

UCH-FC  
DOC-Q  
V422  
C.1



**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES ÓPTICAS DE BaTiO<sub>3</sub>:Ln  
y SrSnO<sub>3</sub>:Ln (Ln = Er<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> y Yb<sup>3+</sup>): MATERIALES LUMINISCENTES  
PARA CONVERSIÓN ASCENDENTE EN CELDAS SOLARES**

Tesis

Entregada A La

Universidad de Chile

En Cumplimiento Parcial De Los Requisitos

Para Optar Al Grado De

**Doctor en Química**

Por

**Mauricio Andrés Vega Pallauta**

**Directores de Tesis**

**Dr. Víctor Manríquez Castro**

**Dr. Jaime Llanos Silva**

**Santiago, Enero 2018**

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACIÓN

TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato.

**Mauricio Andrés Vega Pallauta**

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar el grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 24 de enero de 2018.

**Directores de Tesis:**

Dr. Víctor Manríquez Castro

Dr. Jaime Llanos Silva

**Comisión de Evaluación de Tesis**

Dr. Carlos Díaz Valenzuela (Presidente)

Dr. Pedro Aguirre Álvarez

Dr. Germán Gunther Sapunar

Dr. Andrés Vega Carvallo



Two handwritten signatures in blue ink. The top signature is for Víctor Manríquez Castro and the bottom one is for Jaime Llanos Silva. Each signature is written over a horizontal dotted line.



A handwritten signature in blue ink for Carlos Díaz Valenzuela, written over a horizontal dotted line.



Three handwritten signatures in blue ink. The top one is for Pedro Aguirre Álvarez, the middle one is for Germán Gunther Sapunar, and the bottom one is for Andrés Vega Carvallo. Each signature is written over a horizontal dotted line.

## DEDICATORIA

Para Alba. Gracias por compartir este camino y tu vida conmigo.

Simplemente te amo.

*"Servidores siempre imperfectos – pero también siempre perseverantes"*

*(JGE)*



Mauricio Andrés Vega Pallauta, nacido el 15 de mayo de 1989, Calama, realizó sus estudios de pregrado en la Universidad Católica del Norte, donde ingresó el año 2008 al programa de Licenciatura en Química egresando el año 2012. Durante este periodo, se desempeñó como ayudante de diversas cátedras y laboratorios destacando principalmente en los cursos del área de Química Inorgánica. El año 2013 ingresa al programa de Doctorado en Química de la Universidad de Chile, incorporándose al Laboratorio de Química de Estado Sólido bajo la supervisión del Dr. Víctor Manríquez.

Profesionalmente, se ha desempeñado como docente de cátedra y laboratorio de diversos cursos de Química General, Fisicoquímica y Química Inorgánica en el Departamento de Química de la UCN.

Sus áreas de interés se centran en la Química Inorgánica de Estado Sólido, particularmente la síntesis y caracterización de materiales luminiscentes, contando con múltiples presentaciones en congresos nacionales e internacionales, así como publicaciones en revistas especializadas.

## AGRADECIMIENTOS

Quisiera comenzar estas palabras agradeciendo a Dios, por entregarme la fortaleza y la salud para afrontar este nuevo desafío. A mis padres y a mi hermana por apoyarme nuevamente.

A Alba por ser mi compañera fiel, por estar conmigo desde el primer día, por soportar mi mal humor cuando las cosas no resultaban y por ser la primera en felicitarme cuando cosechaba los resultados de este trabajo. Gracias infinitas por levantarme tras cada caída y por estar siempre conmigo aun cuando la distancia nos separase físicamente.

También quisiera agradecer a mis directores de tesis, Dr. Jaime Llanos S. y Víctor Manríquez C. por su guía, por sus consejos precisos en los momentos indicados, por su disposición a enseñar siempre desde el ejemplo, pero sobre todo, por la confianza que han depositado en mí y mi trabajo.

A la comisión, que desde su labor, evaluar mi trabajo, han colaborado con sus indicaciones no sólo para robustecer esta tesis, sino también mi formación académica.

Al Dr. Inocencio Martín Benenzuela, por recibirme en su laboratorio y contribuir con el análisis espectroscópico de este trabajo. Gracias por compartir conmigo su tiempo y su conocimiento, y también, por ayudarme hasta en los detalles más mínimos de mi estadía.

Al Dr. Pere Alemany por su contribución teórica a la comprensión de los procesos ópticos estudiados en este trabajo, por abrir un nuevo camino para estudiar.

A Gladys Olivares por las imágenes de MEB y al profesor Ernesto Clavijo por los espectros Raman.

Al Laboratorio de Química de Estado Sólido de la Universidad de Chile, a Fernanda, Paulina, Cristobal y Sebastián, por acogerme cuando llegué y compartir su alegría conmigo. Al Dr. Antonio Galdámez por sus consejos y todos los favores que le pedí.

Al Laboratorio de Química Inorgánica y del Estado Sólido de la Universidad Católica del Norte, por permitirme realizar gran parte de mi trabajo experimental.

Al Dr. Víctor Sánchez por esas largas conversaciones donde lográbamos llegar a acuerdos aun cuando pensásemos diametralmente distinto. Gracias por su hospitalidad y amistad.

A Rodrigo y a Sergio por estar siempre disponibles para resolver mis dudas.

A Darío, por ser más que un compañero de laboratorio, ser un amigo. Gracias por esas largas conversaciones de laboratorio para hablar de la vida, la ciencia, el país, etc.

A Elizabeth, gracias por toda la ayuda prestada, por permitirme colaborar con tu formación, con lo cual, tú has colaborado en la mía y por tu amistad.

A Douglas, por las reflexiones sobre la Universidad y el futuro en el café de las cuatro.

A Nasly, por todas las salidas y los momentos de distracción, por estar presente a pesar de la distancia, gracias por contestar llamadas y mensajes cuando lo necesitaba.

Finalmente agradecer a todos aquellos amigos que hice durante este tiempo y a los que han estado siempre por brindarme su apoyo, gracias Roberto, Jonathan, Pato, Josué, Gabriel, Francisco, Miguel y Camila.

## INDICE DE CONTENIDO

### CAPITULO UNO

<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
1.1. Energía solar	1
1.1.1. Pérdidas en celdas solares	3
1.2. Conversión espectral	6
1.2.1. Conversión descendente	7
1.2.2. Conversión ascendente	9
1.3. Conversores ascendentes	13
1.3.1. Lantánidos	14
1.4. Mecanismos de conversión ascendente	18
1.4.1. Absorción de Estado Fundamental/Absorción de Estados Excitados (AEF/AEE)	18
1.4.2. Conversión Ascendente vía Transferencia de Energía (CATE)	19
1.4.3. Procesos Cooperativos	20
1.5. Métodos para la determinación del mecanismo	21
1.6. Generación de Segundo Armónico	23
1.7. Teoría de Judd - Ofelt	24
1.8. Aplicación de conversores ascendentes en celdas solares	28
1.9. Matriz anfitriona	28
1.9.1. Óxidos ternarios $ABO_3$ . Perovskitas	30



1.10. Hipótesis	37
1.11. Objetivos	38
1.11.1. Objetivo general	38
1.11.2. Objetivos específicos	38

## CAPITULO DOS

<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>40</b>
2.1. Síntesis	40
2.1.1. Síntesis de BaTiO <sub>3</sub> :Ln <sup>3+</sup> (Ln <sup>3+</sup> : Ho <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> , Tm <sup>3+</sup> )	40
2.1.2. Síntesis de BaTiO <sub>3</sub> :Ln <sup>3+</sup> - Yb <sup>3+</sup> (Ln <sup>3+</sup> : Ho <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> , Tm <sup>3+</sup> )	41
2.1.3. Síntesis de SrSnO <sub>3</sub> :Ln <sup>3+</sup> (Ln <sup>3+</sup> : Ho <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> , Tm <sup>3+</sup> )	42
2.2. Caracterización	42
2.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)	42
2.2.2. Espectroscopia Raman	43
2.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Energía Dispersiva de Rayos X (EDRX)	43
2.2.4. Espectroscopia de Absorción	43
2.2.5. Espectroscopia de Emisión: Conversión Ascendente	43
2.2.6. Espectroscopia Resuelta en el Tiempo	44

## CAPITULO TRES

<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>45</b>
3.1. BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup>	45
3.1.1. Difracción de Rayos X	45
3.1.2. Espectroscopia Raman	50
3.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido y Energía Dispersiva de Rayos X	52
3.1.4. Espectroscopia de Absorción	56
3.1.5. Espectroscopia de Emisión: Conversión Ascendente (CA)	57
3.1.6. Espectroscopia Resuelta en el Tiempo	61
3.2. BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> -Yb <sup>3+</sup>	66
3.2.1. Difracción de Rayos X	66
3.2.2. Espectroscopia Raman	72
3.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido y Energía Dispersiva de Rayos X	74
3.2.4. Espectroscopia de Absorción	77
3.2.5. Parámetros de Judd - Ofelt	78
3.2.6. Espectroscopia de Emisión: Conversión Ascendente (CA)	85
3.2.7. Espectroscopia Resuelta en el Tiempo	89
3.3. BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup>	93
3.3.1. Difracción de Rayos X	93
3.3.2. Espectroscopia Raman	97

3.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido y Energía Dispersiva de Rayos X	98
3.3.4. Espectroscopia de Absorción	102
3.3.5. Espectroscopia de Emisión	103
3.4. BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> -Yb <sup>3+</sup>	105
3.4.1. Difracción de Rayos X	105
3.4.2. Espectroscopia Raman	111
3.4.3. Microscopía Electrónica de Barrido y Energía Dispersiva de Rayos X	113
3.4.4. Espectroscopia de Absorción	116
3.4.5. Espectroscopia de Emisión: Conversión Ascendente (CA)	117
3.4.6. Espectroscopia Resuelta en el Tiempo	121
3.5. BaTiO <sub>3</sub> :Tm <sup>3+</sup>	127
3.5.1. Difracción de Rayos X	127
3.5.2. Espectroscopia Raman	131
3.5.3. Microscopía Electrónica de Barrido y Energía Dispersiva de Rayos X	133
3.5.4. Espectroscopia de Absorción	136
3.5.5. Espectroscopia de Emisión	137
3.6. BaTiO <sub>3</sub> :Tm <sup>3+</sup> -Yb <sup>3+</sup>	139
3.6.1. Difracción de Rayos X	139
3.6.2. Espectroscopia Raman	145

3.6.3. Microscopía Electrónica de Barrido y Energía Dispersiva de Rayos X	146
3.6.4. Espectroscopia de Absorción	149
3.6.5. Espectroscopia de Emisión: Conversión Ascendente (CA)	150
3.7. SrSnO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup>	152
3.7.1. Difracción de Rayos X	152
3.7.2. Microscopía Electrónica de Barrido y Energía Dispersiva de Rayos X	155
3.7.3. Espectroscopia de Emisión: Conversión Ascendente (CA)	159
3.7.4. Espectroscopia Resuelta en el Tiempo	161
3.7.5. Luminiscencia en Función de la Temperatura	163
<b>CAPITULO CUATRO</b>	
<b>DISCUSIÓN GENERAL</b>	168
<b>CAPITULO CINCO</b>	
<b>CONCLUSIONES</b>	177
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	182
<b>ANEXOS</b>	196

## INDICE DE TABLAS

Tabla 3.1	Parámetros de celda calculados para BaTiO <sub>3</sub> dopado con Er <sup>3+</sup> , comparado con los parámetros de celda de BaTiO <sub>3</sub> , tanto para la fase cúbica como para la fase tetragonal.	47
Tabla 3.2	Parámetros de celda calculados para BaTiO <sub>3</sub> dopado con ion Er <sup>3+</sup> y co-dopado con ion Yb <sup>3+</sup> , comparado con los parámetros de celda de BaTiO <sub>3</sub> para la fase cúbica.	68
Tabla 3.3	Parámetros de celda calculados para BaTiO <sub>3</sub> dopado con ion Er <sup>3+</sup> y co-dopado con ion Yb <sup>3+</sup> , comparado con los parámetros de celda de BaTiO <sub>3</sub> para la fase tetragonal.	69
Tabla 3.4	Intensidad de emisiones experimentales y calculadas de transiciones f-f de Er <sup>3+</sup> en BaTiO <sub>3</sub> :9% Er <sup>3+</sup> /1% Yb <sup>3+</sup> . Todas las transiciones son desde el estado fundamental, <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> , hacia los niveles indicados en la primera columna.	82
Tabla 3.5	Probabilidades de emisión espontánea, A <sub>DE</sub> ; tiempos de vida radiativo, τ <sub>rad</sub> y branching ratios calculados para Er <sup>3+</sup> en BaTiO <sub>3</sub> :9% Er <sup>3+</sup> /1% Yb <sup>3+</sup> utilizando los parámetros de intensidad JO.	85
Tabla 3.6	Parámetros de celda calculados para BaTiO <sub>3</sub> dopado con Ho <sup>3+</sup> , comparado con los parámetros de celda de BaTiO <sub>3</sub> .	95
Tabla 3.7	Parámetros de celda calculados para BaTiO <sub>3</sub> dopado con ion Ho <sup>3+</sup> y co-dopado con ion Yb <sup>3+</sup> , comparado con los parámetros de celda de BaTiO <sub>3</sub> para la fase cúbica.	107
Tabla 3.8	Parámetros de celda calculados para BaTiO <sub>3</sub> dopado con ion Ho <sup>3+</sup> y co-dopado con ion Yb <sup>3+</sup> , comparado con los parámetros de celda de BaTiO <sub>3</sub> para la fase tetragonal.	108
Tabla 3.9	Parámetros de celda calculados para BaTiO <sub>3</sub> dopado con Tm <sup>3+</sup> , comparado con los parámetros de celda de BaTiO <sub>3</sub> , tanto para la fase cúbica como para la fase tetragonal.	129

Tabla 3.10	Parámetros de celda calculados para BaTiO <sub>3</sub> dopado con ion Tm <sup>3+</sup> y co-dopado con ion Yb <sup>3+</sup> , comparado con los parámetros de celda de BaTiO <sub>3</sub> para la fase cúbica. (BT = BaTiO <sub>3</sub> ).	141
Tabla 3.11	Parámetros de celda calculados para BaTiO <sub>3</sub> dopado con ion Tm <sup>3+</sup> y co-dopado con ion Yb <sup>3+</sup> , comparado con los parámetros de celda de BaTiO <sub>3</sub> para la fase tetragonal. (BT = BaTiO <sub>3</sub> ).	142
Tabla 3.12	Parámetros de celda calculados para SrSnO <sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de Er <sup>3+</sup> .	154

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Relación costo versus porcentaje de eficiencia de celdas solares de primera, segunda y tercera generación.	2
Figura 1.2	Esquema de pérdidas en celdas solares de unión simple. Pérdidas por termalización (1), transmisión (2), recombinación (3), pérdidas en la zona de unión (4) y pérdidas en la zona de los contactos (5).	4
Figura 1.3	Procesos de conversión de fotones. Tanto la Conversión Descendente como la Conversión Ascendente involucran múltiples fotones.	6
Figura 1.4	Espectro solar AM1.5G mostrando la fracción de radiación absorbida por la celda de c-Si y las regiones del espectro donde DC y UC pueden contribuir a mejorar la eficiencia.	7
Figura 1.5	Representación de una capa de material DC colocada en la parte superior de una celda solar.	9
Figura 1.6	Principio básico de conversión ascendente: dos fotones incidentes de baja energía excitan un electrón hasta un nivel alto de energía. Un único fotón de alta energía es emitido cuando se relaja a su estado fundamental.	10
Figura 1.7	Representación de una capa de material UC colocada en la parte superior de una celda solar. Un aislamiento eléctrico entre la celda solar y el convertidor ascendente es necesario para prevenir recombinaciones adicionales.	12
Figura 1.8	Extracto del diagrama de niveles de energía de iones $\text{Ln}^{3+}$ ( $\text{Ho}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Tm}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ ) conocido como Diagrama de Dieke.	14
Figura 1.9	Diagrama de niveles de energía del ion $\text{Er}^{3+}$ .	17
Figura 1.10	Ilustración de los mecanismos de CA. (a) Mecanismo AEF/AEE, (b) Mecanismo AEF/TE.	19

Figura 1.11	Sensibilización y luminiscencia cooperativa	20
Figura 1.12	Perfiles de curvas de decaimiento de luminiscencia y el mecanismo UC asociado. Mecanismos (a) AEF/AEE, (b) AEF/TE.	21
Figura 1.13	(a) Diagrama de energía para el ion $Er^{3+}$ , esquematizando la absorción de fotones y las emisiones CA generadas. (b y c) Gráficos de dependencia de Log I vs Log P de las emisiones provenientes de los niveles $^4I_{9/2}$ (2 fotones), $^4S_{3/2}$ (3 fotones), $^2H_{9/2}$ (4 fotones) correspondientes a $Cs_3Lu_2Cl_9:Er^{3+}$ 1% y $Cs_3Er_2Cl_9$ respectivamente. Los números corresponden a las pendientes obtenidas tanto para baja como para alta potencia de excitación.	23
Figura 1.14	Diagrama de la Generación de Segundo Armónico (GSA).	24
Figura 1.15	Estructura cristalina tipo perovskita cúbica $ABO_3$ . Existen dos sitios catiónicos A y B.	31
Figura 1.16	Estructura ortorrómbica de la perovskita $SrSnO_3$ , presentando inclinación octaédrica $SnO_6$ .	33
Figura 1.17	Estructura de la perovskita $BaTiO_3$ . (a) fase cúbica y (b) fase tetragonal.	34
Figura 3.1	Patrones de DRX de $BaTiO_3$ dopado con diferentes concentraciones de $Er^{3+}$ .	46
Figura 3.2	Variación del volumen de la celda unitaria en función de las concentraciones de ion $Er^{3+}$ para a) fase cúbica y b) fase tetragonal.	49
Figura 3.3	Espectros Raman de $BaTiO_3$ dopado con diferentes concentraciones de ion $Er^{3+}$ . (a) 0%; (b) 1%; (c) 3%; (d) 5% y (e) 7%.	51
Figura 3.4	Micrografías MEB de $BaTiO_3$ dopado con diferentes concentraciones de ion $Er^{3+}$ . (a) 1%; (b) 3%; (c) 5% y (d) 7%.	53



Figura 3.5	Espectros de EDRX de BaTiO <sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Er <sup>3+</sup> . (a) 3%; (b) 5% y (c) 7%.	55
Figura 3.6	Espectros de absorción de BaTiO <sub>3</sub> dopados con diferentes cantidades de Er <sup>3+</sup> .	56
Figura 3.7	Espectros de emisión CA de BaTiO <sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Er <sup>3+</sup> excitando a $\lambda = 1500$ nm.	58
Figura 3.8	Logaritmo de la potencia de bombeo del láser vs logaritmo de la intensidad de la emisión de CA bajo excitación de 1500 nm.	59
Figura 3.9	Espectros de emisión CA de BaTiO <sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Er <sup>3+</sup> excitando a $\lambda = 975$ nm.	60
Figura 3.10	Logaritmo de la potencia de bombeo del láser vs logaritmo de la intensidad de la emisión de CA bajo excitación de 975 nm.	61
Figura 3.11	Evolución temporal de la emisión CA a 980 nm, excitando mediante un láser pulsado a 800 y 1500 nm.	62
Figura 3.12	Evolución temporal de las emisiones CA a 660 nm (roja) y 550 nm (verde), excitando mediante un láser pulsado a 1500 nm.	63
Figura 3.13	Diagrama de niveles del ion Er <sup>3+</sup> con el mecanismo de CA sugerido bajo excitación de 1500 nm.	63
Figura 3.14	Evolución temporal de las emisiones CA de 550 nm (verde), excitando mediante un láser pulsado a 975 y 520 nm.	65
Figura 3.15	Diagrama de niveles del ion Er <sup>3+</sup> con el mecanismo de CA sugerido bajo excitación de 975 nm.	65
Figura 3.16	Patrones de DRX de BaTiO <sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de Er <sup>3+</sup> y Yb <sup>3+</sup> . (BT = BaTiO <sub>3</sub> ).	67

Figura 3.17	Variación del volumen de la celda unitaria en función de las concentraciones de ion $\text{Er}^{3+}$ e ion $\text{Yb}^{3+}$ para a) fase cúbica y b) fase tetragonal.	71
Figura 3.18	Espectros Raman de $\text{BaTiO}_3$ dopado con diferentes concentraciones de iones $\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$ .	73
Figura 3.19	Micrografías MEB de $\text{BaTiO}_3$ dopado con ion $\text{Er}^{3+}$ al 5% y diferentes concentraciones de ion $\text{Yb}^{3+}$ (a) 1%; (b) 5% y (c) 10%.	75
Figura 3.20	Espectros de EDRX de $\text{BaTiO}_3$ dopado con ion $\text{Er}^{3+}$ al 5% y diferentes concentraciones de ion $\text{Yb}^{3+}$ (a) 1%; (b) 5% y (c) 10%.	76
Figura 3.21	Espectro de absorción parcial de $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$ 9% - $\text{Yb}^{3+}$ 1% .	77
Figura 3.22	Espectros de emisión CA (excitando a 1500 nm) de $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ .	86
Figura 3.23	Intensidad relativa de CA en función de las concentraciones de $\text{Er}^{3+}$ y $\text{Yb}^{3+}$ excitando a 1500 nm.	87
Figura 3.24	Logaritmo de la potencia de bombeo del láser vs logaritmo de la intensidad de la emisión de CA bajo excitación de 1500 nm.	88
Figura 3.25	Evolución temporal de la emisión a 975 nm, bajo excitación de láser pulsado a 800 y 1500 nm.	89
Figura 3.26	Espectro de emisión de $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$ 5% y $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$ 5% - $\text{Yb}^{3+}$ 1% excitando a 800 nm.	91
Figura 3.27	Diagrama de niveles de energía de los iones $\text{Er}^{3+}$ y $\text{Yb}^{3+}$ , indicando el mecanismo de CA sugerido.	92
Figura 3.28	Patrones de DRX de $\text{BaTiO}_3$ dopado con diferentes concentraciones de $\text{Ho}^{3+}$ : (a) 0%; (b) 1%; (c) 3%; (d) 5%; (e) 7%.	94
Figura 3.29	Variación del volumen de la celda unitaria en función de las concentraciones de ion $\text{Ho}^{3+}$ para a) fase cúbica y b) fase tetragonal.	96

Figura 3.30	Espectros Raman de BaTiO <sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Ho <sup>3+</sup> . (a) 0%; (b) 1%; (c) 3%; (d) 5% y (e) 7%.	98
Figura 3.31	Micrografías MEB de BaTiO <sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Ho <sup>3+</sup> . (a) 1%; (b) 3%; (c) 5% y (d) 7%.	100
Figura 3.32	Espectros de EDRX de BaTiO <sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Ho <sup>3+</sup> . (a) 3%; (b) 5% y (c) 7%.	101
Figura 3.33	Espectro de absorción parcial de BaTiO <sub>3</sub> dopado ion Ho <sup>3+</sup> al 7% at.	102
Figura 3.34	Espectro de emisión de BaTiO <sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Ho <sup>3+</sup> bajo excitación de 1150 nm.	103
Figura 3.35	Espectro de emisión de BaTiO <sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Ho <sup>3+</sup> bajo excitación de 1150 nm.	104
Figura 3.36	Patrones de DRX de BaTiO <sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de Ho <sup>3+</sup> y Yb <sup>3+</sup> . (BT = BaTiO <sub>3</sub> ).	106
Figura 3.37	Variación del volumen de la celda unitaria en función de las concentraciones de ion Ho <sup>3+</sup> e ion Yb <sup>3+</sup> para a) fase cúbica y b) fase tetragonal.	109
Figura 3.38	Espectros Raman de BaTiO <sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de iones Ho <sup>3+</sup> e Yb <sup>3+</sup> . (BT = BaTiO <sub>3</sub> ).	112
Figura 3.39	Micrografías MEB de BaTiO <sub>3</sub> dopado con ion Ho <sup>3+</sup> al 1% y diferentes concentraciones de ion Yb <sup>3+</sup> (a) 1%; (b) 5% y (c) 10%.	114
Figura 3.40	Espectros de EDRX de BaTiO <sub>3</sub> dopado con ion Ho <sup>3+</sup> al 1% y diferentes concentraciones de ion Yb <sup>3+</sup> (a) 1%; (b) 5% y (c) 10%.	115
Figura 3.41	Espectro de absorción parcial de BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> 9% - Yb <sup>3+</sup> 10%. En color azul se destaca el nivel correspondiente al ion Yb <sup>3+</sup> .	116

Figura 3.42	Espectros de emisión CA (excitando a 975 nm) de BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> - Yb <sup>3+</sup> .	118
Figura 3.43	Intensidad relativa de CA en función de las concentraciones de Ho <sup>3+</sup> y Yb <sup>3+</sup> excitando a 975 nm.	119
Figura 3.44	Logaritmo de la potencia de bombeo del láser vs logaritmo de la intensidad de la emisión de CA bajo excitación de 975 nm.	120
Figura 3.45	Espectro de emisión de BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> 1% - Yb <sup>3+</sup> x% (x = 1, 5, y 10% at.) excitando mediante láser pulsado a 975 nm.	121
Figura 3.46	Evolución temporal de la emisión a 554 nm, bajo excitación de láser pulsado a 975 nm.	122
Figura 3.47	Evolución temporal de la emisión a 655 nm, bajo excitación de láser pulsado a 975 nm.	123
Figura 3.48	Evolución temporal del decaimiento del nivel <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub> del ion Yb <sup>3+</sup> , bajo excitación de láser pulsado a 920 nm.	124
Figura 3.49	Diagrama de niveles de energía de los iones Ho <sup>3+</sup> y Yb <sup>3+</sup> , indicando el mecanismo de CA sugerido.	126
Figura 3.50	Patrones de DRX de BaTiO <sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de Tm <sup>3+</sup> : (a) 0%; (b) 1%; (c) 3%; (d) 5%; (e) 7%.	128
Figura 3.51	Variación del volumen de la celda unitaria en función de las concentraciones de ion Tm <sup>3+</sup> para a) fase cúbica y b) fase tetragonal.	130
Figura 3.52	Espectros Raman de BaTiO <sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Tm <sup>3+</sup> . (a) 0%; (b) 1%; (c) 3%; (d) 5% y (e) 7%.	132
Figura 3.53	Micrografías MEB de BaTiO <sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Tm <sup>3+</sup> . (a) 1%; (b) 3%; (c) 5% y (d) 7%.	134
Figura 3.54	Espectros de EDRX de BaTiO <sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Tm <sup>3+</sup> . (a) 3%; (b) 5% y (c) 7%.	135

Figura 3.55	Espectro de absorción parcial de BaTiO <sub>3</sub> dopado ion Tm <sup>3+</sup> al 1% at.	136
Figura 3.56	Espectro de emisión de BaTiO <sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Tm <sup>3+</sup> bajo excitación de 1150 nm.	137
Figura 3.57	Espectro de emisión de BaTiO <sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Tm <sup>3+</sup> bajo excitación de 1200 nm.	138
Figura 3.58	Patrones de DRX de BaTiO <sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de Tm <sup>3+</sup> y Yb <sup>3+</sup> .	140
Figura 3.59	Variación del volumen de la celda unitaria en función de las concentraciones de ion Tm <sup>3+</sup> e ion Yb <sup>3+</sup> para a) fase cúbica y b) fase tetragonal.	143
Figura 3.60	Espectros Raman de BaTiO <sub>3</sub> dopado con ion Tm <sup>3+</sup> 1% y concentraciones variables de ion Yb <sup>3+</sup> . (BT = BaTiO <sub>3</sub> ).	145
Figura 3.61	Micrografías MEB de BaTiO <sub>3</sub> dopado con ion Tm <sup>3+</sup> al 1% y diferentes concentraciones de ion Yb <sup>3+</sup> (a) 1%; (b) 5% y (c) 10%.	147
Figura 3.62	Espectros de EDRX de BaTiO <sub>3</sub> dopado con ion Tm <sup>3+</sup> al 1% y diferentes concentraciones de ion Yb <sup>3+</sup> (a) 1%; (b) 5% y (c) 10%.	148
Figura 3.63	Espectro de absorción parcial de BaTiO <sub>3</sub> :Tm <sup>3+</sup> 1% - Yb <sup>3+</sup> 1%. En color azul se destaca el nivel correspondiente al ion Yb <sup>3+</sup> .	149
Figura 3.64	Espectros de emisión CA (excitando a 975 nm) de BaTiO <sub>3</sub> :Tm <sup>3+</sup> 1% - Yb <sup>3+</sup> x%.	151
Figura 3.65	Logaritmo de la potencia de bombeo del láser vs logaritmo de la intensidad de la emisión de CA bajo excitación de 975 nm.	151
Figura 3.66	Patrones de DRX de SrSnO <sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de Er <sup>3+</sup> .	153

Figura 3.67	Micrografías MEB de SrSnO <sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Er <sup>3+</sup> . (a) 1%; (b) 3%; (c) 5% y (d) 7%.	157
Figura 3.68	Espectros de EDRX de BaTiO <sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Er <sup>3+</sup> . (a) 1%; (b) 5% y (c) 7%.	158
Figura 3.69	Espectros de emisión CA de SrSnO <sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Er <sup>3+</sup> excitando a $\lambda = 975$ nm.	159
Figura 3.70	Logaritmo de la potencia de bombeo del láser vs logaritmo de la intensidad de la emisión de CA bajo excitación de 975 nm.	160
Figura 3.71	Evolución temporal del decaimiento del nivel <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> del ion Er <sup>3+</sup> , bajo excitación de láser pulsado a 975 nm.	162
Figura 3.72	Diagrama de niveles de energía de los iones Er <sup>3+</sup> , indicando el mecanismo de CA sugerido.	162
Figura 3.73	Espectros de emisión de SrSnO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 1% at. en función de la temperatura.	164
Figura 3.74	Relación de Intensidad de Fluorescencia (RIF) en función del inverso de la temperatura (1/T).	166
Figura 3.75	Variación de la sensibilidad y sensibilidad relativa en función de la temperatura.	167
Figura 4.1	Comparación del volumen de la celda unitaria en función de las concentraciones de ion Ho <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> y Tm <sup>3+</sup> para a) fase cúbica y b) fase tetragonal.	171

## ABREVIATURAS

AM1.5G	Del inglés, Air Mass coefficient, Coeficiente Aire Masa.
c-Si	Silicio cristalino.
CD	Conversión Descendente.
$E_g$	Energía de la banda prohibida.
eV	Electrón-Volt
DSSC	Del inglés, Dye Sensitized Solar Cell, Celdas sensibilizadas por colorantes.
CA	Conversión Ascendente.
h $\nu$	Fotón.
$J_{sc}$	Corriente de corto-circuito.
$I$	Intensidad de emisión.
$I_0$	Intensidad de la luz incidente.
nm	Nanómetro.
ms	Milisegundo.
$\mu$ s	Microsegundo.
AEF	Absorción de Estado Fundamental.
AEE	Absorción de Estados Excitados.
TE	Transferencia de Energía
CATE	Conversión Ascendente por Transferencia de Energía
GSA	Generación de Segundo Armónico
DE	Transiciones Dipolo Eléctrico
DM	Transiciones Dipolo Magnético

DRXP	Difracción de Rayos X de Polvo
CCD	
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
EDRX	Energía Dispersiva de Rayos X
$\lambda$	Longitud de onda
mW	mili watt
W	Watt
mm	Milímetro
Vis	Visible
NIR	Del inglés, Near Infrared, Infrarrojo Cercano.
Å	Ångström, $1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
ERD	Electrones retro-dispersados
BT	BaTiO <sub>3</sub>
% at.	Porcentaje atómico
JO	Judd - Oflet
RIF	Relación de Intensidad de Fluorescencia
S	Sensibilidad de detección
S <sub>R</sub>	Sensibilidad relativa



## RESUMEN

De acuerdo a Shockley y Queisser, el límite de eficiencia teórico para una celda solar de silicio es de aproximadamente un 33%, y su eficiencia actualmente ronda el 25%. Esto se debe a una serie de procesos que disminuyen la eficiencia, entre los cuales se encuentran la termalización, la transmisión, recombinaciones de pares electrón – hueco, pérdidas en la zona de la juntura p-n y en la zona de los contactos.

Debido a que las pérdidas de eficiencia más relevantes provienen de las llamadas pérdidas espectrales, es decir, de la capacidad del semiconductor de absorber fotones ( $E_g$ ), las estrategias para mejorar la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos están concentradas en mejorar la coincidencia entre el espectro solar y la banda prohibida. Dentro de estas estrategias, la conversión espectral o conversión de fotones, asoma como una alternativa interesante, ya que permite transformar, a través de procesos luminiscentes, la longitud de onda de fotones incidentes en longitudes de onda que coincidan con las propiedades de absorción del material semiconductor. Particularmente, la conversión ascendente, permite transformar fotones de baja energía en un fotón de mayor energía. De esta forma, fotones de menor energía que antes eran transmitidos por la celda solar ahora son aprovechados.

En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización y propiedades ópticas de fósforos inorgánicos de fórmula  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrSnO}_3$  dopados con iones  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$ ) y co-dopados con ion  $\text{Yb}^{3+}$ , con el objetivo de obtener materiales luminiscentes que puedan ser utilizados como conversores ascendentes en celdas solares.

La síntesis de estos fósforos se llevó a cabo mediante el método sol – gel y las fases obtenidas fueron caracterizadas por Difracción de Rayos X, Espectroscopia Raman, Microscopía Electrónica de Barrido y Energía Dispersiva de Rayos X. Las propiedades ópticas y luminiscentes fueron estudiadas mediante Espectroscopia de Absorción, Espectroscopia de Emisión y Espectroscopia Resuelta en el Tiempo. El análisis espectroscópico permitió dilucidar los mecanismos de conversión ascendente observados.

Los resultados muestran que las fases sintetizadas son altamente cristalinas y homogéneas. Las fases  $\text{BaTiO}_3:\text{Ln}^{3+}$  y  $\text{BaTiO}_3:\text{Ln}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  cristalizan en una estructura tipo perovskita, donde están presentes dos fases, cúbica y tetragonal. Por su parte,  $\text{SrSnO}_3:\text{Ln}^{3+}$  cristaliza en una estructura perovskita ortorrómbica.

A partir de los espectros de absorción se seleccionaron los niveles energéticos de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  que serían excitados para generar la conversión ascendente. Además, se pudo realizar de manera satisfactoria un análisis radiativo mediante la obtención de los parámetros de Judd – Ofelt.

Los espectros de emisión muestran que se obtuvo conversión ascendente en las fases  $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{BaTiO}_3:\text{Ho}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ , a partir de la absorción de fotones de 1500 y 980 nm, generando emisiones en la región visible del espectro, obteniéndose también el número de fotones absorbidos para generar cada emisión. El estudio de la dinámica de las emisiones generadas se utilizó para dilucidar y proponer los mecanismos de conversión ascendente, los cuales son Absorción de Estado Fundamental/Absorción de Estados Excitados para  $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$  y  $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ ; y Absorción de Estado Fundamental/Conversión Ascendente por Transferencia de Energía para  $\text{BaTiO}_3:\text{Ho}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ .

La conversión ascendente obtenida en estas fases puede ser de utilidad para mejorar la eficiencia de celdas solares tanto de silicio como de otras celdas con *gap* de mayor energía.

## ABSTRACT

According to Shockley and Queisser, the theoretical efficiency limit for a silicon solar cell is approximately 33%, and its efficiency is currently around 25%. This is due to a series of processes that decrease efficiency, among which are thermalization, transmission, recombinations of electron-hole pairs, losses in the p-n junction and the contacts.

Because the most relevant efficiency losses come from the so-called spectral losses, that is, the ability of the semiconductor to absorb photons ( $E_g$ ), strategies to improve the efficiency of photovoltaic devices are focused on improving the coincidence between the spectrum solar and the band gap. Within these strategies, the spectral conversion or photons conversion, appears as an interesting alternative, since it allows transforming, through luminescent processes, the wavelength of incident photons in wavelengths that coincide with the absorption properties of the semiconductor material. Particularly, the up-conversion, allows transforming low-energy photons into a photon of higher energy. In this way, lower energy photons that were previously transmitted by the solar cell are now exploited.

In this work we present the synthesis, characterization and optical properties of inorganic phosphors of formula  $BaTiO_3$ ,  $SrSnO_3$  doped with  $Ln^{3+}$  ions ( $Ln^{3+} = Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  and  $Tm^{3+}$ ) and co-doped with  $Yb^{3+}$  ion, in order to obtain

luminescent materials that can be used as up-converting materials in solar cells.

The synthesis of these phosphors was carried out using the sol - gel method and the phases obtained were characterized by X-Ray Diffraction, Raman Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Scattering Energy. The optical and luminescent properties were studied by means of Absorption, Emission and Time Resolved Spectroscopy. This spectroscopic analysis allowed to elucidate the up-conversion mechanisms observed.

Our results show that the synthesized phases are highly crystalline and homogeneous. The phases  $\text{BaTiO}_3:\text{Ln}^{3+}$  and  $\text{BaTiO}_3:\text{Ln}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  crystallize in a perovskite structure, where two phases, cubic and tetragonal, are present. On the other hand,  $\text{SrSnO}_3:\text{Ln}^{3+}$  crystallizes in an orthorhombic perovskite structure.

From the absorption spectra the energy levels of the  $\text{Ln}^{3+}$  ions that would be excited to generate the up-conversion were selected. In addition, a radiative analysis could be performed satisfactorily by obtaining the Judd - Ofelt parameters.

The emission spectra show that up-conversion was obtained in the  $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{BaTiO}_3:\text{Ho}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  phases, from the absorption of photons at 1500 and 980 nm, generating emissions in the visible region, also obtaining the number of photons absorbed to generate each emission. The study of the dynamics of the generated emissions was used to elucidate and propose

the mechanisms of up-conversion, which are Ground State Absorption/ Excited State Absorption for  $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$  and  $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ ; and Ground State Absorption/Energy Transfer Up-Conversion for  $\text{BaTiO}_3:\text{Ho}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ .

The up-conversion obtained in these phases can be useful to improve the efficiency of silicon solar cells and other cells with higher band gap energy.

## CAPITULO UNO

### INTRODUCCIÓN

#### 1.1.- Energía solar

La alta demanda de energía combinada con la disminución de los recursos fósiles muestra claramente la necesidad de avanzar hacia la utilización de nuevas fuentes de recursos energéticos, particularmente recursos renovables y amigables con el medio ambiente.

La energía solar fotovoltaica se presenta como una alternativa atractiva para asumir esta alta demanda debido a la inagotable disponibilidad del recurso y a su nula generación de emisiones contaminantes. Además, la energía solar puede proporcionar la energía suficiente para reemplazar completamente nuestra actual matriz energética, basada en combustibles fósiles, utilizando solamente una fracción limitada de la superficie de la tierra [1]. Sin embargo, su contribución a la generación de electricidad a nivel mundial aun es limitada, debido a que la relación coste eficiencia es baja.

Para que la energía fotovoltaica se convierta en una alternativa competitiva respecto al suministro convencional de energía basado en combustibles fósiles se requiere de una alta eficiencia de conversión de energía y un bajo costo. La Fig. 1.1 muestra esquemáticamente esta relación. Las celdas solares de "primera

generación" (indicados por I) representan las celdas solares de Si, las cuales se caracterizan por altos costos de producción y una eficiencia moderada, restringida por el límite de Shockley - Queisser [2]. Las celdas solares de "segunda generación" (II) tienen bajos costos de producción, pero eficiencias más bajas. La tecnología de película delgada es la tecnología más importante de esta generación [3]. Si el costo de producción baja, pero la eficiencia aumenta se realiza una transición hacia las celdas solares de tercera generación [III]. Estas celdas se caracterizan por una eficacia sustancialmente mayor que las generaciones anteriores. Sin embargo, para que su eficiencia pueda superar el límite de Shockley - Queisser, se requiere de nuevos conceptos, tales como las celdas solares de unión múltiple o la conversión espectral.

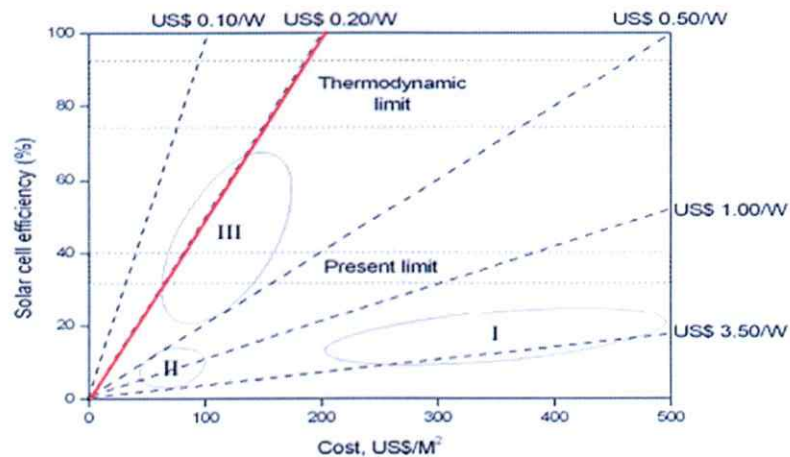


Fig. 1.1. Relación costo versus porcentaje de eficiencia de celdas solares de primera, segunda y tercera generación.



### 1.1.1.- Pérdidas en celdas solares

Para mejorar la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos es necesario entender su funcionamiento y analizar cuáles son las principales causas que merman su eficiencia.

Gran parte de la eficiencia de una celda solar está determinada por la magnitud de energía de la banda prohibida (*gap*) que posee el material semiconductor [4,5]. Solamente aquellos fotones con una energía superior al *gap* serán absorbidos por el semiconductor y contribuirán a la generación de pares electrón – hueco. Para el caso de la celda solar de silicio, Shockley y Queisser establecieron en la década de 1960 que el límite de eficiencia teórico es de un 33,7% [6].

La Fig.1.2 muestra esquemáticamente las pérdidas que ocurren en una celda solar estándar de unión simple. Aproximadamente el 65% de estas pérdidas están relacionadas con pérdidas por relajación del exceso de energía (en forma de calor) de fotones de alta energía absorbidos, (1) y la incapacidad de absorber fotones con energía menor a la de la banda prohibida (2). El exceso de energía de fotones de alta energía es disipado rápidamente como calor por la termalización del electrón y el hueco en los límites de la banda de conducción y la banda de valencia. Estas pérdidas, conocidas como termalización son particularmente importantes en celdas solares diseñadas a partir de semiconductores con bandas prohibidas pequeñas. Las pérdidas por fotones no absorbidos se conocen como transmisión y su impacto es mayor en dispositivos

con semiconductores de banda prohibida más amplia [7]. Las otras pérdidas se deben a la recombinación de pares electrón – hueco (3), a pérdidas en zonas específicas del dispositivo como son la zona de la unión entre los semiconductores tipo *p* y tipo *n* (4) y la zona de unión de los contactos (5) [7-9].

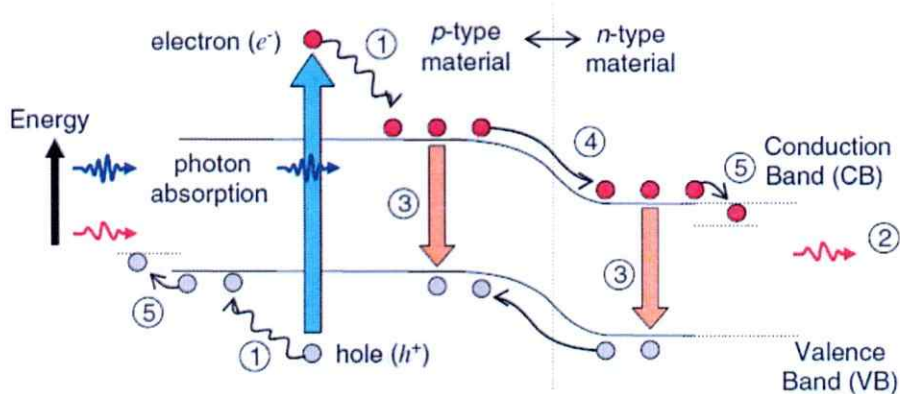


Fig. 1.2. Esquema de pérdidas en celdas solares de unión simple. Pérdidas por termalización (1), transmisión (2), recombinación (3), pérdidas en la zona de unión (4) y pérdidas en la zona de los contactos (5). Extraído de la referencia [4].

Debido a que las pérdidas más importantes están relacionadas con el espectro solar, las estrategias para mejorar la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos se focalizan en mejorar la coincidencia entre el espectro solar y la banda prohibida. Es así que, las diferentes alternativas pueden ser separadas en dos conceptos principales: el primero basado en la adaptación del dispositivo fotovoltaico, y el segundo dirigido a la adaptación del espectro solar mediante la transformación de los fotones, para lograr una mejor correspondencia con las propiedades de absorción del dispositivo semiconductor [7]. En ambos casos,

múltiples niveles de energía son utilizados para reducir las pérdidas por termalización y transmisión [3,9].

Dentro del primer concepto, se destaca la inclusión de bandas parcialmente llenas dentro de la banda prohibida del semiconductor, de modo que la promoción de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción sea el resultado no sólo de la absorción de un fotón de energía igual o superior a la de la banda prohibida, sino también mediante la absorción de dos fotones de menor energía [10-11]. También aparece como opción la tecnología de celdas solares de unión múltiple, en donde se apilan sub celdas solares, una tras otra, de tal manera que el *gap* vaya disminuyendo celda tras celda. De esta manera los fotones que se transmiten a través de la primera celda, pueden ser absorbidos por la siguiente, y así sucesivamente [12].

Las otras alternativas se enmarcan en la conversión espectral o conversión de fotones, las cuales transforman, a través de procesos luminiscentes la longitud de onda de fotones incidentes en longitudes de onda que coincidan con las propiedades de absorción del dispositivo semiconductor. La ventaja de la conversión de fotones es que se puede aplicar a las celdas solares existentes, y que la optimización de la celda solar y el convertidor espectral se puede realizar en paralelo y por separado [13,14].

## 1.2.- Conversión espectral

La conversión de fotones agrupa a distintos procesos cuyo resultado final es la transformación de la longitud de onda de la luz que incide sobre el material conversor. En la Fig. 1.3 se pueden distinguir los tres procesos de conversión de fotones: Fotoluminiscencia (*Down-shifting*); en este proceso un fotón de alta energía es transformado en uno de baja energía, Conversión Descendente (*Down-conversión*), donde un fotón de alta energía es transformado en dos fotones de baja energía y Conversión Ascendente (*Up-conversión*) donde dos fotones de baja energía se combinan para dar un fotón de mayor energía. De estos tres procesos, tanto la Conversión Ascendente como la Conversión Descendente presentan un particular potencial para minimizar las pérdidas por transmisión y termalización respectivamente [5,13].

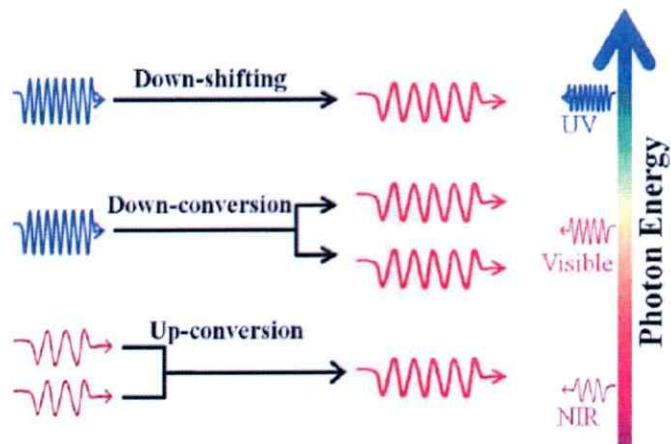


Fig. 1.3. Procesos de conversión de fotones. Tanto la Conversión Descendente como la Conversión Ascendente involucran múltiples fotones. Extraído de la referencia [15].

La Fig. 1.4 muestra el espectro solar terrestre estándar (coeficiente aire masa AM1.5G). En color gris se representa la fracción de energía que actualmente es utilizada por la celda solar de silicio cristalino (c-Si), mientras que en azul y en rojo las zonas donde se podría utilizar la Conversión Descendente y la Conversión Ascendente. Esto se traduce en que, un 32 y 35% más de la luz solar es accesible a través de Conversión Descendente y Conversión Ascendente respectivamente [13].

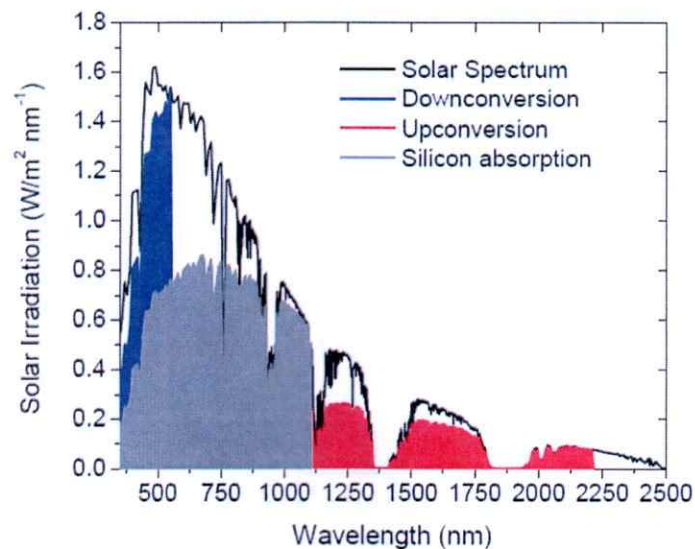


Fig. 1.4. Espectro solar AM1.5G mostrando la fracción de radiación absorbida por la celda de c-Si y las regiones del espectro donde DC y UC pueden contribuir a mejorar la eficiencia. Extraído de la referencia [5].

### 1.2.1.- Conversión descendente

La Conversión Descendente (CD) o también conocido como corte cuántico es un proceso donde un fotón de alta energía es “cortado” en dos fotones de baja

energía [7]. En este proceso un ion excitado por un fotón (dador), transfiere su energía a dos iones vecinos (aceptor), donde cada ion acepta la mitad de la energía absorbida. Debido a esto, la eficiencia cuántica de este tipo de materiales es mayor al 100% [16].

La utilización de la CD para mejorar la eficiencia de celdas solares fue propuesta en 2002 por Trupke y col. calculando que se podía alcanzar una eficiencia del 38,6 % colocando un convertidor descendente sobre la cara superior de celdas solares con  $E_g = 1.1$  eV. [17]. Desde entonces se ha intentado la síntesis de conversores descendentes que puedan ser incorporados en diversos dispositivos fotovoltaicos, obteniéndose recientemente diversos materiales (vidrios, fósforos, láminas delgadas) y probados en distintas celdas solares, tanto de silicio como celdas orgánicas y celdas sensibilizadas por colorantes (DSSC) [18-20].

Sin embargo, a pesar de sus buenas perspectivas el mayor inconveniente de la CD sigue siendo su implementación práctica en los dispositivos fotovoltaicos. Tal como fue mencionado anteriormente, la incorporación del conversor descendente se debe realizar en la cara superior de la celda solar (Ver Fig. 1.5), y en consecuencia una fracción de la luminiscencia escapa por la parte superior de la capa de material CD. Además, se debe considerar el impacto directo que tiene la incorporación de la capa de material CD sobre el número de fotones que la celda solar absorbe y, por lo tanto, en el desempeño mismo de la celda.

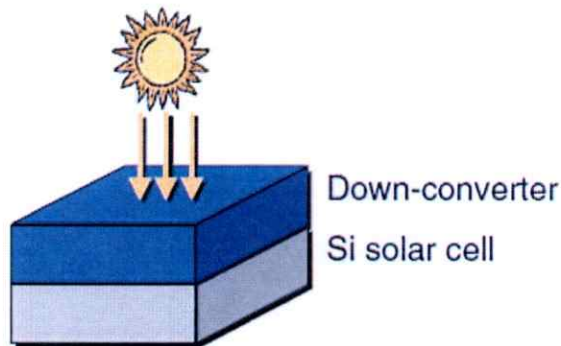


Fig. 1.5. Representación de una capa de material DC colocada en la parte superior de una celda solar. Extraído de la referencia [4]

### 1.2.2.- Conversión ascendente

Por su parte, la Conversión Descendente (CA) es una vía para convertir la radiación incidente de longitud de onda larga en radiación de salida de longitud de onda más corta. Por lo tanto, dos o más fotones de baja energía son convertidos en un único fotón de mayor energía [7].

La CA se basa en la existencia de al menos dos estados metaestables reales que emiten, donde el estado metaestable de menor energía, normalmente se encuentra en el infrarrojo cercano, y actúa como un depósito de almacenamiento de energía. Por su parte, el estado de mayor energía, está típicamente ubicado en el visible, y es responsable de la emisión de la energía convertida por CA [21].

En la Fig. 1.6 se observa el principio básico de la CA. En general, el mecanismo básico de operación de CA es un proceso de excitación que se

plantea en dos pasos. Primero, una excitación desde el estado fundamental hasta un estado excitado intermedio, y luego una segunda excitación hacia un estado excitado de alta energía mediante la absorción sucesiva de dos fotones con longitudes de onda pertenecientes a la región infrarroja del espectro. Finalmente, esto es seguido por la emisión desde el estado excitado de alta energía, la cual produce la emisión de un fotón con longitud de onda menor a la de los fotones incidentes [13].

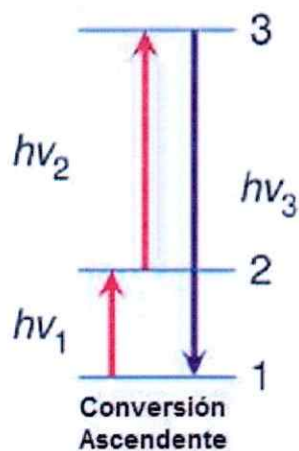


Fig 1.6. Principio básico de conversión ascendente: dos fotones incidentes de baja energía excitan un electrón hasta un nivel alto de energía. Un único fotón de alta energía es emitido cuando se relaja a su estado fundamental.

La mejora esperada en una celda solar debido a la aplicación de un conversor ascendente es un mayor número de fotones disponibles y, por lo tanto, una cantidad adicional de pares electrón-hueco generados. Esto daría lugar a un incremento en la corriente de corto circuito,  $J_{sc}$ , y, por lo tanto, en la eficiencia de la celda.



Los estudios teóricos predicen un límite de conversión máxima de 37,4% [22] para un conversor ascendente ideal colocado en el lado posterior de una celda solar bajo luz solar no concentrada. La mejora de la eficiencia debido a un conversor ascendente se puede incrementar mediante el uso de luz concentrada hasta aproximadamente un 55% [23].

Una de las mayores ventajas de los conversores ascendentes aplicados a celdas fotovoltaicas es su implementación práctica en los dispositivos. La lámina de conversor ascendente se puede colocar en la parte posterior de la celda solar, de este modo, no se afecta el desempeño de la celda solar en relación a los fotones incidentes con  $E > E_g$ . De esta forma cualquier fotón transmitido por la celda, que es convertido por el conversor ascendente a una longitud de onda adecuada y que contribuya a la generación de fotocorriente se convertirá en una ganancia real para la eficiencia de la celda. Además, la utilización de un reflector colocado detrás de la capa de conversor ascendente asegura que ninguno de los fotones convertidos pueda escapar por la parte trasera y regresen efectivamente a la celda solar [4].

La Fig. 1.7 muestra de forma esquemática un dispositivo fotovoltaico con un conversor ascendente acoplado, el cual consta de tres capas separadas, (1) una celda solar de Si bifacial, (2) una lámina delgada del conversor ascendente sobre un sustrato transparente y finalmente (3) el reflector trasero [22].

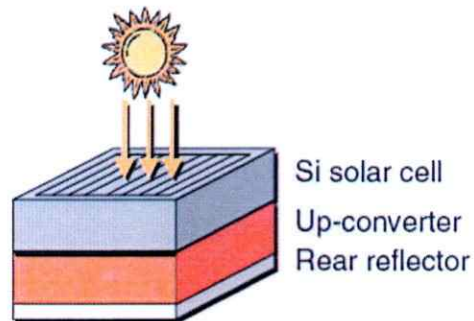


Fig. 1.7. Representación de una capa de material UC colocada en la parte superior de una celda solar. Un asilamiento eléctrico entre la celda solar y el convertidor ascendente es necesario para prevenir recombinaciones adicionales. Extraído de la referencia [4].

Sin embargo, la mayor desventaja de la CA es que se trata de un proceso óptico no lineal, que sólo se vuelve eficiente cuando la potencia de la luz incidente es alta. Por ejemplo, para una CA de dos pasos, la intensidad  $I$  de la emisión CA está relacionada con la intensidad de la luz incidente  $I_0$  por la expresión  $I \propto I_0^2$ . Para una CA de tres pasos, la relación es  $I \propto I_0^3$  [7].

A pesar de esto, la CA es una alternativa interesante para incorporar un mayor número de fotones al rango de absorción de muchos semiconductores utilizados en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, pudiendo ser utilizados en celdas solares de todo tipo como son c-Si, GaAs, celdas sensibilizadas por colorantes (DSSC), entre otras.

### 1.3.- Conversores ascendentes

Dependiendo del conversor ascendente utilizado, éste se puede implementar en celdas solares con distintos valores de banda prohibida,  $E_g$ . Desde celdas solares de silicio cristalino (c-Si),  $E_g$  es 1,12 eV (1100 nm) [22], silicio amorfo,  $E_g$  1,7 eV (730 nm) [24], u otros materiales semiconductores como, por ejemplo,  $\text{Cu}_2\text{S}$  (1,2 eV; 1030 nm), GaAs (1,4 eV; 886 nm) y CdTe (1,5 eV, 827 nm) [25].

También se pueden implementar en celdas orgánicas, las cuales poseen diversos rangos de valores para  $E_g$ , y típicamente poseen rangos de absorción superiores a 1,5 eV.

Por otro lado, la celda de Grätzel [26] está basada en la utilización de  $\text{TiO}_2$  como semiconductor ( $E_g = 3,2$  eV) pero que con la utilización de un adecuado tinte sensibilizador puede reducir esta energía a 1,35 eV (920 nm).

Por lo tanto, para obtener un conversor ascendente práctico, la CA debe ocurrir utilizando un material luminiscente con múltiples niveles de energía. Actualmente los conversores ascendentes investigados para aplicaciones fotovoltaicas incluyen tanto materiales orgánicos como inorgánicos [13], donde se destacan principalmente, cromóforos orgánicos con un prolongado sistema  $\pi$  conjugado y iones metálicos (lantánidos y metales de transición) alojados en matrices anfitrionas inorgánicas [5].

De estas alternativas, los iones lantánidos ofrecen características interesantes para ser desarrollados en CA.

### 1.3.1.- Lantánidos

El estado de oxidación más estable de estos elementos es 3+ y los iones  $\text{Ln}^{3+}$  tienen configuración electrónica  $[\text{Xe}]4f^n5s^25p^6$  donde  $n$  varía desde 0 hasta 14. Los niveles de energía generados por estos orbitales 4f abarcan desde el espectro Infrarrojo cercano hasta el Ultravioleta [7,13]. Son estos niveles 4f parcialmente ocupados los responsables de las propiedades ópticas y magnéticas. Los niveles de energía de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  se representan en el "diagrama de Dieke" [27], el cual se muestra en la Fig. 1.8.

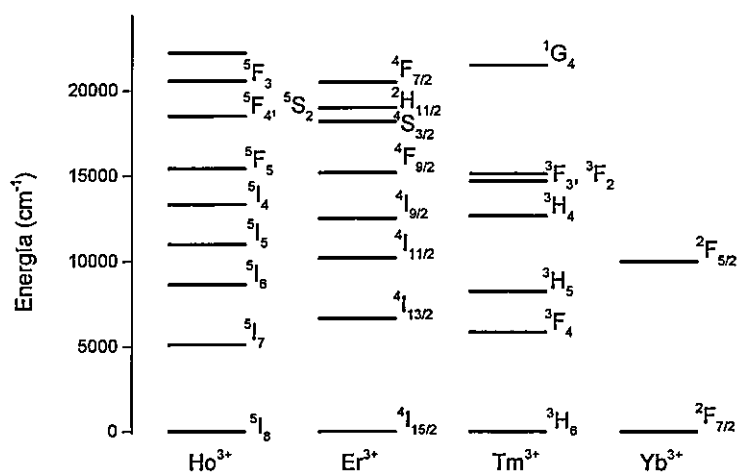


Fig. 1.8. Extracto del diagrama de niveles de energía de iones  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) conocido como Diagrama de Dieke.

Los electrones de la capa 4f se encuentran protegidos por las capas 5s y 5p externas, lo que resulta en un débil acoplamiento electrón – fonón, el cual es responsable de las estrechas y agudas bandas de transición f–f, y que estas son independientes del material huésped, lo cual es una gran ventaja en comparación con la posición desconocida de la banda de absorción de las moléculas orgánicas, por lo tanto, son ideales para su utilización en CA [5].

Las transiciones f-f de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  puros están prohibidas por paridad (Regla de selección de Laporte). Debido a esta regla de selección, las transiciones dipolo eléctrico solo pueden ocurrir entre niveles de energía con momento angular diferente de uno ( $\Delta L > 1$ ) [28], por lo tanto, las transiciones dipolo eléctrico entre los orbitales 4f (con la misma paridad) están prohibidas. Sin embargo, cuando estos iones dopan cristales o vidrios algunas de estas transiciones son permitidas. Esto se debe a que el campo eléctrico y magnético interno de la matriz puede romper cierta simetría resultando en una mezcla de estados con diferente paridad dando lugar a débiles transiciones permitidas, lo que resulta una larga duración de los estados excitados (en el orden de ms y  $\mu\text{s}$ ) [13, 29].

Con excepción de los iones  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$  los iones lantánidos comúnmente tienen más de un nivel excitado, lo cual es un requerimiento fundamental para el proceso de CA.

La CA utiliza la formación de “escalera” de los niveles de energía de los iones  $\text{Ln}^{3+}$ . Mediante la absorción de fotones de baja energía, un electrón es

capaz de subir a niveles de energía más altos. Mientras más niveles suba el electrón, cuando éste regrese al estado fundamental, el fotón emitido será de una energía mucho mayor a la de los fotones absorbidos al inicio [13]. Por lo tanto, para generar emisión útil mediante CA, los diferentes niveles de energía deben estar cercanos entre sí, de manera de facilitar la absorción de fotones y los pasos de transferencia de energía involucrados en el proceso de CA [29].

Entre los lantánidos investigados como iones activadores para realizar CA en celdas solares se encuentran el  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$  [30]. En el año 2004, Auzel [31] publicó una revisión detallada de los trabajos realizados con una gran cantidad de lantánidos e incluyó también estudios realizados con metales de transición. De todos los iones estudiados, el Erblio trivalente ( $\text{Er}^{3+}$ ) es un ion ideal para realizar conversión a partir de luz proveniente del infrarrojo cercano, ya que, su "escalera" de niveles de energía igualmente espaciados son múltiplos de la transición  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  (1540 nm; ver Fig. 1.9) y la emisión ocurre dentro del rango de absorción de múltiples materiales semiconductores utilizados para celdas solares [14,31].

Se ha encontrado que los compuestos directos de Erblio,  $\text{ErCl}_3$ ,  $\text{ErBr}_3$ ,  $\text{ErI}_3$  y  $\text{ErF}_3$  exhiben una baja eficiencia. Esta baja eficiencia se debe al apagamiento ("*quenching*") por concentración, como consecuencia de relajaciones cruzadas entre diferentes iones activadores que ocurren a altas concentraciones de estos iones [32]. Por lo tanto, la concentración del ion activador debe mantenerse baja cuando estos iones se emplean como dopantes.

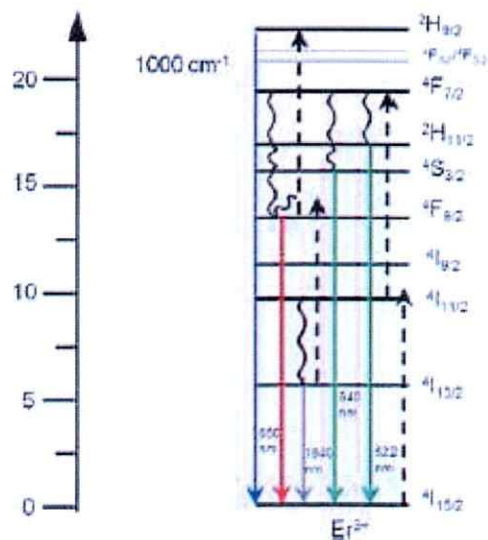


Fig. 1.9. Diagrama de niveles de energía del ion  $\text{Er}^{3+}$ . Adaptado de la referencia [14].

Además, muchos iones activadores exhiben una baja absorción [22,29]. Por lo tanto, la CA de materiales dopados con un sólo ion activador, muestra una eficiencia relativamente baja, debido a la baja absorción.

Para incrementar la absorción se incluyen iones sensibilizadores con una absorción suficiente en la región infrarroja como co-dopantes. Debido a su rango de absorción en la región del infrarrojo cercano (900 – 1100 nm) correspondiente a la transición  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ , el ion  $\text{Yb}^{3+}$  es usualmente utilizado como ion sensibilizador. Adicionalmente, dicha transición es coincidente con varias transiciones f-f de iones lantánidos ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  y  $\text{Ho}^{3+}$ ) utilizados en CA, lo que facilita una eficiente transferencia de energía desde el  $\text{Yb}^{3+}$  hacia otros iones [29,30].

#### **1.4.- Mecanismos de conversión ascendente**

Como se mencionó anteriormente, el proceso de CA requiere de la absorción sucesiva de dos o más fotones. Existen varios mecanismos que explican cómo se puede excitar un electrón a niveles de energía superiores en un ion  $\text{Ln}^{3+}$  y obtener como resultado CA. La mayoría de ellos involucra absorción y transferencias de energía no radiativa. Algunos de los mecanismos dominantes se detallan a continuación.

##### **1.4.1.- Absorción de Estado Fundamental/Absorción de Estado Excitado (AEF/AEE)**

El mecanismo más simple y más lógico involucra una absorción desde el estado fundamental (AEF), seguido por una absorción del estado excitado (AEE). En el primer paso, AEF, el ion es excitado hacia un estado intermedio metaestable (1). Luego, mediante el segundo paso, AEE, el ion es excitado hacia un estado excitado de alta energía (2) desde donde la luz es emitida [13, 21]. La Fig. 1.10a esquematiza este mecanismo.



#### 1.4.2.- Conversión Ascendente vía Transferencia de Energía (CATE)

El segundo mecanismo es conocido como transferencia de energía (TE) y se muestra en la Fig. 1.10b. En la primera etapa, dos iones, cercanos entre sí, son excitados hacia niveles excitados intermedios (1) mediante la absorción de dos fotones (uno para cada ion). El siguiente paso corresponde a una transferencia de energía no-radiativa entre ambos iones: uno es promovido hacia un estado excitado de alta energía (2), mientras que el otro ion decae simultáneamente al estado fundamental (0) [21]. Esta energía se transfiere desde el ion sensibilizador, mediante una transferencia resonante, hacia el ion activador donde se origina la luminiscencia por CA. Este mecanismo no se considera reversible ya que la probabilidad de encontrar el sistema en su estado excitado disminuye exponencialmente con el tiempo [13].

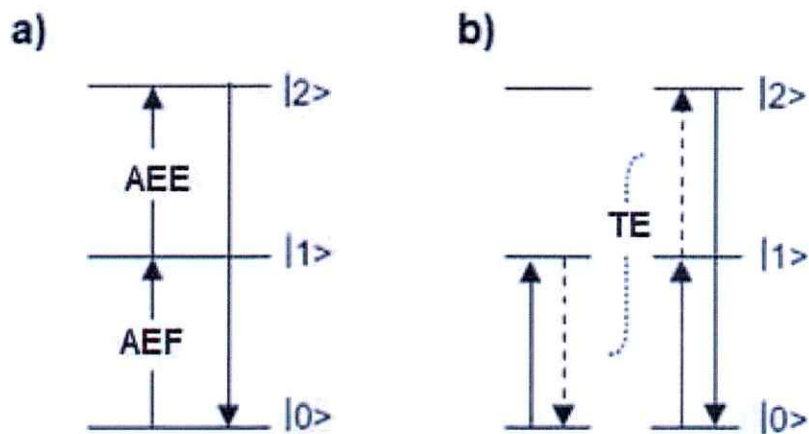


Fig. 1.10. Ilustración de los mecanismos de CA. (a) Mecanismo AEF/AEE, (b) Mecanismo AEF/TE. Adaptado de la referencia [21].

### 1.4.3.- Procesos Cooperativos

La CA cooperativa ocurre cuando dos iones vecinos en estado excitado, sensibilizan a un tercer ion (sensibilización cooperativa) o combinan su energía luminiscente (luminiscencia cooperativa) como se observa en la Fig. 1.11. La emisión CA observada a partir de estos procesos no necesariamente se origina de la relajación de un electrón desde un nivel de energía superior [13]

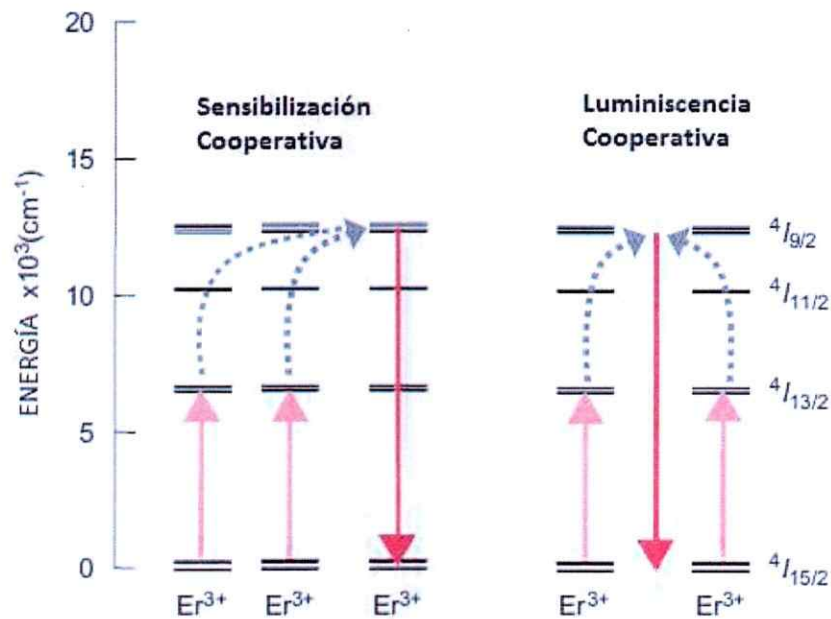


Fig. 1.11. Sensibilización y luminiscencia cooperativa. Adaptado de la referencia [13].

### 1.5.- Métodos para la determinación del mecanismo

Mediante una combinación de espectroscopia de excitación y espectroscopia de emisión resuelta en el tiempo se puede determinar cuál es el mecanismo mediante el cual se está llevando a cabo el proceso de CA.

Los perfiles de las curvas de decaimiento de luminiscencia para los mecanismos AEF/AEE y TE bajo excitación mediante laser pulsado son distintos (Ver Fig. 1.12). Para el caso de AEF/AEE, el poblamiento de los estados de energía excitados solo ocurre durante el proceso de excitación mediante la fuente de luz. Como resultado, una vez que la fuente de excitación ha sido apagada, la curva de tiempo de vida de fluorescencia decae de manera exponencial. Mientras que, para el mecanismo AEF/AEE, el poblamiento de los estados excitados se realiza mediante la transferencia de energía de niveles intermedios y, por lo tanto, este proceso continúa ocurriendo luego de haber cesado la excitación mediante la fuente de luz [33].

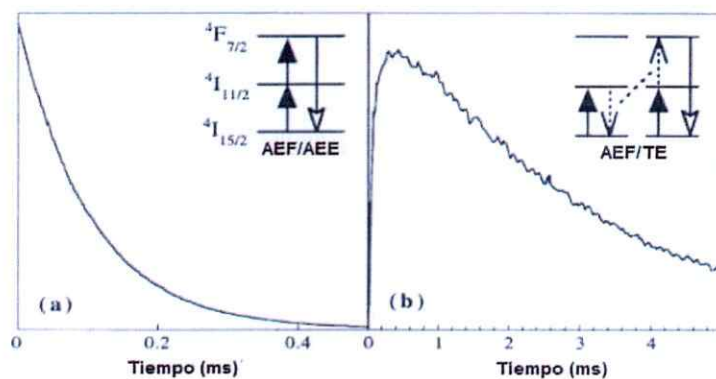


Fig. 1.12. Perfiles de curvas de decaimiento de luminiscencia y el mecanismo UC asociado. Mecanismos (a) AEF/AEE, (b) AEF/TE. Adaptado de la referencia [33].

Otro parámetro útil para dilucidar el mecanismo es la dependencia que existe de la emisión respecto de la potencia de excitación. De manera general, la intensidad de la emisión está relacionada con el número de fotones  $n$  involucrados en el proceso de excitación, el cual se expresa en la ecuación (1.1):

$$I_{CA} = P_{exi}^n \quad (1.1)$$

Donde  $I_{CA}$  es la intensidad de la emisión generada por el proceso de CA y  $P$  es la potencia del láser de excitación.

A partir del gráfico de  $\log I$  vs  $\log P$  se obtiene una línea recta que describe esta dependencia mediante la siguiente expresión:

$$\log I = n \log P \quad (1.2)$$

La pendiente de esta recta representa el número de fotones  $n$  absorbidos en el proceso de CA [33].

A medida que se incrementa la potencia del láser de excitación, la pendiente que se obtiene, presenta un valor menor al número de fotones absorbidos, debido a un proceso de saturación de los niveles emisores de alta energía. A potencias altas de excitación, se incrementa la competencia entre el decaimiento lineal y la CA como consecuencia del despoblamiento de los estados excitados intermedios, lo cual resulta en una reducción significativa de la pendiente, tal como se puede apreciar en la Fig. 1.13 [34]

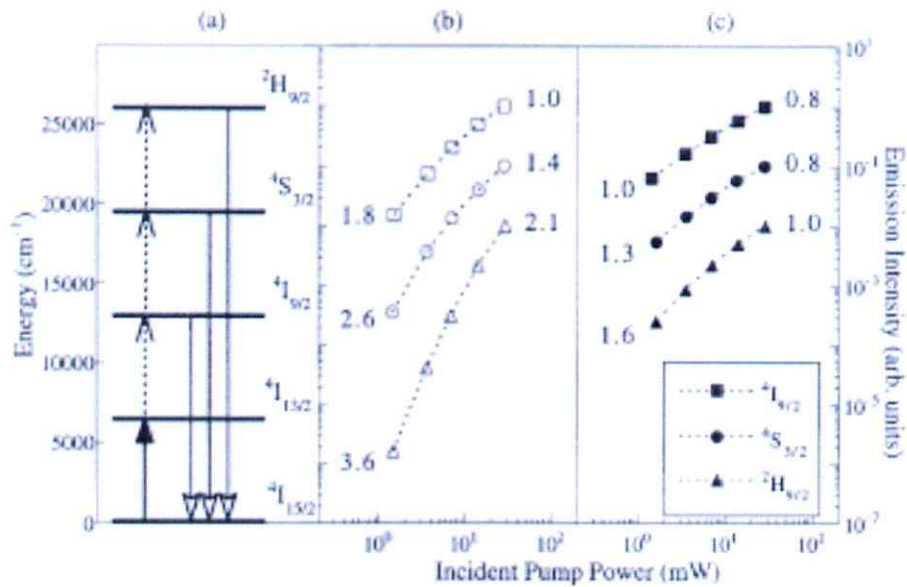


Fig. 1.13. (a) Diagrama de energía para el ion Er<sup>3+</sup>, esquematizando la absorción de fotones y las emisiones CA generadas. (b y c) Gráficos de dependencia de Log I vs Log P de las emisiones provenientes de los niveles <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> (2 fotones), <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> (3 fotones), <sup>2</sup>H<sub>9/2</sub> (4 fotones) correspondientes a Cs<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>:Er<sup>3+</sup> 1% y Cs<sub>3</sub>Er<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> respectivamente. Los números corresponden a las pendientes obtenidas tanto para baja como para alta potencia de excitación. Extraído de referencia [33].

## 1.6.- Generación de Segundo Armónico

La Generación de Segundo Armónico, GSA, es un fenómeno óptico no lineal en donde dos fotones incidentes de frecuencia  $\omega$  interactúan con un medio no centro simétrico (por ejemplo, un cristal sin centro de inversión) y se combinan para producir un fotón de frecuencia  $2\omega$  y la mitad de la longitud de onda de los fotones incidentes. La respuesta óptica del medio se puede describir expresando la polarización inducida  $P(\omega)$  como una serie de potencia de la intensidad de campo óptico  $E(\omega)$  de la luz incidente:

$$P(\omega) = \chi^{(1)}E(\omega) + \chi^{(2)}E(\omega)^2 + \chi^{(3)}E(\omega)^3 + \dots \quad (1.3)$$

El coeficiente  $\chi^{(n)}$  es la susceptibilidad de orden  $n$  del material,  $\chi^{(1)}$ ,  $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(3)}$  y corresponden a efectos ópticos tales como absorción o reflexión, GSA y generación de tercer armónico, respectivamente [35-36].

Al igual que la CA, la GSA es un proceso óptico no lineal, por lo tanto, su eficiencia depende de la potencia de bombeo del láser, pero, a diferencia de la CA la GSA ocurre mediante niveles virtuales [22].

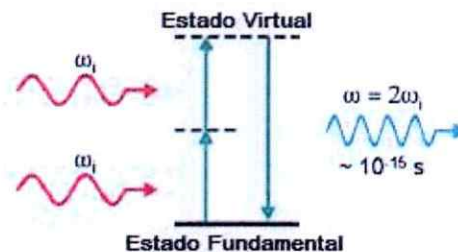


Fig. 1.14. Diagrama de la Generación de Segundo Armónico (GSA). Adaptado de la referencia [36].

### 1.7.- Teoría de Judd - Ofelt

Como se mencionó anteriormente, las transiciones  $f \rightarrow f$  están prohibidas por la regla de paridad de Laporte, sin embargo, la mayoría de las transiciones en los iones  $\text{Ln}^{3+}$  corresponden a transiciones dipolo eléctrico (DE). Estas transiciones DE ocurren debido a la mezcla de estados  $4f^n$  con estados excitados de paridad opuesta  $4f^{n-1}5d$  como resultado de la pérdida de simetría, y se conocen como transiciones dipolo eléctrico forzadas.

A partir de la absorción óptica y la emisión es posible determinar los niveles de energía del ion libre e identificarlos con ayuda del diagrama de Dieke. A través de un análisis de las intensidades de absorción, se puede describir la influencia de la red sobre el ion mediante la obtención de los parámetros de Judd – Ofelt [37-38].

Estos parámetros permiten determinar las intensidades de línea para transiciones dipolo eléctrico forzadas,  $S_{DE}$ , entre los estados J y J' pertenecientes a la configuración fundamental  $4f^n$ . Por lo tanto, la intensidad de línea se puede expresar en función de tres parámetros o coeficientes de Judd-Ofelt,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$ , y de los elementos reducidos de matriz de los operadores tensoriales U de rango t para el ion libre, mediante la expresión (1.4);

$$S_{DE}(\alpha J; \alpha' J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle \alpha J || U^{(t)} || \alpha' J' \rangle|^2 \quad (1.4)$$

Los parámetros de Judd – Ofelt,  $\Omega_t$ , caracterizan la fuerza y la naturaleza del campo de paridad impar que actúa sobre el ion  $Ln^{3+}$ . Los elementos reducidos de la matriz son independientes de red anfitriona del cristal y se encuentran publicados en diversos textos y artículos [39-40].

Las reglas de selección que resultan de la teoría de Judd – Ofelt para las transiciones dipolares eléctricas entre estados de la configuración 4f son [39]:

$$|\Delta J| \leq 6; |\Delta L| \leq 6; \Delta S = 0$$

En estos iones, también son posibles transiciones dipolares magnéticas (DM) entre los estados  $4f^n$ . Para estas transiciones la intensidad viene dada por la ecuación (1.5);

$$S_{DM}(\alpha J; \alpha' J') = \frac{\hbar^2}{16\pi^2 m^2 c^2} \times \langle \alpha J || L + 2S || \alpha' J' \rangle \quad (1.5)$$

Los elementos de matriz del operador dipolar magnético  $L + 2S$  también se encuentran tabulados para todas las transiciones de iones  $\text{Ln}^{3+}$  desde el estado fundamental [39-40].

Las reglas de selección para las transiciones dipolares magnéticas son [41]:

$$|\Delta J| \leq 1; \Delta L = 0; \Delta S = 0$$

Una vez obtenidos los parámetros de Judd – Ofelt,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$ , estos se pueden utilizar para calcular las probabilidades de absorción y emisión entre cualquier par de niveles del sistema.

Los parámetros de Judd – Ofelt pueden ser obtenidos analizando el espectro de absorción de los cristales dopados con  $\text{Ln}^{3+}$  a temperatura ambiente, conociendo la concentración de esos iones y el índice de refracción del cristal [42]. La fuerza del oscilador experimental, se puede calcular mediante la ecuación (1.6).

$$f(\alpha J; \alpha' J) = \frac{mc^2}{\pi e^2 N d} \frac{n^2}{\chi} \int \frac{2,303DO(\lambda)}{\lambda^2} d\lambda \quad (1.6)$$



donde  $m$  y  $e$  son la masa y la carga del electrón,  $c$  es la velocidad de la luz,  $N$  es el número de iones por  $\text{cm}^3$ ,  $d$  es el espesor de la muestra,  $DO(\lambda)$  es la densidad óptica en la longitud de onda  $\lambda$  y  $\chi$  es el factor de corrección para el índice de refracción de la matriz.

En general, una transición intraconfiguracional no será solo de naturaleza dipolar eléctrica o dipolar magnética, sino que, tendrá una contribución de ambas. Por lo tanto, la fuerza del oscilador para una transición electrónica  $\alpha J \rightarrow \alpha' J'$  se puede expresar en función de las contribuciones dipolares eléctricas y magnética de las intensidades de línea.

$$f(\alpha J; \alpha' J') = \frac{8\pi^2 m v}{h e^2} \frac{1}{3(2J+1)} [\chi_{DE} S_{DE}(\alpha J; \alpha' J') + \chi_{DM} S_{DM}(\alpha J; \alpha' J')] \quad (1.7)$$

Finalmente, los parámetros de Judd – Ofelt se obtienen mediante un ajuste que minimiza la desviación cuadrática media entre la fuerza del oscilador experimental y la calculada,

$$rms = \sqrt{\sum_{i=1}^m \frac{[f_{exp} - f(\alpha J; \alpha' J')_i]^2}{m-3}} \quad (1.8)$$

siendo  $m$  el número de fuerzas de oscilador analizados.

Utilizando las intensidades de los parámetros de Judd – Ofelt se pueden determinar la probabilidad de emisión espontánea, los tiempos de vida radiativos, las fuerzas de oscilador y la eficiencia cuántica de un nivel [41].

### **1.8.- Aplicación de conversores ascendentes en celdas solares**

En 1983, Saxena [43] describió el uso de fluoruro de lantano dopado con terbio y wolframato de calcio dopado con tulio como materiales para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos, sin embargo, las mediciones en celdas solares no fueron reportadas. La primera aplicación de un conversor ascendente en celdas solares se informó por Gibart y col. [23] en 1995. En una celda de GaAs colocaron una capa vitrocerámica co-dopada con erbio trivalente ( $\text{Er}^{3+}$ ) e iterbio trivalente ( $\text{Yb}^{3+}$ ), y observaron una respuesta de la celda a una energía de 1.391 eV (el gap del GaAs es 1.43 eV) y la primera aplicación de conversor ascendente para una celda solar de silicio se informó por Shalav y col. [44] en 2003. El conversor ascendente consistió en  $\text{NaYF}_4$  dopada con  $\text{Er}^{3+}$  y se encontraba en el lado posterior de una celda bifacial, lo que condujo a una respuesta de la celda bajo excitación de 1500 nm. Intentos más recientes incluyen la utilización de conversores ascendentes orgánicos [45] y la utilización de distintos tipos de materiales han permitido extender el uso de la CA a celdas sensibilizadas por colorantes [46].

### **1.9.- Matriz anfitriona**

La selección de una matriz adecuada es fundamental al momento de sintetizar un fósforo dopado con iones  $\text{Ln}^{3+}$  para obtener un buen conversor ascendente. Dos aspectos a tomar en cuenta son, primero, la cercanía en los

radios iónicos entre los iones de la matriz y los iones dopantes; y segundo, que la red de la matriz tenga una baja energía de fonón [29].

Como todos los iones de tierras raras trivalentes exhiben un radio iónico similar y propiedades químicas semejantes, sus compuestos inorgánicos son materiales ideales para acoger iones lantánidos como dopantes. Asimismo, los iones de metales alcalinos térreos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) y algunos iones de metales de transición ( $\text{Zr}^{4+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$ ) también exhiben un radio iónico cercano al de los iones lantánidos. Por lo tanto, los compuestos inorgánicos que contienen estos iones también suelen utilizarse con frecuencia como materiales huésped para procesos de CA. Sin embargo, el dopaje con iones lantánidos en estos cristales siempre es acompañado por la formación de defectos cristalinos y vacantes para mantener la neutralidad de carga [29].

Las matrices con baja energía de fonón son ideales para la fabricación de conversores ascendentes, debido a que minimizan pérdidas no radiativas y maximizan las emisiones radiativas. Los fluoruros son considerados matrices favorables para realizar CA debido a su baja energía de fonón ( $350 \text{ cm}^{-1}$ ). Sin embargo, los  $\text{F}^-$  presentan problemas de toxicidad y presentan una pobre estabilidad química, térmica y mecánica, lo cual dificulta su aplicación en la industria. Los haluros más pesados ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) también exhiben una baja energía de fonón,  $260$ ,  $172$  y  $144 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente [33]. Sin embargo, son higroscópicos lo cual limita su uso. En comparación, los óxidos exhiben energías

de fonón más grandes, generalmente mayores a  $600\text{ cm}^{-1}$ , pero muestran una gran estabilidad química, térmica y mecánica [33,47].

Otro aspecto interesante es relacionar el efecto que tiene la variación de la estructura cristalina y su influencia en las propiedades ópticas. Las propiedades ópticas dependientes de la fase se pueden atribuir directamente a diferentes campos cristalinos alrededor del ion lantánido. Las matrices de baja simetría típicamente ejercen un campo cristalino que contiene componentes impares alrededor de los iones dopantes en comparación con los homólogos de alta simetría. Los componentes impares mejoran el acoplamiento electrónico entre los niveles de energía  $4f$  y una configuración electrónica más alta y posteriormente aumentan las probabilidades de transición  $f-f$  de los iones dopantes [48].

#### **1.9.1.- Óxidos ternarios $ABO_3$ . Perovskitas**

Los óxidos ternarios con fórmula  $ABO_3$  presentan estructura cristalina tipo perovskita (Fig. 1.15), son conocidos por sus propiedades eléctricas, magnéticas, dieléctricas, entre otras, y han sido ampliamente investigados en relación con su estructura cristalina debido a que los materiales presentan estructuras cristalinas relativamente simples, pero que pueden variar mediante la sustitución de ambos sitios iónicos (A y B) [49].

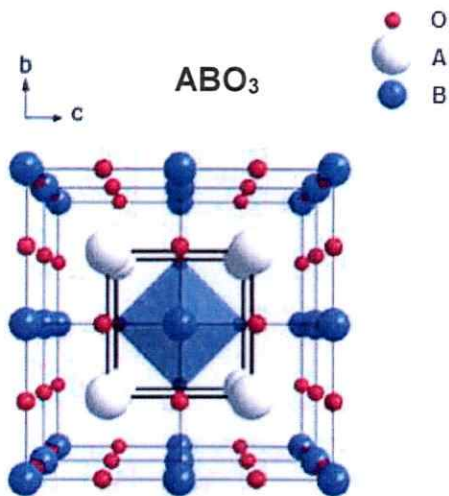


Figura 1.15. Estructura cristalina tipo perovskita cúbica  $ABO_3$ . Existen dos sitios catiónicos A y B. Adaptado de la referencia [50]

La estructura tipo perovskita presenta dos sitios catiónicos, donde A es un catión de radio iónico grande y coordinación 8-12 que ocupa los lugares vacíos entre los octaedros de oxígeno y B un catión de radio iónico pequeño y coordinación 6 que se sitúa en el centro del octaedro de oxígeno. Además de la red cúbica, la perovskita también se puede presentar como una red romboédrica, ortorrómbica y tetragonal [51].

Con la finalidad de incorporar propiedades luminiscentes a este tipo de compuestos, es que se han dopado intencionalmente con tierras raras, tales como Er, Sm, y La, para formar materiales multifuncionales [52].

Los estannatos alcalinos térreos han sido utilizados como redes anfitrionas para este tipo de materiales, lográndose la síntesis de diversos fósforos de este

tipo. Ejemplo de ello son:  $\text{CaSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$  [53],  $\text{CaSnO}_3:\text{Sm}^{3+}$  [54] y  $\text{CaSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$  [55]. Por su parte, el estannato de estroncio ( $\text{SrSnO}_3$ ), con una banda prohibida de 3.2 eV, una estabilidad química favorable y una amplia tolerancia hacia la sustitución química [56], se proyecta como una matriz favorable para la incorporación de tierras raras y su potencial utilización en materiales luminiscentes como son los conversores ascendentes.

La estructura del estannato de estroncio corresponde a una red ortorrómbica del grupo espacial  $Pbnm$ . Esta estructura consiste en una red de octaedros  $\text{SnO}_6$  unidos por los vértices, encerrada por largas cavidades dodecaédricas  $\text{SrO}_{12}$ , como se observa en la Fig. 1.16. Los átomos de oxígeno se encuentran distribuidos sobre dos sitios no equivalentes, O1 y O2, los cuales son vecinos de dos iones  $\text{Sn}^{4+}$  y cuatro iones  $\text{Sr}^{2+}$ , en un ambiente distorsionado octaédricamente, su número de coordinación es (2+4). La inclinación del octaedro  $\text{SnO}_6$  dentro de la estructura perovskita disminuye la simetría ideal cúbica de éste siendo la responsable de la fase ortorrómbica [56].

De acuerdo al trabajo de Ouni y col. [56], la incorporación de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  en la red y la estabilidad de las fases perovskitas obtenidas puede ser discutido en base al factor de tolerancia definido por Goldschmidt [57]. De acuerdo a la cercanía de radios iónicos entre el  $\text{Sr}^{2+}$  y los iones  $\text{Ln}^{3+}$ , es éste sitio el sustituido principalmente por el ion  $\text{Ln}^{3+}$ , proceso que viene acompañado por la formación de vacancias tanto de  $\text{Sr}^{2+}$  como de  $\text{O}^{2-}$ .

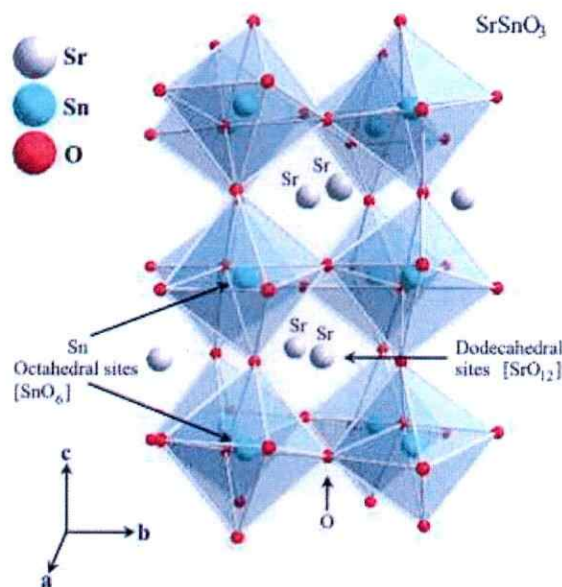


Fig. 1.16. Estructura ortorrómbica de la perovskita  $\text{SrSnO}_3$ , presentando inclinación octaédrica  $\text{SnO}_6$ . Extraído de la referencia [56].

Por otra parte, el titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ) también se presenta como una matriz adecuada para ser utilizado como convertidor ascendente, debido a sus propiedades, como son su energía de fonón (alrededor de  $700 \text{ cm}^{-1}$ ), una buena propiedad aislante y su gran estabilidad física y química [58-59].

El  $\text{BaTiO}_3$  presenta cinco formas cristalográficas. La fase cúbica es estable por encima de  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta temperaturas muy altas (aproximadamente  $1460 \text{ }^\circ\text{C}$ ) en las que aparece la fase hexagonal. Por debajo de  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  y hasta  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  es estable la fase tetragonal, entre  $0$  y  $-88 \text{ }^\circ\text{C}$  pasa a ser ortorrómbica y a temperaturas inferiores romboédrica. Así a temperatura ambiente, el  $\text{BaTiO}_3$  debería existir en su forma tetragonal. Sin embargo, se presenta una mezcla de fase cúbica y tetragonal, por lo cual, los esfuerzos y las diferentes rutas sintéticas

están orientadas hacia la obtención mayoritaria de la fase tetragonal la cual es la que presenta las propiedades ferroeléctricas [51,60].

La estructura del  $\text{BaTiO}_3$ , consiste principalmente en una red cúbica, del grupo espacial  $P_{m3m}$ , donde los iones  $\text{Ba}^{2+}$  ocupan los vértices del cubo y el ion  $\text{Ti}^{4+}$  se encuentra en el centro de un octaedro formado por iones  $\text{O}^{2-}$ , los cuales ocupan el centro de las caras del cubo, tal como se observa en la Fig. 1.17a. Por su parte, en la fase tetragonal, la red cúbica se distorsiona debido a la elongación del eje  $c$ , lo cual ocasiona una pérdida de simetría debido a la ausencia del centro de inversión. El grupo espacial correspondiente a esta fase es  $P_{4mm}$ .

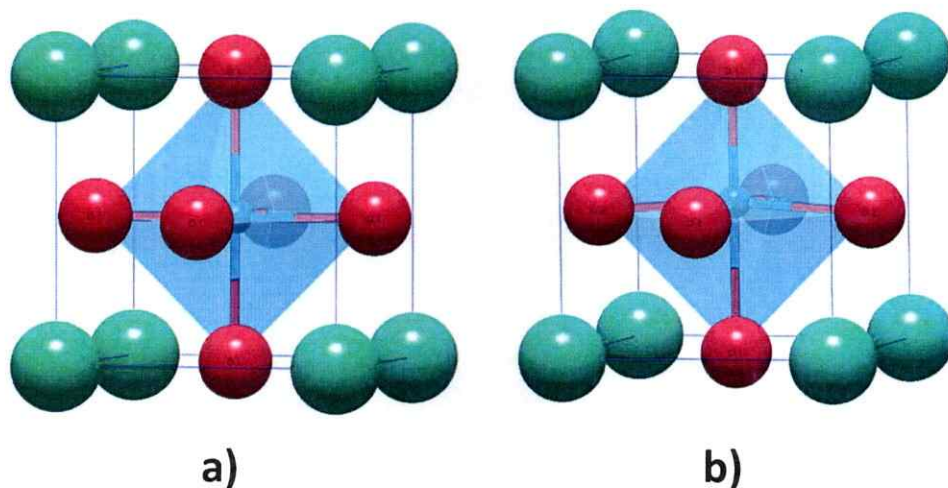


Fig. 1.17. Estructura de la perovskita  $\text{BaTiO}_3$ . (a) fase cúbica y (b) fase tetragonal.



En todos estos sistemas, se espera que los iones  $\text{Ln}^{3+}$  también ocupen los sitios  $\text{A}^{2+}$  de los compuestos  $\text{ABO}_3$ , debido a su relación cercana en cuanto a tamaño, y por lo tanto el exceso de carga positiva debe ser compensado. Sin embargo, también es posible que se sustituyan los sitios  $\text{B}^{4+}$  [52]. Algunos trabajos que han estudiado la incorporación de iones  $\text{Ln}^{3+}$  han encontrado, para el  $\text{BaTiO}_3$ , que la sustitución va variando de acuerdo a que tan grande sea el radio iónico de la tierra rara. Es así que se observa que para los iones más grandes (La-Sm) se sustituye la posición del  $\text{Ba}^{2+}$ , para tierras raras intermedias (Gd,Dy,Ho,Er) se sustituyen tanto Ba como Ti, y finalmente para los iones más pequeños (Yb,Lu) el sitio que es sustituido es el del Ti [61]. Sin embargo, sea cual sea la sustitución que ocurra, generalmente se producirán la formación de defectos y vacantes en estos materiales debido a los diferentes estados de oxidación entre los metales  $\text{A}^{2+}$ ,  $\text{B}^{4+}$  y  $\text{Ln}^{3+}$  [52].

Si bien es conocido que las características luminiscentes de estos compuestos están determinadas por la estructura electrónica del ion  $\text{Ln}^{3+}$  dopante, el ancho y la intensidad relativa de las señales en los espectros depende, con frecuencia, de la simetría local de la matriz anfitriona. De acuerdo con las reglas de selección de la mecánica cuántica, las principales transiciones dipolo eléctrico entre niveles  $4f^n$  de los iones lantánidos están prohibidas cuando un ion  $\text{Ln}^{3+}$  está localizado en un sitio centro simétrico [62]. Pero esta regla puede romperse si el entorno local cambia, siendo la principal razón de este incremento atribuida a la disminución de la simetría local alrededor del ion lantánido [59]. Se

puede aprovechar esta situación en los compuestos con estructura tipo perovskita. Tal como lo reportaron Méndez-González y col. [63], la incorporación de iones de tierras raras contribuye a producir redes tetragonales, lo que genera la pérdida del centro de simetría.

En síntesis, las principales estrategias para obtener nuevos materiales para CA son: variar la red anfitriona y variar los iones metálicos dopantes. Por lo tanto, la elección de la red huésped y las parejas de iones dopantes, nos ofrece una amplia gama de posibilidades en el desarrollo de compuestos con nuevas propiedades en CA. Particularmente, en este caso, el estudio de una red anfitriona que presenta diferentes estructuras proporciona la oportunidad de observar cambios en las propiedades ópticas de los iones activadores en función de pequeñas diferencias en la red, lo cual permitirá comprender de mejor forma el fenómeno de la CA.

### 1.10.- Hipótesis

El propósito central de este proyecto es estudiar las propiedades luminiscentes de los compuestos  $\text{SrSnO}_3:\text{Ln}$  y  $\text{BaTiO}_3:\text{Ln}$  que eventualmente permitirían su utilización como materiales CA, esta propuesta se basa en las siguientes hipótesis:

- Los niveles electrónicos de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  permiten la absorción de fotones de longitud de onda larga (infrarrojo), lo cual genera posteriormente la emisión de un fotón de longitud de onda más corta (visible), y la incorporación de  $\text{Yb}^{3+}$  aumenta la absorción en la zona infrarroja del espectro, por lo tanto, su utilización como sensibilizador permitirá aumentar la emisión de fotones planteada anteriormente.
- La incorporación de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  alterará la estructura cúbica de la perovskita, pasando a una estructura tetragonal, la cual tendrá repercusiones en las propiedades luminiscentes mejorando la eficiencia de la conversión ascendente.

## **1.11.- Objetivos**

### **1.11.1- Objetivo General**

Sintetizar y caracterizar los compuestos  $\text{SrSnO}_3$  y  $\text{BaTiO}_3$  dopados con pequeñas cantidades de elementos lantánidos ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ), y co-dopados con  $\text{Yb}^{3+}$ . Estudiar sus propiedades luminiscentes con el fin de determinar cuál(es) podría(n) ser utilizado(s) como convertidores ascendentes para celdas solares y contribuir a incrementar la eficiencia de estos dispositivos.

### **1.11.2.- Objetivos Específicos**

- Sintetizar los compuestos  $\text{SrSnO}_3:\text{Ln}$ ,  $\text{BaTiO}_3:\text{Ln}$  ( $\text{Ln} = \text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ), y co-dopados con  $\text{Yb}^{3+}$ . La síntesis se llevará a cabo mediante el método sol-gel.
- Caracterizar los productos de reacción.
- Estudiar el efecto que produce el ingreso de cada ion  $\text{Ln}^{3+}$  en la estructura y su relación con las propiedades físicas obtenidas.
- Estudiar las propiedades luminiscentes de los compuestos sintetizados para establecer si corresponden a materiales apropiados para la realización de conversión ascendente. Estudiar como la concentración del ion lantánido influye en las propiedades luminiscentes, de manera de determinar la concentración óptima del ión. Una vez encontrada dicha

concentración, realizar el co-dopado con  $\text{Yb}^{3+}$  y estudiar el efecto de éste en el proceso de luminiscencia. Así mismo dilucidar cuál es el mecanismo dominante en el proceso de conversión ascendente.

- Evaluar cuál de los compuestos sintetizados es el que presenta un mejor comportamiento como convertidor ascendente, prepararlo en una lámina delgada y estudiar su comportamiento como material convertidor ascendente para celdas solares.

## CAPITULO DOS

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1.- Síntesis

En la síntesis de los compuestos propuestos, se emplea el método sol-gel. Este método básicamente consiste en la mezcla de los materiales precursores adecuados para la obtención de un sol, reacciones de polimerización y condensación para la transformación en gel, y finalmente, secado y pirolisis para la obtención del producto. El detalle de cada síntesis se presenta a continuación.

##### 2.1.1.- Síntesis de $\text{BaTiO}_3:\text{Ln}^{3+}$ ( $\text{Ln}^{3+}$ : $\text{Ho}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Tm}^{3+}$ )

La síntesis se lleva a cabo a partir de los compuestos precursores  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (Aldrich, > 99,9%),  $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$  (Aldrich, 97%) y  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99,9%). El procedimiento consiste en agregar una cantidad estequiométrica de  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  en 20 mL de ácido acético. Ésta solución se agrega gota a gota a otra solución de 3 mL de  $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$  diluido en 8 mL de acetilacetona, luego la mezcla resultante se calienta a 323 K con agitación constante durante aproximadamente 2 horas para obtener el sol de titanato.

A continuación, una solución de  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$  (1-7% at) disuelto en 5 mL de agua desionizada, se agrega al sol de titanato y se calienta a 373 K durante 24 horas para obtener un gel seco del producto. El gel obtenido se pulveriza en un mortero de Agata, se coloca en un bote de cerámica y se calcina durante 6 horas con un programa de calentamiento que va desde los 973 hasta los 1273 K en un horno mufla.

#### **2.1.2.- Síntesis de $\text{BaTiO}_3:\text{Ln}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ ( $\text{Ln}^{3+}$ : $\text{Ho}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Tm}^{3+}$ )**

La síntesis se lleva a cabo a partir de compuestos precursores  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (Aldrich, > 99,9%),  $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$  (Aldrich, 97%),  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99,9%) y  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99,9%) Luego de obtener el sol de titanato, de acuerdo a la metodología descrita en la sección 2.1.1., se agrega a ésta una solución de  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$  (1-7% at) y  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$  (1-5-10%) disuelto en 5 mL de agua desionizada, y se calienta a 373 K durante 24 horas para obtener un gel seco de titanato de bario. El gel obtenido se pulveriza en un mortero de Agata, se coloca en un bote de cerámica y se calcina durante 6 horas con un programa de calentamiento que va desde los 973 hasta los 1273 K en un horno mufla.

### **2.1.3.- Síntesis de SrSnO<sub>3</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln<sup>3+</sup>: Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>)**

La síntesis se lleva a cabo a partir de cantidades estequiométricas de los compuestos precursores SnCl<sub>2</sub> x 2H<sub>2</sub>O (Aldrich, ≥ 98%), SrCO<sub>3</sub> (Aldrich, ≥ 99,9%) y Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aldrich, 99,9%) los cuales son disueltos en 150 mL de una solución diluida de HCl (1HCl:2H<sub>2</sub>O). A continuación, se agregan 5 mL de etilenglicol (HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) y un equivalente de ácido cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) por mol del catión. Luego la mezcla es calentada a 353 K en una placa calefactora con agitación constante durante aproximadamente 6 horas hasta la formación de un gel transparente. A continuación, el gel se descompone por calentamiento en un horno a 523 K por aproximadamente 3 horas. Posteriormente el polvo obtenido es pulverizado y se calcina a una temperatura de 1173 K durante 6 h.

## **2.2.- Caracterización**

### **2.2.1.- Difracción de Rayos X (DRX)**

Los patrones de difracción de rayos X de polvo (DRXP) fueron obtenidos utilizando un Difractómetro BRUKER D8 ADVANCE equipado con un monocromador de grafito utilizando radiación CuKα (λ=1.54057 Å) en el rango 10° ≤ 2θ ≤ 60°, operado a 40 kV y 30 mA.



### **2.2.2.- Espectroscopía Raman**

Los espectros Raman fueron obtenidos con un RAMANSCOPE 1000 RENISHAW equipado con un detector CCD refrigerado por Peltier y con microscopios LEICA. Se utilizó una línea de excitación de 785 nm y no reveló ninguna dispersión significativa.

### **2.2.3.- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Energía Dispersiva de Rayos X (EDRX)**

Las imágenes de MEB fueron obtenidas mediante un Microscopio Electrónico de Barrido TESCAN VEGA3, mientras que, el espectro EDRX fue obtenido mediante una sonda de microanálisis BRUKER QUANTAX 400.

### **2.2.4.- Espectroscopía de Absorción**

Los espectros de absorción fueron obtenidos mediante un espectrofotómetro VARIANT CARY 5000 UV/VIS/NIR.

### **2.2.5.- Espectroscopía de Emisión: Conversión Ascendente**

Los espectros de conversión ascendente fueron obtenidos excitando las muestras mediante distintos láseres: Láser de 1500 nm (ALCATEL 1933 SMG) con una potencia máxima de 80 mW. Láser Titanio – Zafiro ( $\lambda = 975$  nm)

bombeado por un Láser de Argón con una potencia máxima de 10 W; y Láser pulsado sintonizable OPO (EKSPLA/NT342/3/UVE). El láser fue focalizado sobre la muestra utilizando una lente con una distancia focal de 30 mm. La luz emitida fue focalizada en la puerta de entrada del espectrógrafo CCD (ANDOR SHAMROCK 303i) utilizando una lente con una distancia focal de 50 mm.

#### **2.2.6.- Espectroscopía Resuelta en el Tiempo**

Las curvas de decaimiento de la luminiscencia fueron obtenidas excitando las muestras utilizando un láser pulsado OPO (EKSPLA/NT342/3/UVE). La emisión fue focalizada en la entrada de un espectrógrafo acoplado a un fotomultiplicador (R928 HAMAMATSU en el rango Vis o 5509-73 HAMAMATSU para el rango NIR) conectado a un osciloscopio digital (TEKTRONIX 2430).

## CAPITULO TRES

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1.- BaTiO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>

##### 3.1.1.- Difracción de Rayos X

En la Fig. 3.1 se pueden observar los patrones de difracción de rayos X de polvo de las fases sintetizadas, los cuales muestran picos agudos y bien definidos, indicando que todas las fases sintetizadas son altamente cristalinas. Sin embargo, leves desplazamientos de los picos se pueden apreciar para las fases donde el ion Er<sup>3+</sup> ha sido incorporado a la matriz BaTiO<sub>3</sub>.

Todas las fases cristalizan en una estructura tipo perovskita, no observándose ninguna otra fase relacionada con los compuestos precursores, ni tampoco impurezas detectables mediante DRX, por lo que se verifica la estabilidad de la solución sólida en todo el rango de concentración estudiado.

Los parámetros de celda fueron confirmados a través de un refinamiento Le Bail [64-65] mediante el programa JANA2006 [66], obteniéndose las constantes de red y el volumen de la celda unitaria, tanto para la fase cúbica

como para la fase tetragonal de cada una de las muestras sintetizadas. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.1.

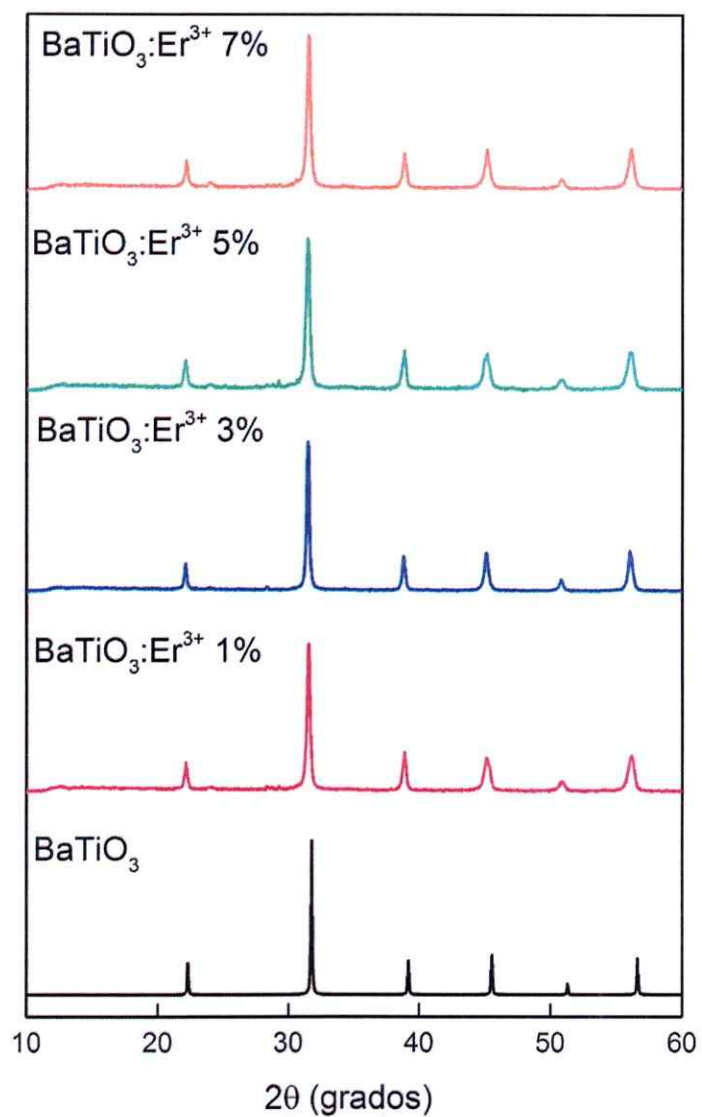


Fig. 3.1. Patrones de DRX de BaTiO<sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de Er<sup>3+</sup>.

Muestra	Fase cúbica			Ref.
	a (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )		
BaTiO <sub>3</sub>	3,979	62,98		[67]
BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 1%	4,0113(2)	64,54		Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 3%	4,0140(5)	64,67		Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 5%	4,0170(4)	64,82		Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 7%	4,0160(3)	64,77		Esta Tesis
Muestra	Fase tetragonal			Ref.
	a (Å)	c (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )	
BaTiO <sub>3</sub>	3,952	3,987	62,27	[68]
BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 1%	4,0113(6)	4,037(2)	64,96	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 3%	4,009(3)	4,032(6)	64,81	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 5%	4,000(2)	4,080(6)	65,28	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 7%	4,016(6)	4,05(1)	65,42	Esta Tesis

Tabla 3.1. Parámetros de celda calculados para BaTiO<sub>3</sub> dopado con Er<sup>3+</sup>, comparado con los parámetros de celda de BaTiO<sub>3</sub>, tanto para la fase cúbica como para la fase tetragonal.

Cuando el ion  $\text{Er}^{3+}$  se incorpora en la matriz de  $\text{BaTiO}_3$ , existen tres posibilidades: i) sustitución del ion  $\text{Ba}^{2+}$ ; ii) sustitución del ion  $\text{Ti}^{4+}$  y iii) sustitución de ambos cationes. En el primer caso, la compensación de cargas se produce gracias a la generación de vacancias de ion  $\text{Ba}^{2+}$ . Por otra parte, la sustitución del ion  $\text{Ti}^{4+}$  está acompañada por vacancias de oxígeno. Finalmente, si ambos iones son sustituidos a la vez, la carga queda compensada gracias a la incorporación de dos iones  $\text{Er}^{3+}$  [69]. Las estequiometrías propuestas para cada uno de estos casos son  $\text{Ba}_{1-3x/2}\text{Er}_x\text{TiO}_3$ ,  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{3-5}$  y  $\text{Ba}_{1-x/2}\text{Ti}_{1-x/2}\text{Er}_x\text{O}_3$  respectivamente.

Al analizar los valores de los parámetros de celda es posible observar que, para la fase cúbica, el valor de la constante de red y el volumen de la celda unitaria aumentan a medida que la concentración de ion  $\text{Er}^{3+}$  también lo hace. En la Fig. 3.2a es posible apreciar que, éste incremento es constante hasta que la concentración de ion  $\text{Er}^{3+}$  alcanza el 5% at. y luego disminuye para la muestra dopada al 7% at. Esto se explica debido a la diferencia que existe entre los radios iónicos de  $\text{Ti}^{4+}$  (0,605 Å),  $\text{Ba}^{2+}$  (1,42 Å) y  $\text{Er}^{3+}$  (0,89 – 1,004 Å) [70].

Por lo tanto, a bajas concentraciones de ion  $\text{Er}^{3+}$ , se sustituyen mayoritariamente iones  $\text{Ti}^{4+}$ , y luego a concentraciones superiores al 5% at. comienzan a ser sustituidos en una mayor proporción los iones  $\text{Ba}^{2+}$ .

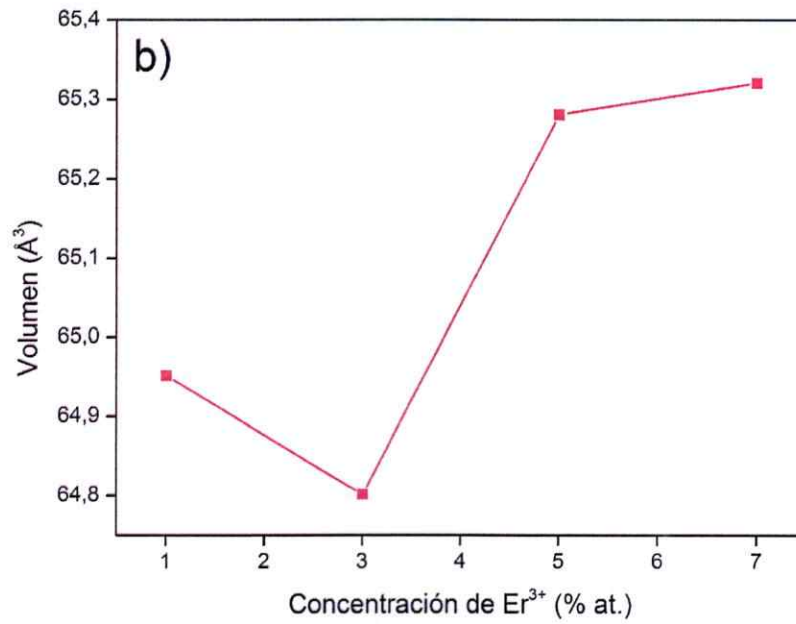
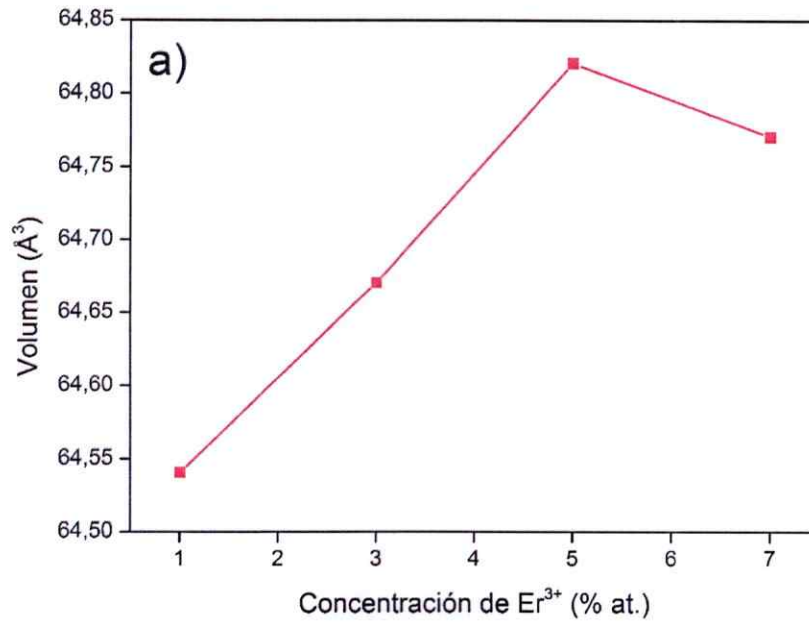


Fig. 3.2. Variación del volumen de la celda unitaria en función de las concentraciones de ion Er<sup>3+</sup> para a) fase cúbica y b) fase tetragonal.

Por otra parte, para la fase tetragonal no es posible apreciar un cambio sistemático en los parámetros de celda, lo cual queda reflejado en la oscilación que sufre el volumen de la celda unitaria, tal como se muestra en la Fig. 3.2b. Así, como se puede observar en la Tabla 3.1, los valores de las constantes de red  $a$  y  $c$  no varían significativamente con la inclusión de ion  $\text{Er}^{3+}$  a bajas concentraciones (1 y 3% at.). Sin embargo, para las muestras dopadas al 5 y 7% at. se hace evidente un aumento en el valor de la constante  $c$ , lo cual queda de manifiesto en la diferencia de volumen existente entre la muestra dopada al 3 y 5% at.

### 3.1.2.- Espectroscopía Raman

Dado que al realizar la síntesis de  $\text{BaTiO}_3$  por el método descrito coexisten ambas fases, cúbica y tetragonal, y que DRX no permite identificar con claridad la presencia de esta última, se recurre a la espectroscopía Raman con el fin de precisar la existencia de la fase tetragonal con mayor precisión [52,71]. Esto gracias al cambio de simetría local en el entorno químico donde se ubica el ion  $\text{Ti}^{4+}$  en fase cúbica ( $O_h$ ) y en fase tetragonal ( $C_{2v}$ ). Esto genera la aparición de bandas características ya sea para la fase cúbica o tetragonal.

En la Fig. 3.3 se muestran los espectros Raman de las fases  $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$  sintetizadas. En ellos es posible observar cuatro bandas características



correspondientes a la fase BaTiO<sub>3</sub>, las cuales se encuentran ampliamente reportadas en la literatura [72-73].

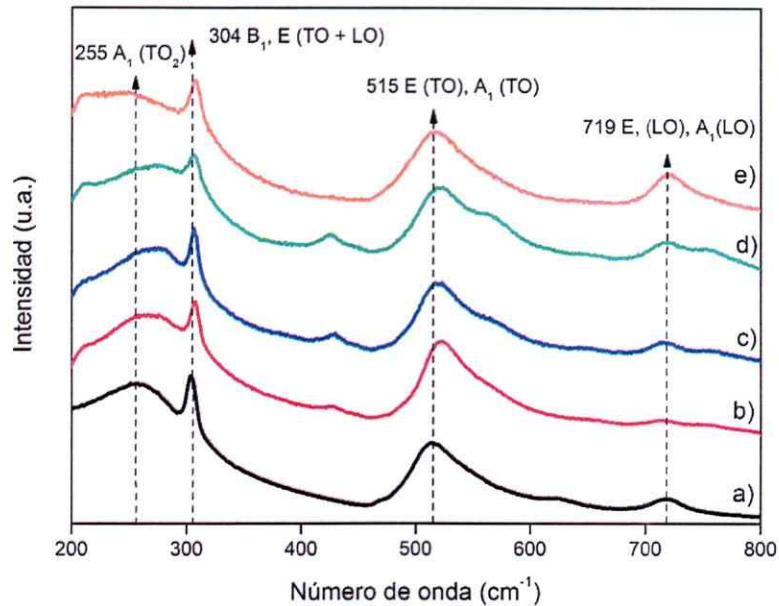


Fig. 3.3. Espectros Raman de BaTiO<sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Er<sup>3+</sup>. (a) 0%; (b) 1%; (c) 3%; (d) 5% y (e) 7%.

Un pico agudo a 305 cm<sup>-1</sup> [B<sub>1</sub>, E (TO+LO)] y bandas anchas a aproximadamente 260 cm<sup>-1</sup> [A<sub>1</sub> (TO<sub>2</sub>)], 520 cm<sup>-1</sup> [A<sub>1</sub>, E (TO)] y 720 cm<sup>-1</sup> [A<sub>1</sub>, E (LO)]. La banda difusa a 260 cm<sup>-1</sup> y a la banda asimétrica a 520 cm<sup>-1</sup> son particulares de la fase cúbica, mientras que, el pico agudo a 305 cm<sup>-1</sup> y la banda a 720 cm<sup>-1</sup> corresponden a la fase tetragonal de la perovskita.

La banda que se encuentra aproximadamente a 255 cm<sup>-1</sup> decrece continuamente a medida que aumenta la concentración de Er<sup>3+</sup> en la matriz. Mientras que, la intensidad de la banda a 515 cm<sup>-1</sup> permanece constante. Por

otra parte, no se observan cambios significativos en el pico a  $304\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, la banda a  $719\text{ cm}^{-1}$ , la cual está relacionada con defectos en la red de  $\text{BaTiO}_3$  [74], aumenta su intensidad conforme aumenta la concentración de  $\text{Er}^{3+}$ , indicando que la proporción de la fase tetragonal aumenta como resultado de la incorporación del ion  $\text{Er}^{3+}$  en la estructura.

### **3.1.3.- Microscopía Electrónica de Barrido y Energía Dispersiva de Rayos X**

La morfología de las fases  $\text{BaTiO}_3$  dopadas con  $\text{Er}^{3+}$  se estudió mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Las imágenes fueron obtenidas mediante electrones retro-dispersados (ERD).

Como se puede observar en las Figs. 3.4a-d todas las muestras exhiben una morfología similar, con granos de diversos tamaños y de dimensiones micrométricas, en cuya superficie se observan depósitos de partículas de menor tamaño.

La composición de las muestras es homogénea, ya que no se aprecia la presencia de alguna otra fase relacionada, así como tampoco se observan cambios a medida que la concentración del ion  $\text{Er}^{3+}$  aumenta.

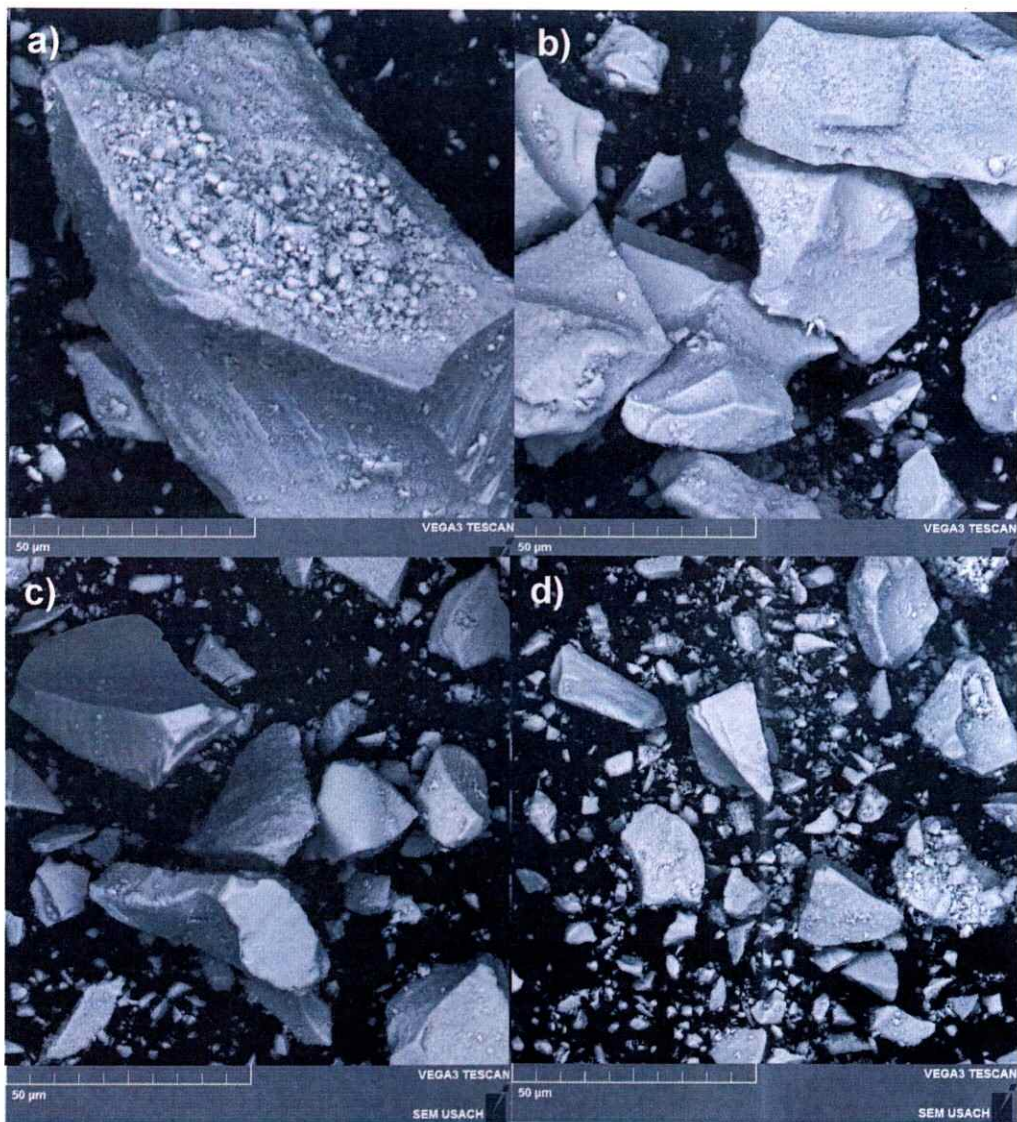


Fig. 3.4. Micrografías MEB de BaTiO<sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Er<sup>3+</sup>. (a) 1%; (b) 3%; (c) 5% y (d) 7%.

Por su parte, los espectros de EDX permiten verificar la composición de las fases sintetizadas. En las Figs. 3.5a-c se puede apreciar la presencia de todos los elementos constituyentes. Es posible constatar la presencia del ion  $\text{Er}^{3+}$  en las muestras y verificar que su distribución es homogénea en la muestra. Para ello, se seleccionaron distintas áreas de la muestra y se procedió a realizar el análisis, obteniendo fundamentalmente el mismo espectro en cada punto analizado.

Otro aspecto fundamental, es comprobar la variación en la señal correspondiente al ion  $\text{Er}^{3+}$  a medida que se incrementa la concentración de este elemento en la matriz. Como se puede observar en las Figs. 3.5a-c la intensidad de la banda correspondiente a la señal de éste elemento, aumenta de forma constante a medida que se incrementa el porcentaje de dopaje del ion  $\text{Er}^{3+}$ .

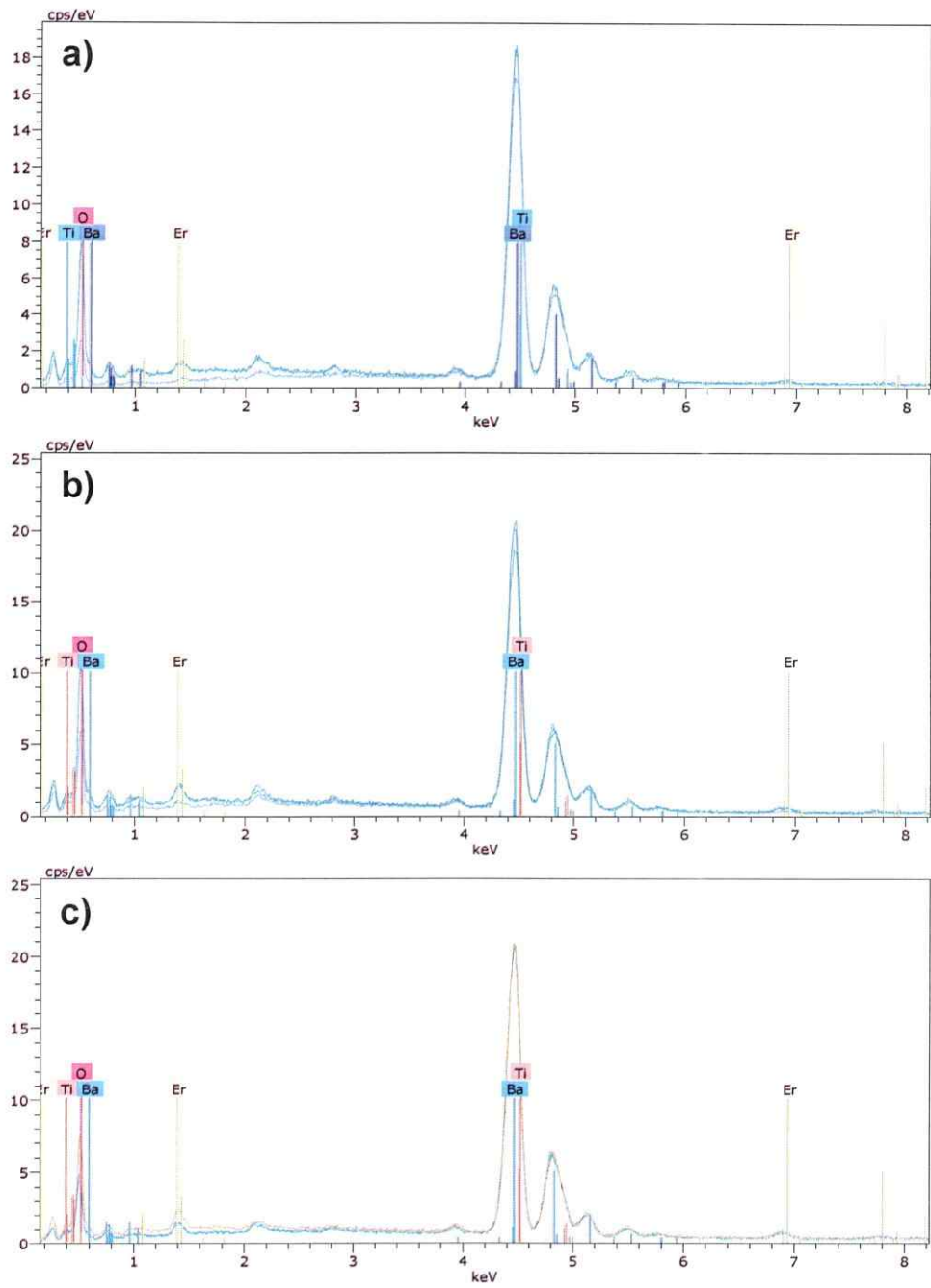


Fig. 3.5. Espectros de EDRX de BaTiO<sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Er<sup>3+</sup>. (a) 3%; (b) 5% y (c) 7%.

### 3.1.4.- Espectroscopía de Absorción

El espectro de absorción de BaTiO<sub>3</sub> dopado con Er<sup>3+</sup> medido en la región comprendida entre los 400 – 1600 nm se muestra en la Fig. 3.6. El espectro consiste en ocho bandas a 452, 489, 523, 544, 653, 794, 975 y 1531 nm correspondientes a las transiciones desde el estado fundamental  $^4I_{15/2}$  hacia los estados excitados  $^4F_{5/2}$ ,  $^4F_{7/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ ,  $^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{11/2}$  y  $^4I_{13/2}$  del ion Er<sup>3+</sup> respectivamente. La transición más intensa corresponde a la transición  $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ , lo cual coincide con lo reportado en literatura [75].

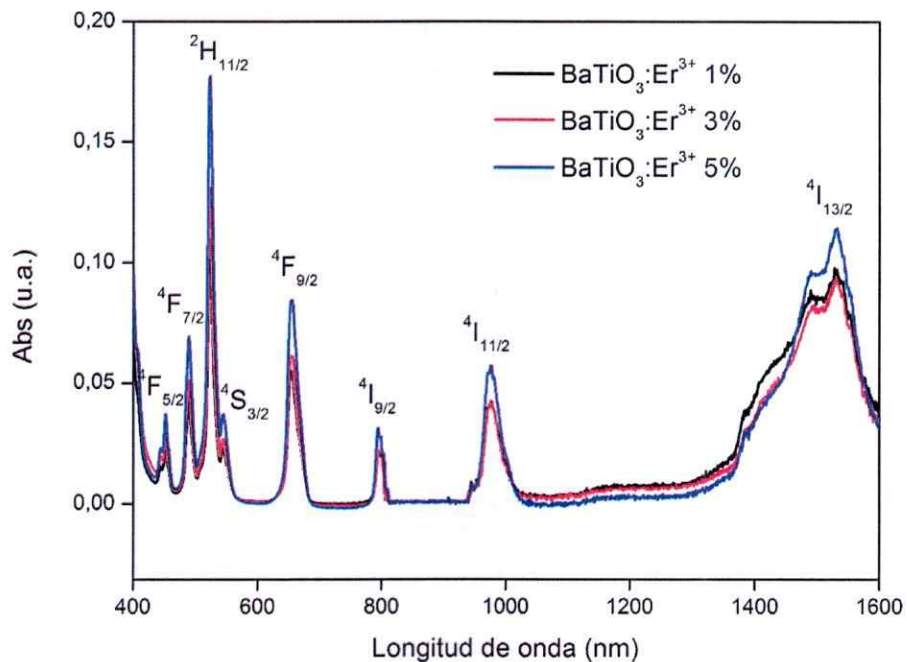


Fig. 3.6. Espectros de absorción de BaTiO<sub>3</sub> dopados con diferentes cantidades de Er<sup>3+</sup>.

El espectro de absorción es una herramienta útil para calcular fuerzas de oscilador con el fin de realizar el análisis radiativo utilizando la Teoría de Judd – Ofelt.

### 3.1.5.- Espectroscopía de Emisión: Conversión Ascendente (CA)

Se midieron los espectros de emisión de CA de BaTiO<sub>3</sub> dopado con Er<sup>3+</sup> excitando mediante un láser continuo a 1500 y 975 nm.

La Fig. 3.7 muestra los espectros de emisión a 1500 nm. Cuando se excitan las muestras a esta longitud de onda el espectro de emisión consiste en una fuerte emisión a 980 nm (IR) y dos leves emisiones alrededor de los 660 (rojo) y 550 nm (verde), las cuales son el resultado de las transiciones entre los niveles electrónicos del ion Er<sup>3+</sup>,  $4^{11}I_{1/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ ;  $4F_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ ; y  $2H_{11/2}, 4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$  respectivamente.

La intensidad de las emisiones registradas aumenta a medida que se incrementa el porcentaje de ion Er<sup>3+</sup> en la matriz hasta un 3%. Luego, a concentraciones mayores al 3% se observa que la intensidad disminuye como consecuencia del "quenching" por concentración.

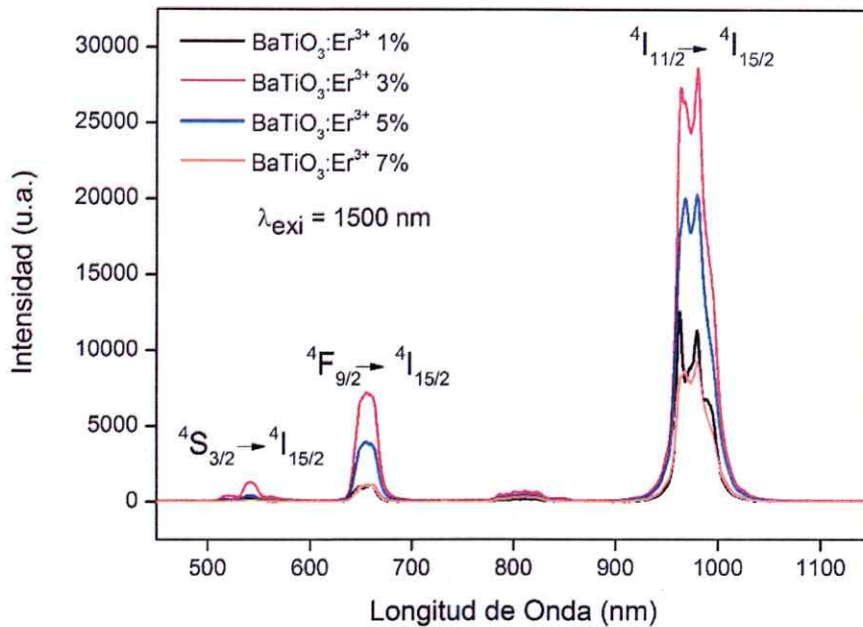


Fig. 3.7. Espectros de emisión CA de BaTiO<sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Er<sup>3+</sup> excitando a  $\lambda = 1500$  nm.

Con el objetivo de comprender el mecanismo asociado al proceso de CA, se estudió la dependencia de las tres diferentes emisiones obtenidas (980, 660 y 550 nm) en función de la potencia de excitación del láser. Al realizar el ajuste lineal de  $\log I$  vs  $\log P$  (Fig. 3.8) se obtuvieron los siguientes valores para las pendientes,  $n$ , 1,7 para la emisión infrarroja, 2,1 para la emisión roja y 2,5 para la emisión verde, lo cual es indicativo de que la emisión infrarroja es un proceso que involucra la absorción de dos fotones de 1500 nm, mientras que, las emisiones roja y verde involucran la absorción de 3 fotones de 1500 nm.



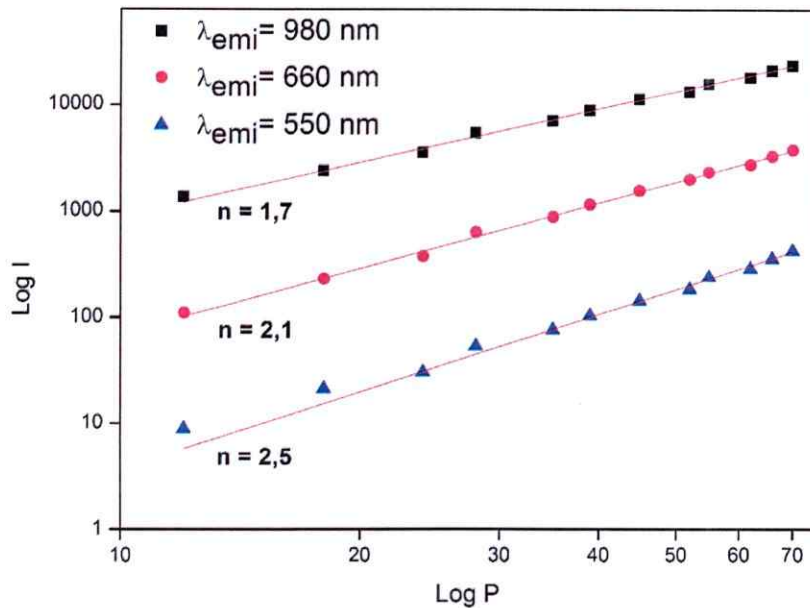


Fig. 3.8. Logaritmo de la potencia de bombeo del láser vs logaritmo de la intensidad de la emisión de CA bajo excitación de 1500 nm.

Por otra parte, cuando se excitan las muestras a 975 nm el espectro muestra mayoritariamente una emisión verde entre los 527 y 550 nm, y una emisión roja más débil alrededor de los 660 nm. Las emisiones en la zona del verde son el resultado de las transiciones entre los niveles  $^2H_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  y  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , mientras que la emisión roja es resultado de la transición entre los niveles  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . Los espectros de emisión CA se muestran en la Fig. 3.9. La máxima intensidad de emisión se alcanza cuando la concentración del ion  $Er^{3+}$  alcanza el 1% at. Por sobre este valor se observa una severa disminución en la intensidad de la emisión.

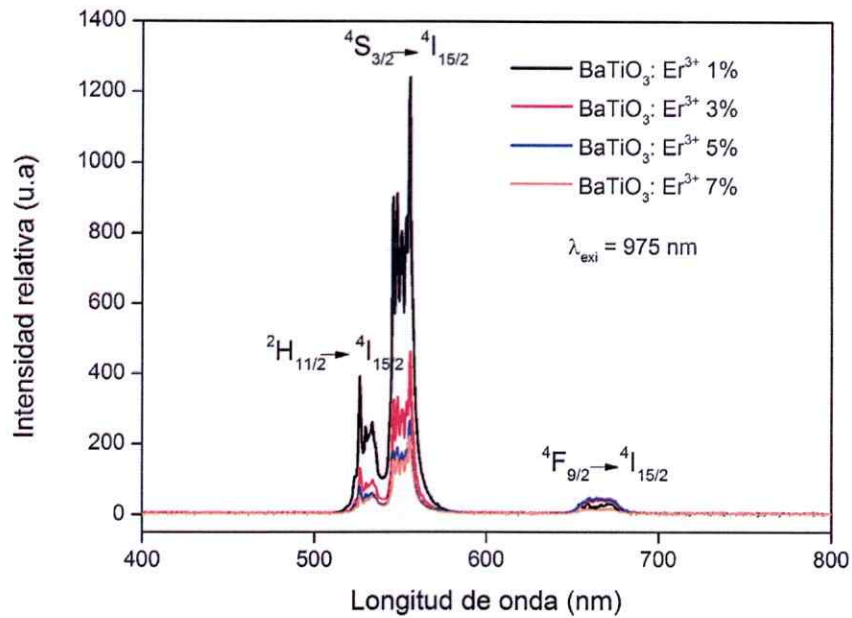


Fig. 3.9. Espectros de emisión CA de BaTiO<sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Er<sup>3+</sup> excitando a  $\lambda = 975$  nm.

El estudio de la dependencia de la emisión respecto a la potencia de bombeo del láser se realizó solamente sobre la emisión verde (550 nm), ya que como se aprecia en la Fig. 3.9 la intensidad de la emisión roja es demasiado baja. Tras realizar el ajuste lineal de  $\log I$  vs  $\log P$  (Fig. 3.10) se obtuvo una pendiente,  $n$ , igual a 1,5 para la emisión verde, lo cual es indicativo de que para esta emisión se están absorbiendo 2 fotones de 975 nm.

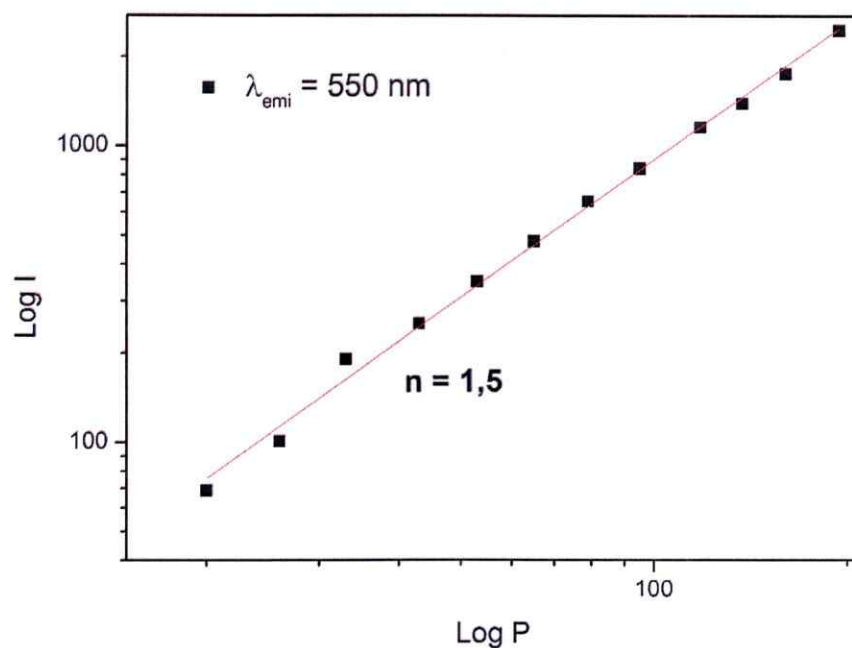


Fig. 3.10. Logaritmo de la potencia de bombeo del láser vs logaritmo de la intensidad de la emisión de CA bajo excitación de 975 nm.

### 3.1.6.- Espectroscopía Resuelta en el Tiempo

Para conocer el mecanismo involucrado en el proceso de CA, se midieron las curvas de decaimiento de todas las emisiones observadas.

La Fig. 3.11 muestra la curva de decaimiento de la emisión de 980 nm excitando a 1500 y 800 nm. En ambos casos se observa una rápida subida tras la excitación, para luego decaer rápidamente. Esto indica que el mecanismo involucrado en el proceso de CA es AEF/AEE. Por su parte, las curvas de decaimiento de las emisiones de 550 y 660 nm, excitando a 1500 nm (Fig. 3.12) muestran un comportamiento similar, corroborando que el mecanismo

involucrado es AEF/AEE. Por lo tanto, inmediatamente después de la excitación mediante un láser pulsado de 1500 nm, la población del nivel  $^4I_{9/2}$  se incrementa rápidamente como resultado de la absorción sucesiva de dos fotones, similar a como sería si este nivel se excitara directamente. Posteriormente se produce una relajación no radiativa al nivel  $^4I_{11/2}$  desde donde procederá la emisión de un fotón de longitud de onda de 980 nm. De igual forma, la absorción de un tercer fotón contribuye a poblar el nivel  $^4F_{7/2}$ . Debido a la pequeña diferencia entre los niveles de energía, los iones  $Er^{3+}$  en el nivel  $^4F_{7/2}$  rápidamente se relajan no radiativamente hacia los niveles  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  y  $^4F_{9/2}$ . Finalmente los iones  $Er^{3+}$  que se encuentran en estos niveles decaen radiativamente, directamente, al estado fundamental  $^4I_{15/2}$ , dando como resultado la emisión verde (527 y 550 nm) y la emisión roja (660 nm). El mecanismo se esquematiza en la Fig. 3.13.

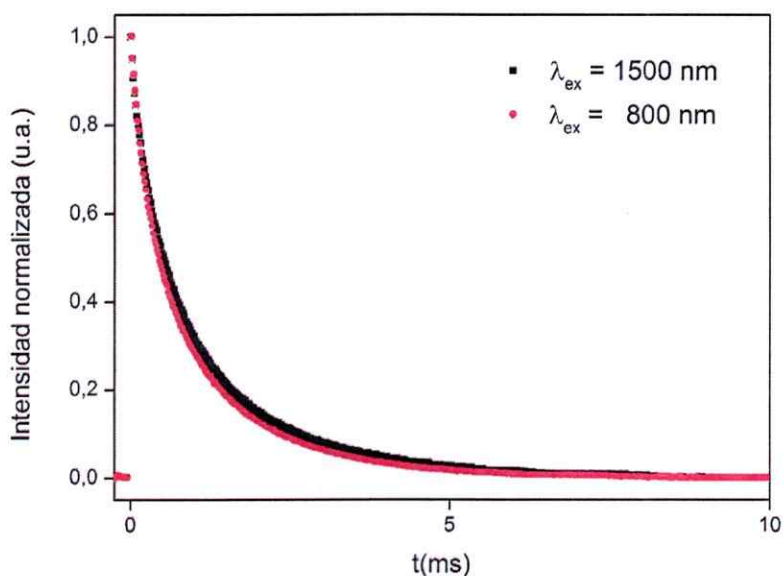


Fig. 3.11. Evolución temporal de la emisión CA a 980 nm, excitando mediante un láser pulsado a 800 y 1500 nm.

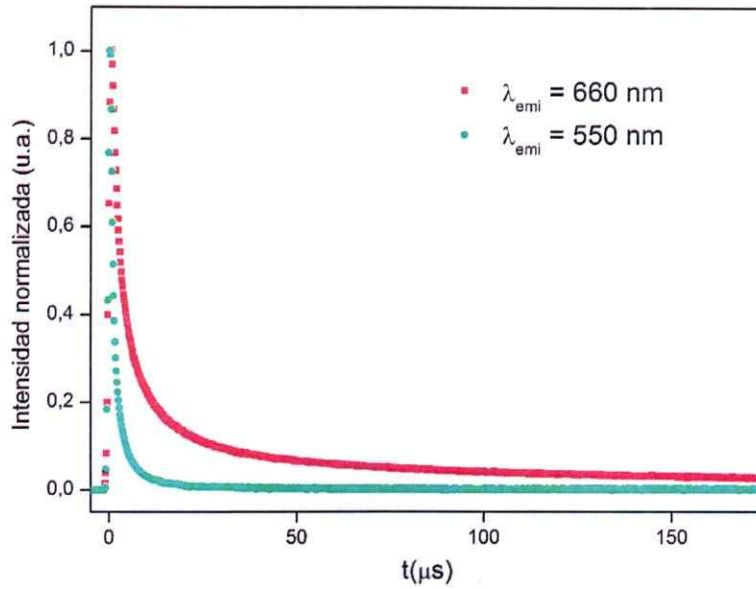


Fig.3.12. Evolución temporal de las emisiones CA a 660 nm (roja) y 550 nm (verde), excitando mediante un láser pulsado a 1500 nm.

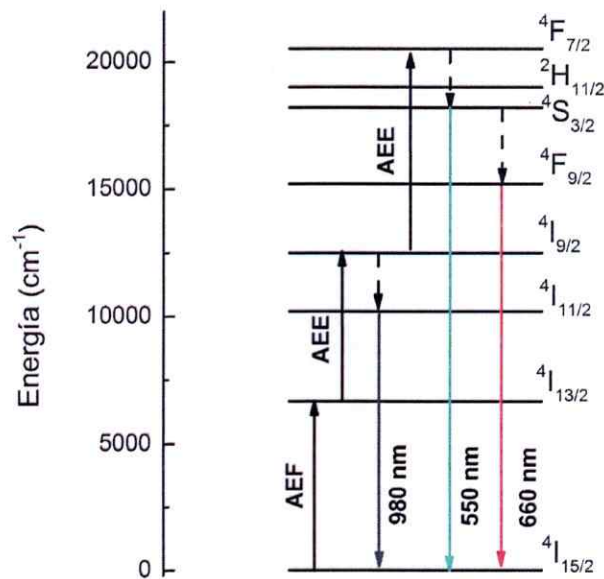


Fig. 3.13. Diagrama de niveles del ion  $\text{Er}^{3+}$  con el mecanismo de CA sugerido bajo excitación de 1500 nm.

Por otra parte, para estudiar el mecanismo de CA excitando a 975 nm, se midieron las curvas de decaimiento de la emisión a 550 nm, excitando a 975 y 520 nm. En la Fig. 3.14 se observa que en ambos casos se produce una rápida subida tras la excitación con el laser para luego decaer, primero de forma rápida y luego de forma más lenta. Este comportamiento, sugiere que el mecanismo involucrado en el proceso de CA es mayoritariamente AEF/AEE pero también existe una componente de TE. Por lo tanto, inmediatamente después de la excitación mediante un laser pulsado de 975 nm, el nivel  $^4F_{7/2}$  se pobla rápidamente por la absorción sucesiva de dos fotones, de la misma forma que lo haría si se excitara directamente. A continuación, debido a la pequeña diferencia entre los niveles de energía, los iones  $Er^{3+}$  en el nivel  $^4F_{7/2}$  rápidamente se relajan no radiativamente a los niveles  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  y  $^4F_{9/2}$ . Finalmente los iones  $Er^{3+}$  que se encuentran en estos estados excitados decaen radiativamente, directamente, al estado fundamental  $^4I_{15/2}$ , dando como resultado la emisión verde (527 y 550 nm) y la emisión roja (660 nm). Además, también es posible que producto de la absorción de dos fotones de 975 nm, se poble el nivel  $^4F_{7/2}$  de un ion  $Er^{3+}$  vecino de la siguiente forma: Primeramente dos iones  $Er^{3+}$  absorben un fotón de 975 nm cada uno y son excitados al nivel  $^4I_{11/2}$ . Luego, uno de los iones  $Er^{3+}$  decae al estado fundamental y transfiere esa energía al segundo ion  $Er^{3+}$  vecino que es excitado hasta el nivel  $^4F_{7/2}$ , el cual se desactivará no radiativamente hacia los niveles  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  y  $^4F_{9/2}$  desde donde tendrán lugar las desactivaciones

radiativas hacia el estado fundamental  $4I_{15/2}$  generando las emisiones a 527, 550 y 660 nm respectivamente. El mecanismo sugerido se presenta en la Fig. 3.15

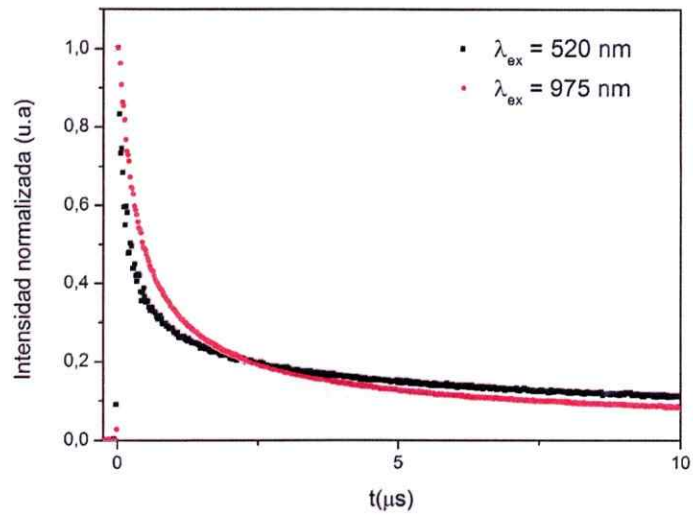


Fig. 3.14. Evolución temporal de las emisiones CA de 550 nm (verde), excitando mediante un láser pulsado a 975 y 520 nm.

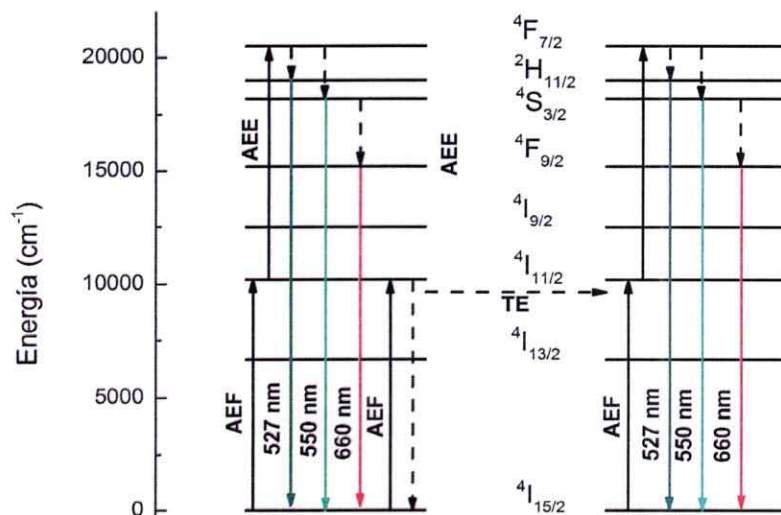


Fig. 3.15. Diagrama de niveles del ion  $Er^{3+}$  con el mecanismo de CA sugerido bajo excitación de 975 nm.

## 3.2.- BaTiO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>

### 3.2.1.- Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de polvo muestran picos agudos y bien definidos, indicando la alta cristalinidad de todos los compuestos sintetizados. Sin embargo, se pueden apreciar pequeños desplazamientos en la posición de los picos en las muestras donde los iones Er<sup>3+</sup> y Yb<sup>3+</sup> han sido incorporados. Todos los picos pueden ser asignados a una estructura tipo perovskita tal como se muestra en la Fig 3.16.

A medida que se incrementa la concentración de los iones dopantes, la estructura cristalina se mantiene. Sin embargo, a altas concentraciones de los iones dopantes (BaTiO<sub>3</sub>: Er<sup>3+</sup> 9% - Yb<sup>3+</sup> 10%) es posible observar la aparición de fases minoritarias relacionadas con los materiales precursores (BaCO<sub>3</sub>) y una fase secundaria (Er<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

Los parámetros de celda fueron confirmados a través de un refinamiento Le Bail [64-65] mediante el programa JANA2006 [66], obteniéndose las constantes de red y el volumen de la celda unitaria, tanto para la fase cúbica como para la fase tetragonal de cada una de las muestras sintetizadas. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.2 y 3.3.



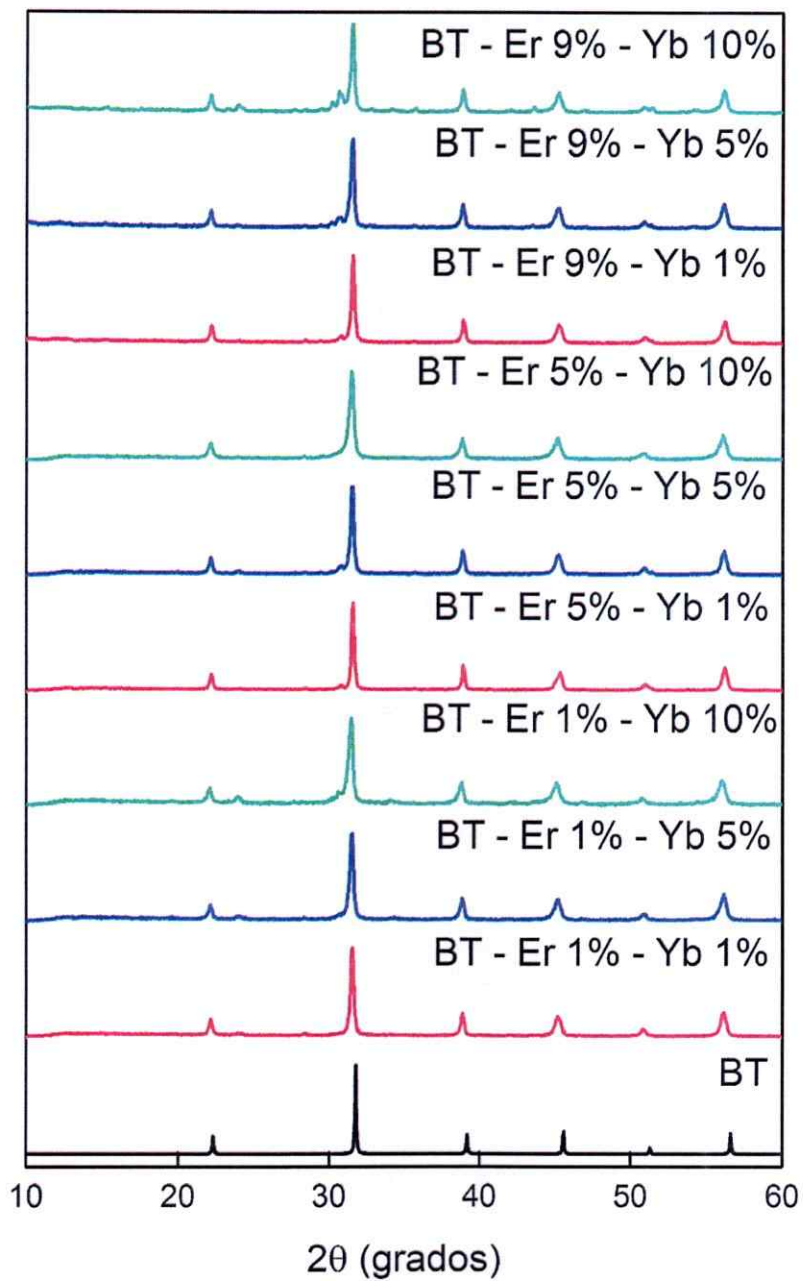


Fig. 3.16. Patrones de DRX de  $\text{BaTiO}_3$  dopado con diferentes concentraciones de  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$ . (BT =  $\text{BaTiO}_3$ ).

Muestra	Fase cúbica		Ref.
	a (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )	
BaTiO <sub>3</sub>	3,979	62,98	[67]
BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 1% - Yb <sup>3+</sup> 1%	4,0138(3)	64,66	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 1% - Yb <sup>3+</sup> 5%	4,0154(3)	64,74	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 1% - Yb <sup>3+</sup> 10%	4,0226(6)	65,09	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 5% - Yb <sup>3+</sup> 1%	4,0104(3)	64,5	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 5% - Yb <sup>3+</sup> 5%	4,0129(3)	64,62	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 5% - Yb <sup>3+</sup> 10%	4,0189(4)	64,91	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 9% - Yb <sup>3+</sup> 1%	4,0109(2)	64,52	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 9% - Yb <sup>3+</sup> 5%	4,0155(4)	64,75	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 9% - Yb <sup>3+</sup> 10%	4,0136(7)	64,65	Esta Tesis

Tabla 3.2. Parámetros de celda calculados para BaTiO<sub>3</sub> dopado con ion Er<sup>3+</sup> y co-dopado con ion Yb<sup>3+</sup>, comparado con los parámetros de celda de BaTiO<sub>3</sub> para la fase cúbica.

Muestra	Fase tetragonal			Ref.
	a (Å)	c (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )	
BaTiO <sub>3</sub>	3,952	3,987	62,27	[68]
BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 1% - Yb <sup>3+</sup> 1%	4,0036(9)	4,046(3)	64,85	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 1% - Yb <sup>3+</sup> 5%	3,995(2)	4,089(5)	63,96	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 1% - Yb <sup>3+</sup> 10%	3,997(2)	4,122(7)	65,85	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 5% - Yb <sup>3+</sup> 1%	4,0021(5)	4,032(1)	64,58	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 5% - Yb <sup>3+</sup> 5%	3,992(1)	4,102(5)	65,37	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 5% - Yb <sup>3+</sup> 10%	3,997(1)	4,106(5)	65,6	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 9% - Yb <sup>3+</sup> 1%	3,992(1)	4,095(5)	65,26	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 9% - Yb <sup>3+</sup> 5%	3,985(2)	4,148(8)	65,87	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 9% - Yb <sup>3+</sup> 10%	3,978(3)	4,18(1)	66,15	Esta Tesis

Tabla 3.3. Parámetros de celda calculados para BaTiO<sub>3</sub> dopado con ion Er<sup>3+</sup> y co-dopado con ion Yb<sup>3+</sup>, comparado con los parámetros de celda de BaTiO<sub>3</sub> para la fase tetragonal.

Como se mencionó anteriormente, el ingreso de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  en la estructura puede ocurrir tanto en los sitios ocupados por los iones  $\text{Ba}^{2+}$  como en los sitios ocupados por los iones  $\text{Ti}^{4+}$ , lo cual dependerá del radio iónico de la tierra rara. Tsur y col. [76] han reportado que para  $\text{BaTiO}_3$  los sitios de  $\text{Ba}^{2+}$  son reemplazados por iones con radio iónico  $\geq 0,94 \text{ \AA}$ , mientras que, los sitios  $\text{Ti}^{4+}$  son sustituidos por iones con radio iónico  $\leq 0,87 \text{ \AA}$ . Por su parte, los iones con radios iónicos comprendidos entre estos valores pueden reemplazar ambos sitios. Los radios iónicos de  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  son 1,42 y 0,61  $\text{ \AA}$  respectivamente. Por su parte, los radios iónicos de  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$  son 0,89 y 0,87  $\text{ \AA}$  respectivamente [70]. Por lo tanto, de acuerdo al estudio realizado por Tsur y col. el ion  $\text{Er}^{3+}$  puede reemplazar ambos sitios mientras que el ion  $\text{Yb}^{3+}$  sólo puede reemplazar en las posiciones ocupadas por el ion  $\text{Ti}^{4+}$  [76].

El efecto de la sustitución se puede apreciar en las Figs. 3.17. Para la fase cúbica (Fig. 3.17a) se puede observar que, a bajas concentraciones de ambos dopantes, el volumen de la celda no muestra una variación sistemática. Esto se debe a la ocupación aleatoria por parte de los iones  $\text{Er}^{3+}$ . Por otra parte, a altas concentraciones de ambos dopantes se observa una disminución progresiva del volumen de la celda unitaria. Debido a que los iones  $\text{Yb}^{3+}$  sólo sustituyen a los iones  $\text{Ti}^{4+}$ , a altas concentraciones de  $\text{Yb}^{3+}$ , estos sitios se encuentran en su mayoría ocupados. Es por esa razón que a medida de se incrementa la concentración de ion  $\text{Er}^{3+}$ , estos iones ocupan en su mayoría los sitios de los iones  $\text{Ba}^{2+}$  provocando un marcado descenso en el volumen de la celda unitaria.

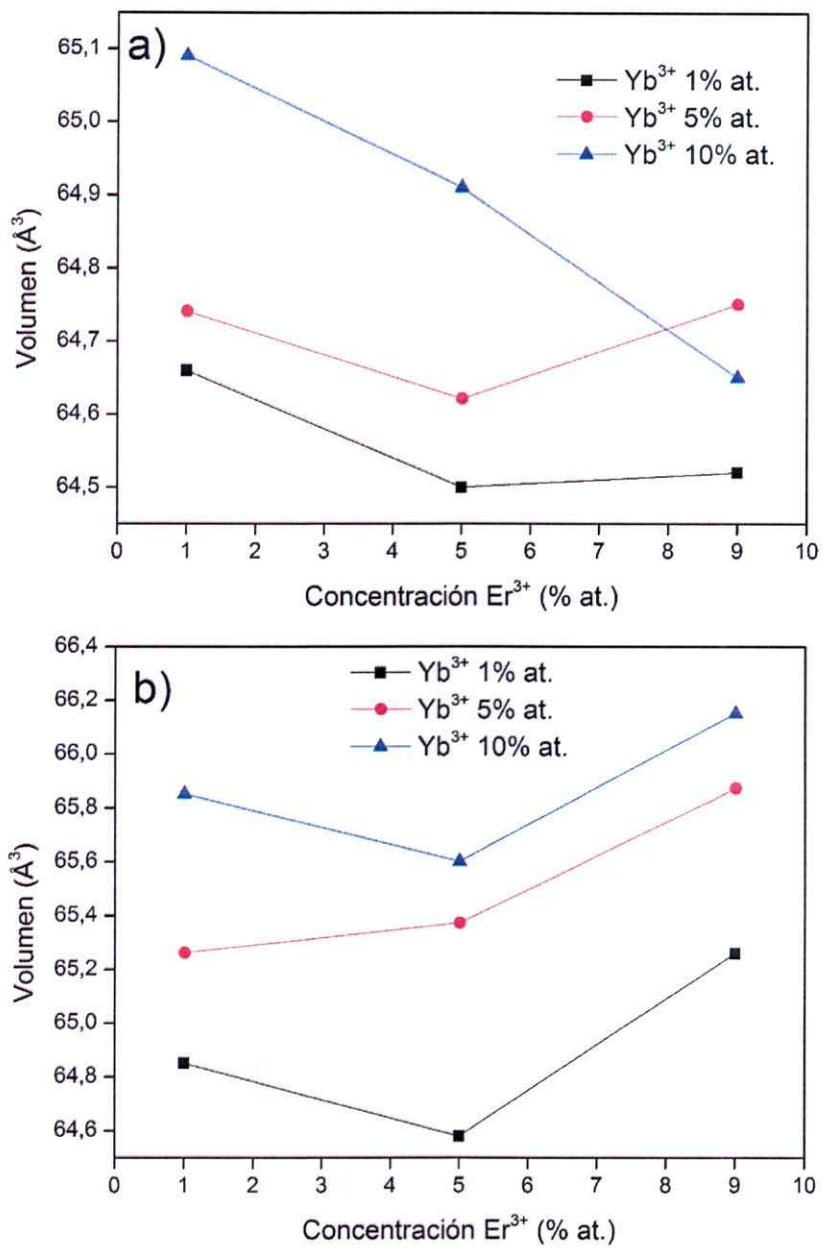


Fig. 3.17. Variación del volumen de la celda unitaria en función de las concentraciones de ion Er<sup>3+</sup> e ion Yb<sup>3+</sup> para a) fase cúbica y b) fase tetragonal.

Por otra parte, para la fase tetragonal, se observa que a bajas concentraciones de los iones dopantes no existe una variación sistemática del volumen. Sin embargo, a medida que la concentración de iones  $\text{Ln}^{3+}$  aumenta se observa una expansión en el volumen de la celda. La Tabla 3.3 permite evidenciar que éste comportamiento está relacionado con una disminución sistemática de la constante  $a$ , mientras que, la constante  $c$  aumenta. En consecuencia, los iones  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  están reemplazando mayoritariamente a los iones  $\text{Ti}^{4+}$  en la matriz.

### 3.2.2.- Espectroscopía Raman

Los espectros Raman obtenidos se muestran en las Figs. 3.18. En ellos es posible observar cinco bandas características correspondientes a la fase  $\text{BaTiO}_3$ , las cuales se encuentran ampliamente reportadas en la literatura [52,72-73]. Un pico agudo a  $304 \text{ cm}^{-1}$  [ $B_1$ , E (TO+LO)] y bandas anchas a aproximadamente  $181 \text{ cm}^{-1}$  [ $A_1$  (TO), E (LO)],  $255 \text{ cm}^{-1}$  [ $A_1$  ( $\text{TO}_2$ )],  $515 \text{ cm}^{-1}$  [ $A_1$ , E (TO)] y  $719 \text{ cm}^{-1}$  [ $A_1$ , E (LO)]. Las bandas que aparecen a  $181$ ,  $255$  y  $515 \text{ cm}^{-1}$  son particulares de la fase cúbica, mientras que, el pico agudo a  $304 \text{ cm}^{-1}$  y la banda a  $719 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a la fase tetragonal de la perovskita [73,77]. Las bandas a  $255$  y  $515 \text{ cm}^{-1}$  no muestran cambios significativos. Mientras que, la intensidad de las bandas a  $181$ ,  $304$  y  $719 \text{ cm}^{-1}$  se incrementa a medida que aumenta la concentración de los iones dopantes. La nitidez del pico alrededor de  $304 \text{ cm}^{-1}$  se reduce y se vuelve indistinguible cuando la fase tetragonal no es dominante [78], lo cual no es el caso de las muestras sintetizadas. Además, el

incremento en la banda a  $719\text{ cm}^{-1}$ , que puede atribuirse a la presencia de defectos en la red  $\text{BaTiO}_3$ , es claramente indicativa de que la formación de la fase tetragonal mejora mediante la incorporación de los cationes de tierras raras en la estructura huésped [74]. Los cambios observados en los espectros de Raman corroboran así la coexistencia de ambas estructuras, las fases cúbica y tetragonal en las muestras sintetizadas.

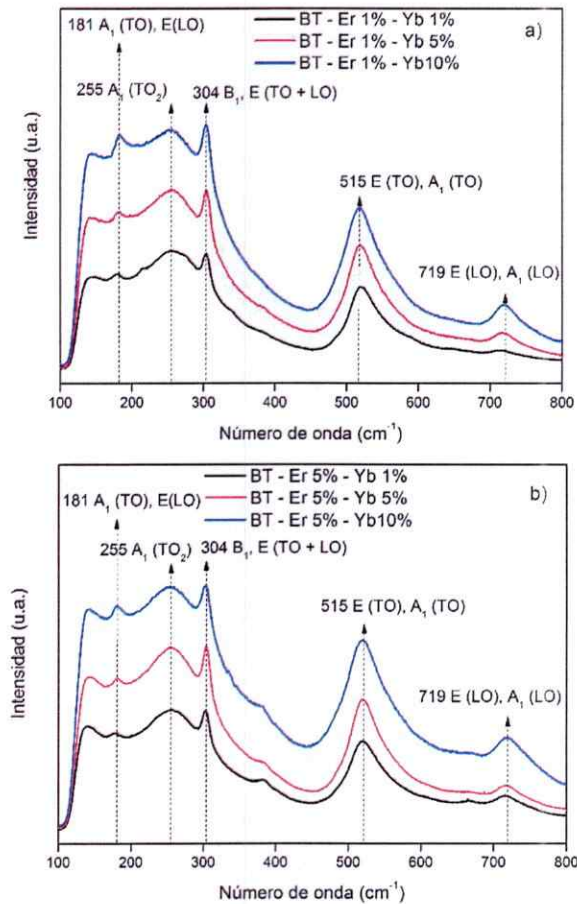


Fig. 3.18. Espectros Raman de  $\text{BaTiO}_3$  dopado con diferentes concentraciones de iones  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . (BT =  $\text{BaTiO}_3$ ).

### 3.2.3.- Microscopía Electrónica de Barrido y Energía Dispersiva de Rayos X

Las imágenes de MEB se muestran en las Figs. 3.19a-c, y corresponden a imágenes obtenidas mediante electrones retrodispersados.

Se aprecia principalmente la formación de aglomerados de tamaño micrométrico sin morfología definida. También es posible observar la presencia de partículas de menor tamaño entre los granos y sobre la superficie de estos. También es posible observar que las muestras analizadas son homogéneas en su composición, lo cual fue corroborado mediante análisis puntual EDRX.

Finalmente, no se observan grandes cambios morfológicos entre las muestras a medida que varía la concentración de los iones dopantes.

Por otra parte, los espectros de EDRX, que se muestran en las Figs. 3.20a-c permiten verificar la presencia de todos los elementos constituyentes. Un aspecto interesante es constatar la presencia de los iones dopantes,  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , y comprobar que su distribución en la muestra es homogénea. Para ello, se seleccionaron distintas áreas de la muestra y se procedió a realizar el análisis, obteniendo fundamentalmente el mismo espectro en cada punto analizado. En este caso en particular se analizaron las muestras dopadas con ion  $\text{Er}^{3+}$  al 5% e  $\text{Yb}^{3+}$  variable (1, 5 y 10%). Como se puede ver en los espectros, a medida que se incrementa la concentración de ion  $\text{Yb}^{3+}$ , la señal presente en aproximadamente 1,5 keV también aumenta, lo cual da cuenta del mayor número de iones  $\text{Yb}^{3+}$  en la matriz.



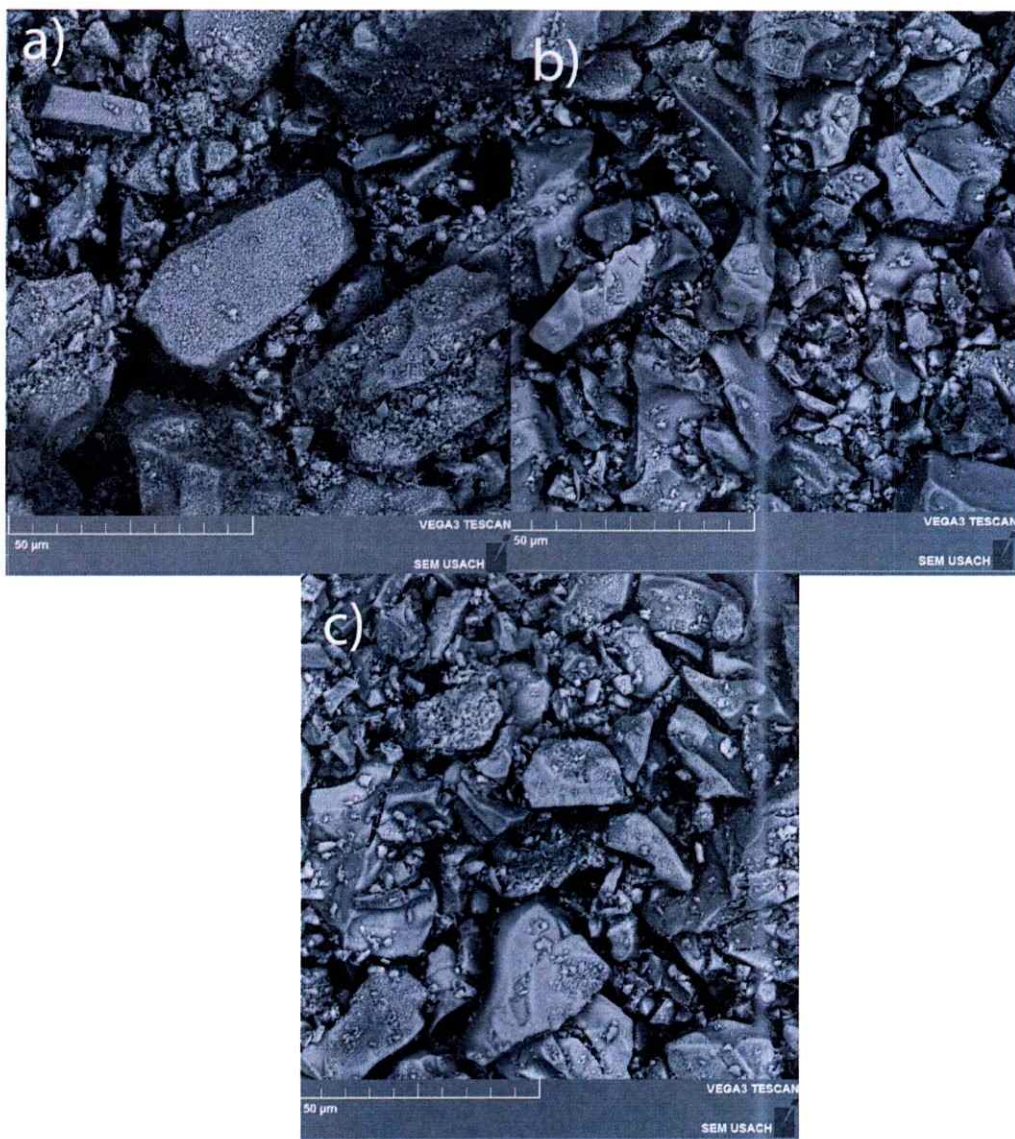


Fig. 3.19. Micrografías MEB de BaTiO<sub>3</sub> dopado con ion Er<sup>3+</sup> al 5% y diferentes concentraciones de ion Yb<sup>3+</sup> (a) 1%; (b) 5% y (c) 10%.

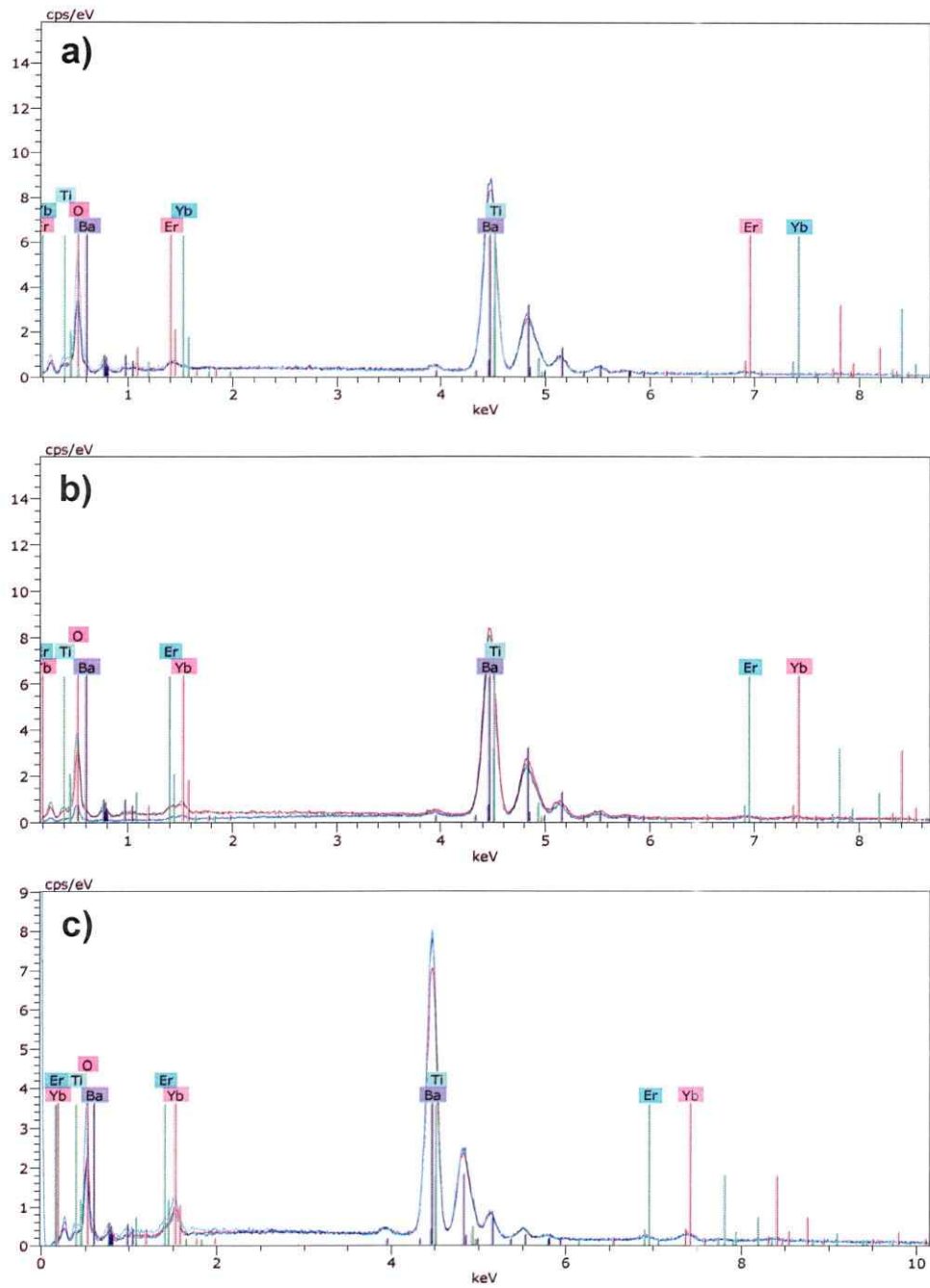


Fig. 3.20. Espectros de EDRX de BaTiO<sub>3</sub> dopado con ion Er<sup>3+</sup> al 5% y diferentes concentraciones de ion Yb<sup>3+</sup> (a) 1%; (b) 5% y (c) 10%.

### 3.2.4.- Espectroscopía de Absorción

El espectro de absorción de BaTiO<sub>3</sub> dopado con ion Er<sup>3+</sup> y co-dopado con ion Yb<sup>3+</sup> medido en la región comprendida entre los 400 – 1700 nm consiste en seis bandas a 489, 523, 544, 653, 794 y 1531 nm correspondientes a las transiciones desde el estado fundamental <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> hacia los estados excitados <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>, <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> y <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> del ion Er<sup>3+</sup>, tal como se puede observar en la Fig. 3.21.

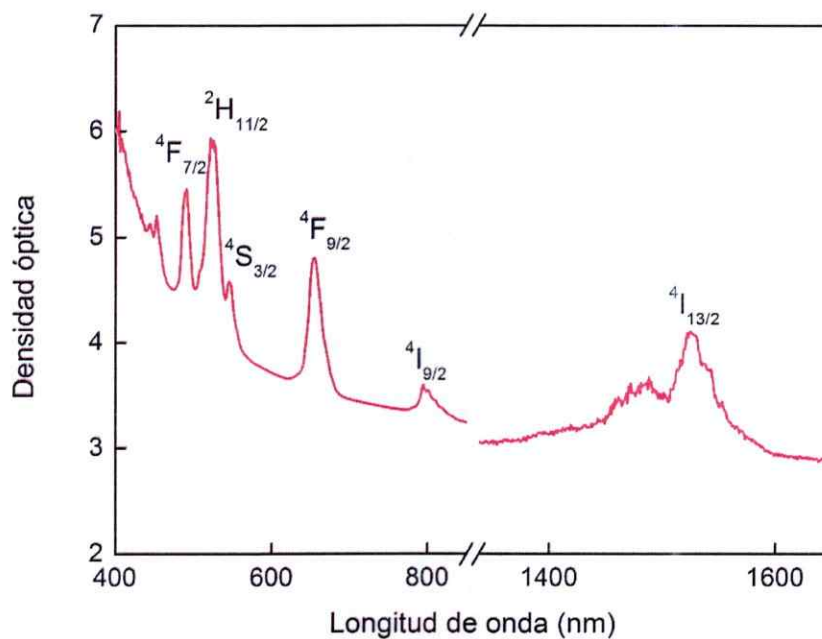


Fig. 3.21. Espectro de absorción parcial de BaTiO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> 9% - Yb<sup>3+</sup> 1% .

### 3.2.5.- Parámetros de Judd – Ofelt

En un análisis estándar de Judd - Ofelt, los tres parámetros de intensidad  $\Omega_\lambda (\lambda = 2, 4, 6)$  se determinan ajustando las fuerzas del oscilador experimental,  $f_{exp}$ , a las fuerzas del oscilador calculadas,  $f_{calc}$ , donde las fuerzas del oscilador experimental se han extraído de un espectro de absorción utilizando:

$$f_{exp}(J \rightarrow J') = \frac{2mc}{\alpha_f h N_T \lambda_m^2} \int_{band} \alpha(\lambda) d\lambda \quad (3.1)$$

Donde  $\alpha_f$  es la constante de estructura fina,  $N_T$  es la concentración de iones emisores y  $\alpha(\lambda) = 2,3 \times O.D./d$  representa el coeficiente de absorción a la longitud de onda  $\lambda$ , donde  $d$  es el espesor de la muestra y  $O.D.$  la correspondiente densidad óptica.

Además de los problemas generales relacionados con la determinación de las fuerzas del oscilador a partir de los espectros de absorción (correcciones de la línea de base, separación de las bandas solapadas, determinación de los baricentros de la banda, etc.), cuando se trata de aplicar el procedimiento estándar a las muestras de polvo, la concentración de los iones activadores y el grosor de la muestra no son cantidades directas que se cuantifiquen con precisión. Un procedimiento alternativo [79], que también se ha empleado para realizar un análisis de JO utiliza absorbancias derivadas de un espectro de reflectancia difusa [80], consiste en un procedimiento de dos pasos, primero se

realiza un análisis relativo de JO usando el espectro de absorción en términos de densidades ópticas y en segundo lugar, calibrar los parámetros relativos de intensidad JO utilizando el tiempo de vida medido para una transición puramente radiativa.

En este procedimiento, la intensidad relativa de la línea dipolo eléctrico

$$S_{DE}^{rel}(J \rightarrow J') = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \frac{C_{JO}}{\lambda_m} \int_{band} O.D.(\lambda) d\lambda \quad (3.2)$$

se obtiene a partir del espectro de absorción experimental, donde  $C_{JO}$  es un coeficiente de proporcionalidad que relaciona los valores relativos y absolutos de la intensidad de la línea. El ajuste de estos valores de  $S_{DE}^{rel}(J \rightarrow J')$  a la ecuación

$$S_{DE}(J \rightarrow J') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} | \langle f^N[SL]J \| U^{(\lambda)} \| f^N[S'L']J' \rangle |^2 \quad (3.3)$$

produce un conjunto de parámetros JO de intensidad relativos,  $\Omega_{\lambda}^{rel}$ , que son proporcionales a los absolutos.

$$\Omega_{\lambda} = C_{JO} \Omega_{\lambda}^{rel} \quad (3.4)$$

La constante de proporcionalidad  $C_{JO}$  se determina posteriormente mediante la comparación de los tiempos de vida calculados y medidos de una transición predominantemente radiativa. Para una transición de este tipo, la probabilidad de transición total, que es inversamente proporcional al tiempo de vida, viene dada por

$$A_T = A_{DE} + A_{DM} = \tau_{rad}^{-1} \approx \tau_{exp}^{-1} \quad (3.5)$$

donde el componente dipolo eléctrico  $A_{DE}$  está relacionado con la correspondiente fuerza de línea

$$A_{DE}(J' \rightarrow J) = \frac{64\pi^2 e^2}{3h\lambda_m^3 (2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{DE}(J \rightarrow J') \quad (3.6)$$

donde  $e$  es la carga del electrón.

Para determinar la constante de proporcionalidad  $C_{JO}$  se tiene que restar la contribución dipolo magnético (calculado utilizando los datos tabulados en la ref. 81) de la probabilidad de transición total para obtener la probabilidad dipolo eléctrico. Entonces  $C_{JO}$  se puede obtener combinando las ecuaciones. 3.3 y 3.4.

A partir del espectro de absorción de  $\text{BaTiO}_3:9\%\text{Er}^{3+}/1\%\text{Yb}^{3+}$  (Fig. 3.35) se obtuvieron las áreas debajo de los picos mediante integración numérica luego de la corrección de la línea base. En el rango entre 400 – 1600 nm, el índice de refracción de la matriz  $\text{BaTiO}_3$  [82] puede ser descrito satisfactoriamente por la ecuación de Cauchy,

$$n = B + \frac{C}{\lambda^2} \quad (3.7)$$

con  $B = 2,24$  y  $C = 67123,4 \text{ nm}^2$  se obtienen valores entre 2,66 y 2,27 para longitudes de onda entre 400 y 1600 nm. El tiempo de vida medido para el nivel  $^4I_{13/2}$  y la correspondiente probabilidad de emisión espontánea son  $\tau_{exp} = 4,61$  ms y  $A_T = 216,9 \text{ s}^{-1}$ .

De acuerdo a Carnall y col. [81] la contribución dipolo magnético de la fuerza del oscilador para la transición  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  viene dada por  $f_{DM} = n \times 30,82$ . Puesto que es índice de refracción del BaTiO<sub>3</sub> puro a esta la longitud de onda para esta transición es 2,26, se puede estimar la fuerza del oscilador debido al dipolo magnético como  $f_{DM} = 70 \times 10^{-8}$  para la muestra estudiada. Utilizando la ecuación 3.8

$$f(J \rightarrow J') = \frac{mc\lambda_m^2}{8\pi^2 e^2 n^2} \frac{(2J' + 1)}{(2J + 1)} A(J' \rightarrow J) \quad (3.8)$$

con  $J = 15/2$  y  $J' = 13/2$  y el valor experimental  $A_T = 216,9 \text{ s}^{-1}$  para la probabilidad total de emisión espontánea se obtiene una fuerza total del oscilador  $f_{exp} = 134 \times 10^{-8}$ . Al restar la contribución del dipolo magnético de este valor finalmente se obtiene un valor de  $f_{DE} = 64 \times 10^{-8}$  para la contribución dipolo eléctrico. Estos valores se han utilizado para calibrar las fuerzas relativas de línea experimentales del ion Er<sup>3+</sup> obtenidas a partir del espectro de absorción. Los valores calibrados de  $f_{exp}$  se muestran en la Tabla 3.4.

Los parámetros de intensidad de Judd – Ofelt  $\Omega_\lambda (\lambda = 2, 4, 6)$  pueden extraerse de los datos experimentales ajustando los valores de  $f_{exp}$  en la Tabla 3.4 a un conjunto de valores de  $f_{calc}$  obtenidos a partir de la ec. 3.3 utilizando el programa RELIC [83]. Para este propósito, se ha utilizado el campo cristalino y los parámetros de acoplamiento spin – órbita para Er<sup>3+</sup> en solución acuosa dados por Carnall en la ref. [40]:  $F_{(2)} = 440,8$ ,  $F_{(4)} = 66,8$ ,  $F_{(6)} = 7,3$  y  $\zeta = 2380$ , todos en cm<sup>-1</sup>. Los parámetros de intensidad JO son  $\Omega_2 = 1,3 \times 10^{-20}$ ,  $\Omega_4 = 0,9 \times 10^{-20}$  y  $\Omega_6$

=  $0,4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ . Utilizando estos parámetros y la ecuación 3.3 se pueden estimar las fuerzas del oscilador calculadas dadas en la Tabla 3.4.

Nivel	$\lambda$ (nm)	$f_{rel}$ (%)	$f_{exp}$ ( $10^{-8}$ )	$f_{calc}$ ( $10^{-8}$ )
$4I_{13/2}$	1524	11,2	64 + 70 <sup>a</sup>	78 + 75 <sup>a</sup>
$4I_{9/2}$	794	2,7	32	36
$4F_{9/2}$	653	18,3	218	194
$4S_{3/2}$	545	6,5	78	27
$2H_{11/2}$	521	39,9	475	472
$4F_{7/2}$	488	15,9	189	139
$4F_{5/2}$	452	4,3	51	33
$4F_{3/2}$	444	1,1	14	19

<sup>a</sup> Contribución dipolo magnético

Tabla 3.4. Intensidad de emisiones experimentales y calculadas de transiciones f-f de  $\text{Er}^{3+}$  en  $\text{BaTiO}_3:9\% \text{Er}^{3+}/1\% \text{Yb}^{3+}$ . Todas las transiciones son desde el estado fundamental,  $4I_{15/2}$ , hacia los niveles indicados en la primera columna.

Los parámetros  $\Omega_{\lambda}$  encontrados para el ion  $\text{Er}^{3+}$  en  $\text{BaTiO}_3:9\% \text{Er}^{3+}/1\% \text{Yb}^{3+}$  se encuentran en el rango encontrado para el ion  $\text{Er}^{3+}$  en otros óxidos mixtos cristalinos [84]. Dado que la intensidad de las transiciones f-f proviene de la mezcla de componentes de paridad impar del campo cristalino, los parámetros de intensidad JO deben depender del tipo y la simetría de los ligandos en un determinado material, aunque, como lo señalaron Hehlen y col. [83] es difícil



establecer correlaciones claras ya que la influencia del entorno de coordinación en los electrones 4f es bastante pequeña. Además de esto, la comparación de los valores  $\Omega_\lambda$  reportados en la literatura también se ve obstaculizada por el uso de diferentes procedimientos en su cálculo, tales como ajustar los parámetros de intensidad utilizando funciones de onda optimizadas para el material en cuestión, a partir de datos tabulados obtenidos para otro material, las transiciones incluidas y los detalles numéricos utilizados en el procedimiento de ajuste. Una dificultad adicional en la correlación de parámetros de JO con características estructurales surge de la aditividad de los valores de JO  $\Omega_\lambda$  [84] ya que en presencia de varios sitios no equivalentes en la matriz anfitriona se obtiene un valor promedio para cada parámetro  $\Omega_\lambda$ . En general, se ha encontrado que  $\Omega_2$  escala con el grado de covalencia entre el catión de tierra rara y los ligandos de coordinación [83-85]. El pequeño valor encontrado está en concordancia con los encontrados para óxidos con un fuerte carácter iónico. Se ha encontrado que los parámetros  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$  disminuyen cuando aumenta la rigidez de la matriz [86]. Según esta tendencia, los pequeños valores encontrados en este trabajo estarían asociados con la alta rigidez del BaTiO<sub>3</sub> similar a otros óxidos mixtos cristalinos.

Las intensidades de línea calculadas  $f_{calc}$  obtenidos a partir del ajuste de los parámetros de intensidad JO se utilizaron para calcular las probabilidades de emisión espontánea mediante la ecuación 3.6. Los resultados más relevantes se resumen en la Tabla 3.5 donde los tiempos de vida

$$\tau_{rad}^{-1} = \sum_J A(J' \rightarrow J) \quad (3.9)$$

y los *branching ratios*

$$\beta_{J' \rightarrow J} = \tau_{rad} A(J' \rightarrow J) \quad (3.10)$$

han sido incluidos.

Transición	$\lambda$ (nm)	$A_{DE}$ (s <sup>-1</sup> )	$A_{DM}$ (s <sup>-1</sup> )	$\tau_{rad}$ ( $\mu$ s)	$\beta_{J' \rightarrow J}$ (%)
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	1537	107	117	3898	100
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	2754	28	32	4115	25
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	975	183	-		75
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	4545	2	4	2498	1
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	1715	61	-		15
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	811	334	-		84
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	3387	5	12	318	1
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	1940	90	24		4
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	1138	150	-		5
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	660	2859	-		90
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	3052	1	-	430	0
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	1605	117	-		5
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	1186	54	-		2

$^4I_{13/2}$	829	642	-		28
$^4I_{15/2}$	538	1510	-		65
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$	12755	0	0	91	0
$^4F_{9/2}$	2463	33	1		0
$^4I_{9/2}$	1426	141	11		1
$^4I_{11/2}$	1085	142	806		9
$^4I_{13/2}$	779	212	257		4
$^4I_{15/2}$	517	9366	0		86

Tabla 3.5. Probabilidades de emisión espontánea,  $A_{DE}$ ; tiempos de vida radiativo,  $\tau_{rad}$  y branching ratios calculados para  $Er^{3+}$  en  $BaTiO_3:9\% Er^{3+}/1\% Yb^{3+}$  utilizando los parámetros de intensidad JO.

### 3.2.6.- Espectroscopía de Emisión: Conversión Ascendente (CA)

Los espectros de emisión CA de las muestras co-dopadas con diferentes concentraciones de  $Er^{3+}$  y  $Yb^{3+}$  se muestran en la Fig. 3.22. Todos los espectros fueron obtenidos excitando a 1500 nm. Los espectros de emisión de  $BaTiO_3:Er^{3+} - Yb^{3+}$  muestran bandas de emisión a 975 y a 660 nm, las cuales corresponden a las transiciones electrónicas del ion  $Er^{3+}$ ,  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  y  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  respectivamente. Además, a 975 nm también se presenta la transición  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  correspondiente al ion  $Yb^{3+}$ .

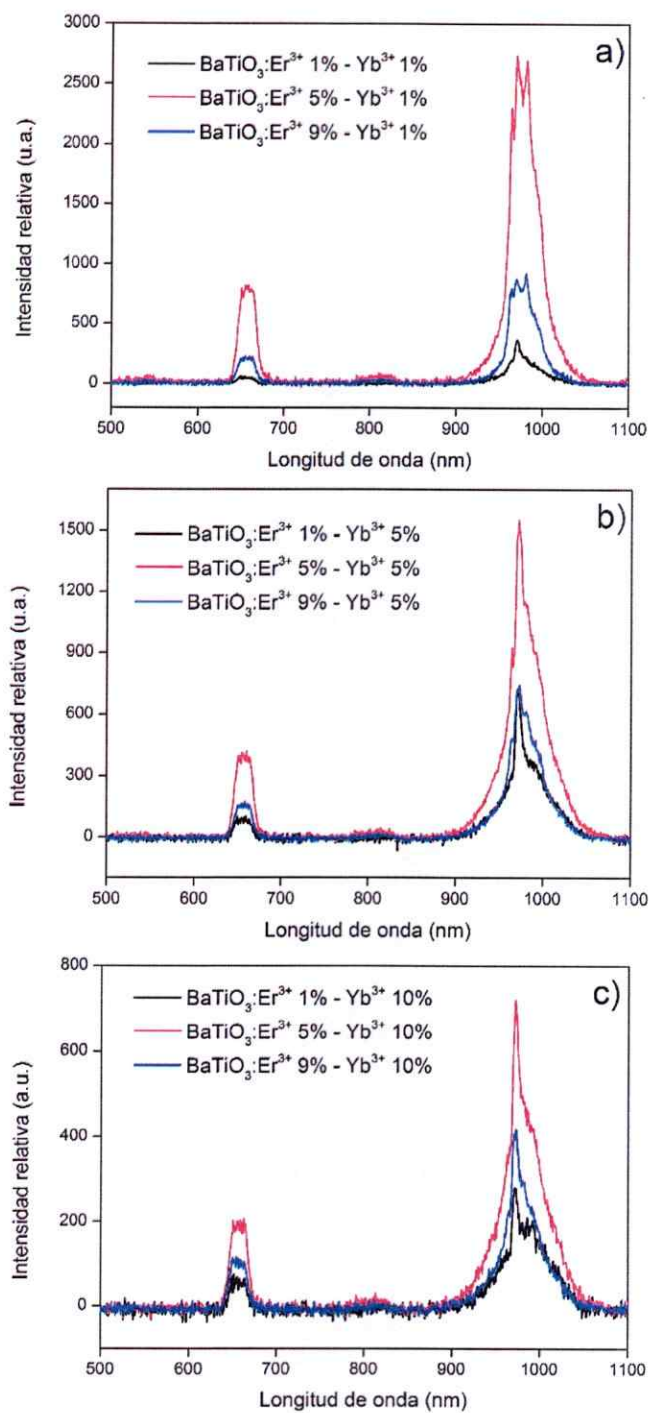


Fig. 3.22. Espectros de emisión CA (excitando a 1500 nm) de BaTiO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> - Yb<sup>3+</sup>.

Comparando los espectros de emisión CA (Fig. 3.23) se puede observar que, en todos los casos, la muestra dopada con  $\text{Er}^{3+}$  al 5% at. es la que presenta una emisión más intensa, siendo  $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$  5% -  $\text{Yb}^{3+}$  1% la que presenta la mayor emisión CA. También se observa que a medida que se incrementa la concentración del ion  $\text{Yb}^{3+}$  la intensidad de la emisión decrece, debido al aumento de procesos de transferencia y transiciones no radiativas que compiten con la luminiscencia. La emisión más intensa corresponde a la banda situada en 975 nm. Esta emisión es la más interesante para aplicaciones en celdas solares porque coincide con la banda de absorción del Si, contribuyendo a aumentar la fotocorriente de estas celdas aprovechando fotones de longitud de onda de 1500 nm.

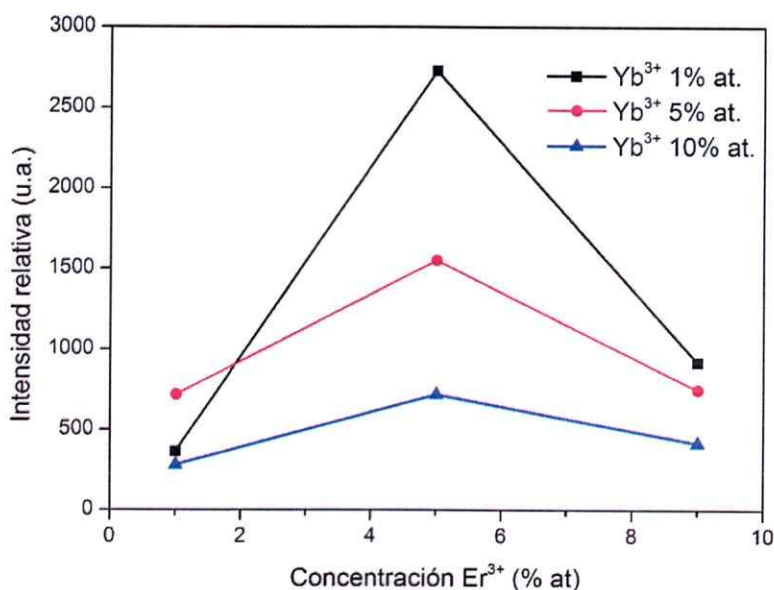


Fig. 3.23. Intensidad relativa de CA en función de las concentraciones de  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$  excitando a 1500 nm.

Para estudiar el mecanismo mediante el cual ocurre la CA se analizó la dependencia de la emisión respecto de la potencia del laser incidente. En la Fig. 3.24 se muestra la dependencia del logaritmo de la intensidad CA de las emisiones a 975 y 660 nm en función del logartimo de la potencia de bombeo del láser para BaTiO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> 5% - Yb<sup>3+</sup> 1% at. La pendiente obtenida para cada recta fue 1.7 y 2,2 correspondiente a la emisión infrarroja y roja respectivamente, lo que indica que el número de fotones necesarios es 2 y 3 respectivamente.

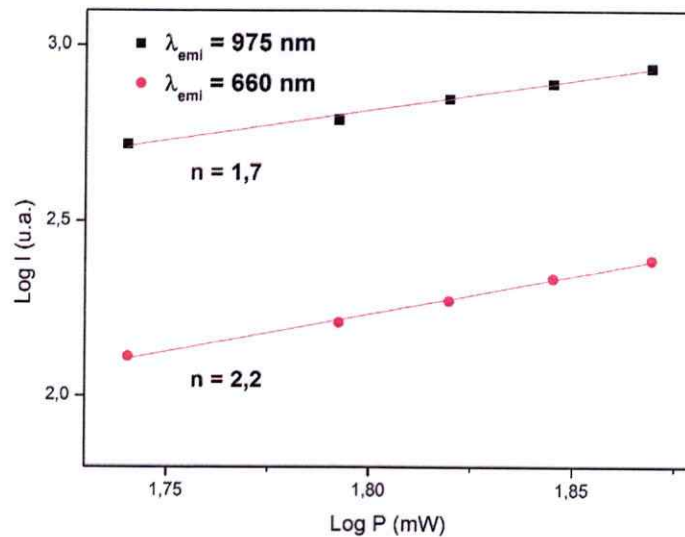


Fig. 3.24. Logaritmo de la potencia de bombeo del láser vs logaritmo de la intensidad de la emisión de CA bajo excitación de 1500 nm.

La discrepancia entre los valores obtenidos para las pendientes (1,7 y 2,2) y el número de fotones implicados en el proceso (2 y 3) se debe a la disminución de la pendiente a medida que aumenta la potencia láser, fenómeno descrito por

Pollnau y col. [34] como una saturación en el proceso de conversión ascendente a alta potencia.

### 3.2.7.- Espectroscopía Resuelta en el Tiempo

La dinámica de la emisión de 975 nm fue estudiada midiendo las curvas de decaimiento. La Fig. 3.25 muestra las curvas de decaimiento excitando a 1500 y 800 nm. En ambos casos, tanto excitando a 1500 y 800 nm se observa una rápida subida tras la excitación con el láser pulsado, para luego decaer rápidamente. Esto indica que el mecanismo involucrado en el proceso de CA es AEF/AEE.

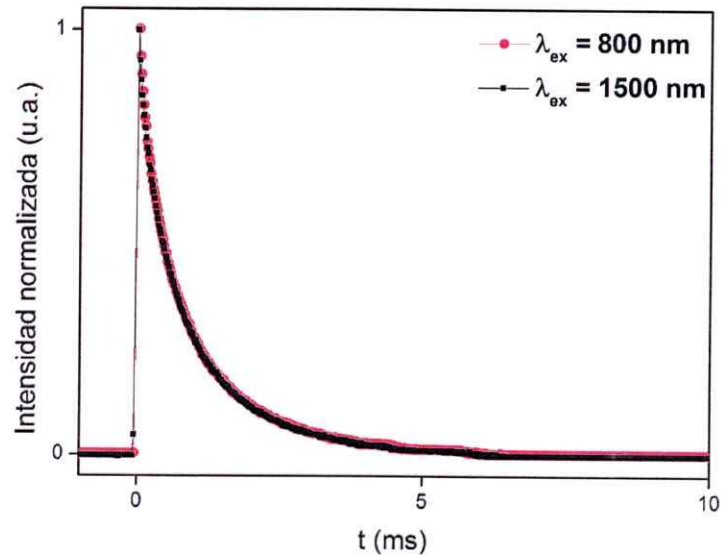


Fig. 3.25. Evolución temporal de la emisión a 975 nm, bajo excitación de láser pulsado a 800 y 1500 nm.

Por lo tanto, inmediatamente después de la excitación mediante un láser pulsado de 1500 nm, el ion  $\text{Er}^{3+}$  es rápidamente excitado al nivel  $^4I_{13/2}$  mediante la absorción de un fotón y posteriormente al nivel  $^4I_{9/2}$  debido a la absorción de un segundo fotón. En este proceso la población del nivel  $^4I_{9/2}$  se incrementa como resultado de la absorción sucesiva de dos fotones, similar a como sería si este nivel se excitara directamente. Por lo tanto, como se puede observar en la Fig. 3.25 hay un tiempo de subida inmediato después de la excitación del pulso láser, confirmando el mecanismo de CA propuesto. Posteriormente se produce una relajación no radiativa al nivel  $^4I_{11/2}$  desde donde procederá la emisión de un fotón de longitud de onda de 975 nm. De igual forma, la absorción de un tercer fotón contribuye a aumentar la población del nivel  $^4S_{3/2}$ . Debido a la pequeña diferencia entre los niveles de energía, los iones  $\text{Er}^{3+}$  en el nivel  $^4S_{3/2}$  rápidamente se relajan no radiativamente al nivel  $^4F_{9/2}$ . Finalmente los iones  $\text{Er}^{3+}$  que se encuentran en este estado excitado decaen radiativamente directamente al estado fundamental  $^4I_{15/2}$ , dando como resultado la emisión de 660 nm. Por otra parte, desde el nivel  $^4I_{11/2}$  los iones  $\text{Er}^{3+}$  pueden excitar a los iones  $\text{Yb}^{3+}$  mediante un proceso de transferencia resonante. Como se observa en la Fig. 3.26, la banda de emisión por excitación a 800 nm de  $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  es más amplia que la banda de emisión de  $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$ . Esto se debe a la presencia de las siguientes transiciones de  $\text{Er}^{3+}$ :  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  y  $\text{Yb}^{3+}$ :  $^2F_{5/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$  en la muestra co-dopada, lo que confirma la transferencia de energía desde los iones  $\text{Er}^{3+}$  a los iones  $\text{Yb}^{3+}$  [87].



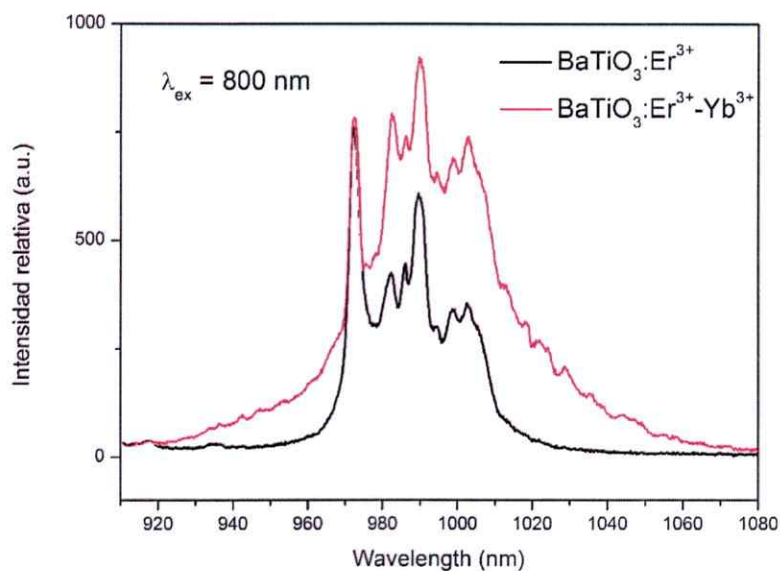


Fig. 3.26. Espectro de emisión de  $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$  5% y  $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$  5% -  $\text{Yb}^{3+}$  1% excitando a 800 nm.

Como se observa en las Figs. 3.22 y 3.23, la intensidad de la emisión CA disminuye a medida que aumenta la concentración del ion  $\text{Yb}^{3+}$ . Una posible explicación para este resultado es la excitación de los iones  $\text{Yb}^{3+}$  a partir del nivel  $^4I_{11/2}$  del ion  $\text{Er}^{3+}$  (Ver Fig. 3.26), seguida de una transferencia a trampas en la matriz [88].

El diagrama del mecanismo se puede observar en la Fig. 3.27.

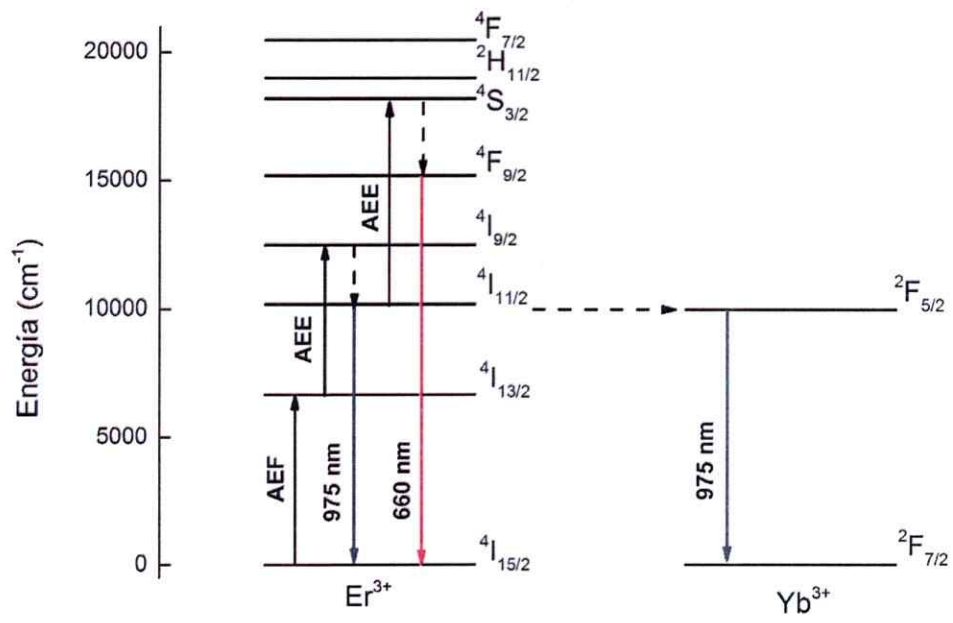


Fig. 3.27. Diagrama de niveles de energía de los iones  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$ , indicando el mecanismo de CA sugerido.

### 3.3.- BaTiO<sub>3</sub>:Ho<sup>3+</sup>

#### 3.3.1.- Difracción de Rayos X

Los diagramas de polvo de DRX de los compuestos sintetizados se muestran en la Fig. 3.28. Todas las fases presentan picos agudos y bien definidos que dan cuenta de la alta cristalinidad de los compuestos sintetizados. También se puede comprobar la homogeneidad de las fases, ya que no se encuentran presenten otras fases relacionadas con los compuestos precursores. Se puede apreciar un leve desplazamiento en la posición de los picos en aquellas muestras donde el ion Ho<sup>3+</sup> se ha incorporado como dopante, pero no se observan mayores cambios en los patrones de difracción a medida que aumenta la concentración el ion Ho<sup>3+</sup> en la estructura, lo que da cuenta de la estabilidad de la solución sólida en todo el rango de concentración estudiado. Los compuestos sintetizados cristalizan en una estructura tipo perovskita.

Los parámetros de celda fueron confirmados a través de un refinamiento Le Bail [64-65] mediante el programa JANA2006 [66], obteniéndose las constantes de red y el volumen de la celda unitaria, tanto para la fase cúbica como para la fase tetragonal de cada una de las muestras sintetizadas. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.6.

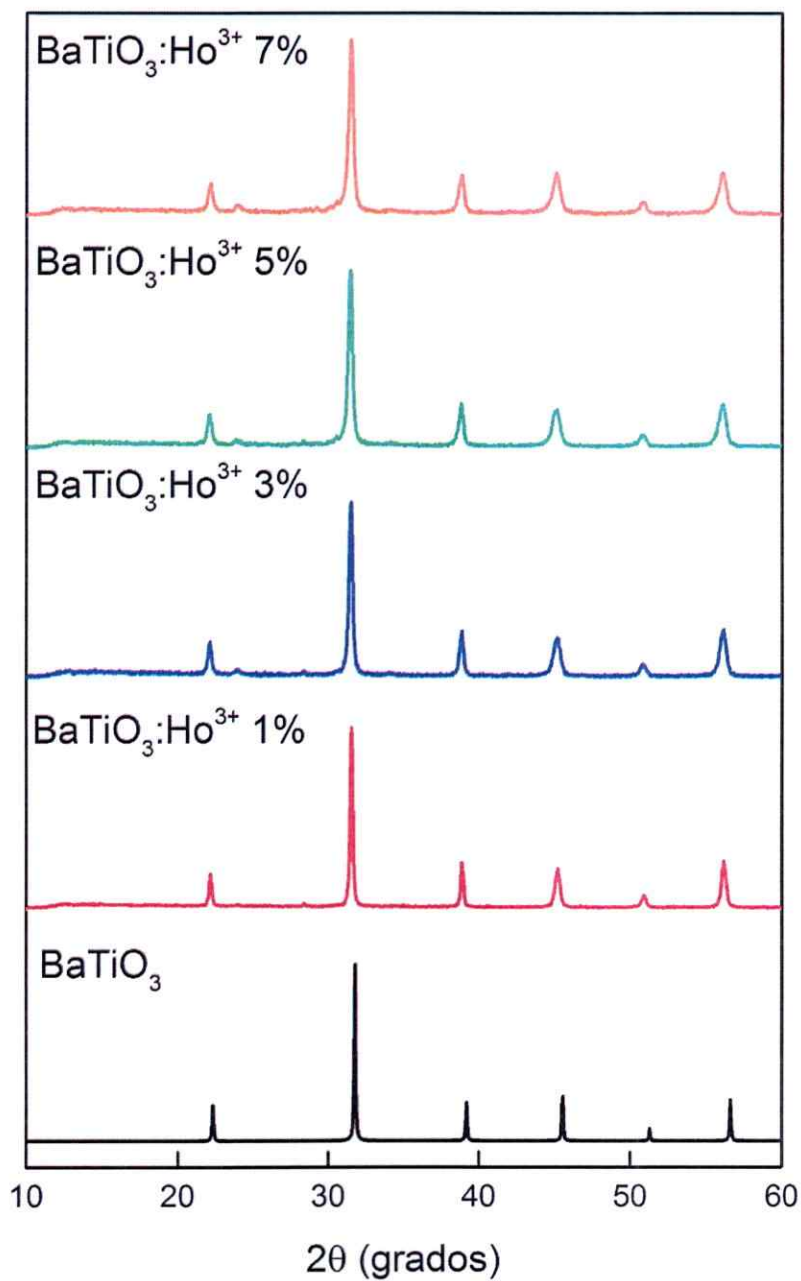


Fig. 3.28. Patrones de DRX de BaTiO<sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de Ho<sup>3+</sup>: (a) 0%; (b) 1%; (c) 3%; (d) 5%; (e) 7%.

Muestra	Fase cúbica			Ref.
	a (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )		
BaTiO <sub>3</sub>	3,979	62,98		[67]
BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> 1%	4,0117(1)	64,56		Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> 3%	4,0155(3)	64,75		Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> 5%	4,0185(3)	64,89		Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> 7%	4,0194(4)	65,53		Esta Tesis
Muestra	Fase tetragonal			Ref.
	a (Å)	c (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )	
BaTiO <sub>3</sub>	3,952	3,987	62,27	[68]
BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> 1%	4,0032(3)	4,0353(9)	64,67	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> 3%	4,0034(9)	4,051(3)	64,92	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> 5%	4,000(2)	4,082(5)	65,33	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> 7%	3,999(2)	4,098(7)	65,53	Esta Tesis

Tabla 3.6. Parámetros de celda calculados para BaTiO<sub>3</sub> dopado con Ho<sup>3+</sup>, comparado con los parámetros de celda de BaTiO<sub>3</sub>.

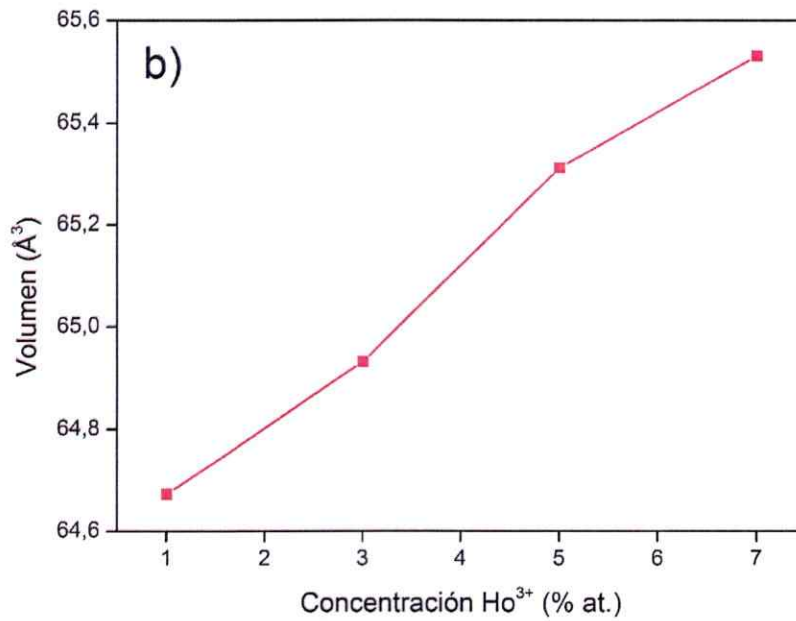
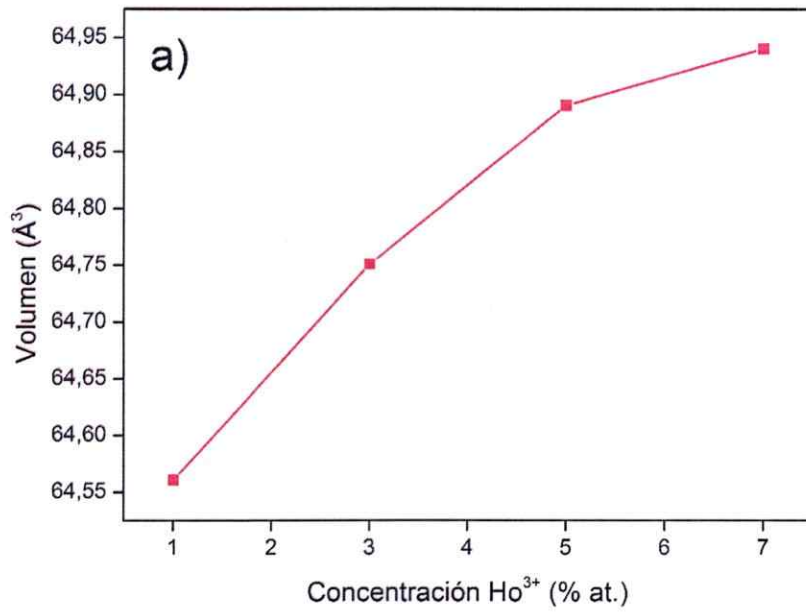


Fig. 3.29. Variación del volumen de la celda unitaria en función de las concentraciones de ion Ho<sup>3+</sup> para a) fase cúbica y b) fase tetragonal.

Estos resultados muestran que existe un aumento sistemático en el volumen de la red a medida que la concentración de ion  $\text{Ho}^{3+}$  aumenta, tanto para la fase cúbica como para la tetragonal, el cual se muestra en las Figs. 3.29. Para el caso de la fase tetragonal la variación de volumen viene dada por el aumento en el valor de la constante  $c$ . Este comportamiento se explica debido a la diferencia que existe entre los radios iónicos de  $\text{Ti}^{4+}$  (0,605 Å),  $\text{Ba}^{2+}$  (1,42 Å) y  $\text{Ho}^{3+}$  (0,901 – 1,015 Å) [67]. Por lo tanto, el incremento observado se debe a la sustitución mayoritaria de los iones  $\text{Ti}^{4+}$  por parte de los iones  $\text{Ho}^{3+}$ .

### 3.3.2.- Espectroscopía Raman

Los espectros Raman de las fases  $\text{BaTiO}_3:\text{Ho}^{3+}$  se muestran en la Fig. 3.30. En ellos es posible observar cuatro bandas características de la fase  $\text{BaTiO}_3$ . Una banda difusa a  $260\text{ cm}^{-1}$  y otra banda a  $520\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la fase cúbica y dos bandas a  $305$  y  $720\text{ cm}^{-1}$  típicas de la fase tetragonal de la perovskita [72-73].

Un aspecto interesante se revela al analizar la banda a  $260\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda corresponde a la vibración simétrica  $A_1$  ( $\text{TO}_2$ ), cuya intensidad decrece drásticamente a medida que aumenta el porcentaje de ion  $\text{Ho}^{3+}$  en las muestras, a tal punto de desaparecer prácticamente en la muestra dopada al 7% at. Esto se debe a que el ingreso del ion  $\text{Ho}^{3+}$ , ocupando la posición del ion  $\text{Ti}^{4+}$ ,

contribuye a disminuir la simetría del octaedro formado por los iones  $O^{2-}$ , propiciando un aumento de la proporción de fase tetragonal.

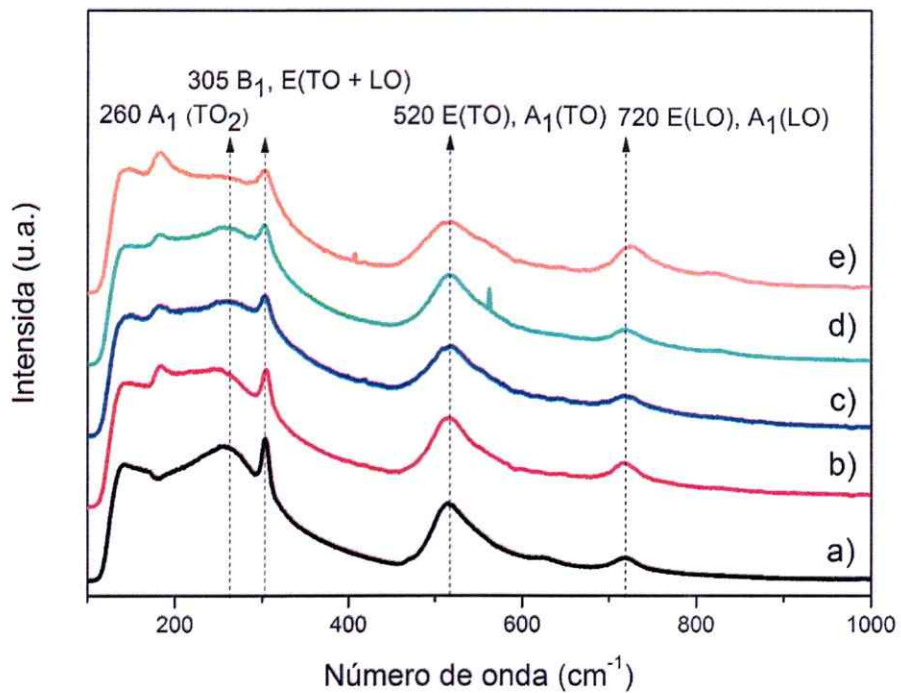


Fig. 3.30. Espectros Raman de  $BaTiO_3$  dopado con diferentes concentraciones de ion  $Ho^{3+}$ . (a) 0%; (b) 1%; (c) 3%; (d) 5% y (e) 7%.

### 3.3.3.- Microscopía Electrónica de Barrido y Energía Dispersiva de Rayos X

Las Figs. 3.31 muestran las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de las fases  $BaTiO_3$  dopadas con  $Ho^{3+}$ . Las imágenes fueron obtenidas mediante electrones retro-dispersados (ERD).



Todas las muestras exhiben una morfología similar, con granos de diversos tamaños y de dimensiones micrométricas, en cuya superficie se observan depósitos de partículas de menor tamaño.

También es posible apreciar que la composición de las muestras es homogénea, ya que no se aprecia la presencia de alguna otra fase relacionada, así como tampoco se observan cambios a medida que la concentración del ion  $\text{Ho}^{3+}$  aumenta.

Por otra parte, mediante EDX se estudió la composición de las fases sintetizadas. Las Figs. 3.32a-c permiten corroborar la presencia de todos los elementos constituyentes, particularmente la presencia del ion  $\text{Ho}^{3+}$ , además de verificar que su distribución es homogénea en toda la muestra. Para ello, se seleccionaron distintas áreas de la muestra y se procedió a realizar un análisis puntual, obteniendo los mismos espectros en cada análisis.

Otro aspecto fundamental, es comprobar la variación en la señal correspondiente al ion  $\text{Ho}^{3+}$  a medida que aumenta la concentración de este elemento en la matriz. Como se puede observar en las Figs. 3.48a-c la intensidad de la banda correspondiente a la señal de éste elemento aumenta de forma constante a medida que se incrementa el porcentaje de ion  $\text{Ho}^{3+}$ .

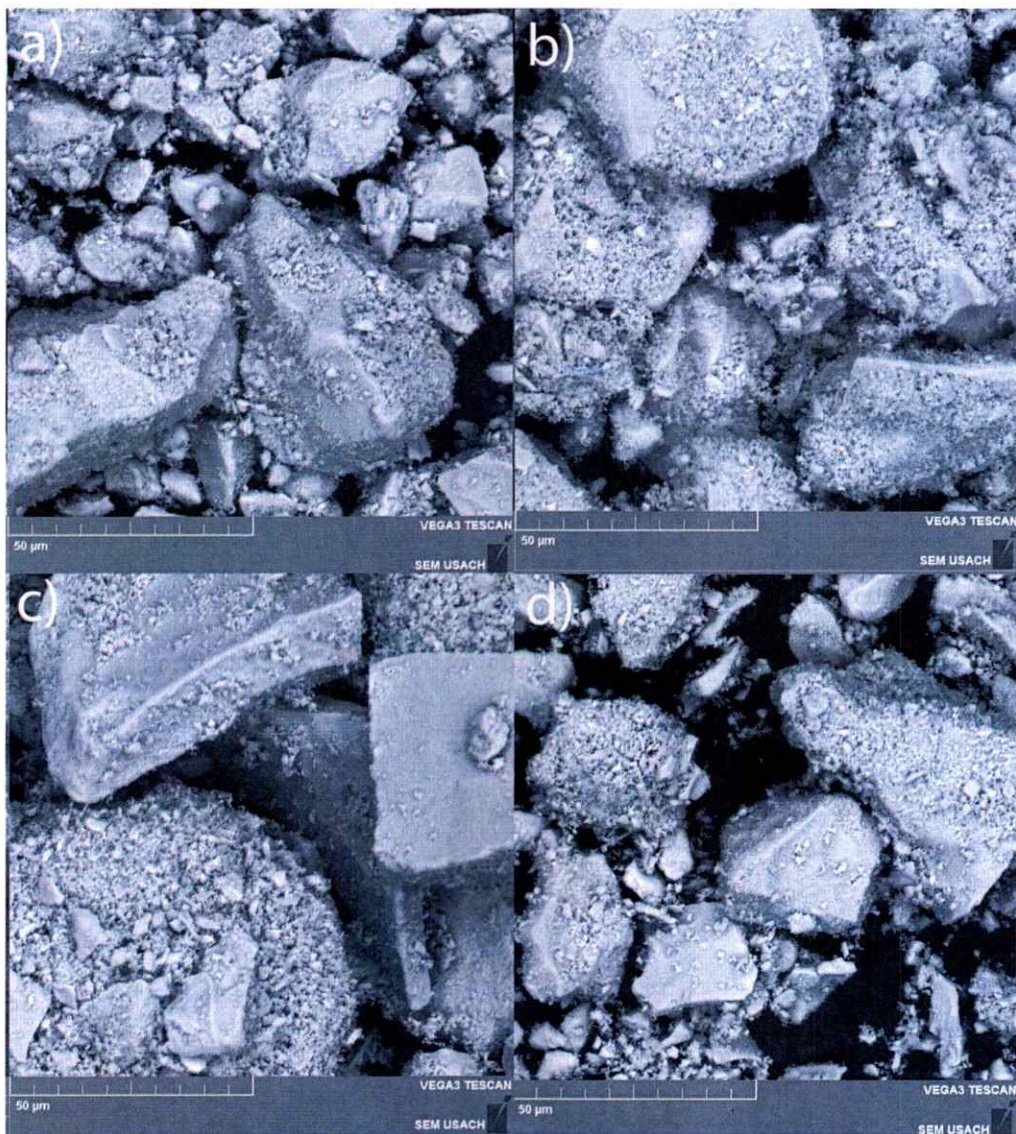


Fig. 3.31. Micrografías MEB de BaTiO<sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Ho<sup>3+</sup>. (a) 1%; (b) 3%; (c) 5% y (d) 7%.

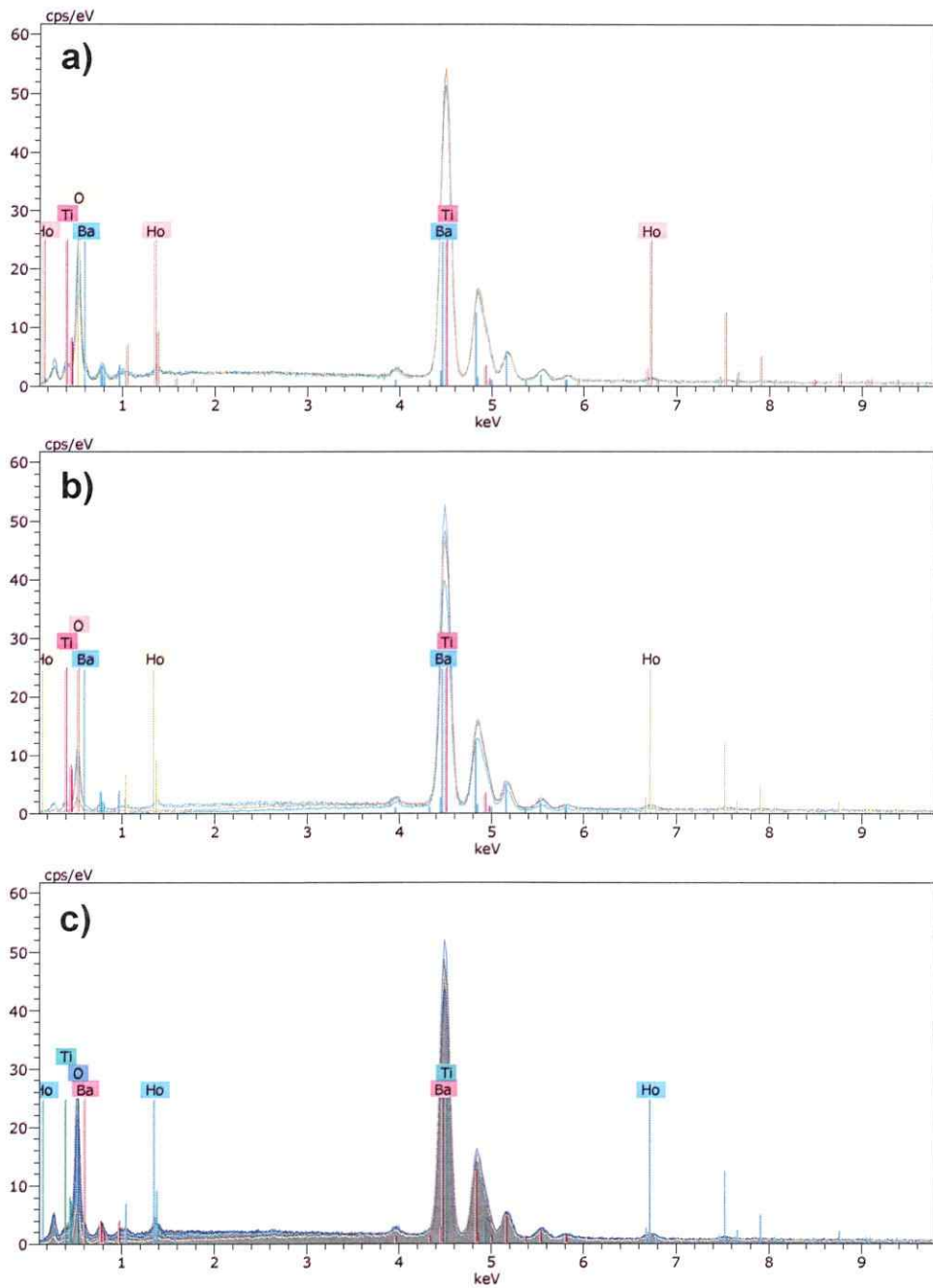


Fig. 3.32. Espectros de EDRX de BaTiO<sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Ho<sup>3+</sup>. (a) 3%; (b) 5% y (c) 7%.

### 3.3.4.- Espectroscopía de Absorción

En la Fig. 3.33 se muestra el espectro de absorción de BaTiO<sub>3</sub> dopado con Ho<sup>3+</sup> medido en la región comprendida entre los 400 – 2000 nm. El espectro consiste en ocho bandas a 419, 451, 486, 539, 644, 897, 1152 y 1942 nm correspondientes a las transiciones desde el estado fundamental <sup>5</sup>I<sub>8</sub> hacia los estados excitados <sup>5</sup>G<sub>5</sub>, <sup>5</sup>G<sub>6</sub> + <sup>5</sup>F<sub>1</sub>, <sup>5</sup>F<sub>3</sub>, <sup>5</sup>S<sub>2</sub> + <sup>5</sup>F<sub>4</sub>, <sup>5</sup>F<sub>5</sub>, <sup>5</sup>I<sub>5</sub>, <sup>5</sup>I<sub>6</sub> y <sup>5</sup>I<sub>7</sub> del ion Ho<sup>3+</sup> respectivamente, las cuales se encuentran en buena concordancia con lo reportado en literatura [89-90].

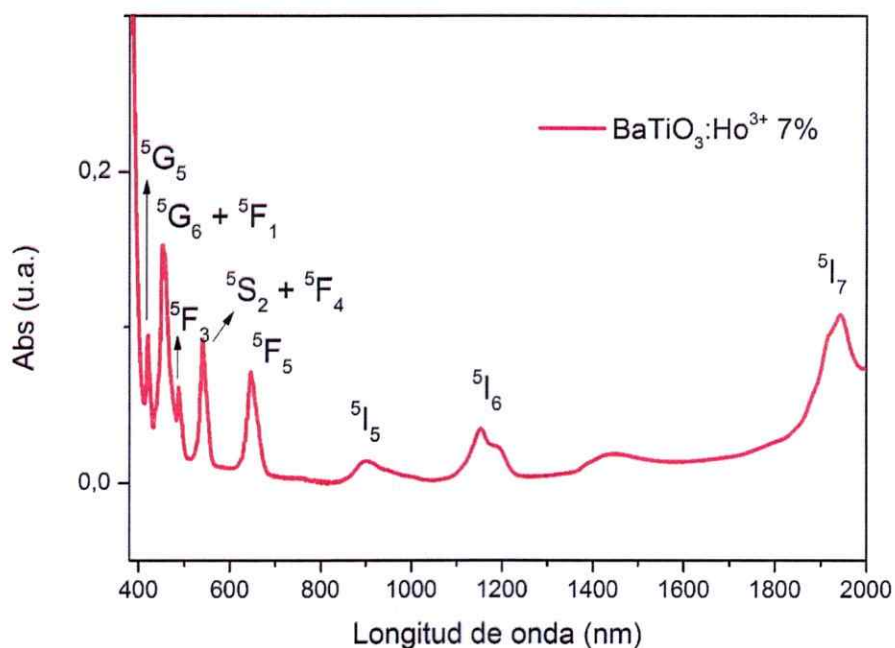


Fig. 3.33. Espectro de absorción parcial de BaTiO<sub>3</sub> dopado ion Ho<sup>3+</sup> al 7% at.

### 3.3.5.- Espectroscopía de Emisión

Los espectros de emisión de BaTiO<sub>3</sub> dopado con ion Ho<sup>3+</sup> fueron medidos mediante un láser pulsado excitando a 1150 y 1200 nm. Ambos espectros se muestran en las Figs. 3.32 y 3.33 respectivamente.

En ambos casos se observa una única señal a 575 (Fig. 3.34) y 600 nm (Fig. 3.35), correspondiente a la mitad de la longitud de onda de excitación, 1150 y 1200 nm respectivamente, dando cuenta que, en las muestras dopadas con ion Ho<sup>3+</sup> la emisión obtenida corresponde a la Generación de Segundo Armónico, GSA.

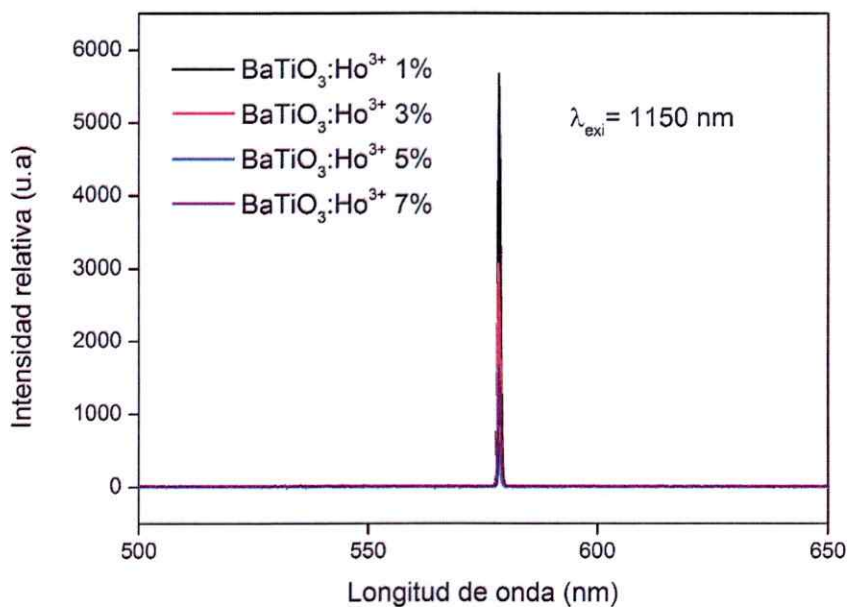


Fig. 3.34. Espectro de emisión de BaTiO<sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Ho<sup>3+</sup> bajo excitación de 1150 nm.

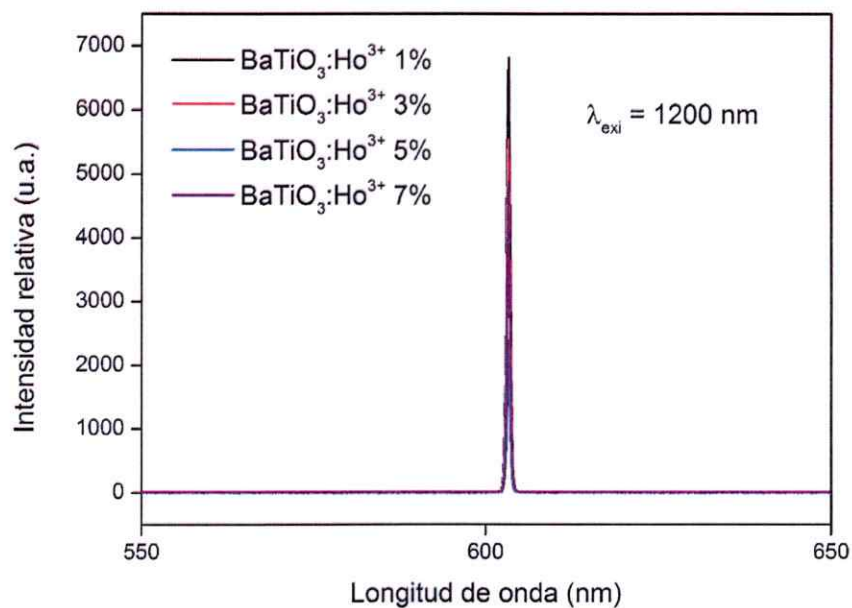


Fig. 3.35. Espectro de emisión de BaTiO<sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Ho<sup>3+</sup> bajo excitación de 1150 nm.

Como se observa en las Figs 3.34 y 3.35 la emisión más intensa corresponde a la muestra dopada al 1% y a medida que aumenta la concentración del dopante, la intensidad del segundo armónico disminuye de forma considerable exceptuando la muestra dopada al 7%. Debido a que la GSA se da en medios con ausencia de centro de simetría, este resultado, da cuenta del aumento de la simetría cúbica en la matriz a medida que se incorpora en ella el ion Ho<sup>3+</sup>.

### 3.4.- BaTiO<sub>3</sub>:Ho<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>

#### 3.4.1.- Difracción de Rayos X

En la Fig. 3.36 se muestran los patrones de difracción de rayos X de polvo de las fases sintetizadas BaTiO<sub>3</sub> dopadas con ion Ho<sup>3+</sup> y co-dopadas con ion Yb<sup>3+</sup>. Los patrones de difracción muestran picos agudos y bien definidos, que dan cuenta de la alta cristalinidad de todos los compuestos sintetizados. Pequeños desplazamientos en la posición de los picos en las muestras donde los iones dopantes, Ho<sup>3+</sup> y Yb<sup>3+</sup>, han sido incorporados. La indexación de los patrones de difracción permite establecer que todas las fases cristalizan en una estructura tipo perovskita de BaTiO<sub>3</sub>. Esta estructura se mantiene a medida que se incrementa la concentración de los iones dopantes. Sin embargo, a altas concentraciones de los iones dopantes (BaTiO<sub>3</sub>: Ho<sup>3+</sup> 5% - Yb<sup>3+</sup> 10%; BaTiO<sub>3</sub>:Ho<sup>3+</sup> 9% - Yb<sup>3+</sup> 5%; BaTiO<sub>3</sub>:Ho<sup>3+</sup> 9% - Yb<sup>3+</sup> 10%) es posible observar la aparición de una fase secundaria minoritaria correspondiente a Ho<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Los parámetros de celda fueron confirmados a través de un refinamiento Le Bail [64-65] mediante el programa JANA2006 [66], obteniéndose las constantes de red y el volumen de la celda unitaria, tanto para la fase cúbica como para la fase tetragonal de cada una de las muestras sintetizadas. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.7 y 3.8.

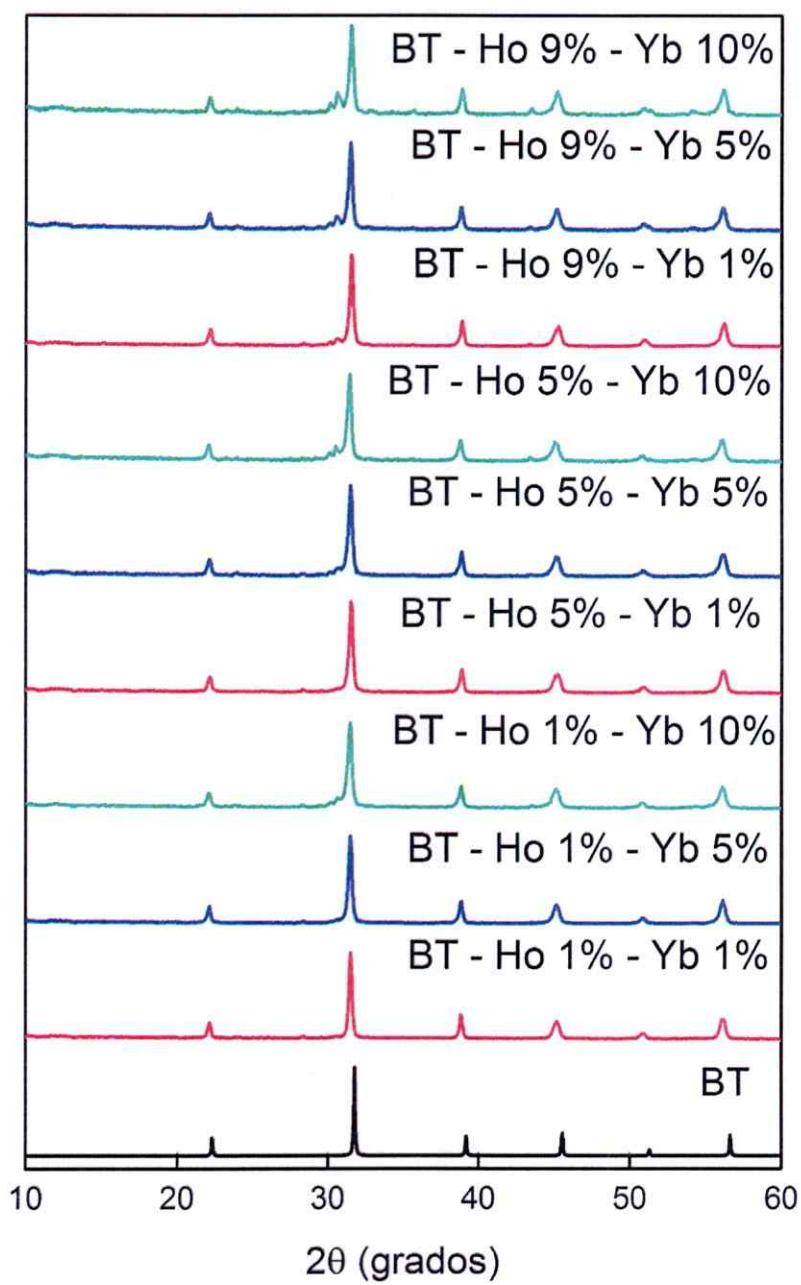


Fig. 3.36. Patrones de DRX de  $\text{BaTiO}_3$  dopado con diferentes concentraciones de  $\text{Ho}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$ . (BT =  $\text{BaTiO}_3$ ).



Muestra	Fase cúbica		Ref.
	a (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )	
BaTiO <sub>3</sub>	3,979	62,98	[67]
BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> 1% - Yb <sup>3+</sup> 1%	4,0156(4)	64,75	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> 1% - Yb <sup>3+</sup> 5%	4,0159(2)	64,77	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> 1% - Yb <sup>3+</sup> 10%	4,0178(4)	64,86	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> 5% - Yb <sup>3+</sup> 1%	4,0140(4)	64,67	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> 5% - Yb <sup>3+</sup> 5%	4,0166(3)	64,8	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> 5% - Yb <sup>3+</sup> 10%	4,0234(4)	65,13	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> 9% - Yb <sup>3+</sup> 1%	4,0120(3)	64,58	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> 9% - Yb <sup>3+</sup> 5%	4,0167(4)	64,8	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> 9% - Yb <sup>3+</sup> 10%	4,0110(5)	64,53	Esta Tesis

Tabla 3.7. Parámetros de celda calculados para BaTiO<sub>3</sub> dopado con ion Ho<sup>3+</sup> y co-dopado con ion Yb<sup>3+</sup>, comparado con los parámetros de celda de BaTiO<sub>3</sub> para la fase cúbica.

Muestra	Fase tetragonal			Ref.
	a (Å)	c (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )	
BaTiO <sub>3</sub>	3,952	3,987	62,27	[68]
BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> 1% - Yb <sup>3+</sup> 1%	4,0052(9)	4,038(2)	64,78	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> 1% - Yb <sup>3+</sup> 5%	3,997(1)	4,087(4)	65,29	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> 1% - Yb <sup>3+</sup> 10%	3,991(2)	4,124(7)	65,69	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> 5% - Yb <sup>3+</sup> 1%	4,002(1)	4,055(4)	64,94	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> 5% - Yb <sup>3+</sup> 5%	3,991(2)	4,119(6)	65,61	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> 5% - Yb <sup>3+</sup> 10%	3,983(2)	4,191(7)	66,49	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> 9% - Yb <sup>3+</sup> 1%	3,988(2)	4,117(8)	65,48	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> 9% - Yb <sup>3+</sup> 5%	3,980(2)	4,172(9)	66,09	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> 9% - Yb <sup>3+</sup> 10%	3,976(2)	4,200(9)	66,4	Esta Tesis

Tabla 3.8. Parámetros de celda calculados para BaTiO<sub>3</sub> dopado con ion Ho<sup>3+</sup> y co-dopado con ion Yb<sup>3+</sup>, comparado con los parámetros de celda de BaTiO<sub>3</sub> para la fase tetragonal.

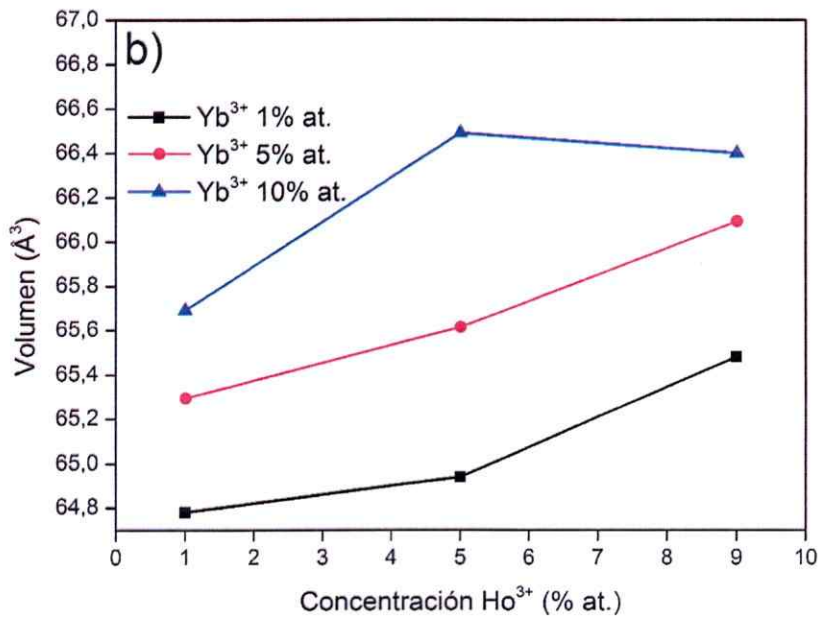
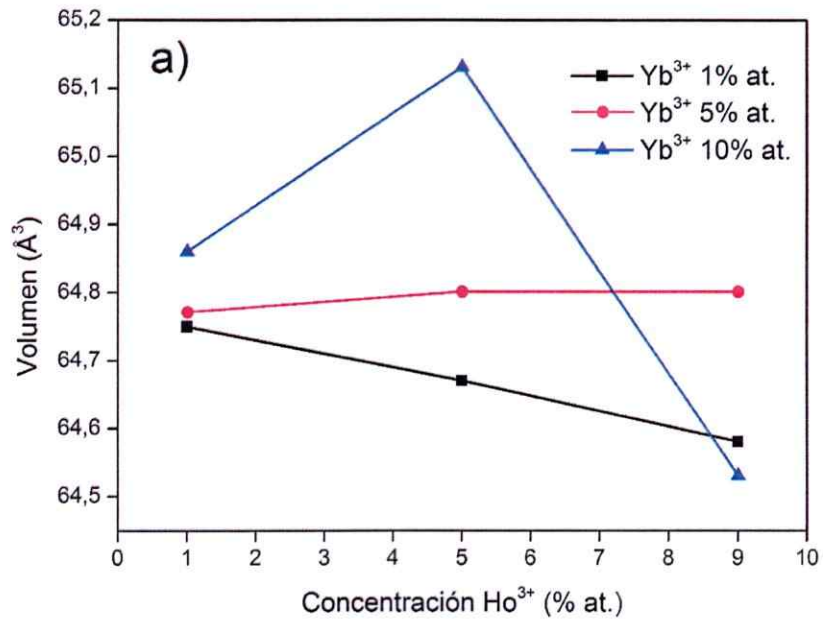


Fig. 3.37. Variación del volumen de la celda unitaria en función de las concentraciones de ion Ho<sup>3+</sup> e ion Yb<sup>3+</sup> para a) fase cúbica y b) fase tetragonal.

Como se mencionó anteriormente el ingreso de los iones lantánidos en la red de  $\text{BaTiO}_3$  puede ocurrir tanto en los sitios del ion  $\text{Ba}^{2+}$  como los del ion  $\text{Ti}^{4+}$ , lo cual dependerá del radio iónico del ion  $\text{Ln}^{3+}$ . De esta forma, los sitios de  $\text{Ba}^{2+}$  son reemplazados por iones con radio iónico  $\geq 0,94 \text{ \AA}$ , mientras que, los sitios  $\text{Ti}^{4+}$  son sustituidos por iones con radio iónico  $\leq 0,87 \text{ \AA}$ . Por su parte, los iones con radios iónicos comprendidos entre estos valores pueden reemplazar ambos sitios [76].

Los radios iónicos de  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  son 1,42 y 0,61  $\text{ \AA}$  respectivamente. Por su parte, los radios iónicos de  $\text{Ho}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$  son 0,90 y 0,87  $\text{ \AA}$  respectivamente [70]. En consecuencia, los iones  $\text{Ho}^{3+}$  reemplazarán tanto los sitios de ion  $\text{Ba}^{2+}$  como de ion  $\text{Ti}^{4+}$ , mientras que el ion  $\text{Yb}^{3+}$  sólo podrá reemplazar en las posiciones ocupadas por el ion  $\text{Ti}^{4+}$  [76].

Como se puede observar en la Fig. 3.37a a bajas concentraciones de ion  $\text{Yb}^{3+}$  el volumen de la fase cúbica disminuye sistemáticamente a medida que la concentración de ion  $\text{Ho}^{3+}$  aumenta en la matriz. Luego, al aumentar la concentración del ion  $\text{Yb}^{3+}$  a un 5% at. el aumento en la cantidad de sitios de  $\text{Ti}^{4+}$ , reemplazados por ion  $\text{Yb}^{3+}$  genera una variación poco significativa en el volumen de la celda unitaria a medida que la concentración de ion  $\text{Ho}^{3+}$  aumenta. Finalmente, al alcanzar el valor máximo de  $\text{Yb}^{3+}$  (10% at.), se observa un comportamiento oscilante en el valor del volumen de la celda unitaria. A bajas concentraciones del ion  $\text{Ho}^{3+}$  predomina el efecto de la mayor sustitución de sitios de ion  $\text{Ti}^{4+}$  a causa de la alta cantidad de iones  $\text{Yb}^{3+}$ . Sin embargo, a medida que

aumenta la concentración de ion  $\text{Ho}^{3+}$ , cada vez más sitios de ion  $\text{Ba}^{2+}$  son ocupados por ion  $\text{Ho}^{3+}$  y como resultado se observa una contracción del volumen de la red.

Por otra parte, para la fase tetragonal (Fig. 3.37b) el volumen de la red aumenta sistemáticamente a medida que la concentración de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  también lo hace, salvo para la muestra  $\text{BaTiO}_3: \text{Ho}^{3+} 9\% - \text{Yb}^{3+} 10\%$ . Este comportamiento evidencia nuevamente que los iones dopantes ocupan mayoritariamente las posiciones de los iones  $\text{Ti}^{4+}$ .

### 3.4.2. Espectroscopia Raman

A continuación, en la Fig. 3.38 se muestran los espectros Raman de  $\text{BaTiO}_3$  dopado con ion  $\text{Ho}^{3+}$  y co-dopado con ion  $\text{Yb}^{3+}$ . En ellos es posible observar cuatro bandas características correspondientes a la fase  $\text{BaTiO}_3$ , las cuales se encuentran ampliamente reportadas en la literatura [52,72-73]. Un pico agudo a  $304 \text{ cm}^{-1}$  [ $\text{B}_1, \text{E} (\text{TO}+\text{LO})$ ] y bandas anchas a aproximadamente  $255 \text{ cm}^{-1}$  [ $\text{A}_1 (\text{TO}_2)$ ],  $515 \text{ cm}^{-1}$  [ $\text{A}_1, \text{E} (\text{TO})$ ] y  $719 \text{ cm}^{-1}$  [ $\text{A}_1, \text{E} (\text{LO})$ ]. Las bandas que aparecen a  $255$  y  $515 \text{ cm}^{-1}$  son particulares de la fase cúbica, mientras que, el pico agudo a  $304 \text{ cm}^{-1}$  y la banda a  $719 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a la fase tetragonal de la perovskita [73,77]. La banda a  $255 \text{ cm}^{-1}$  se vuelve difusa a medida que la concentración de ion  $\text{Yb}^{3+}$  aumenta, mientras que la intensidad de la banda a  $515 \text{ cm}^{-1}$  no muestra cambios significativos. Por otra parte, el pico alrededor de  $304$

$\text{cm}^{-1}$  y la banda a  $719 \text{ cm}^{-1}$  muestran un comportamiento oscilante a medida que la concentración de ion  $\text{Yb}^{3+}$  aumenta, disminuyendo su intensidad en la muestra co-dopada al 10%. Los cambios observados en los espectros de Raman corroboran así la coexistencia de ambas estructuras, las fases cúbica y tetragonal en las muestras sintetizadas.

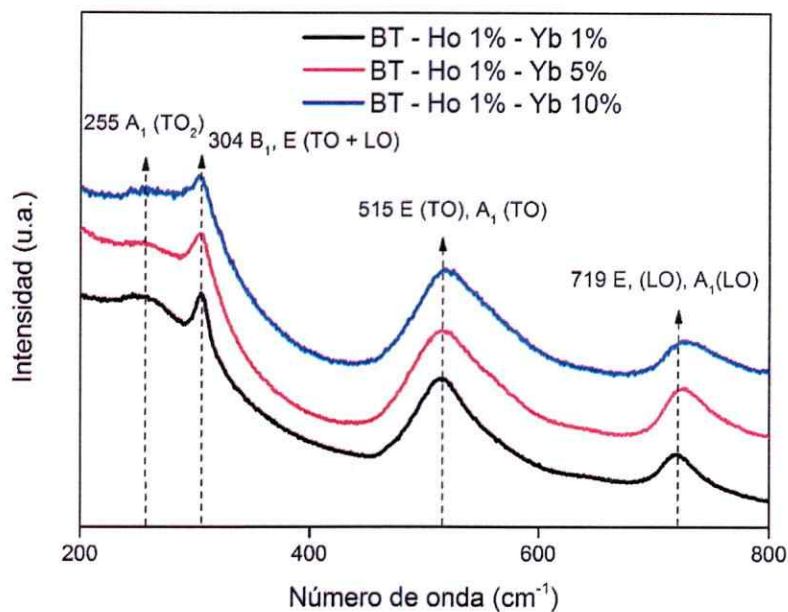


Fig. 3.38. Espectros Raman de  $\text{BaTiO}_3$  dopado con ion  $\text{Ho}^{3+} 1\%$  y concentraciones variables de ion  $\text{Yb}^{3+}$ . (BT =  $\text{BaTiO}_3$ ).

### 3.4.3. Microscopía Electrónica de Barrido y Energía Dispersiva de Rayos X

La morfología de las fases BaTiO<sub>3</sub> dopadas con Ho<sup>3+</sup> y co-dopadas con ion Yb<sup>3+</sup> se estudió mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y las imágenes fueron obtenidas mediante electrones retro-dispersados (ERD).

Como se observa en las Figs. 3.39a-c, se aprecian principalmente la formación de aglomerados de tamaño micrométrico sin morfología definida. También es posible observar la presencia de partículas de menor tamaño entre los granos y sobre la superficie de estos. La composición de las muestras es homogénea, ya que no se aprecia la presencia de alguna otra fase relacionada, así como tampoco se observan cambios morfológicos entre las muestras a medida que varía la concentración de los iones dopantes.

Los espectros de EDX se muestran en las Figs. 3.40a-c. En ellos se puede comprobar la presencia de todos los elementos constituyentes. Un aspecto interesante es constatar la presencia de los iones dopantes, Ho<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>, y comprobar que su distribución en la muestra es homogénea. Se seleccionaron distintas áreas de la muestra y se procedió a realizar el análisis, obteniendo fundamentalmente el mismo espectro en cada punto analizado. En este caso en particular se analizaron las muestras dopadas con ion Ho<sup>3+</sup> al 1% e Yb<sup>3+</sup> variable (1, 5 y 10%). Como se puede ver en los espectros, a medida que se incrementa la concentración nominal de ion Yb<sup>3+</sup>, la señal presente en aproximadamente 1,5 keV también aumenta, lo cual da cuenta de un mayor número de iones Yb<sup>3+</sup> en la matriz.

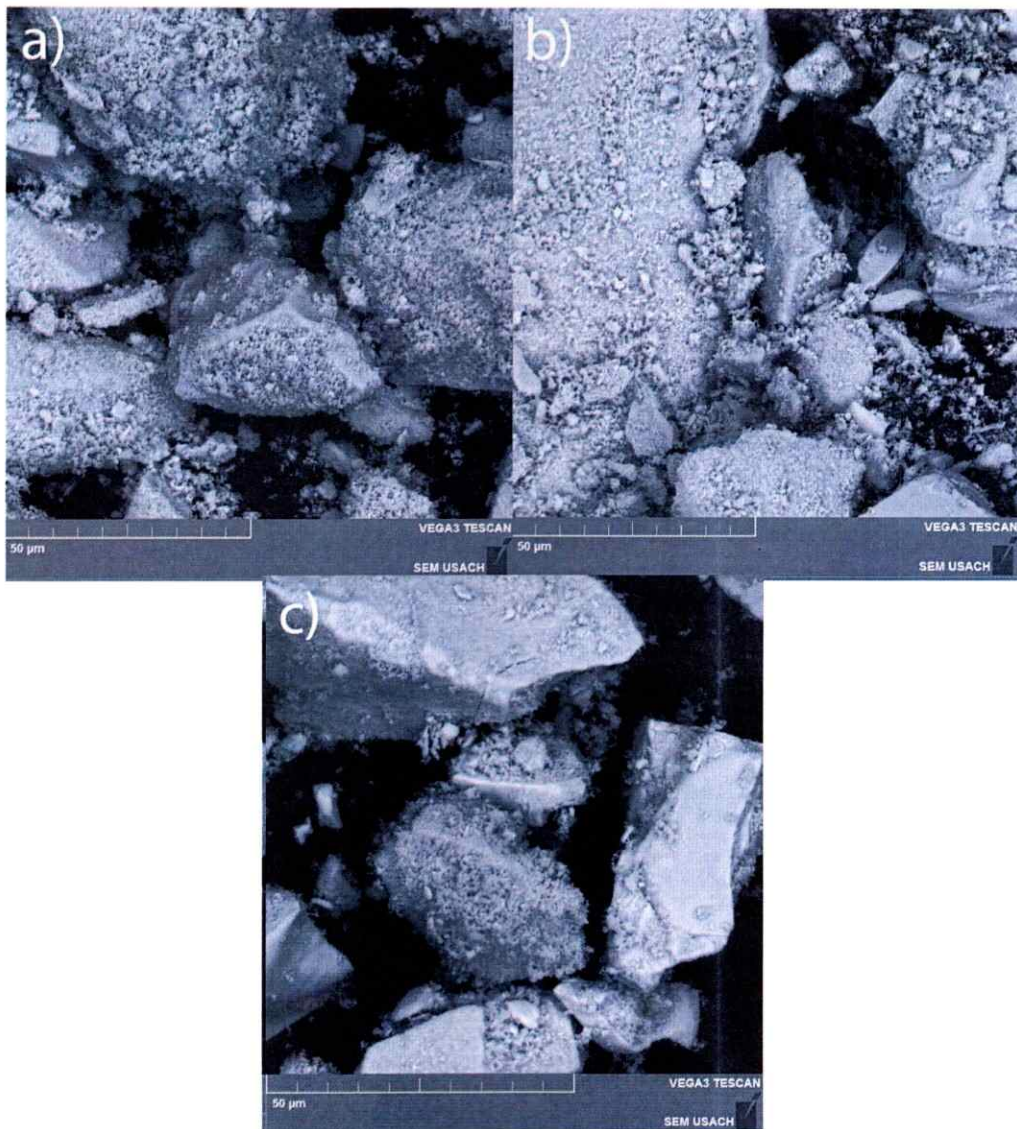


Fig. 3.39. Micrografías MEB de  $\text{BaTiO}_3$  dopado con ion  $\text{Ho}^{3+}$  al 1% y diferentes concentraciones de ion  $\text{Yb}^{3+}$  (a) 1%; (b) 5% y (c) 10%.



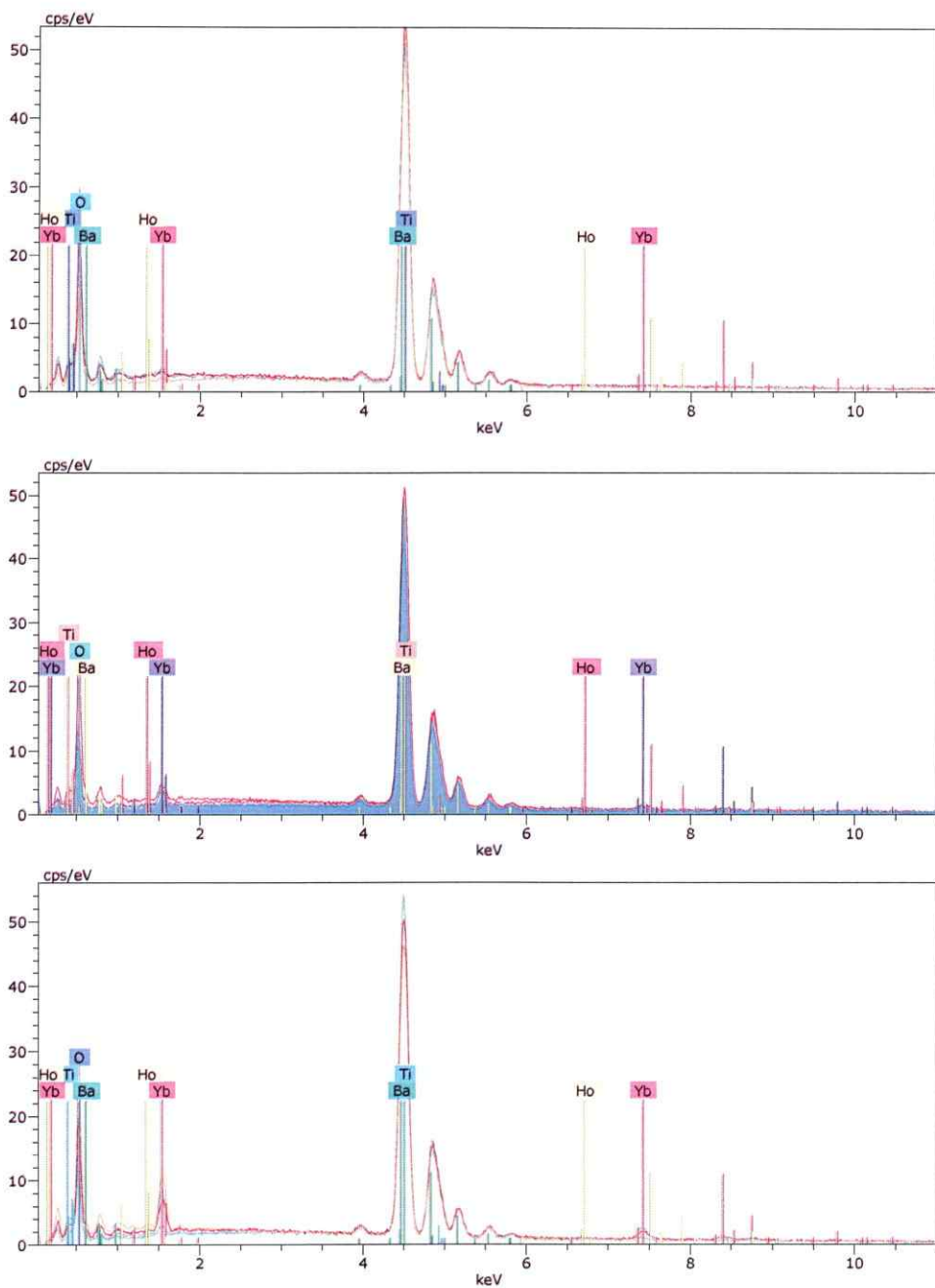


Fig. 3.40. Espectros de EDRX de BaTiO<sub>3</sub> dopado con ion Ho<sup>3+</sup> al 1% y diferentes concentraciones de ion Yb<sup>3+</sup> (a) 1%; (b) 5% y (c) 10%.

### 3.4.4.- Espectroscopía de Absorción

En la Fig. 3.41 se muestra el espectro de absorción de BaTiO<sub>3</sub> dopado con ion Ho<sup>3+</sup> y co-dopado con ion Yb<sup>3+</sup> medido en la región comprendida entre los 400 – 2000 nm. El espectro consiste en ocho bandas a 419, 451, 486, 539, 644, 897, 1152 y 1942 nm correspondientes a las transiciones desde el estado fundamental <sup>5</sup>I<sub>8</sub> hacia los estados excitados <sup>5</sup>G<sub>5</sub>, <sup>5</sup>G<sub>6</sub> + <sup>5</sup>F<sub>1</sub>, <sup>5</sup>F<sub>3</sub>, <sup>5</sup>S<sub>2</sub> + <sup>5</sup>F<sub>4</sub>, <sup>5</sup>F<sub>5</sub>, <sup>5</sup>I<sub>5</sub>, <sup>5</sup>I<sub>6</sub> y <sup>5</sup>I<sub>7</sub> del ion Ho<sup>3+</sup> respectivamente, y una banda a 975 nm correspondiente a la transición entre el estado fundamental <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> del ion Yb<sup>3+</sup> y su estado excitado <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>.

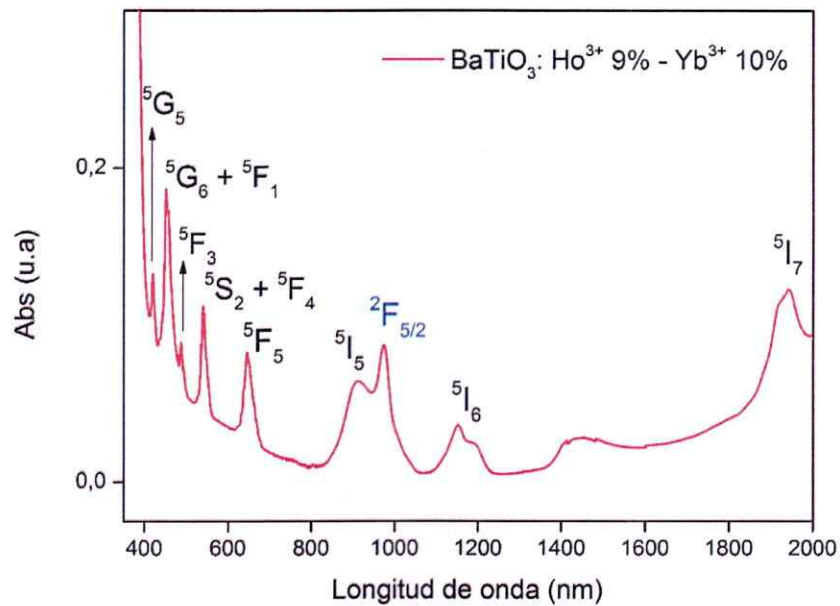


Fig. 3.41. Espectro de absorción parcial de BaTiO<sub>3</sub>:Ho<sup>3+</sup> 9% - Yb<sup>3+</sup> 10%. En color azul se destaca el nivel correspondiente al ion Yb<sup>3+</sup>.

### 3.4.5.- Espectroscopía de Emisión: Conversión Ascendente (CA)

En las Figs. 3.42a-c se muestran los espectros de emisión CA de las fases BaTiO<sub>3</sub> co-dopadas con diferentes concentraciones de Ho<sup>3+</sup> y Yb<sup>3+</sup>. Todos los espectros fueron obtenidos excitando mediante láser continuo a una longitud de onda de 975 nm. Los espectros de emisión de BaTiO<sub>3</sub>:Ho<sup>3+</sup> - Yb<sup>3+</sup> muestran bandas de emisión a 760, 655 (Rojo) y 554 (Verde) nm, las cuales corresponden a las transiciones electrónicas del ion Ho<sup>3+</sup>  $^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_7$ ;  $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$  y  $^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_8$  respectivamente, siendo esta última la de mayor intensidad.

Al comparar las intensidades de emisión CA (Fig. 3.43) se puede observar que, en general, la muestra dopada con Ho<sup>3+</sup> al 1% at. es la que presenta una emisión más intensa, siendo BaTiO<sub>3</sub>:Ho<sup>3+</sup> 1% - Yb<sup>3+</sup> 5% la que presenta la mayor emisión CA. Otro aspecto interesante en la baja emisión que presentan las muestras co-dopadas con la menor concentración de Yb<sup>3+</sup> (1%). La intensidad de la emisión aumenta a medida que se incrementa la concentración del ion Yb<sup>3+</sup> hasta un 5% at., para luego volver a decaer. Estos resultados muestran que la concentración de ion Yb<sup>3+</sup> es determinante para la emisión CA del ion Ho<sup>3+</sup>, lo que demuestra que existe una transferencia de energía desde el ion Yb<sup>3+</sup> hacia los iones Ho<sup>3+</sup>. Finalmente, en la medida que la concentración de ambos iones es mayor, la intensidad de la emisión CA decrece como resultado de procesos de transferencia no radiativos entre estos iones.

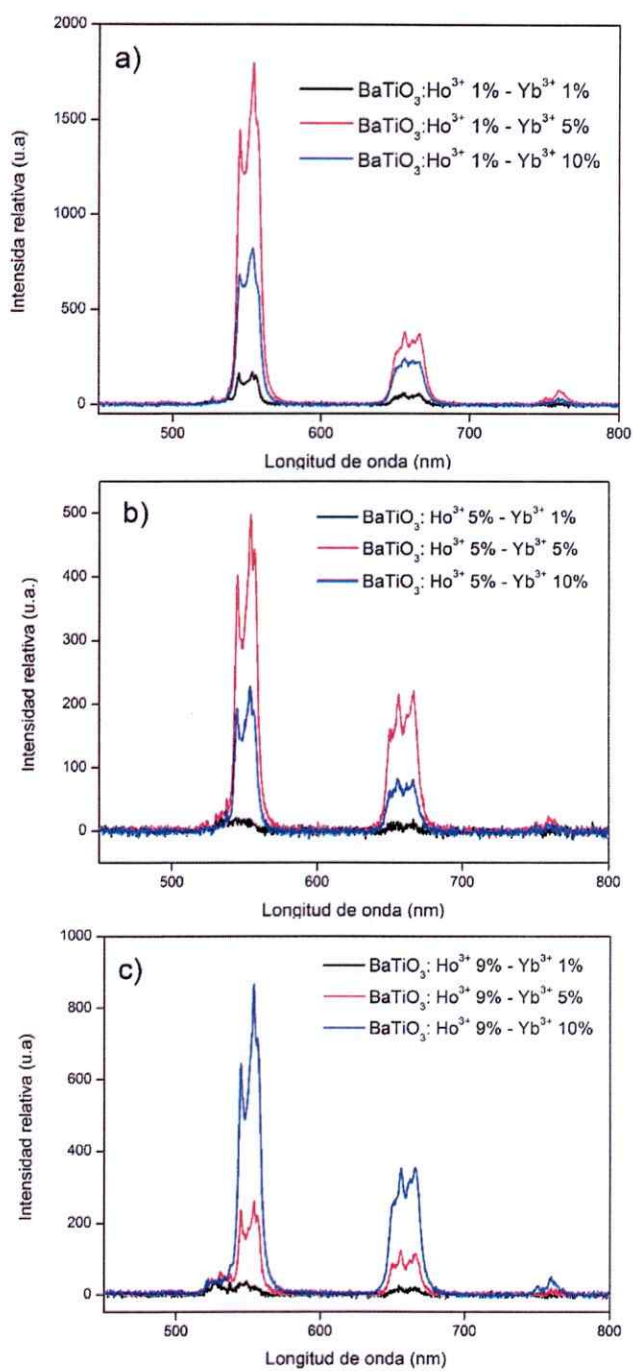


Fig. 3.42. Espectros de emisión CA (excitando a 975 nm) de  $\text{BaTiO}_3:\text{Ho}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ .

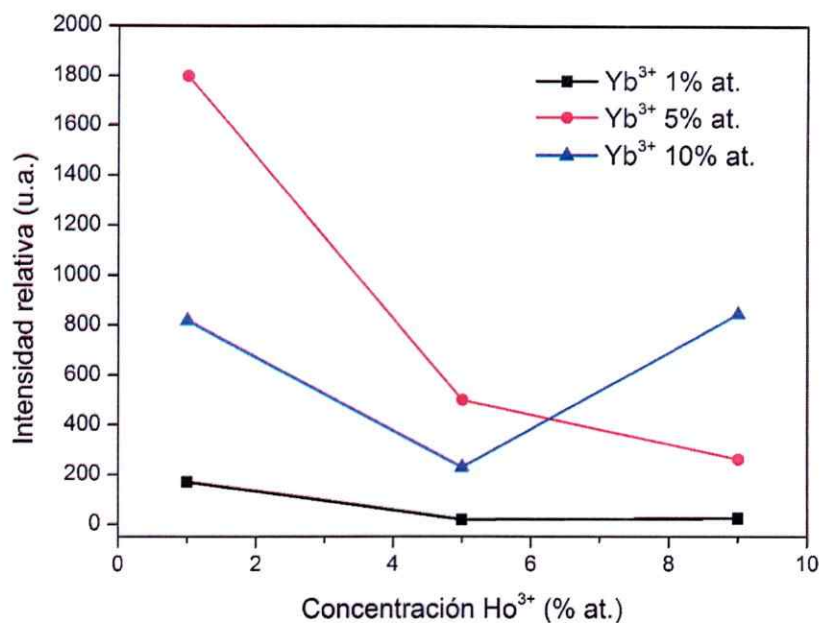


Fig. 3.43. Intensidad relativa de CA en función de las concentraciones de Ho<sup>3+</sup> y Yb<sup>3+</sup> excitando a 975 nm.

Con el objetivo de estudiar el mecanismo e identificar el número de fotones involucrados en el proceso de CA se analizó la dependencia de las emisiones a 554 y 655 nm respecto de la potencia de bombeo del laser. En la Fig. 3.44 se muestra el ajuste lineal de la dependencia del logaritmo de la intensidad CA en función del logaritmo de la potencia de bombeo del láser para la muestra BaTiO<sub>3</sub>:Ho<sup>3+</sup> 1% - Yb<sup>3+</sup> 5% at. La pendiente obtenida para cada recta fue 1,8 y 1,9 correspondiente a la emisión roja y verde respectivamente, lo que indica que el número de fotones absorbidos es de 2 para cada emisión.

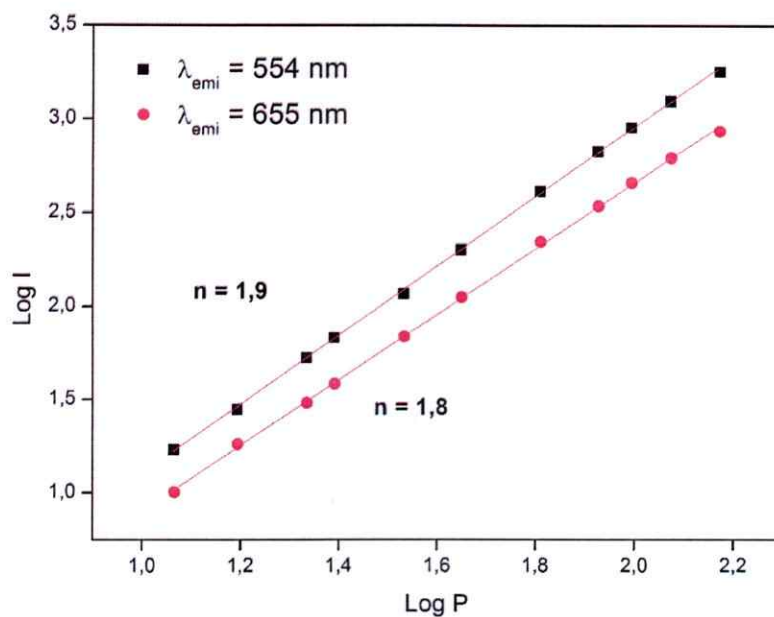


Fig. 3.44. Logaritmo de la potencia de bombeo del láser vs logaritmo de la intensidad de la emisión de CA bajo excitación de 975 nm.

Tomando en consideración, la obtención de CA en las muestras co – dopadas con ion  $\text{Yb}^{3+}$ , excitando mediante láser continuo, se realizó una prueba bajo excitación de láser pulsado. La Fig. 3.45 muestra los espectros de emisión de  $\text{BaTiO}_3:\text{Ho}^{3+} 1\% - \text{Yb}^{3+} x\%$  ( $x = 1, 5, \text{ y } 10\%$  at.) excitados mediante un láser pulsado a una longitud de onda de 975 nm. Allí se puede apreciar que además de la emisión CA correspondiente a la transición  ${}^5\text{S}_2, {}^5\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_7$  del ion  $\text{Ho}^{3+}$ , existe un pico de emisión muy intenso a 487,5 nm el cual corresponde a la GSA. En conclusión, para las muestras de  $\text{BaTiO}_3$  dopadas con iones  $\text{Ln}^{3+}$  la GSA se produce como resultado sólo de la excitación mediante láser pulsado.

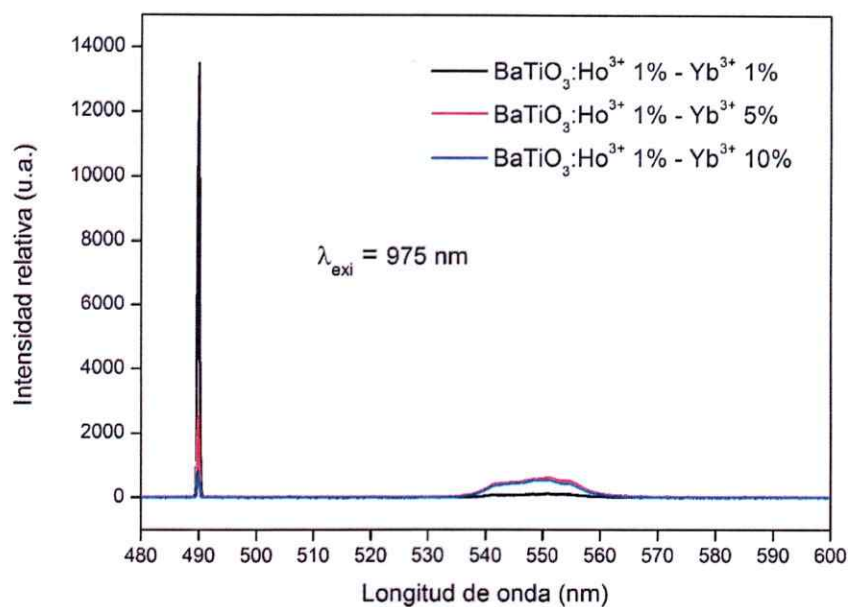


Fig. 3.45. Espectro de emisión de BaTiO<sub>3</sub>:Ho<sup>3+</sup> 1% - Yb<sup>3+</sup> x% (x = 1, 5, y 10% at.) excitando mediante láser pulsado a 975 nm.

### 3.4.6.- Espectroscopía Resuelta en el Tiempo

Para dilucidar el mecanismo de CA, se estudiaron las dinámicas de las emisiones de 655 y 554 nm, excitando a 975 nm.

En la Fig. 3.46 se muestra la dinámica de la emisión en verde (554 nm). Tras la excitación del pulso láser se observa una rápida subida inicial. Luego, se aprecia el decaimiento de la emisión, el cual ocurre, primero de forma abrupta y luego de forma más lenta.

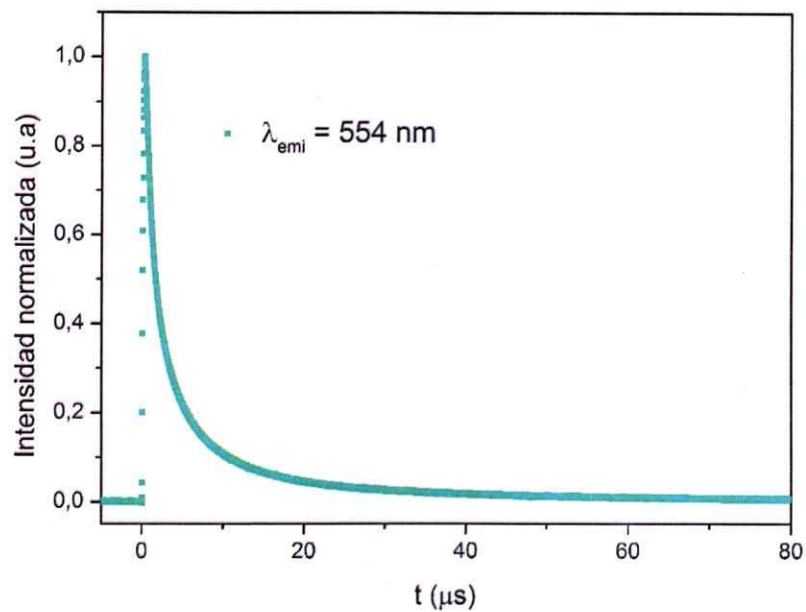


Fig. 3.46. Evolución temporal de la emisión a 554 nm, bajo excitación de láser pulsado a 975 nm.

Un comportamiento similar se puede observar para la emisión en rojo (655 nm), dinámica que se puede observar en la Fig. 3.47. Tras la excitación del pulso láser nuevamente se observa que el tiempo de subida es corto para luego decaer, primero de forma abrupta y luego de forma más lenta.

Los cortos tiempos de vida obtenidos para estas emisiones se deben a la influencia de defectos presentes en la matriz causados por la compensación de los estados de oxidación. Además, se puede corroborar la presencia de iones dopantes en sitios de campo cristalino no equivalente, lo cual genera como resultado perfiles de decaimiento multiexponencial [91].



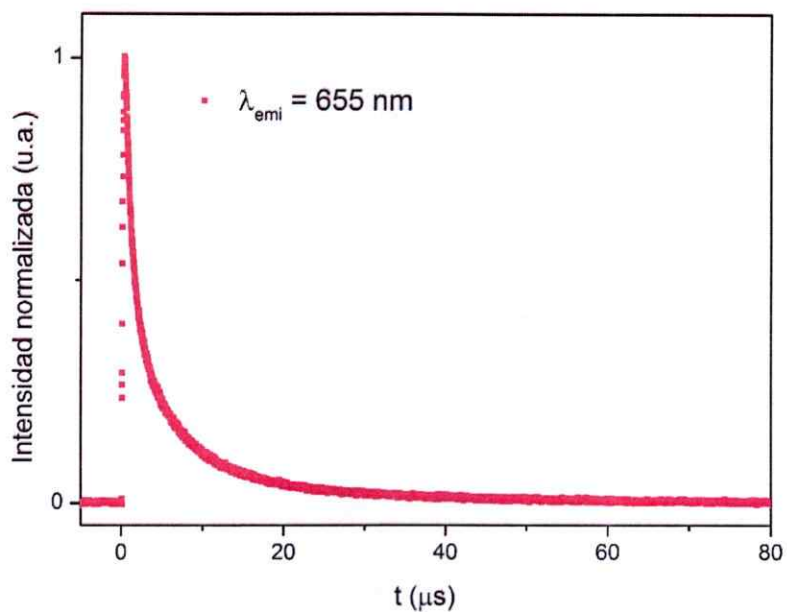


Fig. 3.47. Evolución temporal de la emisión a 655 nm, bajo excitación de láser pulsado a 975 nm.

Para corroborar la transferencia desde el ion  $\text{Yb}^{3+}$  hacia el ion  $\text{Ho}^{3+}$  se midió el decaimiento del nivel  $^2F_{5/2}$  del ion  $\text{Yb}^{3+}$ . En la Fig. 3.48 se muestra la curva de decaimiento de la emisión de este nivel excitando a 920 nm. En ella se puede apreciar un tiempo de subida extremadamente corto, es decir, que tras la excitación del pulso láser el nivel  $^2F_{5/2}$  es poblado rápidamente, para luego decaer de forma abrupta resultando en un tiempo de vida corto para este nivel. Dicho tiempo disminuye a medida que aumenta la concentración de ion  $\text{Yb}^{3+}$  en la matriz.

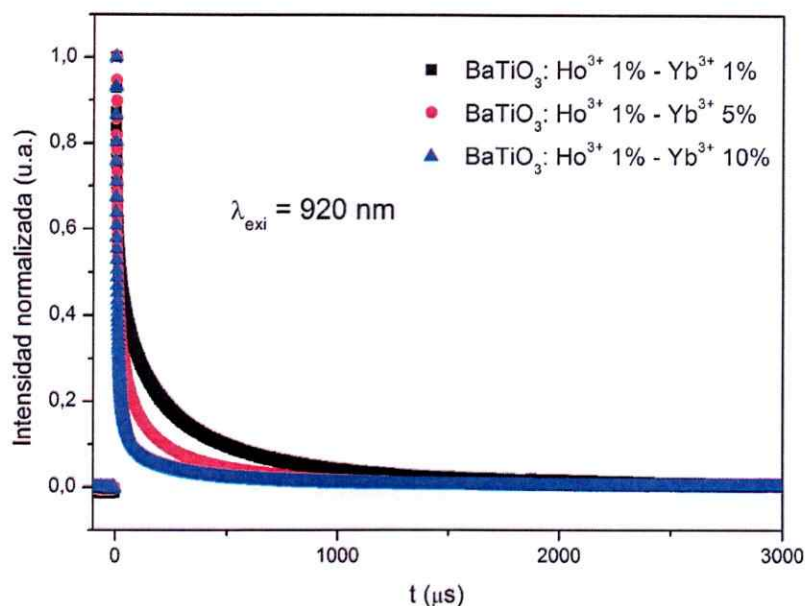


Fig. 3.48. Evolución temporal del decaimiento del nivel  $^2F_{7/2}$  del ion  $Yb^{3+}$ , bajo excitación de láser pulsado a 920 nm.

Por lo tanto, el proceso de CA transcurre mediante el mecanismo conocido como CATE. Este mecanismo puede ser planteado de la siguiente manera. Inicialmente, un fotón incidente de 975 nm excita a un ion  $Yb^{3+}$  desde el estado fundamental  $^2F_{7/2}$  hacia el estado excitado  $^2F_{5/2}$ . Luego, el ion  $Yb^{3+}$  excitado se relaja hacia el estado fundamental, transfiriendo esa energía hacia un ion  $Ho^{3+}$  vecino que se encuentra en el estado fundamental  $^5I_8$ , provocando su excitación hacia el nivel  $^5I_6$  mediante un proceso de TE1. Inmediatamente, a través de un proceso de TE2, otro ion  $Yb^{3+}$  cercano, también en su estado excitado, se relaja hacia el estado fundamental y transmite esta energía al mismo ion  $Ho^{3+}$  que se encuentra en el nivel  $^5I_6$  y lo excita hacia los niveles  $^5F_4$ ,  $^5S_2$ . Finalmente, la mayor

parte de los iones  $\text{Ho}^{3+}$  que se encuentran en este nivel decaen hacia el estado fundamental  $^5I_8$  produciendo una fuerte emisión verde alrededor de 554 nm, mientras que la otra parte de los iones  $\text{Ho}^{3+}$  decae radiativamente hacia el nivel metaestable  $^5I_7$  generando una débil emisión a 760 nm.

Por otra parte, el nivel  $^5F_5$  desde donde se produce la emisión roja a 655 nm puede ser poblado mediante dos vías. La primera ocurre por una relajación no radiativa del ion  $\text{Ho}^{3+}$  desde el nivel  $^5I_6$  hacia el nivel  $^5I_7$  y luego una excitación desde este nivel hacia el nivel  $^5F_5$  mediante una TE3. La otra posibilidad es una relajación no radiativa desde los niveles  $^5F_4$ ,  $^5S_2$  hacia el nivel  $^5F_5$ . El mecanismo se muestra en la Fig. 3.49.

Finalmente, así como el ion  $\text{Yb}^{3+}$  contribuye a mejorar la emisión de las muestras co – dopadas, también es responsable de la disminución de la emisión cuando su concentración excede cierta cantidad (5% at.). Esto se debe a procesos de relajación cruzada (RC) entre iones  $\text{Yb}^{3+}$ , un ion  $\text{Yb}^{3+}$  se relaja ( $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ ) mientras otro ion  $\text{Yb}^{3+}$  cercano se excita ( $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ ), es decir, la rápida migración de energía entre los iones  $\text{Yb}^{3+}$  conduce a un apagamiento de la emisión CA como resultado de la migración de la energía hacia trampas. Además, los procesos de transferencia de energía de retorno (TER) entre los iones  $\text{Ho}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$  puede ser también una razón considerable para el apagamiento de la emisión CA [92-93].

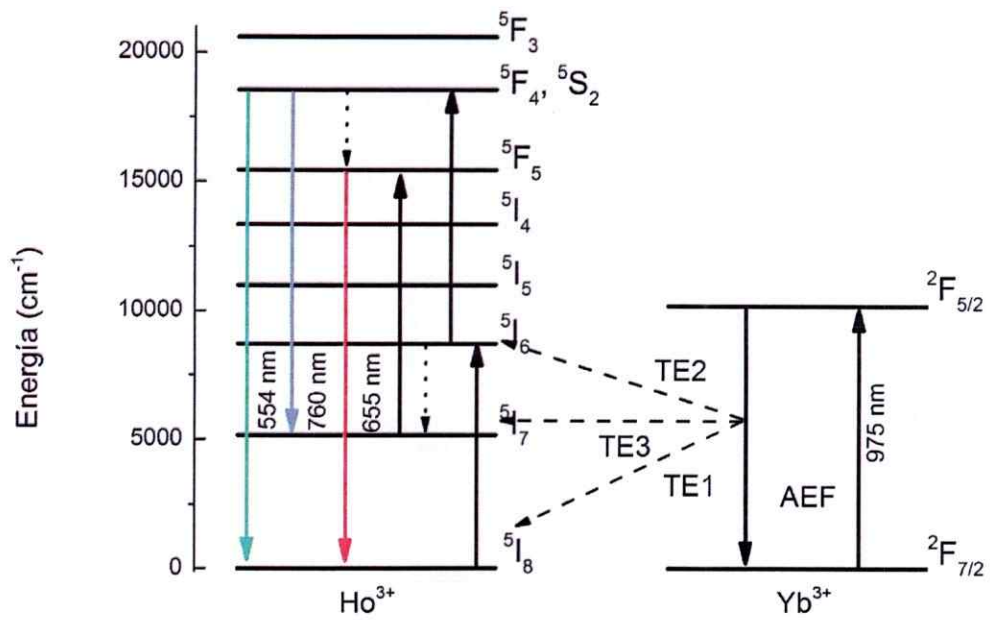


Fig. 3.49. Diagrama de niveles de energía de los iones  $\text{Ho}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$ , indicando el mecanismo de CA sugerido.

### 3.5.- BaTiO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup>

#### 3.5.1.- Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de polvo de los compuestos BaTiO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup> se muestran en la Fig. 3.50. Se observan picos agudos y bien definidos que dan cuenta de la cristalinidad de los compuestos sintetizados. No se observan impurezas detectables mediante DRX ni tampoco fases relacionadas con los compuestos precursores por lo que se verifica la estabilidad de la solución sólida en todo el rango de concentración estudiado. Pequeño desplazamientos en las posiciones de los picos se aprecian en las muestras donde el ion Tm<sup>3+</sup> ha sido incorporado. Las fases obtenidas cristalizan en una estructura tipo perovskita.

Los parámetros de celda fueron confirmados a través de un refinamiento Le Bail [64-65] mediante el programa JANA2006 [66], obteniéndose las constantes de red y el volumen de la celda unitaria, tanto para la fase cúbica como para la fase tetragonal de cada una de las muestras sintetizadas. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.9.

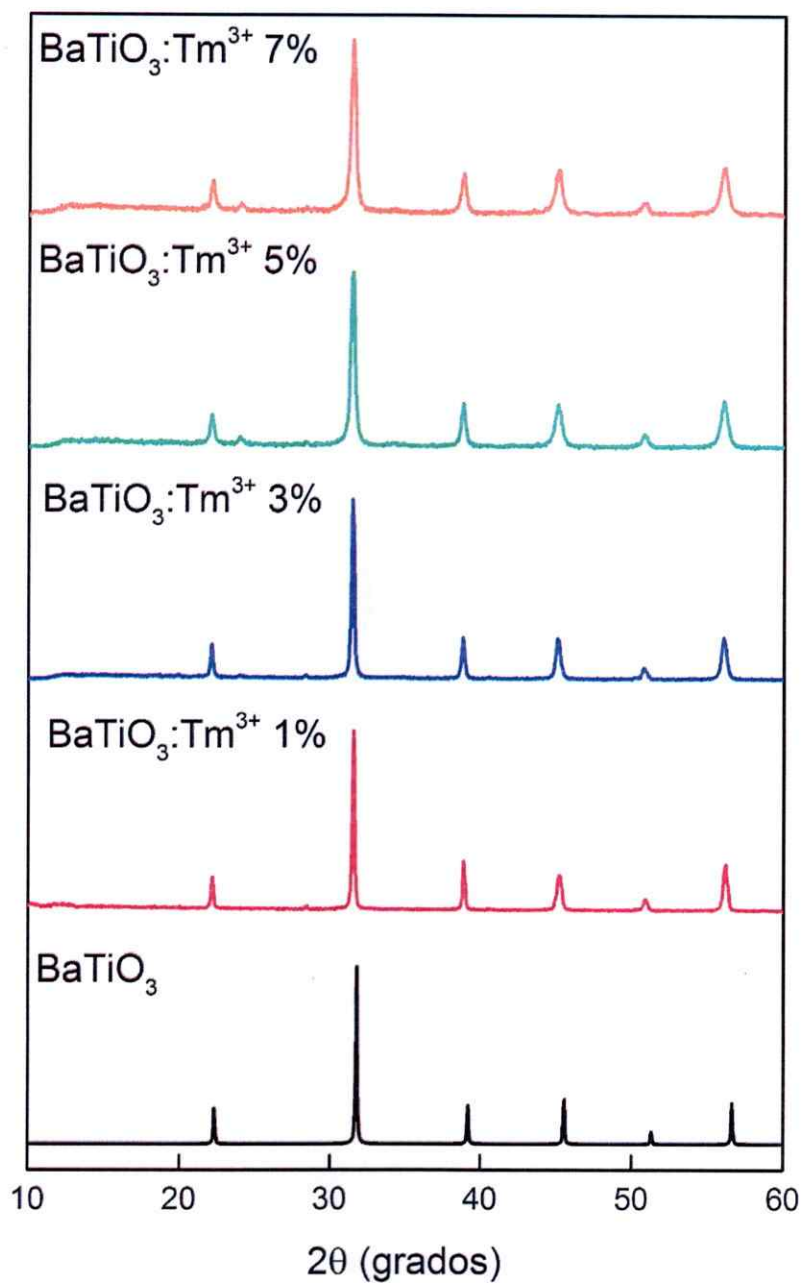


Fig. 3.50. Patrones de DRX de BaTiO<sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de Tm<sup>3+</sup>: (a) 0%; (b) 1%; (c) 3%; (d) 5%; (e) 7%.

Muestra	Fase cúbica			Ref.
	a (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )		
BaTiO <sub>3</sub>	3,979	62,98		[67]
BaTiO <sub>3</sub> :Tm <sup>3+</sup> 1%	4,0117(2)	64,56		Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Tm <sup>3+</sup> 3%	4,0190(2)	64,92		Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Tm <sup>3+</sup> 5%	4,0193(3)	64,93		Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Tm <sup>3+</sup> 7%	4,0242(4)	65,17		Esta Tesis
Muestra	Fase tetragonal			Ref.
	a (Å)	c (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )	
BaTiO <sub>3</sub>	3,952	3,987	62,27	[68]
BaTiO <sub>3</sub> :Tm <sup>3+</sup> 1%	4,0053(4)	4,028(1)	64,62	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Tm <sup>3+</sup> 3%	4,0102(9)	4,041(2)	64,99	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Tm <sup>3+</sup> 5%	4,017(4)	4,046(9)	65,28	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Tm <sup>3+</sup> 7%	4,023(6)	4,06(1)	65,75	Esta Tesis

Tabla 3.9. Parámetros de celda calculados para BaTiO<sub>3</sub> dopado con Tm<sup>3+</sup>, comparado con los parámetros de celda de BaTiO<sub>3</sub>, tanto para la fase cúbica como para la fase tetragonal.

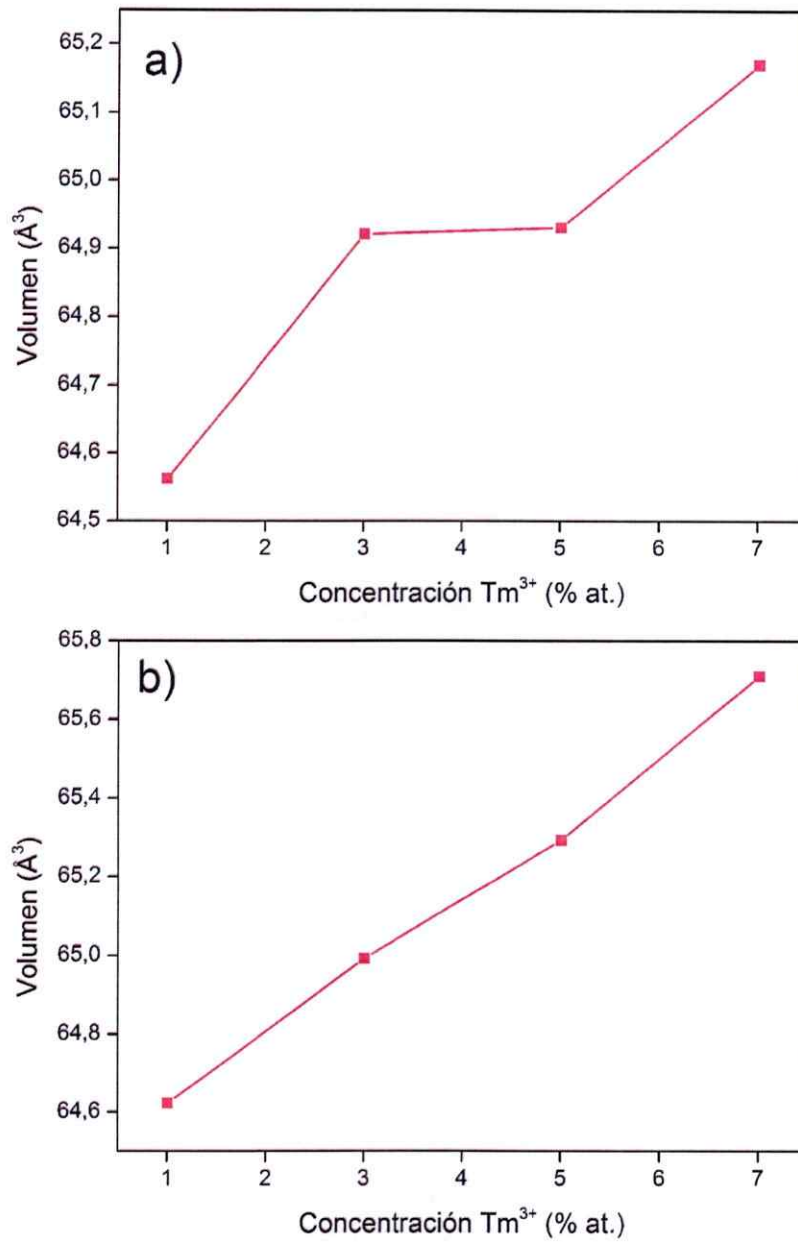


Fig. 3.51. Variación del volumen de la celda unitaria en función de las concentraciones de ion Tm<sup>3+</sup> para a) fase cúbica y b) fase tetragonal.



Como se puede observar en la Tabla 3.9, la incorporación de los iones  $Tm^{3+}$  en la matriz de  $BaTiO_3$  provoca un aumento en el valor de las constantes de red tanto para la fase cúbica como para la tetragonal. Este incremento se aprecia claramente en el volumen de la red, tal como se muestra en las Figs. 3.51. Para la fase cúbica se aprecia que este incremento se estabiliza al alcanzar el 3% at de iones  $Tm^{3+}$ , para luego proseguir para la muestra dopada al 7% at. Por su parte, para la fase tetragonal el aumento de volumen es progresivo con el aumento del porcentaje de iones  $Tm^{3+}$ . Este comportamiento se debe a la diferencia de radios iónicos entre el ion  $Tm^{3+}$  y el ion  $Ti^{4+}$ , 0,88 y 0,605 Å respectivamente [70], lo cual permite concluir que el ion  $Tm^{3+}$  está sustituyendo mayoritariamente al ion  $Ti^{4+}$  en la matriz lo que provoca la expansión de la celda unitaria.

### 3.5.2.- Espectroscopía Raman

Al igual que en los casos anteriores se realizó espectroscopía Raman para verificar la presencia de la fase tetragonal. La Fig. 3.52 muestra los espectros Raman de las fases  $BaTiO_3:Tm^{3+}$ . En ellos es posible apreciar bandas difusas y poco resueltas. Sin embargo, es posible asignar bandas a aproximadamente 265 y 550  $cm^{-1}$  correspondientes a la fase cúbica. Estas bandas están presentes en las todas las muestras, pero su presencia es más significativa en aquellas dopadas con 1 y 3% at. También es posible observar la aparición de una banda a aproximadamente 310  $cm^{-1}$  en las muestras dopadas al 5 y 7%, la cual es

característica de la fase tetragonal. Estos resultados permiten señalar que, para el caso de las muestras  $\text{BaTiO}_3:\text{Tm}^{3+}$ , a bajas concentraciones (1 y 3%) se encuentra presente mayoritariamente la fase cúbica, mientras que, para las muestras dopadas al 5 y 7% se encuentran presentes tanto la fase cúbica como la fase tetragonal y que la proporción de esta última aumenta a medida que se incrementa la concentración del ion  $\text{Tm}^{3+}$ .

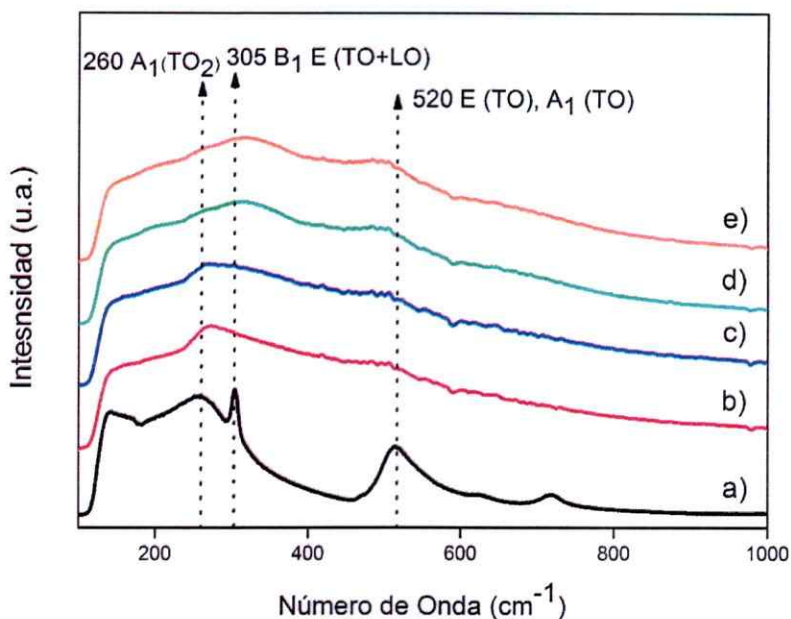


Fig. 3.52. Espectros Raman de  $\text{BaTiO}_3$  dopado con diferentes concentraciones de ion  $\text{Tm}^{3+}$ . (a) 0%; (b) 1%; (c) 3%; (d) 5% y (e) 7%.

### 3.5.3.- Microscopía Electrónica de Barrido y Energía Dispersiva de Rayos X

La morfología de las fases BaTiO<sub>3</sub> dopadas con Tm<sup>3+</sup> se estudió mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Las imágenes fueron obtenidas mediante electrones retro-dispersados (ERD).

Las Figs. 3.53a-d muestra las micrografías de las fases BaTiO<sub>3</sub> dopadas con Tm<sup>3+</sup>. En ellas se observa que las muestras son homogéneas y presentan depósitos de partículas de aspecto granular sobre la superficie de granos de mayor tamaño. No se observan cambios a medida que la concentración del ion Tm<sup>3+</sup> aumenta.

Mediante EDX se verificó la composición de las fases sintetizadas. Las Figs. 3.53a-c permiten verificar la presencia de todos los elementos constituyentes, particularmente la presencia del ion Tm<sup>3+</sup>, además de verificar que su distribución es homogénea en toda la muestra. Para ello, se seleccionaron distintas áreas de la muestra y se procedió a realizar el análisis puntual, obteniéndose el mismo espectro en cada análisis.

Otro aspecto fundamental, es comprobar la variación en la señal correspondiente al ion Tm<sup>3+</sup> a medida que aumenta la concentración de este elemento en la matriz. Como se puede observar en las Figs. 3.54a-c la intensidad de la banda correspondiente a la señal de éste elemento aumenta de forma constante a medida que se incrementa el porcentaje de tulio.

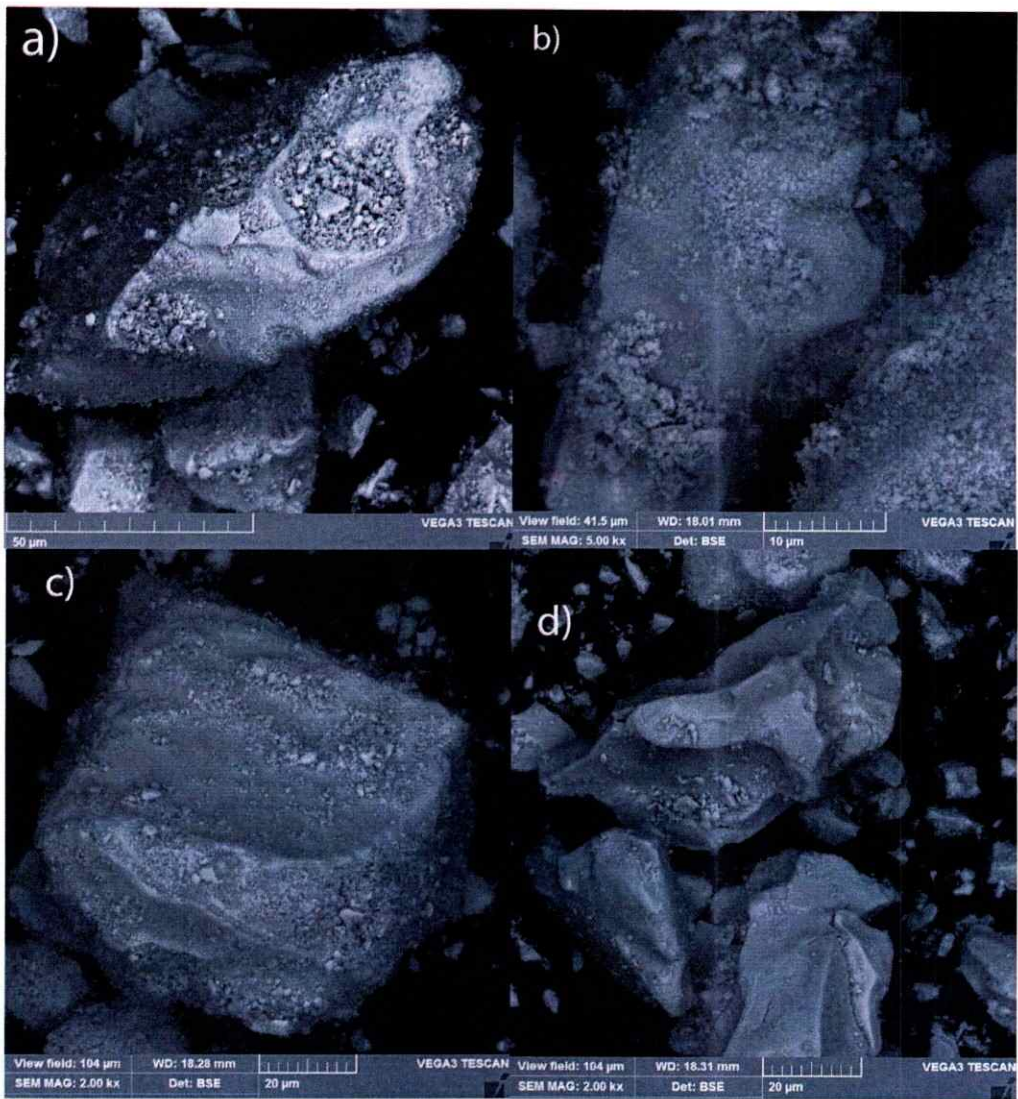


Fig. 3.53. Micrografías MEB de BaTiO<sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Tm<sup>3+</sup>. (a) 1%; (b) 3%; (c) 5% y (d) 7%.

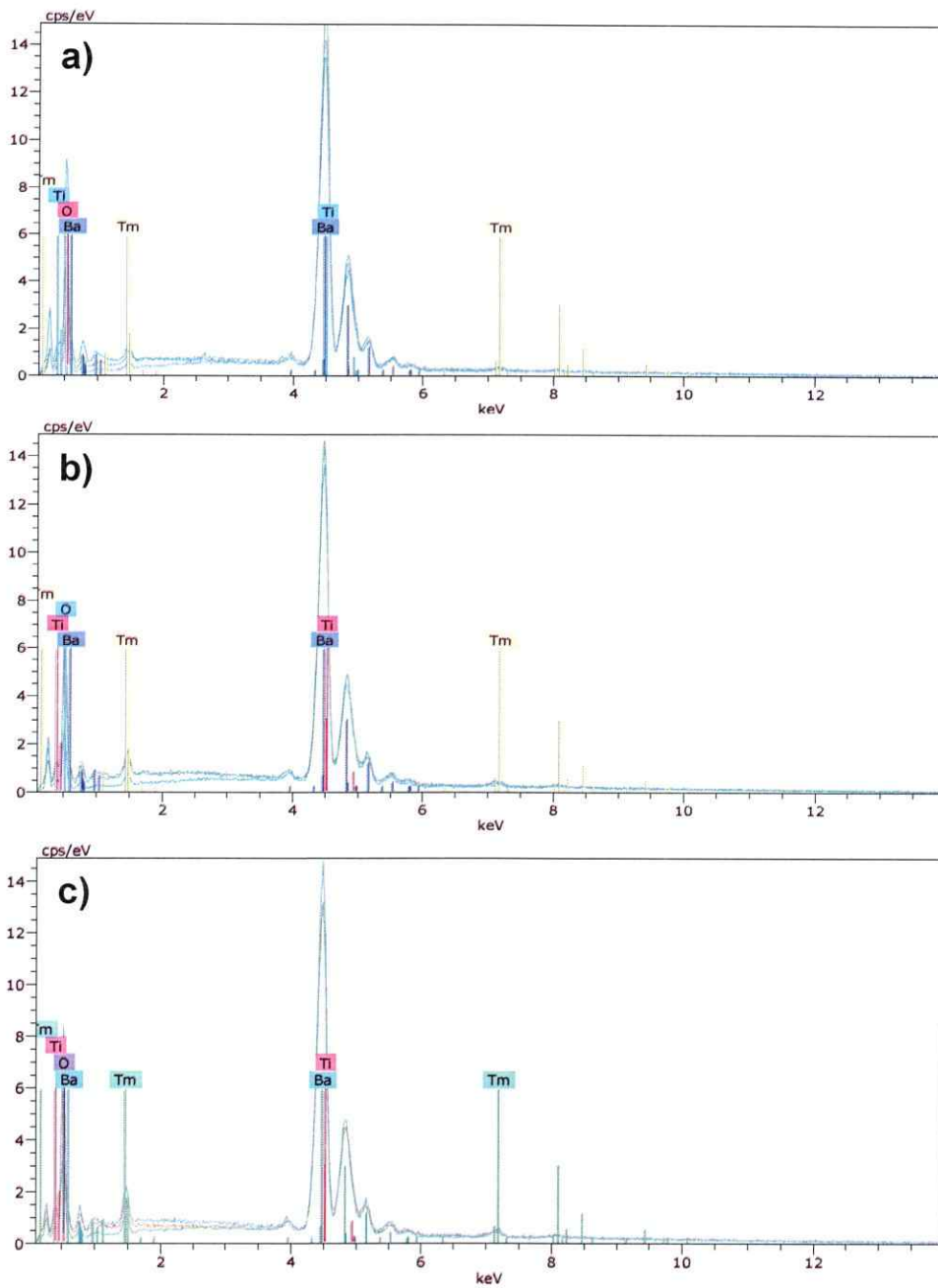


Fig. 3.54. Espectros de EDRX de BaTiO<sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Tm<sup>3+</sup>. (a) 3%; (b) 5% y (c) 7%.

### 3.5.4.- Espectroscopia de Absorción

La Fig. 3.55 muestra el espectro de absorción de BaTiO<sub>3</sub> dopado con ion Tm<sup>3+</sup> medido en la región comprendida entre los 400 – 1400 nm. El espectro consiste en cinco bandas a 463, 660, 685, 790 y 1212 nm correspondientes a las transiciones desde el estado fundamental <sup>3</sup>H<sub>6</sub> hacia los estados excitados <sup>1</sup>G<sub>4</sub>, <sup>3</sup>F<sub>2</sub>, <sup>3</sup>F<sub>3</sub>, <sup>3</sup>H<sub>4</sub> y <sup>3</sup>H<sub>5</sub> del ion Tm<sup>3+</sup> respectivamente. Las transiciones obtenidas se encuentran en buena concordancia con lo reportado en literatura [94].

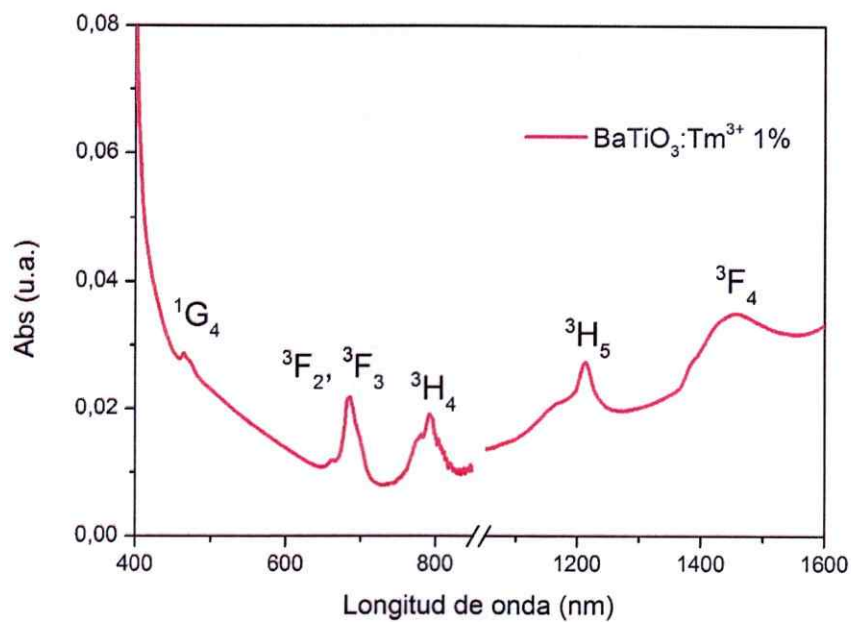


Fig. 3.55. Espectro de absorción parcial de BaTiO<sub>3</sub> dopado ion Tm<sup>3+</sup> al 1% at.

### 3.5.5.- Espectroscopía de Emisión

Los espectros de emisión de BaTiO<sub>3</sub> dopado con ion Tm<sup>3+</sup> fueron medidos mediante un láser pulsado excitando a 1150 y 1200 nm. Ambos espectros se muestran en las Figs. 3.56y 3.57 respectivamente.

En ambos casos, se observa una única señal a 575 (Fig. 3.56) y 600 nm (Fig. 3.57), correspondiente a la mitad de la longitud de onda de excitación, 1150 y 1200 nm respectivamente.

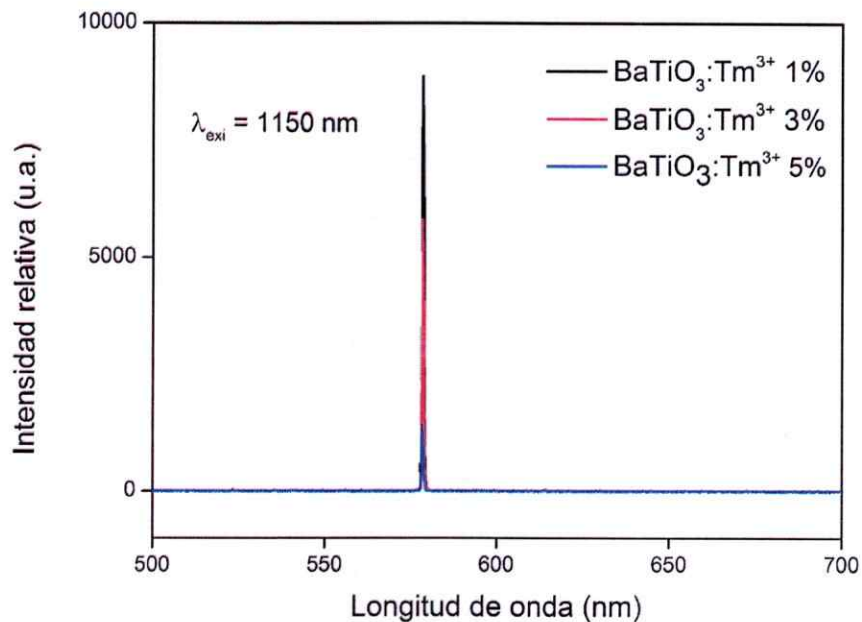


Fig. 3.56. Espectro de emisión de BaTiO<sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Tm<sup>3+</sup> bajo excitación de 1150 nm.

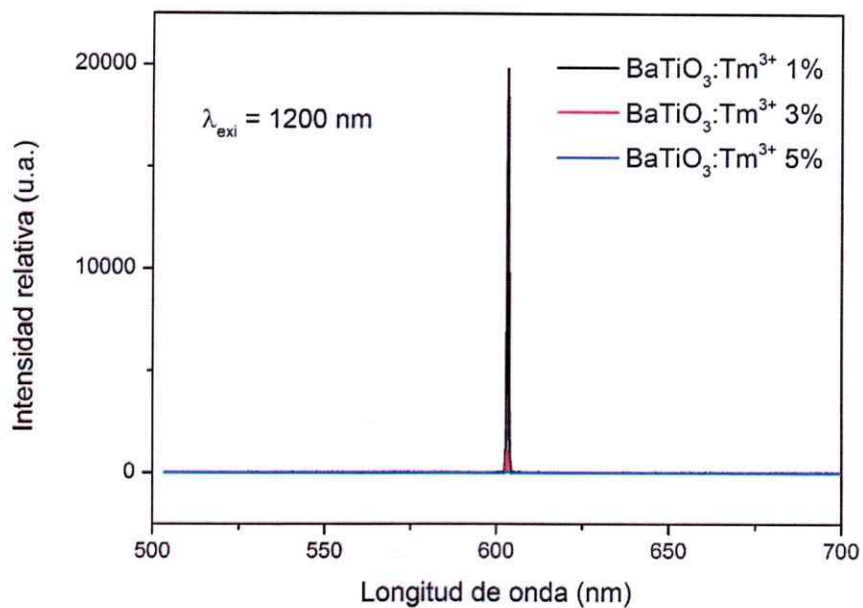


Fig. 3.57. Espectro de emisión de BaTiO<sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de ion Tm<sup>3+</sup> bajo excitación de 1200 nm.

Por lo tanto, al igual que en las muestras dopadas con Ho<sup>3+</sup>, la emisión obtenida corresponde a GSA. Como se observa en las Figs 3.55 y 3.56 la emisión más intensa corresponde a la muestra dopada al 1% y a medida que aumenta la concentración del dopante, la intensidad del segundo armónico disminuye de forma dramática. Este resultado, da cuenta del aumento de la simetría cúbica de la matriz a medida que se incorpora en ella el ion Tm<sup>3+</sup>.



### 3.6.- BaTiO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>

#### 3.6.1.- Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de las fases BaTiO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> se muestran en la Fig. 3.58. En ellos se observan picos estrechos y bien definidos que dan cuenta de la alta cristalinidad de los compuestos sintetizados.

No se observan cambios en la estructura a medida que los iones se incorporan en la matriz anfitriona, así como tampoco, impurezas detectables relacionadas con los compuestos precursores u otras fases relacionadas. Sin embargo, se puede apreciar un leve corrimiento en la posición de los picos de difracción hacia valores menores de ángulo  $2\theta$  en aquellas muestras donde los iones lantánidos han sido incorporados como dopantes.

Todos los picos de difracción pueden ser indexados en una estructura tipo perovskita. Los parámetros de celda fueron confirmados a través de un refinamiento Le Bail [64-65] mediante el programa JANA2006 [66], obteniéndose las constantes de red y el volumen de la celda unitaria, tanto para la fase cúbica como para la fase tetragonal de cada una de las muestras sintetizadas. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.10 y 311.

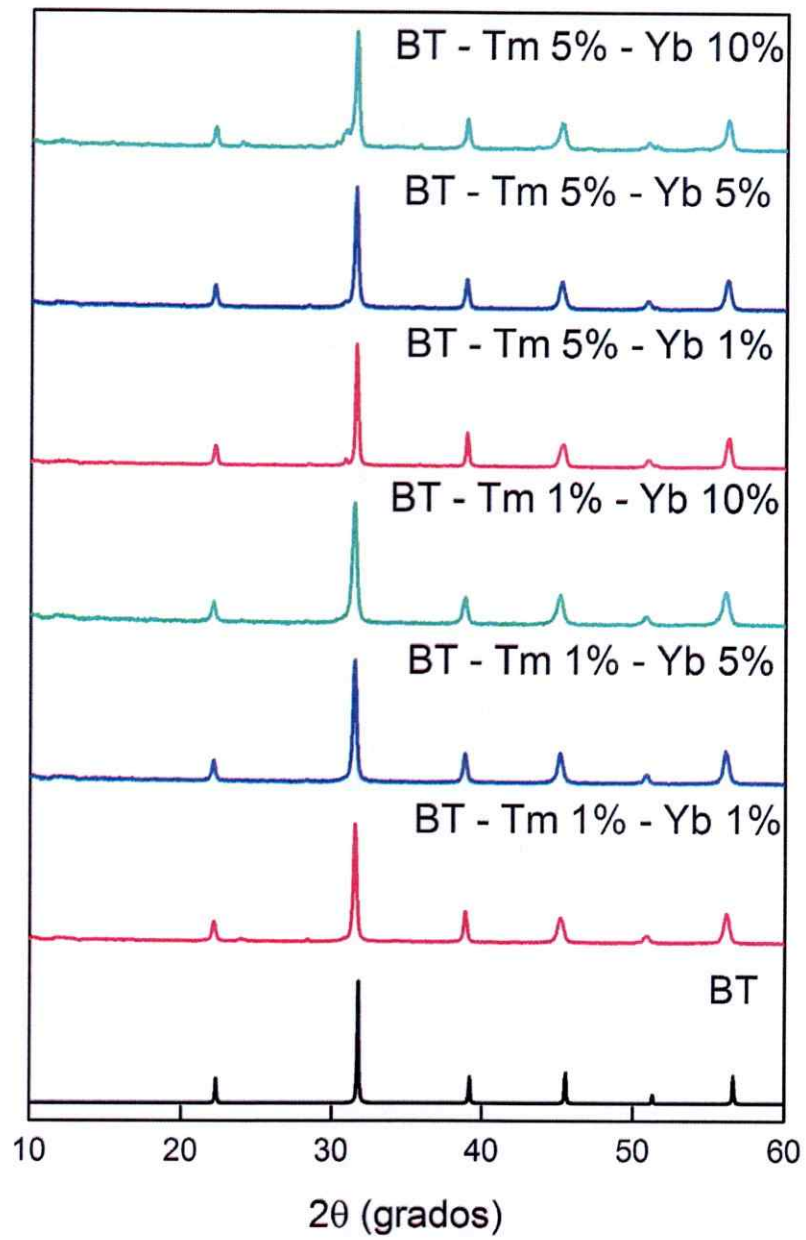


Fig. 3.58. Patrones de DRX de BaTiO<sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de Tm<sup>3+</sup> y Yb<sup>3+</sup>. (BT = BaTiO<sub>3</sub>).

Muestra	Fase cúbica		Ref.
	a (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )	
BaTiO <sub>3</sub>	3,979	62,98	[67]
BaTiO <sub>3</sub> :Tm <sup>3+</sup> 1% - Yb <sup>3+</sup> 1%	4,0132(3)	64,36	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Tm <sup>3+</sup> 1% - Yb <sup>3+</sup> 5%	4,0163(2)	64,78	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Tm <sup>3+</sup> 1% - Yb <sup>3+</sup> 10%	4,0209(3)	65,01	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Tm <sup>3+</sup> 5% - Yb <sup>3+</sup> 1%	4,0107(2)	64,51	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Tm <sup>3+</sup> 5% - Yb <sup>3+</sup> 5%	4,0159(2)	64,77	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Tm <sup>3+</sup> 5% - Yb <sup>3+</sup> 10%	4,0145(5)	64,70	Esta Tesis

Tabla 3.10. Parámetros de celda calculados para BaTiO<sub>3</sub> dopado con ion Tm<sup>3+</sup> y co-dopado con ion Yb<sup>3+</sup>, comparado con los parámetros de celda de BaTiO<sub>3</sub> para la fase cúbica.

Muestra	Fase tetragonal			Ref.
	a (Å)	c (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )	
BaTiO <sub>3</sub>	3,952	3,987	62,27	[68]
BaTiO <sub>3</sub> :Tm <sup>3+</sup> 1% - Yb <sup>3+</sup> 1%	4,002(1)	4,047(4)	64,82	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Tm <sup>3+</sup> 1% - Yb <sup>3+</sup> 5%	4,006(1)	4,049(2)	64,98	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Tm <sup>3+</sup> 1% - Yb <sup>3+</sup> 10%	4,002(1)	4,091(3)	65,52	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Tm <sup>3+</sup> 5% - Yb <sup>3+</sup> 1%	4,0026(7)	4,030(2)	64,56	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Tm <sup>3+</sup> 5% - Yb <sup>3+</sup> 5%	3,996(1)	4,094(5)	65,37	Esta Tesis
BaTiO <sub>3</sub> :Tm <sup>3+</sup> 5% - Yb <sup>3+</sup> 10%	3,989(2)	4,125(6)	65,64	Esta Tesis

Tabla 3.11. Parámetros de celda calculados para BaTiO<sub>3</sub> dopado con ion Tm<sup>3+</sup> y co-dopado con ion Yb<sup>3+</sup>, comparado con los parámetros de celda de BaTiO<sub>3</sub> para la fase tetragonal.

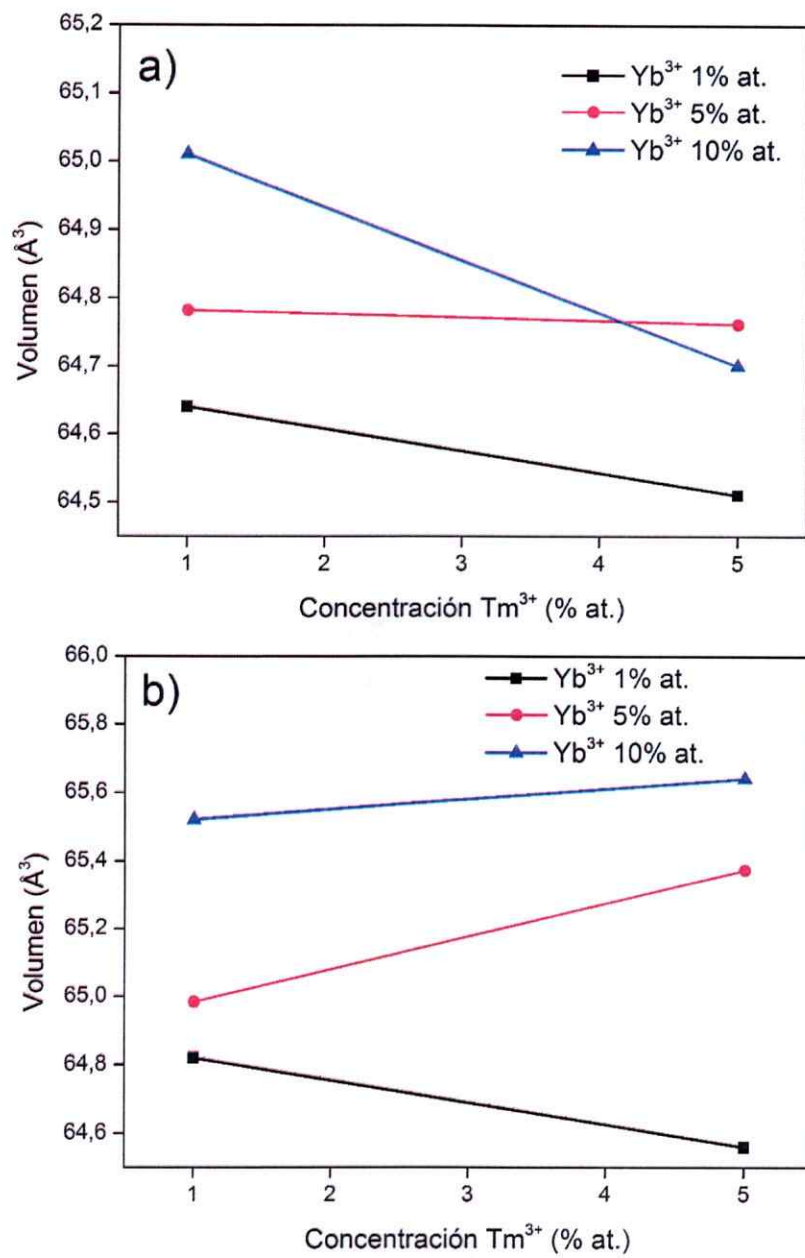


Fig. 3.59. Variación del volumen de la celda unitaria en función de las concentraciones de ion Tm<sup>3+</sup> e ion Yb<sup>3+</sup> para a) fase cúbica y b) fase tetragonal.

El efecto de la inclusión de los iones  $Tm^{3+}$  y  $Yb^{3+}$  se puede apreciar observando la variación del volumen de la red anfitriona, tal como se muestra en las Figs. 3.59a-b. Para la fase cúbica se aprecia que el volumen se incrementa a medida que aumenta la concentración de ion  $Yb^{3+}$  mientras la concentración de  $Tm^{3+}$  se mantiene constante. Por otra parte, a medida que la concentración de ion  $Tm^{3+}$  aumenta, es posible apreciar una leve disminución en este parámetro, salvo para la muestra co – dopada al 10 % at. de ion  $Yb^{3+}$ , en donde la disminución del volumen es mayor. Por su parte, para la fase tetragonal, a medida que aumenta la concentración de ion  $Yb^{3+}$  también lo hace el volumen. Al aumentar la concentración de ion  $Tm^{3+}$  el volumen de la red también aumenta, salvo para la muestra co – dopada con ion  $Yb^{3+}$  al 1% at. donde el volumen disminuye ligeramente.

De acuerdo al estudio realizado por Tsur y col. [76] el ion  $Tm^{3+}$  puede reemplazar ambos sitios mientras que el ion  $Yb^{3+}$  sólo puede reemplazar en las posiciones ocupadas por el ion  $Ti^{4+}$ . Por lo tanto, al analizar la variación de volumen es posible comprobar que ambos iones  $Ln^{3+}$  se están incorporando mayoritariamente en los sitios ocupados por el ion  $Ti^{4+}$ .

### 3.6.2.- Espectroscopia Raman

Los espectros Raman obtenidos se muestran en las Figs. 3.60. En ellos es posible observar cuatro bandas características correspondientes a la fase  $\text{BaTiO}_3$ , las cuales se encuentran ampliamente reportadas en la literatura [52,72-73]. Un pico agudo a  $304 \text{ cm}^{-1}$  [ $B_1, E$  (TO+LO)] y bandas anchas a aproximadamente  $181 \text{ cm}^{-1}$  [ $A_1$  (TO), E (LO)],  $515 \text{ cm}^{-1}$  [ $A_1, E$  (TO)] y  $719 \text{ cm}^{-1}$  [ $A_1, E$  (LO)]. Las bandas que aparecen a  $181$  y  $515 \text{ cm}^{-1}$  son particulares de la fase cúbica, mientras que, el pico agudo a  $304 \text{ cm}^{-1}$  y la banda a  $719 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a la fase tetragonal de la perovskita [73,77]. No se observan cambios significativos en ninguna de las bandas a medida que el porcentaje de dopaje de ion  $\text{Yb}^{3+}$  se incrementa.

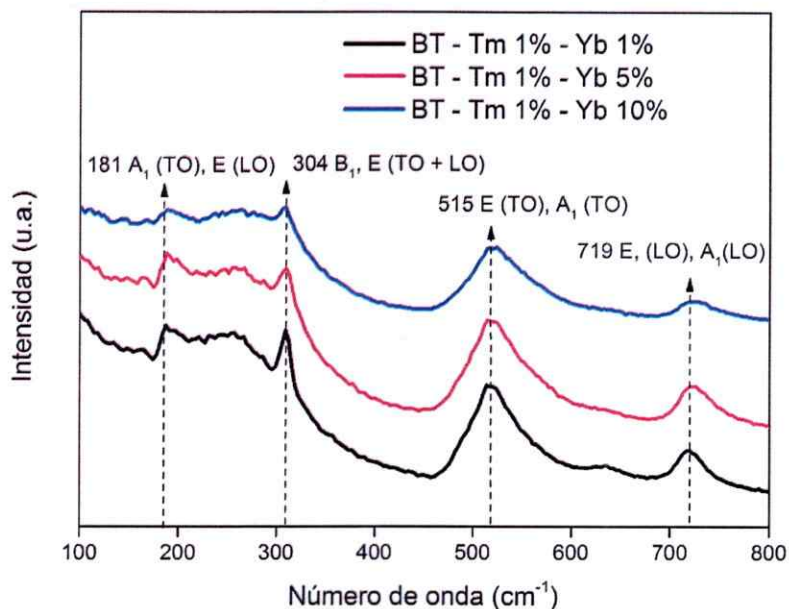


Fig. 3.60. Espectros Raman de  $\text{BaTiO}_3$  dopado con ion  $\text{Tm}^{3+}$  1% y concentraciones variables de ion  $\text{Yb}^{3+}$ . (BT =  $\text{BaTiO}_3$ ).

### 3.6.3.- Microscopía Electrónica de Barrido y Energía Dispersiva de Rayos X

En las Figs. 3.61a-c se muestran las micrografías obtenidas mediante MEB, las cuales corresponden a imágenes obtenidas mediante electrones retrodispersados.

Se aprecia principalmente la formación de aglomerados de tamaño micrométrico sin morfología definida. También es posible observar la presencia de partículas de menor tamaño entre los granos y sobre la superficie de estos. También es posible observar que las muestras analizadas son homogéneas en su composición, lo cual fue corroborado mediante análisis puntual EDX. Finalmente, no se observan grandes cambios morfológicos entre las muestras a medida que varía la concentración de los iones dopantes.

Por otra parte, los espectros de EDX, que se muestran en las Figs. 3.62a-c permiten verificar la presencia de todos los elementos constituyentes. Un aspecto interesante es constatar la presencia de los iones dopantes,  $Tm^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ , y comprobar que su distribución en la muestra es homogénea. Para ello, se seleccionaron distintas áreas de la muestra y se procedió a realizar el análisis, obteniendo fundamentalmente el mismo espectro en cada punto analizado. En este caso en particular se analizaron las muestras dopadas con ion  $Tm^{3+}$  al 1% e  $Yb^{3+}$  variable (1, 5 y 10%). Como se puede ver en los espectros, a medida que se incrementa la concentración de ion  $Yb^{3+}$ , la señal presente en aproximadamente 1,5 keV también aumenta, lo cual da cuenta del mayor número de iones  $Yb^{3+}$  en la matriz.



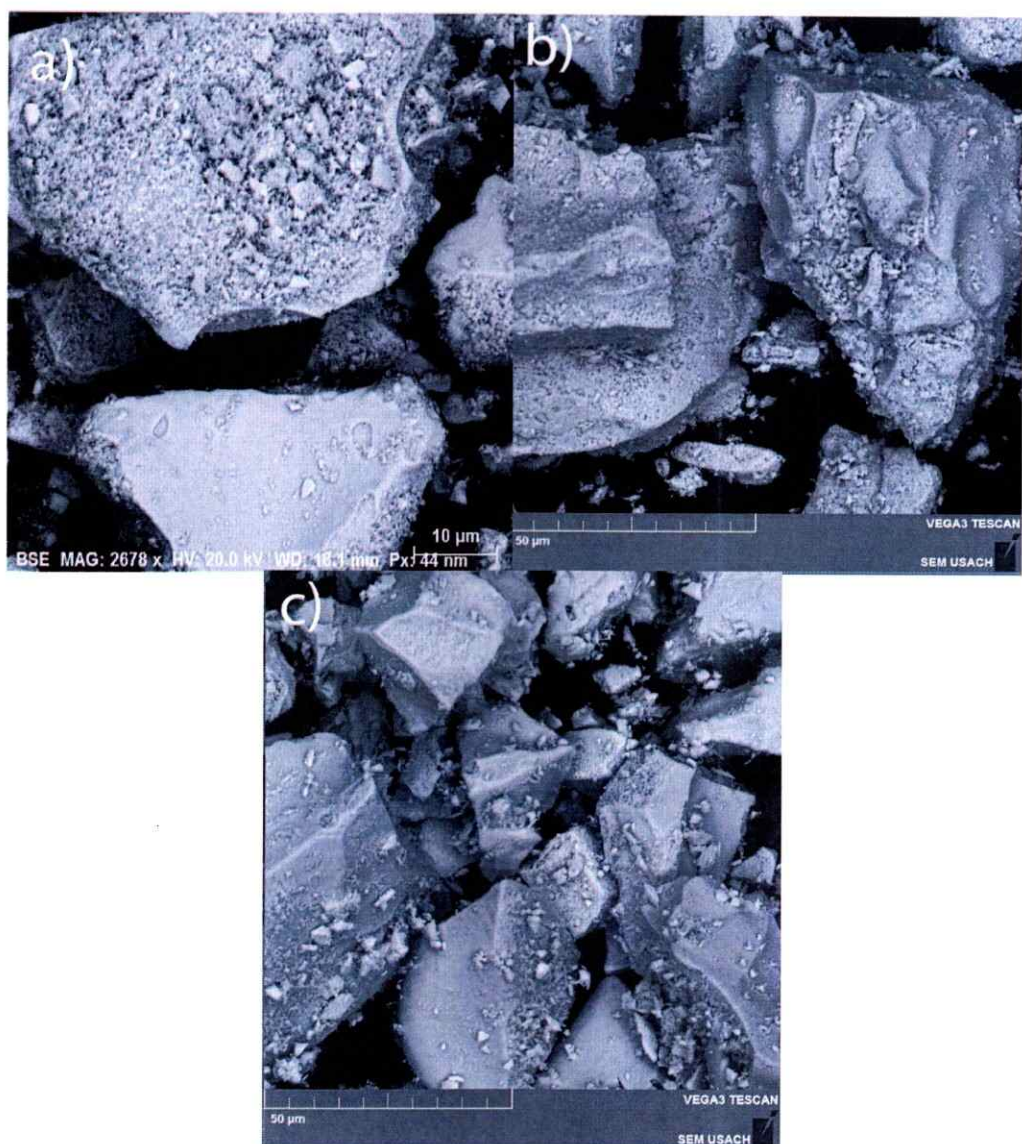


Fig. 3.61. Micrografías MEB de BaTiO<sub>3</sub> dopado con ion Tm<sup>3+</sup> al 1% y diferentes concentraciones de ion Yb<sup>3+</sup> (a) 1%; (b) 5% y (c) 10%.

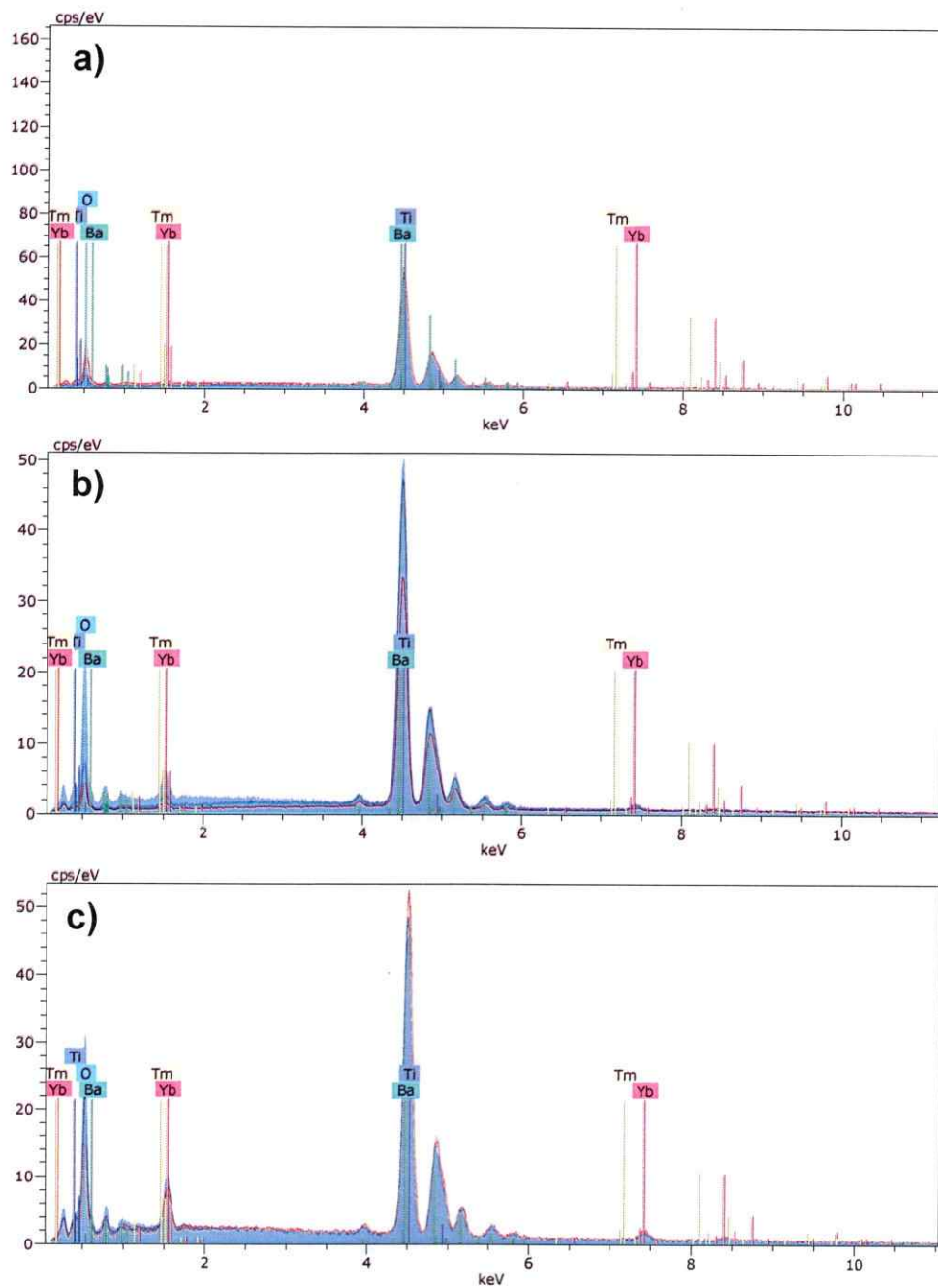


Fig. 3.62. Espectros de EDRX de BaTiO<sub>3</sub> dopado con ion Tm<sup>3+</sup> al 1% y diferentes concentraciones de ion Yb<sup>3+</sup> (a) 1%; (b) 5% y (c) 10%.

### 3.6.4.- Espectroscopía de Absorción

El espectro de absorción de BaTiO<sub>3</sub> dopado con ion Tm<sup>3+</sup> y co-dopado con ion Yb<sup>3+</sup>, medido en el rango entre 400 y 1300 nm se muestra en la Fig. 3.63. El espectro consiste en siete bandas a 463, 660, 685, 790, 1210 y 1460 nm correspondientes a las transiciones desde el estado fundamental <sup>3</sup>H<sub>6</sub> hacia los estados excitados <sup>1</sup>G<sub>4</sub>, <sup>3</sup>F<sub>2</sub>, <sup>3</sup>F<sub>3</sub>, <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>H<sub>5</sub> y <sup>3</sup>F<sub>4</sub> del ion Tm<sup>3+</sup> respectivamente y una banda a 975 nm correspondiente a la transición entre el estado fundamental <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> del ion Yb<sup>3+</sup> y su estado excitado <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>.

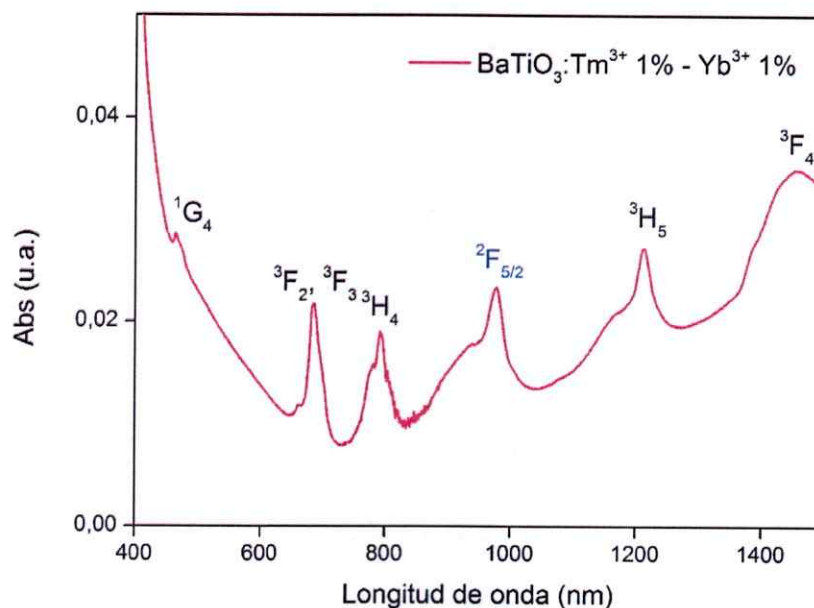


Fig. 3.63. Espectro de absorción parcial de BaTiO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup> 1% - Yb<sup>3+</sup> 1%. En color azul se destaca el nivel correspondiente al ion Yb<sup>3+</sup>.

### 3.6.5.- Espectroscopía de Emisión: Conversión Ascendente (CA)

La Fig. 3.64 muestra los espectros de emisión CA de las fases BaTiO<sub>3</sub> co-dopadas con diferentes concentraciones de iones Tm<sup>3+</sup> y Yb<sup>3+</sup>, bajo excitación de un láser continuo de 975 nm. En el caso particular de las muestras co – dopadas Tm<sup>3+</sup> - Yb<sup>3+</sup> sólo se presentan los espectros de las muestras Tm<sup>3+</sup> 1% - Yb<sup>3+</sup> x% at, debido a que las muestras dopadas con concentraciones de ion Tm<sup>3+</sup> presentan emisiones muy débiles.

Los espectros de emisión de BaTiO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup> - Yb<sup>3+</sup> muestran bandas de emisión a 810 y a 705 nm, las cuales corresponden a las transiciones electrónicas del ion Tm<sup>3+</sup>,  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  y  $^3F_3 \rightarrow ^3H_6$  respectivamente. Es posible observar que la intensidad de la emisión aumenta a medida que se incrementa la cantidad de ion Yb<sup>3+</sup> en la muestra.

El número de fotones involucrados en el proceso de conversión ascendente se obtuvo a partir de la dependencia de la intensidad de la emisión CA vs la potencia de bombeo del láser. La Fig. 3.65 muestra el ajuste lineal de LogI vs LogP. La pendiente obtenida,  $n = 0,97$ , indica que la emisión observada a 810 nm es el resultado de la absorción de 1 fotón.

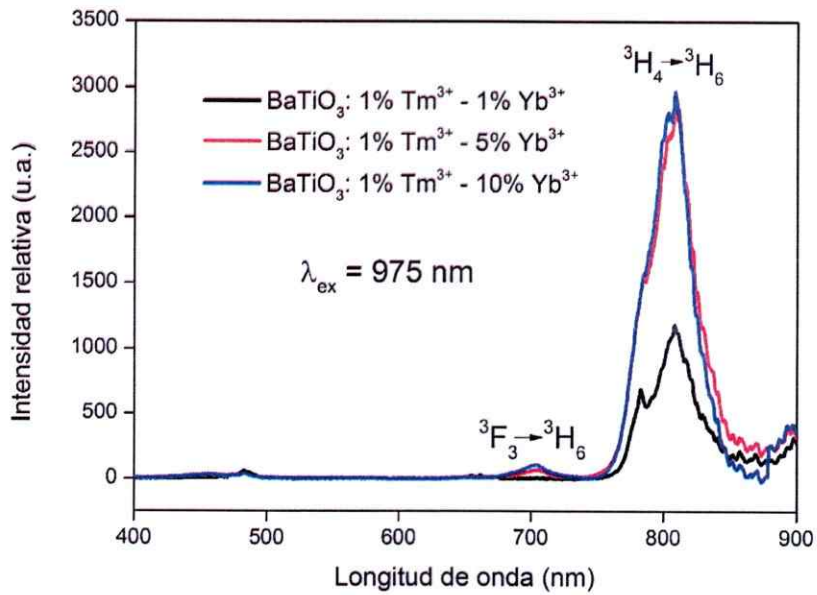


Fig. 3.64. Espectros de emisión CA (excitando a 975 nm) de BaTiO<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup> 1% - Yb<sup>3+</sup> x%.

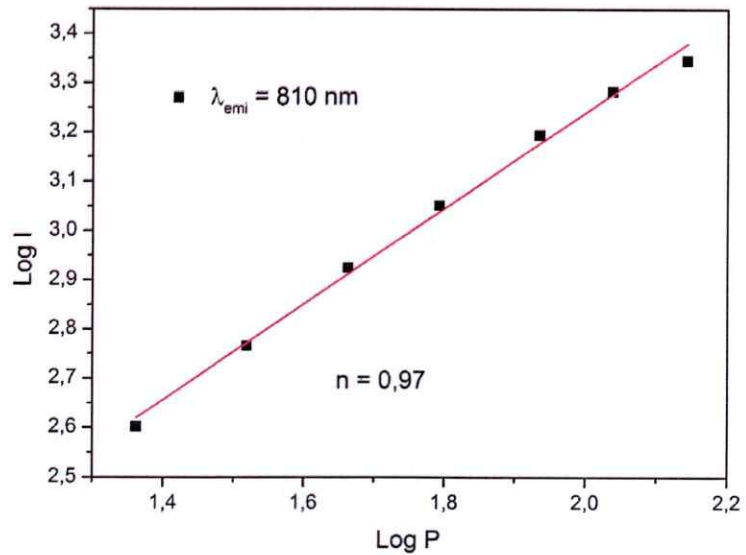


Fig. 3.65. Logaritmo de la potencia de bombeo del láser vs logaritmo de la intensidad de la emisión de CA bajo excitación de 975 nm.

### 3.7.- SrSnO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>

#### 3.7.1.- Difracción de Rayos X

La Fig. 3.66 muestra los patrones de difracción de cada una de las fases sintetizadas. Se observan picos agudos y bien definidos lo que da cuenta de la alta cristalinidad de los compuestos obtenidos. Todas las muestras fueron indexadas a la estructura perovskita ortorrómbica distorsionada con un grupo espacial *Pbnm*. Al inspeccionar los patrones de difracción de rayos X es posible observar la formación no solo de la estructura tipo perovskita SrSnO<sub>3</sub> sino también fases menores de impurezas correspondientes a SnO<sub>2</sub> y Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como se muestra en la Fig. 3.66. Es importante tener en cuenta que de acuerdo a la literatura, la síntesis de SrSnO<sub>3</sub> siempre contiene algunas impurezas, como se muestra en otros trabajos. [56,95-96].

Los parámetros de celda fueron confirmados a través de un refinamiento Le Bail [64-65] mediante el programa JANA2006 [66], obteniéndose las constantes de red y el volumen de la celda unitaria, tanto para la fase cúbica como para la fase tetragonal de cada una de las muestras sintetizadas. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.12.

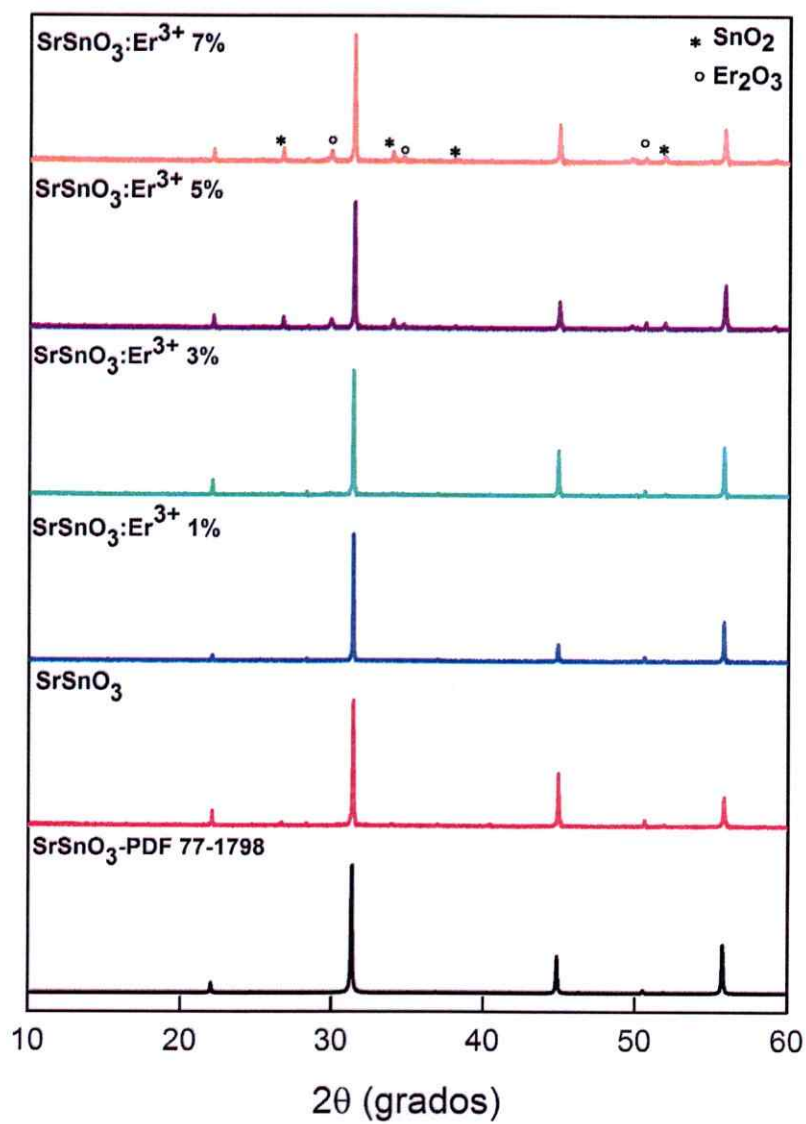


Fig. 3.66. Patrones de DRX de SrSnO<sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de Er<sup>3+</sup>.

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )	Ref.
SrSnO <sub>3</sub>	5,7042	5,7113	8,0647	262,74	[56]
SrSnO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 1%	5,7212(5)	5,7056(1)	8,0681(2)	263,37	Esta Tesis
SrSnO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 3%	5,7228(5)	5,7069(1)	8,0721(2)	263,63	Esta Tesis
SrSnO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 5%	5,7285(7)	5,7042(1)	8,0680(2)	263,63	Esta Tesis
SrSnO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> 7%	5,7412(7)	5,7061(2)	8,0699(3)	264,37	Esta Tesis

Tabla 3.12. Parámetros de celda calculados para SrSnO<sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de Er<sup>3+</sup>.

En la estructura de SrSnO<sub>3</sub>, Sr<sup>2+</sup> y Sn<sup>4+</sup> ocupan solo un sitio cristalográfico, respectivamente. El Sn<sup>4+</sup> se encuentra coordinado por seis átomos de oxígeno, mientras que Sr<sup>2+</sup> se encuentra coordinado por doce átomos de oxígeno. Después del dopaje, se espera que los iones Er<sup>3+</sup> ocupen los sitios Sn<sup>4+</sup>, ya que El radio iónico de Er<sup>3+</sup>,  $r = 0.89 \text{ \AA}$  (CN = 6), es ligeramente más grande que el radio iónico de Sn<sup>4+</sup>,  $r = 0.69 \text{ \AA}$  (CN = 6). Debido al radio iónico de Sr<sup>2+</sup>,  $r = 1.44 \text{ \AA}$  (CN = 12) es mayor que el del ion Er<sup>3+</sup>, la sustitución de los iones Sr<sup>2+</sup> por iones Er<sup>3+</sup> puede dar lugar a un fuerte contracción de la celda unitaria [70]. Los resultados obtenidos muestran que los parámetros celda unitaria de SrSnO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>



aumentan con el aumento de la concentración de ion  $\text{Er}^{3+}$ . Este hecho se explica por el reemplazo de los cationes  $\text{Sn}^{4+}$  por los iones de tierras raras.

Al aumentar la concentración del ion  $\text{Er}^{3+}$  al 5% at., las impurezas previamente nombradas comienzan a aparecer como se muestra en la Fig. 3.66, esto implica que el máximo la solubilidad del ion  $\text{Er}^{3+}$  en  $\text{SrSnO}_3$  es aproximadamente del 3% at. [56]. Podemos concluir, entonces, que debido a la formación de impurezas, los iones  $\text{Er}^{3+}$  no ocupan un lugar en la estructura sino que más bien comienzan a formar estos nuevos compuestos.

Debido a la diferencia entre los estados de oxidación del ion  $\text{Er}^{3+}$ , el ion  $\text{Sr}^{2+}$  y el ion  $\text{Sn}^{4+}$ , cuando ocurre la sustitución se debe compensar la neutralidad de carga. Esta compensación puede ocurrir de las siguientes maneras. La carga es compensada cuando dos iones  $\text{Er}^{3+}$  reemplazan a un ion  $\text{Sn}^{4+}$  y a un ion  $\text{Sr}^{2+}$ . También es posible que tres iones  $\text{Sr}^{2+}$  sean reemplazados por dos iones  $\text{Er}^{3+}$ , generando vacancia de estroncio y finalmente, el ion  $\text{Sn}^{4+}$  es reemplazado por dos iones  $\text{Ln}^{3+}$  y la carga es compensada por vacancias de iones  $\text{O}^{2-}$ .

### **3.7.2.- Microscopia Electrónica de Barrido y Energía Dispersiva de Rayos X**

Las imágenes obtenidas por MEB para las fases  $\text{SrSnO}_3$  se muestran en las Figs. 3.67a-d. y corresponden a imágenes obtenidas mediante ERD. Las Figs. 3.67a y 3.67b muestran la fase del compuesto  $\text{SnSrO}_3:\text{Er}^{3+}$  dopado a un 1 y 3% at. respectivamente. En las micrografías es posible apreciar pequeños

aglomerados sin morfología definida y la formación de pequeñas estructuras cúbicas sobre la superficie de los granos. Además, se aprecian pequeñas agujas sobre la superficie de los granos en la muestra dopada al 1% at. Por su parte, en la Fig. 3.67c, la cual corresponde a la muestra dopada a un 5% at. también se puede apreciar la formación de unas agujas corroborando la aparición de otras fases tal como se observó en el patrón de DRX para esta muestra. Finalmente, para la muestra dopada al 7% at. también se observa la formación de cubos, los cuales ahora se encuentran por todo el grano. Además, la imagen de ERD permite visualizar zonas más brillantes que otras, lo cual da cuenta de la presencia de otras fases presentes en la muestra tal como se observó en los patrones de difracción.

Por otra parte, el análisis de EDX permitió estudiar la composición de las otras fases presentes. En las Figs. 3.68a-c. se muestran los espectros EDX de los compuestos dopados al 1, 5 y 7% at.

Para el caso de la muestra dopada al 1% at. (Fig. 3.68a) se puede observar la presencia de Cloro, la cual se debe a la formación de  $\text{SrCl}_2$  durante la síntesis, el cual posteriormente fue eliminado mediante lavados sucesivos. En el caso de las muestras dopadas al 5 y 7% (Fig. 3.68b y 3.68c) el espectro de EDX permite apreciar que en su mayoría el grano no es homogéneo como consecuencia de la formación de fases secundarias, además, de observarse en el caso de la muestra dopada al 7%, zonas en donde la concentración de ion  $\text{Er}^{3+}$  es claramente más

alta, indicando la formación de aglomerados de ion  $\text{Er}^{3+}$  que son los responsables de la baja emisión que presenta esta muestra.

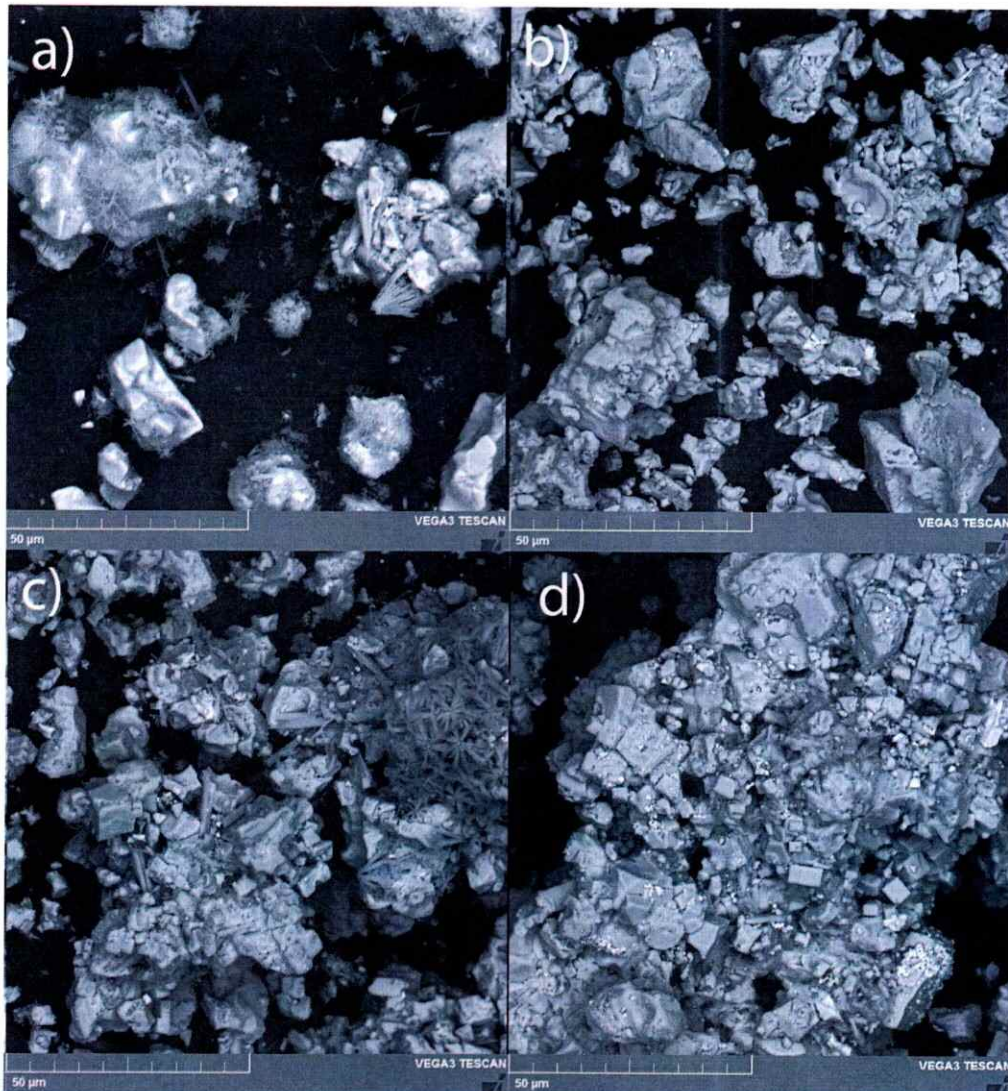


Fig. 3.67. Micrografías MEB de  $\text{SrSnO}_3$  dopado con diferentes concentraciones de ion  $\text{Er}^{3+}$ . (a) 1%; (b) 3%; (c) 5% y (d) 7%.

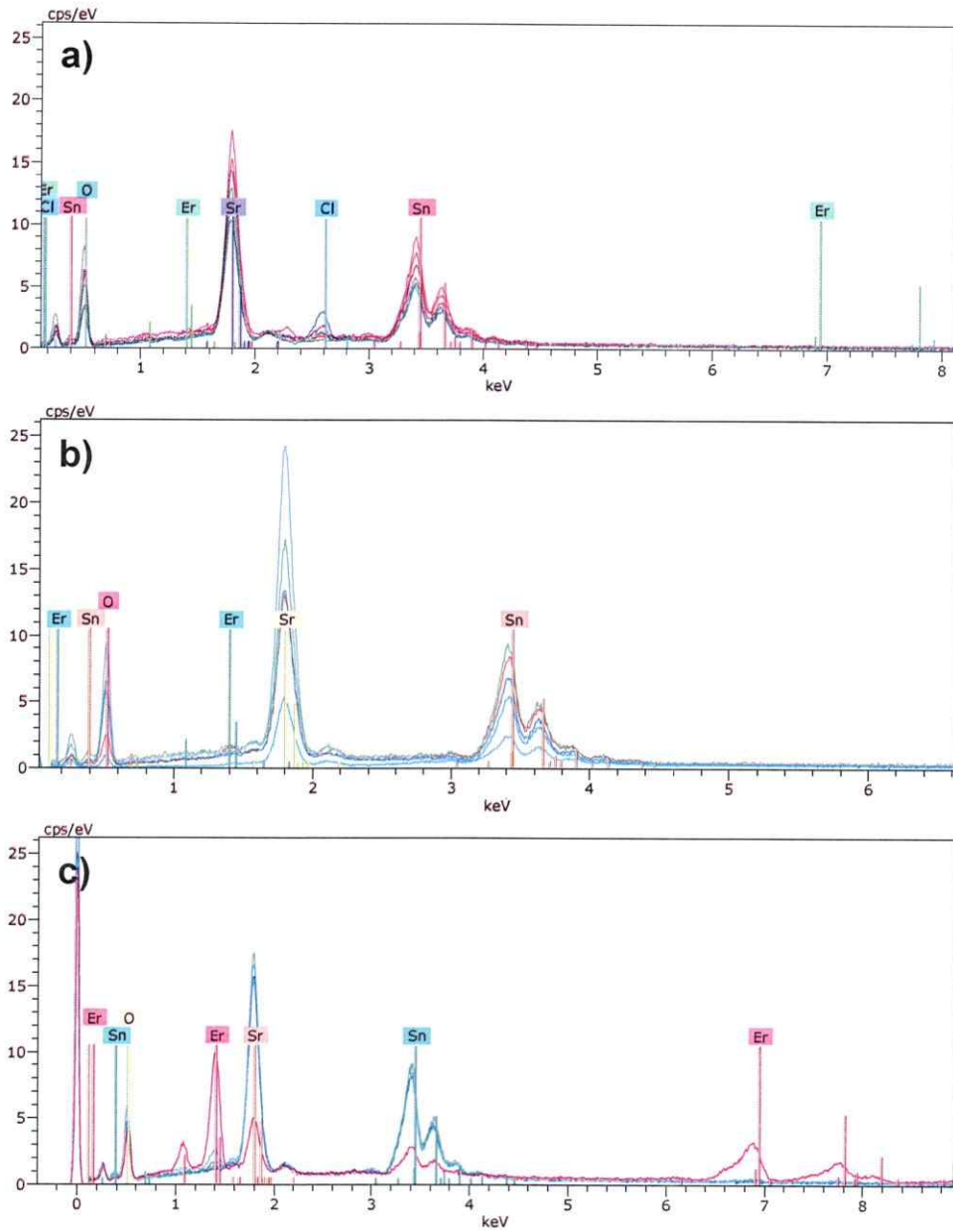


Fig. 3.68. Espectros de EDRX de  $BaTiO_3$  dopado con diferentes concentraciones de ion  $Er^{3+}$ . (a) 1%; (b) 5% y (c) 7%.

### 3.7.3.- Espectroscopía de Emisión: Conversión Ascendente

Los espectros de emisión de CA de las fases  $\text{SrSnO}_3:\text{Er}^{3+}$  fueron obtenidos mediante excitación con un láser continuo a 975 nm. Los espectros se muestran en la Fig. 3.69. En ellos se observan dos emisiones intensas a 522 y 549 nm las cuales corresponden a las transiciones  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  y  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  respectivamente. Además, es posible observar una débil emisión en rojo a 665 nm correspondiente a la transición  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ . La emisión más intensa corresponde a la muestra dopada al 1% at. A concentraciones mayores de ion  $\text{Er}^{3+}$  se observa una disminución de la intensidad de la emisión CA como resultado del “*quenching*” por concentración.

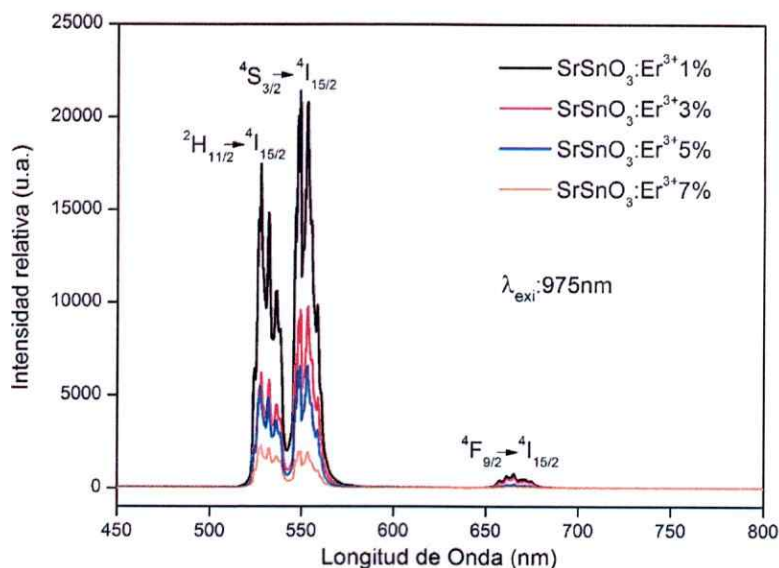


Fig. 3.69. Espectros de emisión CA de  $\text{SrSnO}_3$  dopado con diferentes concentraciones de ion  $\text{Er}^{3+}$  excitando a  $\lambda = 975\text{ nm}$ .

El número de fotones absorbidos en el proceso de CA se obtuvo a partir del análisis de la dependencia de la intensidad de la emisión CA ( $I$ ) en función de la potencia de bombeo del láser ( $P$ ). El ajuste lineal de la recta obtenida al graficar  $\log I$  vs  $\log P$  (Fig. 3.70) entregó pendientes de  $n = 1,4$  tanto para la emisión roja como para la emisión verde, lo cual es indicativo de que ambas emisiones son el resultado de un proceso que involucra la absorción de dos fotones de 975 nm. La diferencia entre el valor obtenido para la pendiente y en número de fotones se debe a la competencia entre el decaimiento lineal y la conversión ascendente producto del agotamiento de los estados excitados intermedios, lo que resulta en una disminución de la pendiente tal y como lo han descrito Pollnau y col. [34].

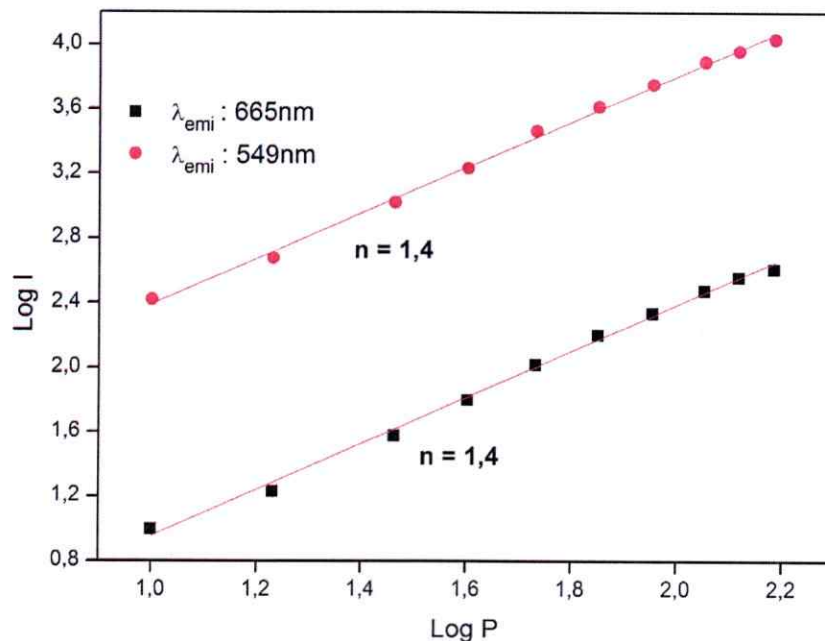


Fig. 3.70. Logaritmo de la potencia de bombeo del láser vs logaritmo de la intensidad de la emisión de CA bajo excitación de 975 nm.

### 3.7.4.- Espectroscopía Resuelta en el Tiempo

Para comprender el mecanismo de CA se estudió la dinámica de la emisión correspondiente a la transición  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  de las fases  $\text{SrSnO}_3$  dopadas con  $\text{Er}^{3+}$  a 1, 3, 5 y 7% excitando mediante un láser pulsado a 975 nm. La curva de decaimiento de esta transición se muestra en la Fig. 3.71. Una vez realizada la excitación con el láser pulsado se observa un tiempo de subida muy corto y luego se aprecia una rápida caída de la luminiscencia. Dicha caída es más rápida a medida que se incrementa la concentración del ion  $\text{Er}^{3+}$  en la matriz. Esto indica que el mecanismo involucrado en el proceso de CA es AEF/AEE.

El mecanismo puede ser planteado de la siguiente manera: Inmediatamente después de la excitación mediante el laser pulsado de 975 nm, la población de los niveles  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  se incrementa rápidamente como resultado de la absorción sucesiva de dos fotones, similar a como sería si este nivel se excitara directamente. Posteriormente, la gran mayoría del los iones  $\text{Er}^{3+}$  decaen hacia el estado fundamental  $^4I_{15/2}$  dando como resultado la emisión verde (522 y 549 nm), mientras que otro grupo menor de iones  $\text{Er}^{3+}$  se relajan no radiativamente hacia el estado excitado  $^4F_{9/2}$  desde donde decaen radiativamente hacia estado fundamental y generan la emisión roja (665 nm). El mecanismo se esquematiza en la Fig. 3.72.

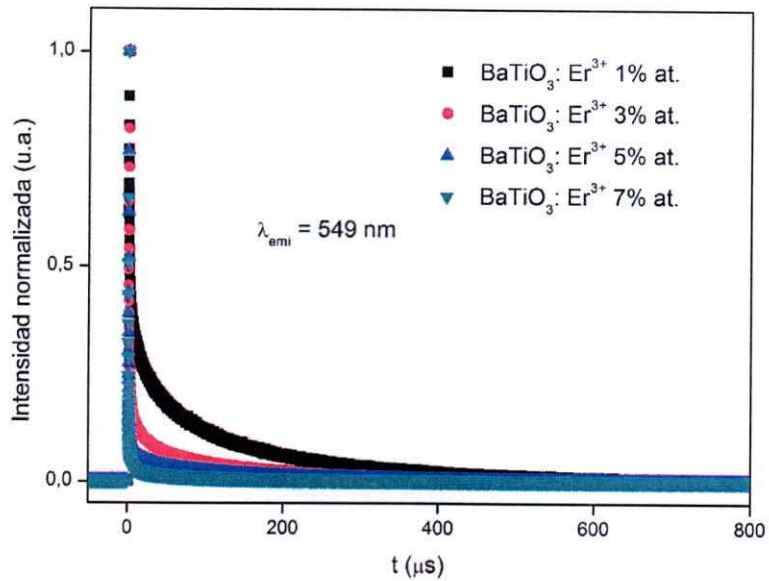


Fig. 3.71. Evolución temporal del decaimiento del nivel  $4S_{3/2}$  del ion  $Er^{3+}$ , bajo excitación de láser pulsado a 975 nm.

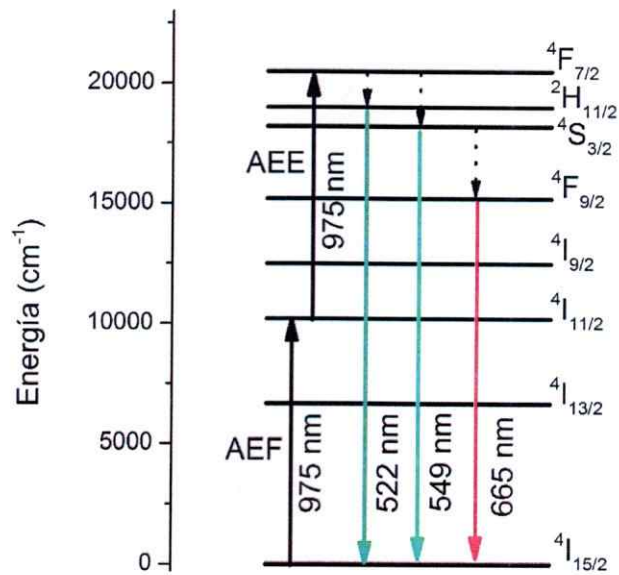


Fig. 3.72. Diagrama de niveles de energía de los iones  $Er^{3+}$ , indicando el mecanismo de CA sugerido.



### 3.7.5.- Luminiscencia en Función de la Temperatura

Un aspecto interesante respecto a la emisión CA de estas muestras es la intensidad de la emisión del nivel  ${}^2H_{11/2}$  comparada con la emisión del nivel  ${}^4S_{3/2}$ . A diferencia de la emisión que se puede observar en las fases de  $BaTiO_3$ , para las fases de  $SrSnO_3$  se observa que la intensidad de la emisión a 522 es similar a la de la emisión a 549 nm.

Esto revela que el nivel  ${}^2H_{11/2}$  está igualmente poblado que el nivel  ${}^4S_{3/2}$  y que, por lo tanto, se puede utilizar la emisión de este par de niveles para obtener sensores ópticos de temperatura. En estos sensores, la temperatura es medida evaluando el cambio en la intensidad de la luminiscencia observada en dos niveles que se encuentran energéticamente muy cercanos entre sí. La técnica utilizada para medir la temperatura es conocida como Relación de Intensidad de Fluorescencia (RIF). Esta técnica de detección involucra la comparación de intensidades de fluorescencia de dos niveles térmicamente acoplados, es decir, la población de estos niveles sigue la ley de distribución de Boltzmann [97-98].

La RIF de las bandas de las transiciones correspondientes a los niveles  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  y  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  del ion  $Er^{3+}$  cumplen una función dependiente de la temperatura, ya que, la energía del "gap" entre estos dos niveles excitados térmicamente acoplados es bastante pequeña, alrededor de  $700\text{ cm}^{-1}$ .

Para investigar la variación de la luminiscencia con la temperatura se midieron los espectros de emisión de la fase  $\text{SrSnO}_3: \text{Er}^{3+} 1\% \text{ at.}$  excitando a 975 nm en el rango de los 510-580 nm, incrementando la temperatura desde 285 K hasta los 374 K. En la Fig. 3.73 se pueden observar que ambas emisiones en verde, correspondientes a las transiciones del ion  $\text{Er}^{3+}$ ,  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  y  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , varían su relación de intensidades a medida que aumenta la temperatura. Como se observa en la Fig. 3.73 la intensidad de la transición  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  aumenta con el incremento de la temperatura, mientras que la intensidad de la transición  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  disminuye.

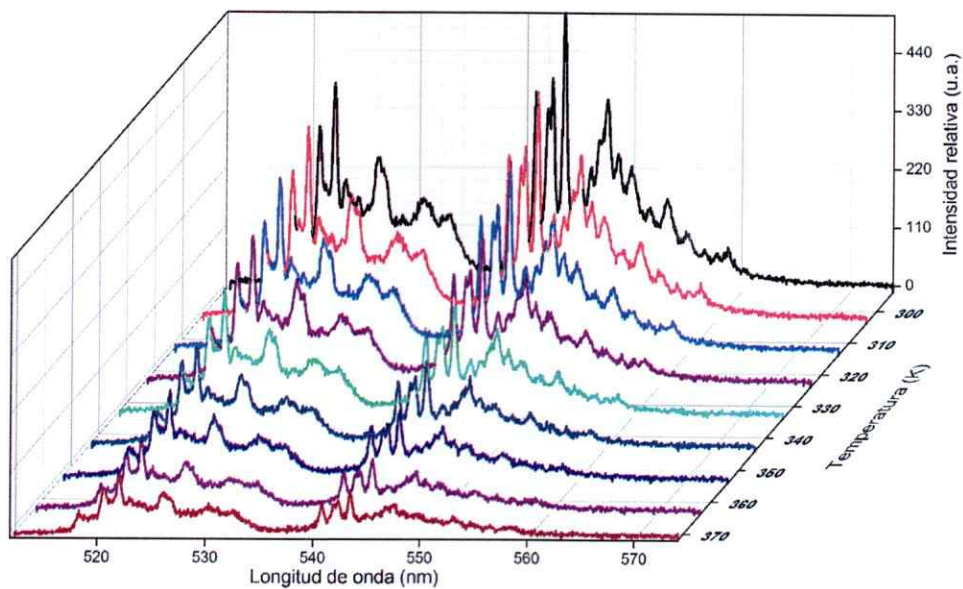


Fig. 3.73. Espectros de emisión de  $\text{SrSnO}_3: \text{Er}^{3+} 1\% \text{ at.}$  en función de la temperatura.

Como se indicó anteriormente, los niveles  ${}^2H_{11/2}$  y  ${}^4S_{3/2}$  del ion  $Er^{3+}$  se encuentran acoplados térmicamente y la transición de estos estados a un estado fundamental puede ser utilizada en termometría óptica mediante la técnica del RIF o R, la cual puede ser expresada de la siguiente forma.

$$RIF = R = \frac{I_{522}}{I_{549}} = A * \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_b T}\right) \quad (3.11)$$

Donde  $I_{522}$  y  $I_{549}$  son las intensidades integradas correspondientes a las transiciones  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  y  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  respectivamente,  $A$  es una constante pre-exponencial,  $\Delta E$  es la diferencia de energía entre los estados excitados térmicamente acoplados  ${}^2H_{11/2}$  y  ${}^4S_{3/2}$ ,  $k_b$  es la constante de Boltzmann ( $0,69503 \text{ K}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y  $T$  es la temperatura absoluta [97-99].

El ajuste lineal del  $\ln R$  vs  $1/T$  graficado versus el inverso de la temperatura absoluta ( $1/T$ ) se muestra en la Fig. 3.74. El ajuste lineal de los datos experimentales dio como resultado una pendiente igual a  $-836,07 \pm 4,49$  y un intercepto igual a  $2,52 \pm 0,01$ , obteniéndose un  $\Delta E$  experimental de  $581,09 \text{ cm}^{-1}$ .

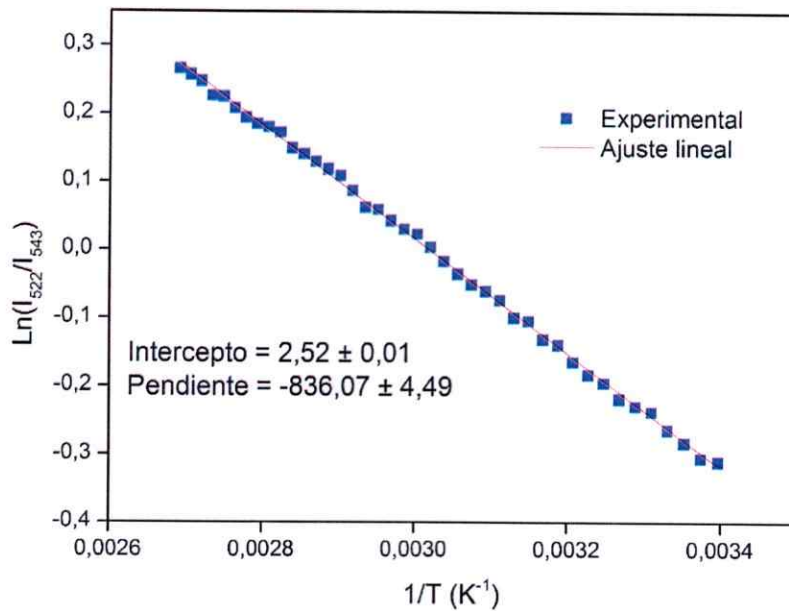


Fig. 3.74. Relación de Intensidad de Fluorescencia (RIF) en función del inverso de la temperatura ( $1/T$ ).

Para una mejor comprensión del desempeño de este material, también es importante tener en cuenta la sensibilidad de detección ( $S$ ), que se calcula utilizando la siguiente fórmula [100]:

$$S = \frac{dR}{dT} = R * \left( \frac{\Delta E}{k_B T^2} \right) \quad (3.12)$$

Alternativamente, la sensibilidad relativa a la temperatura ( $S_R$ ) es otro parámetro útil para la detección. Propuesto para comparar amplias categorías de sensores de temperatura, y puede escribirse como [100,101]:

$$S_R = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = \left( \frac{\Delta E}{k_B T^2} \right) \quad (3.13)$$

Los valores calculados obtenidos a partir de la ecuación (3.12 y 3.13) se representaron como una función de la temperatura absoluta como se muestra en la Fig. 3.75, alcanzando un valor máximo de  $7,91 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  a 368 K para la sensibilidad de detección (S) y  $9,97 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  a 294 K para el máximo de sensibilidad relativa ( $S_R$ ).

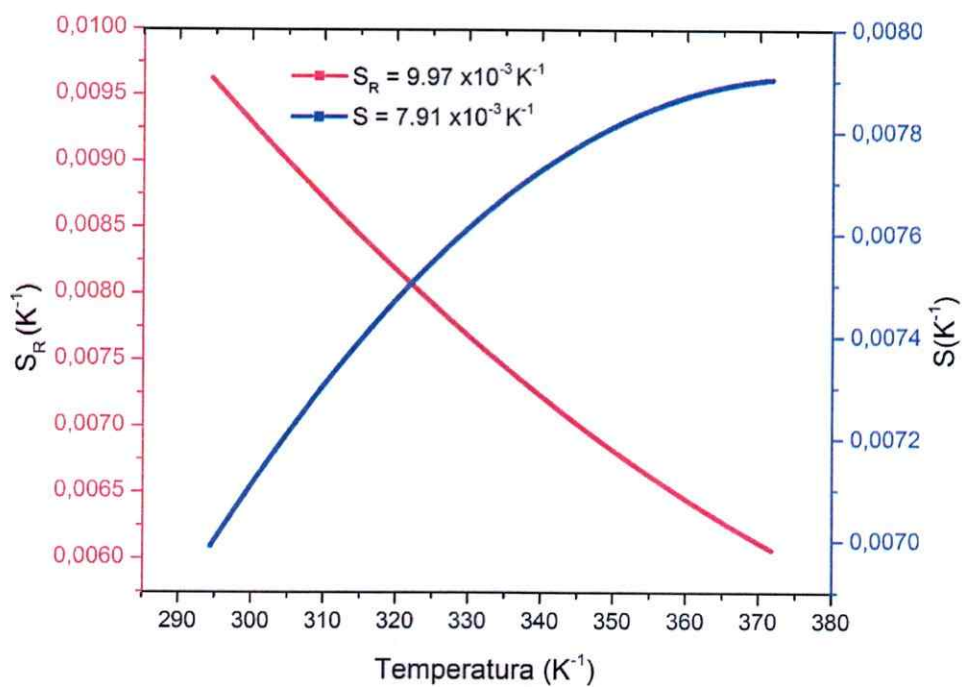


Fig. 3.75. Variación de la sensibilidad y sensibilidad relativa en función de la temperatura.

## CAPITULO CUATRO

### DISCUSIÓN GENERAL

Para que la energía fotovoltaica se convierta en una alternativa competitiva respecto al suministro convencional de energía, basada en combustibles fósiles, es necesaria una alta eficiencia de conversión de energía y un bajo costo. Sin embargo, para que su eficiencia pueda superar el límite de Shockley – Queisser, se requiere de nuevos conceptos, tales como celdas solares de unión múltiple o la conversión espectral. Debido a que las pérdidas más importantes están relacionadas con el espectro solar, las estrategias para mejorar la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos se focalizan en mejorar la coincidencia entre el espectro solar y la banda prohibida. Una de las estrategias para resolver este problema se enmarcan en la conversión espectral o conversión de fotones, las cuales transforman, a través de procesos luminiscentes la longitud de onda de fotones incidentes en longitudes de onda que coincidan con las propiedades de absorción del dispositivo semiconductor. Una ventaja de esta estrategia es que se puede aplicar a las celdas solares existentes.

El propósito central de esta Tesis doctoral es estudiar las propiedades luminiscentes de los compuestos  $\text{SrSnO}_3:\text{Ln}$  y  $\text{BaTiO}_3:\text{Ln}$

Así, el Objetivo General planteado fue sintetizar y caracterizar los compuestos  $\text{SrSnO}_3$  y  $\text{BaTiO}_3$ , doparlos con pequeñas cantidades de elementos lantánidos ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ), y co-doparlos con  $\text{Yb}^{3+}$ . Y estudiar sus propiedades luminiscentes con el fin de determinar cuál(es) podría(n) ser utilizado(s) como convertidores ascendentes para celdas solares y contribuir a incrementar la eficiencia de estos dispositivos.

Mediante el método sol – gel fue posible preparar las fases  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{SrSnO}_3$  dopadas con iones  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$ ) y las fases  $\text{BaTiO}_3:\text{Ln}^{3+}$  co-dopadas con ion  $\text{Yb}^{3+}$ . Para las fases  $\text{SrSnO}_3$  sólo se obtuvo conversión ascendente para la fase dopada con ion  $\text{Er}^{3+}$  siendo únicamente los resultados de esta fase los presentados en este trabajo.

Los patrones de Difracción de Rayos X muestran que los productos obtenidos presentan alta cristalinidad y homogeneidad en todo el rango de concentración estudiado, lo cual da cuenta de la estabilidad de la solución sólida obtenida y de la tolerancia de la red de  $\text{BaTiO}_3$  hacia la sustitución con iones lantánidos. Las fases donde el porcentaje de dopaje es superior al 15 % at. presentan impurezas debido a la no incorporación del ion  $\text{Ln}^{3+}$  en la matriz, dando como resultado la formación de fases secundarias de  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

Todas las fases  $\text{BaTiO}_3$  cristalizan en una estructura tipo perovskita, obteniéndose una mezcla de fases, la fase cúbica ( $P_{m3m}$ ) y la fase tetragonal ( $P_{4mm}$ ), lo cual fue corroborado usando Espectroscopia Raman. Debido a sus radios iónicos [70], los iones  $\text{Ln}^{3+}$  pueden incorporarse tanto en el sitio ocupado

por el ion  $Ba^{2+}$  como por el ion  $Ti^{4+}$ . En cualquier caso, la compensación de cargas viene acompañada por la generación de vacancias en la red: Cuando se sustituye solamente el ion  $Ba^{2+}$  la diferencia de carga es compensada por vacancias de ion  $Ba^{2+}$ . Si la sustitución ocurre en el sitio del ion  $Ti^{4+}$  la compensación de carga viene dada por vacancias de oxígeno. También puede ocurrir que ambos sitios sean sustituidos, en cuyo caso se produce una auto-compensación de la carga. Las estequiometrías propuestas para cada uno de estos casos son  $Ba_{1-3x/2}Ln_xTiO_3$ ,  $BaTi_{1-x}Ln_xO_{3.5}$  y  $Ba_{1-x/2}Ti_{1-x/2}Ln_xO_3$  respectivamente.

El análisis de los parámetros de red permite concluir que los iones  $Er^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  y  $Tm^{3+}$  reemplazan ambos sitios, tanto  $Ba^{2+}$  como  $Ti^{4+}$ , mostrando una mayor preferencia por lo sitios ocupados por los iones  $Ti^{4+}$  cuando el porcentaje de dopaje es bajo. Por su parte, el ion  $Yb^{3+}$  sólo puede reemplazar al ion  $Ti^{4+}$ , lo cual queda de manifiesto en las muestras que se encuentran dopadas con este ion. También es posible observar que no existe gran diferencia en los parámetros de red al comparar los volúmenes de celda unitaria, tal como se muestra en las Figs. 4.1a-b lo cual se explica debido a la poca diferencia entre los radios iónicos de  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  y  $Tm^{3+}$ , como consecuencia de la llamada contracción de los lantánidos. Ya que estos iones  $Ln^{3+}$  pueden sustituir tanto al ion  $Ba^{2+}$  como al ion  $Ti^{4+}$ , no es posible obtener una correlación sistemática del efecto de la incorporación de estos iones en la red.



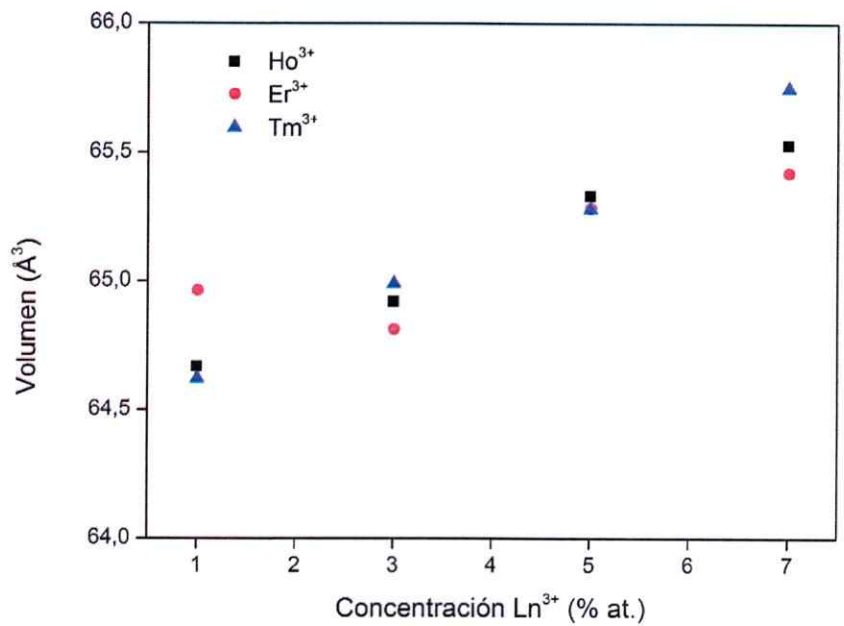
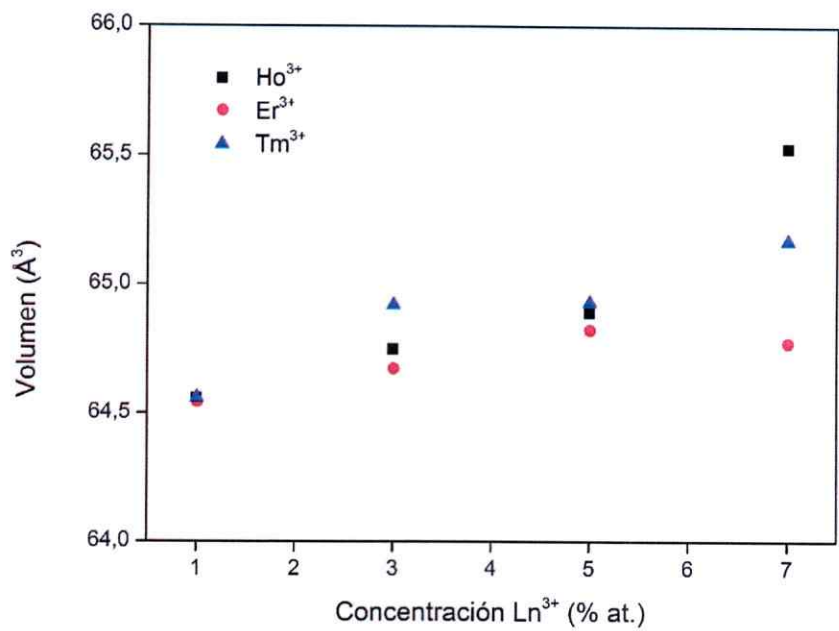


Fig. 4.1. Comparación del volumen de la celda unitaria en función de las concentraciones de ion Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> y Tm<sup>3+</sup> para a) fase cúbica y b) fase tetragonal.

Por otra parte, un análisis de los espectros Raman permite corroborar que en las fases dopadas con ion  $\text{Ho}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$  se ve favorecida la formación de la fase tetragonal debido a la incorporación de una alta concentración de estos iones ( $> 7\%$  at), mientras que, en las muestras dopadas con ion  $\text{Tm}^{3+}$  este efecto no se aprecia.

Por su parte, las fases  $\text{SrSnO}_3$  también presentan una alta cristalinidad. Sin embargo, solamente las fases dopadas con una baja concentración de ion  $\text{Er}^{3+}$  (1 y 3 % at.) son homogéneas y se encuentran libres de impurezas, lo cual permite inferir que el máximo de solubilidad del ion  $\text{Er}^{3+}$  en esta matriz es de aproximadamente un 3%. Un porcentaje mayor de ion  $\text{Er}^{3+}$  da lugar a la formación de la fase secundaria  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . En este caso, las fases sintetizadas cristalizan en una estructura tipo perovskita ortorrómbica ( $P_{bnm}$ ).

La incorporación del ion  $\text{Er}^{3+}$  en  $\text{SrSnO}_3$  sigue la misma conducta que en  $\text{BaTiO}_3$ , es decir, puede ocurrir tanto en los sitios del ion  $\text{Sr}^{2+}$  como en los sitios ocupados por el ion  $\text{Sn}^{4+}$ , generando los mismos procesos de compensación de carga derivados de la diferencia en los estados de oxidación. Nuestros resultados muestran que a medida que aumenta la concentración de ion  $\text{Er}^{3+}$  el volumen de la celda unitaria aumenta sistemáticamente, por lo tanto, es posible concluir que la inclusión del ion  $\text{Er}^{3+}$  ocurre mayoritariamente en los sitios ocupados por el ion  $\text{Ti}^{4+}$ .

Las micrografías obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido para las fases  $\text{BaTiO}_3$  dopadas muestran que se obtienen granos sin morfología

definida de dimensiones micrométricas y las imágenes de electrones retrodispersados permitieron comprobar la homogeneidad de las fases sintetizadas, lo cual fue confirmado por el análisis puntual de Energía Dispersiva de Rayos X. Por otra parte, para las fases  $\text{SrSnO}_3$  dopadas con ion  $\text{Er}^{3+}$  se observa la formación de aglomerados, cubos y agujas. La imagen de electrones retrodispersados muestra la presencia de otras fases y la falta de homogeneidad en los productos obtenidos.

Desde el punto de vista de las propiedades ópticas, los espectros de absorción permitieron identificar aquellas bandas de absorción, en la región Infrarrojo del espectro, que eran susceptibles de ser utilizadas para generar procesos de conversión ascendente CA. Además, a partir de ellos es posible calcular las fuerzas de oscilador con el fin de realizar el análisis radiativo utilizando la Teoría de Judd – Ofelt. Este análisis se realizó para el caso particular de la muestra  $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$  9% -  $\text{Yb}^{3+}$  1%, obteniéndose los parámetros de Judd – Ofelt,  $\Omega_\lambda$ , para el ion  $\text{Er}^{3+}$ , que son comparables con los valores, de estos parámetros, reportados para este ion en otros óxidos mixtos. Estos parámetros permitieron calcular las probabilidades de emisión espontánea, los tiempos de vida y *branching ratios*.

En base a lo planteado en la hipótesis de este trabajo, fue posible obtener CA a partir de la absorción de fotones de longitud de onda larga (Infrarrojo), que fueron transformados en fotones de longitud de onda corta (Visible). Se obtuvo conversión ascendente en las fases  $\text{BaTiO}_3$  dopadas con

ion  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  co – dopadas con  $\text{Yb}^{3+}$ , las fases dopadas con ion  $\text{Ho}^{3+}$  y co – dopadas con ion  $\text{Yb}^{3+}$ , y las fases  $\text{SrSnO}_3$  dopadas con ion  $\text{Er}^{3+}$ . La inclusión del ion  $\text{Yb}^{3+}$  como sensibilizador fue fundamental para la obtención de CA en las fases dopadas con ion  $\text{Ho}^{3+}$ , mientras que, en el caso de las fases dopadas con ion  $\text{Er}^{3+}$  la correlación de energía entre los niveles  $^4I_{11/2}$  de este ion, y  $^2F_{7/2}$  del ion  $\text{Yb}^{3+}$  favoreció procesos de transferencia de energía resonante entre estos iones y disminuyendo la emisión CA.

Uno de los objetivos de esta tesis es dilucidar el mecanismo de CA. Para cumplir con lo anterior, se estudiaron dos aspectos fundamentales, el número de fotones absorbidos y la dinámica de la emisión generada. Mediante el estudio de la dependencia entre la intensidad de la emisión CA en función de la potencia de bombeo del láser, se logró estimar el número de fotones absorbidos necesarios para cada emisión. Por su parte, a través de espectroscopia resuelta en el tiempo, se obtuvo las curvas de decaimiento de luminiscencia, las cuales permitieron estudiar la dinámica detrás de cada emisión. De esta forma fueron propuestos los mecanismos presentados en esta tesis.

En general, las curvas de decaimiento muestran tiempos de excitación de los niveles emisores muy cortos, lo que indica que estos niveles están siendo poblados por la absorción sucesiva de 2 o más fotones, según corresponda, tras lo cual se observa un rápido decaimiento de la emisión. Este perfil de decaimiento es consistente con el mecanismo AEF/AEE, mecanismo propuesto para la CA de las fases  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{SrSnO}_3$  dopadas con ion  $\text{Er}^{3+}$ . Para las fases

BaTiO<sub>3</sub> dopadas con ion Er<sup>3+</sup> y co-dopadas con ion Yb<sup>3+</sup> también se propuso este mecanismo, sin embargo, a través de los espectros de emisión fue posible establecer además procesos de transferencia de energía resonante entre los iones Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>. Si bien, las fases BaTiO<sub>3</sub> dopadas con ion Ho<sup>3+</sup> y co-dopadas con ion Yb<sup>3+</sup> también presentan tiempos de excitación de los niveles emisores cortos, fue posible establecer mediante el estudio de la dinámica del ion Yb<sup>3+</sup> la transferencia de energía de estos iones hacia el ion Yb<sup>3+</sup> y concluir que el mecanismo de CA para esta fase correspondía a AEF/CATE.

En el caso de las fases BaTiO<sub>3</sub> dopadas con ion Ho<sup>3+</sup> y Tm<sup>3+</sup>, se obtuvo generación de segundo armónico mediante la excitación con láser pulsado. Además, en estas fases la GSA permite correlacionar este fenómeno con la presencia de la fase tetragonal de la perovskita. La GSA se presenta en materiales que carecen de un centro de inversión y, por lo tanto, son acentrosimétricos. La fase tetragonal carece de centro de inversión mientras que la fase cúbica si lo tiene. En consecuencia, al analizar la intensidad de la GSA con los espectros Raman, es posible correlacionar de buena forma como la pérdida de fase tetragonal repercute en una menor intensidad del segundo armónico obtenido. A medida que aumenta la concentración de ion Ho<sup>3+</sup>, la intensidad de las bandas correspondientes a la fase tetragonal disminuye, de igual forma que la intensidad de la GSA, tendencia que se revierte cuando el porcentaje de dopaje alcanza el 7% at.

Para la fase  $\text{SrSnO}_3$  dopada con ion  $\text{Er}^{3+}$  fue posible realizar un estudio sobre la dependencia de la intensidad de sus emisiones provenientes de niveles muy cercanos entre sí ( $^2\text{H}_{11/2}$  y  $^4\text{S}_{3/2}$ ) con la temperatura. Esto permitió calcular la diferencia de energía entre estos dos niveles y estudiar como la relación de intensidades en la emisión de estos niveles puede ser utilizada en la determinación de la temperatura, calculando mediante la técnica el gap de energía ( $\Delta E$ ) entre los estados térmicamente acoplados  $^2\text{H}_{11/2}$  y  $^4\text{S}_{3/2}$  cuyo resultado ser  $581,09 \text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, a partir de este valor, se calcularon la sensibilidad de detección y sensibilidad relativa, cuyos valores fueron  $7,91 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  a una temperatura de 368 K y  $9,97 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  a 294 K respectivamente.

Por lo tanto, las fases  $\text{BaTiO}_3$  dopadas con ion  $\text{Er}^{3+}$  son los mejores candidatos para ser utilizados como conversores ascendentes en celdas solares de Si, ya que fue posible obtener emisión conversión ascendente a partir de la absorción de fotones provenientes de la región IR del espectro (1500 nm). La inclusión de iones  $\text{Yb}^{3+}$  no contribuyó a mejorar la emisión conversión ascendente, debido a procesos de transferencia resonante desde los iones  $\text{Er}^{3+}$  hacia los iones  $\text{Yb}^{3+}$ . Por otra parte las fases  $\text{BaTiO}_3$  dopas con ion  $\text{Ho}^{3+}$  y co-dopadas con  $\text{Yb}^{3+}$ , la emisión CA obtenida mediante la absorción de fotones IR de 975 nm, también puede ser utilizada, pero en celdas solares cuyo  $E_g$  sea mayor que el del Si.

## CAPITULO CINCO

### CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en esta tesis permiten concluir lo siguiente.

Todas las fases correspondientes a  $\text{BaTiO}_3$  dopadas con iones  $\text{Ln}^{3+}$  y codopadas con ion  $\text{Yb}^{3+}$  cristalizan en una estructura tipo perovskita, no apreciándose fases secundarias asociadas a los compuestos precursores. Sin embargo, para aquellas muestras donde el porcentaje de dopaje es alto ( $> 15\%$  at.) se observan impurezas correspondientes a compuestos relacionados con los compuestos precursores. Por otra parte, el método de síntesis utilizado genera una mezcla de fases, donde coexiste la fase cúbica y tetragonal de  $\text{BaTiO}_3$ .

La incorporación de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  como dopantes no provocó cambios en la estructura del  $\text{BaTiO}_3$ , sólo leves desplazamientos hacia valores menores de ángulo  $2\theta$ . El análisis de los parámetros de red permite concluir que los iones  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$  reemplazan ambos sitios, tanto  $\text{Ba}^{2+}$  como  $\text{Ti}^{4+}$ , mostrando una mayor predilección por lo sitios ocupados por los iones  $\text{Ti}^{4+}$  cuando el porcentaje de dopaje es bajo. Por su parte, el ion  $\text{Yb}^{3+}$  sólo puede reemplazar al ion  $\text{Ti}^{4+}$ , lo cual queda de manifiesto en las muestras que se encuentran dopadas con este ion. En cuanto a lo planteado en la hipótesis de este trabajo, se puede concluir que la incorporación de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  contribuye a la formación de una mayor

proporción de fase tetragonal sólo en aquellas fases donde el porcentaje de dopaje es alto (> 7% at.), salvo en el caso de las fases dopadas con ion  $Tm^{3+}$ .

Las fases  $SrSnO_3$  cristalizan en una estructura tipo perovskita ortorrómbica. Sin embargo, no fue posible obtener fases totalmente puras debido a las impurezas formadas durante la síntesis, situación que se acrecentó a medida que el porcentaje de dopaje fue mayor.

A partir de los parámetros de red se pudo inferir que el ingreso del ion  $Er^{3+}$  ocurre mayoritariamente en los sitios de ion  $Sn^{4+}$ .

Mediante los espectros de absorción, se calcularon las fuerzas de oscilador con el fin de realizar el análisis radiativo utilizando la Teoría de Judd – Ofelt, el cual permitió obtener los parámetros de Judd – Ofelt,  $\Omega_\lambda$ , para el ion  $Er^{3+}$  y calcular las probabilidades de emisión espontánea, los tiempos de vida y *branching ratios*. El análisis de los parámetros de Judd – Ofelt contribuirá a comprender la relación existente entre la estructura de la matriz y las propiedades ópticas observadas.

Se obtuvo conversión ascendente en las muestras dopadas con ion  $Er^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  co – dopadas con  $Yb^{3+}$ , y las muestras dopadas con ion  $Ho^{3+}$  y co – dopadas con ion  $Yb^{3+}$ .

En el caso de las muestras dopadas con ion  $Er^{3+}$  y  $Er^{3+}$  co – dopadas con ion  $Yb^{3+}$ , se obtuvo conversión ascendente excitando a 1500 nm. En ambos casos se obtuvieron emisiones en verde, rojo e IR correspondientes a las



transiciones  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  y  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  respectivamente, siendo la emisión IR la más intensa en ambos casos. El proceso ocurre debido a la absorción de 2 fotones para la emisión IR y 3 fotones para la emisión en rojo y verde. Por su parte, las curvas de decaimiento permiten afirmar que el mecanismo por el cual transcurre la conversión ascendente es mayoritariamente Absorción de Estado Fundamental/Absorción de Estados Excitados en todos los casos. Además, para el caso particular de las muestras dopadas con ion  $Er^{3+}$  y co – dopadas con ion  $Yb^{3+}$  se pudo demostrar la transferencia de energía desde el ion  $Er^{3+}$  hacia el ion  $Yb^{3+}$ .

Por su parte, para las muestras dopadas con ion  $Ho^{3+}$  y co – dopadas con ion  $Yb^{3+}$  se obtuvo conversión ascendente excitando a 975 nm. Aquí también se obtuvo emisiones en verde, rojo e IR correspondientes a las transiciones electrónicas del ion  $Ho^{3+}$   $^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_8$ ;  $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$  y  $^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_7$  respectivamente, siendo la emisión en verde la más intensa. En este caso, la conversión ascendente es un proceso que involucra la absorción de 2 fotones para todas las emisiones, siendo el ion  $Yb^{3+}$  quien absorbe estos fotones y transfiere esa energía a iones  $Ho^{3+}$  vecinos. En consecuencia, el mecanismo involucrado en este proceso es Absorción de Estado Fundamental/Conversión Ascendente por Transferencia de Energía.

Para la fase  $SrSnO_3:Er^{3+}$  se obtuvo conversión ascendente excitando sólo a 975 nm. Los espectros de emisión de estas muestras mostraron emisiones intensas en verde y una débil emisión en rojo correspondientes a las transiciones

$^2H_{11/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  y  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  respectivamente. El proceso ocurre debido a la absorción de 2 fotones. Además, fue posible establecer mediante la curva de decaimiento que la conversión ascendente sucede mediante el mecanismo Absorción de Estado Fundamental/Absorción de Estados Excitados.

La relación de intensidad de ambas emisiones en verde muestra una dependencia con la temperatura que puede ser utilizada como un sensor óptico de temperatura.

Mediante la técnica del RIF fue posible obtener el gap de energía ( $\Delta E$ ) entre los estados térmicamente acoplados  $^2H_{11/2}$  y  $^4S_{3/2}$  el cual resulto ser  $581,09 \text{ cm}^{-1}$ . Finalmente la sensibilidad de detección y sensibilidad relativa obtenidas fueron  $7,91 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  a una temperatura de 368 K y  $9,97 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  a 294 K respectivamente.

Por lo tanto, las fases  $\text{BaTiO}_3$  dopadas con ion  $\text{Er}^{3+}$  son los mejores candidatos para ser utilizados como conversores ascendentes en celdas solares de Si, ya que fue posible obtener emisión conversión ascendente a partir de la absorción de fotones provenientes de la región IR del espectro (1500 nm). La inclusión de iones  $\text{Yb}^{3+}$  no contribuyó a mejorar la emisión conversión ascendente, debido a procesos de transferencia resonante desde los iones  $\text{Er}^{3+}$  hacia los iones  $\text{Yb}^{3+}$ . Para aquellas muestras co-dopadas con  $\text{Yb}^{3+}$ , la emisión conversión ascendente obtenida mediante la absorción de fotones IR de 975 nm, también puede ser utilizada, pero en celdas solares cuyo  $E_g$  sea mayor que el del Si.

En conclusión, fue posible obtener conversión ascendente a partir de la absorción de fotones provenientes de la zona IR del espectro. Gracias a los niveles de energía de los iones  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Ho}^{3+}$  se obtuvieron fotones cuyas longitudes de onda coinciden con el rango de absorción de distintos materiales utilizados en dispositivos fotovoltaicos, y por lo tanto, contribuyen a disminuir las pérdidas por transmisión que sufren estos dispositivos.

Finalmente, la utilización de óxidos tipo perovskita como matrices es adecuada, ya que, estructuralmente toleran bien la sustitución, sin embargo, la formación de vacancias a causa de la compensación de cargas es una variable a considerar a la hora de diseñar un conversor ascendente, ya que la intensidad de la emisión se ve mermada debido a la transferencia de energía a trampas en la red.

## BIBLIOGRAFÍA

1. MACKAY, D. J. D. 2008. Sustainable energy without the hot air. Cambridge, UIT Cambridge Ltd. 38p.
2. GREEN, M.A. 2001. Third generation photovoltaic's: Ultra-high conversion efficiency at low cost. Progress in Photovoltaic's: Research and Applications. 9. 123 – 125.
3. BAGNALL, D.M. y BORELAND. M. 2008. Photovoltaic technologies. Energy Policy. 36. 4390 – 4396.
4. RICHARDS, B.S. 2006. Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers. Solar Energy Materials and Solar Cells. 90. 2329 – 2337
5. DE WILD, J. 2012. Photon upconversion for thin film solar cells. Tesis para obtener el grado de Doctor. Utrecht. Universiteit Utrecht.
6. SCHOCHLEY, W. y QUEISSER, H.J. 1961. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. Journal of Applied Physics. 32. 510 – 519.
7. VAN DER ENDE, B.M, AARTS, L. y MEIJERINK, A. 2009. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells. Physical Chemistry Chemical Physics. 11. 11081 – 11095.
8. GREEN, M.A. 2002. Photovoltaic principles. Physica E. 14. 11 – 17
9. GREEN, M.A. 2002. Third generation photovoltaic's: solar cells for 2020 and beyond. Physica E. 14. 65 – 70.

10. LUQUE, A. y MARTI, A. 1997. Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels. *Physical Review Letters*. 78 (26): 5014 - 5017.
11. PALACIOS, P. SÁNCHEZ, K. CONESA, J.C. y WAHNÓN, P. 2006. First principles calculation of isolated intermediate bands formation in a transition metal-doped chalcopyrite-type semiconductor. *Physica Status Solidi*. 6 (203). 1395 – 1401.
12. MARTI, A. y ARAÚJO, G. 1996. Limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion in multigap systems *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 43, 203 - 222.
13. SHALAV, A. RICHARDS, B.S. y GREEN, M.A. 2007. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Up-conversion. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 91. 829 – 842.
14. VAN SARK, W. DE WILD, J. RATH, J. K. MEIJERINK, A. y SCHROPP, R. E. 2013. Upconversion in solar cells. *Nanoscale Research Letters*. 8. 81 – 90.
15. WANG, H-Q. BATENTSCHUK, M. OSVET, A. PINNA, L. y BRABEC, C. J. 2011. Rare-earth ion doped up-conversion materials for photovoltaic applications. *Advanced Materials*. 23. 2675 – 2680.
16. ZHANG, Q. Y. y HUANG, X. Y. 2010. Recent progress in quantum cutting phosphors. *Progress in Materials Science*. 55. 353 – 427.
17. TRUPKE, T. GREEN, M.A. y WÜRFEL, P. 2002. Improving solar cells efficiencies by down conversion of high-energy photons. *Journal of Applied Physics*. 92 (3). 1668 – 1674.

18. FLORENCIO, L de A. GÓMEZ-MALAGÓN, L. A. LIMA, B. C. GOMES, A. S. L. GARCIA, J.A.M. y KASSAB, L. R. P. 2016. Efficiency enhancement in solar cells using photon down-conversion in Tb/Yb tellurite glass. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 157. 468 – 475.
19. YAO, N. HUANG, J. FU, K. LIU, S. DONG, E. WANG, Y. XU, X. ZHU, M. y CAO, B. 2014. Efficiency enhancement in dye-sensitized solar cells with down conversion material ZnO: Eu<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>. *Journal of Powder Sources*. 267. 405 – 410.
20. DUMONT, L. CARDIN, J. BENZO, P. CARRADA, M. LABBE, C. RICHARD, A. L. INGRAM, D. C. JADWISIENCZAK, W. M. y GOURBILLEAU, F. 2016. SiN<sub>x</sub>:Tb<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>, an efficient down-conversion layer compatible with a silicon solar cell process. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 145. 84 - 92.
21. SUYVER, J. F. AEBISCHER, A. BINER, D. GERNER, P. GRIMM, J. HEER, S. KRÄMER, K. W. REINHARD, C. y GÜDEL, H. U. 2005. Novel materials doped with trivalent lanthanides and transition metal ions showing near-infrared to visible upconversion. *Optical Materials*. 27. 1111 – 1130.
22. STRÜMPEL, C. McCANN, M. BEAUCARNE, G. ARKHIPOV, V. SLAOUI, A. SVTCEK, V. DEL CAÑIZO, C. y TOBIAS, I. 2007. Modifying the solar spectrum to enhanced silicon solar cell efficiency-An overview of available materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 91. 238 – 249.
23. GIBART, P. AUZEL, F. GUILLAUME, J. C. y ZAHRAMAN, K. 1995. IR response of substrate-free GaAs solar cells using two-photon up-conversion. En: 13th EPVSEC. Nice, France. p 85

24. GOETZBERGER, A. HEBLING, C. y SCHOCK, H.-W. 2003. Photovoltaic materials, history, status and outlook. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 40. 1 - 46
25. MATHEW, X. 2002. Band gap of CdTe thin films – The dependence on temperature. *Journal of Materials Science*. 21. 529 – 531.
26. GRÄTZEL, M. 2003. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 4. 145 - 153
27. DIEKE, G. H. y CROSSWHITE, H. M. 1963. The spectra of the doubly and triply ionized rare earths. *Applied Optics*. 2. 7. 675 – 686.
28. HUHEEY, J. E. KEITER, E. A. KEITER, R. L. 2007. *Química Inorgánica. Principios de Estructura y Reactividad*. Oxford New York. OXFORD University Press. p1023
29. WANG, F. y LIU, X. 2009. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals. *Chemical Society Reviews*. 38. 976 – 989.
30. LIAN, H. HOU, Z. SHANG, M, GENG, D. ZHANG, Y. y LIN, J. 2013. Rare earth ions doped phosphors for improving efficiencies of solar cells. *Energy*. 57. 270 – 283.
31. AUZEL, F. 2004. Upconversion and Anti-Stokes processes with f and d ions in solids. *Chemical Reviews*. 104. 139 – 173.
32. OHWAKI, J. y WANG, Y. 1994. Efficient 1.5  $\mu\text{m}$  to visible upconversion in  $\text{Er}^{3+}$ -doped halide phosphors. *Japanese Journal of Applied Physics*. 33. 2. 334 – 337.

33. GAMELIN, D. R. y GÜDEL, H. U. 2001. Upconversion processes in transition metal and rare earth metal systems. *Topics in Current Chemistry*. 214. 1 – 56.
34. POLLNAU, M. GAMELIN, D. R, LÜTHI, S. R. y GÜDEL, H. U. 2000. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. *Physical Review B*. 61. 3337 – 3346.
35. DANEV, S. A. LUMMEN, T. T. A. BARNES, E. KUMAR, A. y GOPALAN, V. 2011. Probing ferroelectrics using optical second harmonic generation. *Journal of the American Ceramic Society*. 94. 2699 – 2727.
36. PANTAZIS, P. MALONEY, J. WU, D. y FRASER, S. E. 2010. Second harmonic generation (SHG) nanoprobe for in vivo imaging. *Proceedings of the National Academy of Sciences PNAS*. 107. 14535 – 14540.
37. JUDD, B. R. 1962. Optical absorption intensities of rare earth ions. *Physical Review*. 127. 3. 750 – 761.
38. OFELT, G. S. 1962. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *The Journal of Chemical Physics*. 37. 3. 511 – 520.
39. CARNALL, W. T. CROSSWHITE, H. y CROSSWHITE, H. M. 1978. Energy level structure and probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in  $\text{LaF}_3$ . Chemistry Division, Argonne National Laboratory.
40. CARNALL, W. T. FIELDS, P. R. y RAJNAK, J. 1968. Electronic energy levels in the trivalent aquo ions. I.  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pm}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$ . *Journal of Chemistry Physics*. 49. 4424 - 4442.
41. HARO-GONZÁLEZ, P. 2011. Obtención y caracterización de nanocristales de SBN para aplicaciones ópticas. Tesis para obtener el grado de Doctor. San



Cristóbal de La Laguna, Universidad de La Laguna, Departamento de Física Fundamental y Experimental, Electrónica y Sistemas.

42. GARCÍA-SOLÉ, J. BAUSÁ, L. E. y JAQUE, D. 2005. An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. Chichester West Sussex. John Wiley & Sons, Ltd. 283p.
43. SAXENA, V. N. 1983. Phosphors for solar cells: Tb-doped lanthanum fluoride and Tm-doped calcium tungstate. Indian Journal of Pure and Applied Physics. 21. 5. 306 – 307.
44. SHALAV, A. RICHARDS, B. TRUPKE, T. CORKISH, R. KRÄMER, K. GÜDEL, H. y GREEN, M. 2003. The application of up-converting phosphors for increased solar cell conversion efficiencies. En: Third Conference on Photovoltaic Energy Conversion.
45. CHENG, Y. Y. FÜCKEL, B. MACQUEEN, R. W. KHOURY, T. CLADY, R. G. R. C. SCHULZE, T. F. EKINS-DAUKES, N. J. CROSSLEY, M. J. STANNOWSKI, B. LIPS, K. y SCHMIDT, T. W. 2012. Improving the light-harvesting of amorphous silicon solar cells with photochemical upconversion. Energy & Environmental Science. 5. 6953 – 6959.
46. SHAN, G. y DEMOPOULOS, G. P. 2010. Near-infrared sunlight harvesting in dye-sensitized solar cell via the insertion of an upconverter-TiO<sub>2</sub> nanocomposite layer. Advanced Materials. 22. 4373 – 4377.
47. LI, D. WANG, Y. ZHANG, X. SHI, G. LIU, G. y SONG, Y. 2013. White upconversion emission in Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> doped SrMoO<sub>4</sub> nanocrystals by high

- excited state energy transfer. *Journal of Alloys and Compounds*. 550. 509 – 513.
48. BLASSE, G. y GRABMAIER, B. C. 1994. *Luminescent Materials*. Springer-Verlag, Berlin. 232p.
49. KYOMEN, T. SAKAMOTO, R. SAKAMOTO, N. KUNIGI, S. y ITOH, M. 2005. Photoluminescence properties of Pr-doped (Ca,Sr,Ba)TiO<sub>3</sub>. *Chemical Materials*. 17. 3200 – 3204.
50. STANULIS, A. KATELNIKOVAS, A. ENSELING, D. DUTCZAK, D. SAKIRZANOVAS, S. VAN BAEL, M. HARDY, A. KAREIVA. A. y JÜSTEL, T. 2014. Luminescence properties of Sm<sup>3+</sup>-doped alkaline earth orthostannates. *Optical Materials*. 36. 1146 – 1152.
51. CABALLERO, A.C. FERNÁNDEZ, J. F. DURAN, P. y MOURE C. 1994. Titanato de bario cerámico. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 33. 5 – 21.
52. FUENTES, S. BARRAZA, N. VELOSO, E. VILLARROEL, R. y LLANOS, J. 2013. Effects of Eu substitution on luminescent and magnetic properties of BaTiO<sub>3</sub> nanomaterials. *Journal of Alloys and Compounds*. 569. 52 – 57.
53. LIU, Z. y LIU, Y. 2005. Synthesis and luminescent properties of a new green afterglow phosphor CaSnO<sub>3</sub>:Tb. *Materials Chemistry and Physics*. 93. 129 – 132.
54. LEI, B. LI, B. ZHANG, H. y LI, W. 2007. Preparation and luminescence properties of CaSnO<sub>3</sub>:Sm<sup>3+</sup> phosphor emitting in the reddish orange region. *Optical Materials*. 29. 1491 – 1494.

55. CHEN, X. Y. MA, C. BAO, S. P. y ZHANG, H. Y. 2010. Novel porous  $\text{CaSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}^{3+}$  phosphors by co-precipitation synthesis and postannealing approach: A general route to alkaline-earth stannates. *Journal Alloys and Compounds*. 497. 354 – 359.
56. OUNI, S. NOURI, S. ROHLICEK, J. y HASSEN, R. B. 2012. Structural and electrical properties of sol-gel prepared  $\text{Sr}_{1-x}\text{Er}_x\text{SnO}_{3-\delta}$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 192. 132 – 138.
57. GOLDSCHMIDT, V. M. 1926. Die Gasetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften*. 14. 477 – 485.
58. DUTTA, D. P. BALLAL, A. NUWAD, J. y TYAGI, A. K. 2014. Optical properties of sonochemically synthesized rare earth ions doped  $\text{BaTiO}_3$  nanophosphors: Probable candidate for white light emission. *Journal of Luminescence*. 148. 230 – 237.
59. SUN, Q. CHEN, X. LIU, Z. WANG, F. JIANG, Z. y WANG, C. 2011. Enhancement of the upconversion luminescence intensity in  $\text{Er}^{3+}$  doped  $\text{BaTiO}_3$  nanocrystals by codoping with  $\text{Li}^+$  ions. *Journal of Alloys and Compounds*. 509. 5336 – 5340.
60. ASIAIE, R. ZHU, W. AKBAR, S. A. DUTTA, P. K. 1996. Characterization of submicron particles of tetragonal  $\text{BaTiO}_3$ . *Chemistry of Materials*. 8. 226 – 234.
61. LU, D. OGATA, T. UNUMA, H. LI, X. LI, N. y SUN, X. 2011. Self-compensation characteristics of Eu ions in  $\text{BaTiO}_3$ . *Solid State Ionics*. 201. 6 – 10.

62. CHEN, L. LIANG, X. LONG, Z. y WEI, X. 2012. Upconversion photoluminescence properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  powders with different phase structure. *Journal of Alloys and Compounds*. 516. 49 – 52.
63. MÉNDEZ-GONZÁLEZ, Y. PELÁIZ-BARRANCO, A. CALDERÓN-PIÑAR, F. y CASTELLANOS-GUZMÁN, A.G. 2010. Titanato de plomo modificado con tierras raras; incorporación a sitios A y/o B de la estructura perovskita. *Revista Cubana de Física*. 27. 234 – 237.
64. LE BAIL, A. 2005. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. *Powder Diffraction*. 20. 316 – 326.
65. LE BAIL, A. DUROY, H. y FOURQUET, J. L. 1988. Ab-initio structure determination of  $\text{LiSbWO}_6$  by X-ray powder diffraction. *Materials Research Bulletin*. 23. 447 – 452.
66. PETRICEK, V. DUSEK, M. y PALATINUS, L. 2014. Crystallographic computing system JANA2006: General features. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials* 229. 345 – 352.
67. LONG, J. YANG, L. y WEI, X. 2013. Lattice, elastic properties and Debye temperatures of  $\text{ATiO}_3$  (A = Ba, Ca, Pb, Sr) from first-principles. *Journal of Alloys and Compounds*. 549. 336 – 340.
68. EVARESTOV, R. A. y BANDURA, A. V. 2012. First-principles calculations on the four phases of  $\text{BaTiO}_3$ . *Journal of Computational Chemistry*. 33. 1123 – 1130.

69. VEGA, M. FUENTES, S. MARTIN, I. R. y LLANOS, J. 2016. Up-conversion photoluminescence of BaTiO<sub>3</sub> doped with Er<sup>3+</sup> under excitation at 1500 nm. *Material Research Bulletin*. 86. 95 – 100.
70. SHANNON, R. D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*. A32. 751 – 767.
71. SMITH, M. B. PAGE, K. SIEGRIST, T. REDMOND, P. L. WALTER, E. C. SESHADRI, R. BROUS, L. E. y STEIGERWALD, M. L. 2008. Crystal structure and the paraelectric-to-ferroelectric phase transition of nanoscale BaTiO<sub>3</sub>. *Journal of the American Chemical Society*. 130. 6955 – 6963.
72. CHÁVEZ, E. FUENTES, S. ZÁRATE, R. A. y PADILLA-CAMPOS, L. Padilla-CAMPOS. 2010. Structural analysis of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub>. *Journal of Molecular Structure*. 984. 131 – 136.
73. YAO, Z. LIU, H. LIU, Y. WU, Z. SHEN, Z. LIU, Y. y CAO, M. 2008. Structure and dielectric behavior of Nd-doped BaTiO<sub>3</sub> perovskites. *Materials Chemistry and Physics*. 109. 475 – 481.
74. HERMET, P. VEITHEN, M. y GHOSEZ, P. 2009. Raman scattering intensities in BaTiO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub> prototypical ferroelectrics from density functional theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 21. 215901
75. WANG, C. XIA, H. FENG, Z. ZHANG, Z. JIANG, D. ZHANG, J. HE, S. TANG, Q. SHENG, Q. GU, X. ZHANG, Y. CHEN, B. y JIANG, H. 2016. Infrared spectral properties for α-NaYF<sub>4</sub> single crystal of various Er<sup>3+</sup> doping concentrations. *Optics & Laser Technology*. 82. 157 – 162.

76. TSUR, Y. DUNBAR, T. D. y RANDALL, C. A. 2001. Crystal and defect chemistry of rare earth cations in BaTiO<sub>3</sub>. *Journal of Electroceramics*. 7. 25 – 34.
77. GARRIDO – HERNÁNDEZ, A. GARCÍA – MURILLO, A. CARRILLO – ROMO, F de J. CRUZ – SANTIAGO, L. A. CHADEYRON, G. MORALES – RAMÍREZ, A de J. y VELUMANI, S. 2014. Structural studies of BaTiO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> and BaTiO<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup> powders synthesized by hydrothermal method. *Journal of Rare Earths*. 32. (11). 1016 – 1021.
78. HAYASHI, H. NAKAMURA, T. y EBINA, T. 2013. In-situ Raman spectroscopy of BaTiO<sub>3</sub> particles for tetragonal-cubic transformation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 74. 957 – 962.
79. CANTELAR, E. MARIN – DOBRINCIC, M. JARDIEL, T. CABALLERO, A. C. y CUSSÓ, F. 2015. Judd – Ofelt analysis of powder samples: LiNbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> submicron-sized particles as a model case. *Optical Materials*. 41. 122 – 125.
80. YAO, G. LIN, C. MENG, Q. STANLEY MEY, P. y BERRY, M. T. 2015. Calculation of Judd – Ofelt parameters for Er<sup>3+</sup> in β-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> from emission intensity ratios and diffuse reflectance spectra. *Journal of Luminescence*. 160. 276 – 281.
81. CARNALL, W. T. 1979. The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution. En: GSCHNEIDNER JR, K. A. y EIRING, L. (Eds.). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Volume 3*. North Holland. 171 – 208.

82. WEMPLE, S. M. DIDOMENICO, M. y CAMLIBEL, I. 1968. Dielectric and optical properties of melt-grown BaTiO<sub>3</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 29. 1797 – 1803.
83. HEHLEN, M. P. BRIK, M. G. y KRÄMER, K. W. 2013. 50th anniversary of the Judd – Ofelt theory: An experimentalist's view of the formalism and its application. *Journal of Luminescence*. 136. 221 – 239.
84. GÖRLLER-WALRAND, C. y BINNEMANS, K. 1998. Spectral intensities of f-f transitions. *En: GSCHNEIDNER JR, K. A. y EIRING, L. (Eds.). Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Volume 25*. North Holland. 101 – 264.
85. HENRIE, D. E. FELLOWS, R. L. y CHOPPIN, G. R. 1976. Hypersensitivity in the electronic transitions of lanthanide and actinide complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 18. 199 – 224.
86. JORGENSEN, C. K. y REISFELD, R. 1983. Judd – Ofelt parameters and chemical bonding. *Journal of the Less Common Metals*. 93. 107 – 112.
87. VEGA, M. ALEMANY, P. MARTIN, I. R. y LLANOS, J. 2017. Structural properties, Judd – Ofelt calculations, and near infrared to visible photon up-conversion in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> doped BaTiO<sub>3</sub> phosphors under excitation at 1500 nm. *RSC Advances*. 7. 10529 - 10538.
88. HERNÁNDEZ – RODRÍGUEZ, M. A. IMANIEH, M. H. MARTIN, L. L. y MARTIN, I. R. 2013. Experimental enhancement of the photocurrent in a solar cell using upconversion process in fluoroindate glasses exciting at 1480 nm. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 116. 171 – 175.

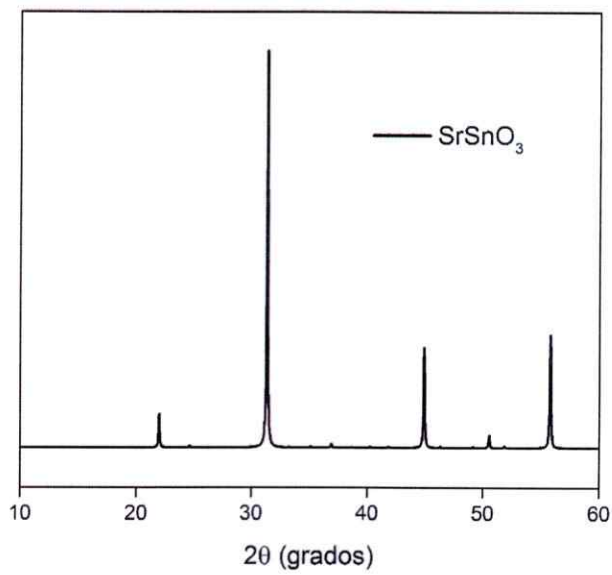
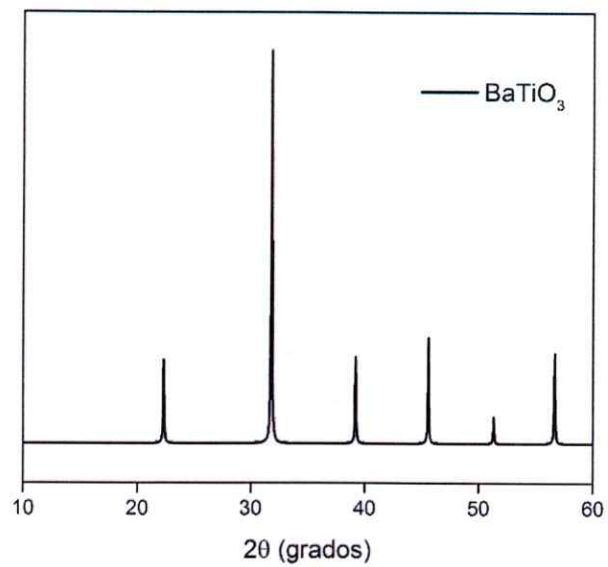
89. GEORGESCU, S. STEFAN, A. TOMA, O. y VOICULESCU, A. 2015. Judd – Ofelt analysis of  $\text{Ho}^{3+}$  doped in ceramic  $\text{CaSc}_2\text{O}_4$ . *Journal of Luminescence*. 162. 174 – 179.
90. LI, D. XU, W. KUAN, P. LI, W. LIN, Z. WANG, X. ZHANG, L. YU, C. LI, K. y HU, L. 2016. Spectroscopic and laser properties of  $\text{Ho}^{3+}$  doped lanthanum-tungsten-tellurite glass and fiber. *Ceramics International*. 42. 10439 – 10497.
91. WATRAS, A. DEREN, P. J. PAZIK, R. y MALESZKA – BAGINSKA, K. 2012. Upconversion luminescence properties of nanocrystallite  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel doped with  $\text{Ho}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  ions. *Optical Materials*. 34. 2041 – 2044.
92. DU, P. y SU YU, J. 2016. Upconversion emission and cathodoluminescence of  $\text{Yb}^{3+}$  ions activated  $\text{BiOCl}:\text{Ho}^{3+}$  phosphors. *Materials Letters*. 169. 135 – 139.
93. ZHOU, Y. WANG, H. XU, B. y CAO, L. 2015. Concentration - dependent up – converted luminescence of  $\text{Ho}^{3+}$  -  $\text{Yb}^{3+}$  co – doped yttrium – stabilized zirconia phosphors. *Journal of Luminescence*. 161. 288 – 292.
94. RODRÍGUEZ – MENDOZA, U. R. y LAHOZ, F. 2016. NIR upconversion emission of  $\text{Tm}^{3+}$  doped glassceramics for solar cells applications. *Journal of Luminescence*. 179. 40 – 43.
95. MURALIDHARA, M. ABARASU, V. PERUMAL, A. E. y SILVAKUMAR, K. 2017. Room temperature ferromagnetism in Cr doped  $\text{SrSnO}_3$  perovskite system. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 28. 4125 – 4137.

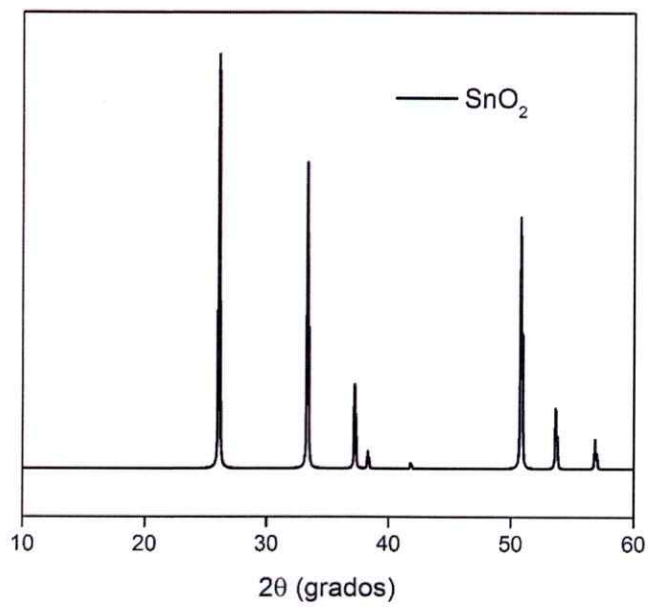
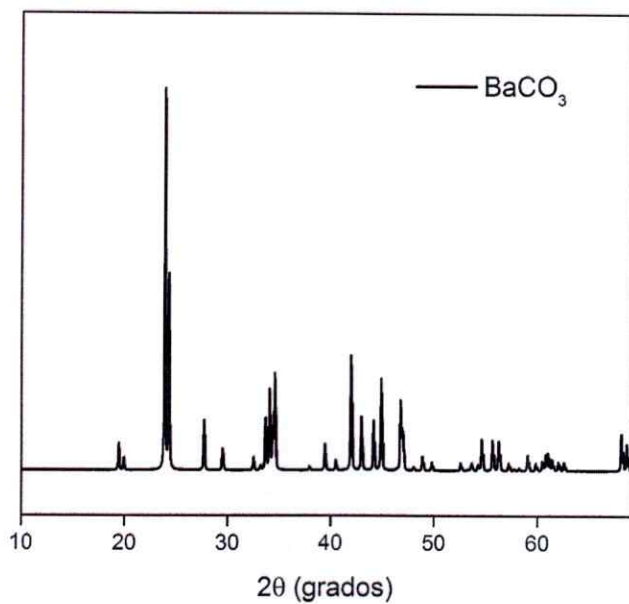


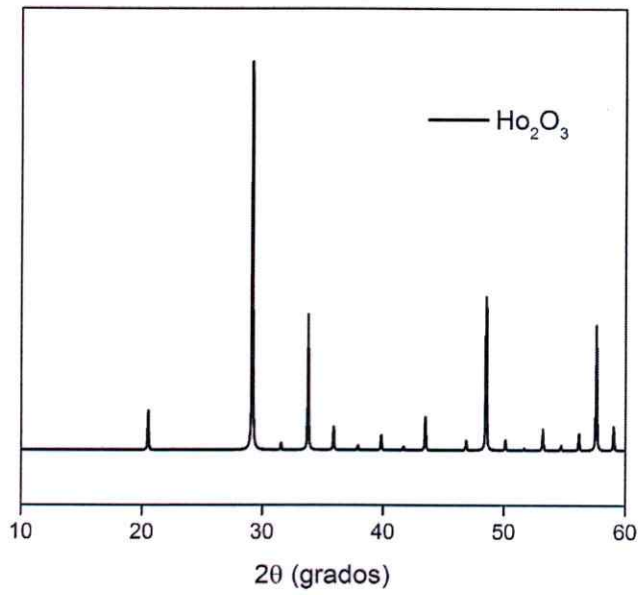
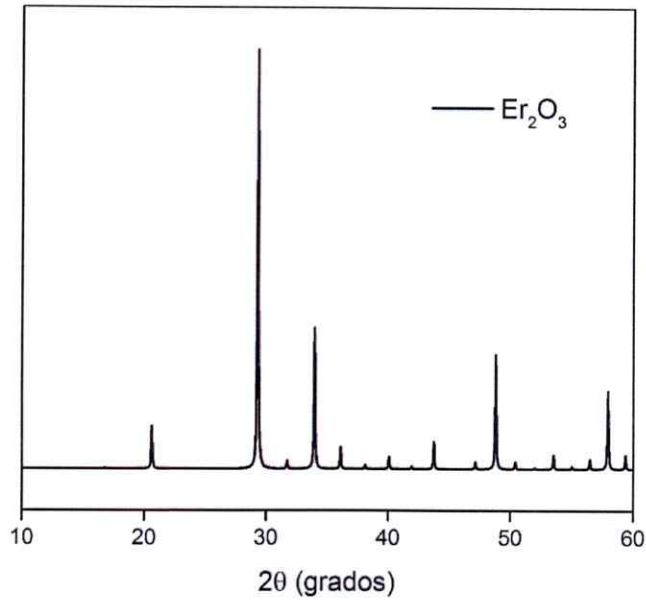
96. UDAWATTE, C. P. KAKIHANA, M. y YOSHIMURA, M. 2000. Low temperature synthesis of pure  $\text{SrSnO}_3$  and the  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{SnO}_3$  solid solution by the polymerized complex method. *Solid State Ionics*. 128. 217 - .
97. WADE, S. A. COLLINS, S. F. y BAXTER, G. W. 2003. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. *Journal of Applied Physics*. 94. 4743 – 4756.
98. KUMAR – RAI, V. 2007. Temperature sensors and optical sensors. *Applied Physics B: Laser and Optics*. 88. 297 – 303.
99. BRITES, C. D. S. MILLAN, A. y CARLOS, L. D. 2016. Lanthanides in luminescent thermometry. En: BÜNZLI, J. C. y PECHARSKY, V. K. (Eds.). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Volume 49*. North Holland. 339 – 427.
100. ZHOU, S. DENG, K. WEI, X. JIANG, G. DUAN, C. CHEN, Y. y YIN, M. 2013. Upconversion luminescence of  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  for temperature sensing. *Optics Communications*. 291. 138 – 142.
101. PISARSKI, W. A. PISARSKA, J. LISIECKI, R. y RYBA-ROMANOSWSKI, W. 2016.  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped lead germanate glasses for up-conversion luminescence temperature sensors. *Sensors and Actuators A*. 252. 54 – 58.

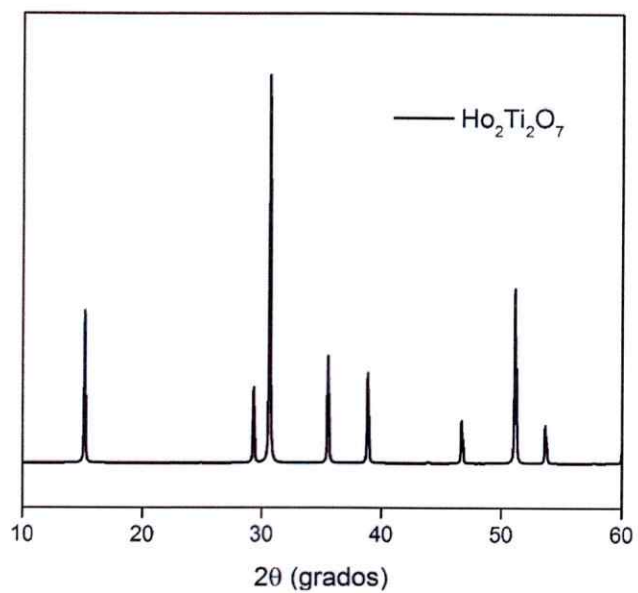
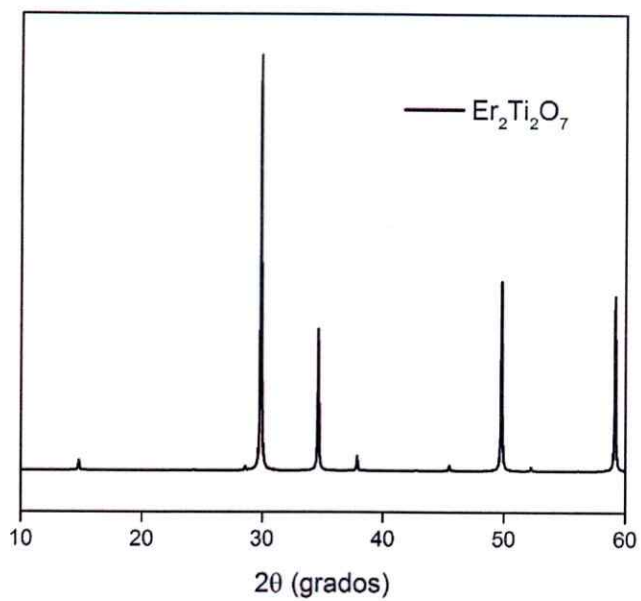
## ANEXOS

Anexo 1: Diagramas de polvo de referencia obtenidos a partir de la base de datos ICSD.









## Anexo 2: Publicaciones

- "M. Vega, S. Fuentes, I.R. Martin, J. Llanos, Up-conversion photoluminescence of BaTiO<sub>3</sub> doped with Er<sup>3+</sup> under excitation at 1500 nm, *Materials Research Bulletin*, 86, 2017, 95 - 100.
- S. Fuentes, P. Muñoz, J. Llanos, M. Vega, I.R. Martin, E. Chavez-Angel, Synthesis and optical characterization of Er-doped bismuth titanate nanoparticles grown by sol-gel hydrothermal method, *Ceramics International*, 43, 2017, 3623 – 3630.
- M. Vega, P. Alemany, I.R. Martin, J. Llanos, Structural properties, Judd-Ofelt calculations, and near infrared to visible photon up-conversion in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> doped BaTiO<sub>3</sub> phosphors under excitation at 1500 nm, *RSC Advances*, 7, 2017, 10529 – 10538.
- E. Cortés-Adasme, M. Vega, I.R. Martin, J. Llanos, Synthesis and characterization of SrSnO<sub>3</sub> doped with Er<sup>3+</sup> for up-conversion luminescence temperature sensors, *RSC Advances*, 7, 46796 – 46802.

### Anexo 3.- Presentaciones en Congresos

- "Síntesis y caracterización de BaTiO<sub>3</sub>:Er. Materiales para realizar Up-Conversion" presentado en XV Encuentro de Química Inorgánica, 10 – 12 de diciembre de 2014, Catillo, Chile.
- "Up-Conversion luminescence, Raman and thermal stability of BaTiO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>" presentado en 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices (iCom), 31 de Agosto – 04 de Septiembre de 2015, Buvda, Montenegro.
- "Up-Conversion emission in BaTiO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>" presentado en XXII Latin American Symposium on Solid State Physics, 30 de Noviembre – 04 de Diciembre 2015, Puerto Varas, Chile.
- "Síntesis, caracterización estructural y luminiscencia de SrSnO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>" presentado en 32° Congreso Latinoamericano de Química CLAQ 2016, 19 – 22 de Enero 2016, Concepción, Chile.
- "Conversión Ascendente en BaTiO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> co-dopada con Yb<sup>3+</sup> excitando a 1500 nm" presentado en XVI Encuentro de Química Inorgánica, 15 – 18 de noviembre de 2016, La Serena, Chile.
- "Near infrared to visible photon up-conversion in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> doped BaTiO<sub>3</sub>. Structural and Judd – Ofelt properties" presentado en 18th International Conference on Luminescence, 27 de agosto – 01 de septiembre de 2017, Joao Pessoa, Brasil.

- “Cálculos de Judd-Ofelt en BaTiO<sub>3</sub> dopado con Er<sup>3+</sup> (9% at.)/ Yb<sup>3+</sup> (1% at.)” presentado en XXXII Jornadas Chilenas de Química, 09 – 12 de enero de 2018, Puerto Varas, Chile.
- “Conversión Ascendente en BaTiO<sub>3</sub> dopado con Ho<sup>3+</sup> y co-dopado con Yb<sup>3+</sup>” presentado en XXXII Jornadas Chilenas de Química, 09 – 12 de enero de 2018, Puerto Varas, Chile.