



CONVERSORES DE ENERGÍA INFRARROJA A VISIBLE PARA INCREMENTAR LA EFICIENCIA EN CELDAS SOLARES.



Como requisito para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias (Óptica)

Asesor:

Dr. Haggeo Desirena Enrriquez

Presenta:

Ing. Fís. Jorge Alberto Molina González

Diciembre de 2017
León, Guanajuato, México



**CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN OPTICA, A.C.**

Tesis de maestría:

**CONVERSORES DE ENERGÍA INFRARROJA
A VISIBLE PARA INCREMENTAR LA
EFICIENCIA EN CELDAS SOLARES.**

Como Requisito Para Obtener el Grado de:
MAESTRO EN CIENCIAS (ÓPTICA)

Presenta:

Ing. Fís. Jorge Alberto Molina González

Asesor:

Dr. Haggeo Desirena Enríquez

A las almas que son eternidad,
Gerardito, Tano va por ustedes.

Agradecimientos

A mis padres, el resultado de los triunfos que logran los hijos es debido a la cosecha y esfuerzo de ustedes. La educación que recibí me ha permitido superarme y centrarme. A mis hermanos, ya que me han aguantado en esta aventura que es la ciencia, soportando y motivando cada palabra, broma o ausencia de mi parte. A mi familia, los que siempre están ahí.

A mi bella flor, mi novia Michelle, siempre has estado como apoyo en este camino. Me motivas, inspiras, me convences de lo bueno que puedo llegar a ser. Agradezco cada palabra, cada cariño que me ha ayudado a terminar esta etapa. Puro amor.

A cada una de las personas que representaron una amistad en el andar del CIO, resaltando a la excelente generación de maestría de la que fui parte José, Milvia y Cruz gracias por la compañía, los momentos y alegrías. A mis amigos de la vida, Dora, Emma, Diego, Bobby, Fer y Andrea, gracias por su valiosa amistad.

Al Dr. Haggeo Desirena Enriquez, gracias por la asesoría y libertad de trabajo, la confianza brindada, los consejos profesionales y personales que me ayudaron a concluir esta etapa. Indudablemente puedo asegurar que su pasión por la ciencia la he captado. Al grupo entero de trabajo, con quienes he compartido momentos invaluable Priscilla, Abril, Alejandro, Ignacio, sin dudar puedo asegurar que su amistad es importante.

A los doctores Gonzalo Ramirez García y Antonio Meneses Nava, sus puntuales observaciones clarificaron la información en el presente trabajo. De igual manera a los profesores que transmitieron los conocimientos a lo largo de la maestría, Dra.

Amalia Martínez, Dr. Francisco Villa, Dr. Ramon Carriles, Dr. Carlos Perez, Dr. Arquimedes Morales, Dr. Vicente Aboites, Dr. Bernardo Mendoza, Dr. Geminiano Martínez, Dr. Oliver Pottiez, Dr. Yuri Barmenkov, Dr. Ismael Torres, Dra. Veronica Vazquez y Dr. Norberto Arzate gracias.

Al personal del CIO, en especial a la Dra. Reyna, Angeles, Gaby, Marlen y Zoe. En especial a Christian Albor, gracias por las buenas platicas, consejos, ayuda y paciencia en la caracterización de todos los materiales.

A cada miembro responsable de la sociedad que cumple con su papel. A CONACyT, por el apoyo económico recibido como beca de maestría.

Gracias a la vida.

Resumen

En la presente tesis se discuten los resultados obtenidos en la fabricación y caracterización de cerámicos altamente eficientes en emisión por los mecanismos de conversión ascendente de frecuencia y conversión ascendente de frecuencia de banda ancha. Se describe el proceso de fabricación para cada uno de los cerámicos. Se dividieron las muestras en dos grupos, aquellos dopados con el sistema $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ y los activados con concentraciones altas de Yb^{3+} .

La comparación entre la referencia comercial y las muestras con la dupla de activación $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ se realizó en igualdad de tamaño, lo anterior fue confirmado por medio de la microscopia electrónica de barrido. Para ambos grupos de muestras se muestran los resultados en la determinación de la fase cristalina por medio de la técnica de difracción de rayos x.

Se presentan los resultados de la caracterización espectroscópica de los materiales, bajo densidades de potencia altas, además de la comparación con el fósforo comercial $\text{NaYF}_4 : 3\text{Er}^{3+}/20\text{Yb}^{3+}$ de la marca *Sigma Aldrich*. Los dos tipos de cerámicos fabricados presentan intensidades de emisión mayores al de la referencia comercial, lo cual puede traducirse como una mayor eficiencia cuántica. Ambos grupos de muestras presentaron una mayor estabilidad ante temperaturas altas, mientras que el fósforo comercial perdió la emisión debido a la degradación del material.

Como prueba de concepto, se montó un arreglo donde la luz emitida por un cerámico activo un pequeño motor eléctrico a través de la conversión de energía de una celda solar. Con lo anterior se propone la utilización de los cerámicos fabricados como conversores de energía en sistemas foto voltaicos.

Índice general

Agradecimientos	I
Resumen	III
Lista de figuras	VII
Lista de tablas	XI
1. Introducción	1
2. Conversión ascendente de frecuencia	13
2.1. Conversión ascendente de frecuencia (electrónico)	14
2.1.1. Mecanismos de transferencia de energía	16
2.2. Conversión ascendente de frecuencia de banda ancha	22
2.2.1. Mecanismo para la emisión de luz por conversión ascendente de frecuencia de banda ancha	25
3. Síntesis y caracterización de cerámicos con emisión UC.	37
3.1. Método de Fabricación: Reacción de estado Sólido.	37
3.2. Caracterización de las muestras.	40
3.2.1. Difracción de rayos X (XRD).	40
3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	43

3.2.3. Caracterización espectroscópica: emisión y tiempos de decaimiento.	45
4. Síntesis y caracterización de cerámicos con emisión BUC.	69
4.1. Método de fabricación: Reacción de estado solido.	69
4.2. Caracterización de las muestras.	71
4.2.1. Difracción de rayos X (XRD).	71
4.2.2. Caracterización espectroscópica.	75
4.2.3. Comparación con UC.	85
5. Conclusiones	93
A. Lista de participación en congresos	97

Índice de figuras

2.1. Mecanismo de conversión (a) descendente y (b) ascendente de frecuencia.	14
2.2. Procesos de transferencias de energía donde S es el sensibilizador y A el activador. Se observa que A, en el estado base, recibe la energía desde S. (a) Transferencia resonante radiativa, (b) transferencia resonante no radiativa, (c) transferencia no radiativa asistida por fonones y (d) relajación cruzada entre dos iones idénticos [2.11].	16
2.3. Emisión de un fotón por UC combinando distintos procesos (a) GSA-ESA, (b) GSA/ET-GSA, (c)GSA-ET y (d) GSA-ET-EM-EM-EM [2.5]. Además del activador y sensibilizador se utilizan otros iones cuyas funciones son ser acumuladores o migradores.	18
2.4. Niveles de energía del erbio. Las transiciones muestran ejemplos de los procesos (a) ESA y (b) ETU.	19
2.5. Transiciones de las duplas $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$. Ejemplos del proceso ETU con sensibilizador y activador [2.13].	20
2.6. Sintonización de la emisión UC usando los procesos de EM [2.14].	21
2.7. Intensidad de emisión de la muestra $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ como función de la potencia de excitación. (b) Emisión BUC y ajuste (línea punteada) con la distribución de Planck para el cuerpo negro con $T = 1910 \text{ K}$. [2.17].	23

2.8. Propiedades de la emisión BUC en los óxidos de tierras raras. (a) Dependencia de la intensidad como función de la presión, (b) coordenada de color de la radiación emitida en el diagrama de la Comisión Internacional en Iluminación (CIE). [2.26].	24
2.9. Proceso de relajación multifonónica a partir del cual se genera la radiación BUC. [2.28].	26
2.10. Mecanismo de inter-conversión $\text{Yb}^{3+} \leftrightarrow \text{Yb}^{2+}$ [2.27].	28
3.1. (a) Muestra salida del horno, (b) se observa que el material es un bulto poroso.	40
3.2. Difractograma de las muestras sintetizadas.	41
3.3. Desplazamiento en los picos de los difractogramas a (a) 26.25° y (b) 43.5°	42
3.4. Imágenes SEM de las muestras (a) UC10-2, (b) UC12-2, (c) UC14-2, (d) UC16-2, (e) UC18-2 y (f) $\text{NaYF}_4 : 3\text{Er}^{3+}/20\text{Yb}^{3+}$	44
3.5. Diagrama del arreglo para medir espectros de fluorescencia. (1) Láser de excitación, (2) cámara de muestra, (3) esquema interno del monocromador SP-2300i, (4) tubo fotomultiplicador, (5) sistema de adquisición de datos y (6) desplegado del espectro de emisión.	46
3.6. Espectros de emisión de las muestras UC10-2 a UC18-2 y referencia $\text{NaYF}_4 : 3\text{Er}^{3+}/20\text{Yb}^{3+}$ a 0.3 W/cm^2	48
3.7. Espectros de emisión de las muestras UC10-2 a UC18-2 y referencia $\text{NaYF}_4 : 3\text{Er}^{3+}/20\text{Yb}^{3+}$ a 1.57 W/cm^2	50
3.8. Razón entre las intensidades de las transiciones $^4S_{3/2}$ y $^4F_{9/2}$ al estado base. Las intensidades integradas se dividieron verde entre roja (G / R).	50
3.9. Comparación de las intensidades integradas de la muestra UC16-2 y la referencia $\text{NaYF}_4 : 3\text{Er}^{3+}/20\text{Yb}^{3+}$ para cada transición radiativa.	51
3.10. Comparación de las intensidades integradas de las transiciones (a) $^2H_{11/2}$, (b) $^4S_{3/2}$ y (c) $^4F_{9/2}$ al estado base, utilizando el láser sin enfocar.	52
3.11. Fotografía de la emisión de la muestra UC16-2 a $\sim 5 \text{ W/cm}^2$ de excitación.	53

3.12. Espectros de emisión de las muestras UC10-2 a UC18-2 y referencia NaYF ₄ : 3Er ³⁺ /20Yb ³⁺ a 813 W/cm ²	55
3.13. Espectros de emisión de las muestras UC10-2 a UC18-2 y referencia NaYF ₄ : 3Er ³⁺ /20Yb ³⁺ a 22281 W/cm ²	56
3.14. Espectros de emisión de las muestras UC10-2 a UC18-2 y referencia NaYF ₄ : 3Er ³⁺ /20Yb ³⁺ a 40673 W/cm ²	57
3.15. Comparación de las intensidades integradas de las transiciones (a) ² H _{11/2} , (b) ⁴ S _{3/2} y (c) ⁴ F _{9/2} al estado base, usando una lente de 10 cm de distancia focal.	58
3.16. Pastillas de la referencia (a) NaYF ₄ : 3Er ³⁺ /20Yb ³⁺ y la muestra (b) UC16-2 despues de ser irradiadas a 40673 W/cm ²	59
3.17. Esquema para la medición de la respuesta temporal ante la excitación de un láser modulado. (1) Emisión modulada, (2) cámara porta muestras, (3) monocromador SP-2300i, (4) tubo fotomultiplicador y (5) osciloscopio.	60
3.18. Ajuste realizado utilizando la eq. (3.2) en el nivel ⁴ F _{9/2} en el fósforo NaYF ₄ : 3Er ³⁺ /20Yb ³⁺	61
3.19. Ejemplos de los ajustes realizados utilizando la eq. (3.2) para la muestra UC10-2.	62
4.1. Difractograma de las muestra BUC-1.	72
4.2. Difractograma de las muestra BUC-2.	72
4.3. Difractograma de las muestra BUC-3.	73
4.4. Difractograma de las muestra BUC-4.	74
4.5. Espectro de emisión la muestra BUC-1, excitando con diferentes densida- des de potencia.	76
4.6. Espectro de emisión la muestra BUC-2, excitando con diferentes densida- des de potencia.	77
4.7. Espectro de emisión la muestra BUC-3, excitando con diferentes densida- des de potencia.	78

4.8. Espectro de emisión la muestra BUC-4, excitando con diferentes densidades de potencia.	79
4.9. Evolución temporal de intensidad en la muestra BUC-4, ante el inicio e interrupción de la excitación.	80
4.10. Comparación de los espectros normalizados de emisión de las muestras BUC-1 a BUC-4.	81
4.11. Diagrama CIE con las muestras BUC-1 a BUC-4.	82
4.12. Espectros de emisión normalizados de la muestra BUC-4 a distintas densidades de potencia.	83
4.13. Diagrama CIE de la muestra BUC-4 a diferentes densidades de potencia. .	84
4.14. Fotografía de la emisión de la muestra BUC-4 a 5414 W/cm^2	85
4.15. Comparación entre los espectros de emisión de las muestras UC16-2 y BUC-4 a diferentes densidades de potencia de excitación.	86
4.16. Diagrama CIE que muestra la comparación en coordenadas de color de la muestra BUC-4 a distintas potencias y la muestra UC16-2 a 5891 W/cm^2 . .	87
4.17. Celda solar con filtro pasabajos con longitud de onda de corte de 975 nm . .	88
4.18. Sistema celda solar-motor. (a) Láser sin activar y (b) láser encendido. . . .	89

Índice de tablas

3.1. Equivalencia entre la concentración en <i>wt %</i> y <i>mol %</i> de Yb^{3+} y Er^{3+}	38
3.2. Parámetros utilizados en la medición de tiempos de decaimiento.	63
3.3. Tiempos de respuesta para las muestras UC10-2 a UC18-2 y la referencia comercial $\text{NaYF}_4 : 3\text{Er}^{3+}/20\text{Yb}^{3+}$	63
4.1. Matrices de interés para la generación de luz BUC.	70
4.2. Muestras fabricadas y sus respectivas etiquetas.	70

Capítulo 1

Introducción

En la actualidad, uno de los sectores con mayor estudio y apoyo financiero es el energético. Una de las principales razones por las cuales está en el foco de atención a nivel mundial, es debido a que se espera que el consumo de energía a finales del 2050 sea el doble al actual [1.1]. Tal afirmación conlleva a consecuencias graves en el planeta, puesto que también incrementa la contaminación por la quema de combustibles en las plantas termoeléctricas u otras áreas funcionales a base de combustibles. Por lo anterior las fuentes de energía renovables son soluciones viables que pueden satisfacer la demanda de energía. En México, a través de la Secretaria de Energía (*SENER*), en 2014 se creó el *Programa Estratégico de Formación de Recursos Humanos en Materia Energética (PEFRHME)* cuya finalidad es desarrollar un sector energetico mas amplio, competitivo y dinámico [1.2]. En dicho documento se puede ver como punto relevante, el *Programa Especial para el Aprovechamiento de Energías Renovables 2014-2018*, cuya finalidad es impulsar el desarrollo tecnológico y a su vez promover las actividades de investigación en energías renovables.

Dentro de las fuentes de energías renovables se encuentran la solar, el viento, las olas marítimas, la geotérmica, la biomasa y el hidrógeno [1.3]. La principal ventaja de la energía solar es que (en la escala temporal humana) es una fuente inagotable de energía, por lo cual muchos son los esfuerzos que se han enfocado en su aprove-

chamiento. En Estados Unidos, el departamento de energía ha creado la iniciativa *SunShot*, la cual tiene como objetivo la adopción de la energía solar por todos los habitantes de Estados Unidos [1.4]. La iniciativa busca una cooperación del sector privado, del académico y del industrial para lograr un precio más accesible a la energía solar.

Una de las principales razones para poner atención especial a la energía solar es el hecho de que la energía total con la cual el sol irradia al planeta es, aproximadamente, 10,000 veces mayor a la que es consumida [1.5]. Dicha radiación está distribuida en un rango de longitudes de onda que van desde 280 a 2500 nm, siendo el máximo en 540 nm. Sin embargo, no toda la radiación es absorbida por las celdas fotovoltaicas, ya que el material del cual están fabricadas las celdas solares absorbe de 400 a 950 nm [1.6], como es el caso de las celdas de GaAs. Lo anterior indica que existen pérdidas, las cuales pueden ser clasificadas en dos, la debida a fotones de alta energía (longitudes de onda menores a 400 nm) y la debida a fotones de baja energía (longitudes de onda mayores a 1000 nm). Suponiendo que una celda fotovoltaica tenga una brecha de energía E_g , los fotones en el ultravioleta (UV) pueden exceder el valor de E_g lo cual llega a producir un exceso de temperatura debido a la disipación en forma de calor. Por otro lado, los fotones en el infrarrojo (IR) tienen una energía menor a E_g por lo tanto no son absorbidos y se pierden por transmisión. Lo anterior representan aproximadamente el 50 % de pérdidas en la conversión de luz solar a energía eléctrica en celdas basada en silicio [1.7].

Las pérdidas debidas a los fotones de baja y alta energía, pueden ser disminuidas si, mediante el mecanismo de luminiscencia, la energía proveniente de dichos fotones es re-emitida a la región E_g . Dicho proceso puede ser realizado por materiales conversores de energía, los cuales pueden transformar los fotones de la región UV o IR a la visible. Dichos mecanismos de conversión de energía son tres: corte cuántico (quantum-cutting), conversión ascendente (upconversion) y descendente de frecuencia (down conversion) [1.7]. Mediante los mecanismos de corte cuántico y

conversión descendente de frecuencia, los fotones de alta energía son absorbidos y posteriormente emitidos en la región visible del espectro electromagnético, los cuales serán absorbidos por una celda solar sin necesidad de tener un disipador térmico. En el proceso de conversión ascendente de frecuencia (UC), el cual es no lineal, son absorbidos dos o más fotones de baja energía, posteriormente un fotón es emitido en la región de absorción de la celda. El proceso de UC es menos eficiente que los mecanismos de corte cuántico y conversión descendente de frecuencia, sin embargo, es uno de los métodos más eficientes de aprovechamiento de la energía IR.

Entre los materiales propuestos para la conversión energética, los dopados con lantánidos (Ln^{3+}) han sido los de mayor estudio [1.7–1.10]. Estos materiales presentan gran versatilidad en su síntesis, ya que pueden ser producidos tanto en sólido (fósforos, cerámicos, materiales orgánicos), como en líquido (dispersiones de partículas nanométricas). Lo cual presenta una ventaja, haciendo muy versátiles sus aplicaciones. La relevancia de trabajar con lantánidos es debido a que dichos elementos presentan niveles de energía bien definidos (considerando el estado de valencia $3+$) [1.11], estos son usados para generar emisiones por medio de los procesos de conversión ascendente (UC) y descendente de frecuencia (DC). De acuerdo a los niveles de energía, algunos Ln^{3+} pueden tener emisiones por medio UC o DC, dependiendo la longitud de onda que se utilice como excitación. Por lo anterior, lo ideal sería tener un material donde se pudiera generar luz por medio de UC y DC, simultáneamente y de manera eficiente. Sin embargo lo anterior no es posible, ya que las condiciones para cada uno de los mecanismos es diferente. La principal diferencia entre ambos procesos radica en la energía fonónica del material, para UC se requieren valores por debajo de 600 cm^{-1} mientras que para DC su dependencia es mínima. Dicho lo anterior, no es posible tener una matriz eficiente para ambos mecanismos.

Teóricamente se ha demostrado que la eficiencia límite de una celda solar aumenta agregando fósforos conversores de luz [1.12, 1.13]. Los reportes muestran que utilizando fosforos que emiten luz por medio de UC la eficiencia puede llegar a ser

de 63.17% o 47.6% para el caso de luz concentrada y no concentrada respectivamente. Lo anterior representa un aumento importante considerando que el límite de Shockley–Queisser indica que teóricamente el límite de eficiencia en una celda de silicio cristalino es del 41% [1.7]. Sin embargo, no cualquier material que presente UC es apto para esta aplicación, existen ciertas características a cumplir. En 2007 es reportado, por Strümpel *et al.*, uno de los trabajos más completos enfocados a alcanzar la eficiencia límite. Desarrollaron un estudio en el cual se indican las características que debería de cumplir un material con UC para poder ser utilizado en celdas solares [1.14]. El rango de absorción del material con UC debe de ser de longitudes de onda mayores al de la brecha de energía de la celda solar. Es decir, el material deberá de absorber fotones con longitudes de onda mayores a 950 nm. Lo anterior es debido a que la eficiencia para generar luz visible disminuye conforme las longitudes de onda sean menos energéticas. La emisión UC debe corresponder a longitudes de onda menores a E_g . Para dicha emisión el material deberá de tener una alta transmitancia con índices de refracción bajos. Sin embargo, el punto más crítico es generar un alto desempeño cuántico con luz incoherente. En la aplicación práctica la exposición de luz es a través del sol, con densidades de potencias bajas. Por lo que el diseño de un material con alta eficiencia es la clave para solucionar dicho problema.

Entre los iones Ln^{3+} más eficientes para la generación de luz por medio de UC se encuentran el Er^{3+} , el Ho^{3+} y el Tm^{3+} . Los primeros dos iones mencionados, presentan una emisión mayoritariamente verde, mientras que el Tm^{3+} presenta una emisión azul. Para aumentar la eficiencia de absorción, estos iones suelen estar co-dopados con Yb^{3+} . Los reportes muestran que la sección transversal de absorción del Yb^{3+} es un orden de magnitud mayor que la del Er^{3+} . Sin embargo la eficiencia de emisión radica en la matriz. Entre las matrices más eficientes se encuentran NaMF_4 ($M = \text{Y}, \text{Gd}$), XF_3 ($X = \text{La}, \text{Y}$), $\text{T}_2\text{O}_2\text{S}$ ($T = \text{Gd}, \text{La}, \text{Y}$) entre otras más. Todas las matrices anteriormente mencionadas se han propuesto en el uso de

convertidores de energía en sistemas fotovoltaicos, sin embargo la que más estudios presenta es NaYF_4 . Lo anterior es debido a que ha sido una de las matrices con más alta eficiencia presentada para UC, la cual está alrededor del 3% para tamaños micrométricos [1.15]. La eficiencia de conversión disminuye conforme el tamaño de partícula es menor. Para tamaños cercanos a 100 nm, la eficiencia cae a 0,3%. Esto indica la gran importancia de determinar el tamaño adecuado de partículas para la aplicación deseada. Sus aplicaciones van más allá de los sistemas fotovoltaicos, también se encuentran la codificación de información, aplicaciones biomedicas y la utilización en desplegados [1.16–1.22]. Lo anterior puede comprobarse fácilmente buscando trabajos sobre UC en cualquier revista científica, siendo la matriz con más trabajos reportados justamente NaYF_4 . La falta de opciones en matrices eficientes para UC, produce una mayor relevancia en los trabajos de materiales con eficiencias similares o mayores a las de NaYF_4 . Al trabajar con matrices fluoradas se asegura un valor bajo de energía fonónica, sin embargo, se presentan problemas al trabajar a temperaturas altas. Por lo anterior, el trabajar con materiales oxi-fluorados resuelve dicha carencia en la estabilidad, asegurando una estabilidad química y buenas propiedades mecánicas, manteniendo el entorno con un valor bajo de energía fonónica [1.23, 1.24].

La mejora de un sistema fotovoltaico utilizando un material UC fue reportada por primera vez en 1996 por Gibart *et al* [1.25]. En dicho trabajo se fabricó un material vitrocerámico dopado con los iones $\text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$, el cual sirvió como material convertidor para una celda de GaAs. Bajo luz infrarroja el material convertidor emitirá luz en todas direcciones, por lo cual se hizo un arreglo para dar preferencia a la dirección hacia la celda solar. Sin el material convertidor la celda de GaAs no tubo respuesta alguna, sin embargo al colocar el material dopado con lantánidos se observó una respuesta fotovoltaica. A pesar de que el sistema presentaba una eficiencia baja para aplicaciones prácticas, el trabajo de Gibart *et al*, sentó las bases para el uso de materiales UC en sistemas fotovoltaicos.

A pesar del incremento en la eficiencia a través de fósforos UC, la emisión a través de este mecanismo no cubre todo el rango de absorción del silicio. En 2004 Redmond *et al*, reportaron la emisión de un espectro de banda ancha generado por UC, lo cual no era nada común [1.26]. El material sintetizado fue $Y_2O_3 : Er^{3+} - Yb^{3+}$, el cual fue excitado con un láser de 906 nm con una densidad de potencia de 30 kW/cm^2 , bajo dichas condiciones el material presentó una emisión que cubría todo el espectro visible y parte del infrarrojo. Esto abrió la pauta para que un nuevo tipo de UC comenzase a ser estudiado. A partir de dicho trabajo hasta la actualidad diversos estudios se presentaron con este fenómeno, el cual, en este trabajo, se llamara conversión ascendente de frecuencia de banda ancha o BUC (broadband upconversion). No fue sino hasta el 2014 cuando se propuso una aplicación utilizando el fenómeno de BUC. En tal trabajo Wang *et al* proponen utilizar dicho fenómeno en sistemas fotovoltaicos [1.27]. Ellos desarrollaron un material con rendimiento cuántico del 16 %. Dicho valor es más de 5 veces la eficiencia de $NaYF_4$, por lo cual abre la posibilidad de utilizarse en nuevas aplicaciones. En dicho trabajo Wang *et al* proponen un sistema simple de dopaje. Esto evita la absorción de energía a través de transferencia no deseadas, por lo anterior el sistema es más eficiente y se concluye en la aplicación de sistemas fotovoltaicos. Además de la propuesta, en dicho trabajo se realiza la comparación con la matriz $NaYF_4 : 2Er^{3+}/20Yb^{3+}$, la cual presenta una saturación a partir de 1000 W/cm^2 . Lo anterior muestra una deficiencia bajo potencias altas de excitación en la matriz $NaYF_4$.

En el presente trabajo se realiza la síntesis de cerámicos dopados con lantánidos altamente eficientes en emisión. Es importante resaltar que las matrices fabricadas en este trabajo son totalmente nuevas. Se presentan los resultados de la caracterización espectroscopia de las muestras como función de la densidad de potencia de excitación. Se abordan los dos procesos de conversión ascendente de frecuencia UC y BUC, para lo cual se utilizaron los sistemas $Er^{3+} - Yb^{3+}$ e Yb^{3+} , respectivamente. Para el proceso de UC se trabajó con la concentración de tierras raras, buscando

obtener con esto el óptimo en concentración para la matriz fabricada. El proceso de BUC se logró manteniendo fija la concentración de Yb^{3+} variando la matriz, buscando el óptimo de acuerdo a lo reportado. En ambos procesos se realizó la comparación con el fósforo comercial $\text{NaYF}_4 : 3\text{Er}^{3+}/20\text{Yb}^{3+}$ de la marca *Sigma Aldrich*.

Bibliografía

- [1.1] Parthiban Ramasamy, Palanisamy Manivasakan, and Jinkwon Kim. Upconversion nanophosphors for solar cell applications. *RSC Adv.*, 4:34873–34895, 2014.
- [1.2] Secretaría de Energía. Programa Estratégico de Formación de Recursos Humanos en Materia Energética (PEFRH-ME). <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/365/PE-FormacionRecursosHumanos.pdf>, 2014.
- [1.3] BBC UK. Case study: changing energy use in uk. <http://www.bbc.co.uk/schools/gcsebitesize/geography/energy-resources/energy-rev3.shtml>, 2014.
- [1.4] U.S. Department of Energy. About the sunshot initiative. <https://energy.gov/eere/sunshot/about-sunshot-initiative>, 2011.
- [1.5] Hugo Aguas, Sanjay K. Ram, Andreia Araujo, Diana Gaspar, Antonio Vicente, Sergej A. Filonovich, Elvira Fortunato, Rodrigo Martins, and Isabel Ferreira. Silicon thin film solar cells on commercial tiles. *Energy Environ. Sci.*, 4:4620–4632, 2011.
- [1.6] M. A. Green, Keith Emiry, Yoshihiro Hishikawa, and Wilhelm Warta. Solar cell efficiency tables (version 35). *Progress in photovoltaics*, 18:144–150, 2010.

-
- [1.7] Xiaoyong Huang, Sanyang Han, Wei Huang, and Xiaogang Liu. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters. *Chem. Soc. Rev.*, 42:173–201, 2013.
- [1.8] Bryan M. van der Ende, Linda Aarts, and Andries Meijerink. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:11081–11095, 2009.
- [1.9] Parthiban Ramasamy, Palanisamy Manivasakan, and Jinkwon Kim. Upconversion nanophosphors for solar cell applications. *RSC Adv.*, 4:34873–34895, 2014.
- [1.10] J. de Wild, A. Meijerink, J. K. Rath, W. G. J. H. M. van Sark, and R. E. I. Schropp. Upconverter solar cells: materials and applications. *Energy Environ. Sci.*, 4:4835–4848, 2011.
- [1.11] P. Dorenbos, T. Shalapska, G. Stryganyuk, A. Gektin, and A. Voloshinovskii. Spectroscopy and energy level location of the trivalent lanthanides in liyp4o12. *Journal of Luminescence*, 131(4):633 – 639, 2011.
- [1.12] T. Trupke, M. A. Green, and P. Würfel. Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light. *Journal of Applied Physics*, 92(7):4117–4122, 2002.
- [1.13] T. Trupke, M. A. Green, and P. Würfel. Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons. *Journal of Applied Physics*, 92(3):1668–1674, 2002.
- [1.14] C. Strumpel, M. McCann, G. Beaucarne, V. Arkhipov, A. Slaoui, V. Svrcek, C. del Canizo, and I. Tobias. Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency an overview of available materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(4):238 – 249, 2007.

-
- [1.15] John-Christopher Boyer and Frank C. J. M. van Veggel. Absolute quantum yield measurements of colloidal NaYF₄: Er³⁺, Yb³⁺ upconverting nanoparticles. *Nanoscale*, 2:1417–1419, 2010.
- [1.16] Haichun Liu, Muthu K. G. Jayakumar, Kai Huang, Zi Wang, Xiang Zheng, Hans Agren, and Yong Zhang. Phase angle encoded upconversion luminescent nanocrystals for multiplexing applications. *Nanoscale*, 9:1676–1686, 2017.
- [1.17] Jiangbo Zhao, Zhenda Lu, Yadong Yin, Christopher McRae, James A. Piper, Judith M. Dawes, Dayong Jin, and Ewa M. Goldys. Upconversion luminescence with tunable lifetime in nayf₄:yb,er nanocrystals: role of nanocrystal size. *Nanoscale*, 5:944–952, 2013.
- [1.18] Run Zhang, Yujia Liu, Deming Liu, Ewa M. Goldys, Xusan Yang, Peng Xi, Anwar Sunna, Jie Lu, Yu Shi, Robert C. Leif, Yujing Huo, Jian Shen, James A. Piper, J. Paul Robinson, and Dayong. Jin. Tunable lifetime multiplexing using luminescent nanocrystals. *Nat Photon*, 8:32–36, 2014.
- [1.19] Cheng Zhang, Liang Yang, Jun Zhao, Bianhua Liu, Ming-Yong Han, and Zhongping Zhang. White-light emission from an integrated upconversion nanostructure: Toward multicolor displays modulated by laser power. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(39):11531–11535, 2015.
- [1.20] Renren Deng, Fei Qin, Runfeng Chen, Wei Huang, Minghui Hong, and Xiaogang Liu. Temporal full-colour tuning through non-steady-state upconversion. *Nature Nanotechnology*, 10:237–242, 2015.
- [1.21] Gan Tian, Zhanjun Gu, Liangjun Zhou, Wenyan Yin, Xiaoxiao Liu, Liang Yan, Shan Jin, Wenlu Ren, Gengmei Xing, Shoujian Li, and Yuliang Zhao. Mn²⁺ dopant-controlled synthesis of nayf₄:yb/er upconversion nanoparticles for in vivo imaging and drug delivery. *Advanced Materials*, 24(9):1226–1231, 2012.

-
- [1.22] Chi Yao, Peiyuan Wang, Rui Wang, Lei Zhou, Ahmed Mohamed El-Toni, Yiqing Lu, Xiaomin Li, and Fan Zhang. Facile peptides functionalization of lanthanide-based nanocrystals through phosphorylation tethering for efficient in vivo nir-to-nir bioimaging. *Analytical Chemistry*, 88(3):1930–1936, 2016.
- [1.23] Mohamed A. Ali, Jinjun Ren, Xiaofeng Liu, Xvsheng Qiao, and Jianrong Qiu. Understanding enhanced upconversion luminescence in oxyfluoride glass-ceramics based on local structure characterizations and molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(28):15384–15391, 2017.
- [1.24] Kaushik Biswas, Sathravada Balaji, Debarati Ghosh, and Annapurna Kalyandurg. Enhanced near-infrared to green upconversion from Er^{3+} -doped oxyfluoride glass and glass ceramics containing BaGdF_5 nanocrystals. *International Journal of Applied Glass Science*, 8(2):204–215, 2017.
- [1.25] Pierre Gibart, François Auzel, Jean-Claude Guillaume, and Khaled Zahra-man. Below band-gap ir response of substrate-free gas solar cells using two-photon up-conversion. *Japanese Journal of Applied Physics*, 35(8R):4401, 1996.
- [1.26] S. Redmond, S. C. Rand, X. L. Ruan, and M. Kaviany. Multiple scattering and nonlinear thermal emission of Yb^{3+} , $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ nanopowders. *Journal of Applied Physics*, 95(8):4069–4077, 2004.
- [1.27] Junxin Wang, Tian Ming, Zhao Jin, Jianfang Wang, Ling-Dong Sun, and Chun-Hua Yan. Photon energy upconversion through thermal radiation with the power efficiency reaching 16%. *Nature communications*, 5(5669), 2014.

Capítulo 2

Conversión ascendente de frecuencia

La luz puede ser producida por distintos fenómenos, como la termoluminiscencia, catodoluminiscencia, radioluminiscencia, fotoluminiscencia entre otros [2.1]. Ésta última engloba dos mecanismos ampliamente estudiados, las conversiones descendente (DC) y ascendente (UC) de frecuencia, ambos ilustrados en la fig. (2.1). Estos dos mecanismos parten de la absorción de fotones, sin embargo la diferencia radica en la energía del fotón emitido. En la fig. (2.1a) se puede ver que la frecuencia de los fotones de excitación ω_2 es mayor que la frecuencia de la radiación emitida ω_1 , dicho proceso corresponde a la conversión descendente de frecuencia. En caso contrario, la fig. (2.1b) muestra el mecanismo de conversión ascendente de frecuencia, en el cual la radiación incidente ω_1 tiene una frecuencia menor a la radiación emitida ω_2 [2.1].

Una descripción más detallada de ambos procesos es dada a continuación. La generación de luz por medio del mecanismo de DC se muestra en la fig.(2.1a). Un fotón de bombeo (ω_2), resonante con la brecha $E_2 - E_0$, promueve un electrón desde el estado base (E_0) a un nivel E_2 , donde $E_2 > E_0$. El electrón decae no radiativamente, a un nivel E_1 , donde $E_2 > E_1 > E_0$. Del nivel superior E_1 decae al estado base E_0 , liberando la energía en forma de un foton con frecuencia ω_1 , siendo $\omega_2 > \omega_1$. En

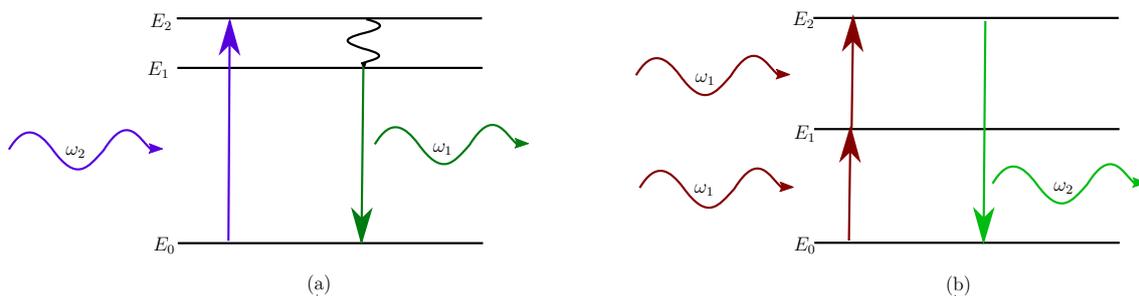


Figura 2.1: Mecanismo de conversión (a) descendente y (b) ascendente de frecuencia.

dicho mecanismo, puede haber una mayor cantidad de niveles entre el estado base y el excitado, sin embargo de manera descriptiva el proceso funciona como fue descrito.

En este capítulo se hará principal énfasis en los mecanismos de conversión ascendente de frecuencia presente en lantánidos, tanto el electrónico como el de banda ancha. En las siguientes secciones se hará un análisis más detallado de ambos procesos, los orígenes y las principales diferencias entre ambos.

2.1. Conversión ascendente de frecuencia (electrónico)

Como se mencionó en la sección anterior, el fenómeno de conversión ascendente de frecuencia consiste en la generación de luz a través de un bombeo cuya frecuencia es menor a la de la radiación emitida. Siendo lo anterior posible por medio de distintos mecanismos. Este tipo de emisión también es conocida como anti-Stokes, debido a que difiere con la ley de Stokes, ya que la energía del fotón absorbido es menor a la del emitido. Sin embargo, este proceso no viola el principio de conservación de la energía, ya que se requiere de dos o más fotones de energía menor para producir un fotón de mayor energía.

La idea de la posible absorción secuencial de fotones fue presentada por Bloembergen, quien propuso que un contador de fotones de IR puede ser construido, e

incluso propone la utilización de iones de tierras raras para ello [2.2]. Sin embargo, pasaron varios años para que una prueba experimental confirmase dicha propuesta. El primer trabajo experimental donde se reporta la utilización de Ln^{3+} para la generación de luz por medio del mecanismo de UC fue el realizado por F. Auzel en 1966 [2.3]. En el artículo mencionado Auzel, quien trabajaba con vidrios dopados para láseres, propone que la transferencia de energía entre los iones $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ puede ocurrir de igual manera hacia estados excitados. Por tal motivo, la población en el estado de emisión (la cual es IR) se ve disminuida. Dicha hipótesis se vio verificada con la generación de una emisión de color verde a partir de una excitación IR. Posterior a dicho trabajo, el mismo autor reportó la emisión azul en la pareja $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$ [2.4]. Ambos trabajos se interpretaron como la absorción secuencial de dos o tres fotones a través de transferencia de energía.

En distintos materiales que presentan una emisión por UC, los Ln^{3+} son utilizados como centros de color. La razón de dicha combinación radica en la naturaleza de los electrones de los Ln^{3+} . Los electrones internos en la capa f de los Ln^{3+} son blindados por las capas externas s y p, lo cual aísla los electrones f del entorno químico. Debido a lo anterior los niveles de energía de los Ln^{3+} en diferentes matrices son similares, además de tener un ancho de banda medio de aproximadamente de 20 nm [2.5, 2.6].

Una característica que debe cumplir la matriz de un material para UC es que debe ser transparente a la excitación y emisión involucrados en el proceso de UC. Con lo anterior no se merma la cantidad de fotones de excitación y a su vez no se ve disminuida la señal de emisión. Lo anterior puede comprobarse en el ancho de la brecha de energía de algunas matrices UC, la cual es ~ 6 eV, equivalente a 200 nm. De igual manera la red donde será alojado el ion Ln^{3+} , debe presentar un campo cristalino asimétrico. La interacción entre iones Ln^{3+} de cierta paridad con otros iones de paridad contraria son más probables en una red asimétrica, dando lugar a estados de paridad mixtas. Con lo anterior se aumentan las probabilidades de

transiciones ópticas (absorción y emisión) [2.6, 2.7]. Un último punto a considerar, y quizá el más importante, en una matriz UC es la energía fonónica [2.8, 2.9]. Un incremento en dicho valor aumenta las posibilidades de una relajación multifonónica inhibiendo la emisión por UC, en caso contrario se obtiene una mayor conversión de fotones excitados para la emisión de UC.

2.1.1. Mecanismos de transferencia de energía

La emisión por conversión ascendente de frecuencia puede generarse a través de distintos mecanismos, los cuales involucran a los centros de color que en este caso son los iones Ln^{3+} . De manera general, desde el trabajo de Auzel en 1966 se aceptan los procesos de transferencia de energía radiativa, no radiativa, asistida por fonones y la relajación cruzada, todos mostrados en la fig. (2.2) [2.6, 2.10, 2.11]. Los procesos anteriores involucran un ion sensibilizador cuya finalidad es transferir la energía al activador, el cual actúa como centro de color y será quien emita el fotón.

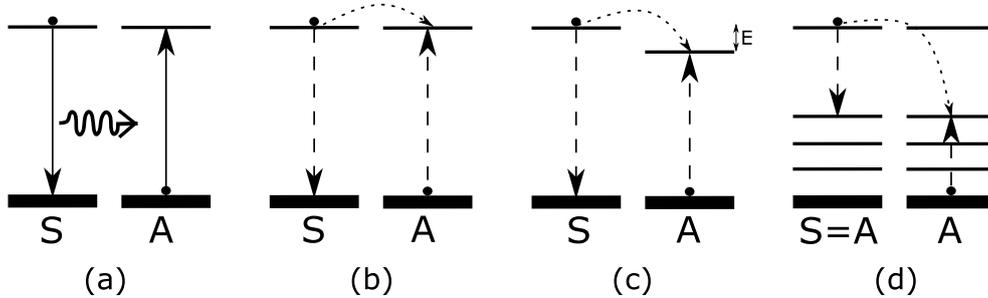


Figura 2.2: Procesos de transferencias de energía donde S es el sensibilizador y A el activador. Se observa que A, en el estado base, recibe la energía desde S. (a) Transferencia resonante radiativa, (b) transferencia resonante no radiativa, (c) transferencia no radiativa asistida por fonones y (d) relajación cruzada entre dos iones idénticos [2.11].

En un sistema, la transferencia de energía ocurre cuando el proceso de absorción y emisión no ocurren en el mismo centro de color. En la fig. (2.2), S representa el sensibilizador y A el activador. Cuando la energía transferida es radiativa (fig. (2.2a)),

los fotones son emitidos desde el sensibilizador y posteriormente son absorbidos por cualquier ion activador que se encuentre en el camino del fotón emitido. Por lo anterior dicho proceso depende de la morfología de la muestra. La fig. (2.2b) describe el caso de dos iones con brechas de energía similares, de acuerdo a las interacciones presentes entre ambos iones la energía será transferida de S a A sin necesidad de ser emitido un fotón. Tales interacciones son de Coulomb del tipo Van der Waals. Si ahora consideramos el caso de dos iones cuyas brechas de energía difieren de tamaño (fig. (2.2c)), la transferencia de energía puede ocurrir siempre y cuando la conservación de energía se mantenga debido a la creación o aniquilación de fonones. Si la energía del estado excitado por el sensibilizador es mayor que la de la energía del estado del activador, la transferencia de energía solo se dará en la dirección de S a A. La relajación cruzada (fig. (2.2d)) se refiere a todo tipo de transferencia entre iones idénticos donde hay una promoción de un electrón producida por el decaimiento no radiativo en otro ion, dicho decaimiento es de energía similar a la promoción. En este proceso el activador funciona a su vez como sensibilizador.

A partir de los procesos de transferencia anteriormente mencionados y una fuente de excitación continua se puede generar la emisión por UC. De manera general la generación de un fotón por UC requiere algunos de los siguientes procesos: absorción desde el estado base, absorción de estado excitado, transferencia de energía, migración de energía y conversión ascendente por transferencia de energía (GSA, ESA, ET, EM y ETU respectivamente, todos por sus siglas en inglés) [2.5, 2.12].

El mecanismo ilustrado en fig. (2.3a) involucra solo un ion activador. A través de la absorción de un fotón de excitación, un electrón es promovido desde el estado base a un estado excitado (GSA) y posteriormente, debido a otro fotón de excitación, ocurre una absorción desde un estado excitado (ESA). Finalmente ocurre la emisión de un fotón (UCL) de mayor energía a los fotones de bombeo.

El proceso descrito en la fig. (2.3b) involucra una transferencia de energía entre iones. Como primer paso, en ambos iones se absorbe un fotón de bombeo y de tal

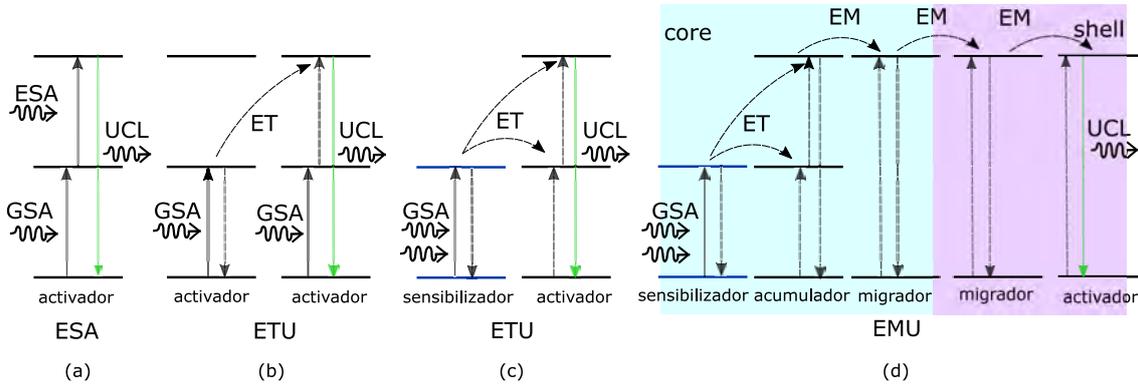


Figura 2.3: Emisión de un fotón por UC combinando distintos procesos (a) GSA-ESA, (b) GSA/ET-GSA, (c) GSA-ET y (d) GSA-ET-EM-EM-EM [2.5]. Además del activador y sensibilizador se utilizan otros iones cuyas funciones son ser acumuladores o migradores.

manera un electrón se promueve a un estado superior (GSA). En un ion, ocurre un decaimiento no radiativo y la energía es promovida al segundo ion, por lo cual se logra que el electrón del segundo ion pase a un estado de mayor energía. A partir de dicho nivel ocurre la emisión de un fotón por UC (UCL).

Si se combina un ion activador con un sensibilizador puede obtenerse el fenómeno de la fig. (2.3c). La energía del sensibilizador obtenida por GSA es transferida al activador (ET), por lo cual un electrón en este se promueve al primer estado excitado. Un segundo decaimiento no radiativo en el sensibilizador ocurre y promueve al electrón del activador al segundo estado excitado. A partir de este último nivel de energía ocurre la emisión UCL en el sistema.

De acuerdo a las necesidades, se pueden combinar los mecanismos descritos con anterioridad. Un ejemplo de esto se muestra en la fig. (2.3d). Se observa que este mecanismo se presenta en una estructura de núcleo-recubrimiento, ambos resaltados por diferentes colores. La primera parte engloba el mismo proceso de la fig. (2.3c), sin embargo, el ion activador funciona como un acumulador. Posterior a esto, la energía en el activador (acumulador) es transferida hacia un ion tipo migrador, el cual transfiere su energía a otro ion del mismo tipo. Este proceso puede ocurrir n

Sin embargo, los dos procesos que se muestran en la fig. (2.4) no son los más eficientes. Por tal motivo el Yb^{3+} se utiliza como sensibilizador. En la fig. (2.5) se muestran las transiciones de las duplas $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$, las cuales se han reportado como las más eficientes para UC [2.13]. Comúnmente se utiliza el Yb^{3+} como sensibilizador debido a que solo tiene un nivel excitado $^2F_{5/2}$, por lo cual la energía no es transferida a niveles superiores. Además de tener una sección transversal de absorción mayor a la de los iones mencionados, por lo cual se incrementa la probabilidad de absorber fotones y a su vez las transiciones a niveles superiores.

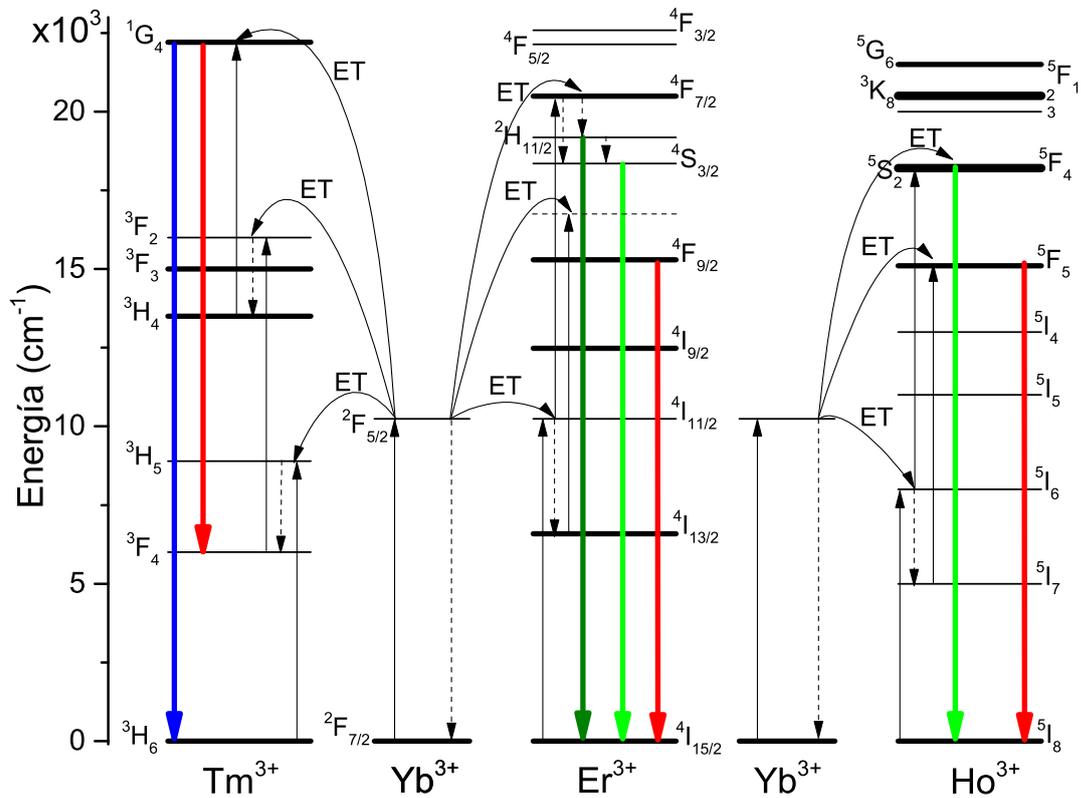


Figura 2.5: Transiciones de las duplas $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$. Ejemplos del proceso ETU con sensibilizador y activador [2.13].

En las tres duplas se observa que las transferencias de energía son producidas

desde el sensibilizador hacia el activador, siendo así ejemplos del proceso ETU (fig. (2.3c)). En los tres pares de iones ocurren transferencias asistidas por fonones, lo anterior es debido a que la energía proveniente del Yb^{3+} no es resonante con todas las brechas de energía. Por ejemplo, en la transición ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ del Tm^{3+} se tiene una energía equivalente de aproximadamente 9000 cm^{-1} , lo cual son 1340 cm^{-1} menos que la energía proveniente de la transición ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$. Algo similar ocurre en la transición ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_6$ del Ho^{3+} .

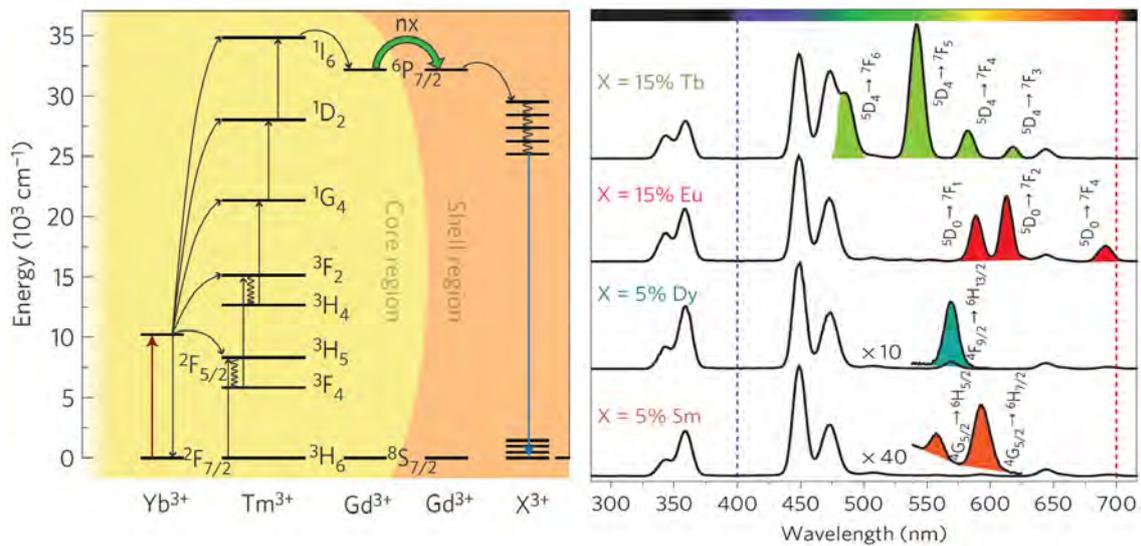


Figura 2.6: Sintonización de la emisión UC usando los proceso de EM [2.14].

En 2011, el grupo de Feng Wang propone el proceso EMU de la fig. (2.3d) para hacer sintonizable la emisión por UC en una material núcleo-recubrimiento [2.14]. En dicho trabajo se utiliza un núcleo de $\text{NaGdF}_4 : \text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, donde el Yb^{3+} tiene la función de sensibilizador. A través de cinco transferencias secuenciales de energía, del Yb^{3+} hacia el Tm^{3+} , se logra acumular un electrón en el nivel 1I_6 . A través de migraciones de energía se logra la transferencia de energía hacia las distintas capas de $\text{NaGdF}_4 : \text{Gd}^{3+}$ para finalmente llegar al activador, que en dicho caso fueron Tb^{3+} , Eu^{3+} , o Sm^{3+} . Con el proceso anterior se logró la sintonización del fotón de salida, tal cual se muestra en la fig. (2.6).

Además de los procesos de la fig. (2.3) existen otros mecanismos a partir de los cuales se puede obtener una emisión de un foton de energía mayor a la de los fotones de excitación . La generación de segundo armonico (SHG), la emisión cooperativa (COE) y la absorción de dos fotones (TPA) son otros ejemplos, sin embargo la potencia de excitación es más elevada que la potencia utilizada en los mecanismos abordados en esta sección. Las transiciones no son secuenciales en estos sistemas, por lo cual se involucran estados virtuales de energía.

2.2. Conversión ascendente de frecuencia de banda ancha

Debido a la naturaleza de los electrones de la capa 4f en los Ln^{3+} las emisiones características de dichos elementos son angostas. En casos como el Eu^{2+} o el Yb^{2+} , cuyas transiciones involucran la capa d, las bandas de absorción y emisión se vuelven anchas e intensas [2.15, 2.16].

Hasta este punto solo se ha abordado la posibilidad de utilizar Ln^{3+} como centros de color en la emisión UC, basándose en la absorción secuencial de fotones y en mecanismos de transferencia de energía. Sin embargo, a inicios del presente siglo, Redmond *et al*, reportaron la generación de luz blanca de banda ancha en un polvo nanometrico, a partir de la excitación láser de 906 nm [2.17]. Inicialmente el trabajo estaba enfocado en los efectos de la porosidad en el esparcimiento de un material nanometrico. Se utilizó $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ como material de interés, en el cual se hicieron mediciones variando la potencia de excitación. Por debajo de 150 mW se presentaba la emisión típica del Er^{3+} , posterior a esta potencia la emisión disminuía. No obstante, al incrementar la potencia por encima de 400 mW el material comenzó a emitir una luz blanca, la cual correspondía a una banda ancha que cubría todo el rango visible del espectro electromagnético (fig.(2.7a)). El espectro de BUC se ajustó a la distribución de Planck del cuerpo negro, con una temperatura de 1910 K

(fig.(2.7b)). La caída a 960 nm es debida a que esa es la longitud de onda de corte del detector utilizado.

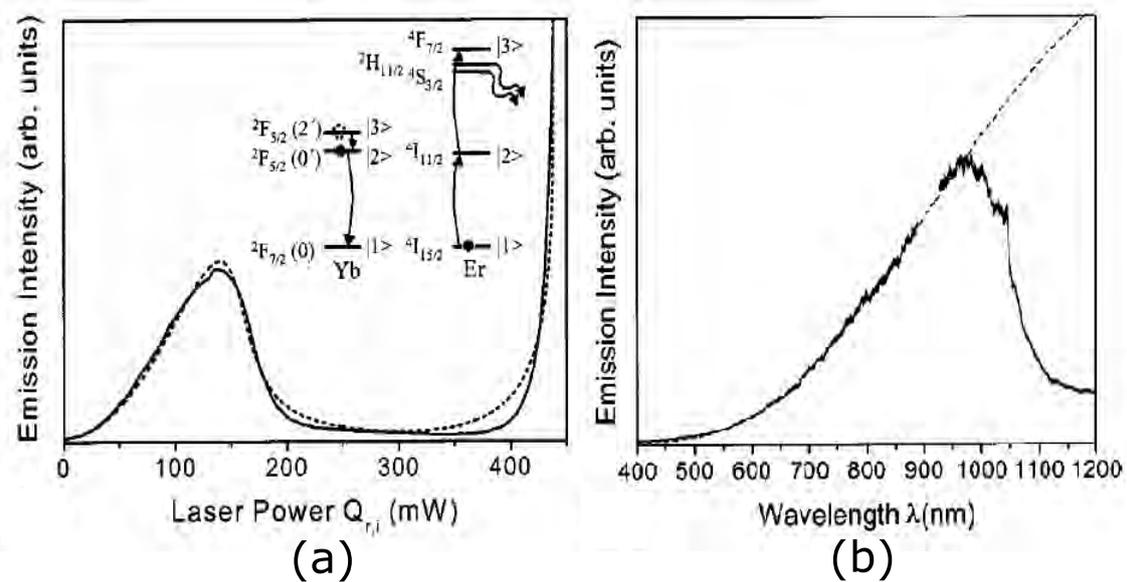


Figura 2.7: Intensidad de emisión de la muestra $Y_2O_3 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ como función de la potencia de excitación. (b) Emisión BUC y ajuste (línea punteada) con la distribución de Planck para el cuerpo negro con $T= 1910$ K. [2.17].

En trabajos posteriores, a pesar de no proponerse un proceso físico responsable de la emisión, se fueron develando ciertas características específicas de la emisión de banda ancha, así como propiedades necesarias en la matriz para lograr una emisión eficiente [2.18–2.24].

En 2007 Bisson *et al* utilizaron $Y_2O_3 : Yb^{3+}$ como matriz dopada y un láser de 940 nm para la generación de BUC [2.25]. Además de reportar la emisión de BUC, hicieron pruebas enfocadas en el estudio de las propiedades del material al generar dicha emisión. Al igual que el grupo de Redmond, ellos observaron la bi-estabilidad de la emisión. En una muestra con concentración del 20% de tierras raras, se observa que a potencias bajas (2 W) el material presenta la emisión característica del Yb^{3+} . Al aumentar la potencia, dicha emisión desaparece y solo se detecta de manera tenue la emisión térmica. Sin embargo, al incrementar aún más la potencia (4 W) se genera

una emisión continua BUC. Aunado a lo anterior, se muestran los resultados de la generación de una foto-corriente en la muestra al generar la emisión por BUC. Lo anterior se comprueba ya que la señal de foto-corriente solo se detecta a potencias altas y al mismo tiempo que la emisión por BUC. Como punto final señalan que los resultados solo ocurren con concentraciones altas de dopaje, ya que en muestras con menor concentración de Yb^{3+} no se presenta la emisión BUC ni es detectada la señal de foto-corriente.

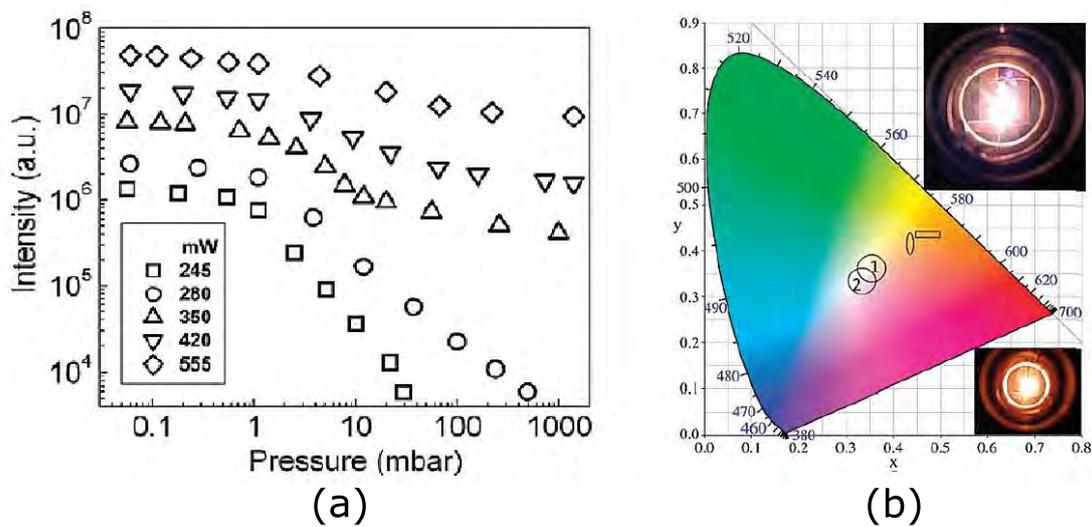


Figura 2.8: Propiedades de la emisión BUC en los óxidos de tierras raras. (a) Dependencia de la intensidad como función de la presión, (b) coordenada de color de la radiación emitida en el diagrama de la Comisión Internacional en Iluminación (CIE). [2.26].

En los trabajos previamente citados se utilizaron matrices conocidas y bien estudiadas, sin embargo, en 2010 el trabajo de Wang *et al* cambió la perspectiva de la emisión BUC [2.26]. Ellos utilizaron los óxidos de tierras raras como materiales de interés, es decir no se utilizó ninguna matriz dopada. El único tratamiento que se les dio, fue un recocido a 900°C para eliminar residuos orgánicos o de carbono. Los óxidos fueron colocados en una cámara de vacío (2×10^{-2} mbar) y bombeados con radiación láser infrarroja. Bajo estas condiciones, emitían un espectro de banda ancha, cuya intensidad disminuía al aumentar la presión (fig. (2.8a)). Esta

dependencia la asociaron a la disipación térmica debida al ambiente, marcando así una correlación directa con la temperatura. Aunque no muestran los resultados, se establece que el fenómeno solo ocurre en muestras con concentraciones mayores al 20 % de lantánidos, lo cual es la misma conclusión a la que llegaron Bisson *et al.* Al comparar la emisión del Tm_2O_3 con la de una lampara de filamento de tungsteno, y considerando la eficiencia del diodo láser, se obtuvo que el proceso BUC tenía una eficiencia de $\sim 10\%$. La cual es hasta tres veces mayor que la conocida para UC. A su vez, ellos descartan la idea de que el proceso sea de tipo cuerpo negro, ya que estiman que la temperatura en sus muestras está en el rango de 500 a 1000° C, la cual no es suficiente para emitir luz blanca. La luz obtenida por Tm_2O_3 y Yb_2O_3 , en vacío, está muy cerca de la luz blanca pura (círculos 1 y 2 de la fig. (2.8b)).

2.2.1. Mecanismo para la emisión de luz por conversión ascendente de frecuencia de banda ancha

Desde el primer reporte hasta la actualidad, han sido propuestos de manera general dos mecanismos que explican el proceso para la generación de emisión BUC. Uno responsabiliza a los procesos de radiación térmica, mientras que el segundo se enfoca en los procesos de inter-conversión entre los estados de valencia 3+ y 2+ de los iones de tierras raras.

Mecanismo debido a la radiación térmica

La primera explicación de un mecanismo fue dada por Redmond *et al.* Ellos ajustan la emisión BUC al espectro de un cuerpo negro a una temperatura de 1910 K (fig. (2.7b)), asumiendo que la generación de luz tiene lugar debido a un proceso similar [2.17]. Sin embargo, esta teoría fue refutada por Wang *et al.*, quienes estimaban que la temperatura de las muestras no era la necesaria para generar luz blanca [2.26]. De igual manera los trabajos de Streck *et al.* dan otro argumento en

contra, si la radiación BUC fuese de cuerpo negro, la temperatura sería de ~ 4000 K, lo cual fundiría o degradaría por completo las matrices [2.27].

A pesar de los argumentos en contra, en 2014 Wang *et al* reportaron uno de los trabajos más completos acerca de BUC. En dicho artículo, ellos atribuyen la emisión BUC a un proceso de radiación térmica [2.28].

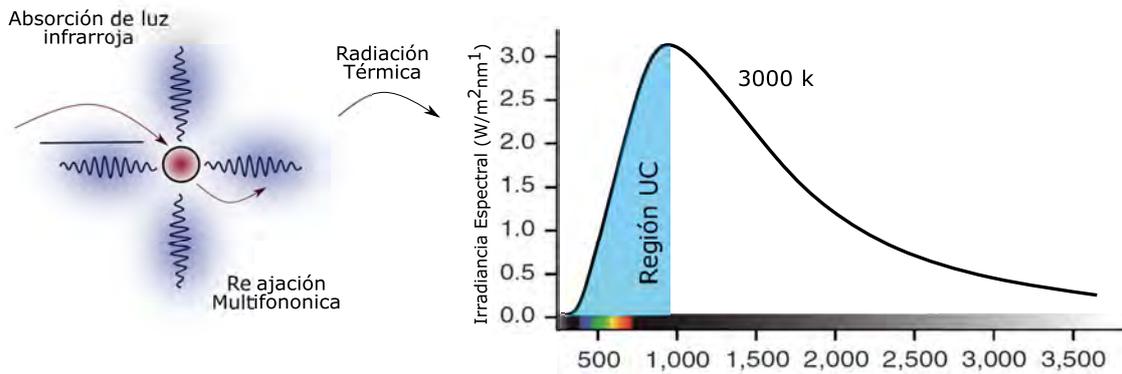


Figura 2.9: Proceso de relajación multifónica a partir del cual se genera la radiación BUC. [2.28].

En la fig. (2.9) se ejemplifica el proceso para la generación BUC propuesto por Wang *et al*. En una partícula se tiene una alta concentración de iones de Yb^{3+} , los cuales son excitados con una radiación de una alta densidad de potencia, la cual es resonante con la brecha ${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$. La densidad de potencia alta produce dos efectos directamente sobre la muestra; el primero es la acumulación de electrones en el nivel ${}^2F_{5/2}$ y la segunda es el incremento en la temperatura local en el punto de excitación. Por lo anterior se produce una transferencia de energía, del ion hacia la matriz, por medio de una relajación multifónica. Lo anterior genera una acumulación de fonones en la red, produciendo así un incremento sustancial en la temperatura y lo cual producirá un incremento en la radiación térmica. Este proceso, a diferencia del UC, aumenta la eficiencia de conversión con el aumento de temperatura.

El mecanismo propuesto por Wang *et al* tiene congruencia, ya que explica la de-

pendencia con la temperatura y la concentración alta de lantánidos, además muestra el origen de la radiación de cuerpo negro propuesta por Redmond. No obstante, la propuesta no explica la generación de foto-corriente, anteriormente reportada. Además de que dicho modelo solo funciona para matrices con puntos de fusión elevados.

Mecanismo de inter-conversión $\text{Yb}^{3+} \leftrightarrow \text{Yb}^{2+}$

Como alternativa al proceso de radiación térmica se sugirió un mecanismo de inter-conversión $\text{Yb}^{3+} \leftrightarrow \text{Yb}^{2+}$. Dicho mecanismo fue propuesto por primera vez por Verma *et al* en 2010 [2.29]. Sin embargo, fue un año después cuando Strek *et al*, reportaron el trabajo donde se le da mayor solidez a dicho mecanismo de inter-conversión [2.27]. Trabajos posteriores, del mismo grupo de Strek *et al*, muestran como mecanismo responsable el mismo proceso, tanto para Yb^{3+} como para otros lantánidos como Ce^{3+} [2.30–2.34]. La adopción del mecanismo por parte de un tercer grupo se dio hasta el 2016, donde Zhu *et al* reportaron el fenómeno de BUC en un cristal en bulto de YAG y toman como mecanismo generador al proceso de cambio de valencias en los lantánidos [2.35].

El esquema que explica el proceso de inter-conversión se muestra en la fig. (2.10). Dicho mecanismo es complejo, ya que consta de seis pasos clave, los cuales se describirán a continuación.

1. Al excitar con un láser resonante con los niveles 4f del Yb^{3+} , ocurre la absorción hacia estados excitados. Un electrón pasa del estado base $^2F_{7/2}$ al estado excitado $^2F_{5/2}$.
2. Debido a que existe una concentración muy alta de iones Yb^{3+} ocurre una emisión cooperativa ($\sim 2,5$ eV) de un par de Yb^{3+} . Es decir, ocurre la transición $(^2F_{5/2}, ^2F_{5/2}) \rightarrow (^2F_{7/2}, ^2F_{7/2})$.
3. De igual manera, esto origina los procesos cooperativos de orden superior aso-

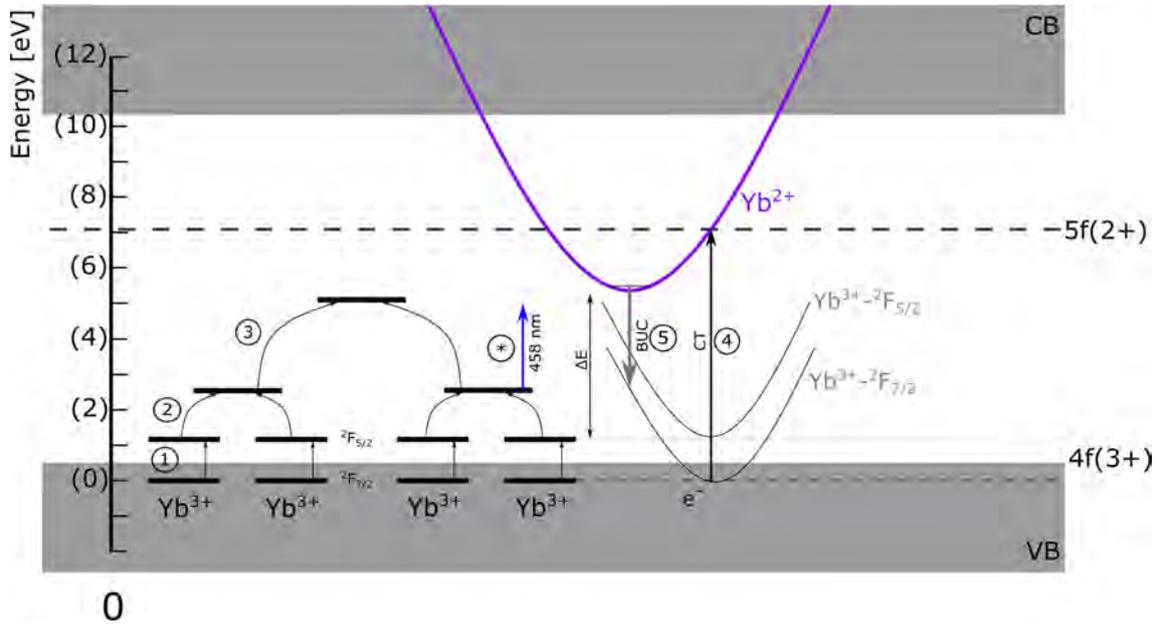


Figura 2.10: Mecanismo de inter-conversión $\text{Yb}^{3+} \leftrightarrow \text{Yb}^{2+}$ [2.27].

ciados a $[(\text{Yb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}) - (\text{Yb}^{3+}, \text{Yb}^{3+})]$, lo que conduce a las emisiones azul y ultravioleta.

4. A partir de este punto, toma lugar la creación de los electrones responsables de la foto-corriente medida por Bisson y Strek. A través de la excitación de los pares de Yb^{3+} es posible poblar los estados excitados de transferencia de carga con la creación de electrones libres, lo cual generará una corriente en el material. Los electrones creados son los responsables de la creación de los clústeres de los iones Yb^{2+} siguiendo la reacción $\text{Yb}^{3+} + e \rightarrow \text{Yb}^{2+}$.
5. La emisión de banda ancha $4f^{13}5d \rightarrow 4f^{14}$ del ion Yb^{2+} aparece. La creación de los iones Yb^{2+} es reflejado como un incremento gradual de la banda de absorción f-d accesible mediante la transición de energía desde el par $(\text{Yb}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$ en el estado excitado $({}^2F_{5/2}, {}^2F_{5/2})$ hasta el estado excitado $4f^{13}5d$ del ion Yb^{2+} . Debido a que las transiciones f-d y CT son permitidas por paridad, la emisión blanca es muy intensa.

6. Como punto extra está el paso marcado como (*) en la fig.(2.10). *Strek et al*, excitaron con dos láseres a la muestra, 976 y 458 nm. El primero sirvió en el proceso descrito (pasos 1 a 5). Sin embargo, al excitar con el segundo láser, se promovió más el proceso cooperativo de orden superior, por lo cual la intensidad de la emisión BUC aumento.

Características de una matriz para BUC

De manera general se pueden concluir ciertas características que debe cumplir una matriz para poder generar de manera eficiente una emisión BUC, las cuales pueden ser deducidas a partir de los trabajos de Wang, Strek y Redmond [2.17,2.27, 2.28]. Entre las cuales destacan principalmente:

1. Punto de fusión elevado. Debido a la temperatura elevada que se genera en la localidad del punto de excitación ($\sim 500 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$), la muestra debe tener un punto de fusión lo suficientemente alto que disipe el riesgo de degradación o fundición.
2. Baja conductividad térmica. En los trabajos previamente mencionados se muestra la dependencia con la temperatura del mecanismo BUC. Por lo anterior es necesario un material que no conduzca el calor de manera eficiente, por lo cual se logrará un incremento de temperatura en menor tiempo.
3. Aunque en el trabajo de Wang se menciona que una energía fonónica alta es necesaria, este punto no es muy claro debido a que en los trabajos posteriores no parecen poner demasiada atención en la energía de vibración de la red.

Bibliografía

- [2.1] Kartik N. Shinde, S.J. Dhoble, H.C. Swart, and Kyeongsoon Park. *Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting*. Springer, 1 edition, 2012.
- [2.2] N. Bloembergen. Solid state infrared quantum counters. *Phys. Rev. Lett.*, 2:84–85, Feb 1959.
- [2.3] Francois Auzel. Compteur quantique par transfert d'hergie entre deux ions de terres rares dam un tungstate mixte et dans un verre. *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie B: Sciences Physiques*, 262:1016, 1966.
- [2.4] Francois Auzel. Compteur quantique par transfert d'energie de Yb^{3+} a Tm^{3+} dans un tungstate mixte et dans un verre germanate. *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie B: Sciences Physiques*, 263:819, 1966.
- [2.5] Annemarie Nadort, Jiangbo Zhao, and Ewa M. Goldys. Lanthanide upconversion luminescence at the nanoscale: fundamentals and optical properties. *Nanoscale*, 8:13099–13130, 2016.
- [2.6] Guokui Liu and Bernard Jacquier. *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*. Springer, 1 edition, 2005.
- [2.7] J. García Solé, L.E. Bausá, and D. Jaque. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. John Wiley & Sons, 1 edition, 2005.

-
- [2.8] Joseph Ganem, Jennifer Crawford, Paul Schmidt, N. W. Jenkins, and S. R. Bowman. Thulium cross-relaxation in a low phonon energy crystalline host. *Phys. Rev. B*, 66:245101, Dec 2002.
- [2.9] Fan Zhang. *Photon Upconversion Nanomaterials*. Springer, 1 edition, 2015.
- [2.10] F. E. Auzel. Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer. *Proceedings of the IEEE*, 61(6):758–786, 1973.
- [2.11] François Auzel. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids. *Chemical Reviews*, 104(1):139–174, 2004.
- [2.12] Hao Dong, Ling-Dong Sun, and Chun-Hua Yan. Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications. *Chem. Soc. Rev.*, 44:1608–1634, 2015.
- [2.13] Song Wang, Shuyan Song, Ruiping Deng, Hailing Guo, Yongqian Lei, Feng Cao, Xiyan Li, Shengqun Su, and Hongjie Zhang. Hydrothermal synthesis and upconversion photoluminescence properties of lanthanide doped YF_3 sub-microflowers. *CrystEngComm*, 12:3537–3541, 2010.
- [2.14] Feng Wang, Renren Deng, Juan Wang, Qingxiao Wang, Yu Han, Haomiao Zhu, Xueyuan Chen, and Xiaogang Liu. Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles. *Nat Mater*, 10:968–973, 2012.
- [2.15] Hideyuki Okamoto, Ken Kasuga, Yoshinori Kubota, Natsuya Nishimura, Hiromi Kawamoto, Koichi Miyauchi, Yasuhiko Shimotsuma, and Kiyotaka Miura. White emission of Yb^{2+} :fluoride glasses efficiently excited with near-uv light. *Opt. Express*, 21(19):22043–22052, Sep 2013.
- [2.16] Takayuki Nakanishi, Kazune Watanabe, Jumpei Ueda, Koji Fushimi, Setsuhisa Tanabe, and Yasuchika Hasegawa. Enhanced light storage of SrAl_2O_4 glass-

- ceramics controlled by selective europium reduction. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(2):423–429, 2015.
- [2.17] S. Redmond, S. C. Rand, X. L. Ruan, and M. Kaviani. Multiple scattering and nonlinear thermal emission of $\text{yb}_3\text{+}$, $\text{er}_3\text{+}:\text{y}_2\text{o}_3$ nanopowders. *Journal of Applied Physics*, 95(8):4069–4077, 2004.
- [2.18] Chetan Joshi, K. Kumar, and S. B. Rai. Intense white luminescence from combustion synthesized $\text{ca}_{12}\text{al}_{14}\text{o}_{33}:\text{Yb}_3\text{+}/\text{yb}_2\text{+}$ single phase phosphor. *Journal of Fluorescence*, 20(4):953–959, Jul 2010.
- [2.19] S. M. Redmond, S. C. Rand, and S. L. Oliveira. Bistable emission of a black-body radiator. *Applied Physics Letters*, 85(23):5517–5519, 2004.
- [2.20] Wieslaw Strek, Lukasz Marciniak, Dariusz Hreniak, and Anna Lukowiak. Anti-stokes bright yellowish emission of ndal_3 nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, 111(2):024305, 2012.
- [2.21] W. Strek, L. Marciniak, A. Bednarkiewicz, A. Lukowiak, D. Hreniak, and R. Wiglusz. The effect of pumping power on fluorescence behavior of $\text{lindp}_4\text{o}_{12}$ nanocrystals. *Optical Materials*, 33(7):1097 – 1101, 2011.
- [2.22] Jiwei Wang, Jian Hua Hao, and Peter A. Tanner. Luminous and tunable white-light upconversion for $\text{yag}(\text{yb}_3\text{al}_5\text{o}_{12})$ and $(\text{yb},\text{y})_2\text{o}_3$ nanopowders. *Opt. Lett.*, 35(23):3922–3924, Dec 2010.
- [2.23] Yongsheng Zhu, Wen Xu, Chongyang Li, Hanzhuang Zhang, Biao Dong, Lin Xu, Sai Xu, and Hongwei Song. Broad white light and infrared emission bands in $\text{yvo}_4:\text{yb}_3\text{+}$, $\text{ln}_3\text{+}$ ($\text{ln}_3\text{+} = \text{er}_3\text{+}$, $\text{tm}_3\text{+}$, or $\text{ho}_3\text{+}$). *Applied Physics Express*, 5(9):092701, 2012.
- [2.24] Yongsheng Zhu, Dongqin Bi, Huiqiao Wang, Yinhua Wang, Xiumei Xu, Zhiwen Lu, and Wen Xu. Fine-tuning of multiple upconversion emissions by

- controlling the crystal phase and morphology between $\text{gdf}_3\text{:yb}_3\text{+},\text{tm}_3\text{+}$ and $\text{gdof:yb}_3\text{+},\text{tm}_3\text{+}$ nanocrystals. *RSC Adv.*, 7:2426–2434, 2017.
- [2.25] Jean-Francois Bisson, Dmitrii Kouznetsov, Ken-Ichi Ueda, Susanne T. Fredrich-Thornton, Klaus Petermann, and Guenter Huber. Switching of emissivity and photoconductivity in highly doped $\text{yb}_3\text{+}:\text{y}_2\text{o}_3$ and lu_2o_3 ceramics. *Applied Physics Letters*, 90(20):201901, 2007.
- [2.26] Jiwei Wang and Peter A. Tanner. Upconversion for white light generation by a single compound. *Journal of the American Chemical Society*, 132(3):947–949, 2010.
- [2.27] W. Strek, L. Marciniak, A. Bednarkiewicz, A. Lukowiak, R. Wiglusz, and D. Hreniak. White emission of lithium ytterbium tetrphosphate nanocrystals. *Opt. Express*, 19(15):14083–14092, Jul 2011.
- [2.28] Junxin Wang, Tian Ming, Zhao Jin, Jianfang Wang, Ling-Dong Sun, and Chun-Hua Yan. Photon energy upconversion through thermal radiation with the power efficiency reaching 16%. *Nature communications*, 5(5669), 2014.
- [2.29] R.K. Verma, Anita Rai, K. Kumar, and S.B. Rai. Up and down conversion fluorescence studies on combustion synthesized $\text{yb}_3\text{+}/\text{yb}_2\text{+}:\text{Mo-al}_2\text{o}_3$ ($m=\text{ca}$, sr and ba) phosphors. *Journal of Luminescence*, 130(7):1248 – 1253, 2010.
- [2.30] L. Marciniak, W. Strek, D. Hreniak, and Y. Guyot. Temperature of broadband anti-stokes white emission in $\text{liybp}_4\text{o}_{12}:\text{Er}$ nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 105(17):173113, 2014.
- [2.31] L. Marciniak, W. Strek, A. Bednarkiewicz, A. Lukowiak, and D. Hreniak. Bright upconversion emission of $\text{nd}_3\text{+}$ in $\text{lilandp}_4\text{o}_{12}$ nanocrystalline powders. *Optical Materials*, 33(10):1492 – 1494, 2011.

-
- [2.32] M. Stefanski, L. Marciniak, D. Hreniak, and W. Strek. Influence of grain size on optical properties of sr2ceo4 nanocrystals. *The Journal of Chemical Physics*, 142(18):184701, 2015.
- [2.33] W. Strek, R. Tomala, L. Marciniak, M. Lukaszewicz, B. Cichy, M. Stefanski, D. Hreniak, A. Kedziorowski, M. Krosnicki, and L. Seijo. Broadband anti-stokes white emission of sr2ceo4 nanocrystals induced by laser irradiation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18:27921–27927, 2016.
- [2.34] W. Strek, L. Marciniak, P. Gluchowski, and D. Hreniak. Infrared laser stimulated broadband white emission of yb3+:yag nanoceramics. *Optical Materials*, 35(11):2013 – 2017, 2013.
- [2.35] Siqi Zhu, Chunhao Wang, Zhen Li, Wei Jiang, Yichuan Wang, Hao Yin, Lidan Wu, Zhenqiang Chen, and Ge Zhang. High-efficiency broadband anti-stokes emission from yb3+-doped bulk crystals. *Opt. Lett.*, 41(10):2141–2144, May 2016.

Capítulo 3

Síntesis y caracterización de cerámicos con emisión UC.

Debido a los puntos expuestos con anterioridad, en el presente trabajo, puede deducirse el interés de sintetizar materiales novedosos con emisión por UC. Dichos materiales deben de tener una eficiencia similar a las matrices reportadas, añadiendo propiedades de estabilidad.

En el presente capítulo se muestra la sección experimental de las muestras con emisión UC. Se describe el método de fabricación, la caracterización espectroscópica y la comparación con el fósforo comercial $\text{NaYF}_4 : 3\text{Er}^{3+}/20\text{Yb}^{3+}$ de la marca *Sigma Aldrich*, aunque no se tenga la misma concentración de lantánidos la comparación sirvió para poder entender si los materiales sintetizados son eficientes o no.

3.1. Método de Fabricación: Reacción de estado Sólido.

Existen diferentes métodos para la fabricación de materiales con emisión UC. Dependiendo de las características del material deseado son utilizados distintos procesos

de síntesis como el hidrotérmal, precipitación, combustión, sol-gel, spray-pyrolysis, descomposición térmica y reacción de estado sólido. Entre ellos, la reacción de estado sólido resulta ser uno de los que sobresalen por su bajo costo, simplicidad y alta eficiencia de fabricación [3.1]. Por lo anterior, dicho método resulta ser más versátil que los anteriores. Aunado a lo anterior, la reacción de estado sólido ofrece la posibilidad de sintetizar materiales con una gran área, comparado con los demás métodos.

Debido a lo anterior, en el presente trabajo se optó por utilizar la reacción de estado sólido como método de síntesis. Los compuestos utilizados en la fabricación fueron, fluoruro de bario (BaF_2), fluoruro de itrio (YF_3), fluoruro de sodio (NaF), óxido de zinc (ZnO), óxido de iterbio (Yb_2O_3) y óxido de erbio (Er_2O_3), todos con purezas mayores al 99 %. Además, se utilizó óxido de telurio (TeO_2) como fundente. Las muestras fabricadas presentan variación en la concentración de tierras raras, a fin de obtener el óptimo en la concentración.

Tabla 3.1: Equivalencia entre la concentración en *wt %* y *mol %* de Yb^{3+} y Er^{3+}

Muestra	Yb^{3+} (<i>wt %</i>)	Er^{3+} (<i>wt %</i>)	Yb^{3+} (<i>mol %</i>)	Er^{3+} (<i>mol %</i>)
UC10-2	10	2	2.82	0.58
UC12-2	12	2	3.45	0.59
UC14-2	14	2	4.12	0.60
UC16-2	16	2	4.82	0.62
UC18-2	18	2	5.55	0.63

La tabla (3.1) muestra las etiquetas para cada muestra, así como la concentración de lantánidos utilizada. Al aumentar la concentración de Yb_2O_3 se disminuyó la concentración de ZnO en igual medida, de tal manera que el porcentaje en peso de

óxidos se mantuviese constante. Es decir si x es la concentración de Yb_2O_3 , la concentración de óxido de zinc fue $(36-x)$ ZnO . Debido a que se realizará la comparación con el fósforo comercial $\text{NaYF}_4 : 3\text{Er}^{3+}/20\text{Yb}^{3+}$, el cual expresa la concentración de lantánidos en porcentaje molar, la tabla (3.1) muestra la concentración de lantánidos en porcentaje molar. Todas las muestras fabricadas tienen una concentración menor de lantánidos que el fósforo comercial. La concentración de Yb^{3+} y Er^{3+} en las muestras fabricadas es de aproximadamente una cuarta y una quinta parte o menos, respectivamente, comparada con el fósforo comercial. Lo anterior significa un menor costo, ya que es bien sabido el elevado precio de los lantánidos.

Las cantidades para cada muestra se pesaron en una balanza analítica Sartorius CPDA225D (precisión de 0.0001 g) y fueron mezclados en un vaso de precipitado (de 5 a 10 minutos) con ayuda de una espátula metálica, hasta obtener una mezcla homogénea.

La mezcla se depositó en un crisol de alumina. El crisol fue colocado en un horno PID de plataforma elevadiza, de la marca *Sentro Tech*, pre-calentado a 1000 °C. La muestra, dentro del crisol, permaneció a esta temperatura por 2 horas. Posterior a esto, el horno se dejó enfriar a temperatura ambiente para así poder extraer el material. La fig. (3.1a) muestra la apariencia de los materiales salidos del horno. Se puede ver que el material es un bulto poroso compactado ligeramente color rosa (fig. (3.1b)).

El bulto se colocó en un triturador MSK-SFM-ALO de la marca MTI, para la reducción del tamaño. Sin embargo, para la generación de un polvo fino se utilizó un molino de bolas planetario mecánico, dentro del cual se colocaron las partículas reducidas por el triturador y bolas de Zirconia. La molienda se realizó por 20 minutos a 40 rpm. Después de la molienda, se obtuvo un polvo fino color blanco para cada muestra. Posterior a esto, se realizó un proceso de fluoración. Cada muestra, al igual que la referencia, se compactó en pastillas de 1 cm de diámetro, utilizando una prensa EQ-YLJ-40T de la marca MTI, a una presión de 2 T. Lo anterior aseguró la

fluoración de las muestras de manera homogénea.

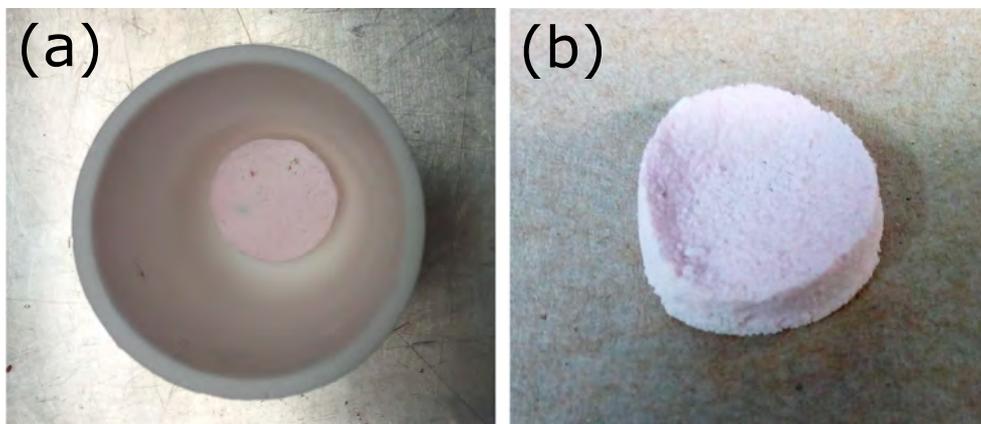


Figura 3.1: (a) Muestra salida del horno, (b) se observa que el material es un bulto poroso.

3.2. Caracterización de las muestras.

Las técnicas de caracterización utilizadas en el presente trabajo fueron varias. Se midió la difracción de rayos x (XRD) para conocer la estructura de las muestras fabricadas. La microscopía electrónica de barrido (SEM) permitió asegurar la similitud de tamaños con el material comercial, asegurando así una misma condición en tamaño. La comparación espectroscópica permitió ver el funcionamiento en la emisión, de las muestras sintetizadas, frente a la matriz NaYF_4 la cual ha sido reportada como una de las más eficientes.

3.2.1. Difracción de rayos X (XRD).

La medición del difractograma de rayos X se hizo a través del equipo *D2 PHASER 2nd GEN* de la marca *BRUKER*. La variación de los valores de los ángulos se realizó de 20° a 60° a un paso de 0.02° y una detección de 2° por minuto. La identificación de los datos se hizo con el software *Match!*, en el cual se hizo la comparación de los picos arrojados con la biblioteca interna, teniendo como referencia una base de datos COD 20170703 (*Crystallography Open Database*).

En la fig. (3.2) se muestra el difractograma obtenido para las muestras UCX-2 ($X=10,12,14,16,18$). En la muestra UC10-2 se tienen múltiples fases cristalinas debidas a los distintos compuestos precursores. Destacan principalmente las fases $Ba_4Y_3F_{17}$, BaF_2 y $BaZn_{13}$ cuyos sistemas cristalinos son trigonal, cubico y cubico respectivamente. Los números de archivo correspondientes a cada una de las muestras son 96-153-4928, 96-900-9005 y 96-027-0234, en el mismo orden en que fueron nombradas con anterioridad. Debido a que se tiene una concentración de ZnO en la muestra, se tienen picos correspondientes a dicha fase hexagonal, sin embargo no son tan intensos comparando con los picos de las otras fases mencionadas.

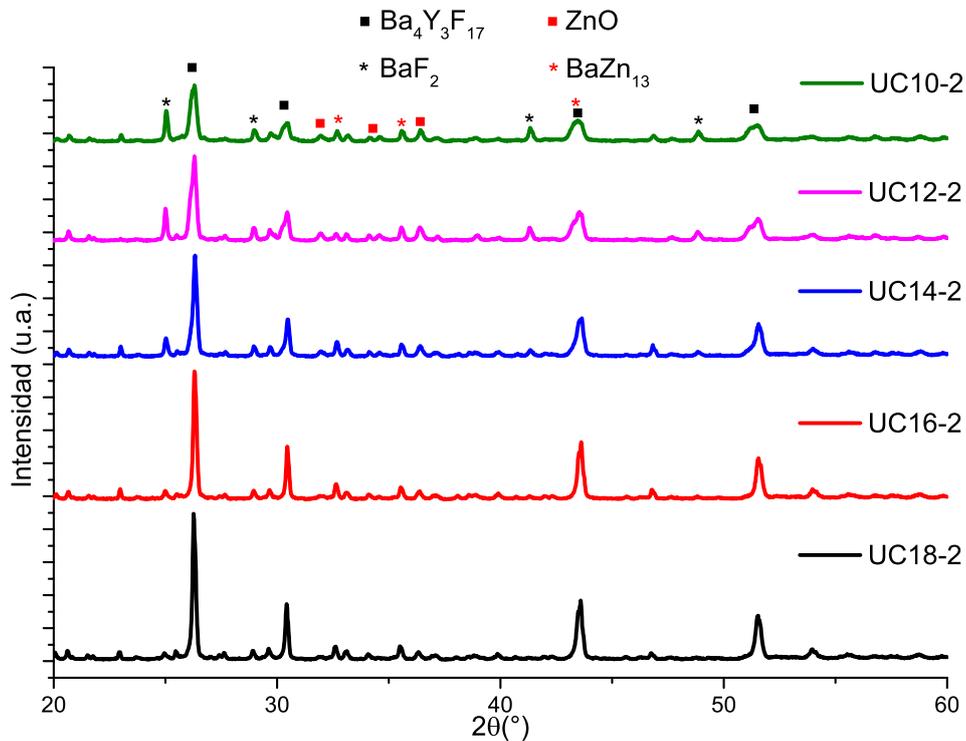


Figura 3.2: Difractograma de las muestras sintetizadas.

Las fases cristalinas no permanecen constantes en todas las muestras. Conforme se incrementa la concentración de Yb_2O_3 la fase cubica del BaF_2 comienza a desvanecerse, hasta desaparecer por completo en la muestra UC18-2. De igual manera,

al incrementar la concentración de óxido de iterbio, la fase trigonal del fluoruro de bario e itria se intensifica, hasta parecer ser la única fase o la más predominante en la muestra UC18-2. El pico ubicado en 43.5° termina siendo angosto. Lo anterior es causado por la disminución de la concentración de óxido de zinc. En la muestra UC10-2 se tiene un pico ancho el cual es compartido por $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ y BaZn_{13} . Sin embargo, al disminuir la concentración de ZnO , la fase $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ aumenta y se vuelve la única con un pico en dicha posición. Al final, en la muestra UC18-2 se tiene como fase principal el fluoruro de bario e itria, aunque se pueden observar aún los picos de óxido de zinc.

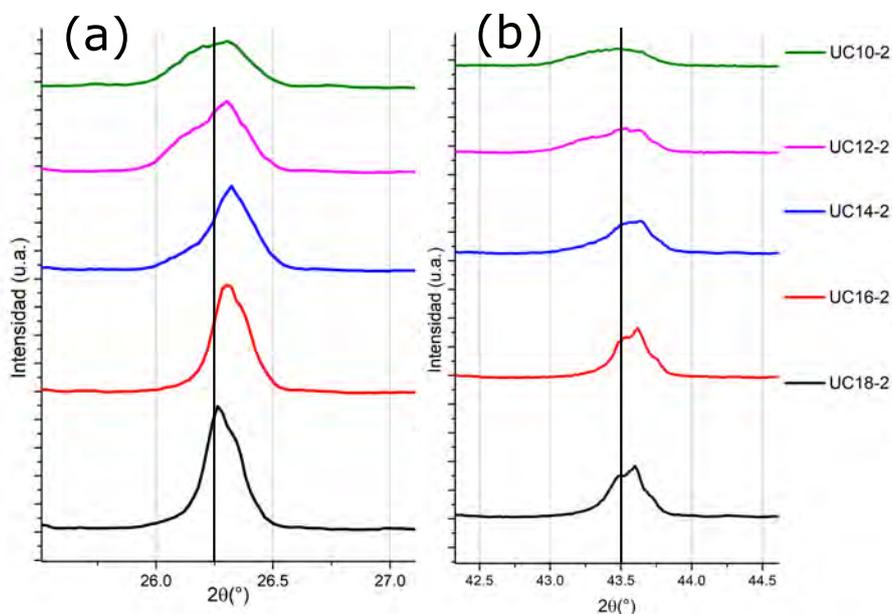


Figura 3.3: Desplazamiento en los picos de los difractogramas a (a) 26.25° y (b) 43.5° .

La fase $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ se encuentra presente en todas las muestras, con una proporción que va de 62.2% a 90.7%, sin embargo la celda unitaria se ve modificada de tamaño. La fig. (3.3) muestra el fenómeno anterior. Dos de los picos, 26.25° (fig. (3.3a)) y 43.5° (fig. (3.3b)), de la fase trigonal presentan un desplazamiento. Lo anterior se ha reportado previamente y es atribuido a la contracción o expansión de la celda unitaria debido a iones de Zn^{2+} o Li^+ [3.2, 3.3]. Por lo anterior, la variación en

la concentración de óxido de zinc puede estar produciendo una modificación en el tamaño del cristal de la fase trigonal $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$.

Los primeros reportes de la fase $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ se dieron en 1966 [3.4]. Sin embargo, fue hasta 2016 cuando se reportaron dos trabajos donde se utiliza como matriz para el proceso de emisión UC [3.5,3.6]. Por lo anterior se tiene una matriz relativamente nueva en la generación de luz por UC.

3.2.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM).

La medición del tamaño de partícula fue hecha utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) JSM-7800F de la marca *JEOL*. Las mediciones se hicieron en un cuarto a temperatura de 18°C , con un aumento de $\times 5000$ y una energía del haz de 1.0 kV . Los resultados de la medición son imágenes de alta resolución donde se muestran las partículas, datos técnicos de medición y una barra con la escala. La fig. (3.4) muestra los resultados obtenidos para cada una de las muestras fabricadas. La línea blanca debajo de cada imagen es la escala la cual equivale a $1\ \mu\text{m}$.

Cada una de las figuras tiene un recuadro en el cual se muestra la distribución de tamaños, además de tener el ajuste a una curva Gaussiana, la cual indica la media en tamaño. Se ha mostrado que la disminución de tamaño produce un decremento en la eficiencia de un material luminiscente [3.7–3.9], por lo cual es necesario que las muestras fabricadas tuvieran un tamaño similar al de $\text{NaYF}_4 : 3\text{Er}^{3+}/20\text{Yb}^{3+}$, para realizar una comparación directa. Ninguna muestra presenta una morfología definida, ya que el proceso de molienda genera productos con dicha característica. El tamaño promedio es de 1 a 3 micras, sin embargo se observan aglomerados que simulan partículas de mayor tamaño.

Haciendo una comparación entre las muestras UC10-2 a UC18-2, vemos que no existe un incremento en el tamaño. La fig. (3.4) muestra una media de tamaño de $1\ \mu\text{m}$, dada por el ajuste a la Gaussiana. De igual manera, se tienen aglomerados y partículas de mayor tamaño. Lo anterior indica que la modificación en la composición

de la muestra no afecta el tamaño final, el tamaño se define en la molienda.

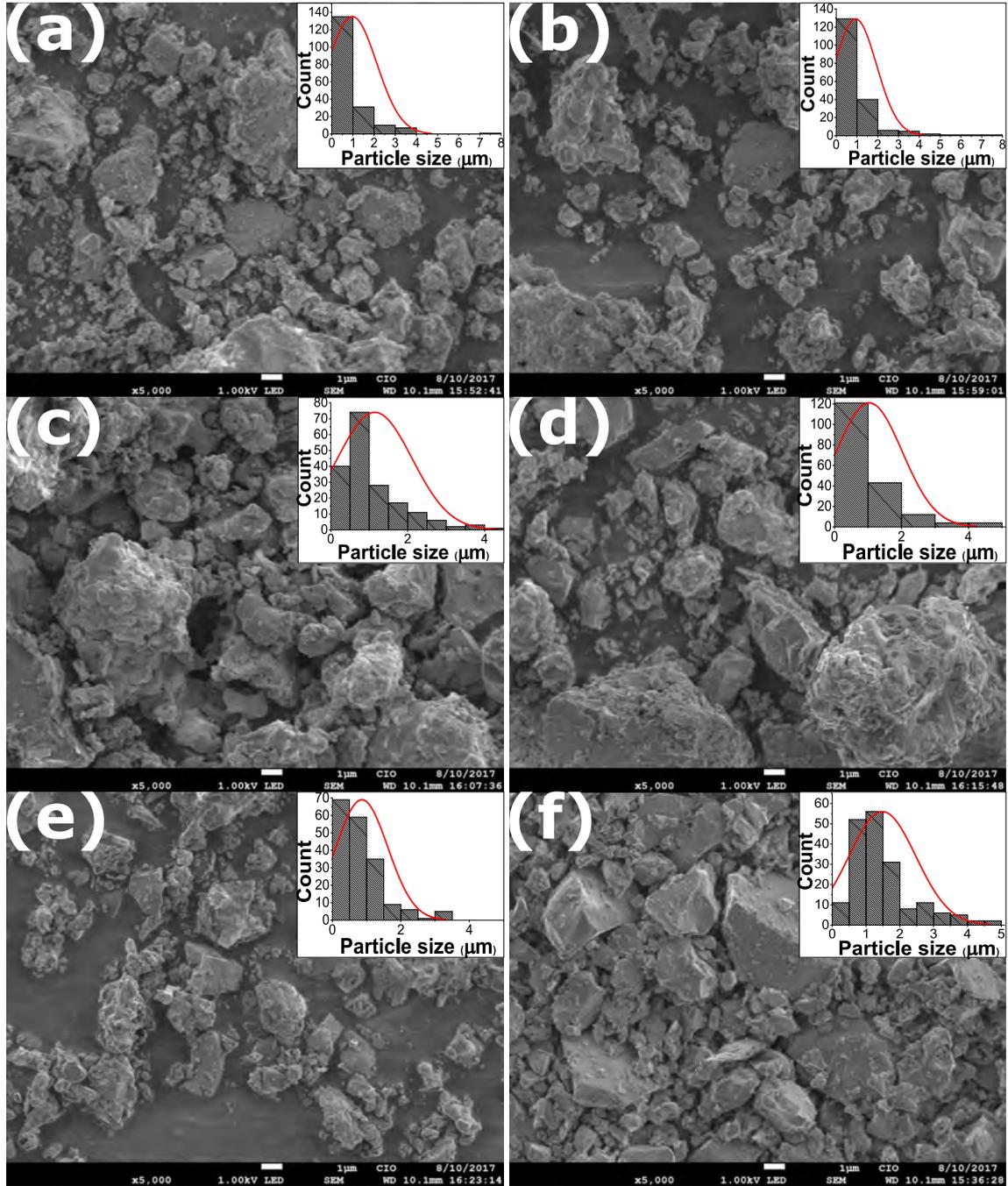


Figura 3.4: Imágenes SEM de las muestras (a) UC10-2, (b) UC12-2, (c) UC14-2, (d) UC16-2, (e) UC18-2 y (f) NaYF₄: 3Er³⁺/20Yb³⁺.

Lo anterior indica un proceso homogéneo de molido en todas las muestras, por lo cual se obtienen igualdad de condiciones de tamaño entre las muestras fabricadas. El fabricante *Sigma Aldrich* indica que el tamaño del fósforo $\text{NaYF}_4 : 3\text{Er}^{3+}/20\text{Yb}^{3+}$ se encuentra en un rango de 1 a 5 μm . En la fig. (3.4f) se muestra la imagen SEM del fósforo comercial, en la cual se verifica que el tamaño de las partículas concuerda con el rango dado por el fabricante.

Con los resultados obtenidos utilizando el SEM se comprueba que el tamaño promedio de las muestras sintetizadas es similar al del fósforo comercial, por lo cual la comparación con dicho fósforo será en igualdad de condiciones, eliminando así desventajas dadas por la diferencia de tamaños.

3.2.3. Caracterización espectroscópica: emisión y tiempos de decaimiento.

Como se muestra en la fig.(2.5), después de una excitación resonante con la transición ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ del ion Yb^{3+} y múltiples procesos de transferencia de energía en el ion Er^{3+} , se generan distintas emisiones en la región visible del espectro electromagnético. Dichas emisiones corresponden a las transiciones desde los niveles ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$ y ${}^4F_{9/2}$ al estado base ${}^4I_{15/2}$, de las cuales se tienen emisiones centradas en aproximadamente 524, 547 y 656 nm, respectivamente.

La caracterización espectroscópica se realizó con un arreglo como el mostrado en la fig. (3.5). Como fuente de excitación se utilizó un diodo láser de 975 nm (fig. (3.5)-1) de la marca *Roithner Laser*. Se realizaron mediciones a distintas potencias, a fin de identificar el rendimiento bajo condiciones extremas de excitación, para lo cual se enfocó el haz del láser de excitación, logrando así una variación en la densidad de potencia.

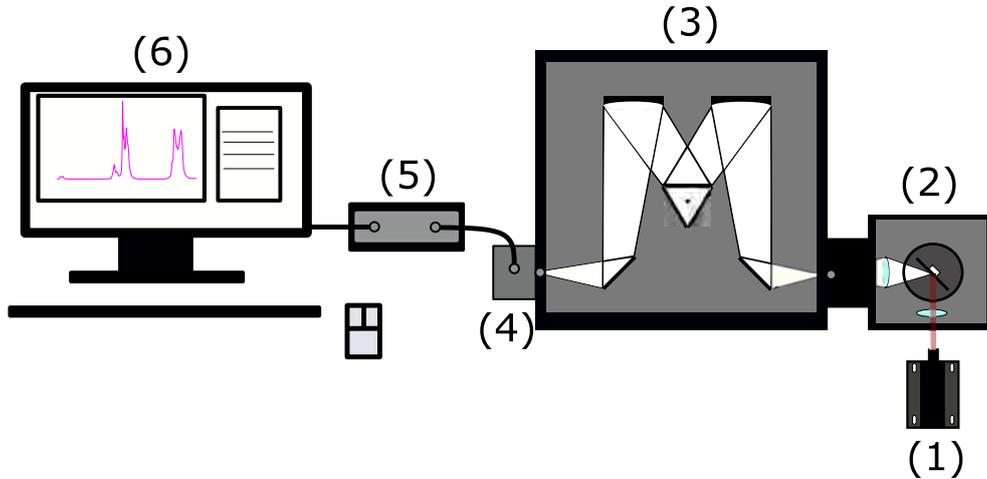


Figura 3.5: Diagrama del arreglo para medir espectros de fluorescencia. (1) Láser de excitación, (2) cámara de muestra, (3) esquema interno del monocromador SP-2300i, (4) tubo fotomultiplicador, (5) sistema de adquisición de datos y (6) desplegado del espectro de emisión.

Cada una de las pastillas (muestras fabricadas y referencia comercial) se colocaron en un porta muestra (fig. (3.5)-2), de tal manera que el haz de incidencia y salida, formaran un ángulo aproximado de 90° . La emisión por UC, generada en la muestra incidió en el monocromador SP-2300i de la marca *Acton Instruments* (fig. (3.5)-3). En el monocromador, la luz de entrada sufre dos reflexiones antes de llegar a una rejilla de difracción. En la rejilla, que es movable, la luz es descompuesta en las distintas longitudes de onda, y posteriormente reflejada de forma selectiva hasta salir del monocromador.

Una vez fuera del monocromador SP-2300i, la luz incidió en un tubo fotomultiplicador Hamamatsu R955 (fig. (3.5)-4), generando así una señal eléctrica. Posterior a esto, la señal eléctrica entra en el sistema de adquisición de datos Spectra Hub 210187 (fig. (3.5)-5) para finalmente obtener el espectro de emisión a través del software *Spectra Sense* (fig. (3.5)-6).

El área del haz sin enfocar es de 0.4 cm^2 . Utilizando tales condiciones de excitación no se tiene un efecto significativo en el incremento de temperatura. Las figuras

(3.6) y (3.7) muestran los espectros de emisión de las muestras junto con la referencia comercial a 0.3 y 1.57 W/cm² de densidad de potencia. Dichas mediciones exhiben el rendimiento de las muestras con una baja contribución térmica a la inhibición de la señal.

La fig. (3.6) muestra los espectros de emisión a 0.3 W/cm². A menor densidad de potencia el desempeño de las muestras fabricadas es comparable al de la referencia comercial, a pesar de no tener la misma concentración de tierras raras. La banda en azul, correspondiente a la transición ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ es la de menor intensidad, debido a que se requieren un mínimo de tres fotones para poblar el nivel ${}^2H_{9/2}$. En la fig. (3.6) la muestra UC16-2 presenta la mayor intensidad en las tres bandas de emisión correspondientes al ion Er³⁺.

En la transición ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de la fig. (3.6) puede verse que la referencia comercial presenta un desdoblamiento más que las muestras sintetizadas. En dicha banda de emisión las muestras UC10-2, UC12-2 presentan una intensidad ligeramente menor que el fósforo comercial, sin embargo, la muestra UC14-2 tiene su pico de intensidad similar. La muestra óptima es la UC16-2, ya que con dicha concentración de lantánidos se tiene la máxima intensidad de emisión, la cual es mayor que la referencia comercial. Sin embargo, a pesar de lo anterior la referencia, por tener un desdoblamiento, presenta una mayor área bajo la curva lo cual representaría una mayor intensidad integrada. Al incrementar la concentración de Yb₂O₃ la intensidad de emisión disminuye, estando al mismo nivel que el fósforo NaYF₄ : 3Er³⁺/20Yb³⁺.

La intensidad de la banda de emisión ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, de la fig. (3.6) es mayor que en las transiciones anteriormente descritas. Dicha transición presenta una relación similar de intensidades que la transición proveniente del nivel ${}^2H_{11/2}$. Las muestras UC10-2 y UC12-2 son ligeramente menos intensas que la muestra comercial. Las intensidades de UC14-2 y UC16-2 son mayores que la referencia, siendo la más intensa la muestra UC16-2. La banda de emisión en la muestra UC18-2 es menos intensa que la UC14-2, sin embargo su pico máximo de emisión presenta la misma

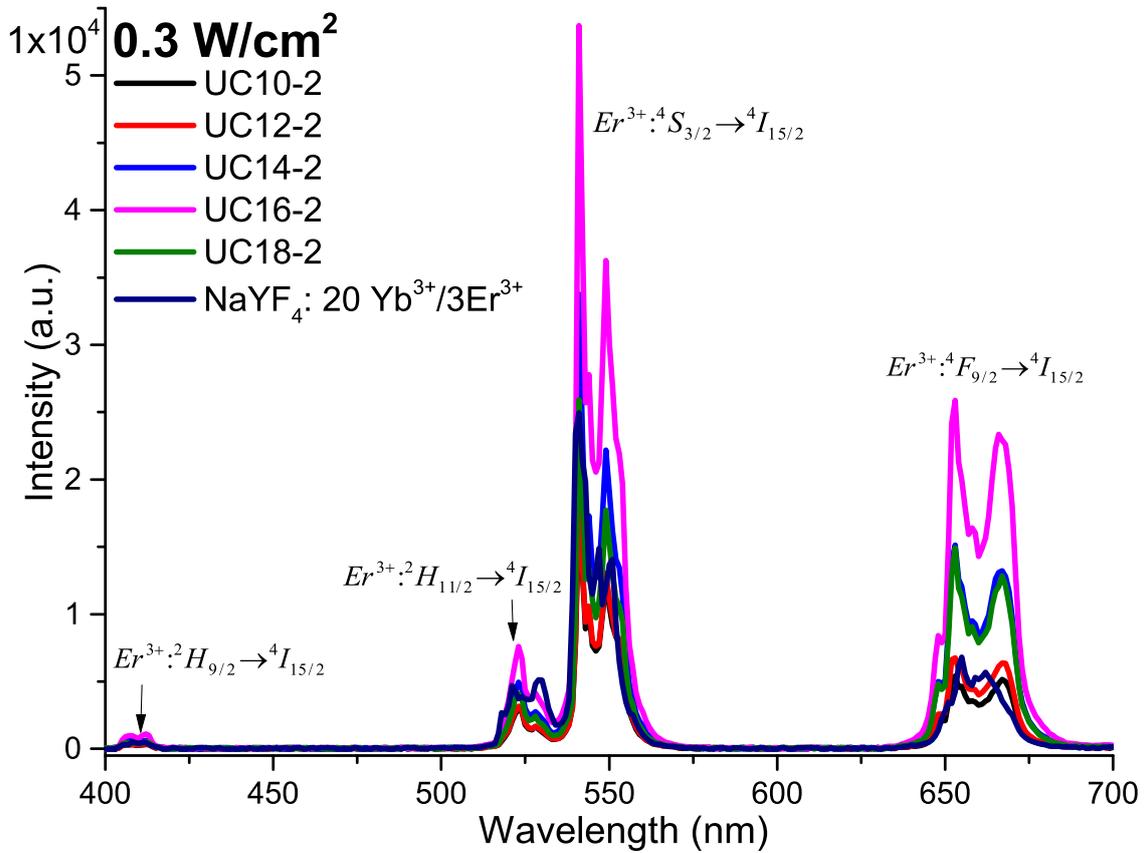


Figura 3.6: Espectros de emisión de las muestras UC10-2 a UC18-2 y referencia $\text{NaYF}_4 : 3\text{Er}^{3+}/20\text{Yb}^{3+}$ a 0.3 W/cm^2 .

intensidad que la referencia.

La transición ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ a 0.3 W/cm^2 , fig. (3.6), es la banda de emisión que presenta una mayor diferencia en intensidad con la referencia comercial. La muestra UC10-2 es la de menor intensidad, seguida por UC12-2 la cual presenta la misma intensidad que la referencia. La muestra UC14-2 duplica, en su punto máximo al fósforo $\text{NaYF}_4 : 3\text{Er}^{3+}/20\text{Yb}^{3+}$, mientras que UC16-2 presenta una emisión casi cuatro veces mayor que la de al referencia comercial. La emisión de la muestra UC18-2, en dicha transición, cae al compararse con UC16-2, sin embargo presenta una emisión similar a UC14-2 y por consiguiente mayor al fósforo referencia. Lo anterior puede deberse a la inhibición de la señal por saturación en la concentración.

Como se muestra en las fig. (3.2) y (3.3), existe un desplazamiento en los picos que estan alrededor de 26 y 43° , en todas las muestras tomando como referencia a UC10-2 lo cual puede ser atribuido a una deformación de la celda unitaria. Se ha reportado que esto ocurre en un material al introducir iones con menor radio ionico en la matriz, como Li^+ o Zn^{+2} , lo cual produce un incremento en la intensidad de emisión [3.2, 3.3]. Además el material tiende a ser más cristalino, por lo cual la intensidad de emisión aumenta [3.10]. Dado lo anterior, pueden inferirse el porqué las muestras fabricadas presentan una mayor intensidad de emisión que la referencia comercial. *añadir XRD muestra NaYF₄*

Al incrementarse la densidad de potencia de excitación se tiene un aumento en la emisión en todas las muestras , al igual que en la referencia comercial. La fig. (3.7) muestra los espectros de emisión a 1.57 W/cm^2 . La comparación entre intensidades es similar al de la fig. (3.6), la muestra UC16-2 es la más intensa en todas las transiciones. Sin embargo, vemos que la razón entre las intensidades de las transiciones provenientes de los niveles $^4S_{3/2}$ y $^4F_{9/2}$ cambia. La intensidad de emisión, en su punto máximo, proveniente del nivel $^4F_{9/2}$ estaba aproximadamente a la mitad de la emisión que la intensidad de emisión originada en $^4S_{3/2}$. Al incrementar la densidad de potencia la relación cambio, el máximo en intensidad de la banda en rojo representaba casi el 60 % de la banda en el verde. El cambio en la relación entre ambas bandas como función de la densidad de potencia puede verse en la fig. (3.8). Puede observarse que la banda en rojo incrementa más rápidamente que la banda verde, lo anterior es debido a procesos de saturación de población en los niveles superiores ($^4S_{3/2}$) [3.11–3.13], en dicha grafica se observa un decaimiento en la razón, hasta después volverse constante. Produciendo así que la razón entre las intensidades de emisión integradas $^4S_{3/2}/^4F_{9/2}$ disminuya. Esto es debido a que se han hecho análisis de la generación de la emisión roja, donde se aceptan como determinantes tres pasos a seguir ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$). Lo anterior indica que la saturación del nivel $^4S_{3/2}$ ocurre antes que en el nivel $^4F_{9/2}$.

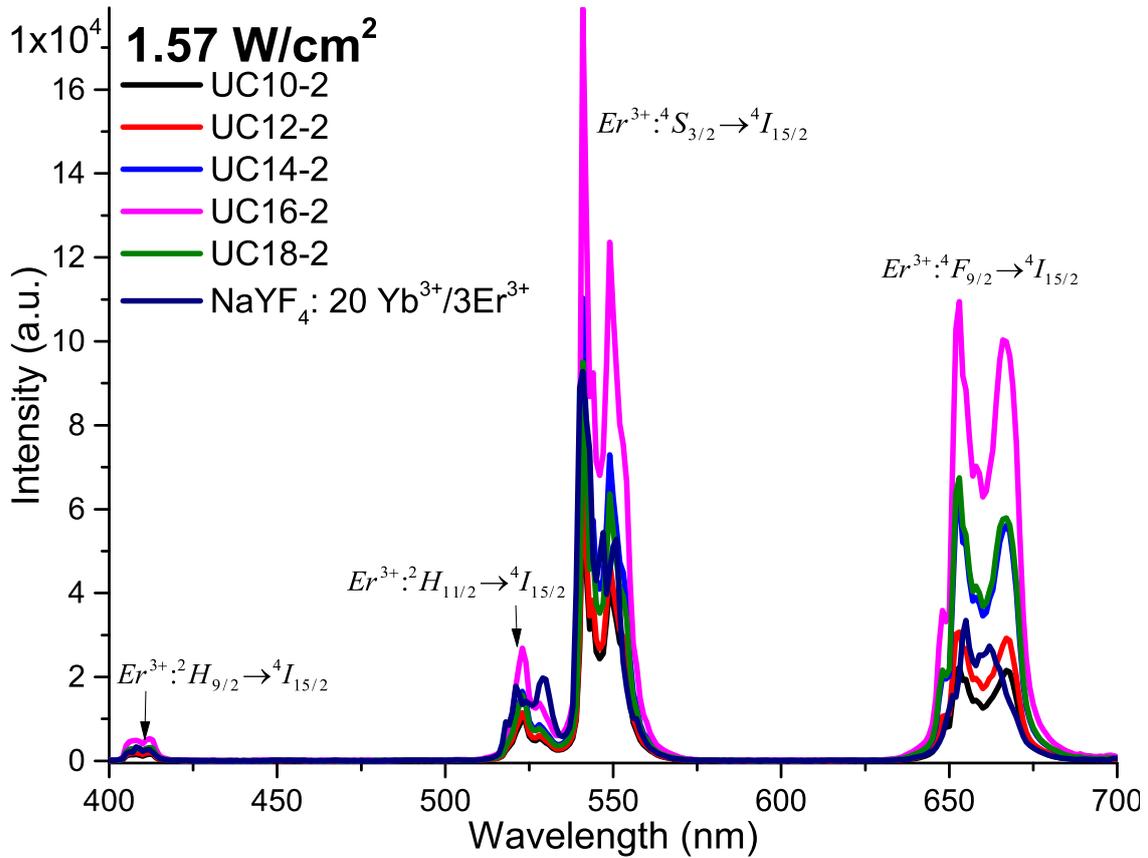


Figura 3.7: Espectros de emisión de las muestras UC10-2 a UC18-2 y referencia $\text{NaYF}_4 : 20\text{Yb}^{3+}/3\text{Er}^{3+}$ a 1.57 W/cm^2 .

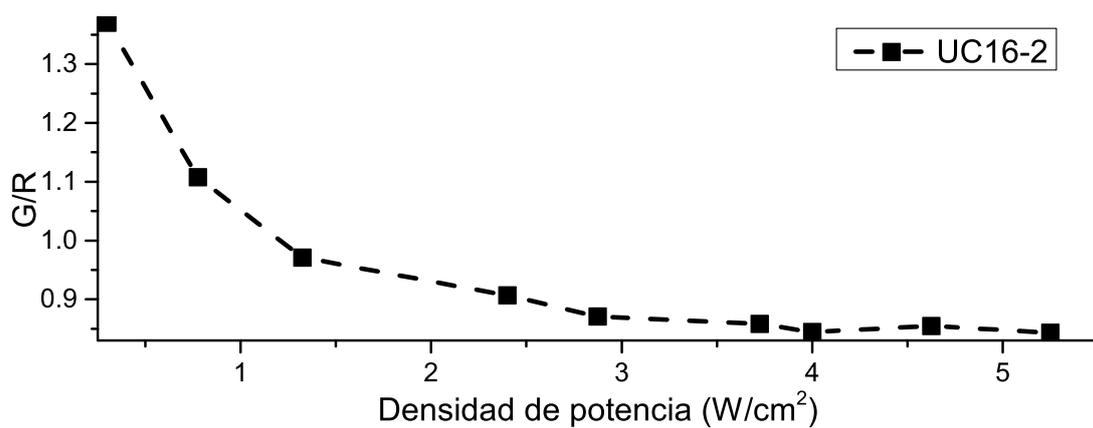


Figura 3.8: Razón entre las intensidades de las transiciones ${}^4S_{3/2}$ y ${}^4F_{9/2}$ al estado base. Las intensidades integradas se dividieron verde entre roja (G / R).

La fig. (3.9) muestra la intensidad integrada de las bandas de emisión en la muestra UC16-2 y la referencia comercial. La banda proveniente del nivel ${}^4F_{9/2}$ en la muestra UC16-2 representa una mayor contribución que la emisión del nivel ${}^4S_{3/2}$. Caso contrario, la referencia comercial siempre tiene una mayor contribución en la banda centrada en 540 nm.

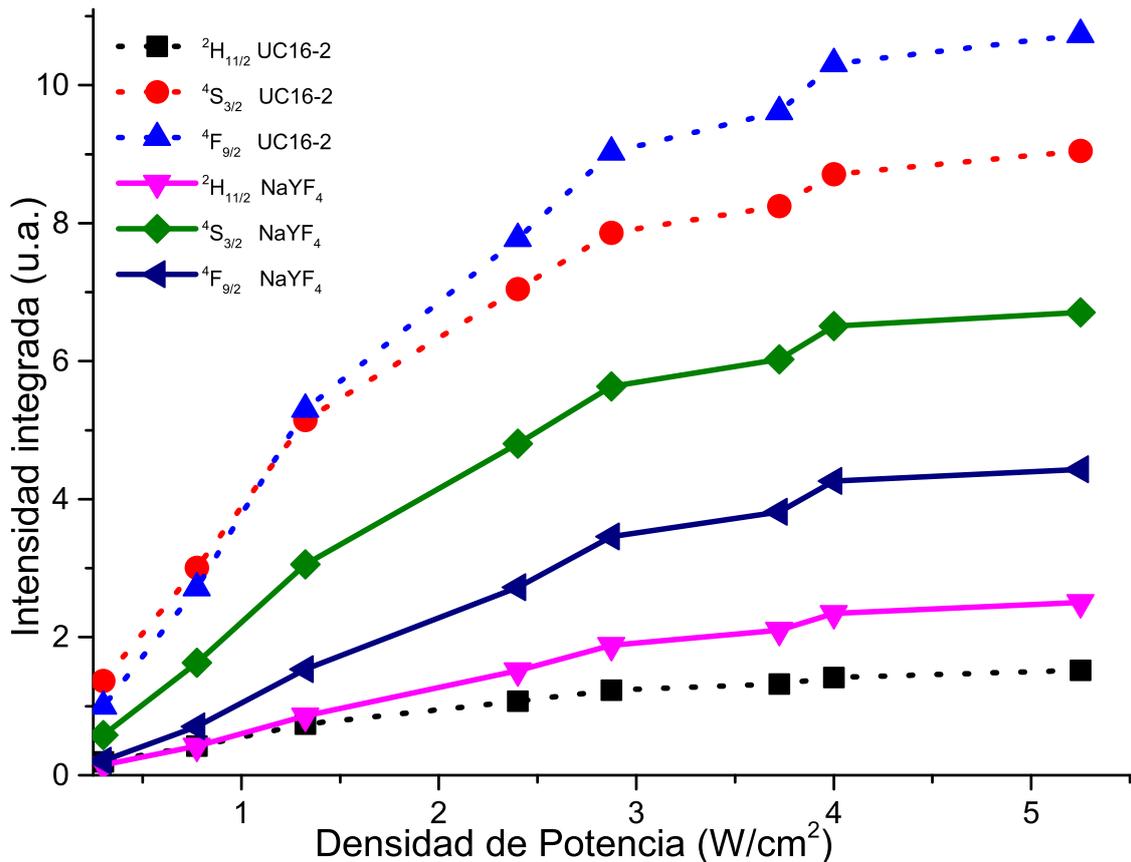


Figura 3.9: Comparación de las intensidades integradas de la muestra UC16-2 y la referencia $\text{NaYF}_4 : 3\text{Er}^{3+}/20\text{Yb}^{3+}$ para cada transición radiativa.

La fig.(3.10) muestra la comparación de la intensidad de emisión integrada para todas las muestras, así como para la referencia comercial. La fig. (3.10a) presenta la comparación en la transición ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. En dicha transición, a pesar de tener intensidades máximas mayores en las muestras fabricadas (fig. (3.6) y (3.7)) la banda en la referencia comercial es más ancha, por lo cual la eficiencia en dicha transición es

predominante en el fósforo de referencia. Como puede observarse en la fig. (3.10b), la contribución de la banda de emisión ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ es similar en todas las muestras, aunque nuevamente UC16-2 representa la mayor intensidad y contribución incluso que la referencia comercial. En base a los resultados de las figuras (3.8) y (3.9), se espera que la contribución de la banda en rojo sea mayor que en las dos transiciones en verde. Dicha suposición se ve confirmada en la fig. (3.10c), ya que en todas las muestras se tiene una mayor contribución que la referencia comercial.

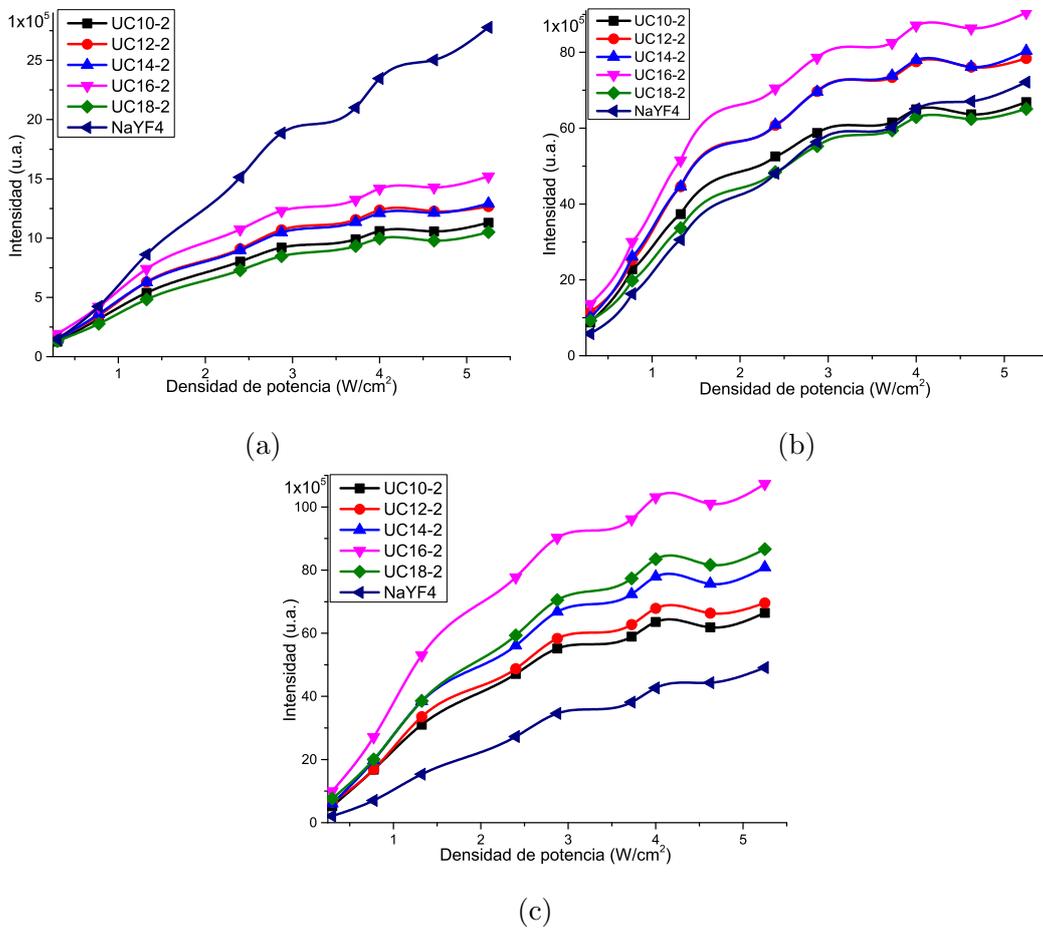


Figura 3.10: Comparación de las intensidades integradas de las transiciones (a) ${}^2H_{11/2}$, (b) ${}^4S_{3/2}$ y (c) ${}^4F_{9/2}$ al estado base, utilizando el láser sin enfocar.

Los resultados anteriores otorgan una idea del rendimiento de los cerámicos fabricadas, ya que si bien no se tiene la misma concentración de lantánidos que en

la muestra comercial, se logran intensidades de emisión similares. Ya que las emisiones en las muestras fabricadas son similares e incluso mayores que la referencia comercial a bajas densidades de potencia de excitación, con lo cual no se tiene una contribución importante en la inhibición de la señal debida a efectos térmicos. En la fig. (3.11) la muestra UC16-2 es excitada a $\sim 5 \text{ W/cm}^2$. Se puede ver que es posible resolver la forma de los objetos alrededor, además de tener toda la pared iluminada con la emisión de la muestra.

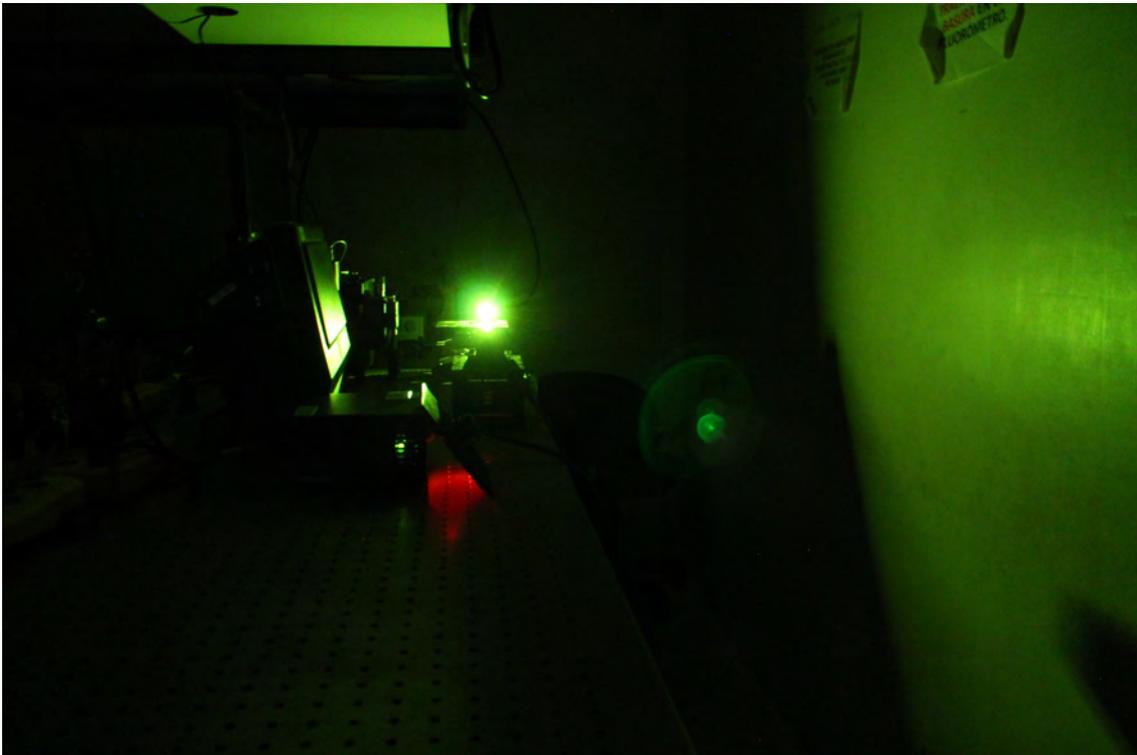


Figura 3.11: Fotografía de la emisión de la muestra UC16-2 a $\sim 5 \text{ W/cm}^2$ de excitación.

Los resultados anteriores muestran el rendimiento de las muestras fabricadas bajo una excitación baja. Sin embargo, como se ha reportado con anterioridad la muestra comercial presenta una saturación a partir de 1000 W/cm^2 . Sin embargo, en nuestro conocimiento, trabajos que exploren el rendimiento de la matriz $\text{NaYF}_4 : 3\text{Er}^{3+}/20\text{Yb}^{3+}$ a densidades de potencia extremas, y por consiguiente temperaturas mayores a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, no han sido reportados. Cabe recalcar que es necesario

conocer el funcionamiento bajo condiciones extremas de temperatura y excitación, debido a que existen múltiples trabajos donde se plantea la aplicación en celdas solares. En dicha aplicación, normalmente se utilizan concentradores solares, los cuales en su punto de máxima concentración pueden llegar a superar los 500 °C.

Por lo anterior se realizó el análisis incrementando la densidad de potencia por medio de una lente de 10 cm de distancia focal. En su punto de máxima concentración, la lente enfoca la luz en un área de $2.87 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-2}$ (tamaño del haz medido usando la técnica de la navaja). Por lo cual variando la potencia del láser puede tenerse un aumento en la densidad de potencia de excitación, comparando con el caso del haz colimado.

La fig. (3.12) muestra el rendimiento de las muestras comparando con la referencia comercial con una densidad de potencia de excitación de 813 W/cm^2 . Bajo tal densidad de excitación se tiene una relación de intensidades muy similar al de al fig. (3.7). Sin embargo se resalta el hecho de que la banda en azul es aproximadamente el 70 % de intensa que la proveniente de la transición ${}^2H_{11/2}$. Además de que la razón entre los puntos de intensidad máxima de las transiciones en 540 nm y 652 nm, de la muestra UC16-2, es de 0.87, lo cual comprueba el hecho de que la razón entre las bandas verde y roja mostrada en la fig. (3.8) sigue cumpliéndose para densidades de potencia mayores hasta por dos ordenes de magnitud.

Incrementando la densidad de potencia de excitación, la temperatura en la vecindad del punto de irradiación incrementa produciendo así una mayor contribución térmica a la inhibición de la señal. La fig. (3.13) muestra los espectros de emisión bajo una densidad de potencia de 22281 W/cm^2 . Claramente se observa que las razones entre las bandas verde y roja cambió, ahora la banda más intensa es la roja, lo anterior se cumple en todas las muestra fabricadas. El principal efecto térmico en la muestra comercial es el cambio en la razón entre las bandas de emisión de las transiciones ${}^2H_{11/2}$ y ${}^4S_{3/2}$ hacia el estado base ${}^4I_{15/2}$. En las fig. (3.6) y (3.7), la banda de emisión en 540 nm era más intensa que la de 524 nm, sin embargo, en la

fig. (3.13) las razones se invierten debido al calentamiento del material [3.11]. Las muestras fabricadas presentan el efecto anterior pero en menor medida.

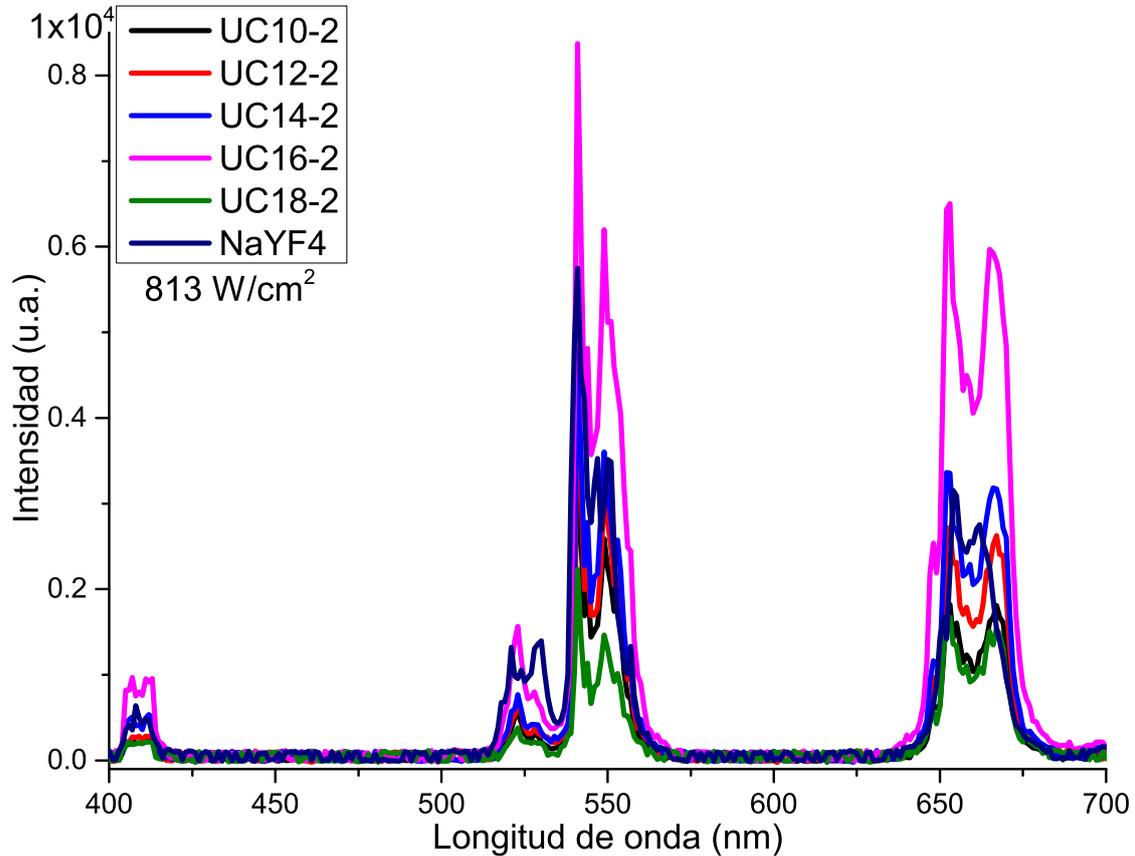


Figura 3.12: Espectros de emisión de las muestras UC10-2 a UC18-2 y referencia NaYF₄ : 3Er³⁺/20Yb³⁺ a 813 W/cm².

Al incrementarse al máximo posible la densidad de potencia se obtiene la condición más extrema en temperatura. En la fig. (3.14) se muestran los espectros de emisión a 40673 W/cm², en donde se observa que la referencia comercial perdió prácticamente toda la emisión, lo anterior es debido a que comenzó a degradarse debido a la temperatura excesiva en el punto de excitación. Al comparar con las muestras de estudio, se observa que estas presentan una mayor estabilidad térmica.

La fig. (3.15) muestra las intensidades integradas como función de la densidad de potencia para cada una de las bandas de emisión. Al igual que en el caso donde

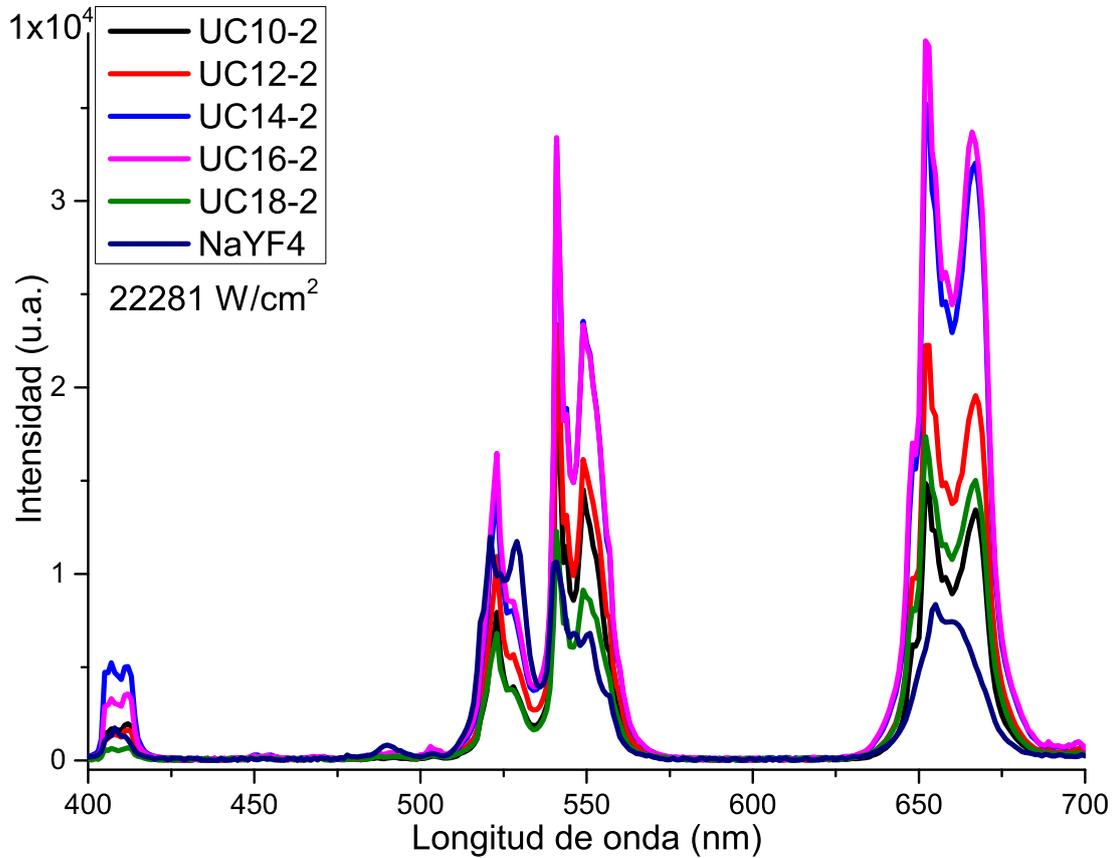


Figura 3.13: Espectros de emisión de las muestras UC10-2 a UC18-2 y referencia NaYF₄ : 3Er³⁺/20Yb³⁺ a 22281 W/cm².

el láser es colimado, en la referencia la banda proveniente del nivel ${}^2H_{11/2}$ al estado base muestra una mayor intensidad (fig. (3.15a)) hasta comenzar a saturarse a ~ 20000 W/cm² y posteriormente degradarse. A pesar de que las muestras presentan una saturación a la máxima potencia, en dicha transición no hay una caída en la intensidad. La emisión del nivel ${}^4S_{3/2}$ en el fluoruro de itria y sodio tiene su máximo en 10000 W/cm², lo anterior es debido al efecto térmico entre las bandas de emisión en verde, sin embargo presenta una disminución total a máxima potencia. En las muestras, la segunda emisión en verde es significativamente más intensa que en el fósforo comercial además de presentar un efecto de saturación hasta casi los 35000 W/cm², debido a la limitante del láser, no puede observarse hasta que valor de

densidad de potencia se tiene una inhibición de la señal, pero si puede concluirse que será a una potencia mayor que la del fósforo comercial, comprobando así la estabilidad térmica del material.

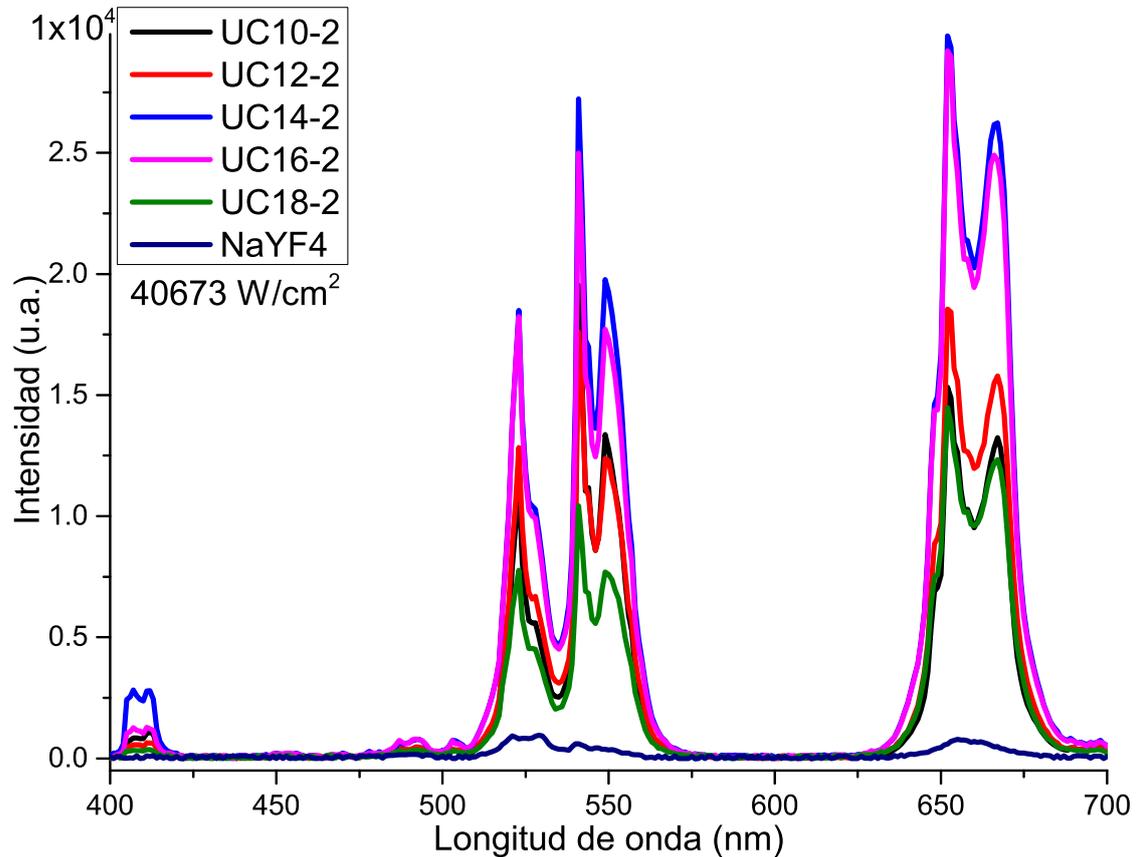


Figura 3.14: Espectros de emisión de las muestras UC10-2 a UC18-2 y referencia NaYF₄ : 3Er³⁺/20Yb³⁺ a 40673 W/cm².

Finalmente se observa que la banda de emisión en rojo es la que muestra la mayor diferencia entre las muestras fabricadas y la referencia comercial. Al igual que las dos transiciones descritas, la emisión en el NaYF₄ : 3Er³⁺/20Yb³⁺ decae prácticamente hasta cero (fig. (3.15c)). Aproximadamente a 22500 W/cm² se tiene el máximo en emisión de la muestra UC16-2, que es aproximadamente ocho veces la intensidad de la referencia comercial a esa misma densidad de potencia. A partir de 30000 W/cm², en todas las muestras, se comienza a observar una caída en la

emisión. A pesar de ello, la caída de emisión es solo del 13 %, en promedio en todas las muestras. Reafirmando así la resistencia a la degradación por efectos térmicos. Con tales resultados se comprueban las propiedades de los materiales oxi-fluorados, conservan la eficiencia de los materiales fluorados, pero el entorno conformado por óxidos les otorga una mayor estabilidad, tal cual se comprobó con las muestras fabricadas.

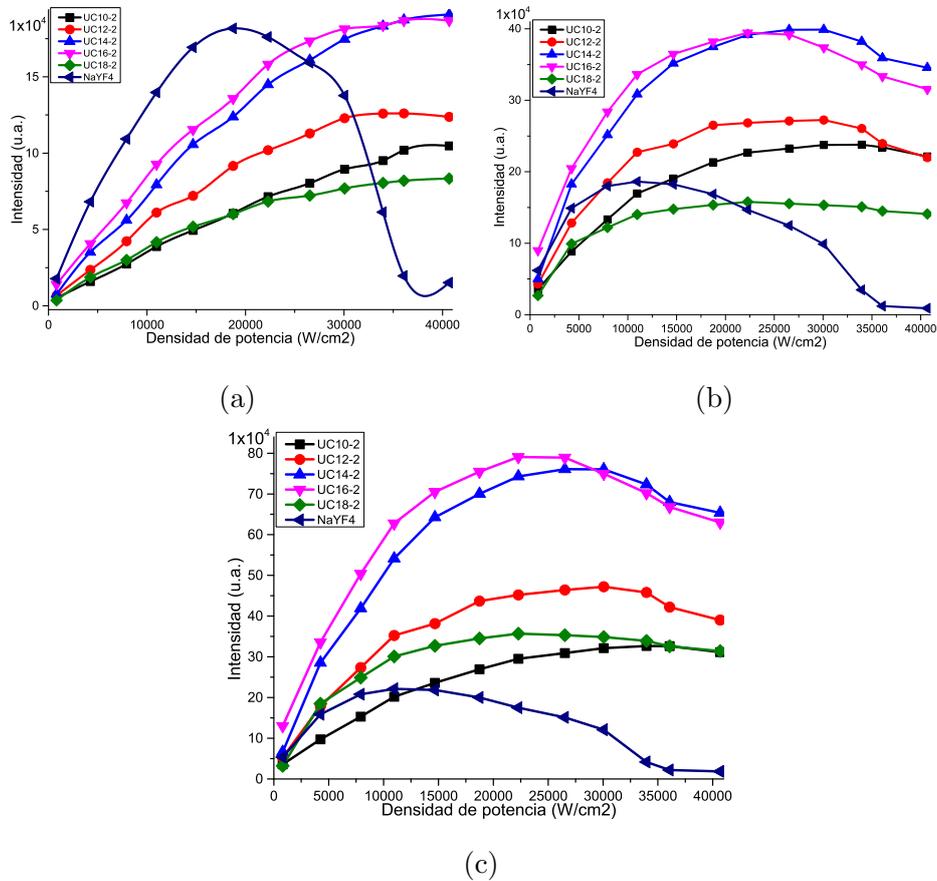


Figura 3.15: Comparación de las intensidades integradas de las transiciones (a) ${}^2H_{11/2}$, (b) ${}^4S_{3/2}$ y (c) ${}^4F_{9/2}$ al estado base, usando una lente de 10 cm de distancia focal.

La fig. (3.16) muestra las pastillas de la referencia comercial y la muestra UC16-2 después de ser irradiadas a la máxima densidad de potencia. La fig. (3.16a) muestra la degradación de la referencia comercial debido a la temperatura, se observa una

marca negra de combustión. La muestra UC16-2 (fig. (3.16b)) no presenta signos de degradación, por lo que la disminución en las intensidades mostradas en la fig. (3.15) es debida a efectos de temperatura, mas no a un cambio en las propiedades del material.

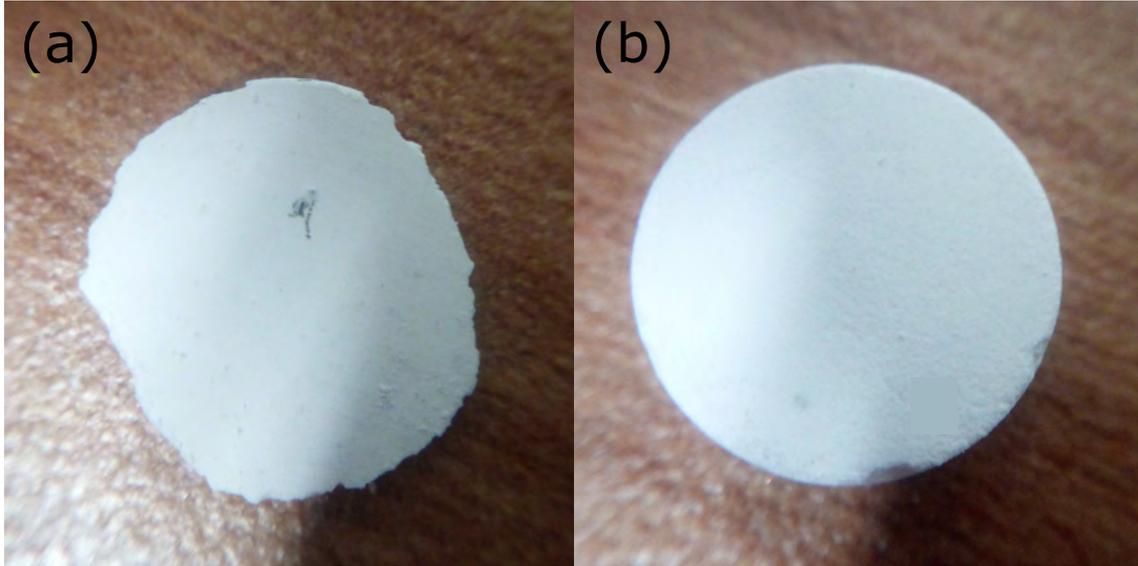


Figura 3.16: Pastillas de la referencia (a) $\text{NaYF}_4 : 3\text{Er}^{3+}/20\text{Yb}^{3+}$ y la muestra (b) UC16-2 despues de ser irradiadas a 40673 W/cm^2 .

Una vez que se interrumpe la excitación (fig. (2.5)) los electrones en niveles excitados tienden a decaer al estado base. El tiempo en que tarda en despoblarse un nivel se conoce como tiempo de decaimiento y obedece a (3.1).

$$\left(\frac{dN}{dt}\right) = -\frac{N}{\tau} \quad (3.1)$$

En la ecuación (3.1) N es la población en un nivel excitado y τ es el tiempo de decaimiento. Dicho parámetro se midió para cada uno de los niveles de emisión en cada una de las muestras fabricadas. La solución a (3.1) es (3.2). Dicha solución indica que el funcionamiento en el decaimiento es exponencial. En (3.2) A_0 es la población a un tiempo inicial.

$$N = A_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3.2)$$

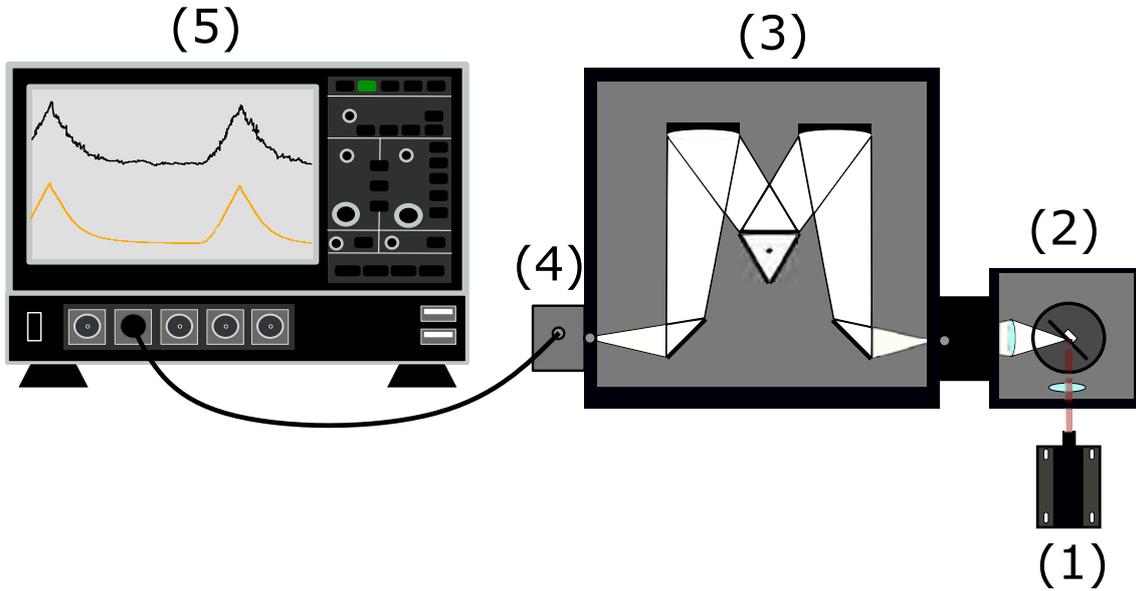


Figura 3.17: Esquema para la medición de la respuesta temporal ante la excitación de un láser modulado. (1) Emisión modulada, (2) cámara porta muestras, (3) monocromador SP-2300i, (4) tubo fotomultiplicador y (5) osciloscopio.

La fig. (3.17) muestra el arreglo utilizado en la medición de los tiempos de respuesta ante una excitación modulada. Al igual que en la medición de emisión (fig. (3.5)), se utilizó un láser de 975 nm como fuente de excitación, sin embargo, para la medición de tiempos de decaimiento se utilizó de manera modulada. La frecuencia para cada banda de excitación fue distinta. La tabla (3.2) muestra los parámetros de medición para cada uno de los niveles del ion Er^{3+} . Para todos los niveles se utilizó un mismo ciclo de trabajo, 50%, mientras que la frecuencia se disminuyó para el nivel ${}^4F_{9/2}$, ya que se sabe que los tiempos de decaimiento son mayores para este nivel.

Al igual que en la medición de los espectros de emisión se colocó la muestra en la cámara (número 2 en la fig. (3.17)). Posterior a recibir la excitación pulsada, se obtuvo una emisión pulsada, combinación de todas las bandas de emisión, la

cual fue discriminada en el monocromador (3 fig. (3.17)) SP-2300i. Dicha emisión incidió en el fotomultiplicador (4 fig. (3.17)) para posteriormente ser registrada en un osciloscopio Teledyne LeCroy HDO4054. Los datos obtenidos en el osciloscopio fueron procesados (promediados para limpiar la señal) y ajustados a una exponencial decayente, conforme a (3.2) para así obtener el valor de τ .

Un ejemplo del ajuste realizado se muestra en la fig. (3.18), donde se muestra el decaimiento del nivel $^4F_{9/2}$ en el fósforo $\text{NaYF}_4 : 3\text{Er}^{3+}/20\text{Yb}^{3+}$, obteniendo un tiempo de decaimiento de $1350 \mu\text{s}$. De igual manera en la fig. (3.19) se muestran los ajustes para la muestra UC10-2.

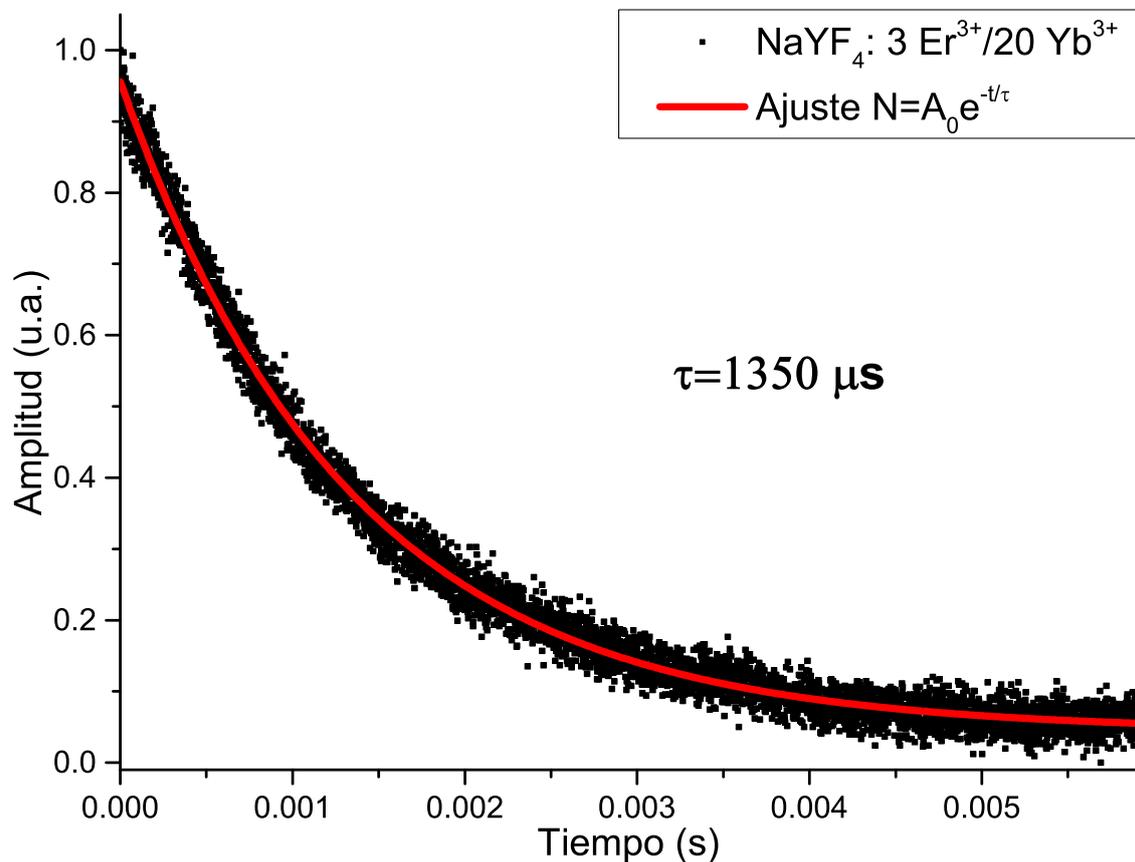


Figura 3.18: Ajuste realizado utilizando la eq. (3.2) en el nivel $^4F_{9/2}$ en el fósforo $\text{NaYF}_4 : 3\text{Er}^{3+}/20\text{Yb}^{3+}$

Los tiempos de respuesta medidos para cada una de las muestras y bandas de

emisión se muestran en la tabla (3.3).

Según la tabla (3.3), para cada muestra, se cumple que los tiempos siguen la relación ${}^2H_{11/2} < {}^4S_{3/2} < {}^4F_{9/2}$, lo cual es congruente ya que el tiempo mayor se tiene para el nivel de energía menor. Conforme se incrementa la concentración de Yb_2O_3 el tiempo en cada nivel disminuye, ya que se incrementa la probabilidad de que ocurran procesos de energía en la dirección $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, lo cual genera una depoblación más rápida en los niveles excitados. A excepción del nivel ${}^4F_{9/2}$, los tiempos medidos en las muestras siempre son mayores que en la referencia.

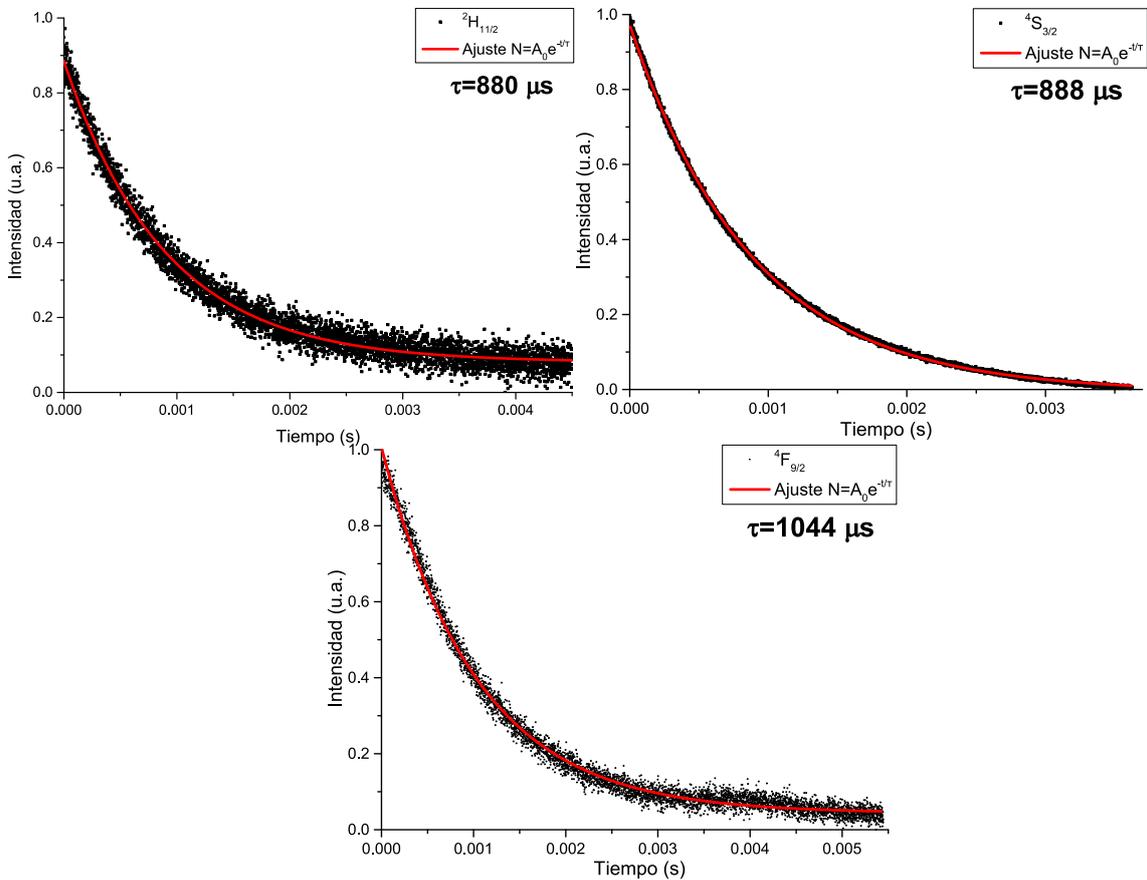


Figura 3.19: Ejemplos de los ajustes realizados utilizando la eq. (3.2) para la muestra UC10-2.

Tabla 3.2: Parámetros utilizados en la medición de tiempos de decaimiento.

Parámetros de medición	Niveles de energía		
	$^2H_{11/2}$	$^4S_{3/2}$	$^4F_{9/2}$
Frecuencia (Hz)	80	80	60
Ciclo de trabajo (%)	50	50	50
Potencia (mW)	23	23	23

Tabla 3.3: Tiempos de respuesta para las muestras UC10-2 a UC18-2 y la referencia comercial $\text{NaYF}_4 : 3\text{Er}^{3+}/20\text{Yb}^{3+}$.

Muestra	Tiempos de decaimiento (μs)		
	$^2H_{11/2}$	$^4S_{3/2}$	$^4F_{9/2}$
$\text{NaYF}_4 : 3\text{Er}^{3+}/20\text{Yb}^{3+}$	632	641	1350
UC10-2	880	888	1044
UC12-2	850	852	1030
UC14-2	844	843	1000
UC16-2	840	835	946
UC18-2	819	812	890

Bibliografía

- [3.1] Raunak Kumar Tamrakar, Durga Prasad Bisen, and Nameeta Brahme. Comparison of photoluminescence properties of gd_2o_3 phosphor synthesized by combustion and solid state reaction method. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7(4):550 – 559, 2014.
- [3.2] Xiuwen Wang, Xi Zhang, Yangbo Wang, Hongyu Li, Juan Xie, Tian Wei, Qianwen Huang, Xiaoji Xie, Ling Huang, and Wei Huang. Comprehensive studies of the li^+ effect on $\text{na}_2\text{f}_4\text{:yb/er}$ nanocrystals: morphology, structure, and upconversion luminescence. *Dalton Trans.*, 46:8968–8974, 2017.
- [3.3] Daguang Li, Weiping Qin, Tuerxun Aidilibike, Peng Zhang, Shihu Liu, Lili Wang, and Shiwan Li. Enhanced upconversion emission and magnetization in $\text{yb}_3\text{+er}_3\text{+/ho}_3\text{+}$ codoped gd_2o_3 nanocrystals by introducing zn^{2+} ions. *Journal of Alloys and Compounds*, 675(Supplement C):31 – 36, 2016.
- [3.4] B.A. Maksimov, Kh. Solans, A.P. Dudka, E.A. Genkina, M. Font-Badria, I.I. Buchinskaya, A.A. Loshmanov, A.M. Golubev, V.I. Simonov, M. Font-Altava, and B.P. Sobolev. The fluorite-matrix-based $\text{ba}_4\text{r}_3\text{f}_{17}$ ($\text{r}=\text{y,yb}$) crystal structure. ordering of cations and specific features of the anionic motif. *Crystallography Reports*, 41:50 – 57, 1966.
- [3.5] Yue Liu, Dan Li, Qianli Ma, Wensheng Yu, Xue Xi, Xiangting Dong, Jinxian Wang, and Guixia Liu. Fabrication of novel $\text{ba}_4\text{y}_3\text{f}_{17}:\text{er}^{3+}$ nanofibers

- with upconversion fluorescence via combination of electrospinning with fluorination. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(11):11666–11673, Nov 2016.
- [3.6] Guna Krieke and Anatolijs Sarakovskis. Crystallization and upconversion luminescence of distorted fluorite nanocrystals in Ba^{2+} containing oxyfluoride glass ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 36(7):1715 – 1722, 2016.
- [3.7] John-Christopher Boyer and Frank C. J. M. van Veggel. Absolute quantum yield measurements of colloidal $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ upconverting nanoparticles. *Nanoscale*, 2:1417–1419, 2010.
- [3.8] Xiaojie Xue, Shinya Uechi, Rajanish N. Tiwari, Zhongchao Duan, Meisong Liao, Masamichi Yoshimura, Takenobu Suzuki, and Yasutake Ohishi. Size-dependent upconversion luminescence and quenching mechanism of $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nanocrystals with oleate ligand adsorbed. *Opt. Mater. Express*, 3(7):989–999, Jul 2013.
- [3.9] Feng Wang, Juan Wang, and Xiaogang Liu. Direct evidence of a surface quenching effect on size-dependent luminescence of upconversion nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(41):7456–7460, 2010.
- [3.10] Songbin Liu, Shuifu Liu, Ming Zhou, Xinyu Ye, Dejian Hou, and Weixiong You. Upconversion luminescence enhancement and temperature sensing behavior of f- co-doped $\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphors. *RSC Adv.*, 7:36935–36948, 2017.
- [3.11] Yanqiang Lei, Hongwei Song, Linmei Yang, Lixin Yu, Zhongxin Liu, Guohui Pan, Xue Bai, and Libo Fan. Upconversion luminescence, intensity saturation effect, and thermal effect in $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ nanowires. *The Journal of Chemical Physics*, 123(17):174710, 2005.

-
- [3.12] Min Hu, Dandan Ma, Chengcheng Liu, Jing Wang, Zhenxi Zhang, and Lingjie Meng. Intense white emission from a single-upconversion nanoparticle and tunable emission colour with laser power. *J. Mater. Chem. C*, 4:6975–6981, 2016.
- [3.13] Taeyoung Jung, Hong Li Jo, Sang Hwan Nam, Byeongjun Yoo, Youngho Cho, Jongwoo Kim, Hyung Min Kim, Taeghwan Hyeon, Yung Doug Suh, Hohjai Lee, and Kang Taek Lee. The preferred upconversion pathway for the red emission of lanthanide-doped upconverting nanoparticles, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17:13201–13205, 2015.

Capítulo 4

Síntesis y caracterización de cerámicos con emisión BUC.

A partir del trabajo de Wang *et al* en 2014, se propone un aplicación a la emisión BUC en materiales cerámicos [4.1]. Como se mencionó en la sección 2.2.1, las matrices que alojen al ion Yb^{3+} deberán de tener una baja conductividad térmica y un punto de fusión elevado.

Dado lo anterior, en el presente capítulo se exponen los resultados de la síntesis y caracterización de los materiales cerámicos dopados con concentraciones altas de Yb^{3+} . Se muestra el método de síntesis, la caracterización por medio de difracción de rayos x y la caracterización espectroscópica, además de la comparación con la muestra UC16-2.

4.1. Método de fabricación: Reacción de estado sólido.

Teniendo en cuenta las características que se requieren en materiales para emisión BUC, se consideraron 4 matrices, las cuales cumplieran con las características en el

punto de fusión y conductividad térmica.

Tabla 4.1: Matrices de interés para la generación de luz BUC.

Matriz	Conductividad térmica (W/mK)	Punto de fusión (°C)	Referencia
La_2O_3	3.5	2315	[4.2]
SrZrO_3	3	alto	[4.3, 4.4]
BaO	3	1923	[4.5]
ZrO_2	2	2715	[4.1]

La tabla (4.1) muestra varias matrices que cumplen con los requisitos para la generación de BUC y las cuales sirvieron como referencia para las muestras a fabricar. Para la síntesis de los materiales se utilizó una concentración de 30 mol % de Yb_2O_3 . Como precursores se tuvieron los compuestos óxido de lantano (La_2O_3), carbonato de estroncio (SrCO_3), óxido de circonio (ZrO_2) y óxido de iterbio (Yb_2O_3) de la marca *Alfa Aesar* y óxido de bario (BaO) de la marca *Sigma Aldrich*, todos con una pureza igual o mayor al 99.9%. La tabla (4.2) expone las muestras fabricadas, así como la etiqueta para cada una de ellas.

Tabla 4.2: Muestras fabricadas y sus respectivas etiquetas.

Etiqueta	Compuesto base
BUC-1	La_2O_3
BUC-2	$\text{SrCO}_3 + \text{ZrO}_2$
BUC-3	BaO
BUC-4	ZrO_2

Al igual que las muestras UC (sección 3.1), se utilizó la reacción de estado sólido

como método de síntesis. Los compuestos, para cada una de las muestras, se molieron en un molino de bolas por cuatro horas a 45 rpm en un ambiente acuoso de alcohol etílico. Posterior a la molienda se secaron por 3 horas a 100 °C para finalmente, ser calcinadas a 1550 °C por seis horas. Las muestras se molieron y compactaron para la comparación espectroscopia. Esto fue para homogeneizar la medición sin embargo, como se mencionara en la última sección, los cerámicos ya tienen emisión en bulto al salir del horno.

4.2. Caracterización de las muestras.

Debido a que el método de síntesis propuesto para la fabricación de materiales para emisión BUC es nuevo, la caracterización por XRD es reportada para la identificación del material resultante después de la fabricación. Además se muestra la comparación en emisión de los materiales diseñados y la comparación con $\text{NaYF}_4 : 3\text{Er}^{3+}/20\text{Yb}^{3+}$ y la muestra UC16-2.

4.2.1. Difracción de rayos X (XRD).

Se utilizó el mismo equipo mencionado en la sección 3.2.1, con los mismos parámetros de medición en un rango de medición de 25 a 85°. La identificación de la fase cristalina, para cada una de las muestras, se realizó con el software *Match!* utilizando la base de datos COD 20170703.

Las figuras (4.1-4.4) muestran los difractogramas de los cerámicos BUC-1 a BUC-4, respectivamente, así como las respectivas fases identificadas. De acuerdo a la base de datos, una de las fases presentes en la muestra BUC-1 (fig. (4.1)) el óxido de lantano (La_2O_3), el cual presenta un sistema cristalino hexagonal (96-152-3969). Reportes previos muestran un punto de fusión elevado, $\sim 2307^\circ \text{C}$ y una conductividad térmica a temperatura ambiente de aproximadamente 4 W/mK [4.2].

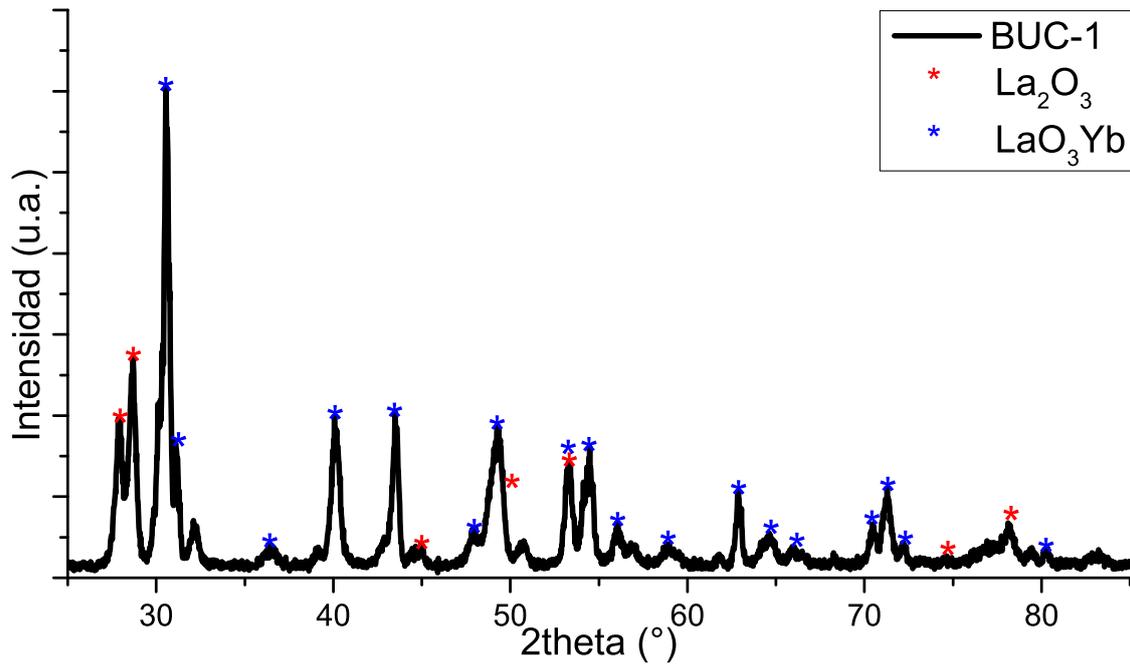


Figura 4.1: Difractograma de las muestra BUC-1.

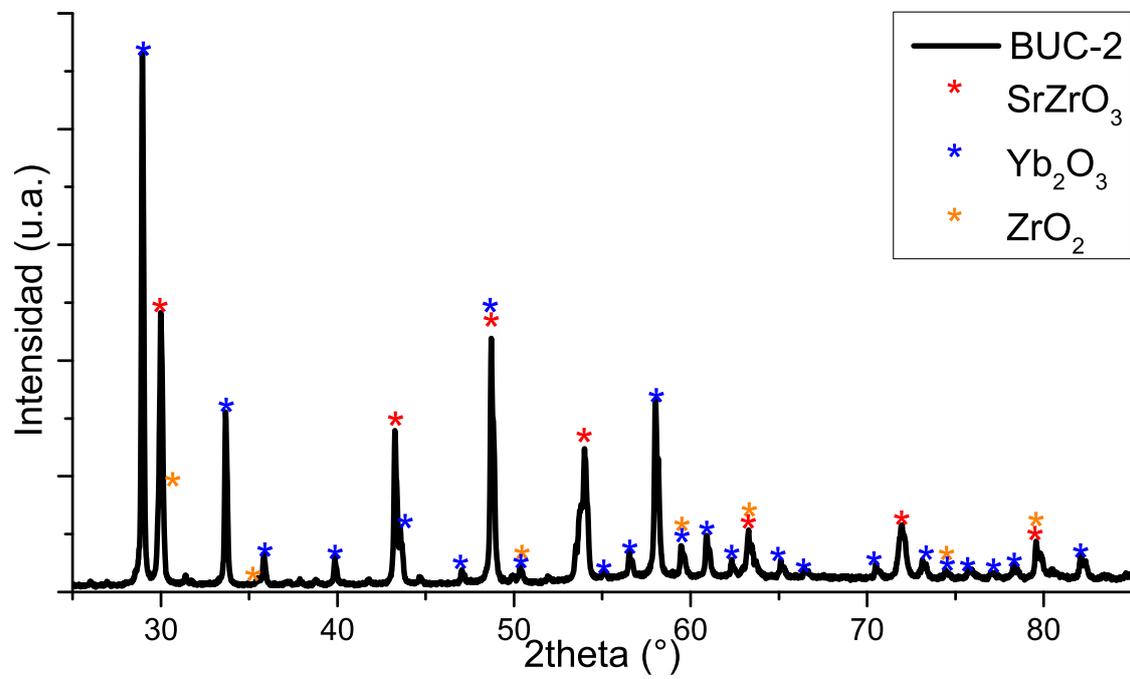


Figura 4.2: Difractograma de las muestra BUC-2.

La segunda fase presente en el difractograma de la fig. (4.1) es el compuesto tipo perovskita LaYbO_3 , cuyo sistema cristalino es el ortorrómbico. Este compuesto se ha propuesto en la utilización de recubrimientos de barreras térmicas, al igual que otros sistemas tipo perovskita, debido a su elevado punto de fusión de 2180°C y su baja conductividad térmica de 2.5 W/mK [4.6].

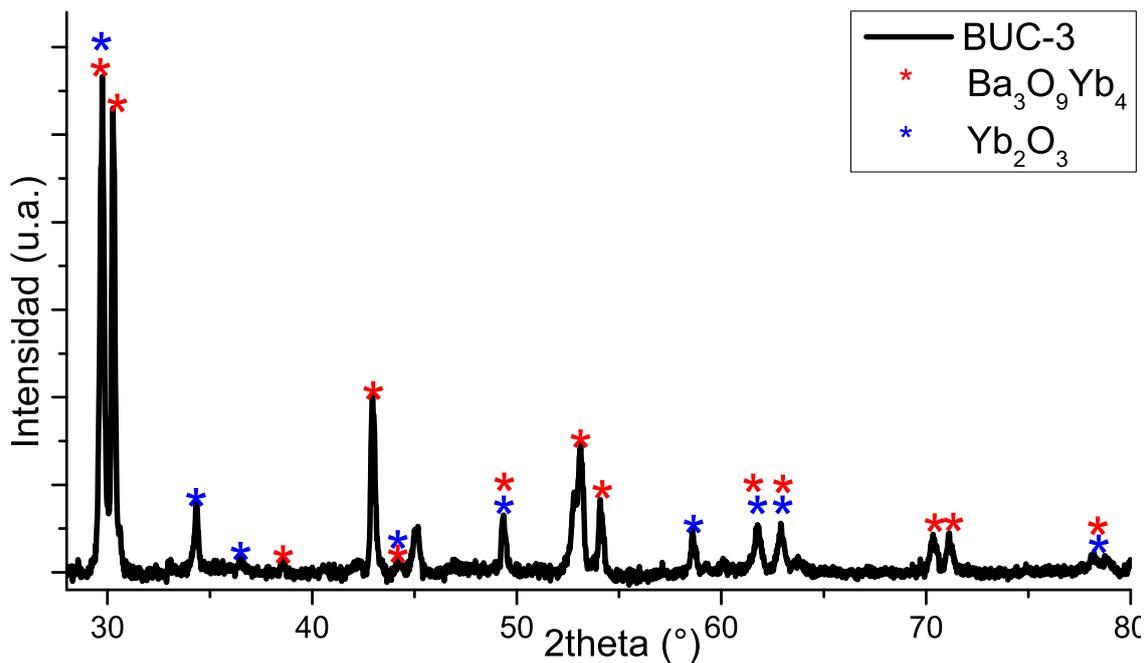


Figura 4.3: Difractograma de la muestra BUC-3.

Como se mencionó anteriormente el uso de perovskitas en los sistemas de barrera térmica ha sido ampliamente estudiado, generando configuraciones nuevas a partir del sistema ABO_3 [4.4]. Entre las propiedades de estos sistemas se encuentra la baja conductividad térmica, la cual se mantiene a temperaturas elevadas. La fase SrZrO_3 (96-152-1390) presente en la muestra BUC-2, en la fig. (4.2), se encuentra dentro de la estructura perovskita ABO_3 y del sistema cristalino cúbico. Se ha reportado que esta fase presenta una conductividad térmica de $\sim 2.5\text{ W/mK}$ a temperatura ambiente [4.3]. Otra fase presente en la muestra BUC-2 es ZrO_2 (96-500-0039) la cual en trabajos previos ha sido utilizada por cumplir ambos requisitos para la

generación de luz BUC [4.1].

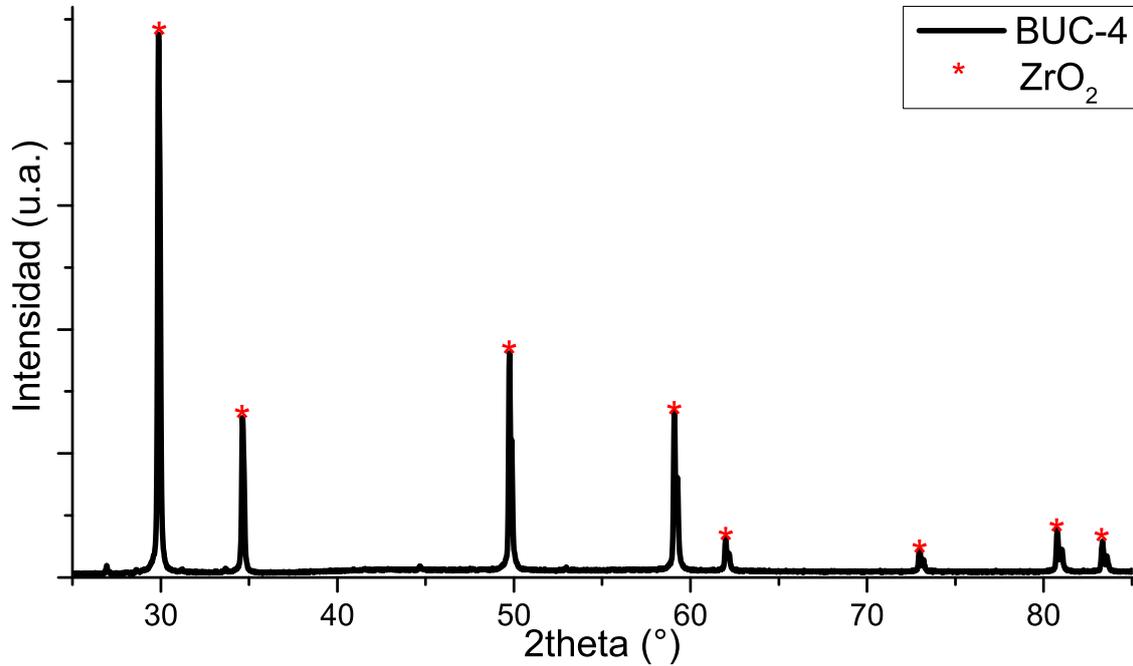


Figura 4.4: Difractograma de las muestra BUC-4.

En trabajos previos se ha reportado la combinación de BaO y Yb₂O₃, para la generación de nuevos compuestos. Justamente Liang *et al* sintetizaron materiales con el sistema ternario BaO-Yb₂O₃-CuO, en donde analizan los materiales generados con la combinación de óxido de iterbio con cada uno de los otros dos óxidos [4.7]. En la combinatoria de óxido de bario y óxido de iterbio reportan la generación de las fases Ba₃Yb₄O₉ (96-200-2334) y Yb₂O₃ (96-101-0333), mismas fases que se encuentran presentes en la muestra BUC-3 (fig. (4.3)). La temperatura de fusión reportada es de 2110° C. Hasta la fecha no ha habido ningún reporte de la conductividad térmica de dicho material, por lo cual en la muestra BUC-3 solo se puede asegurar que cumple uno solo de los requisitos para la generación de luz por el mecanismo BUC.

En el trabajo de Wang se concluye que el óxido de circonio es la matriz que presenta la mayor eficiencia, de los materiales utilizados en dicho trabajo, en la generación de luz BUC [4.1]. Esto es debido a su baja conductividad termica. ~ 2

W/mK. Además, la densidad de potencia de excitación que incide sobre la muestra puede ser muy elevada, ya que dicho material presenta una resistencia térmica elevada y un punto de fusión alto. Dado lo anterior se utilizó óxido de circonio para la síntesis de la muestra BUC-4. La fase cristalina de la fig. (4.4) es la misma reportada por Wang, ZrO_2 en el sistema cristalino cuando la concentración de Yb_2O_3 se encuentra entre el 8 y 40 mol %. Cabe resaltar que la diferencia entre la muestra de Wang y BUC-4 es el método de síntesis, los cuales son completamente diferentes.

Desde el 2004 [4.8], la generación de emisión BUC se ha reportado en polvos o cristales de tamaño nanométrico. Dado lo anterior en el presente trabajo se reporta por primera vez la síntesis de cerámicos en bulto con concentración elevada de lantánidos. Además de ser el primer trabajo donde se utiliza la reacción de estado sólido como método de síntesis.

4.2.2. Caracterización espectroscópica.

La emisión de las muestras BUC-1 a BUC-4 se realizó con el arreglo mostrado en la fig. (3.5) utilizando una lente de 15 cm de distancia focal, cuya mancha del láser enfocada tenía un área de $31.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$. El láser de 975 nm fue enfocado para incidir en la muestra y posteriormente obtener el espectro de emisión a diferentes densidades de potencia.

Las fig. (4.5) a (4.8) muestran los espectros de emisión de cada una de las muestras BUC-x ($x=1$ a 4) excitados a distintas densidades de potencia. En cada una de las figuras se muestra que los espectros aumentan conforme aumenta la intensidad.

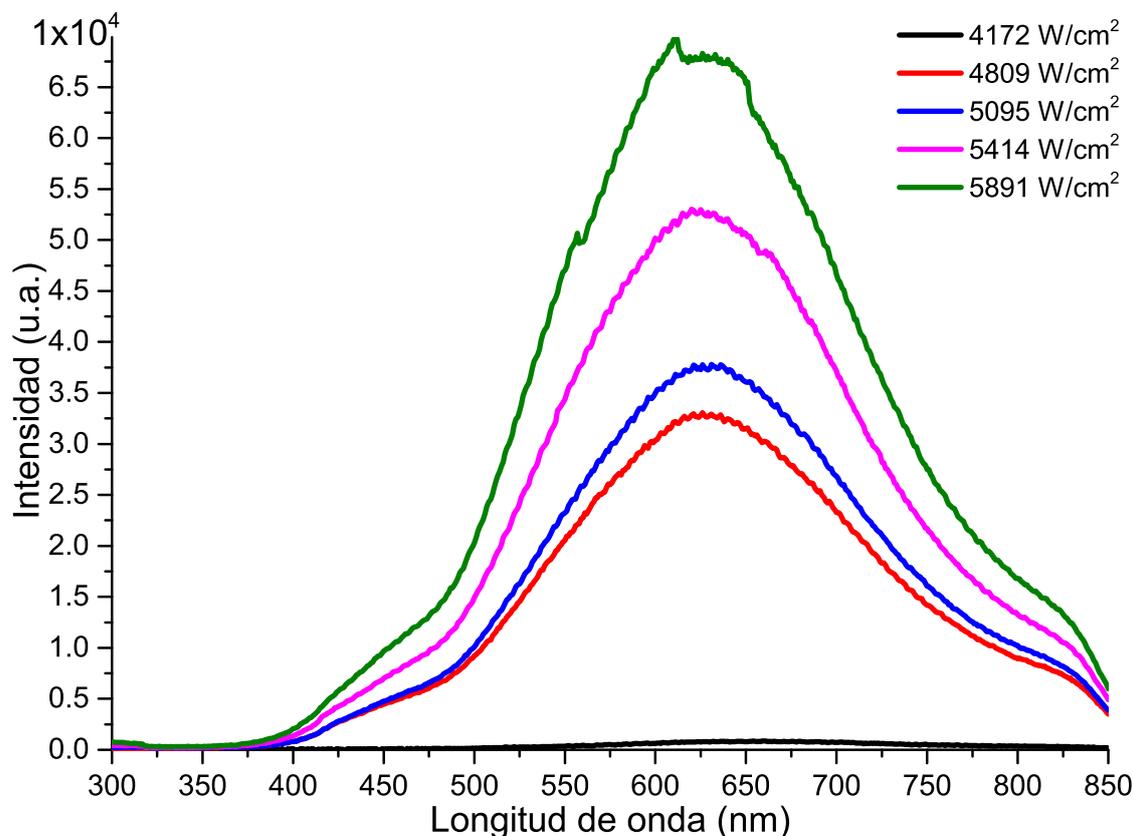


Figura 4.5: Espectro de emisión la muestra BUC-1, excitando con diferentes densidades de potencia.

Todos los espectros de emisión cubren toda la región visible del espectro electromagnético, además de una región en el infrarrojo (sin embargo esta no es tan notoria debido a que la responsabilidad del detector decae a 850 nm).

La fig. (4.5) muestra el aumento en intensidad de los espectros de emisión de la muestra BUC-1 conforme aumenta la densidad de potencia de excitación. Sin embargo a la máxima potencia, 5891 W/cm², línea verde, se encuentran tres “discontinuidades” a 557, 610 y 651 nm, lo cual puede atribuirse al desprendimiento de las partículas que componen a la pastilla.

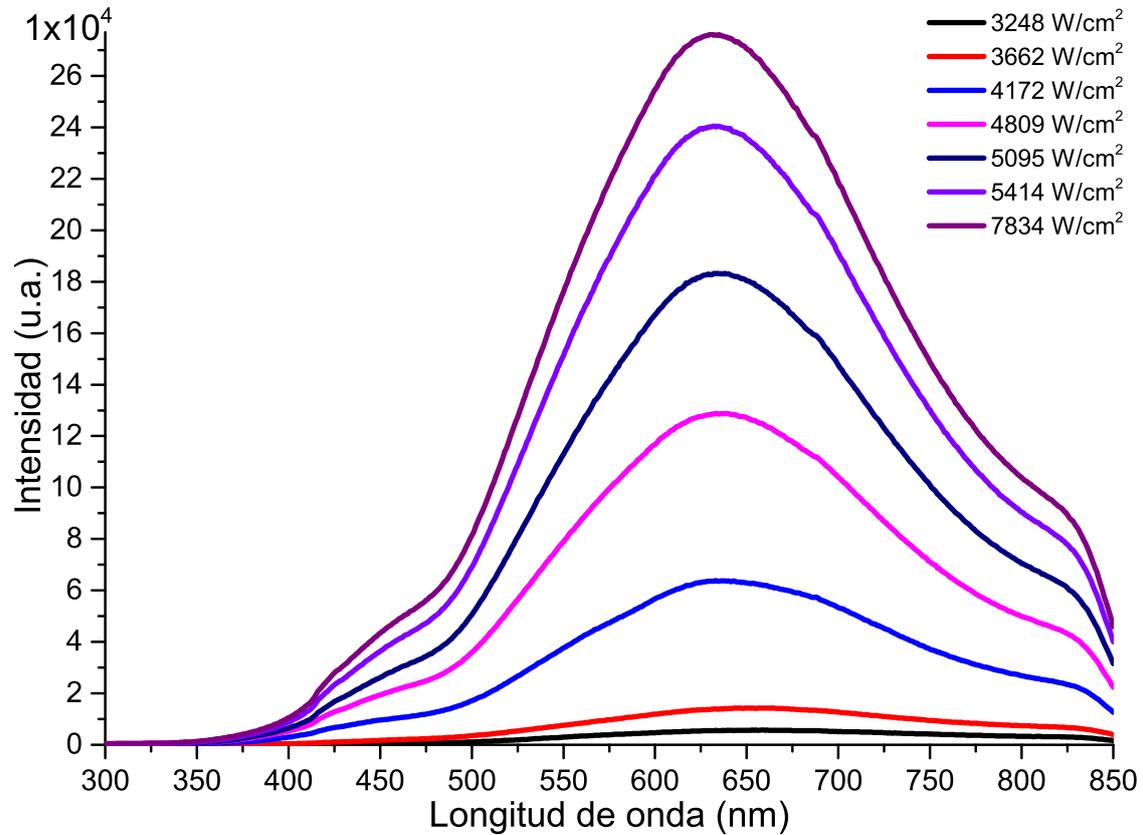


Figura 4.6: Espectro de emisión la muestra BUC-2, excitando con diferentes densidades de potencia.

La fig. (4.6) muestra los espectros de emisión del material BUC-2, compuesto de los óxidos de estroncio y circonio. Puede observarse que el pico máximo a 5414 W/cm² es aproximadamente cinco veces más intenso comparando con la muestra BUC-1, además de ser más estable a densidades de potencia mayores, es decir temperaturas mayores. Además de la diferencia en intensidades la muestra BUC-2, a la mitad de intensidad tiene un ancho de banda de ~ 228 nm casi 28 nm más que la muestra BUC-1. Existe una mayor contribución en la región del rojo en la muestra BUC-2, debido hay una pequeña banda ubicada en 825 nm la cual es más representativa que en la muestra BUC-1.

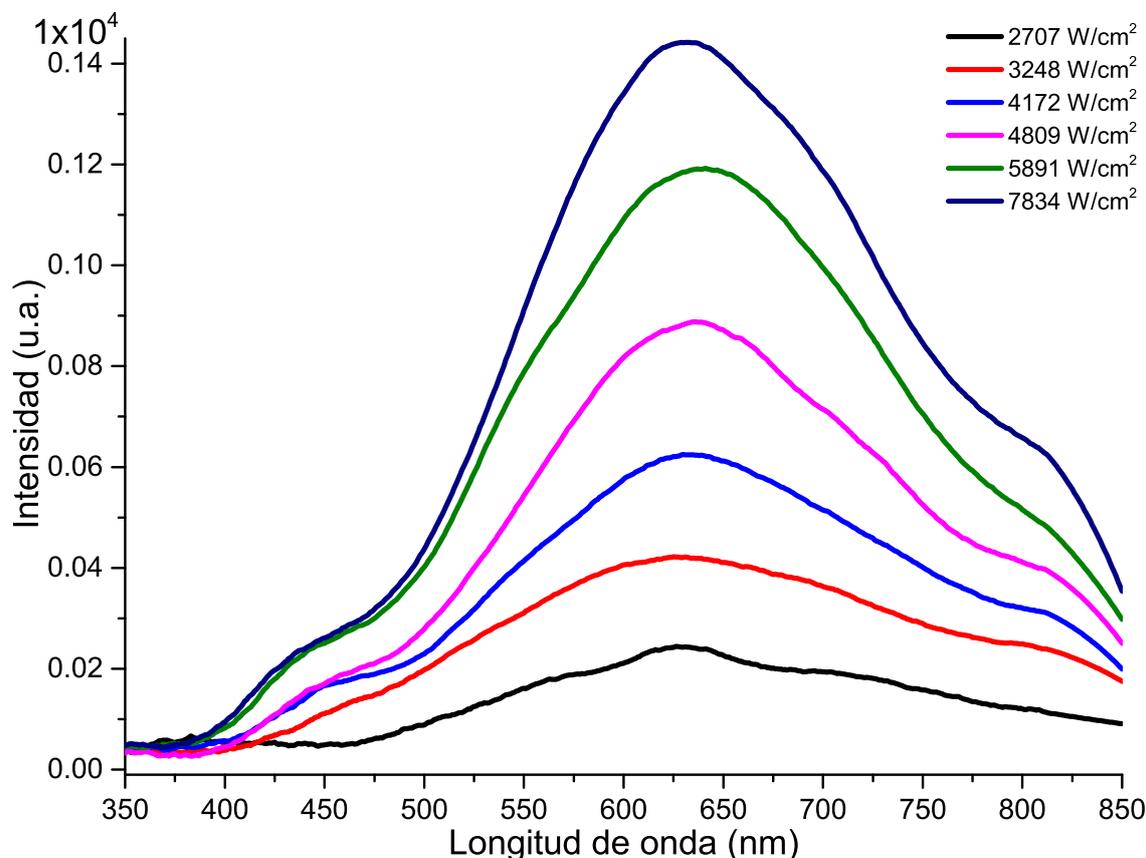


Figura 4.7: Espectro de emisión la muestra BUC-3, excitando con diferentes densidades de potencia.

La muestra con menor intensidad es la BUC-3, las intensidades, en unidades arbitrarias, son de uno y dos ordenes de magnitud mayores en las muestras BUC-1 y BUC-2 respectivamente. Sin embargo puede verse en la fig. (4.7), que existe una mayor contribución en el rojo que las muestras previas. Dado este punto, se considera que la emisión blanca puede ser sintonizable. Lo anterior es producto de la matriz que aloje el ion de tierra rara, que en el presente trabajo es el Yb^{3+} . El análisis de la sintonización de color se realizará posteriormente, después del análisis de eficiencia.

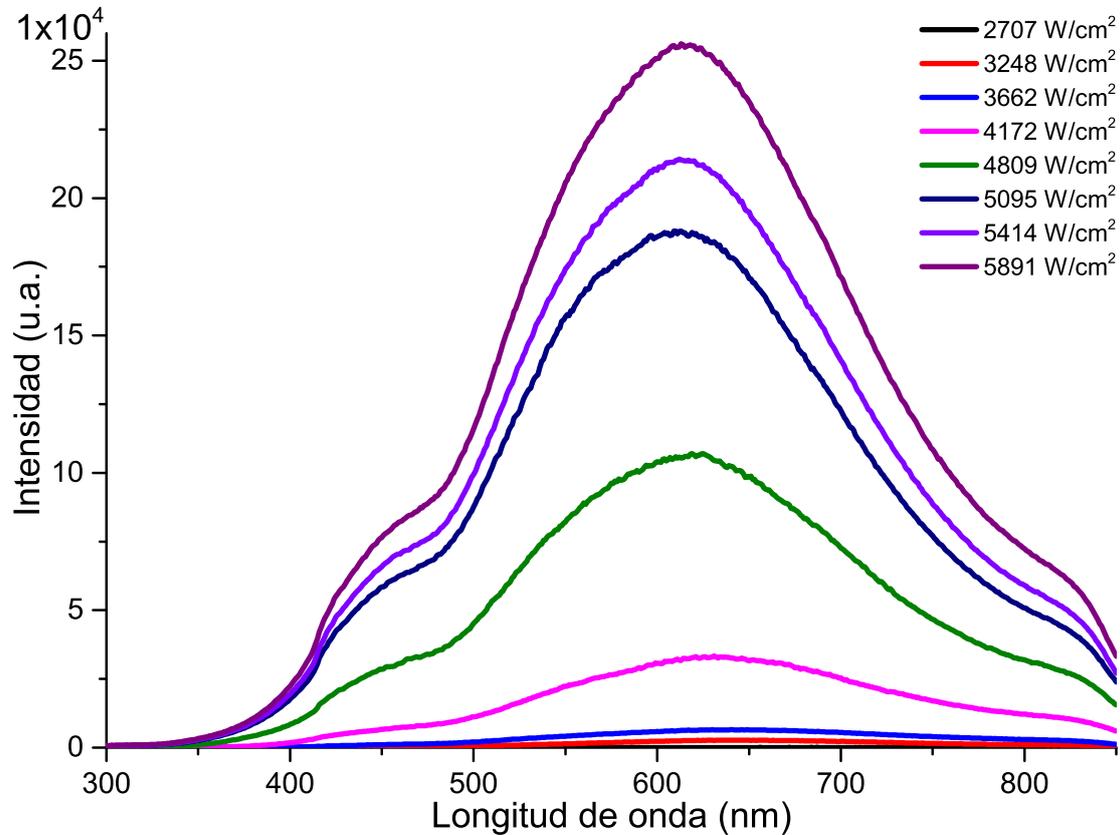


Figura 4.8: Espectro de emisión la muestra BUC-4, excitando con diferentes densidades de potencia.

La segunda muestra más intensa es BUC-4. El pico máximo de intensidad a 5891 W/cm² es similar al de la muestra BUC-2. El ancho de banda a la altura media de intensidad es de aproximadamente 225 nm. Dicha intensidad era esperada, debido a que en el trabajo de Wang se obtiene la máxima eficiencia con dicha matriz. Además se puede observar que la estabilidad de la muestra ante temperaturas altas es buena. La fig. (4.9) muestra la evolución temporal de intensidad de la muestra BUC-4 a 5891 W/cm². Como se ha reportado con anterioridad, la generación de la emisión por BUC no es instantánea, en la fig. (4.9) transcurren aproximadamente 16 s para que la muestra alcance el 90 % de su intensidad máxima. De igual manera, la caída en intensidad al interrumpir el bombeo sigue el mismo comportamiento, el recuadro

en la fig. (4.9) muestra que transcurre aproximadamente 300 ms en desaparecer la señal por completo después de dejar de excitar.

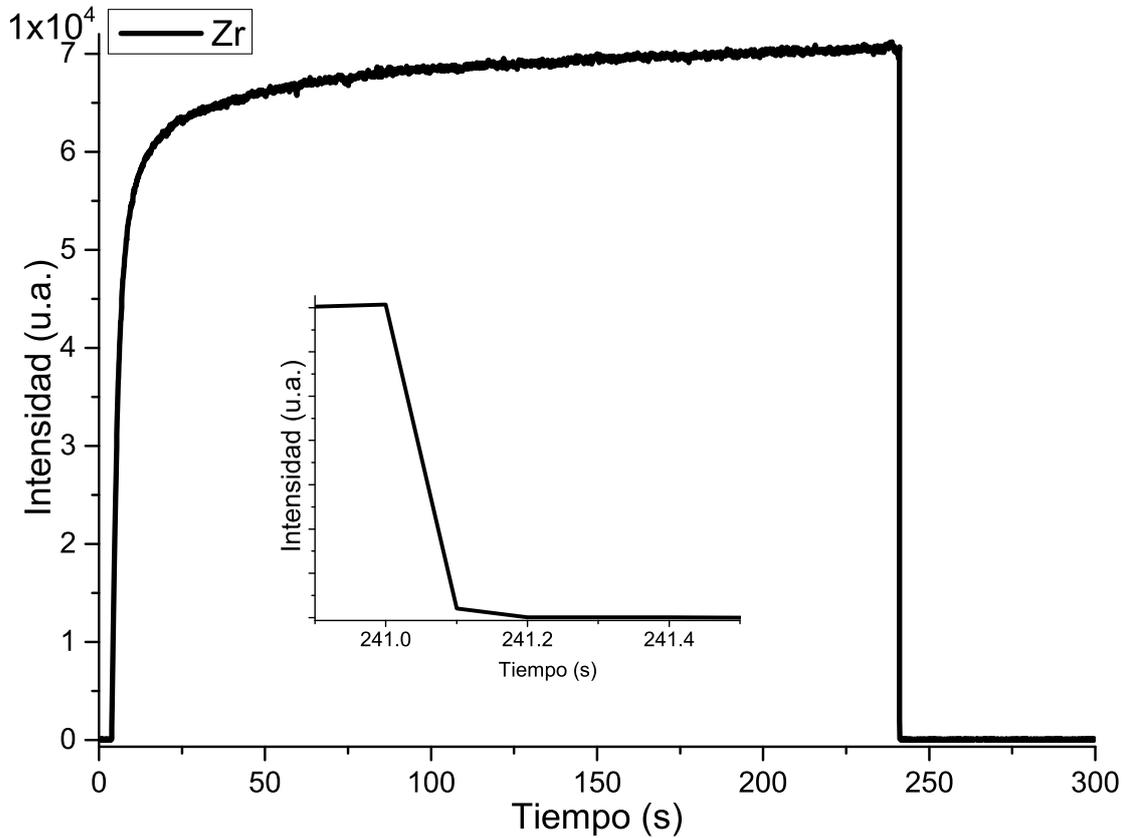


Figura 4.9: Evolución temporal de intensidad en la muestra BUC-4, ante el inicio e interrupción de la excitación.

A lo largo de casi 4 min, la intensidad no tuvo caídas por degradación de la muestra, por lo cual la muestra es estable a densidades de potencia altas en la excitación y temperatura.

Retomando la idea de la sintonización de la emisión, hay dos casos en los cuales la emisión cambia; uno es el cambio en la matriz y el segundo es el cambio producido por la densidad de potencia de excitación. La fig. (4.10) muestra los espectro de emisión de las muestras BUC-1 a BUC-4 a 5981 W/cm^2 . Conforme se cambia la matriz, existe una mayor contribución de longitudes de onda largas o cortas. La

muestra BUC-3 presenta la mayor cantidad de rojo, por lo cual se tiene una luz más cálida. La muestra BUC-4 cuenta con una mayor contribución de longitudes de onda cortas y a su vez tiene un corrimiento hacia el azul, comparada con las demás muestras.

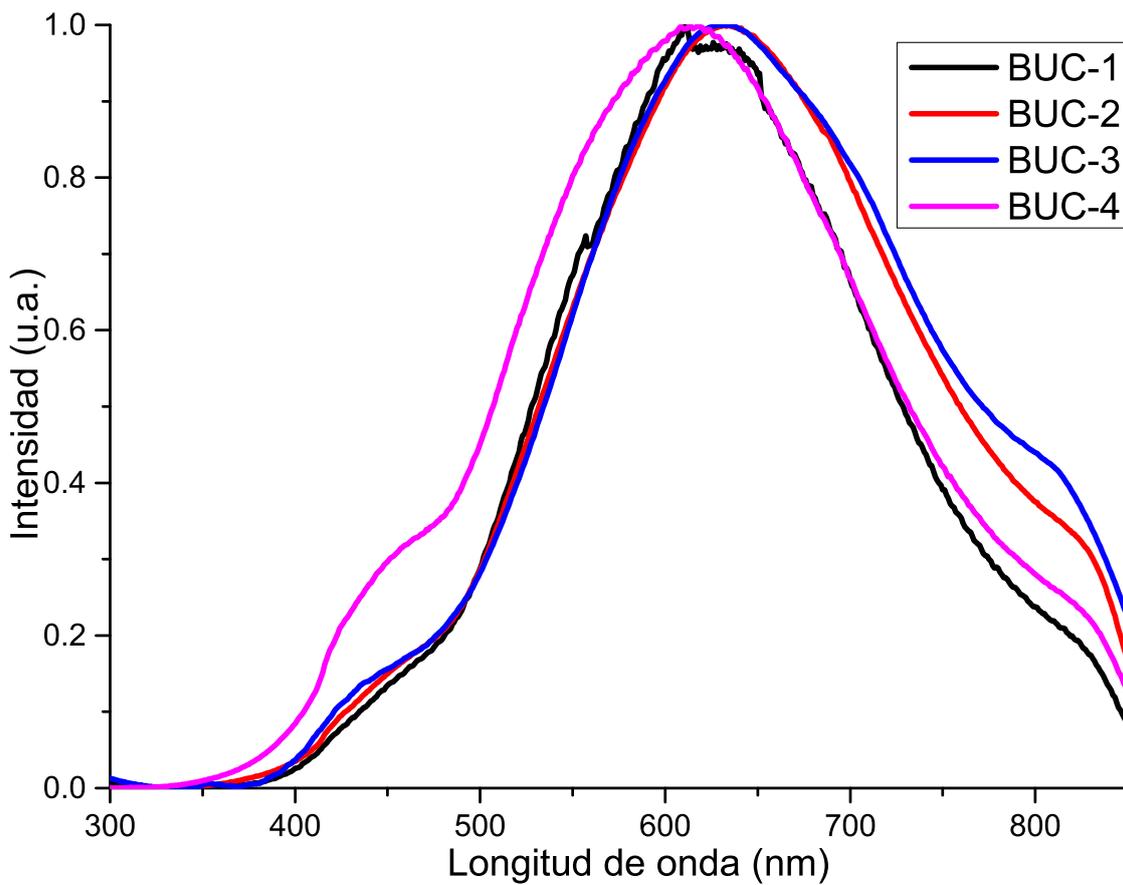


Figura 4.10: Comparación de los espectros normalizados de emisión de las muestras BUC-1 a BUC-4.

Las variaciones anteriormente descritas en la fig. (4.10) muestran un cambio en la percepción del color de la emisión. El diagrama CIE 1931 es un espacio de color que permite visualizar la coordenada de color de un espectro dado.

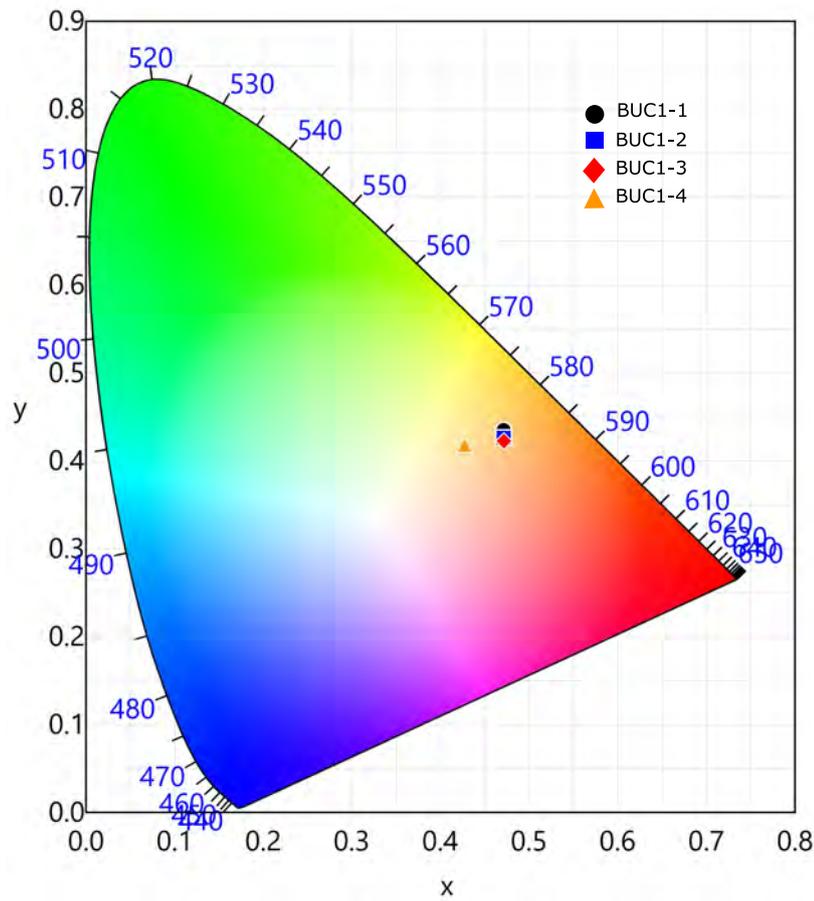


Figura 4.11: Diagrama CIE con las muestras BUC-1 a BUC-4.

La fig. (4.11) muestra el diagrama CIE con las muestras BUC-1 a BUC-4. Como se mostraba en la fig. (4.10) la muestra con mayor contribución de color rojo es BUC-3, lo cual se observa como un acercamiento más hacia la región roja del diagrama CIE. En caso contrario la muestra BUC-1 muestra la menor contribución en rojo, por consiguiente el punto de dicha muestra en la fig. (4.11) es el más alejado de dicha región. El desplazamiento espectral de la muestra BUC-4 visto en la fig. (4.10) se ve reflejado como un punto más centrado en el diagrama CIE de la fig. (4.11), es decir se acerca más a la región blanca.

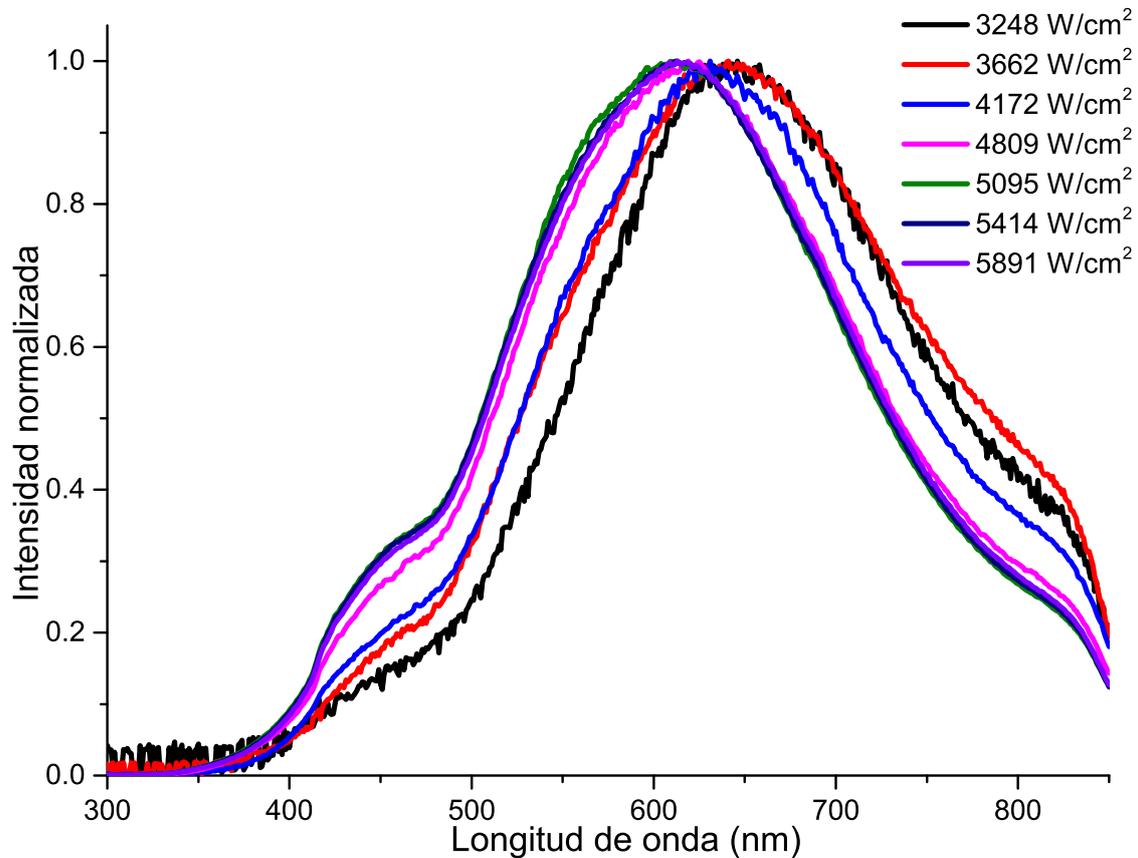


Figura 4.12: Espectros de emisión normalizados de la muestra BUC-4 a distintas densidades de potencia.

Atendiendo el segundo caso de sintonización, en la fig. (4.12) muestra los espectros normalizados de la muestra BUC-4 a diferentes densidades de potencia. Puede observarse que conforme se aumenta la densidad de potencia existe un corrimiento hacia el azul, es decir cada vez que se incrementa la densidad de potencia se incrementa la temperatura sobre la muestra, entonces cada vez que se incrementa la temperatura existe un corrimiento hacia el azul. Lo anterior es coherente con lo expuesto en la sección 2.2.1.

Dicho corrimiento se ve reflejado como una sintonización de la luz emitida. La fig. (4.13) muestra las coordenadas de color de la muestra BUC-4 a diferentes potencias. En relación con la fig. (4.12) se observa que conforme se tiene una menor contribución

de color rojo (se aumenta la densidad de potencia) la coordenada de color tiene a acercarse más hacia la región central del diagrama CIE.

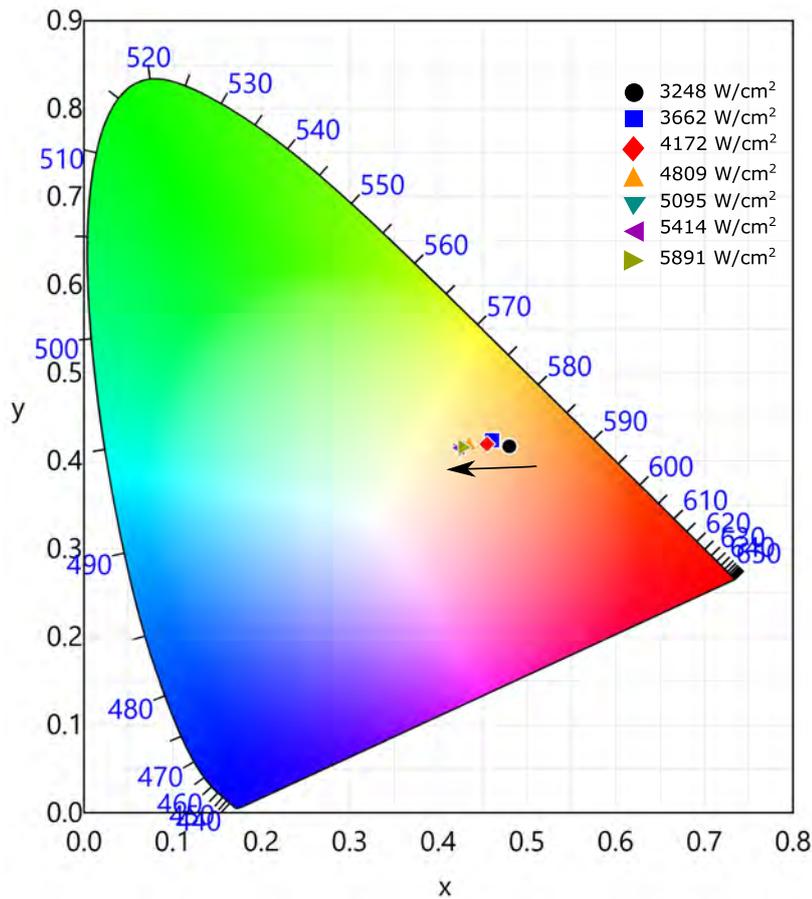


Figura 4.13: Diagrama CIE de la muestra BUC-4 a diferentes densidades de potencia.

La fig. (4.14) muestra una fotografía de la muestra BUC-4 a 5414 W/cm^2 de densidad de potencia de excitación. Puede observarse claramente como la luz emitida ilumina toda la pared, además de que hace posible la definición de objetos en la mesa óptica. Visualmente se observa una emisión de luz blanca calida, coincidiendo con la fig. (4.13).

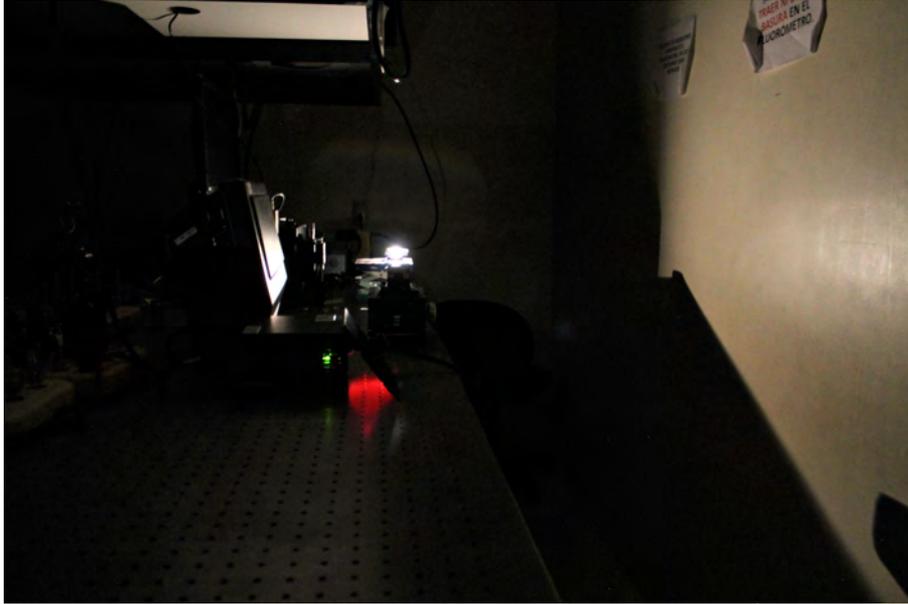


Figura 4.14: Fotografía de la emisión de la muestra BUC-4 a 5414 W/cm^2 .

4.2.3. Comparación con UC.

La comparación entre las muestras BUC-4 y UC16-2 de los mecanismos BUC y UC se muestra en la fig. (4.15).

En la comparación entre las muestras de ambos mecanismos puede observarse que la intensidad máxima en la muestra UC16-2 es más de tres veces el máximo que la muestra BUC-4. Si bien la muestra BUC-4 es más intensa, la muestra UC16-2 cubre una mayor región del espectro electromagnético por lo cual es necesario analizar la intensidad integrada. Para UC16-2 se tiene un área bajo la curva de $29.8 \times 10^5 \text{ u}^2$ mientras que para BUC-4 el área calculada es de $64.3 \times 10^5 \text{ u}^2$, es decir el área bajo la curva (energía) en la muestra con emisión por BUC es mayor. Lo anterior no significa que la eficiencia del material BUC sea estrictamente el doble que la del material UC, sin embargo sí indica una mayor eficiencia, siendo esto porque la emisión por BUC cubre una mayor región del espectro electromagnético.

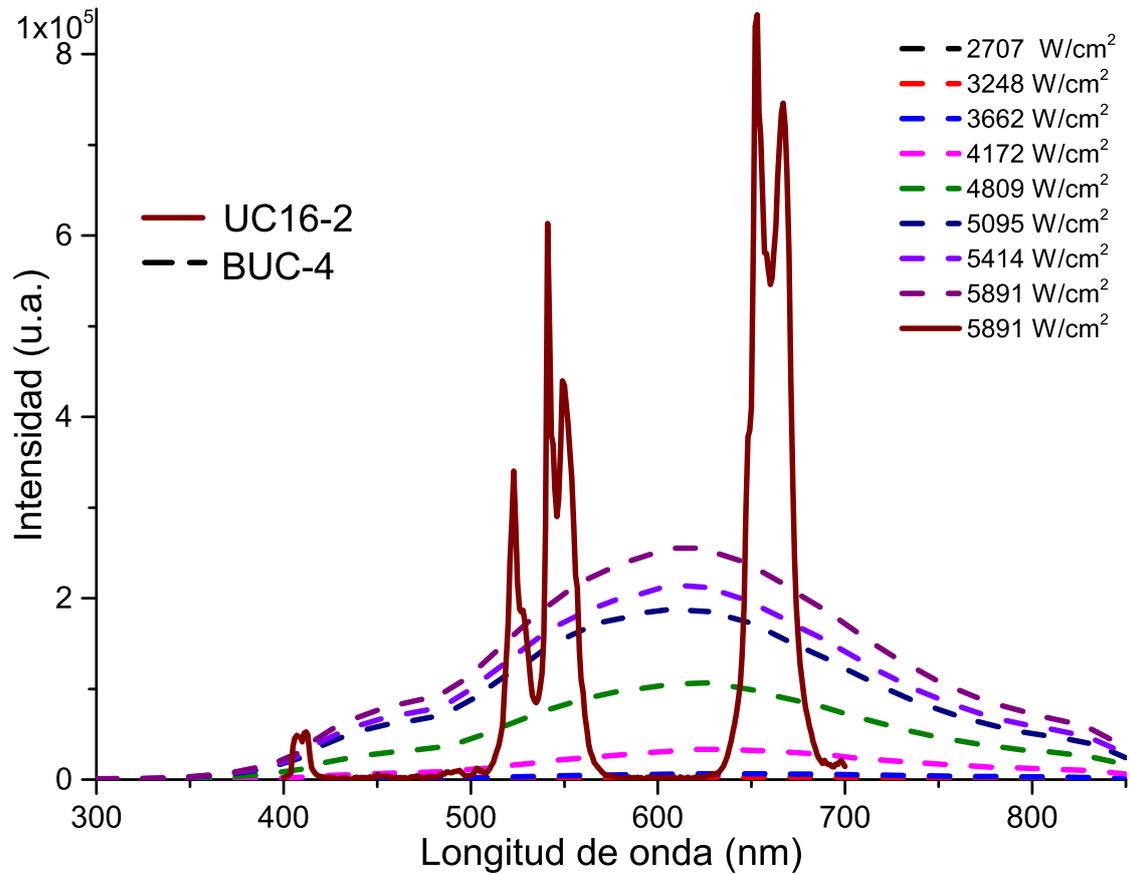


Figura 4.15: Comparación entre los espectros de emisión de las muestras UC16-2 y BUC-4 a diferentes densidades de potencia de excitación.

No solo la forma del espectro de emisión es distinto entre las muestras UC y BUC, la percepción del color también es distinta. La fig. (4.16) muestra la misma información que la fig. (4.13) añadiendo a la muestra UC16-2. En la fig. (4.16) puede verse que mientras la muestra BUC-4 (en general las muestras por emisión BUC), se encuentra en la región de luz blanca calida, la muestra UC16-2 se encuentra principalmente en la región verde, alejada del punto blanco central.

La comparación directa con el fósforo comercial $\text{NaYF}_4 : 3\text{Er}^{3+}/20\text{Yb}^{3+}$ no se hará, lo anterior es debido a que a través de los resultados obtenidos en el capítulo 3 se puede deducir que a las potencias de operación de las muestras por BUC la referencia $\text{NaYF}_4 : 3\text{Er}^{3+}/20\text{Yb}^{3+}$ presenta una degradación.

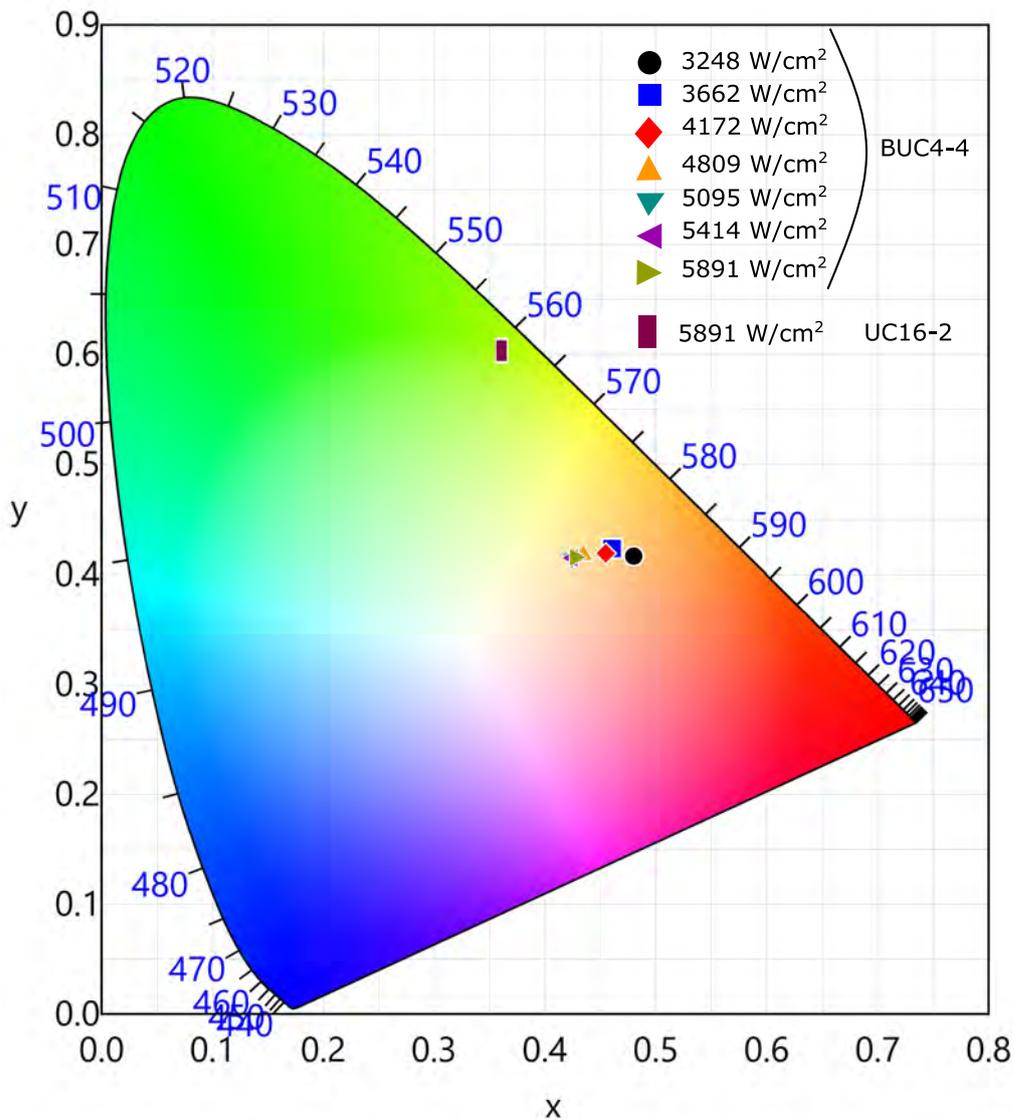


Figura 4.16: Diagrama CIE que muestra la comparación en coordenadas de color de la muestra BUC-4 a distintas potencias y la muestra UC16-2 a 5891 W/cm².

Con el cerámico en bulto BUC-4 se realizó una observación controlada como la hecha en el artículo de Wang. Se utilizó una celda solar de 2x2.5 cm de tamaño, la cual se cubrió con un filtro pasa bajas con longitud de onda de corte a 975 nm (fig. (4.17)).



Figura 4.17: Celda solar con filtro pasabajas con longitud de onda de corte de 975 nm.

Las terminales se conectaron a un motor eléctrico de baja potencia. Dicho sistema se fijo por encima de la muestra, la cual fue irradiada con una densidad de potencia de 4172 W/cm^2 . Al emitir la muestra BUC-4, la luz era convertida por la celda solar a una corriente eléctrica, la cual fue capaz de activar el motor eléctrico (se cercioró que la luz ambiental no fuese capaz de activar el motor). El esquema anteriormente descrito se muestra en la fig. (4.18). A diferencia de lo mostrado por Wang, no se utilizó un concentrador de luz y aun así el motor se movió. En la fig. (4.18a), se observa que mientras el láser se encuentra apagado, por consiguiente no hay emisión de la muestra BUC-4, el motor se encuentra sin movimiento. Al activarse el láser (fig. (4.18b)) puede observarse como la muestra BUC-4 emite la luz blanca-calida descrita con anterioridad. Lo anterior produce la generación de una corriente y tensión eléctrica en las terminales de la celda solar de 20 mA y 0.5 V respectivamente. Dicha potencia eléctrica fue lo suficiente para activar dicho motor.

Con los resultados obtenidos con anterioridad, tanto para las muestras con emisión de luz por UC y BUC puede concluirse su potencial aplicación como convertidores de energía en celdas solares. Lo anterior es debido a su eficiencia alta, comparada con el fosforo comercial y su estabilidad termica a densidades de potencia de excitación altas, lo cual genera un aumento de hasta 1000 C en la muestra.

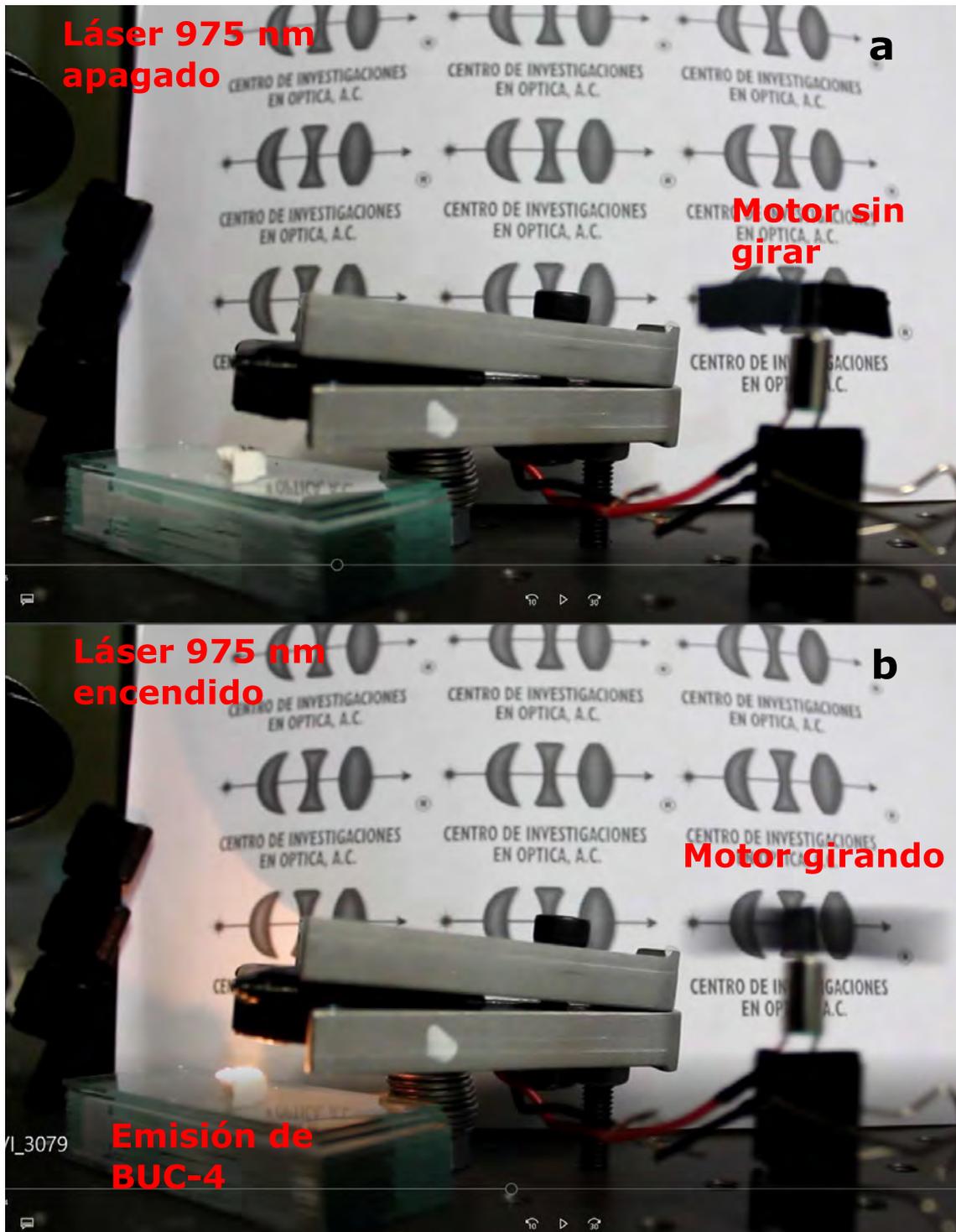


Figura 4.18: Sistema celda solar-motor. (a) Láser sin activar y (b) láser encendido.

Bibliografía

- [4.1] Junxin Wang, Tian Ming, Zhao Jin, Jianfang Wang, Ling-Dong Sun, and Chun-Hua Yan. Photon energy upconversion through thermal radiation with the power efficiency reaching 16%. *Nature communications*, 5(5669), 2014.
- [4.2] L. Fornarini, J.C. Conde, C. Alvani, D. Olevano, and S. Chiussi. Experimental determination of La_2O_3 thermal conductivity and its application to the thermal analysis of a-ge/ La_2O_3 /c-si laser annealing. *Thin Solid Films*, 516(21):7400 – 7405, 2008.
- [4.3] Wen Ma, Daniel E. Mack, Robert Vaßen, and Detlev Stöver. Perovskite-type strontium zirconate as a new material for thermal barrier coatings. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(8):2630–2635, 2008.
- [4.4] Wei Pan, Simon R. Phillpot, Chunlei Wan, Aleksandr Chernatynskiy, and Zhixue Qu. Low thermal conductivity oxides. *MRS Bulletin*, 37(10):917–922, 2012.
- [4.5] O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, editors. *Barium oxide (BaO) electrical and thermal transport properties*, pages 1–8. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1999.
- [4.6] Detlev Stover Markus Dietrich, Robert Vaaen. La_2O_3 , a candidate for thermal barrier coating materials. *International Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramics and Composites: A*, 27:637–643, 2003.

- [4.7] Jingkui Liang, Xiaolong Chen, Shanlu Wu, Jin Zhao, Yuling Zhang, and Sishen Xie. The crystal structure and property of ternary compounds and phase relations in the system $\text{yb}_2\text{o}_3\text{-ba}_2\text{o}_3\text{-cu}_2\text{o}_3$ at 950 c. *Solid State Communications*, 74(6):509 – 516, 1990.
- [4.8] S. Redmond, S. C. Rand, X. L. Ruan, and M. Kaviany. Multiple scattering and nonlinear thermal emission of $\text{yb}_3\text{+}$, $\text{er}_3\text{+}:\text{y}_2\text{o}_3$ nanopowders. *Journal of Applied Physics*, 95(8):4069–4077, 2004.

Capítulo 5

Conclusiones

Se fabricaron cerámicos dopados con lantánidos para la generación de luz por los procesos de conversión ascendente de frecuencia y conversión ascendente de frecuencia de banda ancha. El método de fabricación utilizado para los dos tipos de cerámicos sintetizados, fue la reacción de estado sólido; el cual permitió una síntesis utilizando precursores con un punto de fusión elevado.

Se utilizó la dupla $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ en los cerámicos para la generación de luz por medio del proceso UC. Las concentraciones de lantánidos utilizadas son menores a la de la referencia comercial $\text{NaYF}_4 : 3\text{Er}^{3+}/20\text{Yb}^{3+}$, por lo cual se asegura que el costo económico es menor. En cada una de las muestras UCX-2 (X=10, 12, 14, 16, 18) existe una mezcla de fases, sin embargo siempre se encuentra presente la fase cristalina $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$. Los reportes de dicha fase cristalina como matriz para la generación de luz por UC son pocos, lo cual resalta el trabajo realizado.

La caracterización del tamaño, por microscopia electrónica de barrido, de los materiales fabricados indica que el tamaño medio de partícula en las muestras UCX-2 se encuentra entre 1 y 3 μm . Lo cual permitió una comparación en igualdad de condiciones con el fósforo comercial $\text{NaYF}_4 : 3\text{Er}^{3+}/20\text{Yb}^{3+}$ cuyo tamaño, reportado por el fabricante *Sigma Aldrich*, está entre 1 y 5 μm .

Las muestras UCX-2 presentan las tres emisiones características del Er^{3+} da-

das por las transiciones ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$ y ${}^4F_{9/2}$ al estado base ${}^4I_{15/2}$. En ambos casos, con la excitación sin enfocar y enfocada la muestra UC16-2 fue la más intensa en las tres transiciones. Realizando la comparación con la referencia comercial $\text{NaYF}_4 : 3\text{Er}^{3+}20\text{Yb}^{3+}$ se concluyó que las muestras UCX-2 presentaban una mayor estabilidad térmica. De acuerdo a lo reportado el $\text{NaYF}_4 : 3\text{Er}^{3+}20\text{Yb}^{3+}$ presentó una saturación a partir de 1000 W/cm^2 continuando con una degradación a densidades mayores, mientras que los cerámicos sintetizados permanecían estable sin una caída considerable en la emisión. Los materiales pueden ser utilizados en la aplicación en celdas solares debido a su estabilidad y eficiencia, características que pueden producir un aumento en la eficiencia al utilizarse concentradores solares. Al igual que en el caso de la emisión, los tiempos de decaimiento medidos en cada una de las muestras son mayores al de la referencia comercial $\text{NaYF}_4 : 3\text{Er}^{3+}20\text{Yb}^{3+}$.

Para la generación de luz por el mecanismo de BUC se sintetizaron las muestras BUC-Y (Y=1, 2, 3 y 4), las cuales fueron dopadas con una concentración de 30 mol % de Yb^{3+} . A diferencia de los trabajos reportados, donde se utilizan materiales nanométricos, se utilizó la reacción de estado sólido por primera vez para la fabricación de cerámicos en bulto con emisión BUC. Las muestras más intensas fueron la BUC-2 y BUC-4, las cuales presentaron las fases SrZrO_3 y ZrO_2 respectivamente. Los resultados reportados por Wang en el 2014 se reprodujeron, utilizando la reacción de estado sólido se obtuvo la misma fase y fue posible activar un motor eléctrico resaltando que fue posible sin utilizar un concentrador solar. Comparando con la muestra UC16-2 se observó que la muestra UC16-2 presenta picos de emisión más intensos, sin embargo el área bajo la curva de la muestra BUC-4 es mayor, cualitativamente se puede concluir que el proceso BUC es más eficiente.

Ambos procesos pueden ser utilizados en la conversión de energía en celdas solares, debido a que presentan intensidades de emisión comparables a la referencia comercial, la cual es utilizada en numerosos trabajos donde se busca una aplicación de este tipo. La aplicación de los materiales sintetizados en el presente trabajo no

se restringe en el uso en sistemas fotovoltaicos, ya que las características reportadas abren el abanico de aplicaciones, como sistemas anti-falsificación, desplegados, codificación de información, aplicaciones biomedicas entre otras más .

Trabajo a futuro

Los puntos a continuar son

1. Medición del rendimiento cuántico, usando una esfera integradora. Este punto es importante ya que la medición de un valor de eficiencia cuántica haría posible la comparación cuantitativa contra la referencia comercial, haciendo más sólidos los resultados obtenidos.
2. Medición de la energía fonónica del material por medio de espectroscopia Raman.
3. Exploración en la combinación de lantánidos para la sintonización de color en las muestras BUC.
4. Optimización de la concentración de lantánidos en las muestras BUC.
5. Implementación en distintas configuraciones de sistemas fotovoltaicos de los cerámicos UC y BUC.

Apéndice A

Lista de participación en congresos

- XXV International Materials Research Congress, 14 a 19 de Agosto 2016, Cancún.
Participación (no presencial) con lo trabajos en modalidad póster:
 - TUNABLE FLUORESCENCE LIFETIME of Yb³⁺/Er³⁺ DOPED CERAMIC FOR OPTICAL MULTIPLEXING. Jorge Alberto Molina, Priscilla Castillo, Hageo Desirena, Elder de la Rosa.
 - GREEN, RED AND YELLOW EMISSION IN Tb³⁺/Eu³⁺ DOPED GLASSES. Priscilla Castillo, Jorge Alberto Molina, Hageo Desirena, Ivan Moreno, Elder de la Rosa.

- XXVI International Materials Research Congress, 20 a 25 de Agosto 2017, Cancún.
Asistencia y participación con los trabajo en modalidad póster:
 - PHOSPHOR IN GLASS FOR HIGH POWERED LEDS WITH HIGH LUMINOUS EFFICACY. Ignacio Everardo Orozco Hinostroza, José Hernandez Delgado, Jorge Molina González, Hageo Desirena Enriquez.
 - INTENSE WHITE LIGHT UPCONVERSION BY THERMAL RADIATION IN HEAVILY Yb³⁺ DOPED CERAMICS. Jorge Alberto Molina González, Hageo Desirena, Elder de la Rosa Cruz. Reconocimiento como tercer mejor trabajo en la modalidad de póster del día 23 de Agosto de 2017.