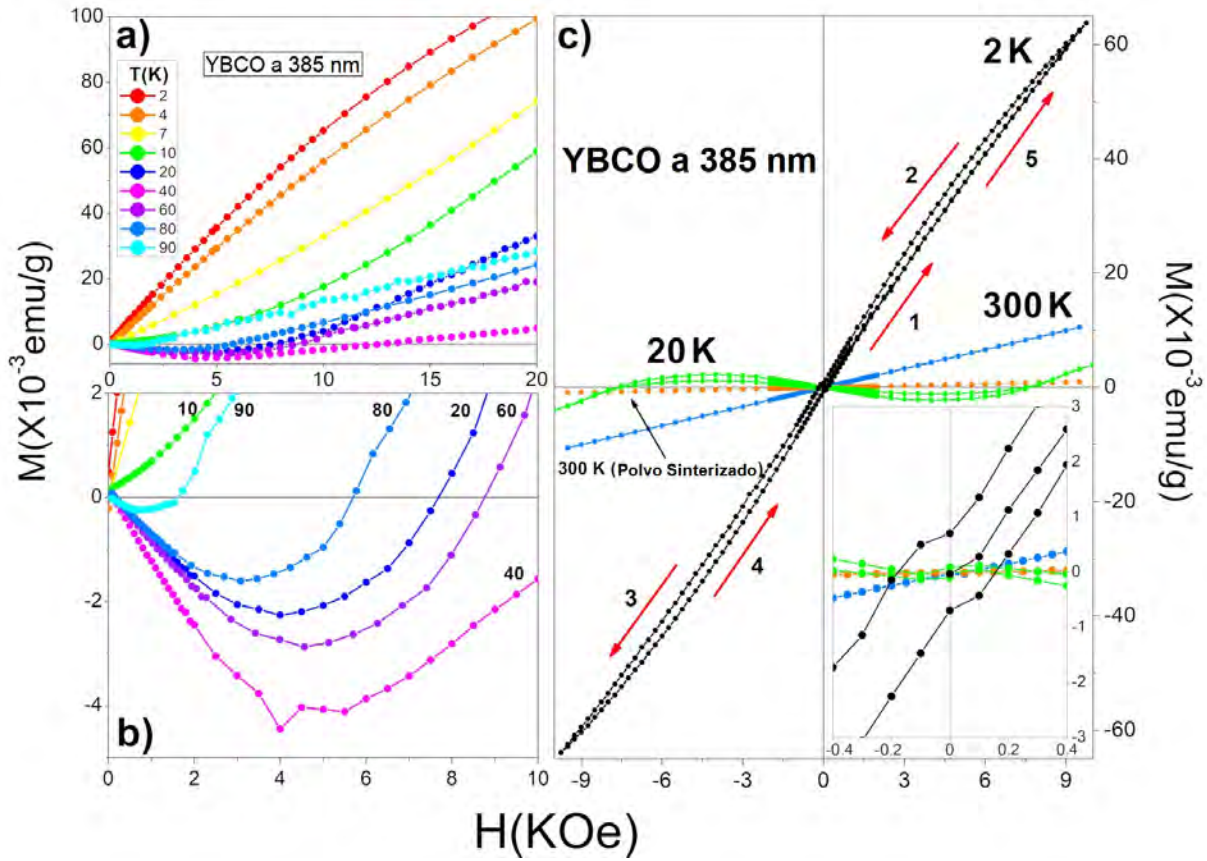


Figura 2.4.5: Medidas  $M(H)$  en función de la temperatura en partículas de YBCO de 385 nm (a) y (b). Isotermas a 2, 20 y 300 K se muestran en (c). El pequeño campo coercitivo a 2 K exhibe el carácter ferromagnético. En el recuadro se muestran los ciclos de histéresis a campos de baja magnitud. Tanto las partículas de 385 nm como el polvo sinterizado muestran paramagnetismo a 300 K.

A bajas temperaturas y pequeños tamaños de partícula, la interacción electromagnética entre superconductividad volumétrica y ferromagnetismo superficial tiende a suprimir la superconductividad, observando la transición de retorno al estado normal.

Medidas  $M(H)$  a diferentes temperaturas fueron realizadas en las partículas de YBCO de 385 nm. Estas partículas exhiben ferromagnetismo de 2 a 10 K, Fig. 2.4.5a y b. La presencia de una notable contribución paramagnética en conjunto con la respuesta superconductora se observa después de los 10 K. Los ciclos de histéresis a 2, 20 y 300 K muestran la evolución del carácter magnético, Fig. 2.4.5c. Un pequeño campo coercitivo  $\approx 180$  Oe a 2 K confirma la presencia del orden ferromagnético mientras que a 20 K la contribución diamagnética prevalece en la isoterma. Como comparación, se muestra un ciclo de histéresis a alta temperatura de las partículas de YBCO prensadas y sinterizadas. Tanto las partículas de 385 nm como el polvo sinterizado muestran paramagnetismo a 300 K. Por otro lado, en la Fig. 2.4.6 se muestra los campos críticos superior e inferior en función de la temperatura. Al evaluar el parámetro Ginzburg-Landau ( $\kappa$ ) se encontró que este es de  $\approx 1.29 \pm .03$  el cual es drásticamente reducido en contraste con el reportado por Riseman *et al.* en monocristales de YBCO [242].

Finalmente, tres puntos muy importantes a tener en cuenta de este estudio son; primero, la  $T_{c1}$  no cambió con el tamaño de partícula. Por lo tanto, se descarta que las partículas presenten deficiencia de oxígeno causada por condiciones fuera de equilibrio estequiométrico, como fue reportado por Hasanain y Zhonghua *et al.* [226, 227]. Es importante señalar que, normalmente, un cambio en la estequiometría de un superconductor cerámico implica un cambio de la  $T_c$ , ya que esta característica es altamente dependiente de la composición química. Segundo, la fuerte influencia de la dinámica de flujo de vórtices inducida por la microestructura de las muestras da como resultado una amplia transición superconductora en medidas  $\chi(T)$ , hecho que contrasta enormemente con la estrecha transición observada en monocristales o muestras texturizadas [236, 243, 244]. Tercero, la ausencia de ferromagnetismo medible en muestras policristalinas masivas se atribuye al apantallamiento de este por la componente diamagnética más intensa, donde el ferromagnetismo no se observará a menos que disminuya la contribución diamagnética.

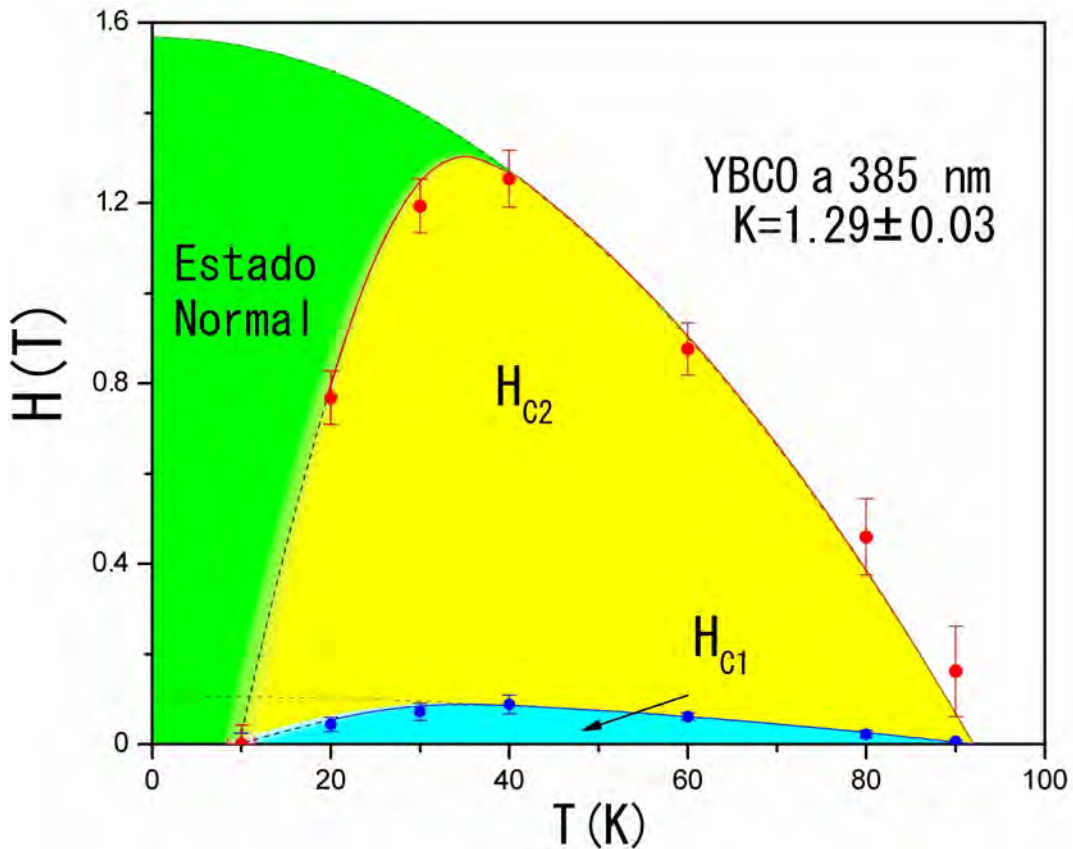


Figura 2.4.6: Campos críticos superior e inferior de las partículas de YBCO de 385 nm.  $T_{c1} = 92 \pm 0.5$  K mientras que  $T_{c2} \approx 10 \pm 3$  K.

### 2.4.3. Conclusiones

En resumen, un estudio sistemáticamente de las propiedades magnéticas y estructurales en partículas microestructuradas de YBCO es presentado. A diferencia de informes previos en el campo, los estudios magnéticos revelaron la presencia de una importante contribución ferromagnética que coexiste con la superconductividad a bajas temperaturas y reducidos tamaños de partícula. Se sugiere que la mejora del acoplamiento magneto-eléctrico inducido por el rompimiento de la simetría de inversión-espacial en las láminas más cercanas a los defectos estructurales es la responsable de tal característica ferromagnética, lo que conduce a un efecto superconductor reentrante en partículas de 385 nm. Estos resultados muestran que la reducción del tamaño de partícula y cristal debilita la superconductividad y mejora el ferromagnetismo simultáneamente, hecho que promueve la fuerte interacción electromagnética entre superconductividad volumétrica y ferromagnetismo superficial en las partículas. Al evaluar el parámetro Ginzburg-Landau y las temperaturas críticas en las partículas de 385 nm se encontró que  $\kappa \sim 1.29 \pm .03$  mientras que  $T_{c1}$  y  $T_{c2}$  son  $92 \pm 0.5$  K y  $\approx 10 \pm 3$  K, respectivamente. Finalmente, teniendo en mente estos resultados y a fin de aminorar al máximo los efectos magnéticos promovidos por la microestructura de los núcleos superconductores en el comportamiento magnético de las heteroestructuras, partículas superconductoras entre 800 y 1,000 nm fueron elegidas para la fabricación de las heteroestructuras YBCO@OT.





# 3

## SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN LUMINISCENTE, MAGNÉTICA Y ESTRUCTURAL DE MONOCRISTALES DE OXALATO DE TERBIO HEPTAHIDRATADOS: UN NOVEDOSO FÓSFORO OPTIMIZADO

### 3.1. Resumen

En este capítulo se presenta la síntesis y caracterización luminiscente, magnética y estructural de monocristales de oxalato de terbio heptahidratados, novedoso fósforo magnético utilizado como coraza en la elaboración de los compósitos híbridos YBCO@OT, **Capítulo 4**. Los monocristales se crecieron mediante la técnica gel-difusión, además, se reporta una variante al procedimiento de síntesis que permitió el crecimiento de monocristales de oxalato de europio heptahidratados, fase luminiscente clave en la evaluación del estado triplete del ligando oxalato. Los estudios de difracción de rayos-X, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y termogravimetría, respaldan la composición química  $\text{RE}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Por otro lado, el análisis fotoluminiscente (PL) proporciona evidencia confiable que demuestra una emisión sensibilizada por efecto antena. Esto significa que la transferencia de energía ligando-metal contribuye a la población del nivel emisor  $^5\text{D}_4$  asistiendo al proceso de relajación cruzada. Asimismo, una optimización de las propiedades PL en monocristales de oxalato de terbio heptahidratados es observada al comparar estos resultados con los de su similar decahidratado, ya que la menor cantidad de moléculas de agua no-coordinadas al ion lantánido mejora la covalencia del enlace Tb-O lo

que resulta en un incremento en la tasa de transferencia de carga ligando-metal. Finalmente, el estudio de las propiedades magnéticas reveló que el oxalato de terbio es un compuesto antiferromagnético con una  $T_N=3.8$  K. Se sugiere que la interacción de superintercambio  $Tb^{3+}-O^{2-}-Tb^{3+}$  es la responsable de tal ordenamiento magnético, mientras que el momento magnético efectivo por ion  $Tb^{3+}$  se estimó de  $\approx 9.58 \mu_B$  el cual coincide muy bien con el valor teórico reportado para un estado multiplete basal  $^7F_6$  en el régimen ion-libre.

## 3.2. Introducción

Los compuestos de coordinación a base de iones lantánidos, mejor conocidos como lantánidos complejos, son un tipo emergente de materiales multifuncionales que han atraído gran interés en las últimas décadas debido a sus inusuales propiedades ópticas, eléctricas, catalíticas, magnéticas, pero en particular, gracias a sus extraordinarias propiedades fotoluminiscentes. Las propiedades foto-físicas surgen de las transiciones electrónicas  $4f$  de los iones lantánidos, las cuales son altamente influenciadas por los ligandos complejantes y la simetría del sitio que ocupan [245].

Grandes corrimientos de Stokes, largos tiempos de vida y estrechas bandas de emisión son algunas características ópticas distintivas de los iones lantánidos [245, 246], por lo tanto, son ampliamente utilizados en la fabricación de diodos emisores de luz blanca (W-LEDs), sondas luminiscentes para ensayos biomédicos, dispositivos electroluminiscentes, medios activos para tecnologías láser, etcétera [176, 247–255].

Excelentes propiedades luminiscentes son deseables para cada una de las aplicaciones prácticas derivadas de iones lantánidos, sin embargo, la concentración de atenuación limita las mismas. Se sabe que la baja concentración de iones  $RE^{3+}$  incorporados en una matriz huésped produce una débil emisión del material, mientras que el dopaje a altas concentraciones reduce la emisión por concentración de atenuación [80]. Una alta concentración de iones de tierras raras mejora la relajación cruzada no-radiativa, desactivando así la luminiscencia [151, 152]. El uso de ciertos ligandos cromóforos (por ejemplo, las  $\beta$ -dicetonas, fenantrolinas, 2,2'-bipiridinas, etcétera) coordinados con los iones lantánidos es otra forma de superar la inactividad de las transiciones  $f-f$  y los bajos coeficientes de absorción molar [153–155]. Los ligandos orgánicos absorben y transfieren la energía de forma efectiva a los iones lantánidos, dando como resultado una emisión sensibilizada por medio del llamado "efecto antena" [156–158].

Muchos complejos de lantánidos han sido sintetizados y se han estudiado sus propiedades químicas y foto-físicas [176–185]. Particularmente, aquellos que contienen derivados de ácido carboxílico son de gran interés debido a su excelente estabilidad térmica y propiedades PL [256]. Los peculiares modos de coordinación de los grupos carboxílicos con los iones  $RE^{3+}$  dotan a sus complejos de una gran diversidad de estructuras poliméricas en 1, 2 o 3 dimensiones [212]. Sin embargo, debido a los complicados procedimientos de síntesis y a las incertidumbres estructurales derivadas de la complejación metal-ligando, los compuestos de oxalato de tierras raras han surgido como una oportuna alternativa debido a la flexibilidad y facilidad con que estos compuestos tienden a formar monocristales [80, 257, 258]. Una gran variedad de oxalatos de tierras raras han sido sintetizados, pero solo unos pocos informes dan cuenta de sus propie-

dades luminiscentes [80, 259–266]. La alta concentración de iones activos del orden de  $10^{21}$  iones/cm<sup>3</sup> en cristales facilita una alta ganancia óptica y, por tanto, pueden encontrar potenciales aplicaciones en dispositivos de iluminación de estado sólido [176].

De la gran diversidad de oxalatos de tierras raras con la que se cuenta, el oxalato de terbio decahidratado es de particular interés dada su alta eficiencia cuántica, mejor pureza de color e intensa emisión verde que lo promueven como un fósforo verde altamente eficiente para aplicaciones W-LED [80]. Si bien, aunque es claro que la alta concentración de iones Tb<sup>3+</sup> favorece la relajación cruzada promoviendo el decaimiento radiativo, poco se sabe acerca de la influencia del ligando como agente sensitizador de la emisión, por lo que las propiedades PL aún continúan relativamente inexploradas. Algunos investigadores en el campo han informado que el aumento de la población del nivel emisor <sup>5</sup>D<sub>4</sub> por el proceso de relajación cruzada por sí solo no es suficiente para explicar la intensa emisión verde observada en este compuesto, razón por la cual se sugiere que la transferencia de energía ligando-metal también juega un papel fundamental en el proceso de emisión [80]. Conocer a detalle los mecanismos de migración energética implicados en sistemas con altas concentraciones de iones activos es indispensable no solo desde el punto de vista fundamental, sino también del tecnológico a fin de optimizar el rendimiento cuántico de emisión para futuras aplicaciones tecnológicas. De allí que el presente trabajo se centra en explorar las propiedades PL en monocristales de oxalato de terbio heptahidratados a fin de estudiar la influencia del ligando como agente sensitizador de la emisión. Para ello, monocristales facetados bien definidos de alrededor de 6 mm<sup>3</sup> fueron obtenidos mediante la técnica gel-difusión. Además, se reporta una variante al procedimiento de síntesis que permitió el crecimiento de monocristales de oxalato de europio heptahidratados, fase luminiscente clave en la evaluación del estado triplete del ligando oxalato (Apéndice D). La caracterización estructural y magnética de monocristales se realizó mediante estudios de DRX y magnetización en función de la temperatura y campo magnético aplicado. Por un lado, la caracterización estructural muestra que el compuesto cristaliza en el sistema monoclinico *P2<sub>1</sub>/c* mientras que los estudios de FTIR y termogravimetría respaldan la composición química RE<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O. El estudio de las propiedades magnéticas reveló que el oxalato de terbio es un compuesto antiferromagnético a T<sub>N</sub>=3.8 K mientras que el momento magnético efectivo ( $\mu_{eff}$ ) por ion Tb<sup>3+</sup> se estimó de  $\approx 9.58 \mu_B$ . El valor relativamente grande de  $\mu_{eff}$  es importante porque brinda una gran oportunidad de estudiar su influencia en las propiedades magnéticas de heteroestructuras Superconductor/Antiferromagneto. Finalmente, la caracterización fotoluminiscente por espectroscopia UV/VIS de monocristales de oxalato de terbio heptahidratados proporciona sólidos argumentos para pensar en una emisión sensibilizada por efecto antena. Esto sugiere que la transferencia de energía ligando-metal contribuye a la población del nivel emisor <sup>5</sup>D<sub>4</sub> asistiendo al proceso de relajación cruzada y, por tanto, observado una alta intensidad de emisión. Del mismo modo, es importante señalar que una optimización de las propiedades PL en monocristales de oxalato de terbio heptahidratados es observada al comparar estos resultados con los de su similar decahidratado. La mejora en la covalencia del enlace Tb-O causada por la reducción de la longitud de enlace conduce a una mayor tasa de transferencia de carga ligando-metal, lo que se traduce en un incremento en la intensidad de emisión. Es así que dadas las excelentes propiedades PL, aunado a la flexibilidad y facilidad con que este compuesto tiende a formar monocristales, resulta importante mencionar que el oxalato de terbio hep-

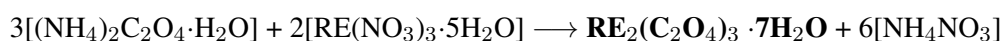
tahidratado es un candidato apropiado para su implementación en dispositivos de iluminación de estado sólido.

### 3.3. Metodología

#### 3.3.1. Crecimiento de monocristales

Nitrato de terbio pentahidratado ( $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich, 99.9 %), oxalato de amonio monohidratado ( $(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , J. T. Baker, 99.9 %) y meta-silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , Sigma Aldrich,  $MW:122.06 \text{ g/mol}$ ) fueron usados como precursores de partida. Monocristales de oxalato de terbio heptahidratados fueron crecidos mediante la técnica gel-difusión, y el gel de metasilicato fue usado como medio de crecimiento de los cristales. Primero, una Solución de Metasilicato de Sodio (SMS) fue preparada disolviendo metasilicato de sodio en agua destilada en una proporción 1:4. Después, una cierta cantidad de SMS (1:20) se mezcló con una Solución de Oxalato de Amonio (SOA) previamente acidificada con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , Sigma Aldrich, 99.999 %) a fin de obtener una solución con  $\text{pH} \approx 9$ . La solución resultante se mezcló durante unos cuantos segundos y luego se transfirió rápidamente a tubos de ensayo de 15 mm de diámetro interno y 150 mm de longitud, manteniéndolos intactos durante 24 h para la gelificación. Finalmente, una solución previamente acidificada de nitrato de terbio se vertió muy cuidadosamente sobre el gel fraguado, goteando la solución a través de las paredes del tubo, evitando así romper la superficie del gel. Es importante mencionar que el método gel-difusión es el único método viable para hacer crecer estos cristales, ya que los oxalatos son escasamente solubles en agua y se descomponen antes de fundirse, lo que impone limitantes al uso de otras técnicas convencionales de crecimiento [267]. Mediante este método de síntesis, los iones de terbio se difunden muy lentamente a través de los pequeños poros del gel, reaccionando con los aniones de oxalato, dando lugar a la formación de monocristales. Después de un período de dos semanas, monocristales de oxalato de terbio ópticamente transparentes crecieron en la columna de gel, tal y como se observa en la Fig. 3.3.1. Monocristales facetados completamente definidos crecieron bajo las siguientes condiciones: gel  $\text{pH} \approx 9$ , concentración del gel (SMS/SOA) 1:20, concentración de la solución de oxalato de amonio 0.36 M, concentración de la solución de nitrato de terbio acidificada al 30 % en volumen con ácido nítrico 0.5 M, temperatura de reacción 35 °C.

La reacción química propuesta en este proceso es la siguiente;



donde la reacción de los precursores da como resultado la fase deseada además del subproducto nitrato de amonio (COD ID: 1011079).

Si bien, aunque el presente capítulo aborda exclusivamente la síntesis y caracterización luminiscente, magnética y estructural de monocristales de oxalato de terbio heptahidratados, se invita al lector a consultar el **Apéndice D** para ver detalles del proceso de síntesis y caracterización de monocristales de

oxalato de europio; fase luminiscente secundaria que aporta información muy valiosa acerca del estado triplete del ligando oxalato.

### 3.3.2. Técnicas de caracterización

Medidas de difracción de rayos X (DRX) fueron realizadas en un difractómetro Siemens D5000 en modo reflectante con radiación  $\text{Co K}\alpha_1$  de longitud de onda  $1.7903 \text{ \AA}$ . Los estudios de descomposición y estabilidad térmica se realizaron en un analizador termogravimétrico TG Q5000 IR con atmósfera de argón a una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Los espectros infrarrojos FTIR se realizaron utilizando un espectrómetro PerkinElmer Spectrum 100 FTIR Spectrometer con una resolución de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Para el análisis fotoluminiscente los espectros de excitación y emisión se obtuvieron utilizando un espectrofluorímetro Hitachi F7000 equipado con una lámpara de Xe de  $150 \text{ W}$  libre de ozono. El espectro de



Figura 3.3.1: (a, b) Sistema de crecimiento de cristales. (c) Monocristales facetados completamente definidos con tamaños que van desde  $15 \mu\text{m}^3$  hasta  $6 \text{ mm}^3$  fueron obtenidos en un periodo dos semanas.

excitación se registró monitoreando la emisión característica del terbio a 543 nm correspondiente a la transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  mientras que el espectro de emisión se registró a 288 y 368 nm correspondiente a una excitación con radiación UV de corta y larga longitud de onda, respectivamente. Finalmente, medidas de susceptibilidad magnética y magnetización en función de la temperatura y campo aplicado, respectivamente, fueron realizadas en los dos modos de enfriamiento *ZFC* y *FC* en un magnetómetro Quantum Design MPMS-5s provisto de un SQUID.

### 3.4. Resultados y discusión

#### 3.4.1. Caracterización estructural y termogravimétrica

Los estudios de Difracción de Rayos-X muestran que el oxalato de terbio heptahidratado cristaliza en el sistema monoclinico  $P2_1/c$  con parámetros de red  $a = 11.013$  (6),  $b = 9.622$ ,  $c = 10.039$  Å y  $\beta = 114.24$  (6)°, Fig. 3.4.1a. Cada átomo metálico está coordinado con tres quelatos bidentados de oxalato, completando la esfera de coordinación tres moléculas de agua (CN=9), ver Fig. 3.4.1b [80, 268, 269]. La simetría del sitio que ocupa el ion lantánido es  $C3h$ , mientras que las distancias Tb-Tb y Tb-O oscilan entre 8.88(1) Å y 2.35(7)-2.41(2) Å, respectivamente. Tanto la distancia metal-metal como la longitud de enlace Tb-O son ligeramente más pequeñas que en la fase decahidratada (Tb-Tb = 8.88(8) Å, Tb-O = 2.40(1)-2.44(6) Å [264, 266]), lo que implica una mejora en las propiedades luminiscentes del material puesto que mejora la covalencia del enlace Tb-O [270, 271].

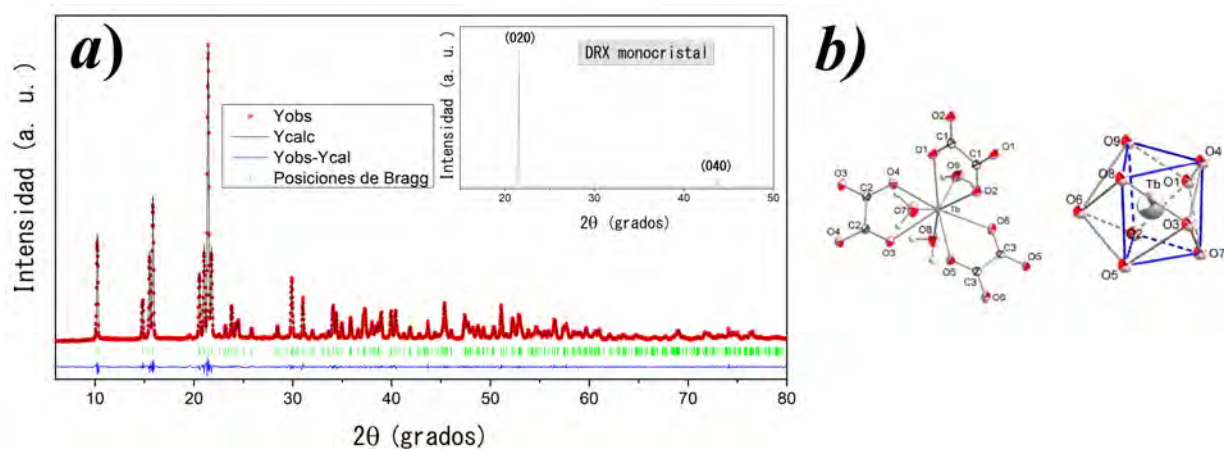


Figura 3.4.1: Refinamiento Rietveld en polvo y DRX de monocristal del oxalato de terbio heptahidratado (a). Los parámetros de refinamiento son  $\chi^2 = 2.6$ ,  $R_p = 5.3\%$ ,  $R_{wp} = 7.2\%$  y  $R_{exp} = 3.7\%$ . (b) Vista de la estructura molecular.

Estudios termogravimétricos respaldan los resultados estructurales y garantizan la presencia de siete moléculas de agua Fig. 3.4.2. La descomposición térmica del material muestra tres etapas de pérdida de masa con la obtención de óxido de terbio como producto final. Las dos primeras etapas corresponden a la deshidratación del compuesto, mientras que la tercera se debe a la descomposición del anhídrido de

terbio. La única molécula de agua no coordinada se pierde entre 50-140 °C correspondiente a un 2.5 % de pérdida de masa. El agua de coordinación (seis moléculas de agua) se evaporan entre 140-400 °C equivalente al 15.3 %. El agua de coordinación aportan estabilidad al catión Ln actuando como base de Lewis, razón por la cual se pierden a mayor temperatura. Finalmente, el anhídrido  $Tb_2(C_2O_4)_3$  es inestable y comenzará a descomponerse rápidamente en carbonato de terbio y monóxido de carbono más allá de los 400 °C, convirtiéndose en  $Tb_2O_3$  a 800 °C con la liberación de dióxido de carbono como subproducto final. La pérdida de masa en estas últimas etapas corresponde al 11.9 y 18.7 %, respectivamente. Asimismo, el análisis DTG muestra tres picos principalmente a 65, 188 y 432 °C asociados a las temperaturas máximas de descomposición de las etapas de mayor pérdida de masa. Sin lugar a dudas, los resultados termogravimétricos complementan el previo análisis estructural y proporcionan evidencia confiable que respalda la composición  $Tb_2(C_2O_4)_3 \cdot 7H_2O$  de este nuevo fósforo luminiscente.

### 3.4.2. Caracterización infrarroja

Medidas de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier proporcionan información sobre los diferentes grupos funcionales asociados al compuesto y de la complejación metal-ligando, ver Fig. 3.4.3.

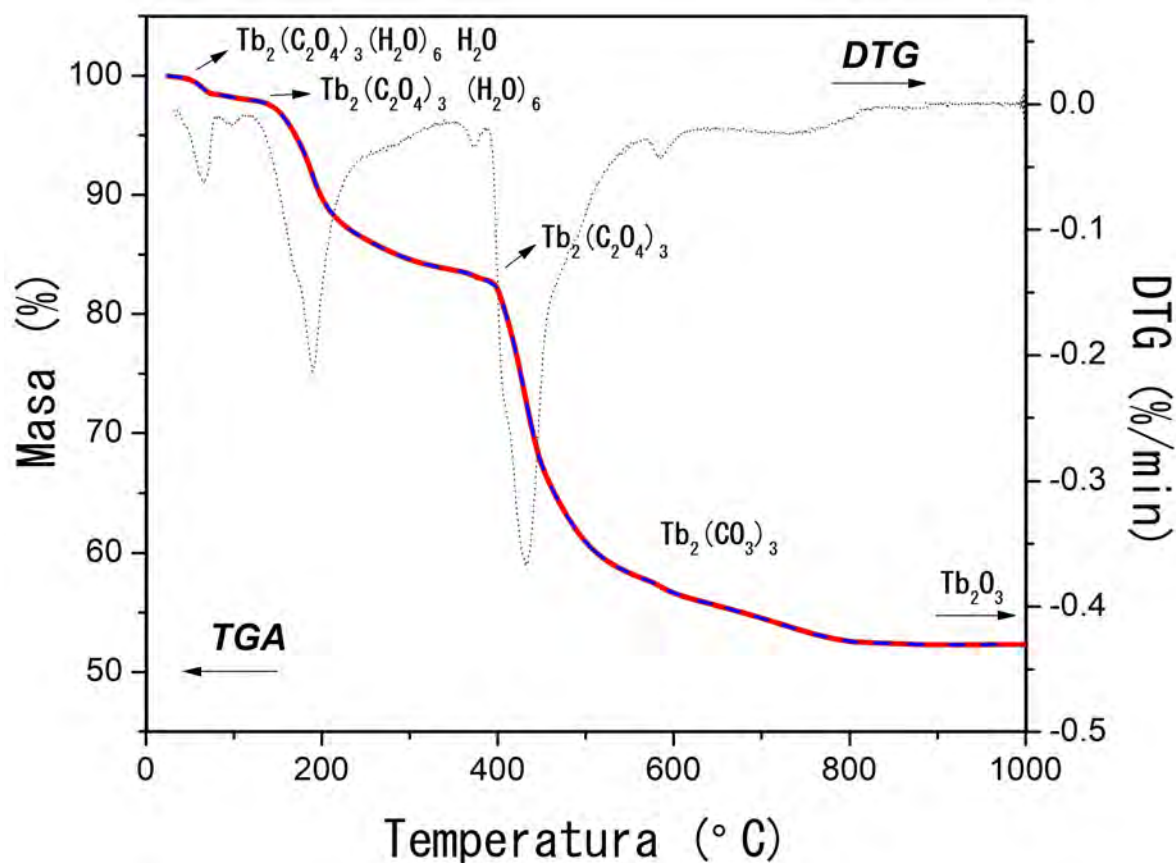


Figura 3.4.2: Análisis termogravimétrico del oxalato de terbio heptahidratado.

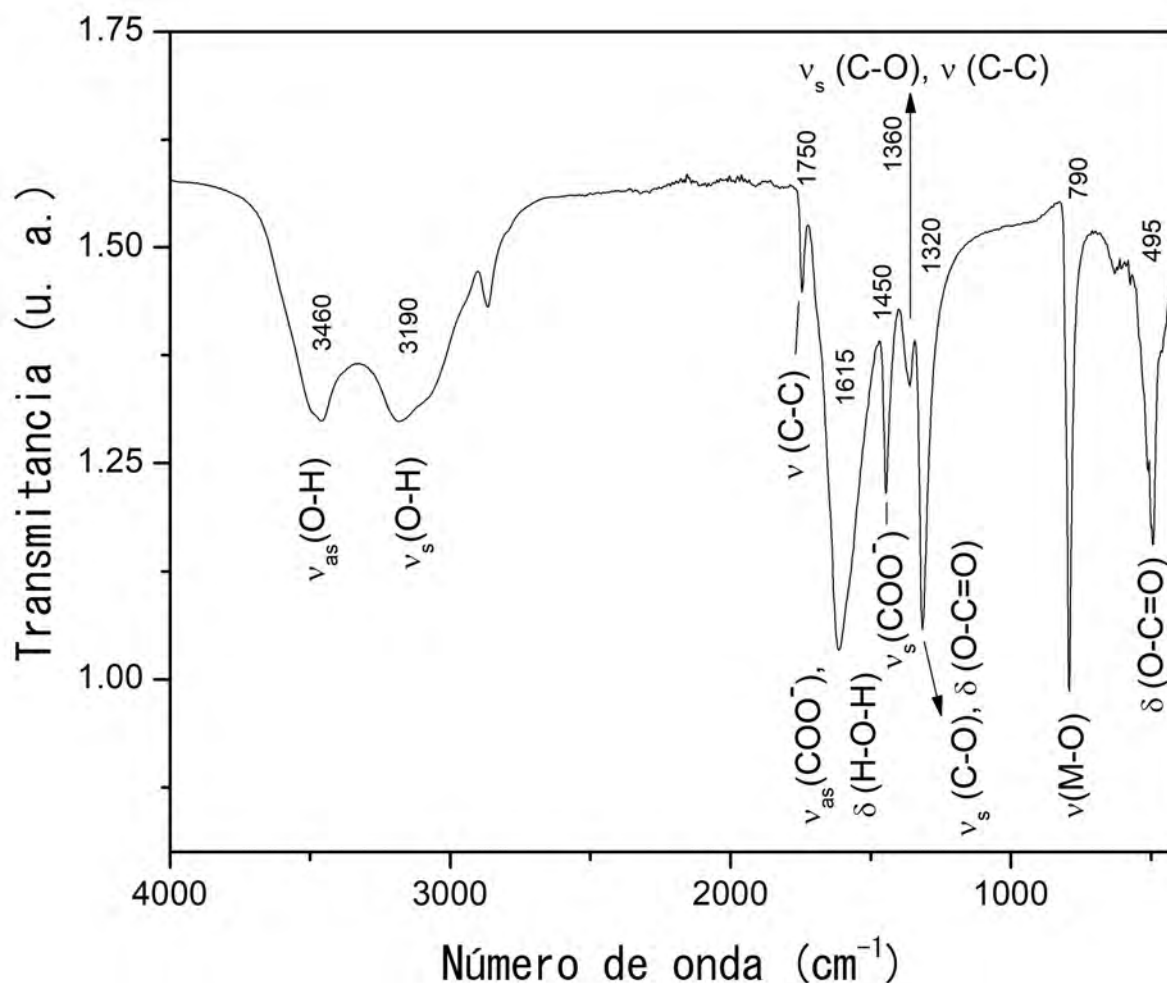


Figura 3.4.3: Espectro de absorción FTIR del  $Tb_2(C_2O_4)_3 \cdot 7H_2O$ .

Vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico O-H y vibraciones de flexión tipo tijera de las moléculas de agua a 3,190, 3,460 y  $1,615\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, confirman la presencia de agua de cristalización [272–274]. Estiramiento simétrico de los enlaces C-C y C-O de la molécula de oxalato ocurren a  $1,360\text{ cm}^{-1}$ . Un efecto combinado entre el estiramiento simétrico C-O y la flexión del grupo O-C=O se observa a  $1,320\text{ cm}^{-1}$ . La banda más intensa, y la más débil, a  $1,615$  y  $1,450\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, corresponden al estiramiento asimétrico y simétrico del grupo  $COO^-$  [257, 258, 275–278]. De hecho, la posición y separación de estas dos últimas bandas suele utilizarse para deducir el modo de coordinación del grupo carboxilo, y en el presente estudio  $\Delta = 165\text{ cm}^{-1}$ , indicativo de una complejación bidentada-puente ( $\Delta > 110\text{ cm}^{-1}$ ) [275, 278–282]. Finalmente, la presencia del enlace metal-oxígeno (M-O) y el movimiento de flexión en el plano  $\delta(O-C=O)$  se evidencian a través de las fuertes absorciones a 790 y  $495\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente [276, 283]. Esta información espectroscópica complementa los previos resultados estructurales y confirma la complejación metal-ligando.



### 3.4.3. Caracterización fotoluminiscente

Estudios de excitación y emisión realizados en los monocristales de oxalato de terbio heptahidratados describen sus propiedades fotoluminiscentes. El espectro de excitación muestra una banda muy ancha alrededor de los 288 nm y múltiples estrechas y afiladas bandas. La banda a 288 nm se atribuye a la transferencia de carga ligando-metal (BTC) entre los ligandos  $O^{2-}$  y los iones  $Tb^{3+}$ , mientras que múltiples transiciones  $f-f$  de los iones  $Tb^{3+}$  ocurren en la región de más larga longitud de onda, como se muestra en la Fig. 3.4.4a [284–286]. Los espectros de emisión bajo radiación UV de corta y larga longitud de onda (consultar Fig. 3.4.4b) no solo muestran bandas asociadas a las principales transiciones  ${}^5D_n \rightarrow {}^7F_n$  típicas de los iones  $Tb^{3+}$ , sino que la nula fosforescencia del ligando oxalato (línea roja X15) da idea de la eficiente transferencia de energía de ligando a metal [284, 287–289].

En general, las propiedades radiativas de los iones lantánidos albergados en matrices huésped dependen considerablemente de la simetría del sitio que ocupan y de la naturaleza del enlace metal-ligando, razón por la cual, es muy importante señalar que la banda de emisión más intensa en el espectro de emisión corresponde a la transición dipolar eléctrica  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  mientras que la transición  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$  corresponde al dipolo magnético [266, 290–293]. Normalmente, la transición dipolar eléctrica es hipersensible a cambios en el ambiente cristalino y es permitida únicamente cuando los iones lantánidos ocupan sitios de baja simetría sin centro de inversión. La más mínima distorsión alrededor de los iones  $RE^{3+}$  provoca una mejora de la transición dipolar eléctrica, mientras que la transición dipolar magnética se hace más intensa cuando los iones ocupan sitios centrosimétricos [266]. Basado en estas consideraciones, los resultados estructurales y los estudios fotoluminiscentes se confirma que los iones  $Tb^{3+}$  ocupan sitios de baja simetría en la matriz de oxalato, ya que, la relación de intensidad, o relación asimétrica (R/O) entre las transiciones dipolo eléctrico y dipolo magnético es mayor que uno, indicativo de un entorno asimétrico alrededor de los iones de terbio. De hecho, se sabe que la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , la cual es débilmente observada en los espectros del oxalato de europio (**Apéndice D**), está estrictamente prohibida en un campo de alta simetría cristalina, y la simple presencia de esta banda proporciona evidencia confiable de la ocupación no-centrosimétrica de los iones lantánidos en la matriz de oxalato [134, 284, 288, 289, 294–299].

Por otra parte, algunos investigadores en el campo han informado que el aumento de la población del nivel  ${}^5D_4$  por el proceso de relajación cruzada por sí solo no es suficiente para explicar la intensa emisión verde observada en el oxalato de terbio. La transferencia de energía ligando-metal se sugiere como un mecanismo de excitación secundario que favorece la alta intensidad de emisión, consultar la Fig. 3.4.5 [80]. En este caso, la energía absorbida por los ligandos oxalato, en una transición singlete-singlete ( $S_0 - S_1$ ), contribuye a la población del estado triplete a través del Cruce InterSistema (CIS), para después transferir la energía de forma no radiativa a los iones  $Tb^{3+}$  incrementando la población del nivel  ${}^5D_4$ . Información explícita respecto al ligando oxalato se dedujo a través de los espectros de emisión del oxalato de europio (consultar **Apéndice D**). La fosforescencia del ligando a 440 nm, completamente ausente en el oxalato de terbio heptahidratado (ver Fig. 3.4.4b), revela que el nivel de energía más bajo del estado triplete se encuentra a  $2,200\text{ cm}^{-1}$  por encima del nivel emisor  ${}^5D_4$  de los iones  $Tb^{3+}$  ( $20,500\text{ cm}^{-1}$ ), por lo tanto, se favorece la transferencia de energía [80]. Estudios previos en el campo han informado

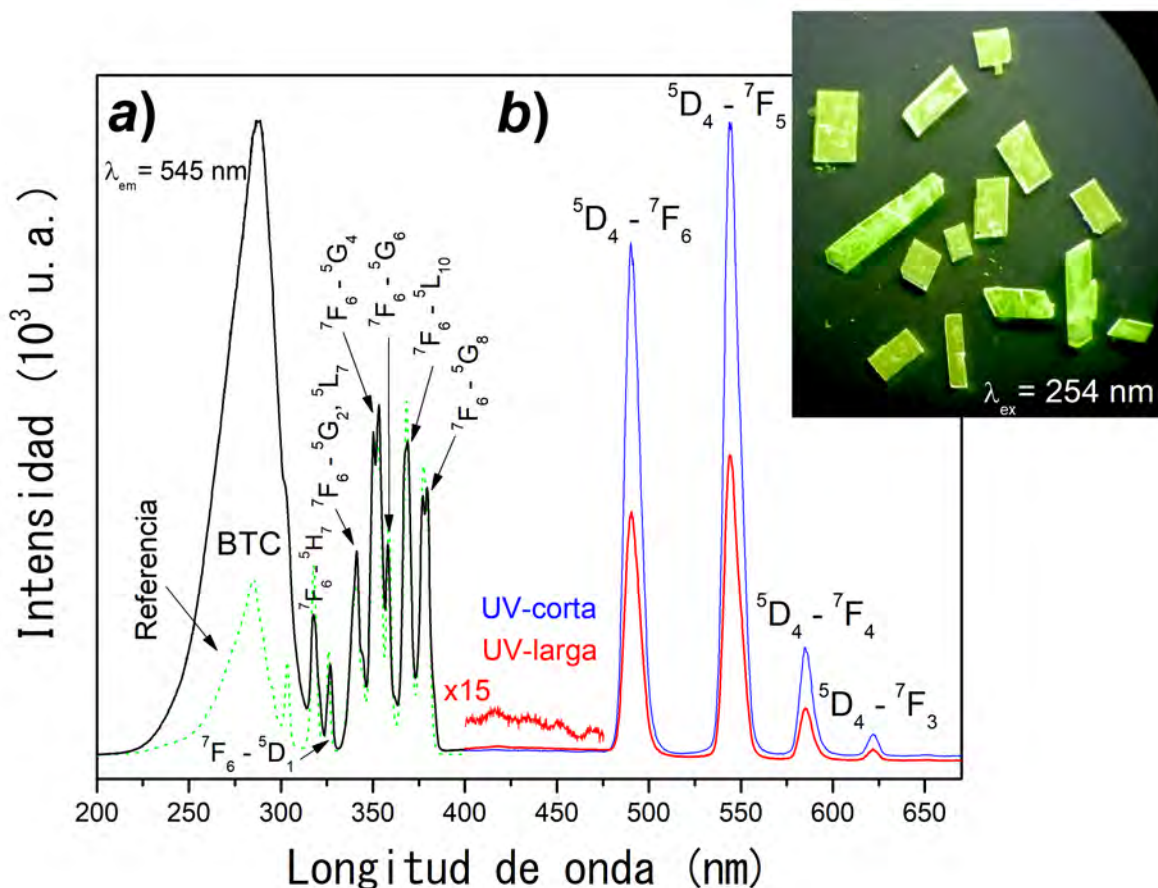


Figura 3.4.4: Espectros de excitación (a) y emisión (b) realizados a 545, 288 y 368 nm respectivamente. La línea roja **X15** representa la magnificación de la región espectral 415 - 475 nm asociada a la fosforescencia del ligando oxalato. Por otra parte, en el recuadro de la figura se muestra la emisión a 254 nm. La banda de emisión más intensa ocurre a 288 nm, correspondiente a la Banda de Transferencia de Carga  $O^{2-} - Tb^{3+}$ . El espectro de referencia corresponde a un cristal de oxalato de terbio decahidratado crecido bajo las condiciones reportadas por D. Alexander et al. [80] partiendo de ácido oxálico como precursor. El incremento de la BTC en la fase heptahidratada es de más de tres veces con respecto al cristal de referencia de masa muy similar.

que una diferencia de energía “segura” entre el estado triplete del ligando orgánico y el nivel emisor  $^5D_j$  de los iones Ln (III) debe estar entre  $2,500-3,000 \text{ cm}^{-1}$  para una eficiente transferencia de energía (TE) [153]. Sin embargo, en algunos casos dicho valor es menor ( $2,100 \text{ cm}^{-1}$ ) [186, 187, 300, 301] operando la Transferencia de Energía Inversa (TEI) cuando la energía del estado triplete es muy similar a la del nivel emisor Ln $^{3+}$  [153]. Dado que el nivel emisor  $^5D_2$  de los iones  $Eu^{3+}$  se encuentra  $1,200 \text{ cm}^{-1}$  por debajo del estado triplete del ligando oxalato, dicha diferencia de energía no se cumple, produciendo así la fosforescencia del ligando (consultar Apéndice D) [153, 187–189].

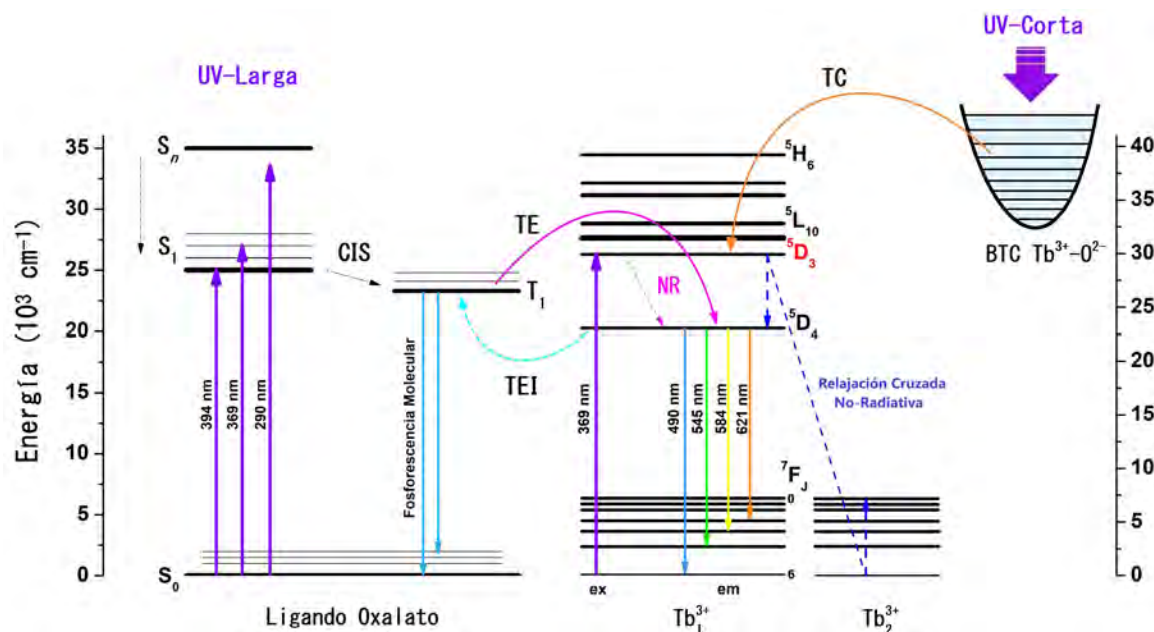


Figura 3.4.5: Representación esquemática de los niveles de energía que explica la transferencia de energía ligando-metal en el oxalato de terbio heptahidratado. Las flechas discontinuas representan mecanismos de relajación no radiativa; CIS = Cruce InterSistema, NR = Decaimiento no-radiativo y TEI = Transferencia de Energía Inversa, mientras que el nivel de energía más bajo del estado triplete se ubica a  $22,700 \text{ cm}^{-1}$ . TE y TC representan los procesos de transferencia de energía y de carga, respectivamente.

Pese a la eficiente transferencia de energía ligando-metal exhibida por el oxalato de terbio, la mayor tasa de transferencia de carga intramolecular conduce a una intensa banda BTC a 288 nm (mecanismo de Dexter). Esto se debe a la covalencia del enlace Tb-O, que a diferencia de su similar decahidratado (espectro de referencia, Fig. 3.4.4a), incrementa puesto que se reduce la longitud de enlace terbio-oxígeno [270, 271]. La tasa de transferencia de carga entre el ligando  $\text{O}^{2-}$  y el ion  $\text{Tb}^{3+}$  aumenta porque aumenta la superposición entre sus nubes electrónicas [270, 302]. No obstante, más estudios en el campo son necesarios para profundizar en el tema.

Los estudios de rendimiento de color se muestran en la Fig. 3.4.6. La pureza de color se estimó de alrededor de 56 % mientras que las coordenadas cromáticas son (0.26, 0.57) siendo éstas muy cercanas a las reportadas por la Unión Europea de Radiodifusión para la iluminación verde (0.29, 0.60). Estas interesantes características junto a una fracción de ramificación (Branching Fraction) del 51 y 41 % para las transiciones  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  y  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$  respectivamente, hacen interesante a este material para su estudio mediante la teoría Judd-Ofelt.

### 3.4.4. Propiedades magnéticas

En la Fig. 3.4.7 se muestra el recíproco de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura para un cristal de  $\text{Tb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  medido en la dirección  $z$ , es decir  $H \parallel c$ . Los datos de la

### CIE1931 Diagrama de Coordenadas Cromáticas

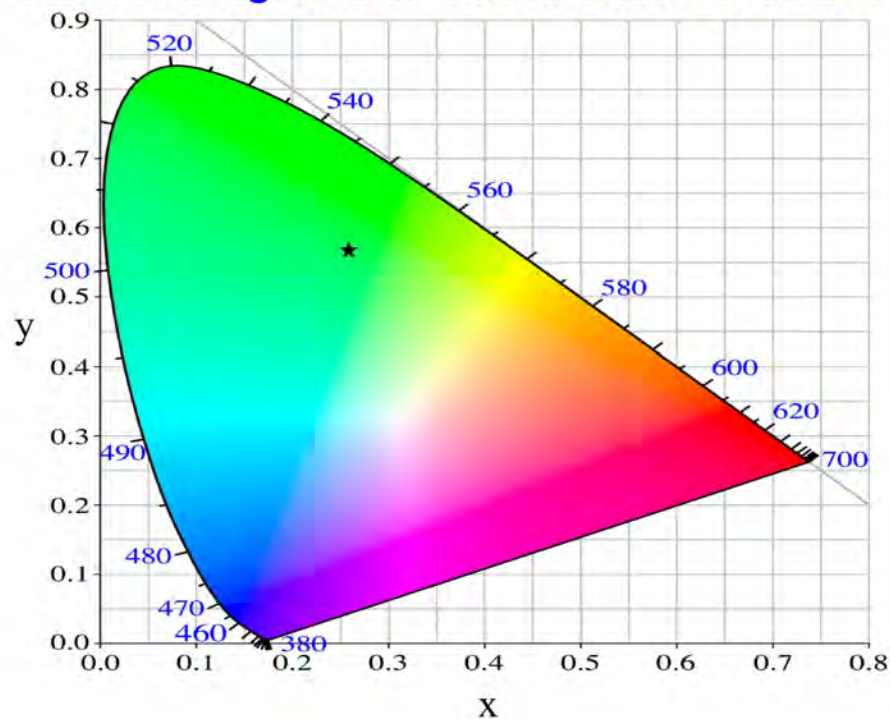


Figura 3.4.6: Diagrama de coordenadas cromáticas

magnetización fueron tratados a fin de considerar los efectos desmagnetizantes,  $H_{int} = H_{ext} - N\vec{M}$ , donde  $N$  es el factor desmagnetizante y se estimó de 0.876 de acuerdo con lo reportado por J. A. Osborn *et al.* [303, 304].

A temperaturas menores a 300 K, la susceptibilidad magnética es descrita por la ley de Curie-Weiss, donde  $C = 11.38 \text{ cm}^3\text{K/mol}$  correspondiente a un momento magnético  $\mu_{eff} = 9.58 \mu_B$ . Asumiendo que el carácter magnético se debe a los iones  $\text{Tb}^{3+}$ , este valor coincide muy bien con el valor teórico reportado para un estado multiplete basal  $^7F_6$  en el régimen ion-libre (acoplamiento Russell-Saunders  $\mu_{eff} = g_J \sqrt{J(J+1)}\mu_B \approx 9.72 \mu_B$ , Tabla 1.2.1) [215]. Probablemente, la ligera diferencia entre ambos valores se debe a la división del campo cristalino que juega un papel muy importante despoblando los niveles electrónicos que poseen una energía superior a  $kT$  a bajas temperaturas [219]. Por otra parte, se encontró que la temperatura paramagnética de Curie  $\theta_p = -4.3 \text{ K}$ , lo cual es consistente con el aparente ordenamiento antiferromagnético por debajo de  $T_N$ . Se sugiere que la interacción de superintercambio  $\text{Tb}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Tb}^{3+}$  es la responsable de tal orden magnético, ya que una interacción directa entre cationes  $\text{Tb}^{3+}$  es poco probable debido a la gran distancia de separación ( $\approx 8.88 \text{ \AA}$ ) [264].

Finalmente, en la Fig. 3.4.8 se muestran ciclos de histéresis  $M-H$  a diferentes temperaturas. La magnetización por encima de la temperatura de Néel es proporcional al campo aplicado, señal distintiva de un comportamiento paramagnético. A medida que la temperatura desciende y se acerca a  $T_N$ , el sistema tiende a la saturación, observando el peculiar carácter en forma de  $s$  de la magnetización. A 1.7 K y 5T de

campo aplicado, la magnetización corresponde a  $8.3\mu_B$  por ion  $Tb^{3+}$ . Este resultado es muy cercano al valor teórico reportado para una subred  $Tb^{3+}$  completamente polarizada ( $g_J J = 9\mu_B$ ) [305]. Esto indica que el sistema está cerca de la saturación.

### 3.4.5. Conclusiones

A lo largo de la presente sección se informó sobre el crecimiento y la caracterización estructural, magnética y fotoluminiscente de monocristales de oxalato de terbio heptahidratados, novedoso fósforo magnético utilizado como coraza en la elaboración de los compósitos híbridos YBCO@OT. Los monocristales se crecieron mediante la técnica gel-difusión, además, se reporta una variante al procedimiento de síntesis que permitió el crecimiento de monocristales de oxalato de europio heptahidratados, compuesto clave en la determinación del estado triplete del ligando oxalato (Apéndice D). La caracterización estructural se realizó mediante estudios de difracción de rayos X mientras que los estudios de FTIR y termogravimetría respaldan la composición química  $RE_2(C_2O_4)_3 \cdot 7H_2O$ . Por otro lado, los estudios PL proporcionan evi-

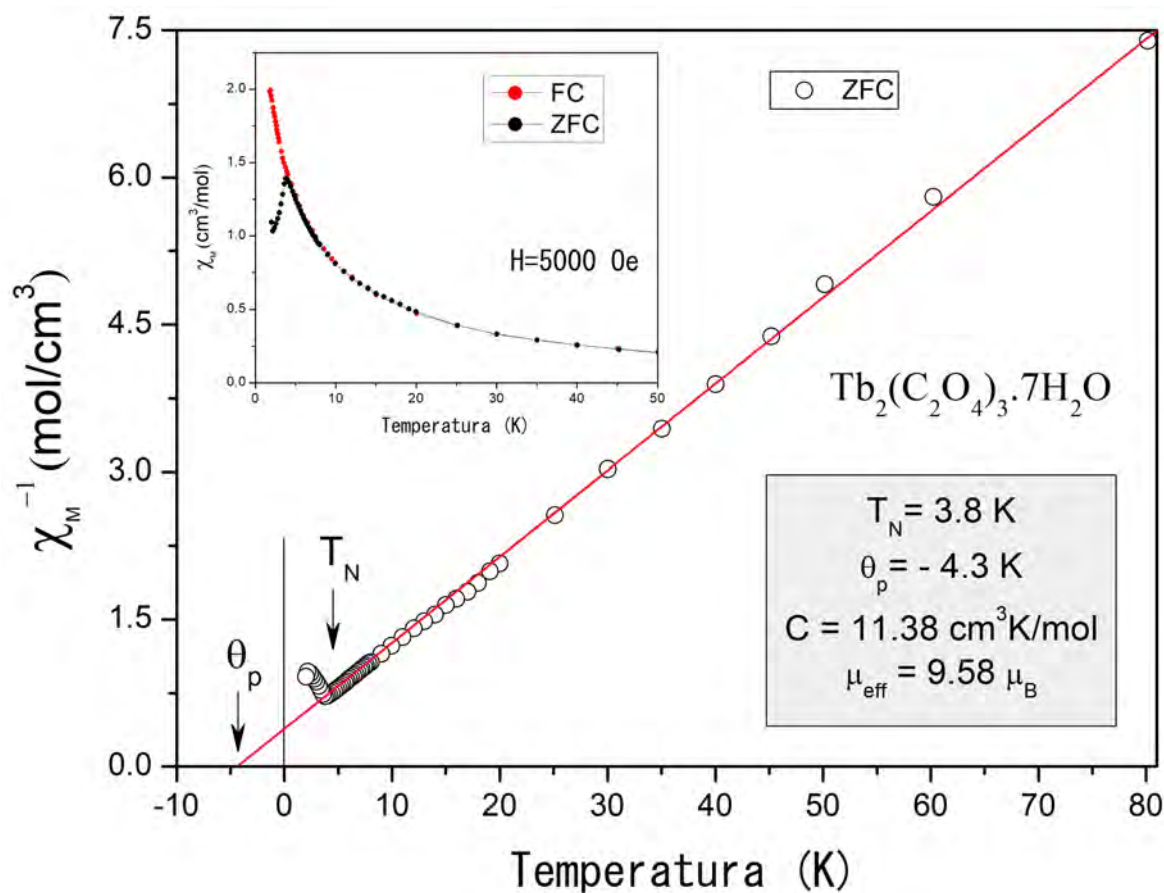


Figura 3.4.7: Inverso de la susceptibilidad magnética molar ZFC en función de la temperatura para un cristal de  $Tb_2(C_2O_4)_3 \cdot 7H_2O$ . En el recuadro se muestra la susceptibilidad magnética ZFC y FC a 5000 Oe. Por debajo de  $T_N$ ,  $\chi_M$  disminuye rápidamente, lo que indica una gran anisotropía [219].

dencia confiable que demuestra una emisión sensibilizada por efecto antena, lo que significa que la transferencia de energía ligando-metal contribuye a la población del nivel emisor  $^5D_4$  asistiendo al proceso de relajación cruzada. Este resultado, es sin duda una de las mayores aportaciones que ofrece este trabajo, pues a diferencia de informes previos en el campo, el estudio brinda una idea más general acerca de los mecanismos de migración energética implicados en sistemas con altas concentraciones de iones activos. Adicionalmente a estos resultados, una optimización de las propiedades PL en monocristales de oxalato de terbio heptahidratados es observada al comparar estos resultados con los de su similar decahidratado. La tasa de transferencia de carga intramolecular entre el ligando  $O^{2-}$  y el ion  $Tb^{3+}$  incrementa, puesto que se reduce la longitud de enlace, lo que se traduce en un incremento en la intensidad de emisión. Finalmente, el estudio de las propiedades magnéticas reveló que el oxalato de terbio heptahidratado es un compuesto antiferromagnético con una  $T_N = 3.8$  K, se sugiere que la interacción de superintercambio  $Tb^{3+}-O^{2-}-Tb^{3+}$  es la responsable de tal ordenamiento magnético, mientras que el momento magnético efectivo por ion  $Tb^{3+}$  se estimó de  $\approx 9.58 \mu_B$  el cual coincide muy bien con el valor teórico reportado

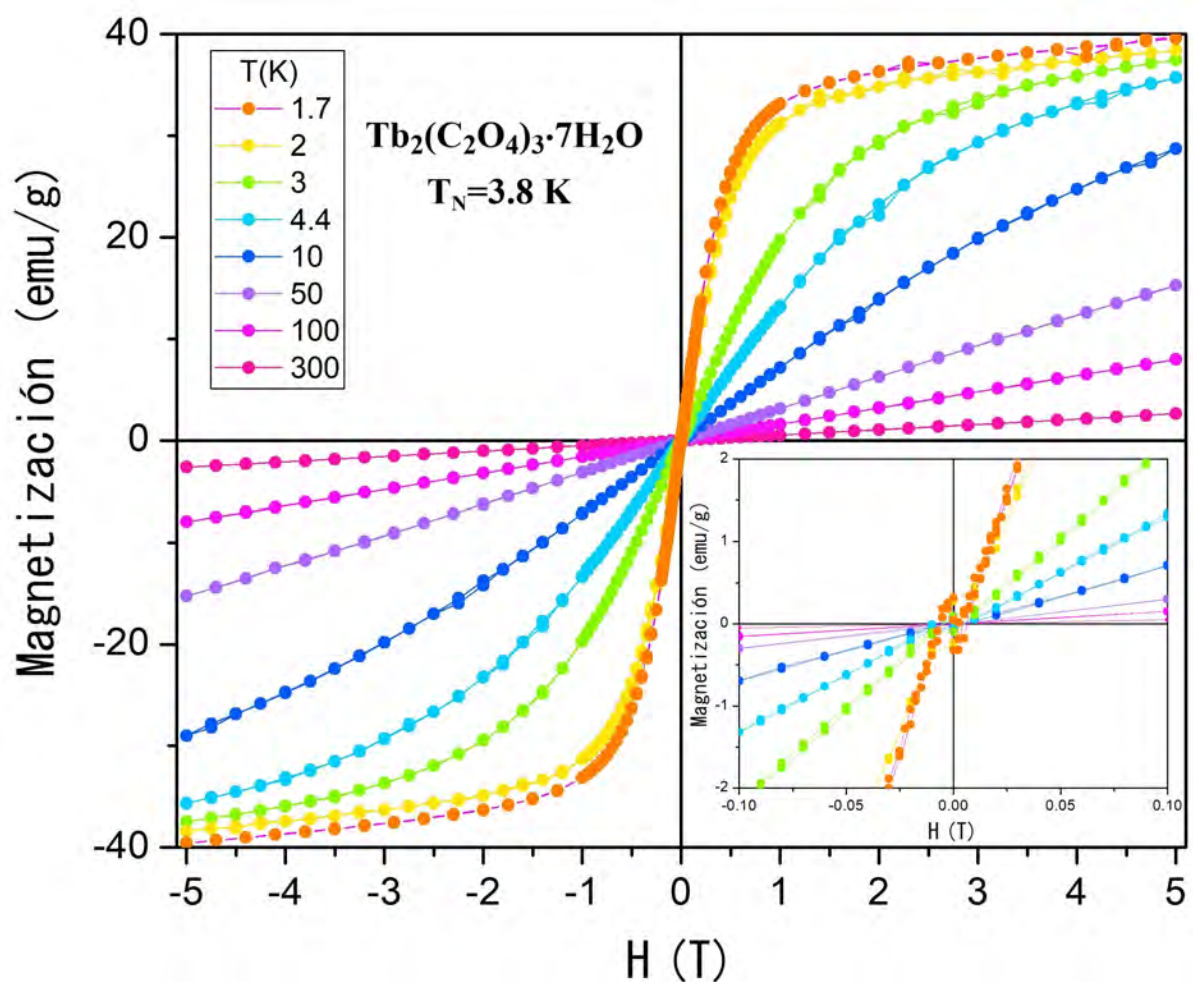


Figura 3.4.8: Magnetización en función del campo aplicado a diferentes temperaturas para un cristal de  $Tb_2(C_2O_4)_3 \cdot 7H_2O$ .

para un estado multiplete basal  ${}^7F_6$  en el régimen ion-libre. Es así que dada la eficiente transferencia de energía ligando-metal, la naturaleza libre de atenuación por parte de la matriz, y la alta transferencia de carga intramolecular ligando-metal, resulta importante mencionar que el oxalato de terbio heptahidratado es un candidato prometedor para aplicaciones en dispositivos emisores de luz blanca, o como medio activo para aplicaciones láser, ya que este nuevo fosforo puede ser eficazmente excitado por las fuentes LED comercialmente disponibles a 277 y 375 nm.





# 4

## SUPERCONDUCTIVIDAD REENTRANTE MAGNETO-INDUCIDA EN COMPÓSITOS HÍBRIDOS SUPERCONDUCTORES YBCO@OT

### 4.1. Resumen

El efecto de válvula de espín superconductor se ha propuesto como un mecanismo viable para manipular y controlar la temperatura de transición superconductor  $T_c$  en heteroestructuras F/S/F. Investigaciones en este campo establecen que la  $T_c$  puede ser disminuida o aumentada, o eventualmente anulada, cuando las láminas ferromagnéticas están magnetizadas paralela (P) o antiparalelamente (AP) entre sí. Sin embargo, dado que la variación  $\Delta T_c$  es más pequeña que el ancho de la propia transición superconductor no ha sido posible establecer una temperatura óptima en la cual el sistema se encuentre en el estado normal en la configuración P y se vuelve completamente superconductor en la AP. Es así que en este capítulo se presenta una variante alterna al efecto de válvula de espín superconductor que propone inducir un efecto magneto-controlado de superconductividad reentrante en heteroestructuras formadas por un núcleo superconductor de YBCO y una coraza antiferromagnética de OT heptahidratado y estudiar la influencia del orden antiferromagnético en el estado superconductor. Se plantea que si existe un control de la temperatura de transición de reentrada  $T_{c2}$  en las heteroestructuras mediante la aplicación de pequeños campos magnéticos, un efecto de conmutación entre estado normal y superconductor podría observarse por debajo de  $T_{c2}$ . Variando la proporción en peso entre núcleo superconductor y coraza antiferromagnética las heteroestructuras son analizadas estructural, magnética, morfológica y fotolumi-

niscentemente. Los resultados magnéticos muestran que compósitos con 10 % de contenido de YBCO exhiben un efecto magneto-controlado de superconductividad reentrante promovido por la fuerte interacción electromagnética entre orden magnético y estado superconductor. En presencia de pequeños campos magnéticos la polarización de espín del antiferromagneto induce un campo de intercambio en el núcleo superconductor promoviendo la transición de reentrada entre estado normal y superconductor a  $T_{c2}$ . Al evaluar las temperaturas críticas en compósitos 10:90 se encontró que  $T_{c1}$  y  $T_{c2}$  son de  $92 \pm 0.1$  K y  $\approx 3 \pm 0.5$  K, respectivamente, lo que abre la puerta a un posible efecto de conmutación entre estado normal y superconductor a  $T < T_{c2}$  si estos resultados se confirman mediante experimentos de resistividad eléctrica en función de la temperatura en presencia de un campo magnético externo.

## 4.2. Introducción

El interés por la superconductividad y el magnetismo en estructuras heterogéneas híbridas ha incrementado en las últimas dos décadas motivado principalmente por la gran variedad de fenómenos físicos exhibidos [6–9, 13–15, 18, 19] y por las posibles aplicaciones prácticas [28, 43, 306–310]. Diversas estructuras Superconductor/Material Magnético (S/MM) han sido estudiadas [8, 42, 308, 311–314], no obstante, aquellas que involucran una competencia entre parámetros de orden, por ejemplo Superconductividad y Ferromagnetismo (S/F), han sido de mayor interés dada la fuerte interacción entre ambos comportamientos [42, 45, 47, 120, 315–317]. Recordemos que desde el punto de vista microscópico la superconductividad y el magnetismo son dos fenómenos colectivos de carácter antagónico y usualmente excluyente [13]. BCS considera que la superconductividad convencional surge a partir de la formación de pares de Cooper, parejas de electrones con espines antiparalelos, por tanto, no pueden dar lugar a estados magnéticamente ordenados [318–320]. En un dispositivo híbrido superconductor, a diferencia de los superconductores magnéticos convencionales [321, 322], ambos parámetros de orden; magnetización y densidad de electrones superconductores, coexisten entre sí, permitiendo ajustar fácilmente las propiedades de transporte electrónico mediante campos magnéticos relativamente débiles [323–325]. La separación espacial entre regiones superconductoras y magnéticas a través de una fina barrera aislante permite evitar el efecto proximidad y la difusión de espín causantes de la mutua supresión entre ambos comportamientos [325, 326].

Por otra parte, el reciente interés en las memorias criogénicas de alta densidad y ultra baja potencia ha incentivado nuevos esfuerzos en la exploración simultánea de las propiedades magnéticas y superconductoras a fin de desarrollar nuevos dispositivos de conmutación donde compitan estos dos parámetros de orden [28]. La supresión del campo de intercambio del parámetro de orden superconductor es un comportamiento sintonizable y conmutable que también es escalable a dimensiones nanométricas [28]. Combinando los efectos cuánticos de la superconductividad y la espintrónica en dispositivos biestables de baja potencia que puedan conmutar entre diferentes estados magnéticos y eléctricos, es uno de los objetivos de la tecnología digital superconductoras para emerger como una alternativa seria en las computadoras actuales que consumen mucha energía y que se basan en la tecnología semiconductoras [28, 29]. Es así que motivados principalmente por las funcionalidades emergentes en estructuras heteroestructuras híbridas, y también por las posibles aplicaciones prácticas, exploramos los efectos del orden antiferromagnético

en el estado superconductor en heteroestructuras formadas por un núcleo superconductor de YBCO y una coraza antiferromagnética de oxalato de terbio heptahidratado. Variando la proporción en peso entre los constituyentes individuales, el estudio reporta las propiedades magnéticas, estructurales y morfología en compósitos YBCO@OT a fin de promover un efecto magneto-controlado de superconductividad reentrante en la heteroestructura, efecto podría ser de utilidad en espintrónica dada la importante proeza de diseñar dispositivos electrónicos de efecto conmutable donde la transición entre diferentes estados eléctricos o electrónicos pueda realizarse a través de la aplicación de pequeños campos magnéticos.

### **4.3. Metodología**

#### **4.3.1. Síntesis de heteroestructuras magnéticas superconductoras**

Partículas superconductoras de YBCO entre 800 y 1,000 nm fueron empleadas en la fabricación de los compósitos a fin de evitar los efectos magnéticos provocados por el tamaño finito de partícula y la microestructura de las mismas en el carácter magnético de los compósitos YBCO@OT (ver **Cap. 2**). Los compósitos fueron fabricados mediante la técnica precipitación homogénea, para ello, una cierta cantidad de partículas superconductoras previamente caracterizadas fueron dispersadas por ultrasonido en una solución de oxalato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , J. T. Baker, 99.9 %) a 90 mM. Posteriormente, una solución de nitrato de terbio ( $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich, 99.9 %) a 40 mM fue agregada gota a gota en la solución de oxalato a fin de sintetizar la coraza de oxalato de terbio heptahidratado. La solución resultante se calentó a 75 °C durante dos horas en un matraz sellado herméticamente mantenido una agitación magnética moderada. Finalmente, el producto resultante se lavó tres veces con etanol, eliminando así el exceso de oxalato de amonio y nitrato de amonio obtenido como subproducto de la reacción. Compósitos YBCO@OT a diferentes proporciones en peso entre sus constituyentes individuales fueron sintetizados, variando la cantidad de partículas superconductoras en la solución de oxalato de amonio. Principalmente, compósitos YBCO:OT con relaciones 5:95, 10:90, 15:85 y 20:80 fueron estudiados tanto estructural como magnéticamente. Asimismo, como comentarios adicionales al procedimiento de síntesis se menciona el uso de etanol como solvente tanto en la solución de oxalato de amonio como en la de nitrato de terbio, a fin de evitar la oxidación y descomposición de los núcleos superconductores.

#### **4.3.2. Técnicas de caracterización**

Medidas de DRX fueron realizadas en un difractómetro Siemens D5000 en modo reflectante con radiación  $\text{Co K}\alpha_1$ . Las características morfológicas de las muestras se estudiaron utilizando un microscopio electrónico de transmisión JEOL ARM-200F con un voltaje de aceleración de 120 keV. El bajo voltaje de operación se empleó para evitar la alteración estructural de las muestras debido a la interacción con el haz de electrones. Micrografías a campo claro y oscuro fueron tomadas a fin de facilitar la observación de fases con distinto número atómico (contraste Z). Medidas de susceptibilidad magnética y magnetización

en función de la temperatura y campo aplicado fueron realizadas en modo *ZFC* y *FC* en un magnetómetro Quantum Design MPMS-5s provisto de un SQUID.

## 4.4. Resultados y discusión

### 4.4.1. Caracterización estructural y morfológica

Estudios de difracción de rayos-X y microscopia electrónica de transmisión fueron realizados en los compósitos a fin de identificar y caracterizar las fases constituyentes y la morfología de los compósitos. La caracterización estructural muestra dos únicas fases; oxalato de terbio y YBCO, identificadas y cuantificadas mediante estudios de refinamiento Rietveld, ver Fig. 4.4.1. Por otro lado, los estudios de TEM muestran en general compósitos 5:95 y 10:90 con morfología núcleo-coraza, Fig. 4.4.2a, b, aunque no se descarta la posibilidad de encontrar partículas con más de un núcleo superconductor. Cuando las muestras contienen más de un 15 % de fase superconductor, la inestabilidad de la muestra ante el haz de electrones impide un profundo análisis de las mismas, razón por la cual únicamente se muestran micrografías a campo claro en la Fig. 4.4.2c. En este caso, es muy probable que se tenga una morfología matriz-precipitado donde las partículas superconductoras funge como precipitados no coherentes dentro de la red de oxalato de terbio. Quizás la interacción de la muestra con el haz de electrones promueve una transición de fase estructural, dando como resultado la formación de pequeñas regiones semicirculares de mayor contraste (regiones marcadas en azul) las cuales incrementan en tamaño a medida que transcurre el tiempo de exposición. Este hecho impide la observación de los núcleos superconductores, ya que la muestra tiende a degradarse rápidamente impidiendo su análisis.

### 4.4.2. Caracterización magnética

Tabla 4.4.1: Parámetros superconductores evaluados en partículas de YBCO de 800 a 1,000 nm

Temperatura de transición	$T_c = 92 \pm 0.1$ K
Campo crítico inferior	$H_{c1} \approx 350 \pm 10$ Oe
Campo crítico superior	$H_{c2} \approx 128.8 \pm 0.5$ T
Campo crítico termodinámico	$H_c(0) \approx 1 \pm 0.01$ T
Parámetro GL	$\kappa \sim 91 \pm 0.5$
Longitud de coherencia GL	$\xi_{GL}(0) \sim 15.98 \pm 0.04$ Å
Profundidad de penetración GL	$\lambda(0) \sim 1456 \pm 16$ Å
Fracción Meissner	$\approx 80 \pm 0.5$ %

Medidas de susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura fueron realizadas en los compósitos a fin de estudiar sus propiedades magnéticas, ver Fig. 4.4.3. Los núcleos superconductores de YBCO

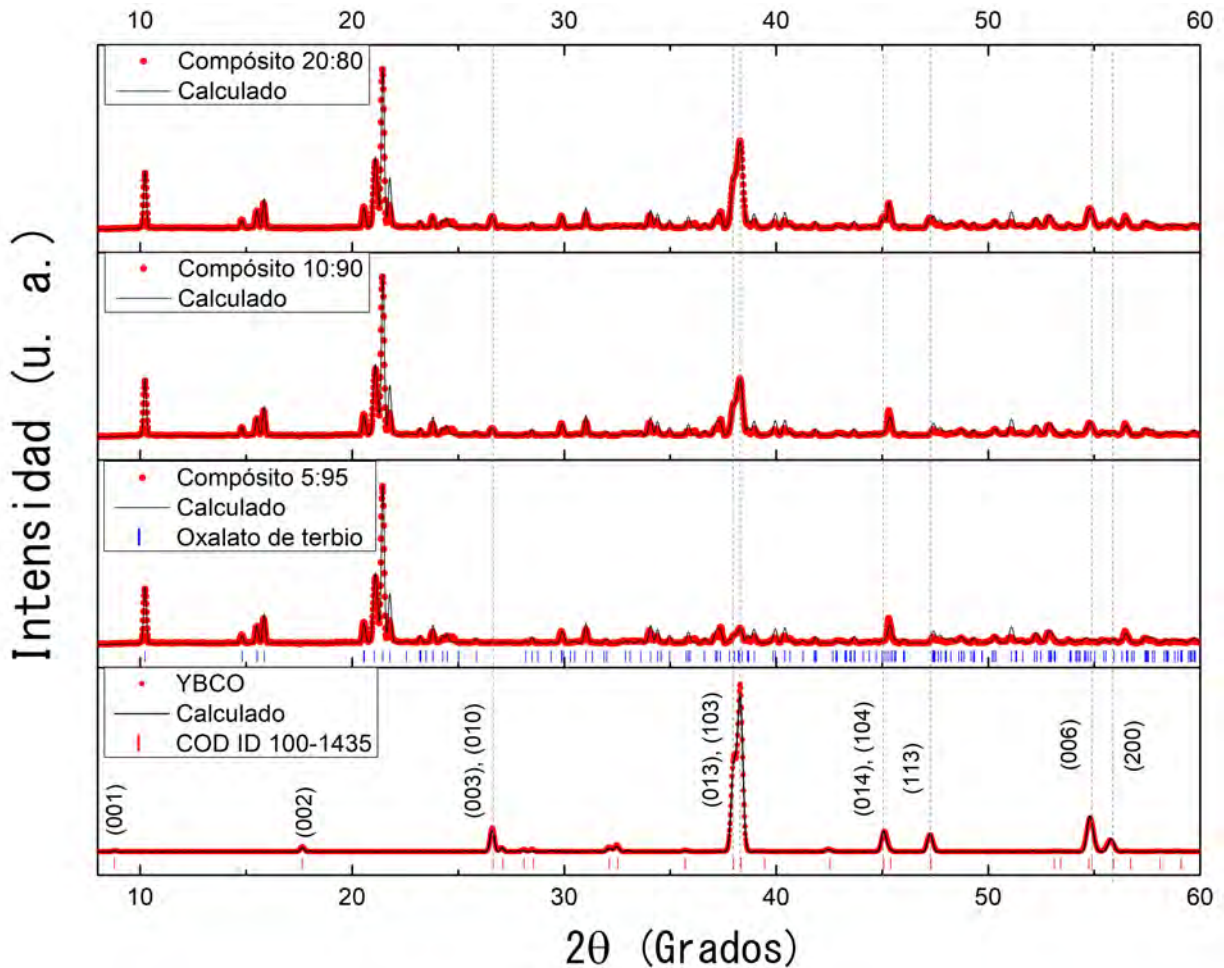


Figura 4.4.1: Estudios DRX en compósitos YBCO@OT a diferentes proporciones en peso entre sus constituyentes individuales. El tamaño de partícula de los núcleos superconductores fue de 800 a 1,000 nm. Note la evolución de la fase superconductora (líneas punteadas) cuando incrementa la cantidad de YBCO en el compósito.

previo a la síntesis de los compósitos, muestran una  $T_c \approx 92 \pm 0.1$  K y una fracción volumétrica superconductora de  $\sim 80\%$ . Estos y otros parámetros superconductores se enlistan en la Tabla 4.4.1. El estudio prioriza tres compósitos principalmente; 10:90, 15:85 y 20:80. Compósitos con mayor porcentaje de fase superconductora fueron descartados al carecer de características magnéticas relevantes. En principio, un comportamiento diamagnético y una  $T_c \approx 92 \pm 0.1$  K es observada en todos los compósitos, lo que refleja la estabilidad química de la fase superconductora después del proceso de síntesis de la coraza magnética, ya que es importante recordar que, normalmente, un cambio en la composición química de un superconductor implica un cambio en la  $T_c$  ya que esta característica es altamente dependiente de la estequiometría. A medida que el contenido de YBCO disminuye en los compósitos la susceptibilidad magnética a bajas temperaturas muestra un aumento sucesivo, que inclusive en compósitos 10:90, esta característica se vuelve no-diamagnética, indicando una transición denotada como  $T_{c2}$ , tal y como se

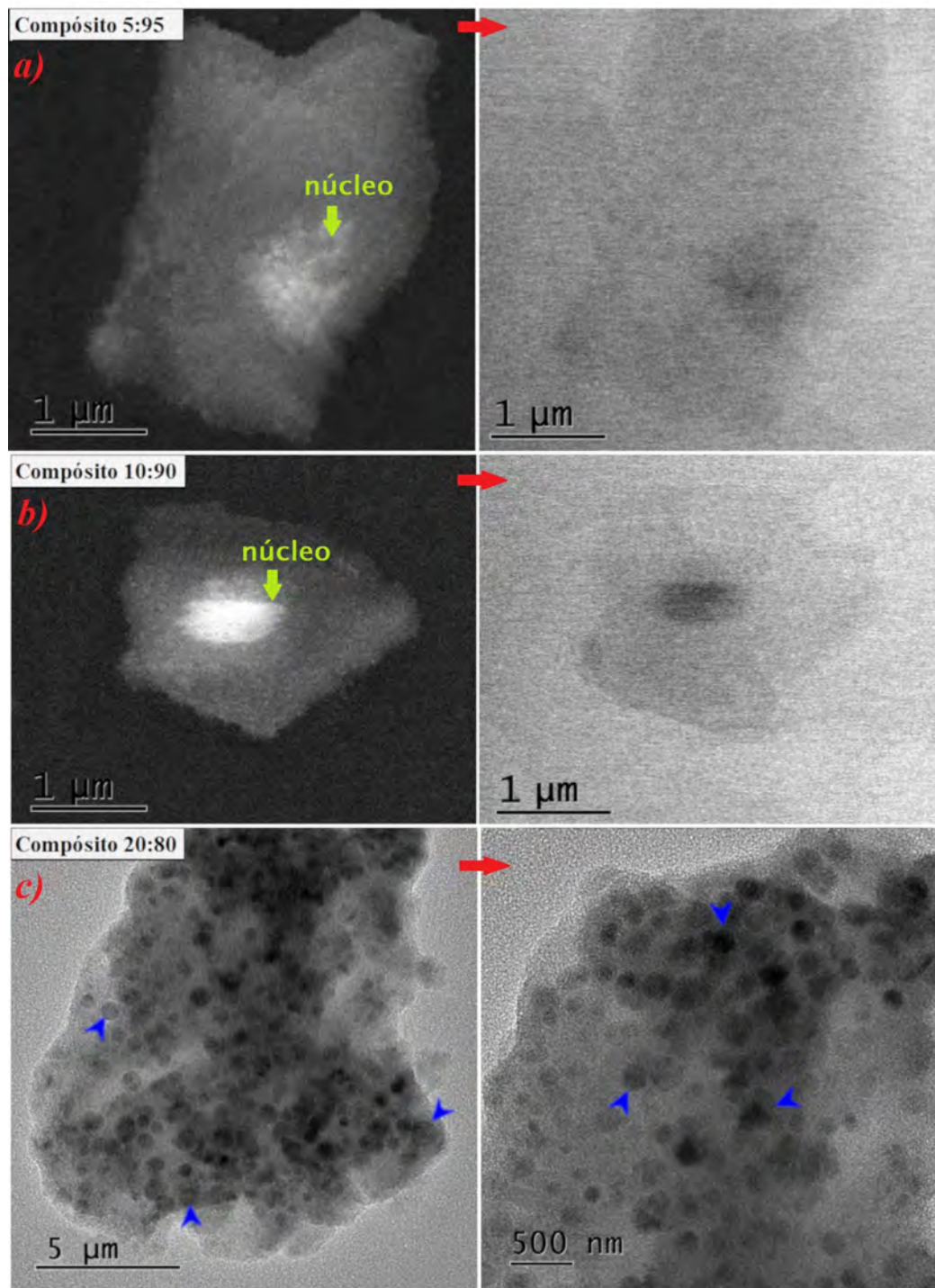


Figura 4.4.2: Compósitos YBCO@OT a 5:95, 10:90 y 20:80. Micrografías a campo claro (derecha) y campo oscuro (izquierda) confirman una morfología núcleo-coraza únicamente en compósitos con 5 y 10 % de contenido superconductor (**a**, **b**). Dado que el YBCO es la fase de mayor densidad, esta se observará más brillante en las micrografías a campo oscuro. (**c**) Micrografías a campo claro en compósitos 20:80. Las marcas azules señalan algunos ejemplos de las alteraciones sufridas por el haz de electrones.

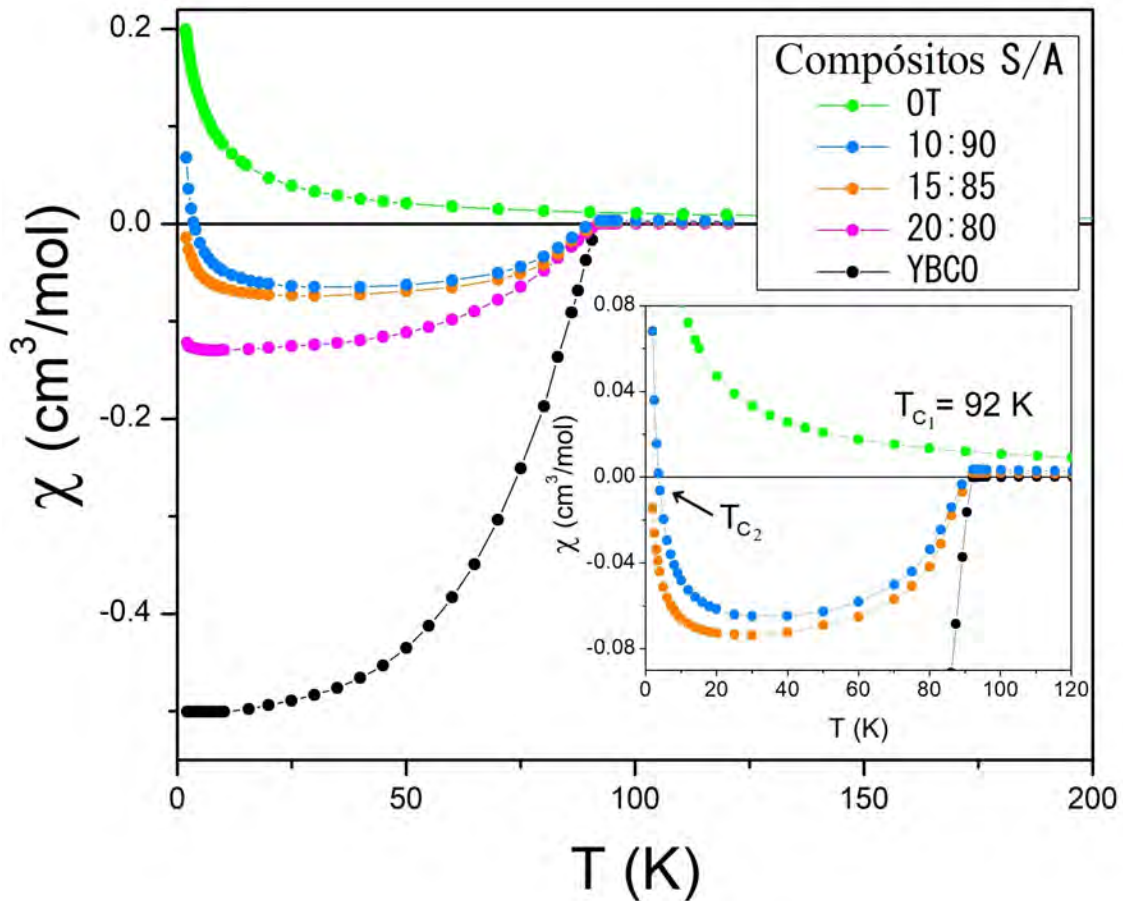


Figura 4.4.3: Susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura de compósitos YBCO@OT a diferentes proporciones en peso. La caracterización de los núcleos superconductores (YBCO) y el oxalato de terbio heptahidratado (OT) fueron agregadas como referencia. Las medidas se realizaron en el modo *FC* con  $H=100$  Oe. El recuadro de la figura muestra la transición de reentrada alrededor de los 4 K en compósitos 10:90.

muestra en el recuadro de la Fig. 4.4.3. Este comportamiento se asocia principalmente a la influencia de la coraza de oxalato de terbio, ya que como se reportó en el **Capítulo 3**, la transición antiferromagnética conduce a un incremento del momento magnético efectivo promoviendo el repunte de la magnetización a bajas temperaturas. Cuando menor es la cantidad de fase superconductora en los compósitos menor es su respuesta diamagnética, por lo tanto, el momento magnético efectivo de los iones  $\text{Tb}^{3+}$  puede competir e inclusive superar, la respuesta diamagnética de los núcleos superconductores. En presencia de pequeños campos magnéticos, la interacción electromagnética entre orden magnético y estado superconductor tiende a desvanecer la superconductividad, promoviendo el desacoplamiento electrónico. El campo de intercambio promovido por la coraza antiferromagnética actúa sobre los núcleos superconductores de YBCO causando la supresión del estado superconductor, y por ende, la transición de reentrada al estado normal a  $T_{C2}$ .

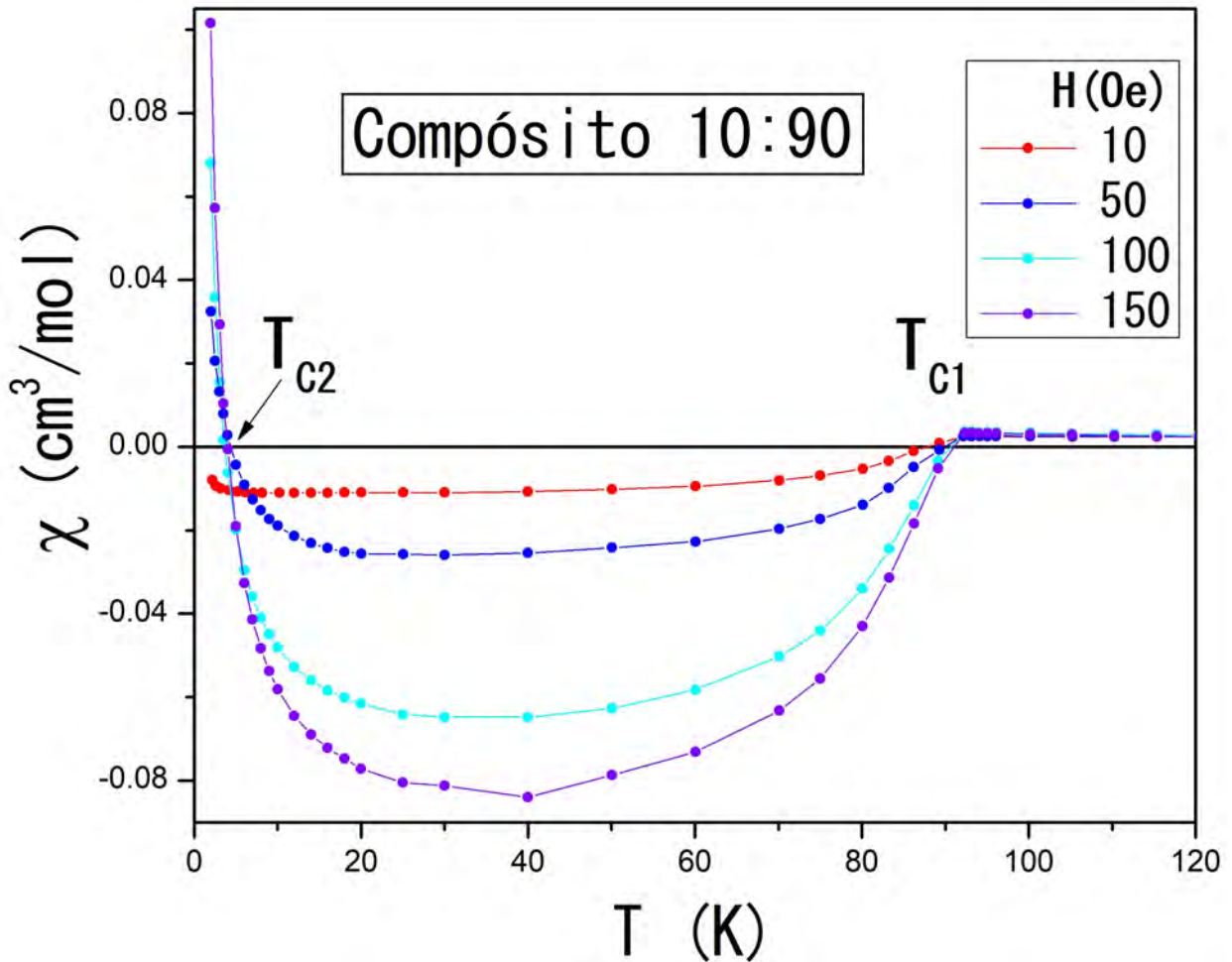


Figura 4.4.4: Susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura para compósitos 10:90 a diferentes campos magnéticos aplicados. Note la evolución de la susceptibilidad magnética a  $T_{c2}$  a medida que incrementa el campo magnético aplicado. La medida realizada a 10 Oe es supuesta como el comportamiento magnético en ausencia de campo aplicado, ya que el campo de baja intensidad es necesario para monitorear la magnetización en la heteroestructura.

Isotermas  $M-H$  a diferentes temperaturas confirman la característica reentrante de la superconductividad, y muestran un comportamiento antiferromagnético por debajo de los 4 K en compósitos 10:90, consultar Fig. 4.4.5a-h. A 2 y 3 K los ciclos  $M-H$  muestran un comportamiento no-diamagnético a campos magnéticos bajos (Fig. 4.4.5i), mientras que a campos intensos la característica antiferromagnética se hace evidente (recuadros Fig. 4.4.5a, b). Una notable contribución paramagnética en conjunto con la respuesta superconductora es observada a partir de los 20 K. La presencia de histéresis en los ciclos  $M-H$  sugiere una persistencia del estado superconductor, pues se sabe que la microestructura, por ejemplo, defectos estructurales, impurezas, microtensiones, etcétera, funciona como puntos de anclaje donde las líneas de flujo magnético del estado mixto son atrapadas causando la irreversibilidad de la magnetización, tal y como se observa en los recuadros de las Figs. 4.4.5 a-d [327, 328].



Si bien, aunque se hace evidente un comportamiento reentrante de la superconductividad en heteroestructuras 10:90, resulta imprescindible estudiar la característica magnética en función de la temperatura bajo la influencia de diferentes campos magnéticos a fin de observar la activación y desactivación de la transición de reentrada. En la Fig. 4.4.4 se muestra esta característica obtenida a  $H = 10, 50, 100$  y  $150$  Oe. En “ausencia” de un campo magnético externo (10 Oe) el compuesto muestra una susceptibilidad magnética negativa por debajo de  $T_{c2}$ . Esto sugiere que el compuesto se encuentra en el estado superconductor, ya que no existe perturbación externa que altere el acoplamiento electrónico. A medida que incrementa la intensidad del campo aplicado, la susceptibilidad magnética a bajas temperaturas muestra un aumento sucesivo que inhibe el comportamiento diamagnético del estado superconductor, observando la transición de reentrada al estado normal. De confirmarse dicho efecto magneto-inductivo mediante estudios de resistividad eléctrica en función de la temperatura y campo aplicado, representaría una prueba irrefutable del posible efecto magneto-controlado de la transición de reentrada entre estado normal y superconductor en heteroestructuras YBCO@OT.

Los campos críticos superior e inferior y el parámetro Ginzburg-Landau (GL) se evaluaron en función de la temperatura en compósitos 10:90, ver Fig. 4.4.6. El parámetro GL muestra una importante reducción en contraste con lo informado en los núcleos superconductores de YBCO, consultar Tabla 4.4.1. Esto es un reflejo de la fuerte influencia que tiene la coraza antiferromagnética en las propiedades magnéticas de los núcleos superconductores. Por otro lado, las temperaturas críticas  $T_{c1}$  y  $T_{c2}$  son de  $92 \pm 0.1$  y  $3 \pm 0.5$  K, respectivamente, coincidiendo esta última con la transición antiferromagnética a  $T_N = 3.8$  K. Dado que el campo magnético externo induce la polarización de espín en el antiferromagneto y, con ello, promueve la interacción electromagnética entre núcleo superconductor y coraza antiferromagnética, un efecto magnetorresistivo en el núcleo superconductor podría inducirse como consecuencia directa de la aplicación de pequeños campos magnéticos. Este resultado supondría la posibilidad de magneto-inducir de forma controlada una transición entre diferentes estados resistivos en un superconductor. Dicho efecto podría resultar particularmente interesante estudiar en heteroestructuras laminares Superconductor/Antiferromagneto, e inclusive, Superconductor/Aislante/Fotomagneto donde efectos como el ajuste de las propiedades de transporte electrónico mediante la aplicación de pequeños campos magnéticos o radiación electromagnética podría resultar muy interesante su estudio (ver **Perspectivas**). Dado que el comportamiento magnético de los compósitos YBCO@OT es un reflejo de la interacción electromagnética entre orden magnético y estado superconductor, no es de extrañarse que la transición antiferromagnética establezca la transición de reentrada al estado normal a  $T_{c2}$ .

Es así que en definitiva estos resultados son importantes porque brindan datos relevantes acerca de un posible efecto magneto-controlado de superconductividad reentrante en una heteroestructura S/AFM el cual podría ser de utilidad y una alternativa al efecto de válvula de espín superconductor en el control de la transición superconductor en vísperas del desarrollo de dispositivos electrónicos de efecto conmutable. Esto supone una importante proeza en espintrónica a fin de desarrollar una electrónica de baja potencia, más rápida y eficiente que complementa a la electrónica clásica basada en semiconductores.

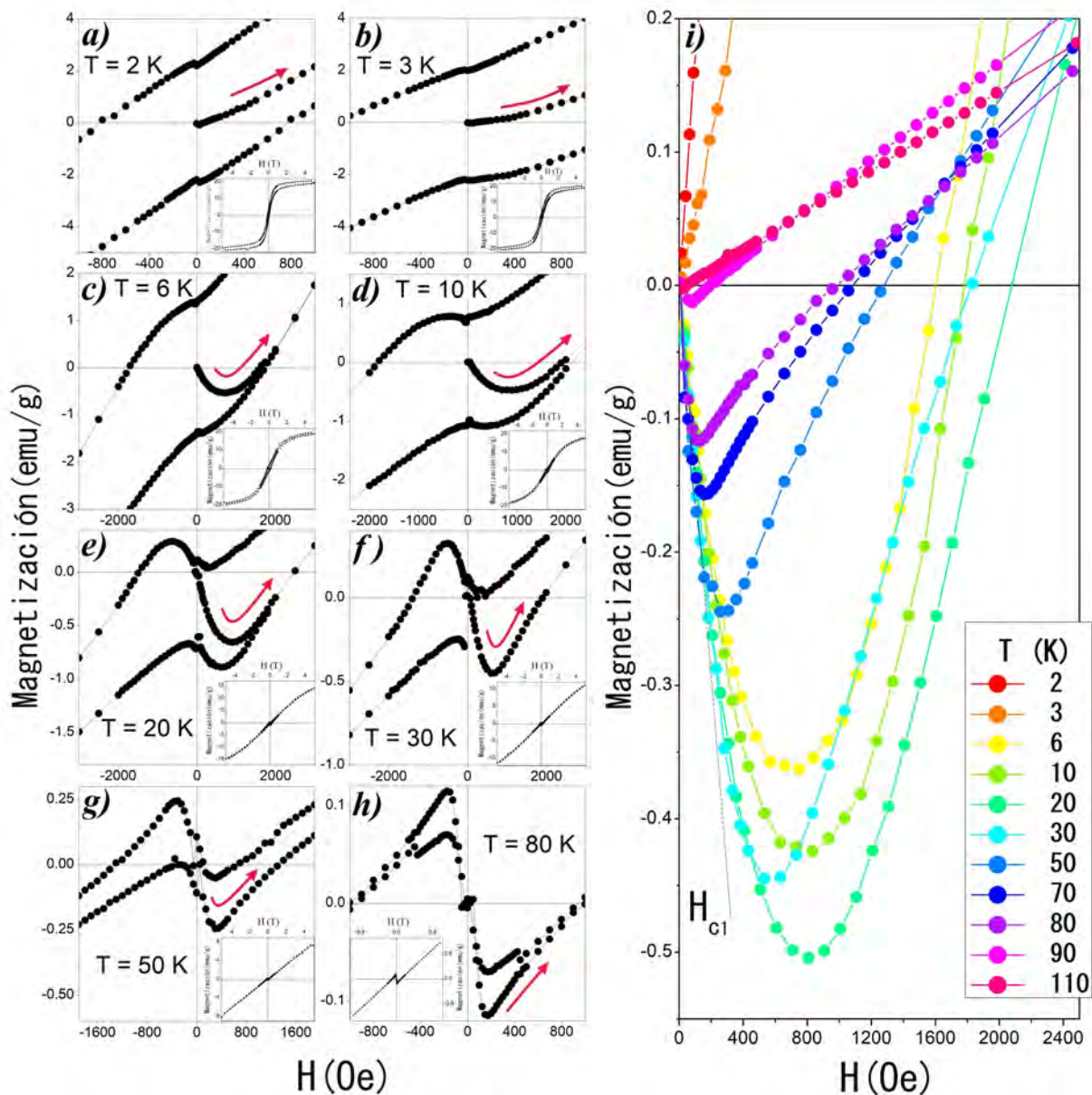


Figura 4.4.5: Isothermas  $M-H$  a diferentes temperaturas del compuesto 10:90 (a-h). Los paneles principales muestran la evolución del carácter magnético inicial ( $i$ ) en función de la temperatura (flechas rojas). Los recuadros muestran la característica magnética a campos intensos. A bajas temperaturas y campos magnéticos intensos, la característica antiferromagnética se hace evidente a 2 y 3 K.

#### 4.4.3. Caracterización luminiscente

Finalmente, para concluir este apartado en la Fig. 4.4.7 se muestra la caracterización fotoluminiscente de compósitos YBCO@OT con 10 % de contenido de YBCO. Si bien, aunque los espectros de excitación (a) y emisión (b) en esencia son idénticos a los reportados en el **Capítulo 3**, la intensidad de emisión de los

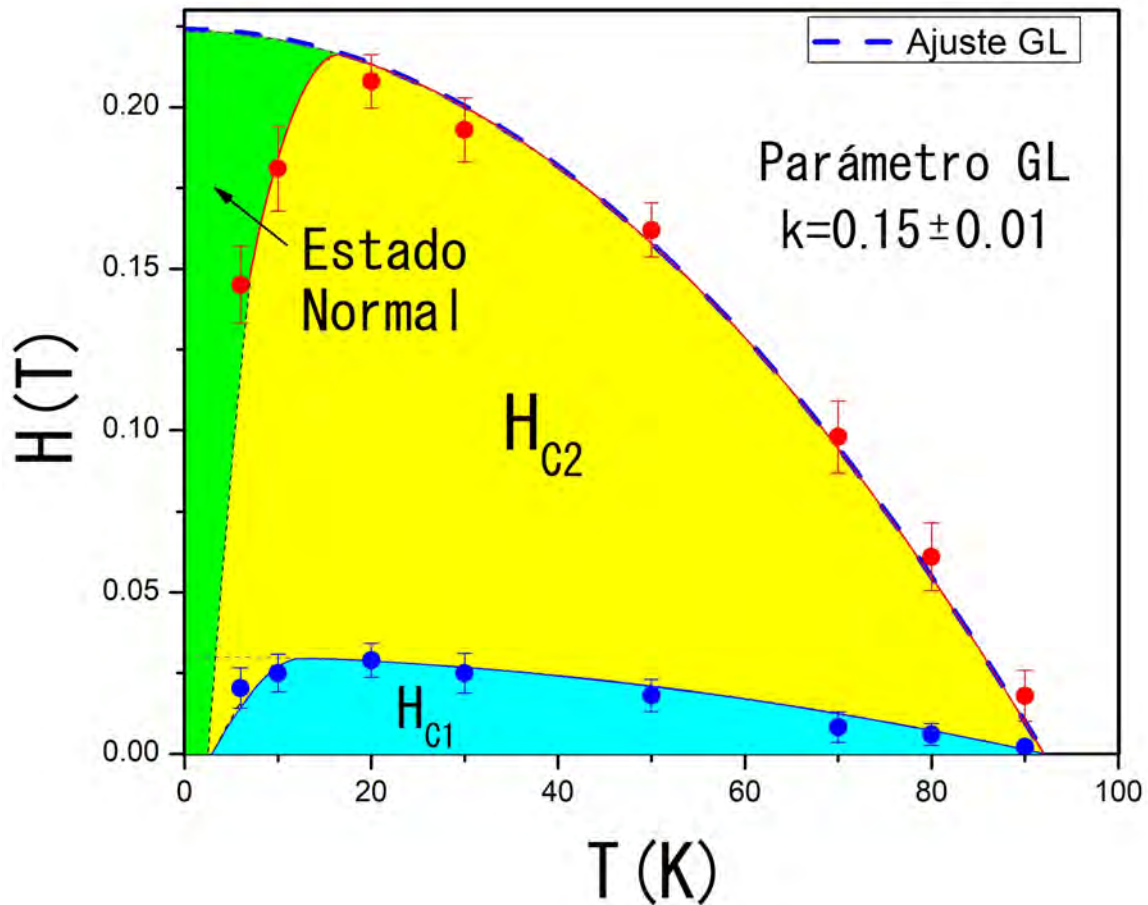


Figura 4.4.6: Campos críticos superior e inferior en función de la temperatura del compuesto 10:90.

compósitos muestra una disminución con respecto al OT puro (recuadro Fig. 4.4.7), lo que resulta poco atractivo ya que por lo general, se desea que un material luminiscente presente la máxima intensidad de emisión posible a fin de evaluar su rendimiento cuántico para futuras aplicaciones tecnológicas. Por otro lado, como dato importante a destacar es el ligero corrimiento que sufre la BTC a 260 nm en el compuesto 10:90, el cual representa un desplazamiento de  $9.2 \pm 0,2\%$  con respecto al OT puro en el cual se presenta a 287 nm. Quizás este comportamiento se debe a una disminución de la covalencia del enlace Tb-O lo que promueve una banda de transferencia de carga ligando-metal a longitudes de onda más cortas.

#### 4.4.4. Conclusiones

En conclusión, heteroestructuras magnéticas superconductoras formadas por un núcleo superconductor de YBCO y una coraza antiferromagnética de oxalato de terbio heptahidratado fueron fabricadas y caracterizadas estructural y magnéticamente. Por un lado, los estudios morfológicos y estructurales por TEM y DRX, respectivamente, muestran compósitos núcleo-coraza únicamente a 5 y 10 % de contenido de YB-

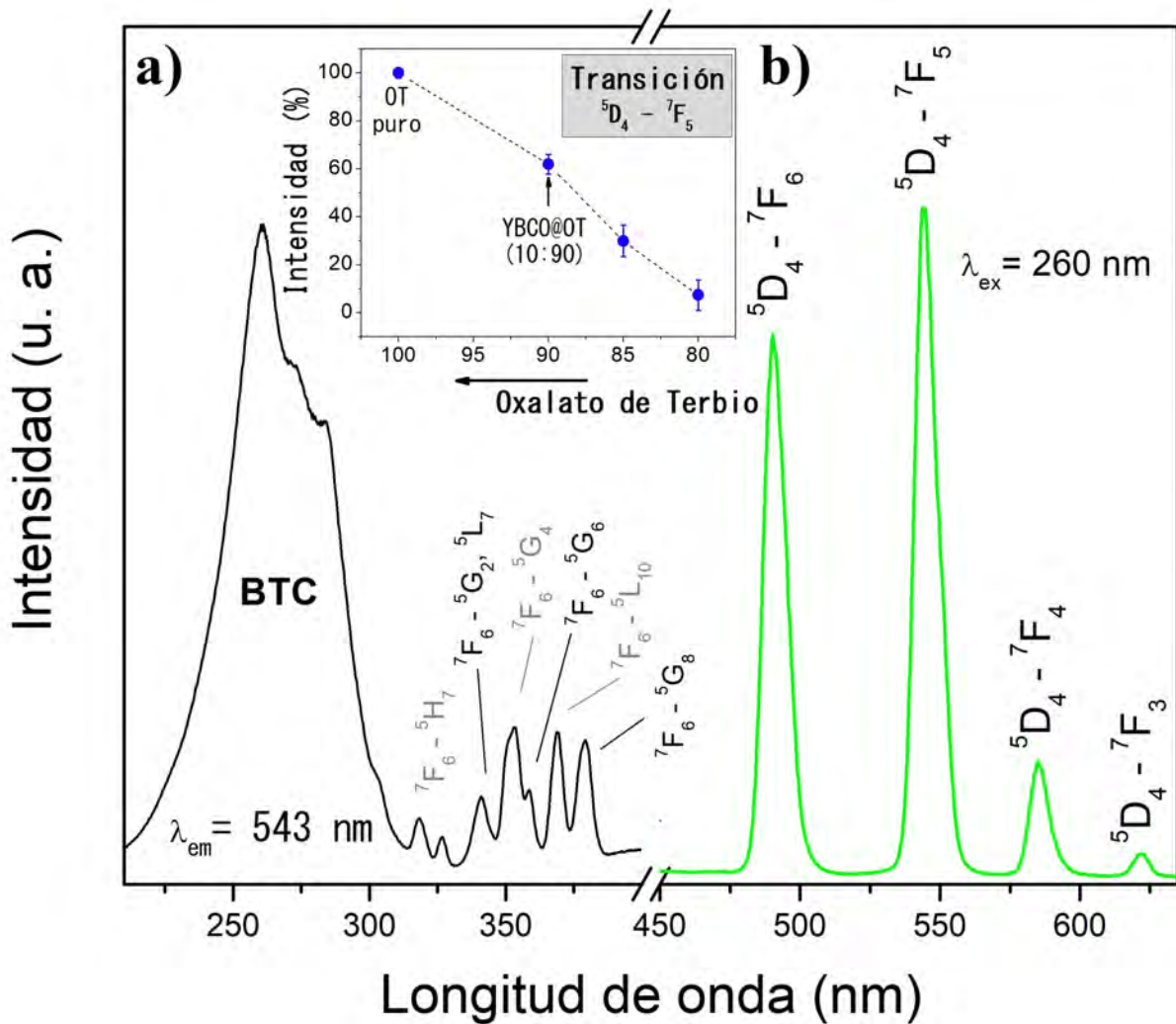


Figura 4.4.7: Espectros de excitación (a) y emisión (b) de compósitos YBCO@OT con 10 % de contenido de YBCO. En el recuadro de la figura se muestra la intensidad de emisión de la transición  ${}^5D_4 - {}^7F_5$  evaluada en compósitos YBCO@OT a diferentes proporciones en peso agregando como referencia la intensidad de emisión del OT puro que equivale a un 100 %.

CO, mientras que la caracterización magnética en función de la temperatura y campo aplicado revelaron un efecto magneto-controlado de superconductividad reentrante en compósitos con 10 % de contenido superconductor. En presencia de pequeños campos magnéticos, la interacción electromagnética entre orden magnético y estado superconductor tiende a desvanecer la superconductividad. El campo de intercambio inducido por la coraza antiferromagnética actúa sobre los núcleos superconductores de YBCO suprimiendo el estado superconductor, y por ende, observando la transición de reentrada a  $T_{c2}$ . Al evaluar las temperaturas críticas en compósitos 10:90 se encontró que  $T_{c1}$  y  $T_{c2}$  son de  $92 \pm 0.1$  K y  $\approx 3 \pm 0.5$  K, respectivamente, coincidiendo esta última con el ordenamiento antiferromagnético a  $T_N = 3.8$  K. Dado que el campo magnético externo induce la polarización de espín en el antiferromagneto promoviendo la interacción electromagnética entre núcleo superconductor y coraza antiferromagnética, un efecto magne-

torresistivo en el núcleo superconductor podría inducirse como consecuencia directa de la aplicación de pequeños campos magnéticos. Esto supondría la posibilidad de magneto-inducir de forma controlada una transición entre diferentes estados resistivos en un superconductor, efecto que podría resultar particularmente interesante estudiar en espintrónica dada la importante proeza de diseñar dispositivos electrónicos de efecto conmutable donde la transición entre diferentes estados eléctricos o electrónicos pueda realizarse a través de pequeños campos magnéticos y altas frecuencias de operación aprovechando además la dinámica ultrarrápida de la magnetización que ofrece un antiferromagneto.



# 5

## CONCLUSIONES GENERALES

En resumen, en este trabajo se presenta un estudio sistemático de las propiedades magnéticas y estructurales en compósitos híbridos Superconductor/Antiferromagneto. Combinando oxalato de terbio heptahidratado y partículas superconductoras de YBCO en estructuras tipo núcleo-coraza se estudió la influencia del orden antiferromagnético en el estado superconductor.

La primera etapa de este proyecto de investigación se centró en la síntesis y caracterización magnética y estructural de los núcleos superconductores de YBCO; partículas microestructuradas obtenidas por molienda mecánica y caracterizadas en función del tamaño de partícula y cristal. Los estudios magnéticos revelaron la presencia de una importante contribución ferromagnética que coexiste con la superconductividad a bajas temperaturas y reducidos tamaños de partícula. Se sugiere que la mejora del acoplamiento magneto-eléctrico inducido por el rompimiento de la simetría de inversión-espacial en las láminas más cercanas a los defectos estructurales es la responsable de tal característica ferromagnética, lo que deriva en un efecto superconductor reentrante en partículas de 385 nm. Estos resultados muestran que la reducción del tamaño de partícula y cristal debilita la superconductividad y mejora el ferromagnetismo simultáneamente, hecho que resulta particularmente interesante, pues a diferencia de informes previos en el campo, esta es la primera vez que un efecto superconductor reentrante en partículas de YBCO es observado como consecuencia directa del tamaño finito de partícula y cristal. Este aspecto es importante porque brinda nuevos datos acerca del rol que desempeña la microestructura en las propiedades magnéticas de superconductores mesoscópicos, invaluable aporte desde el punto de vista fundamental en la comprensión de los mecanismos físicos que rigen el ferromagnetismo superficial en nanopartículas de materiales que en principio no son magnéticos. Al evaluar el parámetro Ginzburg-Landau y las temperaturas críticas en las

partículas de 385 nm se encontró que  $\kappa \sim 1.29 \pm .03$  mientras que  $T_{c1}$  y  $T_{c2}$  son de  $92 \pm 0.5$  K y  $\approx 10 \pm 3$  K, respectivamente. Basados en estos resultados y a fin de aminorar al máximo los efectos magnéticos promovidos por la microestructura de los núcleos superconductores en las propiedades magnéticas de las heteroestructuras YBCO@OT, partículas superconductoras entre 800 y 1,000 nm fueron empleadas en la fabricación de los compósitos.

Por otra parte, la síntesis y caracterización magnética, estructural y fotoluminiscente de monocristales de oxalato de terbio heptahidratados, novedoso fósforo magnético utilizado como coraza en la elaboración de los compósitos híbridos superconductores, se presenta en la segunda etapa de este proyecto de investigación. El estudio de las propiedades magnéticas reveló que este compuesto presenta una transición antiferromagnética a  $T_N = 3.8$  K, y se sugiere que la interacción de superintercambio  $Tb^{3+}-O^{2-}-Tb^{3+}$  es la responsable de tal ordenamiento magnético. El momento magnético efectivo por ion  $Tb^{3+}$  se estimó de  $\approx 9.58 \mu_B$ , el cual coincide muy bien con el valor teórico reportado para un estado multiplete basal  $^7F_6$  en el régimen ion-libre. El estudio de las propiedades fotoluminiscentes, por otro lado, proporciona evidencia confiable que demuestra una emisión sensibilizada por efecto antena, lo que significa que la transferencia de energía ligando-metal contribuye a la población del nivel emisor  $^5D_4$  asistiendo al proceso de relajación cruzada. Este resultado es sin duda una de las mayores aportaciones que ofrece este trabajo, pues a diferencia de informes previos en el campo, el estudio brinda una idea más general acerca de los mecanismos de migración energética implicados en sistemas con altas concentraciones de iones activos, lo cual es fundamental en el desarrollo de nuevos dispositivos de iluminación de estado sólido. Adicionalmente a estos resultados, una optimización de las propiedades PL en monocristales de oxalato de terbio heptahidratados es observada al comparar estos resultados con los de su similar decahidratado. La mejora en la covalencia del enlace Tb-O causada por la reducción de la longitud de enlace conduce a una mayor tasa de transferencia de carga Ligando-Metal, lo que resulta en un incremento en la intensidad de emisión. Asimismo, como resultados adicionales que complementan la presente investigación, es importante señalar que mediante una novedosa modificación al procedimiento de síntesis fue posible el crecimiento de monocristales de oxalato de europio heptahidratados, fase luminiscente clave en la evaluación del estado triplete del ligando oxalato. Quizás la falta de informes previos en el campo que reporten las condiciones de crecimiento de este tipo de cristales se debe a procesos químicos que se desconocen por el momento y que ocurren con el ion europio y no con el terbio. La interfase de hidrogel puro entre la solución de nitrato y el gel de oxalato precisamente ayuda a superar estas limitantes, previniendo la precipitación espontánea de pequeños cristales en forma de polvo en la interfase evitando así la formación de una sólida coraza de oxalato de europio que impide la difusión de iones  $Eu^{3+}$  a través del gel, y por ende, el crecimiento de cristales. Esta simple y eficaz modificación al procedimiento de síntesis reduce la velocidad de reacción entre los precursores, permitiendo obtener monocristales de oxalato de europio que pueden alcanzar tamaños de hasta algunos  $mm^3$ .

Finalmente, el estudio de las propiedades magnéticas y estructurales en heteroestructuras YBCO@OT muestra que compósitos con 10 % de contenido de YBCO exhiben un efecto superconductor reentrante promovido por la fuerte interacción electromagnética entre orden magnético y estado superconductor. En presencia de pequeños campos magnéticos, la interacción electromagnética entre orden magnético y



estado superconductor tiende a desvanecer la superconductividad induciendo la transición de reentrada al estado normal a  $T_{c2}$ . Al evaluar las temperaturas críticas en compósitos 10:90 se encontró que  $T_{c1}$  y  $T_{c2}$  son de  $92 \pm 0.1$  K y  $\approx 3 \pm 0.5$  K, respectivamente, coincidiendo esta última con el ordenamiento antiferromagnético a  $T_N = 3.8$  K. Dado que el campo magnético externo induce la polarización de espín en el antiferromagneto, promoviendo la interacción electromagnética entre núcleo superconductor y coraza antiferromagnética, un efecto magnetorresistivo en el núcleo superconductor podría inducirse como consecuencia directa de la aplicación de pequeños campos magnéticos. Esto supone la posibilidad de magneto-inducir de forma controlada una transición entre diferentes estados eléctricos o electrónicos en un superconductor, efecto que podría resultar particularmente interesante estudiar en heteroestructuras laminares Superconductor/Antiferromagneto, e inclusive, Superconductor/Aislante/Fotomagneto, donde efectos como el ajuste de las propiedades de transporte electrónico mediante pequeños campos magnéticos, o radiación electromagnética, podría resultar muy interesante su estudio. Los resultados aquí presentados son el fruto de un estudio original que demuestra como la polarización de espín de un antiferromagneto bien podría usarse como medio alterno al efecto de válvula de espín superconductor en el diseño y fabricación de nuevos dispositivos electrónicos biestables de baja potencia y ultra-altas frecuencias de operación, que complementen a la electrónica clásica basada en semiconductores y que consumen mucha energía en busca de nuevas tecnologías más eficientes y amigables con el medio ambiente.

## 5.1. Aportaciones

1. A través de un estudio sistemático de las propiedades magnéticas y estructurales en partículas de YBCO se muestra la influencia que tiene el tamaño de partícula y la microestructura en las propiedades magnéticas de superconductores mesoscópicos. A diferencia de informes previos en el campo, los estudios magnéticos revelaron la presencia de una importante contribución ferromagnética que coexiste con la superconductividad a bajas temperaturas y reducidos tamaños de partícula. Se sugiere que la mejora del acoplamiento magneto-eléctrico inducido por el rompimiento de la simetría de inversión-espacial en las láminas más cercanas a los defectos estructurales es la responsable de tal característica ferromagnética, lo que conduce a un efecto superconductor reentrante en partículas de 385 nm. Estos resultados muestran que la reducción del tamaño de partícula y cristal debilita la superconductividad y mejora el ferromagnetismo simultáneamente, hecho resulta particularmente interesante, pues esta es la primera vez que se observa un efecto superconductor reentrante en partículas de YBCO como consecuencia del tamaño finito de partícula y cristal. Este aspecto es importante porque brinda nuevos datos acerca del rol que desempeña la microestructura en las propiedades magnéticas de superconductores mesoscópicos, lo que representa un invaluable aporte desde el punto de vista fundamental al problema de la coexistencia entre superconductividad volumétrica y magnetismo superficial en nanopartículas de materiales que en principio no son magnéticos.
2. Monocristales de oxalato de terbio heptahidratados a partir de la reacción controlada de nitrato de terbio y oxalato de amonio fueron crecidos mediante el método gel-difusión. A diferencia de informes previos en el campo, el estudio de las propiedades PL proporciona evidencia confiable que demuestra una emisión sensibilizada por efecto antena, lo que significa que la transferencia de energía ligando-metal contribuye a la población del nivel emisor  $^5D_4$  asistiendo al proceso de relajación cruzada. Este resultado es sin duda una de las mayores aportaciones que ofrece este trabajo, pues el estudio brinda una idea más general acerca de los mecanismos de migración energética implicados en sistemas con altas concentraciones de iones activos, lo cual es fundamental en el desarrollo de nuevos dispositivos de iluminación de estado sólido. Asimismo, como resultados adicionales que complementan la presente investigación, resulta importante señalar que a través de una novedosa modificación al procedimiento de síntesis se reporta el crecimiento de monocristales de oxalato de europio heptahidratados, fase luminiscente clave en la determinación del estado triplete del ligando oxalato. Quizás la falta de informes previos que reporten el crecimiento de este tipo de cristales se debe a procesos químicos desconocidos hasta el momento y que podrían ser exclusivos únicamente de ciertos iones lantánidos. Al colocar una interfase de hidrogel puro entre la solución de nitrato y el gel de oxalato precisamente se superan dichas limitantes, lo que permite el crecimiento de monocristales oxalato de europio que pueden alcanzar tamaños de hasta algunos  $\text{mm}^3$ . Es en este sentido que nuestro trabajo supone un importante aporte, pues esta simple y eficaz modificación al procedimiento de síntesis reduce la velocidad de reacción entre los precursores, permitiendo su aplicación en el crecimiento de nuevos sistemas cristalinos.

3. Heteroestructuras magnéticas superconductoras formadas por un núcleo superconductor de YBCO y una coraza antiferromagnética de oxalato de terbio heptahidratado fueron fabricadas y caracterizadas estructural y magnéticamente. Los estudios magnéticos en función de la temperatura y campo aplicado muestran que compósitos con 10 % de contenido de YBCO presentan un efecto superconductor reentrante promovido por la fuerte interacción electromagnética entre orden magnético y estado superconductor. En presencia de pequeños campos magnéticos, la polarización de espín de la coraza antiferromagnética actúa sobre los núcleos superconductores de YBCO suprimiendo el estado superconductor, y por ende, observando la transición de reentrada a  $T_{c2}$ . Dicha característica magnética supone un posible efecto magnetorresistivo en el núcleo superconductor, efecto que implicaría una nueva ruta en el diseño y control de las propiedades de transporte electrónico en sistemas superconductores. Dado que el campo magnético externo induce la polarización de espín en el antiferromagneto, promoviendo la interacción electromagnética entre orden magnético y estado superconductor, un efecto magneto-controlado de superconductividad reentrante es observado en heteroestructura 10:90. Esto podría resultar particularmente interesante estudiar en heteroestructuras laminares Superconductor/Antiferromagneto dada la importante proeza en espintrónica de diseñar dispositivos electrónicos de efecto conmutable donde la transición entre diferentes estados eléctricos o electrónicos pueda realizarse a través de pequeños campos magnéticos. Efectos como el ajuste de las propiedades de transporte electrónico mediante la aplicación de pequeños campos magnéticos, e inclusive, la dinámica ultrarrápida de conmutación entre diferentes estados resistivos son algunos ejemplos de comportamientos que podrían resultar muy interesante su estudio.

## 5.2. Perspectivas

### Propuesta 1

Fabricar heteroestructuras laminares Superconductor/Antiferromagneto variando el espesor de la lámina antiferromagnética y estudiar el efecto de la inducción magnética en las propiedades de transporte electrónico. Como ya se sabe, un antiferromagneto posee una estructura magnética compensada, pero con las ventajas de exhibir magnetización neta cero y una dinámica ultrarrápida de la magnetización, lo que ofrece ventajas inherentes respecto a un ferromagneto cuando este se acopla por proximidad a un superconductor, ya que se evita la formación de vórtices y corrientes desmagnetizantes además de la difusión de espín causantes de la mutua supresión entre ambos comportamientos [74]. En la Fig. 5.2.1 se muestra esquemáticamente la resistividad eléctrica hipotética en función de la temperatura de una heteroestructura laminar Superconductor/Antiferromagneto. En ausencia de un campo magnético externo y a  $T$  por debajo de  $T_{c1}$ , la resistividad eléctrica de la lámina superconductora será cero puesto que el material se encuentra en el estado superconductor. No obstante, si un campo magnético se aplica a  $T < T_{c2}$  una conmutación entre diferentes estados resistivos será inducida como consecuencia directa de la fuerte interacción electromagnética entre orden magnético y estado superconductor. El campo de intercambio del momento magnético efectivo de la lámina antiferromagnética actúa sobre la lámina superconductora

suprimiendo el estado superconductor, y por ende, produciendo la conmutación entre diferentes estados resistivos. Dicho efecto magnetorresistivo supondría su uso en espintrónica dada la importante proeza de diseñar dispositivos electrónicos bistables de baja potencia y ultra altas frecuencias de operación, lo que supone una nueva ruta alterna en la manipulación y control de las propiedades de transporte electrónico en sistemas superconductores.

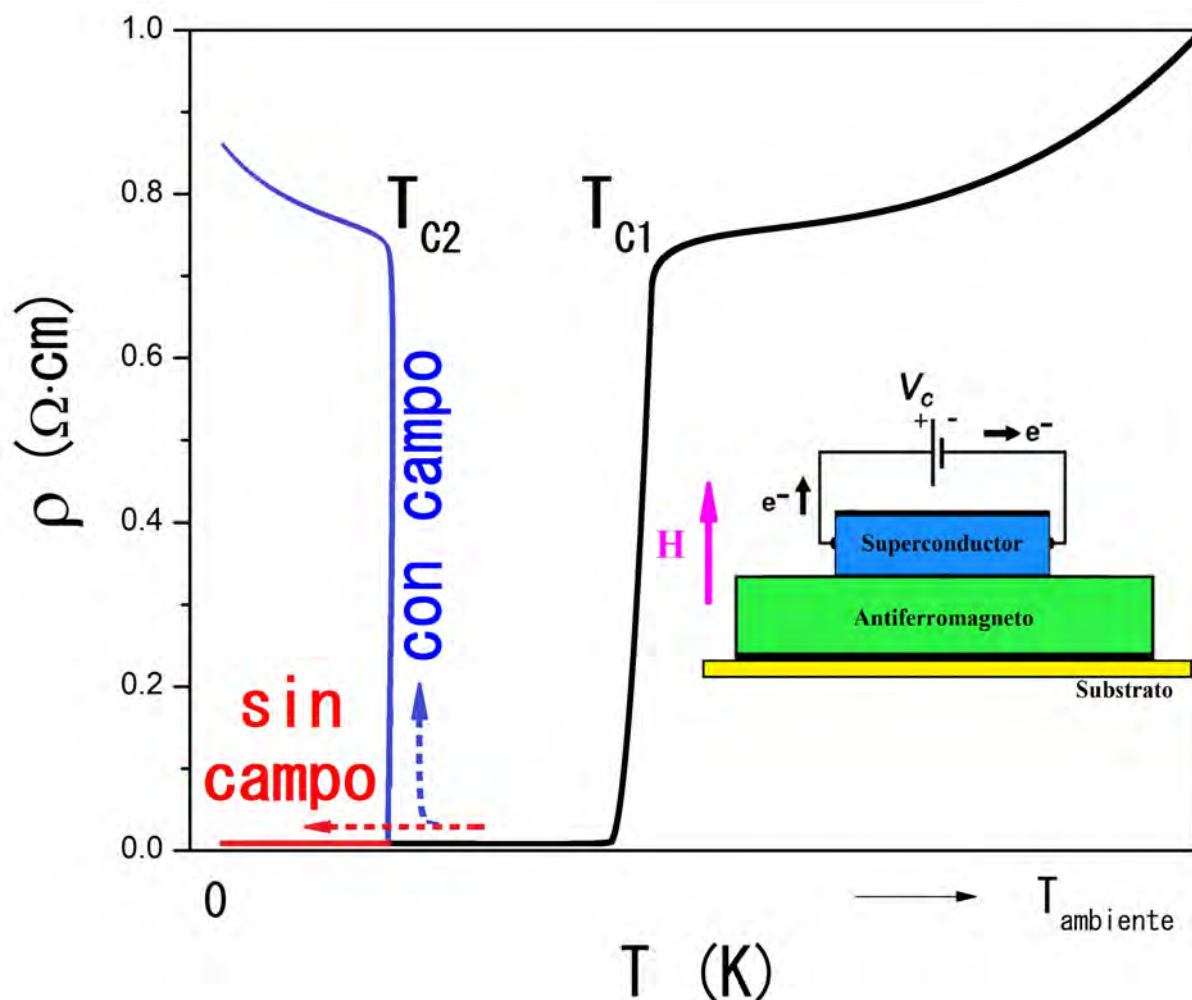


Figura 5.2.1: Resistividad eléctrica hipotética en función de la temperatura de una heteroestructura laminar Superconductor/Antiferromagneto. En presencia de un campo magnético externo y a  $T$  por debajo de  $T_{c2}$  la polarización magnética de la lámina antiferromagnética genera un campo de intercambio que induce la supresión del estado superconductor, y por ende, un cambio en la resistividad eléctrica de la lámina superconductora. Es importante mencionar que  $T_{c2}$  es establecida a su vez por la transición anti-ferromagnética a  $T_N$ .

## Propuesta 2

Construir nanoestructuras laminares Fotomagneto/Aislante/Superconductor basadas en complejos fotomagnéticos de valencia mixta, por ejemplo el azul Prusia y sus análogos [329–334], o compuestos que exhibe una foto-transición antiferromagnética como el óxido de níquel [76, 335], y estudiar los efectos del orden magnético en el estado superconductor. Efectos como el ajuste de las propiedades de transporte electrónico mediante radiación electromagnética, e inclusive, una fotoconmutación entre diferentes estados eléctricos o electrónicos son algunos ejemplos de comportamientos que podrían resultar muy interesante su estudio. Basados en los resultados previamente expuestos en este trabajo, y sabiendo que la susceptibilidad magnética neta de una heteroestructura puede considerarse como la suma de cada una de las contribuciones magnética y superconductor,  $\chi_f$  y  $\chi_s$  respectivamente, en la Fig. 5.2.2 se muestra la susceptibilidad magnética hipotética en función de la temperatura de una heteroestructura laminar Fotomagneto/Aislante/Superconductor. Cuando un haz de radiación monocromática incide sobre la lámina fotomagnética, un cambio en su momento magnético efectivo, y por ende, en  $\chi_f$ , es inducido. Esto conlleva a un incremento o descenso de  $\chi_f$  en respuesta a la fotoexcitación, lo que conduce a una transición entre diferentes estados magnéticos por debajo de  $T_{c2}$ . La foto-transición es el resultado de la interacción electromagnética entre orden magnético y estado superconductor, por lo tanto, esta únicamente ocurrirá cuando ambos comportamientos coexisten por debajo de  $T_{c2}$ . En este caso, resulta sumamente importante mencionar que  $T_{c2}$  es establecida a su vez por la transición magnética a  $T_{Curie}$ . Por otra parte, a través de una selectiva elección de los materiales de construcción será posible inferir tanto en el tipo de foto-transición inducida (ferromagneto-superconductor o viceversa) como en la temperatura crítica de reentrada. Asimismo, también es importante mencionar que la  $T_{Curie}$  debe ser menor a  $T_{c1}$ , esto a fin de que ambos parámetros de orden coexistan en un cierto intervalo de temperatura, lo que permitirá inducir o inhibir la foto-transición de reentrada al estado superconductor.

Finalmente, separar ambas regiones fotomagnética y superconductor a través de una fina película aislante será una buena forma de evitar el efecto proximidad y la difusión de espín causantes de la mutua supresión entre ambos comportamientos. Sin esta barrera aislante, ambos comportamientos podrían ser débiles y suprimirse el uno al otro [325, 326].

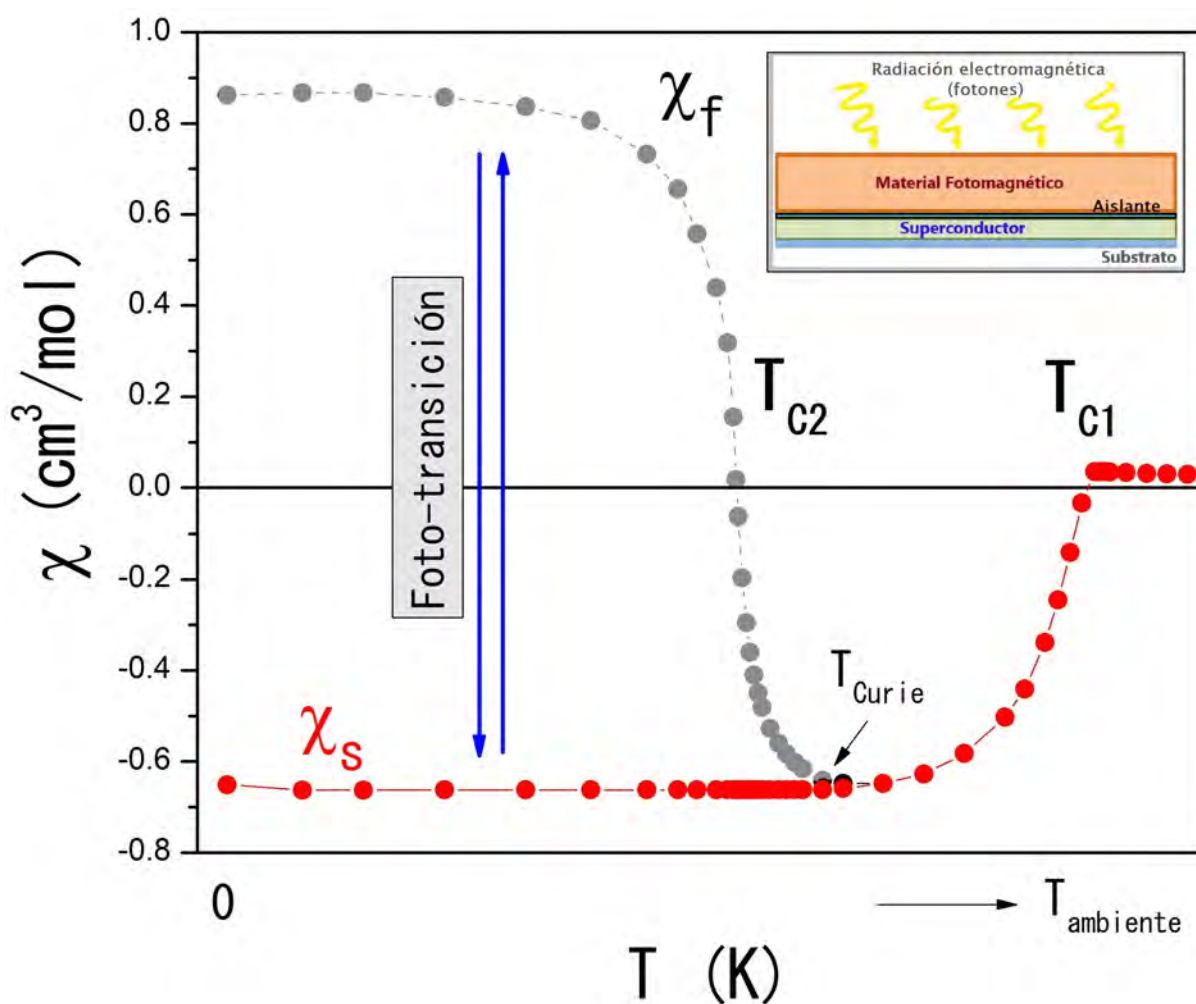


Figura 5.2.2: Susceptibilidad magnética hipotética en función de la temperatura de una estructura laminar Fotomagneto/Aislante/Superconductor.  $T_{c1}$  y  $T_{Curie}$  corresponden a las temperaturas críticas superconductora y ferromagnética respectivamente. Por otra parte,  $T_{c2}$  corresponde a la temperatura crítica de reentrada, siendo establecida por la transición ferromagnética a  $T_{Curie}$ .  $\chi_{f,s}$  representan las contribuciones ferromagnética y superconductora respectivamente, asociadas a las láminas fotomagnética y superconductora. En el recuadro de la figura se muestra una heteroestructura Fotomagneto/Aislante/Superconductor y su interacción con un haz monocromático.



## REFERENCIAS

- [1] Evgeny Y Tsymbal, Elbio RA Dagotto, Chang-Beom Eom, and Ramamoorthy Ramesh. *Multifunctional oxide heterostructures*. OUP Oxford, 2012.
- [2] Xiangyi Zhang. Heterostructures: new opportunities for functional materials. *Materials Research Letters*, 8(2):49–59, 2020.
- [3] Satishchandra B Ogale. *Thin films and heterostructures for oxide electronics*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [4] Hartmut Zabel and Samuel D Bader. *Magnetic heterostructures: advances and perspectives in spinstructures and spintransport*. 2007.
- [5] Serkan Erdin. *Magnetic superconducting heterostructures*. *arXiv preprint cond-mat/0406443*, 2004.
- [6] Trupti S Khaire, Mazin A Khasawneh, WP Pratt Jr, and Norman O Birge. Observation of spin-triplet superconductivity in Co-based Josephson junctions. *Physical review letters*, 104(13):137002, 2010.
- [7] Zohar Nussinov, Alexander Shnirman, Daniel P Arovas, Alexander V Balatsky, and Jian Xin Zhu. Spin and spin-wave dynamics in Josephson junctions. *Physical Review B*, 71(21):214520, 2005.
- [8] Taro Yamashita. Phase shift and control in superconducting hybrid structures. *IEICE Transactions on Electronics*, 101(5):378–384, 2018.
- [9] Carolin Klose, Trupti S Khaire, Yixing Wang, WP Pratt Jr, Norman O Birge, BJ McMorran, TP Ginley, JA Borchers, BJ Kirby, BB Maranville, et al. Optimization of spin-triplet supercurrent in ferromagnetic Josephson junctions. *Physical review letters*, 108(12):127002, 2012.
- [10] H Suhl and BT Matthias. Exchange scattering in superconductors. *Physical Review Letters*, 2(1):5, 1959.
- [11] LN Bulaevskii, Alexandre I Buzdin, and ML Kulić. Thin films of re-entrant ferromagnetic superconductor. *Solid state communications*, 56(4):351–354, 1985.
- [12] BT Matthias, H Suhl, and E Corenzwit. Spin exchange in superconductors. *Physical Review Letters*, 1(3):92, 1958.



- [13] Horst Rogalla and Peter H Kes. *100 years of superconductivity*. Taylor & Francis, 2011.
- [14] VL Ginzburg. Ferromagnetic superconductors. *Soviet Physics JETP-USSR*, 4(2):153–160, 1957.
- [15] G Riblet and K Winzer. Vanishing of superconductivity below a second transition temperature in  $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Al}_2$  alloys due to the kondo effect. *Solid State Communications*, 9(19):1663–1665, 1971.
- [16] Oystein Fischer and LB Maple. *Superconductivity in Ternary Compounds I: Structural, Electronic, and Lattice Properties*, volume 32. Springer Science & Business Media, 2012.
- [17] Merrill B Maple. *Superconductivity in Ternary Compounds II: Superconductivity and Magnetism*, volume 34. Springer, 2013.
- [18] WA Fertig, DC Johnston, LE DeLong, RW McCallum, MB Maple, and BT Matthias. Destruction of superconductivity at the onset of long-range magnetic order in the compound  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$ . *Physical Review Letters*, 38(17):987, 1977.
- [19] M Ishikawa and Ø Fischer. Destruction of superconductivity by magnetic ordering in  $\text{Ho}_{1.2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ . *Solid State Communications*, 23(1):37–39, 1977.
- [20] AA Abrikosov and LP Gor'kov. Contribution to the theory of superconducting alloys with paramagnetic impurities. *Zhur. Eksptl'. i Teoret. Fiz.*, 39, 1960.
- [21] Daniel Crawford, Eric Mascot, Dirk K Morr, and Stephan Rachel. High-temperature Majorana fermions in magnet-superconductor hybrid systems. *Physical Review B*, 101(17):174510, 2020.
- [22] Stevan Nadj-Perge, Ilya K Drozdov, Jian Li, Hua Chen, Sangjun Jeon, Jungpil Seo, Allan H MacDonald, B Andrei Bernevig, and Ali Yazdani. Observation of Majorana fermions in ferromagnetic atomic chains on a superconductor. *Science*, 346(6209):602–607, 2014.
- [23] Michael Ruby, Falko Pientka, Yang Peng, Felix Von Oppen, Benjamin W Heinrich, and Katharina J Franke. End states and subgap structure in proximity-coupled chains of magnetic adatoms. *Physical review letters*, 115(19):197204, 2015.
- [24] Rémy Pawlak, Marcin Kisiel, Jelena Klinovaja, Tobias Meier, Shigeki Kawai, Thilo Glatzel, Daniel Loss, and Ernst Meyer. Probing atomic structure and Majorana wavefunctions in mono-atomic Fe chains on superconducting Pb surface. *npj Quantum Information*, 2(1):1–5, 2016.
- [25] Roman M Lutchyn, Jay D Sau, and S Das Sarma. Majorana fermions and a topological phase transition in semiconductor-superconductor heterostructures. *Physical review letters*, 105(7):077001, 2010.
- [26] Vincent Mourik, Kun Zuo, Sergey M Frolov, SR Plissard, Erik PAM Bakkers, and Leo P Kouwenhoven. Signatures of Majorana fermions in hybrid superconductor-semiconductor nanowire devices. *Science*, 336(6084):1003–1007, 2012.

- [27] YC Tao and JG Hu. Superconducting spintronics: Spin-polarized transport in superconducting junctions with ferromagnetic semiconducting contact. *Journal of Applied Physics*, 107(4):1, 2010.
- [28] Burm Baek, William H Rippard, Samuel P Benz, Stephen E Russek, and Paul D Dresselhaus. Hybrid superconducting-magnetic memory device using competing order parameters. *Nature communications*, 5(1):1–6, 2014.
- [29] Konstantin K Likharev and Vasilii K Semenov. RSFQ logic/memory family: A new Josephson-junction technology for sub-terahertz-clock-frequency digital systems. *IEEE transactions on applied superconductivity*, 1(1):3–28, 1991.
- [30] V Štrbík, Š Beňačka, V Šmatko, Š Gaži, Š Chromik, E Mateev, B Blagoev, and T Nurgaliev. Properties of sfs heterostructures prepared by a focused-ion-beam technique. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 356, page 012021. IOP Publishing, 2012.
- [31] Per F Dahl. Kamerlingh onnes and the discovery of superconductivity: The leyden years, 1911–1914. *Historical Studies in the Physical Sciences*, 15(1):1–37, 1984.
- [32] Walther Meissner and Robert Ochsenfeld. Ein neuer effekt bei eintritt der supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaften*, 21(44):787–788, 1933.
- [33] H Kamerlingh Onnes. The resistance of pure mercury at helium temperatures. *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, b*, 120, 1911.
- [34] BT Matthias, H Suhl, and E Corenzwit. Ferromagnetic superconductors. *Physical Review Letters*, 1(12):449, 1958.
- [35] JA Fernandez-Baca and JW Lynn. Neutron scattering studies of the magnetic superconductor  $(\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Ru}_2$ . *Journal of Applied Physics*, 52(3):2183–2185, 1981.
- [36] JW Lynn, DE Moncton, L Passell, and W Thomlinson. Magnetic correlations and crystal-field levels in the superconductor  $(\text{Ce}_{0.73}\text{Ho}_{0.27})\text{Ru}_2$ . *Physical Review B*, 21(1):70, 1980.
- [37] JW Lynn and CJ Glinka. Magnetic properties of the superconducting alloy system  $(\text{Ce}_{1-c}\text{Ho}_c)\text{Ru}_{2|A}$  neutron scattering study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 14(2-3):179–180, 1979.
- [38] Joachim Keller and Peter Fulde. On the theory of superconductors containing magnetic impurities: Crystalline field effects. *Journal of Low Temperature Physics*, 4(3):289–298, 1971.
- [39] Peter Fulde and Ingo Peschel. Some crystalline field effects in metals. *Advances in Physics*, 21(89):1–67, 1972.
- [40] KH Müller and VN Narozhnyi. Interaction of superconductivity and magnetism in borocarbide superconductors. *Reports on Progress in Physics*, 64(8):943, 2001.
- [41] FS Bergeret, Anatoly F Volkov, and Konstantin B Efetov. Odd triplet superconductivity and related

- phenomena in superconductor-ferromagnet structures. *Reviews of modern physics*, 77(4):1321, 2005.
- [42] Alexandre I Buzdin. Proximity effects in superconductor-ferromagnet heterostructures. *Reviews of modern physics*, 77(3):935, 2005.
- [43] Alexandre Avraamovitch Golubov, M Yu Kupriyanov, and E Il'Ichev. The current-phase relation in Josephson junctions. *Reviews of modern physics*, 76(2):411, 2004.
- [44] IF Lyuksyutov\* and VL Pokrovsky. Ferromagnet–superconductor hybrids. *Advances in Physics*, 54(1):67–136, 2005.
- [45] JS Jiang, D Davidović, Daniel H Reich, and CL Chien. Oscillatory superconducting transition temperature in Nb/Gd multilayers. *Physical review letters*, 74(2):314, 1995.
- [46] LV Mercaldo, C Attanasio, C Coccorese, L Maritato, SL Prischepa, and M Salvato. Superconducting-critical-temperature oscillations in Nb/CuMn multilayers. *Physical Review B*, 53(21):14040, 1996.
- [47] Th Mühge, NN Garif'yanov, Yu V Goryunov, GG Khaliullin, LR Tagirov, K Westerholt, IA Garifullin, and H Zabel. Possible origin for oscillatory superconducting transition temperature in superconductor/ferromagnet multilayers. *Physical review letters*, 77(9):1857, 1996.
- [48] L Lazar, K Westerholt, H Zabel, LR Tagirov, Yu V Goryunov, NN Garif'yanov, and IA Garifullin. Superconductor/ferromagnet proximity effect in Fe/Pb/Fe trilayers. *Physical Review B*, 61(5):3711, 2000.
- [49] IA Garifullin, DA Tikhonov, NN Garif'yanov, L Lazar, Yu V Goryunov, S Ya Khlebnikov, LR Tagirov, K Westerholt, and H Zabel. Re-entrant superconductivity in the superconductor/ferromagnet V/Fe layered system. *Physical Review B*, 66(2):020505, 2002.
- [50] V Zdravkov, A Sidorenko, G Obermeier, S Gsell, M Schreck, C Müller, S Horn, R Tidecks, and LR Tagirov. Reentrant superconductivity in Nb/Cu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub> bilayers. *Physical review letters*, 97(5):057004, 2006.
- [51] Matthias Eschrig. Spin-polarized supercurrents for spintronics: a review of current progress. *Reports on Progress in Physics*, 78(10):104501, 2015.
- [52] Yurii A Izyumov, Yurii N Proshin, and Mensur G Khusainov. Competition between superconductivity and magnetism in ferromagnet/superconductor heterostructures. *Physics-Uspeski*, 45(2):109, 2002.
- [53] Zhiming Zheng, DY Xing, Guoya Sun, and Jinming Dong. Andreev reflection effect on spin-polarized transport in ferromagnet/superconductor/ferromagnet double tunnel junctions. *Physical Review B*, 62(21):14326, 2000.
- [54] JY Gu, C-Y You, JS Jiang, JBYaB Pearson, Ya B Bazaliy, and SD Bader. Magnetization-orientation

- dependence of the superconducting transition temperature in the Ferromagnet-Superconductor-Ferromagnet system: CuNi/Nb/CuNi. *Physical review letters*, 89(26):267001, 2002.
- [55] LR Tagirov. Low-field superconducting spin switch based on a superconductor/ferromagnet multilayer. *Physical review letters*, 83(10):2058, 1999.
- [56] Pavel V Leksin, Andrey A Kamashev, Joachim Schumann, Vladislav E Kataev, Jürgen Thomas, Bernd Büchner, and Ilgiz A Garifullin. Boosting the superconducting spin valve effect in a metallic superconductor/ferromagnet heterostructure. *Nano Research*, 9(4):1005–1011, 2016.
- [57] Daniel Huertas-Hernando, Yu V Nazarov, and Wolfgang Belzig. Absolute spin-valve effect with superconducting proximity structures. *Physical review letters*, 88(4):047003, 2002.
- [58] AA Kamashev, NN Garif’yanov, AA Validov, J Schumann, V Kataev, B Büchner, Ya V Fominov, and IA Garifullin. Superconducting spin-valve effect in heterostructures with ferromagnetic heusler alloy layers. *Physical Review B*, 100(13):134511, 2019.
- [59] Ya V Fominov, Alexandre Avraamovitch Golubov, T Yu Karminskaya, M Yu Kupriyanov, Rafael’Garunovich Deminov, and Lenar Rafgatovich Tagirov. Superconducting triplet spin valve. *JETP letters*, 91(6):308–313, 2010.
- [60] K Westerholt, D Sprungmann, H Zabel, R Brucas, Björgvin Hjörvarsson, DA Tikhonov, and IA Garifullin. Superconducting spin valve effect of a V layer coupled to an antiferromagnetic [Fe/V] superlattice. *Physical review letters*, 95(9):097003, 2005.
- [61] VN Kushnir and M Yu Kupriyanov. Parametric spin-valve effect in superconductor/ferromagnet structures. *Low Temperature Physics*, 42(10):900–904, 2016.
- [62] Zh Devizorova, SV Mironov, AS Mel’Nikov, and A Buzdin. Electromagnetic proximity effect controlled by spin-triplet correlations in superconducting spin-valve structures. *Physical Review B*, 99(10):104519, 2019.
- [63] A Yu Rusanov, M Hesselberth, J Aarts, and Alexandre I Buzdin. Enhancement of the superconducting transition temperature in Nb/permalloy bilayers by controlling the domain state of the ferromagnet. *Physical review letters*, 93(5):057002, 2004.
- [64] Sangjun Oh, D Youm, and MR Beasley. A superconductive magnetoresistive memory element using controlled exchange interaction. *Applied physics letters*, 71(16):2376–2378, 1997.
- [65] Alexandre I Buzdin, AV Vedyayev, and NV Ryzhanova. Spin-orientation–dependent superconductivity in F/S/F structures. *EPL (Europhysics Letters)*, 48(6):686, 1999.
- [66] Ion C Moraru, WP Pratt Jr, and Norman O Birge. Magnetization-dependent  $T_c$  shift in ferromagnet/superconductor/ferromagnet trilayers with a strong ferromagnet. *Physical review letters*, 96(3):037004, 2006.

- [67] Giorgio De Simoni, Elia Strambini, JS Moodera, FS Bergeret, and Francesco Giazotto. A superconducting absolute spin valve. *arXiv preprint arXiv:1806.03151*, 2018.
- [68] JG Huber, WA Fertig, and MB Maple. Superconducting—normal phase boundaries of (La, Th)Ce systems. *Solid State Communications*, 15(3):453–457, 1974.
- [69] Tamifusa Matsuura, Shin’ichi Ichinose, and Yosuke Nagaoka. Theory of kondo effect in superconductors I: Transition temperature and upper critical field. *Progress of Theoretical Physics*, 57(3):713–733, 1977.
- [70] Klaus Winzer. Die elektrischen eigenschaften des kondo-supraleiters (La, Ce)Al<sub>2</sub>. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei*, 265(2):139–164, 1973.
- [71] MB Maple, WA Fertig, AC Mota, LE DeLong, D Wohlleben, and R Fitzgerald. The re-entrant superconducting-normal phase boundary of the kondo system (La, Ce)Al<sub>2</sub>. *Solid State Communications*, 11(6):829–834, 1972.
- [72] SI Epstein, RJ Higgins, DH Lowndes, F Steglich, and JF Smith. de Haas–van Alphen scattering measurements on the reentrant superconductor La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 32(9):5683, 1985.
- [73] Nicola A Spaldin. *Magnetic materials: fundamentals and applications*. Cambridge university press, 2010.
- [74] Lina G Johnsen, Sol H Jacobsen, and Jacob Linder. Magnetic control of superconducting heterostructures using compensated antiferromagnets. *Physical Review B*, 103(6):L060505, 2021.
- [75] V Baltz, Aurelien Manchon, M Tsoi, T Moriyama, T Ono, and Y Tserkovnyak. Antiferromagnetic spintronics. *Reviews of Modern Physics*, 90(1):015005, 2018.
- [76] Nguyen Phuc Duong, Takuya Satoh, and Manfred Fiebig. Ultrafast manipulation of antiferromagnetism of NiO. *Physical review letters*, 93(11):117402, 2004.
- [77] M Fiebig. Ultrafast magnetization dynamics of antiferromagnetic NiO. In *APS March Meeting Abstracts*, pages V42–002, 2005.
- [78] David M Friedman. *New research on YBCO superconductors*. Nova Publishers, 2008.
- [79] Maw-Kuen Wu, Jo R Ashburn, CIJ Torng, Pei-Herng Hor, RI L Meng, Lo Gao, Z Jo Huang, YQ Wang, and aCW Chu. Superconductivity at 93 k in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Physical review letters*, 58(9):908, 1987.
- [80] Dinu Alexander, Kukku Thomas, S Sisira, G Vimal, Kamal P Mani, PR Biju, NV Unnikrishnan, MA Ittyachen, and Cyriac Joseph. Photoluminescence properties of fully concentrated terbium oxalate: a novel efficient green emitting phosphor. *Materials Letters*, 189:160–163, 2017.
- [81] Etienne du Tremolet De Lacheisserie, Damien Gignoux, and Michel Schlenker. *Magnetism: II-Materials and Applications*. Springer Science & Business Media, 2012.

- [82] John Bardeen, Leon N Cooper, and John Robert Schrieffer. Theory of superconductivity. *Physical Review*, 108(5):1175, 1957.
- [83] Terry P Orlando and Kevin A Delin. *Foundations of applied superconductivity*, volume 8. Addison-Wesley Reading, MA, 1991.
- [84] Brian Josephson. Possible new effect in superconducting tunneling. *Phys. Lett.*, 1:251–253, 1962.
- [85] Philip W Anderson and John M Rowell. Probable observation of the Josephson superconducting tunneling effect. *Physical Review Letters*, 10(6):230, 1963.
- [86] Leo Esaki. New phenomenon in narrow germanium p-n junctions. *Physical review*, 109(2):603, 1958.
- [87] Ivar Giaever. Electron tunneling between two superconductors. *Physical Review Letters*, 5(10):464, 1960.
- [88] J George Bednorz and K Alex Müller. Possible high  $c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 64(2):189–193, 1986.
- [89] Takehiko Ishiguro, Kunihiko Yamaji, and Gunzi Saito. *Organic superconductors*, volume 88. Springer Science & Business Media, 2012.
- [90] Lahcène Ouahab and Eduard Yagubskii. *Organic conductors, superconductors and magnets: from synthesis to molecular electronics*, volume 139. Springer Science & Business Media, 2012.
- [91] SSP Parkin, EM Engler, RR Schumaker, R Lagier, VY Lee, JC Scott, and Ro L Greene. Superconductivity in a new family of organic conductors. *Physical Review Letters*, 50(4):270, 1983.
- [92] Denis Jérôme. Organic conductors: From charge density wave TTF-TCNQ to superconducting  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ . *Chemical reviews*, 104(11):5565–5592, 2004.
- [93] B Batlogg, DJ Bishop, Ernst Bucher, B Golding Jr, AP Ramirez, Z Fisk, and JL Smith. Superconductivity and heavy fermions. In *Anomalous Rare Earths and Actinides*, pages 441–446. Elsevier, 1987.
- [94] Sabine Tornow, Vilen Zevin, and Gertrud Zwicknagl. Heavy fermions and superconductivity in doped cuprates. *Annalen der Physik*, 508(6):501–525, 1996.
- [95] M Brian Maple. Experimental summary-valence fluctuations, heavy fermions, and high- $T_c$  superconductivity. *Physica B: Condensed Matter*, 171(1-4):389–396, 1991.
- [96] Ar Abanov, Andrey V Chubukov, and Jörg Schmalian. Fingerprints of spin mediated pairing in cuprates. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 117:129–151, 2001.
- [97] Guanhua Chen and William A Goddard. The magnon pairing mechanism of superconductivity in cuprate ceramics. *Science*, 239(4842):899–902, 1988.

- 
- [98] Sergei G Ovchinnikov. Exotic superconductivity and magnetism in ruthenates. *Physics-Uspekhi*, 46(1):21, 2003.
- [99] Yi Zhou, Chao Cao, and Fu-Chun Zhang. Theory for superconductivity in alkali chromium arsenides  $A_2Cr_3As_3$  ( $A = K, Rb, Cs$ ). *arXiv preprint arXiv:1502.03928*, 2015.
- [100] Christian Platt, Carsten Honerkamp, and Werner Hanke. Pairing in the iron arsenides: a functional RG treatment. *New Journal of Physics*, 11(5):055058, 2009.
- [101] Tôru Moriya and Kazuo Ueda. Antiferromagnetic spin fluctuation and superconductivity. *Reports on Progress in Physics*, 66(8):1299, 2003.
- [102] Mazin and David J Singh. Ferromagnetic spin fluctuation induced superconductivity in  $Sr_2RuO_4$ . *Physical review letters*, 79(4):733, 1997.
- [103] H Rietschel and H Winter. Role of spin fluctuations in the superconductors Nb and V. *Physical Review Letters*, 43(17):1256, 1979.
- [104] M Tinkham and CJ Lobb. Physical properties of the new superconductors. In *Solid State Physics*, volume 42, pages 91–134. Elsevier, 1989.
- [105] Feng Duan and Jin Guojun. *Introduction To Condensed Matter Physics: Volume I*. World Scientific Publishing Company, 2005.
- [106] Alexei A Abrikosov. On the magnetic properties of superconductors of the second group. *Sov. Phys. JETP*, 5:1174–1182, 1957.
- [107] Vadim Vasil’evich Schmidt. *The physics of superconductors: Introduction to fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [108] Tien-Tsan Shieh. *The Ginzburg-Landau theory for a thin superconducting loop in a large magnetic field*. PhD thesis, Indiana University, 2007.
- [109] Paul Hlawiczka. *Introducción a la electrónica cuántica*. Reverté, 1977.
- [110] Siegfried Christian. *Low-Temperature Physics*. Springer Science & Business Media, 2005.
- [111] Daniel Persson, Oleksii Shevtsov, Tomas Löfwander, and Mikael Fogelström. Spectral properties of superconductors with ferromagnetically ordered magnetic impurities. *Physical Review B*, 92(24):245430, 2015.
- [112] George Gruner and Alfréd Zawadowski. Magnetic impurities in non-magnetic metals. *Reports on Progress in Physics*, 37(12):1497, 1974.
- [113] E Müller-Hartmann and J Zittartz. Kondo effect in superconductors. *Physical Review Letters*, 26(8):428, 1971.
- [114] MB Maple. The superconducting transition temperature of  $La_{1-x}Gd_xAl_2$ . *Physics Letters A*, 26(10):513–514, 1968.

- [115] JE Crow and RD Parks. The transition temperature of superconductors with paramagnetic impurities. *Physics Letters*, 21(4):378–379, 1966.
- [116] F Reif and Michael A Woolf. Energy gap in superconductors containing paramagnetic impurities. *Physical Review Letters*, 9(7):315, 1962.
- [117] DE Moncton, DB McWhan, PH Schmidt, G Shirane, W Thomlinson, MB Maple, HB MacKay, LD Woolf, Z Fisk, and DC Johnston. Oscillatory magnetic fluctuations near the superconductor-to-ferromagnet transition in  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$ . *Physical Review Letters*, 45(25):2060, 1980.
- [118] JW Lynn, G Shirane, W Thomlinson, RN Shelton, and DE Moncton. Magnetic properties of the reentrant ferromagnetic superconductor  $\text{HoMo}_6\text{S}_8$ . *Physical Review B*, 24(7):3817, 1981.
- [119] P Koorevaar, Y Suzuki, R Coehoorn, and J Aarts. Decoupling of superconducting V by ultrathin Fe layers in V/Fe multilayers. *Physical Review B*, 49(1):441, 1994.
- [120] Christoph Strunk, Christoph Sürgers, Uwe Paschen, and H v Löhneysen. Superconductivity in layered Nb/Gd films. *Physical Review B*, 49(6):4053, 1994.
- [121] G Verbanck, CD Potter, V Metlushko, R Schad, VV Moshchalkov, and Y Bruynseraede. Coupling phenomena in superconducting Nb/Fe multilayers. *Physical Review B*, 57(10):6029, 1998.
- [122] Guokui Liu and Bernard Jacquier. *Spectroscopic properties of rare earths in optical materials*, volume 83. Springer Science & Business Media, 2006.
- [123] Ture Damhus, RM Hartshorn, and AT Hutton. Nomenclature of inorganic chemistry: Iupac recommendations 2005. *Chemistry International*, 2005.
- [124] Ana de Bettencourt-Dias. *Luminescence of lanthanide ions in coordination compounds and nanomaterials*. John Wiley & Sons, 2014.
- [125] William Paul Risk, William Paul Risk, TR Gosnell, and AV Nurmikko. *Compact blue-green lasers*. Cambridge University Press, 2003.
- [126] Jean-Claude G Bünzli, Steve Comby, Anne-Sophie Chauvin, and Caroline DB Vandevyver. New opportunities for lanthanide luminescence. *Journal of rare earths*, 25(3):257–274, 2007.
- [127] Brian G Wybourne. Spectroscopic properties of rare earths. 1965.
- [128] B Henderson. G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, 1989.
- [129] RJ Kennedy and JA Campbell. Strain modulation of optical  $f-f$  transitions of lanthanide ions. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 13(29):5341, 1980.
- [130] Arthur J Freeman and RE Watson. Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions. *Physical Review*, 127(6):2058, 1962.
- [131] Brian Henderson and G Frank Imbusch. *Optical spectroscopy of inorganic solids*, volume 44. Oxford University Press, 2006.



- [132] Richard L Carlin. *Magnetochemistry*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [133] Govind B Nair and Sanjay J Dhoble. *The fundamentals and applications of light-emitting diodes: the revolution in the lighting industry*. Woodhead Publishing, 2020.
- [134] Gerhard Heinrich Dieke, Henry Milton Crosswhite, Hannah Crosswhite, et al. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. 1968.
- [135] Marta Quintanilla Morales. *Caracterización espectroscópica y aplicaciones de la conversión infrarrojo-visible en  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{YF}_3$  activados con iones  $\text{Tm}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$* . PhD thesis, Universidad Autónoma de Madrid, 2010.
- [136] Jose Solé, Luisa Bausa, and Daniel Jaque. *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. John Wiley & Sons, 2005.
- [137] Wenjing Liu, Yuhua Wang, Mingqi Zhang, and Yunxian Zheng. Synthesis of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  coated  $\text{Y}_2\text{O}_3$  phosphors by urea-assisted homogeneous precipitation and its photoluminescence properties. *Materials Letters*, 96:42–44, 2013.
- [138] Robert Martin Eisberg, Robert Resnick, Leonel Cota Araiza, et al. *Física cuántica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas*. 1994.
- [139] DR Vij. *Luminescence of solids*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [140] George Frederick John Garlick. *Luminescent materials*. Clarendon Press, 1949.
- [141] G Blasse. Luminescent materials: is there still news? *Journal of Alloys and Compounds*, 225(1-2):529–533, 1995.
- [142] Claudio Furetta and Pao-Shan Weng. *Operational thermoluminescence dosimetry*. World Scientific, 1998.
- [143] Michael Gaft, Renata Reisfeld, and Gérard Panczer. *Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials*. Springer, 2015.
- [144] Adrian Kitai. *Luminescent materials and applications*, volume 25. John Wiley & Sons, 2008.
- [145] U Happek, A Setlur, AM Srivastava, J Collins, D Lockwood, and K Mishra. Physics and chemistry of luminescence materials, wm yen memorial symposium. The Electrochemical Society, 2009.
- [146] Stephen WS McKeever. *Thermoluminescence of solids*, volume 3. Cambridge University Press, 1988.
- [147] Chun-Hui Huang. *Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2011.
- [148] Richard C Ropp. *Luminescence and the solid state*, volume 12. Elsevier, 2013.
- [149] Cornelis R Ronda. *Luminescence: from theory to applications*. John Wiley & Sons, 2007.

- [150] Eduardo G Yukihara and Stephen WS McKeever. *Optically stimulated luminescence: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2011.
- [151] Fei Hong, Liqun Zhou, Ling Li, Qinghua Xia, and Menglin Ye. Hydrothermal synthesis and properties of a red-emitting phosphor of fully concentrated  $\text{Eu}^{3+}$  based oxalate  $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . *Materials Research Bulletin*, 60:252–257, 2014.
- [152] KK Pukhov, F Pelle, and J Heber. Multiphonon relaxation of excited rare-earth ions in ionic matrices. *Molecular Physics*, 101(7):1001–1006, 2003.
- [153] Pekka Hänninen and Harri Härmä. *Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects*, volume 7. Springer Science & Business Media, 2011.
- [154] Miroslav Dramićanin. *Luminescence thermometry: methods, materials, and applications*. Woodhead Publishing, 2018.
- [155] Jean-Claude G Buenzli. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 293:19–47, 2015.
- [156] DB Ambili Raj, Biju Francis, MLP Reddy, Rachel R Butorac, Vincent M Lynch, and Alan H Cowley. Highly luminescent poly (methyl methacrylate)-incorporated europium complex supported by a carbazole-based fluorinated  $\beta$ -diketonate ligand and a 4, 5-bis (diphenylphosphino)-9, 9-dimethylxanthene oxide co-ligand. *Inorganic chemistry*, 49(19):9055–9063, 2010.
- [157] Sarika Sivakumar, MLP Reddy, Alan H Cowley, and Rachel R Butorac. Lanthanide-based coordination polymers assembled from derivatives of 3, 5-dihydroxy benzoates: syntheses, crystal structures, and photophysical properties. *Inorganic chemistry*, 50(11):4882–4891, 2011.
- [158] AR Ramya, Debajit Sharma, Srinivasan Natarajan, and MLP Reddy. Highly luminescent and thermally stable lanthanide coordination polymers designed from 4-(dipyridin-2-yl) aminobenzoate: efficient energy transfer from  $\text{Tb}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{3+}$  in a mixed lanthanide coordination compound. *Inorganic chemistry*, 51(16):8818–8826, 2012.
- [159] Douglas A Skoog, F James Holler, and Stanley R Crouch. *Principles of instrumental analysis*. Cengage learning, 2017.
- [160] Joseph R Lakowicz. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer science & business media, 2013.
- [161] John Turton Randall and Maurice Hugh Frederick Wilkins. Phosphorescence and electron traps-I. the study of trap distributions. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 184(999):365–389, 1945.
- [162] Farrington Daniels, Charles A Boyd, and Donald F Saunders. Thermoluminescence as a research tool. *Science*, 117(3040):343–349, 1953.
- [163] EH Haskell, IK Bailiff, GH Kenner, PL Kaipa, and ME Wrenn. Thermoluminescence measure-

- ments of gamma-ray doses attributable to fallout from the nevada test site using building bricks as natural dosimeters. *Health physics*, 66(4):380–391, 1994.
- [164] Jim Breithaupt. *New understanding physics for advanced level*, 2000.
- [165] Ivan Pelant and Jan Valenta. *Luminescence spectroscopy of semiconductors*. Oxford University Press, 2012.
- [166] DR Vij. *Luminescence of solids*, plenum. *New York*, 1998.
- [167] Hardev S. *Luminescence Related Phenomena and their Applications*. Trans Tech Publications, 2014.
- [168] Rosalinde Hendrika Pots, Etiennette Auffray, and Stefan Gundacker. Exploiting cross-luminescence in BaF<sub>2</sub> for ultrafast timing applications using deep-ultraviolet sensitive HPK silicon photomultipliers. *Frontiers in Physics*, 8:592875, 2020.
- [169] Francesco De Notaristefani, Paul Lecoq, and Marc Schneegans. *Heavy Scintillators for Scientific and Industrial Applications: Proceedings of the Cristal 2000 International Workshop*. Atlantica Séguier Frontières, 1993.
- [170] Luyanda L Noto, Hendrik C Swart, Bakang M Mothudi, Pontsho S Mbule, and Mokhotjwa S Dhlamini. The dynamics of luminescence. *Luminescence-An Outlook on the Phenomena and their Applications*, 2016.
- [171] George Blasse and BC Grabmaier. A general introduction to luminescent materials. In *Luminescent materials*, pages 1–9. Springer, 1994.
- [172] Duward F Shriver, Peter William Atkins, and Cooper H Langford. *Química inorgánica. II*, volume 2. Reverté, 1998.
- [173] LL Noto, ML Chitambo, OM Ntwaeaborwa, and HC Swart. Photoluminescence and thermoluminescence properties of Pr<sup>3+</sup> doped ZnTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> phosphor. *Powder technology*, 247:147–150, 2013.
- [174] SI Weissman. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium. *The Journal of Chemical Physics*, 10(4):214–217, 1942.
- [175] Kohei Miyata. *Highly Luminescent Lanthanide Complexes with Specific Coordination Structures*. Springer Science & Business Media, 2014.
- [176] Renata Reisfeld and Christian K Jorgensen. *Lasers and excited states of rare earths*, volume 1. Springer Science & Business Media, 2012.
- [177] Frederick S Richardson. Terbium (III) and europium (III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems. *Chemical Reviews*, 82(5):541–552, 1982.
- [178] Vincenzo Balzani, Nanda Sabbatini, and Franco Scandola. ”second-sphere”photochemistry and photophysics of coordination compounds. *Chemical Reviews*, 86(2):319–337, 1986.

- [179] GE Buono-Core, H Li, and B Marciniak. Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution. *Coordination Chemistry Reviews*, 99:55–87, 1990.
- [180] Pierre P Barthelemy and Gregory R Choppin. Luminescence study of complexation of europium and dicarboxylic acids. *Inorganic Chemistry*, 28(17):3354–3357, 1989.
- [181] Susumu Sato and Masanobu Wada. Relations between intramolecular energy transfer efficiencies and triplet state energies in rare earth  $\beta$ -diketone chelates. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 43(7):1955–1962, 1970.
- [182] F Halverson, JS Brinen, and JR Leto. Photoluminescence of lanthanide complexes III. synergic agent complexes involving extended chromophores. *The Journal of Chemical Physics*, 41(9):2752–2760, 1964.
- [183] Stephane Petoud, Jean-Claude G Bünzli, Kurt J Schenk, and Claude Piguet. Luminescent properties of lanthanide nitrate complexes with substituted bis(benzimidazolyl) pyridines. *Inorganic chemistry*, 36(7):1345–1353, 1997.
- [184] MP Oude Wolbers, FCJM Van Veggel, and BHM Snellink-Rue. J. W Hofstraat, FAJ Geurts, DN Reinhoudt. *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, 2:2141–2150, 1998.
- [185] Silvia MB Costa, MM Velázquez, N Tamai, and I Yamazaki. Luminescence of porphyrins: Relevance to electron transfer processes. *Journal of luminescence*, 48:341–351, 1991.
- [186] Martti Latva, Harri Takalo, Veli-Matti Mukkala, Cristina Matachescu, Juan C Rodríguez-Ubis, and Jouko Kankare. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide (III) luminescence quantum yield. *Journal of Luminescence*, 75(2):149–169, 1997.
- [187] Zubair Ahmed and K Iftikhar. Sensitization of visible and NIR emitting lanthanide (III) ions in noncentrosymmetric complexes of hexafluoroacetylacetone and unsubstituted monodentate pyrazole. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(44):11183–11201, 2013.
- [188] N Arnaud and J Georges. Comprehensive study of the luminescent properties and lifetimes of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  chelated with various ligands in aqueous solutions: influence of the synergic agent, the surfactant and the energy level of the ligand triplet. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59(8):1829–1840, 2003.
- [189] L Armelao, S Quici, F Barigelletti, G Accorsi, G Bottaro, M Cavazzini, and E Tondello. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. *Coordination Chemistry Reviews*, 254(5-6):487–505, 2010.
- [190] AP Demchenko, AS Klymchenko, VG Pivovarenko, and S Ercelen. Springer series on fluorescence methods and applications. In *Fluorescence Spectroscopy, Imaging and Probes—New Tools in Chemical, Physical and Life Sciences*, volume 2, page 101. Springer-Verlag Heidelberg, Germany, 2002.

- [191] Th Förster. 10th spiess memorial lecture. transfer mechanisms of electronic excitation. *Discussions of the Faraday Society*, 27:7–17, 1959.
- [192] David L Dexter. A theory of sensitized luminescence in solids. *The Journal of Chemical Physics*, 21(5):836–850, 1953.
- [193] A Juris, V Balzani, F Barigelletti, S Campagna, P I Belser, and A von von Zelewsky. Ru (II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence. *Coordination Chemistry Reviews*, 84:85–277, 1988.
- [194] Marco Montalti, Alberto Credi, Luca Prodi, and M Teresa Gandolfi. *Handbook of photochemistry*. CRC press, 2006.
- [195] Jean Pierre Sauvage, Jean Paul Collin, Jean Claude Chambron, Stephane Guillerez, Christophe Coudret, Vincenzo Balzani, Francesco Barigelletti, Luisa De Cola, and Lucia Flamigni. Ruthenium (II) and osmium (II) bis(terpyridine) complexes in covalently-linked multicomponent systems: synthesis, electrochemical behavior, absorption spectra, and photochemical and photophysical properties. *Chemical Reviews*, 94(4):993–1019, 1994.
- [196] Elisabeth Bardez, Isabelle Devol, Bernadette Larrey, and Bernard Valeur. Excited-state processes in 8-hydroxyquinoline: photoinduced tautomerization and solvation effects. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(39):7786–7793, 1997.
- [197] BH Bakker, M Goes, N Hoebe, HJ Van Ramesdonk, JW Verhoeven, MHV Werts, and JW Hofstraat. Luminescent materials and devices: lanthanide azatriphenylene complexes and electroluminescent charge transfer systems. *Coordination chemistry reviews*, 208(1):3–16, 2000.
- [198] Amanda PS Samuel, Evan G Moore, Marco Melchior, Jide Xu, and Kenneth N Raymond. Water-soluble 2-hydroxyisophthalamides for sensitization of lanthanide luminescence. *Inorganic chemistry*, 47(17):7535–7544, 2008.
- [199] Evan G Moore, Jide Xu, Christoph J Jocher, Ingrid Castro-Rodriguez, and Kenneth N Raymond. Highly luminescent lanthanide complexes of 1-hydroxy-2-pyridinones. *Inorganic chemistry*, 47(8):3105–3118, 2008.
- [200] John L Kropp and Maurice W Windsor. Luminescence and energy transfer in solutions of rare-earth complexes I. enhancement of fluorescence by deuterium substitution. *The Journal of Chemical Physics*, 42(5):1599–1608, 1965.
- [201] Yehuda Haas and Gabriel Stein. Radiative and nonradiative pathways in solutions. excited states of the europium (III) ion. *The Journal of Physical Chemistry*, 76(8):1093–1104, 1972.
- [202] Gabriel Stein and Elhanan Würzberg. Energy gap law in the solvent isotope effect on radiationless transitions of rare earth ions. *The Journal of Chemical Physics*, 62(1):208–213, 1975.
- [203] Yehuda Haas and Gabriel Stein. Pathways of radiative and radiationless transitions in europium

- (III) solutions. role of solvents and anions. *The Journal of Physical Chemistry*, 75(24):3668–3677, 1971.
- [204] B Wieb Van Der Meer, George Coker, and S-Y Simon Chen. *Resonance energy transfer: theory and data*. Wiley-VCH, 1994.
- [205] Mark P Lowe and David Parker. pH switched sensitisation of europium (III) by a dansyl group. *Inorganica Chimica Acta*, 317(1-2):163–173, 2001.
- [206] Fritz Vögtle, Marius Gorka, Veronica Vicinelli, Paola Ceroni, Mauro Maestri, and Vincenzo Balzani. A dendritic antenna for near-infrared emission of Nd<sup>3+</sup> ions. *ChemPhysChem*, 2(12):769–773, 2001.
- [207] Joao P Martins, Pablo Martin-Ramos, Pedro Chamorro-Posada, Manuela Ramos-Silva, Pedro S Pereira da Silva, Carmen Coxa, Angel L Alvarez, and Jesús Martín-Gil. Synthesis, structural modelling and photoluminescence of Tb (III) polymeric complexes for solution-processed oleds.
- [208] Koen Binnemans. Rare-earth beta-diketonates. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, 35(05):107–272, 2005.
- [209] GA Crosby, RE Whan, and JJ Freeman. Spectroscopic studies of rare earth chelates. *The Journal of Physical Chemistry*, 66(12):2493–2499, 1962.
- [210] GA Crosby, RE Whan, and RM Alire. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. Role of the triplet state. *The journal of chemical physics*, 34(3):743–748, 1961.
- [211] PAM Berdowski, MJJ Lammers, and G Blasse. <sup>5</sup>D<sub>3</sub>-<sup>5</sup>D<sub>4</sub> cross-relaxation of Tb<sup>3+</sup> in α-GdOF. *Chemical physics letters*, 113(4):387–390, 1985.
- [212] Bing Yan. *Photofunctional Rare Earth Hybrid Materials*, volume 251. Springer, 2017.
- [213] Simon A Cotton and Frank Alan Hart. *Heavy Transition Elements*. Macmillan International Higher Education, 1975.
- [214] Larry C Thompson. Complexes. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 3:209–297, 1979.
- [215] Etienne du Tremolet De Lacheisserie, Damien Gignoux, and Michel Schlenker. *Magnetism*, volume 1. Springer Science & Business Media, 2005.
- [216] JM Vargas, W Iwamoto, LM Holanda, SB Oseroff, PG Pagliuso, and C Rettori. Absence of exchange interaction between localized magnetic moments and conduction-electrons in magnetic ions diluted in Ag-nanoparticles. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 11(3):2126–2131, 2011.
- [217] SE Barnes. Theory of electron spin resonance of magnetic ions in metals. *Advances in Physics*, 30(6):801–938, 1981.

- [218] R Chui, R Orbach, and BL Gehman. Hyperfine splitting of a localized moment in a metal. *Physical Review B*, 2(7):2298, 1970.
- [219] GM Nap and CM Plug. Magnetic and specific heat measurements on polycrystalline samples of some rare-earth zirconium sulphides. *Physica B+ C*, 93(1):1–23, 1978.
- [220] Helena Kurzen, Laura Bovigny, Claudio Bulloni, and Claude Daul. Electronic structure and magnetic properties of lanthanide 3+ cations. *Chemical Physics Letters*, 574:129–132, 2013.
- [221] Shimon Reich, Gregory Leitus, Ronit Popovitz-Biro, and Moshe Schechter. Magnetization of small lead particles. *Physical review letters*, 91(14):147001, 2003.
- [222] W-H Li, C-W Wang, C-Y Li, CK Hsu, CC Yang, and C-M Wu. Coexistence of ferromagnetism and superconductivity in sn nanoparticles. *Physical Review B*, 77(9):094508, 2008.
- [223] W-H Li, CC Yang, FC Tsao, SY Wu, PJ Huang, MK Chung, and YD Yao. Enhancement of superconductivity by the small size effect in in nanoparticles. *Physical Review B*, 72(21):214516, 2005.
- [224] Yuewei Yin, Hua Liu, Liang Xie, Tongshang Su, Mengli Teng, and Xiaoguang Li. Coexistence of superconductivity and ferromagnetism in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(6):3028–3035, 2013.
- [225] A Gomathi, A Sundaresan, CNR Rao, et al. Room-temperature ferromagnetism in nanoparticles of superconducting materials. *Solid state communications*, 142(12):685–688, 2007.
- [226] SK Hasanain, Naureen Akhtar, and Arif Mumtaz. Particle size dependence of the superconductivity and ferromagnetism in YBCO nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(5):1953–1960, 2011.
- [227] Zhonghua Zhu, Daqiang Gao, Chunhui Dong, Guijin Yang, Jing Zhang, Jinlin Zhang, Zhenhua Shi, Hua Gao, Honggang Luo, and Desheng Xue. Coexistence of ferromagnetism and superconductivity in ybco nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(11):3859–3863, 2012.
- [228] AM Stoneham and LW Smith. Defect phenomena in superconducting oxides and analogous ceramic oxides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 3(3):225, 1991.
- [229] A Sundaresan and CNR Rao. Ferromagnetism as a universal feature of inorganic nanoparticles. *Nano Today*, 4(1):96–106, 2009.
- [230] A Sundaresan and CNR Rao. Implications and consequences of ferromagnetism universally exhibited by inorganic nanoparticles. *Solid state communications*, 149(29-30):1197–1200, 2009.
- [231] Wei Fan, Liang-Jian Zou, and Zhi Zeng. Ferromagnetism on surface of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  particle. *Physica C: Superconductivity*, 492:80–89, 2013.
- [232] JMD Coey, Kwanruthai Wongsaprom, J Alaria, and M Venkatesan. Charge-transfer ferromagnetism in oxide nanoparticles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(13):134012, 2008.

- [233] Jorge Osorio-Guillén, Stephan Lany, SV Barabash, and Alex Zunger. Magnetism without magnetic ions: percolation, exchange, and formation energies of magnetism-promoting intrinsic defects in  $\text{CaO}$ . *Physical review letters*, 96(10):107203, 2006.
- [234] Chaitanya Das Pemmaraju and S Sanvito. Ferromagnetism driven by intrinsic point defects in  $\text{HfO}_2$ . *Physical review letters*, 94(21):217205, 2005.
- [235] Junling Wang. *Multiferroic Materials: Properties, Techniques, and Applications*. CRC Press, 2016.
- [236] S Jin, TH Tiefel, RC Sherwood, ME Davis, RB Van Dover, GW Kammlott, RA Fastnacht, and HD Keith. High critical currents in Y-Ba-Cu-O superconductors. *Applied physics letters*, 52(24):2074–2076, 1988.
- [237] E Blinov, VG Fleisher, H Huhtinen, R Laiho, E Lähderanta, P Paturi, Yu P Stepanov, and L Vlasenko. Preparation of one to three unit cell thick powders and investigation of their magnetic and microwave properties. *Superconductor Science and Technology*, 10(11):818, 1997.
- [238] A Manthiram and JB Goodenough. Synthesis of the high-Tc superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  in small particle size. *Nature*, 329(6141):701–703, 1987.
- [239] Martin Hassellöv, James W Readman, James F Ranville, and Karen Tiede. Nanoparticle analysis and characterization methodologies in environmental risk assessment of engineered nanoparticles. *Ecotoxicology*, 17(5):344–361, 2008.
- [240] J Wahle, Nils Blümer, J Schlipf, Karsten Held, and Dieter Vollhardt. Microscopic conditions favoring itinerant ferromagnetism. *Physical review B*, 58(19):12749, 1998.
- [241] FJ Gotor, P Simon, N Pellerin, P Odier, and Ph Monod. Paramagnetic  $\text{Cu}^{2+}$  centers in oxycarbonate phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,95}(\text{CO}_3)_{0,35}\text{O}_{6,6}$  probed by EPR and magnetic susceptibility. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58(9):1469–1474, 1997.
- [242] TM Riseman, JH Brewer, KH Chow, WN Hardy, RF Kiefl, SR Kreitzman, R Liang, WA MacFarlane, P Mendels, GD Morris, et al. Ginzburg-landau parameter in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$  below the irreversibility temperature as measured by  $\mu\text{+SR}$  in high magnetic fields. *Physical Review B*, 52(14):10569, 1995.
- [243] Helmut Dersch and Gianni Blatter. New critical-state model for critical currents in ceramic high-Tc superconductors. *Physical Review B*, 38(16):11391, 1988.
- [244] LF Schneemeyer, JV Waszczak, T Siegrist, RB Van Dover, LW Rupp, B Batlogg, Robert Joseph Cava, and DW Murphy. Superconductivity in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  single crystals. *Nature*, 328(6131):601–603, 1987.
- [245] Wentong Chen and Shunichi Fukuzumi. Ligand-dependent ultrasonic-assistant self-assemblies and photophysical properties of lanthanide nicotinic/isonicotinic complexes. *Inorganic chemistry*, 48(8):3800–3807, 2009.



- [246] GF De Sa, LHA Nunes, Z-M Wang, and GR Choppin. Synthesis, characterization, spectroscopic and photophysical studies of ternary complexes of eu (III) with 3-aminopyrazine-2-carboxylic acid (HL) and heterobiaryl ligands (2,2-bipyridine and 1, 10-phenanthroline). *Journal of alloys and compounds*, 196(1-2):17–23, 1993.
- [247] S Ye, F Xiao, YX Pan, YY Ma, and QY Zhang. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 71(1):1–34, 2010.
- [248] Haomiao Zhu, Chun Che Lin, Wenqin Luo, Situan Shu, Zhuguang Liu, Yongsheng Liu, Jintao Kong, En Ma, Yongge Cao, Ru-Shi Liu, et al. Highly efficient non-rare-earth red emitting phosphor for warm white light-emitting diodes. *Nature communications*, 5(1):1–10, 2014.
- [249] Rui Si, Ya-Wen Zhang, Li-Ping You, and Chun-Hua Yan. Rare-earth oxide nanopolyhedra, nanoplates, and nanodisks. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(21):3256–3260, 2005.
- [250] Jan W Stouwdam and Frank CJM van Veggel. Near-infrared emission of redispersible  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ , and  $\text{Ho}^{3+}$  doped  $\text{LaF}_3$  nanoparticles. *Nano letters*, 2(7):733–737, 2002.
- [251] Karsten Kömpe, Holger Borchert, Jörg Storz, Arun Lobo, Sorin Adam, Thomas Möller, and Markus Haase. Green-emitting  $\text{CePO}_4$ :  $\text{Tb/LaPO}_4$  core-shell nanoparticles with 70 % photoluminescence quantum yield. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(44):5513–5516, 2003.
- [252] Jean-Claude G Bünzli and Frédéric Ihringer. Photophysical properties of lanthanide dinuclear complexes with p-nitro-calix [8] arene. *Inorganica chimica acta*, 246(1-2):195–205, 1996.
- [253] CR Ronda. Phosphors for lamps and displays: an applicational view. *Journal of Alloys and Compounds*, 225(1-2):534–538, 1995.
- [254] Junji Kido, Wataru Ikeda, Masato Kimura, and Katsutoshi Nagai. White-light-emitting organic electroluminescent device using lanthanide complexes. *Japanese journal of applied physics*, 35(3B):L394, 1996.
- [255] GF De Sa, OL Malta, C de Mello Donegá, AM Simas, RL Longo, PA Santa-Cruz, and EF da Silva Jr. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 196(1):165–195, 2000.
- [256] Hong Bin Yang, Sung-Fu Hung, Song Liu, Kaidi Yuan, Shu Miao, Liping Zhang, Xiang Huang, Hsin-Yi Wang, Weizheng Cai, Rong Chen, et al. Atomically dispersed Ni(I) as the active site for electrochemical  $\text{CO}_2$  reduction. *Nature energy*, 3(2):140–147, 2018.
- [257] Basharat Want and Feroz Dar. Growth and characterization of holmium oxalate heptahydrate crystals. 2012.
- [258] G Vimal, Kamal P Mani, Gijo Jose, PR Biju, Cyriac Joseph, NV Unnikrishnan, MA Ittyachen, et al. Growth and characterization of  $\text{Sm}^{3+}$  doped cerium oxalate single crystals. *Journal of Materials Research and Technology*, 5(3):268–274, 2016.

- [259] Mercy V John and MA Ittyachen. Studies on  $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$  crystals grown in hydro-silica gel. *Bulletin of Materials Science*, 21(5):387–391, 1998.
- [260] G Vimal, Kamal P Mani, PR Biju, Cyriac Joseph, NV Unnikrishnan, and MA Ittyachen. Synthesis, structural and spectroscopic investigations of nanostructured samarium oxalate crystals. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 122:624–630, 2014.
- [261] A Elizebeth, V Thomas, G Jose, G Jose, NV Unnikrishnan, C Joseph, and MA Ittyachen. Studies on the growth and optical characterization of dysprosium gadolinium oxalate single crystals. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 39(2):105–110, 2004.
- [262] I Korah, C Joseph, and MA Ittyachen. Growth and characterisation of gadolinium samarium oxalate single crystals. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 42(10):939–942, 2007.
- [263] Cyriac Joseph, George Varghese, and MA Ittyachen. Growth and characterization of mixed neodymium praseodymium oxalate decahydrate crystals in silica gel. *Crystal Research and Technology*, 30(2):159–164, 1995.
- [264] Dinu Alexander, Kukku Thomas, S Sisira, Linju Ann Jacob, Subash Gopi, PR Biju, NV Unnikrishnan, Cyriac Joseph, et al.  $Eu^{3+}$  activated terbium oxalate nanocrystals: A novel luminescent material with delayed concentration quenching and tunable multicolour emission. *Optical Materials*, 86:366–375, 2018.
- [265] John K Gibson and Nathan A Stump. Spectroscopic investigation of the thermal decomposition of europium oxalate. *Thermochimica acta*, 226:301–310, 1993.
- [266] Dinu Alexander, Monu Joy, Kukku Thomas, S Sisira, PR Biju, NV Unnikrishnan, C Sudarsanakumar, MA Ittyachen, and Cyriac Joseph. Efficient green luminescence of terbium oxalate crystals: A case study with judd-ofelt theory and single crystal structure analysis and the effect of dehydration on luminescence. *Journal of Solid State Chemistry*, 262:68–78, 2018.
- [267] G Vimal, Kamal P Mani, Gijo Jose, PR Biju, Cyriac Joseph, NV Unnikrishnan, and MA Ittyachen. Growth and spectroscopic properties of samarium oxalate single crystals. *Journal of crystal growth*, 404:20–25, 2014.
- [268] Ping Wang, Rui-Qing Fan, Xin-Rong Liu, Li-Yuan Wang, Yu-Lin Yang, Wen-Wu Cao, Bin Yang, WuLiJi Hasi, Qing Su, and Ying Mu. Two-/three-dimensional open lanthanide-organic frameworks containing rigid/flexible dicarboxylate ligands: synthesis, crystal structure and photoluminescent properties. *CrystEngComm*, 15(10):1931–1949, 2013.
- [269] Sheng-Hua Huang, Gong-Du Zhou, and Thomas CW Mak. Crystal structure of lanthanum (III) oxalate decahydrate. *Journal of crystallographic and spectroscopic research*, 21(2):127–131, 1991.

- [270] Zhengliang Wang, Hongbin Liang, Menglian Gong, and Qiang Su. Luminescence investigation of  $\text{Eu}^{3+}$  activated double molybdates red phosphors with scheelite structure. *Journal of Alloys and Compounds*, 432(1-2):308–312, 2007.
- [271] Chuang-Hung Chiu, Ming-Fang Wang, Chi-Shen Lee, and Teng-Ming Chen. Structural, spectroscopic and photoluminescence studies of  $\text{LiEu}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x$  as a near-uv convertible phosphor. *Journal of Solid State Chemistry*, 180(2):619–627, 2007.
- [272] Jean-Christian Trombe, Pierre Thomas, and Chantal Brouca-Cabarrecq. Synthesis, crystal structure of  $\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{NH}_4$  and of  $\text{La}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{NH}_4$ . characterization of the  $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{NH}_4$  with  $\text{Ln}=\text{Eu} \dots \text{Yb}$ . *Solid state sciences*, 3(3):309–319, 2001.
- [273] MF Barrett, TRR McDonald, and NE Topp. Double ammonium oxalates of the rare earths and yttrium. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 26(6):931–936, 1964.
- [274] Barbara Louise Mojet, Sune Dalgaard Ebbesen, and Leon Lefferts. Light at the interface: the potential of attenuated total reflection infrared spectroscopy for understanding heterogeneous catalysis in water. *Chemical Society Reviews*, 39(12):4643–4655, 2010.
- [275] Yury A Barnakov, Ighodalo U Idehenre, Sergey A Basun, Trevor A Tyson, and Dean R Evans. Uncovering the mystery of ferroelectricity in zero dimensional nanoparticles. *Nanoscale Advances*, 1(2):664–670, 2019.
- [276] G Vimal, KP Mani, PR Biju, C Joseph, NV Unnikrishnan, and MA Ittyachen. Synthesis and spectroscopic investigation of nanostructured europium oxalate: A potential red emitting phosphor. *Solid State Sciences*, 48:112–119, 2015.
- [277] Yuan Teng Foo, Ahmad Zuhairi Abdullah, Bahman Amini Horri, and Babak Salamatinia. Synthesis and characterisation of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  using ammonia oxalate as a precipitant in distillate pack coprecipitation process. *Ceramics International*, 44(15):18693–18702, 2018.
- [278] Yong-Hong Wen, Xiao-Hui Wu, Sai Bi, and Shu-Sheng Zhang. Synthesis and structural characterization of lanthanide oxalate–oxydiacetate mixed-ligand coordination polymers  $\{[\text{Ln}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_x]_2(\text{ox})\}_n$  ( $x=3$  for  $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tb}$  and  $x=2$  for  $\text{Ln}=\text{Er}$ ). *Journal of Coordination Chemistry*, 62(8):1249–1259, 2009.
- [279] Kazuo Nakamoto. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, 2006.
- [280] GB Deacon and RJ Phillips. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews*, 33(3):227–250, 1980.
- [281] Peter N Nelson and Richard A Taylor. Theories and experimental investigations of the structural and thermotropic mesomorphic phase behaviors of metal carboxylates. *Applied Petrochemical Research*, 4(3):253–285, 2014.

- [282] Lyudmila M Bronstein, Xinlei Huang, John Retrum, Abrin Schmucker, Maren Pink, Barry D Stein, and Bogdan Dragnea. Influence of iron oleate complex structure on iron oxide nanoparticle formation. *Chemistry of materials*, 19(15):3624–3632, 2007.
- [283] John R Ferraro. *Low-frequency vibrations of inorganic and coordination compounds*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [284] Jingxing Yang, Xuwei Yang, and Hua Yang. Preparation and properties of multifunctional Fe@C@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocomposites. *Journal of alloys and compounds*, 512(1):190–194, 2012.
- [285] Tomasz Grzyb, Marcin Runowski, Agata Szczeszak, and Stefan Lis. Influence of matrix on the luminescent and structural properties of glycerine-capped, Tb<sup>3+</sup>-doped fluoride nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(32):17188–17196, 2012.
- [286] José Caiut, Younes Messaddeq, Hervé Dexpert, Marc Verelst, Sidney JL Ribeiro, and Jeannette Dexpert-Ghys. Luminescent terbium doped aluminate particles: Properties and surface modification with asparagine. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26(12):2536–2544, 2015.
- [287] Waqar Ahmad, Lijuan Zhang, and Yunshan Zhou. A series of mononuclear lanthanide complexes featuring 3-D supramolecular networks: synthesis, characterization and luminescent properties for sensing guest molecules. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 13(4):660–670, 2014.
- [288] Ya-Guang Sun, Xiao-Mei Yan, Fu Ding, En-Jun Gao, Wan-Zhong Zhang, and Francis Verpoort. A novel 3D 4d-4f heterometallic coordination polymer: Synthesis, crystal structure and luminescence. *Inorganic Chemistry Communications*, 11(10):1117–1120, 2008.
- [289] ML Pang, J Lin, ZY Cheng, J Fu, RB Xing, and SB Wang. Patterning and luminescent properties of nanocrystalline Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphor films by sol-gel soft lithography. *Materials Science and Engineering: B*, 100(2):124–131, 2003.
- [290] Md Masuqul Haque and Dong-Kuk Kim. Luminescent properties of Eu<sup>3+</sup> activated MLa<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> based (M= Ba, Sr and Ca) novel red-emitting phosphors. *Materials Letters*, 63(9-10):793–796, 2009.
- [291] Zhenhe Xu, Shasha Bian, Tao Liu, Liming Wang, Yu Gao, Hongzhou Lian, and Jun Lin. Self-assembled growth of LuVO<sub>4</sub> nanoleaves: hydrothermal synthesis, morphology evolution, and luminescence properties. *RSC advances*, 2(29):11067–11077, 2012.
- [292] Yu-Chun Li, Yen-Hwei Chang, Yu-Feng Lin, Yee-Shin Chang, and Yi-Jing Lin. Synthesis and luminescent properties of Ln<sup>3+</sup> (Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>)-doped lanthanum aluminum germanate LaAlGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, 439(1-2):367–375, 2007.
- [293] Quan Li, Tao Li, and Jinguang Wu. Luminescence of europium (III) and terbium (III) complexes incorporated in poly (vinyl pyrrolidone) matrix. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(49):12293–12296, 2001.
- [294] Jin Yang, Qi Yue, Guo-Dong Li, Jun-Jun Cao, Guang-Hua Li, and Jie-Sheng Chen. Structures,

- photoluminescence, up-conversion, and magnetism of 2D and 3D rare-earth coordination polymers with multicarboxylate linkages. *Inorganic chemistry*, 45(7):2857–2865, 2006.
- [295] Guixia Liu, Guangyan Hong, and Duoxian Sun. Synthesis and characterization of  $\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  core-shell luminescent materials. *Journal of colloid and interface science*, 278(1):133–138, 2004.
- [296] GS Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *The journal of chemical physics*, 37(3):511–520, 1962.
- [297] Amitava Patra, E Sominska, S Ramesh, Yu Koltypin, Z Zhong, H Minti, R Reisfeld, and A Gedanken. Sonochemical preparation and characterization of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  doped in and coated on silica and alumina nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(17):3361–3365, 1999.
- [298] JA Koningstein. Energy levels and crystal-field calculations of europium and terbium in yttrium aluminum garnet. *Physical Review*, 136(3A):A717, 1964.
- [299] Lijuan Zhang, Sheng Xu, Yunshan Zhou, Xiaorui Zheng, Chao Yu, Zonghai Shi, Sadaf ul Hassan, and Chao Chen. Two isomorphous 3-D lanthanide oxalatophosphonate frameworks based on glyphosate: syntheses, crystal structures, and luminescence properties. *CrystEngComm*, 13(21):6511–6519, 2011.
- [300] João Batista M Resende Filho, Paulo R Santos, Juliana A Vale, Wagner M Faustino, Danyelle S Farias, Hermi F Brito, Maria CFC Felinto, and Ercules ES Teotonio. Rare earth-indomethacinate complexes with heterocyclic ligands: Synthesis and photoluminescence properties. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 28(12):2281–2290, 2017.
- [301] David A Hardy, Rodney A Tigaa, Raul E Ortega, James R McBride, and Geoffrey F Strouse. Breaking latva’s rule by energy hopping in a  $\text{Tb(III):ZnAl}_2\text{O}_4$  nanospinel. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(51):31175–31182, 2019.
- [302] BC Grabmaier. *Luminescent materials*. Springer Verlag, 1994.
- [303] JA Osborn. Demagnetizing factors of the general ellipsoid. *Physical review*, 67(11-12):351, 1945.
- [304] Wanwu Guo, Michael C Dentith, Robert T Bird, and David A Clark. Systematic error analysis of demagnetization and implications for magnetic interpretation. *Geophysics*, 66(2):562–570, 2001.
- [305] V Cuartero, Sara Lafuerza, G Subias, Joaquín García, E Schierle, Javier Blasco, and Julia Herrero-Albillos. X-ray magnetic circular dichroism study of the magnetic anisotropy on  $\text{TbMnO}_3$ . *Physical Review B*, 91(16):165111, 2015.
- [306] JR Fang, LZ Lin, LG Yan, and LY Xiao. A new flywheel energy storage system using hybrid superconducting magnetic bearings. *IEEE transactions on applied superconductivity*, 11(1):1657–1660, 2001.
- [307] BJ Maddock. Superconductive composites. *Composites*, 1(2):104–111, 1969.

- [308] Yu A Bashkirov, AA Golub, and OV Grimalski. The effect of impurities on the properties of superconductive composites. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 21(4):622, 1988.
- [309] Hao Meng, Jiansheng Wu, Xiuqiang Wu, Mengyuan Ren, Yajie Ren, and Jinbin Yao. Magnetism induced by nonlocal spin-entangled electrons in a superconducting spin-valve. *New Journal of Physics*, 20(12):123024, 2018.
- [310] Hans-D Hahlbohm and Heinz Lübbig. *SQUID'85 Superconducting Quantum Interference Devices and Their Applications: Proceedings of the Third International Conference on Superconducting Quantum Devices, Berlin (West), June 25-28, 1985*. Walter de Gruyter, 2012.
- [311] Igor I Soloviev, Nikolay V Klenov, Sergey V Bakurskiy, Mikhail Yu Kupriyanov, Alexander L Gudkov, and Anatoli S Sidorenko. Beyond moore's technologies: operation principles of a superconductor alternative. *Beilstein journal of nanotechnology*, 8(1):2689–2710, 2017.
- [312] JJ Hauser, HC Theuerer, and NR Werthamer. Proximity effects between superconducting and magnetic films. *Physical Review*, 142(1):118, 1966.
- [313] Venkat Selvamanickam. Multi-filament superconducting composites, October 10 2017. US Patent 9,786,415.
- [314] Lev P Gor'kov and Vladimir Z Kresin. Josephson junction with an antiferromagnetic barrier. *Physica C: Superconductivity*, 367(1-4):103–106, 2002.
- [315] Vladimir I Zdravkov, J Kehrlé, G Obermeier, Stefan Gsell, Matthias Schreck, C Müller, H-A Krug von Nidda, J Lindner, Judith Moosburger-Will, E Nold, et al. Reentrant superconductivity in superconductor/ferromagnetic-alloy bilayers. *Physical Review B*, 82(5):054517, 2010.
- [316] LR Tagirov. Proximity effect and superconducting transition temperature in superconductor/ferromagnet sandwiches. *Physica C: Superconductivity*, 307(1-2):145–163, 1998.
- [317] Konstantin B Efetov, Ilgiz A Garifullin, Anatoly F Volkov, and Kurt Westerholt. Proximity effects in ferromagnet/superconductor heterostructures. In *Magnetic Heterostructures*, pages 251–290. Springer, 2008.
- [318] Karl A Gschneidner, Jean-Claude G Bunzli, and Vitalij K Pecharsky. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Elsevier, 2004.
- [319] Karl-Heinz Bennemann and John B Ketterson. *Superconductivity: Volume 1: Conventional and Unconventional Superconductors Volume 2: Novel Superconductors*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [320] Amikam Aharoni et al. *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, volume 109. Clarendon Press, 2000.
- [321] CT Wolowiec, BD White, and MB Maple. Conventional magnetic superconductors. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 514:113–129, 2015.

- [322] Miodrag L Kulić. Conventional magnetic superconductors: coexistence of singlet superconductivity and magnetic order. *Comptes Rendus Physique*, 7(1):4–21, 2006.
- [323] Igor F Lyuksyutov and Valery Pokrovsky. Magnetization controlled superconductivity in a film with magnetic dots. *Physical review letters*, 81(11):2344, 1998.
- [324] IF Lyuksyutov and VL Pokrovsky. Superconducting superlattices II: Native and artificial, vol. 3480. In *SPIE-International Society for Optical Engineering, Bellingham, WA*, page 230, 1998.
- [325] Serkan Erdin. Heterogeneous magnetic superconducting systems. In *Frontiers in Superconducting Materials*, pages 425–457. Springer, 2005.
- [326] Valery L Pokrovsky and Hongduo Wei. Superconducting transition temperature in heterogeneous ferromagnet-superconductor systems. *Physical Review B*, 69(10):104530, 2004.
- [327] Philip W Anderson. Theory of flux creep in hard superconductors. *Physical Review Letters*, 9(7):309, 1962.
- [328] YB Kim, CF Hempstead, and AR Strnad. Flux creep in hard superconductors. *Physical Review*, 131(6):2486, 1963.
- [329] Hiroko Tokoro and Shin-ichi Ohkoshi. Novel magnetic functionalities of prussian blue analogs. *Dalton Transactions*, 40(26):6825–6833, 2011.
- [330] A Goujon, O Roubau, F Varret, A Dolbecq, A Bleuzen, and M Verdager. Photo-excitation from dia-to ferri-magnetism in a Rb-Co-hexacyanoferrate prussian blue analogue. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 14(1):115–124, 2000.
- [331] JM Herrera, A Bachschmidt, F Villain, A Bleuzen, V Marvaud, W Wernsdorfer, and M Verdager. Mixed valency and magnetism in cyanometallates and prussian blue analogues. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 366(1862):127–138, 2008.
- [332] Shin-ichi Ohkoshi and Kazuhito Hashimoto. New magnetic functionalities presented by prussian blue analogues. *Interface-Electrochemical Society*, 11(3):34–38, 2002.
- [333] Peter Day, Fritz Herren, Andreas Ludi, Hans Ulrich Güdel, Fritz Hulliger, and Dominique Givord. Valence delocalization in prussian blue, by polarized neutron diffraction. In *Molecules Into Materials: Case Studies in Materials Chemistry—Mixed Valency, Magnetism and Superconductivity*, pages 325–330. World Scientific, 2007.
- [334] Evangelia S Koumoussi, Ie-Rang Jeon, Qian Gao, Pierre Dechambenoit, Daniel N Woodruff, Pascal Merzeau, Lionel Buisson, Xiaolu Jia, Dongfeng Li, Florence Volatron, et al. Metal-to-metal electron transfer in Co/Fe prussian blue molecular analogues: the ultimate miniaturization. *Journal of the American Chemical Society*, 136(44):15461–15464, 2014.
- [335] Manfred Fiebig, Nguyen Phuc Duong, Takuya Satoh, Bas B Van Aken, Kenjiro Miyano, Yasuhide

Tomioka, and Yoshinori Tokura. Ultrafast magnetization dynamics of antiferromagnetic compounds. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(16):164005, 2008.







## BRECHA DE ENERGÍA EN EL ESPECTRO DE EXCITACIÓN

Cuando un material transita al estado superconductor este presenta una brecha de energía en el espectro de excitaciones elementales la cual corresponde a los estados de energía prohibidos cuando surgen en el material los fenómenos de acoplamiento electrónico y coherencia electrónica, Fig. A.0.1. En los superconductores convencionales, debido a que el acoplamiento electrónico y la fase coherente ocurren simultáneamente a  $T_c$ , la brecha de energía equivale a  $\Delta$ , mientras que en los superconductores no convencionales  $\Delta_1$  corresponde al acoplamiento electrónico y  $\Delta_2$  al comienzo de la fase coherente  $\xi_{GL}$ .

La evidencia experimental de la existencia de una brecha de energía al rededor del nivel de Fermi en un superconductor proviene de mediciones tales como infrarrojo [1–3], microondas [4, 5] y tunelamiento electrónico [6]. La forma más directa de observar el tamaño de la brecha es mediante la técnica de tunelamiento electrónico. El experimento consiste en analizar el carácter conductancia diferencial-voltaje de polarización obtenido al medir uniones túnel,  $G(V) = dI/dV$ .

El fenómeno de tunelamiento electrónico se conoce desde la formulación de la mecánica cuántica y se considera como una de las principales manifestaciones del mundo cuántico. Una partícula tal como un electrón, que puede ser descrito a través de una función de onda, y tiene una probabilidad finita de traspasar una región prohibida por la física clásica. Esto lleva a que la partícula pueda transmitirse a través de una barrera de potencial que separa a dos regiones clásicamente permitidas. Se encontró que la probabilidad de efecto túnel depende exponencialmente del espesor de la barrera de potencial, por lo que observaciones experimentales de efecto túnel solo ocurren cuando el espesor de la barrera de po-

tencial es muy pequeño, del orden de unos cuantos ángstroms. El fenómeno de tunelamiento electrónico fue observado por primera vez en materiales superconductores por I. Giaever [6] al medir uniones *Metal normal-Aislante-Superconductor*. Estas medidas proporcionaron evidencia directa del tamaño de la brecha de energía de un superconductor, lo cual ayudó a la consolidación de la teoría BCS pues este parámetro es una de sus más importantes derivaciones. Finalmente, es importante aclarar que la brecha de energía no es un parámetro espontáneo que surge a  $T_c$ , sino que emerge y varía gradualmente a medida que  $T$  disminuye por debajo de  $T_c$ . De hecho, la brecha de energía  $\Delta$  es básicamente la parte real del parámetro de orden superconductor, y representa en esencia la energía interna del sistema, por lo que a mayor brecha de energía mayor es la temperatura crítica  $T_c$  [2, 3, 6].

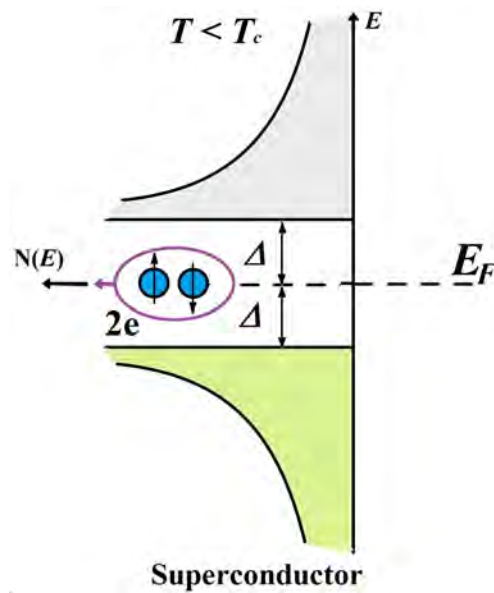


Figura A.0.1: Brecha de energía en el espectro de excitación causado por el acoplamiento electrónico y el comienzo de la fase coherente.

# B

## TAMAÑO DE CRISTAL EN PARTÍCULAS DE YBCO; PARÁMETROS DE REFINAMIENTO

Datos cristalográficos Tabla B.0.1 y promedio del tamaño de partícula y cristal en muestras de YBCO Tabla B.0.2. Los promedios de los índices de ajuste del refinamiento son agregados en la Tabla B.0.2 con fines informativos. El promedio del tamaño de partícula se evaluó mediante medidas de DLS tomando como referencia la media y desviación estándar de cinco lotes de muestras. Asimismo, estos resultados se complementaron con microscopia electrónica de transmisión, la cual además proporciona información acerca de la morfología de las partículas. Partículas con distribuciones de tamaño muy similares y superficies irregulares son observadas en cada una de las muestras, consulte Fig. 2.4.2a–d. Por otra parte, el tamaño de cristal en partículas de YBCO se evaluó mediante el refinamiento Rietveld de los datos de difracción de rayos X. Es importante mencionar que los datos de la Tabla B.0.2 se obtuvieron promediando los resultados de cinco muestras para cada tamaño de partícula. Los valores relativamente bajos de  $\chi^2$  (excepto en partículas de 302 nm) al igual que del resto de índices de ajuste, dan certeza de la confiabilidad de los resultados de tamaño de cristal obtenidos por DRX.

Tabla B.0.1: Datos cristalográficos de la fase YBCO

Formula empírica	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6,92</sub>
Peso molecular [g/mol]	664.91(3)
Sistema cristalino	Ortorrómico
Grupo espacial	<i>Pmmm</i>
a[Å]	3.817(9)
b[Å]	3.880(1)
c[Å]	11.665(5)
Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]	6.28
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	172.8
Z	1

Tabla B.0.2: Tamaño de partícula y cristal y promedio de los índices de ajuste de refinamiento de partículas de YBCO a diferentes tamaños

	Índices de ajuste				Tamaño de cristal [nm]
	R <sub>p</sub> [%]	R <sub>wp</sub> [%]	R <sub>exp</sub> [%]	χ <sup>2</sup>	
Muestra volumétrica	5.7±0.6	7.4±1.1	6.5±0.3	1.17±0.13	52.1±4.3
Tamaño de partícula [nm]					
1580±147	6.2±0.8	8.5±2.1	9.1±1.6	1.22±0.16	35.2±4.8
1280±108	7.2±1.6	8.6±0.6	10.3±0.9	2.05±0.21	26.3±3.7
1100±82	8.6±1.2	13.2±0.5	15.7±0.9	2.51±0.08	20.4±3.8
827±41	9.1±2.3	11.3±1.2	10.4±5.4	3.42±0.62	16.7±2.4
678±38	10.3±0.6	12.8±0.9	11.6±1.6	5.62±0.13	14.8±2.6
581±48	12.7±1.5	15.3±0.8	14.8±0.4	4.86±0.34	13.5±2.2
385±42	14.7±2.1	14.2±1.1	11.6±0.6	6.57±1.18	13.1±2.9
302±36	22.7±2.1	34.9±3.8	27.5±6.9	9.38±2.68	12.7±3.6

# C

## EXTRAPOLACIÓN Y SUSTRACCIÓN DE LA CONTRIBUCIÓN PARAMAGNÉTICA EN MEDIDAS $\chi(T)$ DE PARTÍCULAS DE YBCO

Asumiendo que la susceptibilidad magnética experimental en partículas menores a 678 nm está compuesta por una señal diamagnética embebida en un fondo paramagnético [7]. El fondo paramagnético se determinó y extrapolo a bajas temperaturas mediante la expresión;

$$\chi_{PM} = \chi_0 + \frac{C}{T}; \quad (C.1)$$

donde  $\chi_0$  y  $C$  se determinaron a través del ajuste por mínimos cuadrados de la susceptibilidad magnética experimental por encima de  $T_c$ . En la Fig. C.0.1 se muestra el resultado de la ecuación (B.1) para  $\chi_0 = 3.49 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$  y  $C = 4.13 \times 10^{-4} \text{ K}$  aplicado en partículas de 385 nm. La contribución diamagnética  $\chi_D$  se determinó substrayendo  $\chi_{PM}$  de los datos brutos  $\chi_{Exp}$ . La contribución diamagnética obtenida a través de este procedimiento muestra aún la característica de reentrada, motivo por el cual un posible efecto de paramagnetismo asociado a iones aislados es descartado.

En la Fig. 2.4.4, **Cap. 2**, únicamente se muestra la característica diamagnética en partículas menores a 678 nm aplicando el procedimiento reportado por Gotor *et al.* [7].

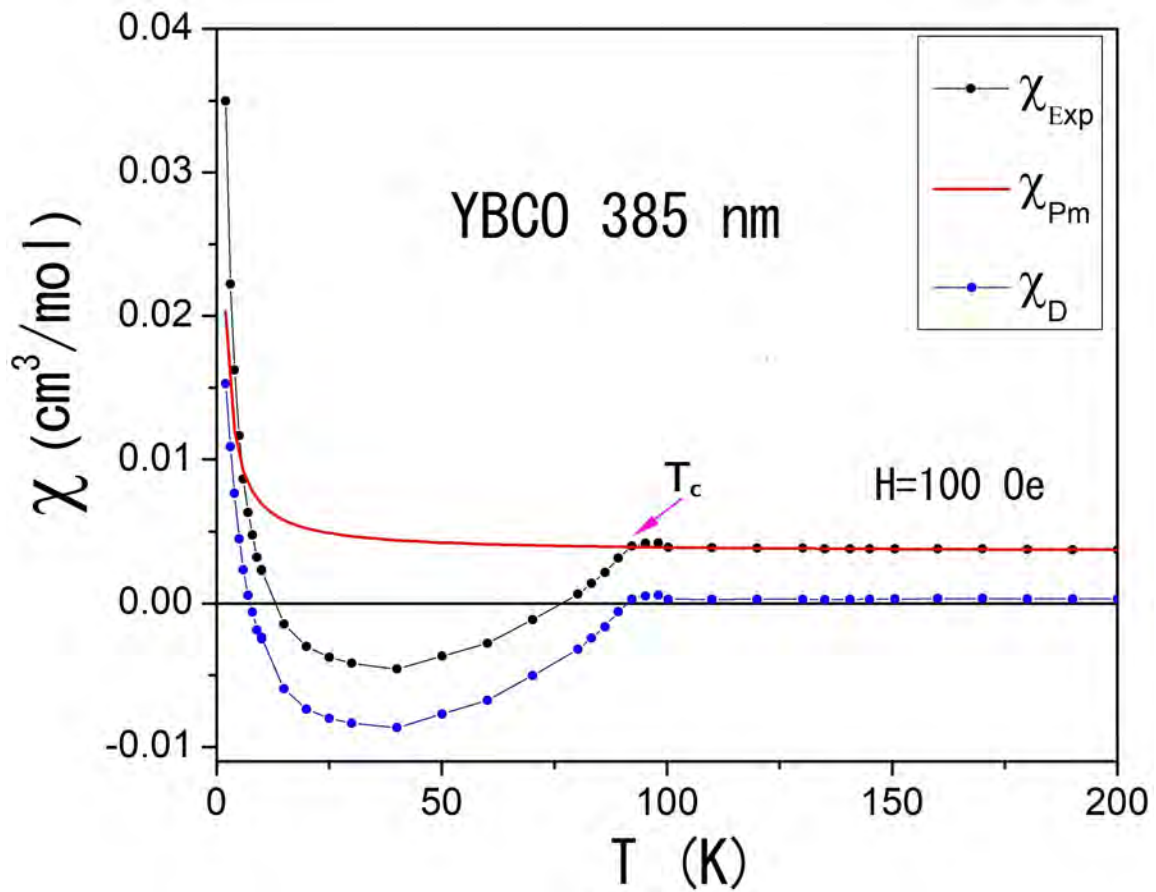


Figura C.0.1: Susceptibilidad magnética FC en partículas de YBCO de 385 nm. La línea roja representa la contribución paramagnética, Eq.(B.1), ajustada por encima de  $T_c$  y extrapolado a bajas temperaturas. La contribución diamagnética se determinó sustrayendo  $\chi_{PM}$  de los datos brutos  $\chi_{Exp}$ .

# D

## MONOCRISTALES DE OXALATO DE EUROPIO HEPTAHIDRATADOS

El crecimiento de cristales es un proceso complicado, que requiere de condiciones especiales para que los iones, átomos o moléculas formen sólidos cristalinos. La imagen clásica del crecimiento de cristales implica la unión ion por ion o átomo por átomo a un sólido en crecimiento, no obstante, llevar a cabo este proceso no es tarea fácil, y aunque en la práctica existe una gran variedad de métodos y técnicas especializados, diversos factores influyen en el tamaño y la calidad de los cristales. Cada técnica es sensible a una amplia gama de variables; pH, temperatura, concentración molar, fuerza iónica, velocidad de reacción, etcétera, y una mejor comprensión de la influencia de estos factores aunado a los mecanismos de crecimiento proporcionarán información muy valiosa acerca de las condiciones generales de crecimiento para cierto sistema en particular. Es por ello que invertir tiempo en encontrar las condiciones ideales de crecimiento, aunque esto implique implementar modificaciones a la técnica experimental, nunca será en vano, pues estos esfuerzos se verán recompensados en las últimas etapas de la investigación con una facilidad significativa en la obtención e interpretación de los datos espectroscópicos y estructurales. Es en este sentido que en la presente sección se informa sobre el crecimiento y la caracterización PL de monocristales de oxalato de europio heptahidratados, fase luminiscente clave en la determinación del estado triplete del ligando oxalato y que contribuyo a establecer una concepción más general acerca de los mecanismos de migración energética implicados en la emisión del oxalato de terbio heptahidratado **Capítulo 3**. El estudio destaca dos aspectos principalmente; la determinación del estado triplete del ligando oxalato, así como también la implementación de una nueva variante al procedimiento de síntesis que permitió el crecimiento de monocristales de oxalato de europio con tamaños del orden de varios milímetros cúbicos.



Si bien, aunque algunos estudios previos en el campo ya reportan el crecimiento de monocristales de oxalato de europio decahidratados, el tamaño de cristal no supera las centenas de micras [8] de ahí la gran relevancia que implican estos resultados.

A diferencia del procedimiento de síntesis reportado en el **Capítulo 3** el uso de una interfase de hidrogel puro entre la solución de nitrato y el gel de oxalato permitió el crecimiento de monocristales de oxalato

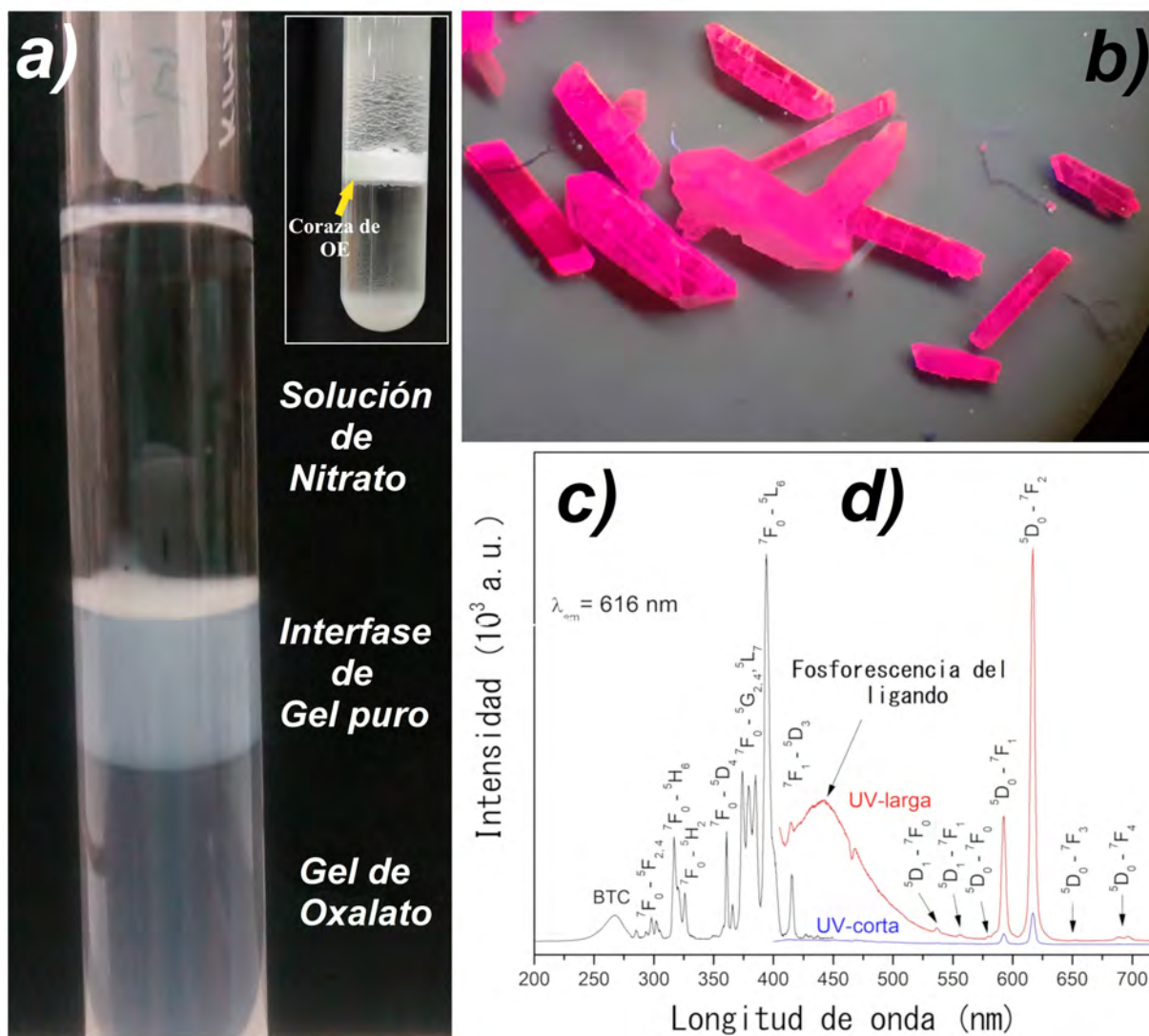


Figura D.0.1: (a) Técnica gel-difusión modificada; una interfase de hidrogel puro entre la solución de nitrato y el gel de oxalato minimiza la velocidad de reacción entre los precursores y previene la formación de una sólida coraza de oxalato de europio que impide la difusión de iones  $\text{Eu}^{3+}$  a través del gel y por ende, el crecimiento de cristales (recuadro Fig. a). (b) Monocristales de oxalato de europio bajo una excitación de 254 nm. Espectros de excitación (c) y emisión (d) a 616, 267 y 394 nm (UV-corta y UV-larga), respectivamente. La emisión a 440 nm corresponde a la fosforescencia del ligando, la cual permitió evaluar el estado triplete ubicado a  $22,700 \text{ cm}^{-1}$ .

de europio heptahidratados de  $\sim 4 \text{ mm}^3$  tal y como se muestra en la Fig. D.0.1a, b. Esta simple y eficaz modificación al procedimiento de síntesis reduce la velocidad de reacción entre los precursores, previene la precipitación espontánea de pequeños cristales en forma de polvo en la interfase y evita la formación de una sólida coraza de oxalato de europio (recuadro de la Fig. D.0.1a) que impide la difusión de iones  $\text{Eu}^{3+}$  a través del gel, y por ende, el crecimiento de cristales. Monocristales facetados bien definidos de alrededor de  $4 \text{ mm}^3$  se obtuvieron bajo las siguientes condiciones de crecimiento: gel de oxalato pH  $\approx 9$ , concentración del gel (SMS/SOA) 1:20, concentración de la solución de oxalato de amonio 0.36 M, concentración de la solución de nitrato de europio acidificada al 30% en volumen con ácido nítrico 0.5 M, concentración de la interfase de hidrogel puro 1:3.5 siendo esta una relación en peso entre SMS y agua destilada previamente acidificada con ácido clorhídrico, temperatura de reacción  $35^\circ\text{C}$ .

Estudios de excitación y emisión realizados en los monocristales dan cuenta de las propiedades luminiscentes de este compuesto y permitieron establecer una concepción más general acerca de los mecanismos de migración energética implicados en la emisión en los oxalatos de tierras raras. Dicha información espectroscopia se muestra en las Figs. D.0.1c, d revelando información muy concreta respecto al ligando oxalato. Dado que el nivel emisor  $^5\text{D}_2$  de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  se encuentra  $1,200 \text{ cm}^{-1}$  por debajo del estado triplete  $\text{T}_1$  del ligando  $(\text{COO})_2^{2-}$ , dicha diferencia energética es muy pequeña ( $> 2,100 \text{ cm}^{-1}$ ) lo que resulta en una banda de emisión muy ancha alrededor de los 440 nm correspondiente a la fosforescencia

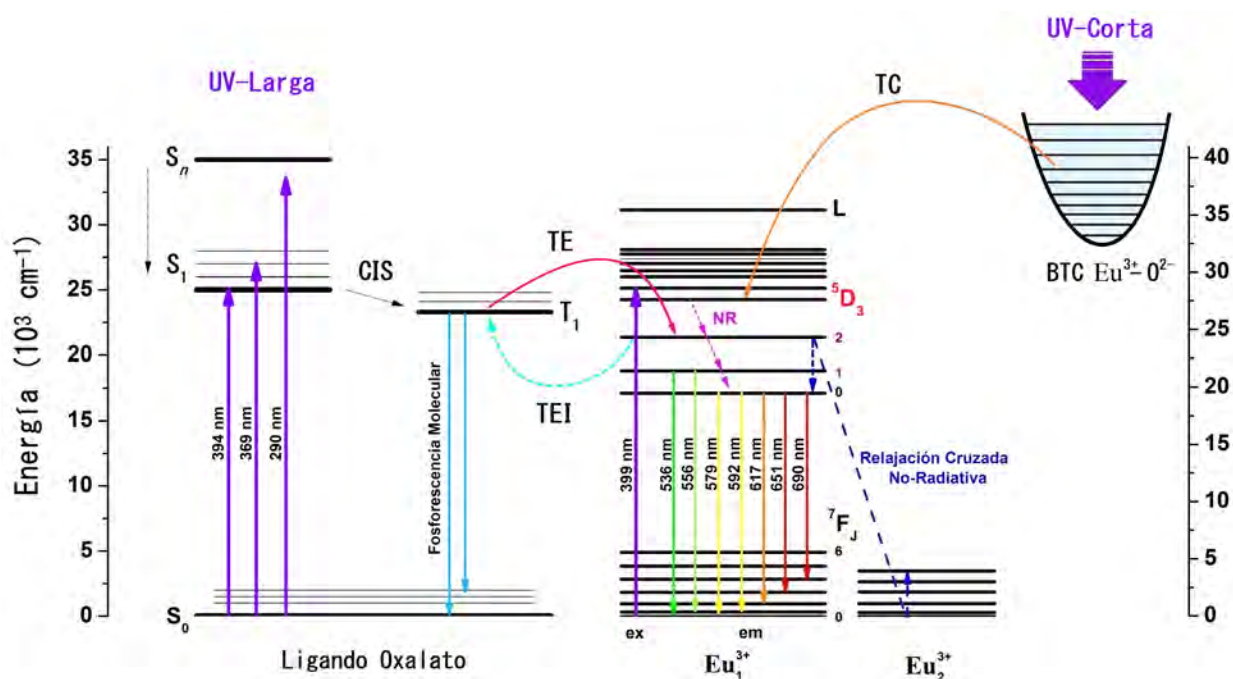


Figura D.0.2: Diagrama esquemático que muestra los niveles de energía en el oxalato de europio heptahidratado. Las flechas discontinuas representan mecanismos de relajación no radiativa; CIS = Cruce InterSistema, NR = Decaimiento no-radiativo y TEI = Transferencia de Energía Inversa, mientras que el nivel de energía más bajo del estado triplete se ubica a  $22,700 \text{ cm}^{-1}$ . TE y TC representan los procesos de transferencia de energía y de carga, respectivamente.

del ligando [9–12]. Este resultado es sin duda una de las mayores aportaciones que ofrece este trabajo, pues permitió evaluar de forma precisa el estado triplete del ligando oxalato. Dato que ayuda a tener una imagen más clara acerca de los mecanismos de migración energética implicados en sistemas con altas concentraciones de iones activos, lo cual es fundamental a fin de optimizar el rendimiento cuántico de emisión para futuras aplicaciones tecnológicas. Por otro lado, en la Fig. D.0.2 se muestra el diagrama de estados electrónicos de Jablonski, el cual ejemplifica los procesos de excitación y relajación electrónica implicados en el oxalato de europio heptahidratado. Es importante mencionar que si bien aunque la transferencia de energía ligando-metal contribuye a la población del nivel emisor  $^5D_2$  asistiendo al proceso de relajación cruzada, a diferencia del oxalato de terbio heptahidratado la pequeña diferencia energética entre  $T_1$  y  $^5D_2$  ( $\approx 1,200 \text{ cm}^{-1}$ ) da como resultado una Transferencia de Energía Inversa (TEI) proceso de migración energética que conduce nuevamente a la repoblación del estado triplete  $T_1$  a costa del  $^5D_2$  para después decaer a  $S_0$  produciendo la fosforescencia del ligando oxalato. Finalmente, retomando la caracterización PL es importante mencionar que el espectro de excitación muestra una banda muy ancha alrededor de los 267 nm y múltiples estrechas y afiladas bandas a mayores longitudes de onda. La banda a 267 nm se atribuye a la transferencia de carga ligando-metal entre los ligandos  $O^{2-}$  y los iones  $Eu^{3+}$  mientras que múltiples transiciones  $f-f$  de los iones  $Eu^{3+}$  ocurren en la región de más larga longitud de onda (Fig. D.0.1c) [13–15]. Los espectros de emisión bajo radiación UV de corta y larga longitud de onda (Fig. D.0.1d) muestran bandas asociadas a las principales transiciones  $^5D_n \rightarrow ^7F_n$  típicas de los iones  $Eu^{3+}$  [13, 16–18]. La banda de emisión más intensa corresponde a la transición dipolar eléctrica  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  mientras que la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  corresponde al dipolo magnético [19–22]. Conocer a detalle los mecanismos de migración energética implicados en sistemas con altas concentraciones de iones activos es indispensable no solo desde el punto de vista fundamental, sino también del tecnológico a fin de optimizar el rendimiento cuántico de emisión para futuras aplicaciones tecnológicas. De allí que el presente trabajo se centra en explorar las propiedades PL en monocristales de oxalato de terbio heptahidratados a fin de evaluar una posible emisión sensibilizada por efecto antena.

## REFERENCIAS

- [1] RE Glover III and Ms Tinkham. Conductivity of superconducting films for photon energies between 0.3 and  $40kT_c$ . *Physical Review*, 108(2):243, 1957.
- [2] DC Mattis and John Bardeen. Theory of the anomalous skin effect in normal and superconducting metals. *Physical Review*, 111(2):412, 1958.
- [3] William A Little and James P Collman. Gap-modulation infrared spectroscopy of high transition temperature superconductors. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 85(13):4596–4600, 1988.
- [4] JR Cooper. Power-law dependence of the ab-plane penetration depth in  $Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$ . *Physical Review B*, 54(6):R3753, 1996.
- [5] K Hashimoto, T Shibauchi, T Kato, K Ikada, R Okazaki, H Shishido, M Ishikado, H Kito, A Iyo, H Eisaki, et al. Microwave penetration depth and quasiparticle conductivity of  $PrFeAsO_{1-y}$  single crystals: Evidence for a full-gap superconductor. *Physical review letters*, 102(1):017002, 2009.
- [6] Ivar Giaever. Energy gap in superconductors measured by electron tunneling. *Physical Review Letters*, 5(4):147, 1960.
- [7] FJ Gotor, P Simon, N Pellerin, P Odier, and Ph Monod. Paramagnetic  $Cu^{2+}$  centers in oxycarbonate phase  $YBa_2Cu_{2,95}(CO_3)_{0,35}O_{6,6}$  probed by EPR and magnetic susceptibility. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58(9):1469–1474, 1997.
- [8] Pavel Gribov, Anatoly Sidelnikov, and Alexander Matvienko. The effect of defects on structural transformation during dehydration of europium oxalate decahydrate. *Materials Today: Proceedings*, 25:467–469, 2020.
- [9] Pekka Hänninen and Harri Härmä. *Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects*, volume 7. Springer Science & Business Media, 2011.
- [10] Zubair Ahmed and K Iftikhar. Sensitization of visible and NIR emitting lanthanide (III) ions in noncentrosymmetric complexes of hexafluoroacetylacetone and unsubstituted monodentate pyrazole. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(44):11183–11201, 2013.
- [11] N Arnaud and J Georges. Comprehensive study of the luminescent properties and lifetimes of  $Eu^{3+}$  and  $Tb^{3+}$  chelated with various ligands in aqueous solutions: influence of the synergic agent, the

- surfactant and the energy level of the ligand triplet. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59(8):1829–1840, 2003.
- [12] L Armelao, S Quici, F Barigelletti, G Accorsi, G Bottaro, M Cavazzini, and E Tondello. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. *Coordination Chemistry Reviews*, 254(5-6):487–505, 2010.
- [13] Jingxing Yang, Xuwei Yang, and Hua Yang. Preparation and properties of multifunctional Fe@C@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocomposites. *Journal of alloys and compounds*, 512(1):190–194, 2012.
- [14] Tomasz Grzyb, Marcin Runowski, Agata Szczeszak, and Stefan Lis. Influence of matrix on the luminescent and structural properties of glycerine-capped, Tb<sup>3+</sup>-doped fluoride nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(32):17188–17196, 2012.
- [15] José Caiut, Younes Messaddeq, Hervé Dexpert, Marc Verelst, Sidney JL Ribeiro, and Jeannette Dexpert-Ghys. Luminescent terbium doped aluminate particles: Properties and surface modification with asparagine. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26(12):2536–2544, 2015.
- [16] Waqar Ahmad, Lijuan Zhang, and Yunshan Zhou. A series of mononuclear lanthanide complexes featuring 3-D supramolecular networks: synthesis, characterization and luminescent properties for sensing guest molecules. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 13(4):660–670, 2014.
- [17] Ya-Guang Sun, Xiao-Mei Yan, Fu Ding, En-Jun Gao, Wan-Zhong Zhang, and Francis Verpoort. A novel 3D 4d-4f heterometallic coordination polymer: Synthesis, crystal structure and luminescence. *Inorganic Chemistry Communications*, 11(10):1117–1120, 2008.
- [18] ML Pang, J Lin, ZY Cheng, J Fu, RB Xing, and SB Wang. Patterning and luminescent properties of nanocrystalline Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphor films by sol-gel soft lithography. *Materials Science and Engineering: B*, 100(2):124–131, 2003.
- [19] Md Masuqul Haque and Dong-Kuk Kim. Luminescent properties of Eu<sup>3+</sup> activated ML<sub>a</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> based (M=Ba, Sr and Ca) novel red-emitting phosphors. *Materials Letters*, 63(9-10):793–796, 2009.
- [20] Yu-Chun Li, Yen-Hwei Chang, Yu-Feng Lin, Yee-Shin Chang, and Yi-Jing Lin. Synthesis and luminescent properties of Ln<sup>3+</sup>(Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>)-doped lanthanum aluminum germanate LaAlGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, 439(1-2):367–375, 2007.
- [21] Fei Hong, Liqun Zhou, Ling Li, Qinghua Xia, and Menglin Ye. Hydrothermal synthesis and properties of a red-emitting phosphor of fully concentrated Eu<sup>3+</sup> based oxalate Eu<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O. *Materials Research Bulletin*, 60:252–257, 2014.
- [22] Quan Li, Tao Li, and Jinguang Wu. Luminescence of europium (III) and terbium (III) complexes incorporated in poly(vinylpyrrolidone) matrix. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(49):12293–12296, 2001.

