



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**“PROPIEDADES LUMINISCENTES DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA  
SrTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> CON Pr<sup>3+</sup> E Yb<sup>3+</sup>.”**

**TESIS:**  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES.

**PRESENTA:**  
GERMÁN LÓPEZ PACHECO

**TUTOR PRINCIPAL:**

DRA. MARÍA ELENA VILLAFUERTE CASTREJÓN  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**COTUTOR PRINCIPAL:**

DR. FEDERICO GONZÁLEZ GARCÍA  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

**COMITÉ TUTOR:**

DR. JOSÉ ÁLVARO CHÁVEZ CARVAYAR  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. JOSÉ MANUEL HERNÁNDEZ ALCÁNTARA  
INSTITUTO DE FÍSICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.

ENERO 2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## Dedicatorias

*A mis padres; José Luis López Pichardo y Patricia Pacheco Romero,  
a mi hermana Caro y a mis sobrinos,  
a mi tío Oscar, donde quiera que esté...*

*A ustedes les dedico mi trabajo.*

---

## Agradecimientos

*Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme el honor de formar parte de esta gran casa de estudios. Así como al Instituto de Investigaciones en Materiales por permitirme hacer uso de sus instalaciones para el desarrollo de este trabajo doctoral. De igual manera agradezco al CONACyT por la beca otorgada para mis estudios de doctorado y al programa PAEP bajo el proyecto IN109018 por el apoyo recibido para asistir a diversos congresos nacionales e internacionales durante mis estudios de doctorado.*

*A la Dra. Ma. Elena Villafuerte por enseñarme que la dedicación y la constancia son la base del éxito y el desarrollo de la vida. Gracias por todo doctora.*

*Al Dr. Federico González García por su incomparable apoyo, enseñanza y consejo. Por siempre estaré agradecido con usted por enseñarme a trabajar arduamente y hacerme ver que todos podemos lograr lo que nos proponemos sin importar nada. Por todo, en verdad muchas gracias.*

*Al Dr. José Álvaro Chávez Carvayar y al Dr. José Manuel Hernández Alcántara por todo el apoyo recibido durante el desarrollo de mi trabajo doctoral.*

*A mi jurado; la Dra. Rosalba Castañeda Guzmán, el Dr. Lauro Bucio Galindo, el Dr. Federico González García, el Dr. Ciro Falcony Guajardo y al Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre por todo el apoyo recibido durante la revisión de mi tesis.*

*A Armando Reyes y Rigoberto López un especial agradecimiento por todo el apoyo, el buen consejo y esa gran amistad de tantos años.*

*A Jesús y Rodrigo les agradezco todo su apoyo y su amistad. A mis compañeros del laboratorio; Brenda, Dayana y Erick por tantos días trabajando juntos como un gran equipo.*

*Un agradecimiento especial al Dr. Enrique Barrera y al Ing. Ricardo Rosas, además del Laboratorio Divisional de Rayos X (T-128) de la UAM-I por las mediciones de difracción de rayos X además de todo el apoyo recibido durante todos estos años.*

*A todos aquellos me apoyaron durante mis estudios de doctorado.*

*A todos ustedes... gracias.*

---

## Índice

<b>Resumen .....</b>	<b>6</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>8</b>
<b>I. Introducción .....</b>	<b>11</b>
Objetivos.....	13
<b>II. Marco teórico.....</b>	<b>15</b>
Estructura tipo perovskita y la solución sólida $\text{SrTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ .....	15
Luminiscencia de los materiales.....	18
Lantánidos.....	20
Estado LMCT ( <i>Ligand-to-Metal Charge-Transfer</i> ) .....	24
Modelo del corrimiento químico .....	28
Síntesis de materiales.....	34
Difracción de rayos X.....	35
Microscopía electrónica de barrido y EDS.....	39
Absorción óptica.....	41
Espectroscopia luminiscente.....	42
<b>III. Desarrollo experimental .....</b>	<b>46</b>
Preparación de muestras .....	46
Caracterización de muestras .....	48
<b>IV. Análisis de resultados.....</b>	<b>53</b>
Estructura cristalina y parámetros de red.....	53
Morfología de polvos.....	59

---

Propiedades luminiscentes y el estado LMCT.....	60
Diagrama de niveles de energía.....	65
Efecto de la concentración relativa $Ti^{4+}/Zr^{4+}$ en la respuesta óptica de la solución sólida SPTZO.....	68
Modulación del color y diagrama CIE.....	71
Solución sólida $Sr_{0.9625}Yb_{0.025}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ y los estados LMCT $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ y $O^{2-} \rightarrow Yb^{3+}$ .....	73
<b>V. Conclusiones.....</b>	<b>83</b>
<b>VI. Referencias.....</b>	<b>85</b>
<b>Índice de figuras .....</b>	<b>91</b>
<b>Índice de tablas .....</b>	<b>94</b>
<b>Apéndices.....</b>	<b>95</b>
I. Archivo input de refinamiento .....	95
II. Tabla de parámetros de posiciones .....	101
III. Aplicaciones potenciales.....	102
<b>Publicaciones.....</b>	<b>110</b>

---

## Resumen

En este trabajo se presenta el estudio de las propiedades cristalinas, morfológicas y luminiscentes de los polvos policristalinos de la solución sólida  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  (STZO) dopados con iones lantánidos de  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  para dar lugar a las soluciones sólidas; a)  $\text{Sr}_{0.9955}\text{Pr}_{0.003}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  y b)  $\text{Sr}_{0.9625}\text{Yb}_{0.025}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ , respectivamente, las cuales se sintetizaron mediante el método del complejo polimérico (Pechini). Estos materiales cerámicos se desarrollaron con la finalidad de explicar las propiedades luminiscentes de los iones lantánidos trivalentes a la luz del modelo del “Corrimiento Químico”, que describe la interacción fisicoquímica entre dichos iones y el material anfitrión en el que son incorporados.

Los compuestos sintetizados se caracterizaron estructuralmente mediante el análisis del perfil de patrones de Difracción de Rayos X (DRX). El análisis, que consiste en refinar un modelo plausible del patrón completo de difracción, permitió cuantificar los parámetros de red de la celda cristalina, así como el tamaño promedio de cristalito, posiciones atómicas y las distancias interatómicas de  $\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$  a  $\text{O}^{2-}$ . Además, se obtuvieron micrografías de los compuestos a través de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para conocer su morfología y composición química representativa mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS). Para la caracterización de las propiedades ópticas de los materiales, se midieron espectros de reflectancia difusa, emisión y excitación.

Los resultados indican que las muestras analizadas exhiben tres diferentes tipos de simetría en función de su composición química. Esto es, una estructura cristalina cúbica para composiciones de  $0.0 \leq x \leq 0.2$ , una tetragonal para  $0.3 \leq x \leq 0.6$  y una ortorrómbica para  $0.7 \leq x \leq 1.0$ . El tamaño promedio calculado de cristalitos se encuentra en la escala nanométrica para todas las composiciones. Los valores de los parámetros de red varían conforme aumenta el contenido de  $\text{Zr}^{4+}$  en la solución sólida. El tamaño promedio de grano observado por MEB fue menor de 100 nm para las composiciones  $x = 0.0, 0.2, 0.3, 0.5$  y  $0.8$ , mientras que para el caso de la muestra con  $x = 1.0$  fue de varios cientos de nanómetros. La sustitución de  $\text{Ti}^{4+}$  por  $\text{Zr}^{4+}$  tiene un efecto sobre la energía asociada con la transición electrónica del material anfitrión, la cual aumenta desde la muestra con  $x = 0.0$  hasta  $x = 1.0$ . El modelo del “Corrimiento Químico” (P. Dorenbos y C. Thiel) describe de manera razonable las propiedades ópticas de las muestras estudiadas. Se muestra la presencia de un estado de transferencia de carga de ligante a metal (LMCT, por sus siglas en inglés “Ligand to Metal Charge Transfer”) entre  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  y su efecto sobre la luminiscencia del  $\text{Pr}^{3+}$ . Esta aproximación nos permite explicar que cuanto menor es la diferencia de energía entre el estado LMCT y los niveles más altos de  $\text{Pr}^{3+}$ , más eficiente es la transferencia de energía desde el material anfitrión al  $\text{Pr}^{3+}$ . El predominio de la transición (en el rojo)  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  en las muestras que contienen  $\text{Ti}^{4+}$  cuando se excita a través del material anfitrión, está

relacionado con el estado de baja energía LMCT. El sistema  $\text{Sr}_{0.9955}\text{Pr}_{0.003}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  permite modular el color de la luminiscencia, yendo de la dominancia del rojo a la dominancia del verdeazulado, conforme la concentración del  $\text{Zr}^{4+}$  ( $x$ ) se incrementa, siempre que la emisión es excitada en el azul a través de los niveles del  $\text{Pr}^{3+}$ . El uso del ion  $\text{Yb}^{3+}$  (ion con estado de oxidación +3 estable y que no se oxida como el  $\text{Pr}^{3+}$ ) en la solución sólida STZO demuestra que, a pesar de que la energía capturada no reside en el ion lantánido, el estado LMCT participa en la activación de la luminiscencia de este ion. Además, el sistema  $\text{Sr}_{0.9625}\text{Yb}_{0.025}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  permite convertir luz de la región UV-Vis (300nm – 400nm) a la región del infrarrojo (980 nm).

En esta investigación se demuestra la presencia de un estado de transferencia de carga de ligante a metal (LMCT) entre  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  en el STZO y su efecto sobre la luminiscencia del  $\text{Pr}^{3+}$  y el  $\text{Yb}^{3+}$ , además de analiza su posible uso en componentes tecnológicos como fósforos para iluminación de estado sólido y convertidores de fotones en celdas solares.



## Abstract

In this thesis, we present the study of the crystalline, morphological and luminescent properties of polycrystalline powders of the solid solution  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  (STZO) doped with  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  lanthanide ions and synthesized by the polymer complex method (Pechini). These ceramic materials were developed with the purpose of explaining the luminescent properties of the trivalent lanthanide ions considering the "Chemical Shift" model, which describes the physicochemical interaction between those ions and the host material in which they are incorporated.

The synthesized compounds were structurally characterized by analysis of the X-ray diffraction pattern (XRD) profile. The analysis, which consists of refining a plausible model of the complete diffraction pattern, allowed to quantify the network parameters of the crystalline cell, as well as the average crystallite size. In addition, micrographs of the compounds were obtained through Scanning Electron Microscopy (SEM) to know their morphology and representative chemical composition by energy dispersion spectroscopy (EDS). For the characterization of the optical properties of the materials, spectra of diffuse reflectance, emission and excitation were measured.

The results indicate that the analyzed samples exhibit three different types of symmetry according to their chemical composition. That is, a cubic crystalline structure for compositions of  $0.0 \leq x \leq 0.2$ , a tetragonal for  $0.3 \leq x \leq 0.6$  and an orthorhombic for  $0.7 \leq x \leq 1.0$ . The calculated average crystallite size is found on the nanoscale for all compositions. The values of the lattice parameters vary as the content of  $\text{Zr}^{4+}$  increases in the solid solution. The average grain size observed by SEM was less than 100 nm for the compositions  $x = 0.0, 0.2, 0.3, 0.5$  and  $0.8$ , while for the sample with  $x = 1.0$  it was several hundred nanometers. The substitution of  $\text{Ti}^{4+}$  by  $\text{Zr}^{4+}$  influences directly on the energy associated with the electronic transition of the host material, which increases from the sample with  $x = 0.0$  to  $x = 1.0$ . The model of "Chemical Shift" (P. Dorenbos and C. Thiel) reasonably describes the optical properties of the samples studied. The presence of a state of Ligand to metal charge transfer between  $\text{O}^{2-}$  and  $\text{Ti}^{4+}$  and its effect on the luminescence of  $\text{Pr}^{3+}$  is shown. This approach allows us to explain that the lower the energy difference between the LMCT state and the higher  $\text{Pr}^{3+}$  levels, the more efficient the transfer of energy from the host material to the  $\text{Pr}^{3+}$ . The predominance of the transition (in the red)  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  in the samples containing  $\text{Ti}^{4+}$  when excited through the host material, is related to the low energy state LMCT. The system  $\text{Sr}_{0.9955}\text{Pr}_{0.003}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  allows to modulate the color of the luminescence, going from the dominance of red to the dominance of the blue-green, as the concentration of  $\text{Zr}^{4+}$  ( $x$ ) increases, whenever the emission is excited in blue to through the  $\text{Pr}^{3+}$  levels. The use of the  $\text{Yb}^{3+}$  ion (ion with oxidative state +3 stable and not oxidized like  $\text{Pr}^{3+}$ ) in the STZO solid solution shows that, although the energy captured does not reside in the lanthanide ion, the

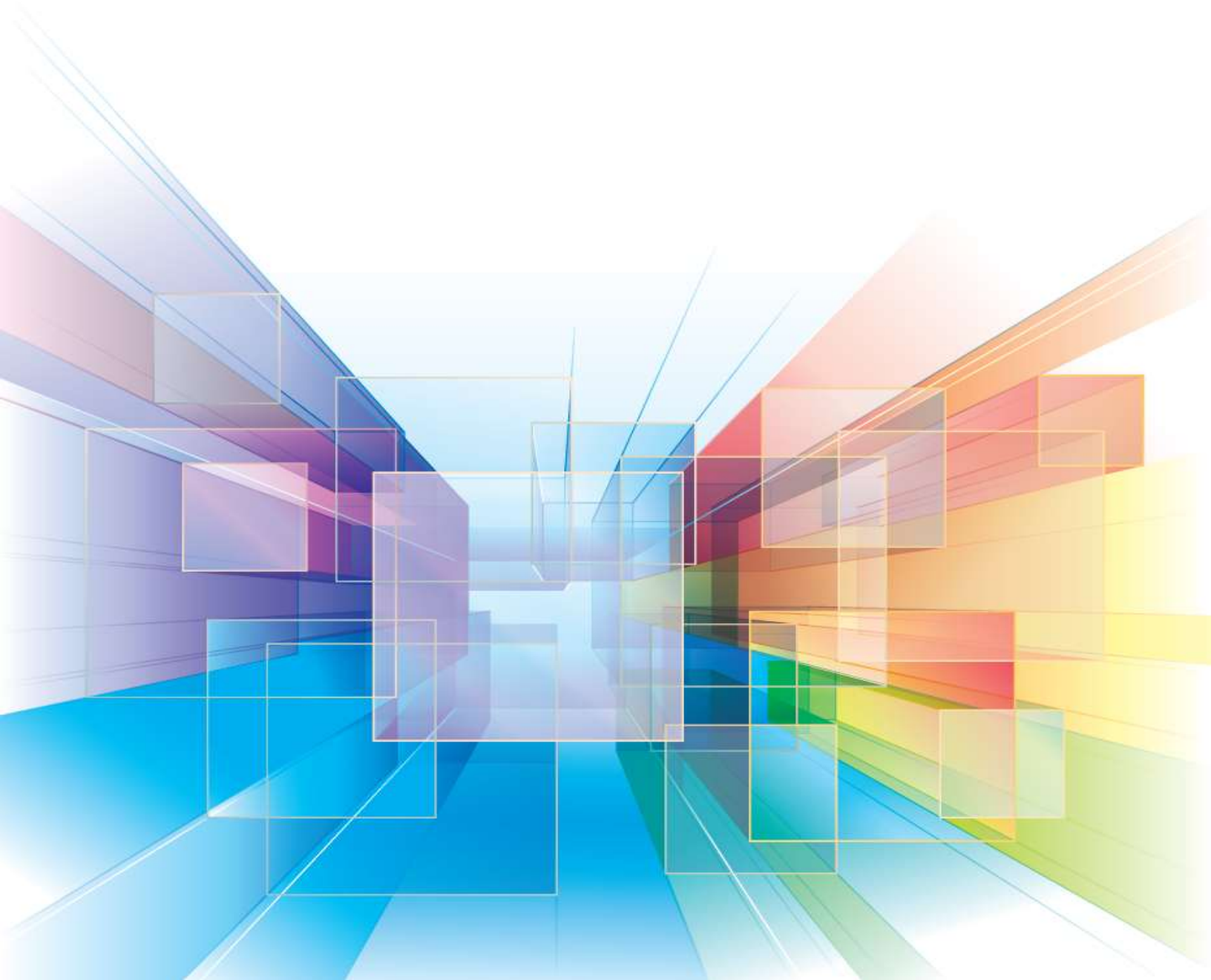
LMCT state participates in the activation of the luminescence of this ion. In addition, the system  $\text{Sr}_{0.9625}\text{Pr}_{0.025}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  allows to convert light from the UV-Vis (300nm – 400nm) region to the infrared region (980 nm).

This research demonstrates the presence of a of Ligand to metal charge transfer (LMCT) state between  $\text{O}^{2-}$  and  $\text{Ti}^{4+}$  in the STZO and its effect on the luminescence of  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ . It also analyzes its possible use in components technologies such as phosphors for solid state lighting and photon converters in solar cells.



# INTRODUCCIÓN

---



## I. Introducción

A través de los años, el hombre y los materiales han evolucionado a la par hasta lograr alcanzar el nivel de desarrollo tecnológico con el que cuentan hoy en día alrededor de todo el mundo. Bajo este contexto, son los materiales quienes logran impulsar este progreso [1]. En un principio, los materiales eran utilizados por el hombre para fines tales como vivienda, utensilios, herramientas y varios más. Con el paso del tiempo, el descubrimiento, desarrollo y la optimización de nuevas rutas de obtención han servido para generar nuevos materiales con propiedades mejoradas y de mayor utilidad. Existen varias ramas de investigación de acuerdo con las distintas propiedades que cada material posee. Una de ellas es la ciencia e ingeniería de los materiales, Figura 1. La ciencia por un lado es la disciplina que tiene como principal objetivo el conocimiento básico de la estructura interna, las propiedades y la elaboración de los materiales. La ingeniería, por otro lado, involucra la aplicación del conocimiento fundamental de los materiales, de modo que éstos puedan ser convertidos en los productos que la sociedad necesita o desea [2].

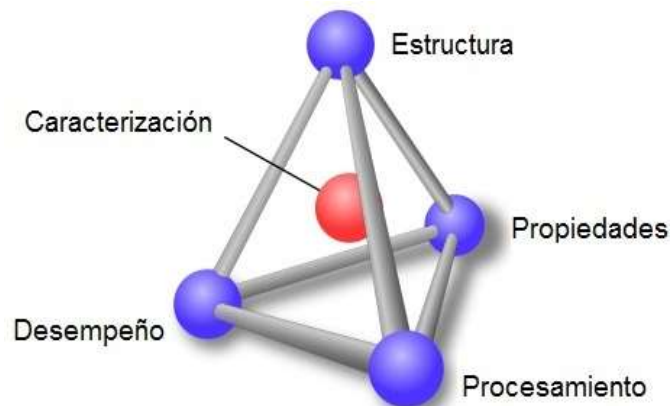


Figura 1 Tetraedro de la ciencia e ingeniería de los materiales.

En el espectro del conocimiento acerca de los materiales, la ciencia de los materiales se encuentra en uno de los extremos representando el conocimiento básico, y la ingeniería de los materiales se halla en el otro extremo representando el conocimiento aplicado, y no hay una línea divisoria entre las dos. El desafío tecnológico que conlleva el diseño, desarrollo, fabricación y la optimización de “nuevos materiales” es el principal motor que impulsa a esta gran rama interdisciplinaria de las ciencias naturales. Hoy en día es necesario tener mejores y más eficientes materiales con la capacidad de adaptarse a las necesidades tecnológicas del ser humano.

En el caso específico de los materiales cerámicos, su importancia reside en la capacidad que tienen de manifestar una gran variedad de propiedades útiles para diferentes tipos de aplicaciones

tecnológicas [3-5]. Los fósforos cerámicos activados por iones lantánidos trivalentes son de gran interés científico debido al hecho de que son viables de tener un gran número de funciones tales como: monitores, láseres, lamparas fluorescentes, luz LED, entre otras [6-8]. Las soluciones sólidas de compuestos con estructura tipo perovskita con iones lantánidos trivalentes son ejemplos útiles de este tipo de materiales cerámicos. Es bien sabido que el comportamiento de las propiedades luminiscentes de estos iones está directamente relacionado con la estructura cristalina y electrónica, además de la composición química, del material anfitrión en el cual se encuentra [9-11]. Tal es el caso del  $\text{Pr}^{3+}$  incorporado al  $\text{CaTiO}_3$  (verde) y al  $\text{CaZrO}_3$  (rojo) el cual presenta propiedades luminiscentes completamente diferentes dependiendo del material anfitrión donde se localice, por otro lado el ion lantánido  $\text{Yb}^{3+}$  incorporado a un óxido cerámico podría ser capaz de interactuar con cierta región del espectro solar que no es aprovechada al máximo por una celda estándar de silicio y transformar la energía de dichos fotones en una más compatible con este tipo de dispositivos. Por este motivo, es de gran interés realizar el estudio de un fósforo cerámico que podría, en principio, abarcar dos posibles campos de aplicación tecnológica:

1. Una de ellas se basa en desarrollar un fósforo que emita en diferentes longitudes de onda para aplicaciones en iluminación en estado sólido. Esto es, un material que sea capaz de transformar luz ultravioleta en luz roja, verde o azul con la finalidad de obtener luz blanca [8, 12-13]. Frecuentemente se usan iones de  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  o  $\text{Eu}^{3+}$  en dispositivos para iluminación de estado sólido [14, 15], sin embargo, las propiedades del material anfitrión son las que terminan por definir las propiedades ópticas del material (fósforo).
2. Otra aplicación se basa en la conversión de luz de cierta longitud de onda a otra que resulte de interés o sea mejor aprovechada (conversión ascendente y descendente de fotones) [6, 7]. Esto es pensando en el hecho de que sería posible explotar esta propiedad en las celdas solares fotovoltaicas, evitando así, las pérdidas de energía debidas a la discordancia espectral entre la banda prohibida del semiconductor y el espectro solar [16, 17]. Para ello, se requieren materiales que absorban los fotones de la parte más energética de dicho espectro y que los dividan en dos o más de menor energía, para así alcanzar el óptimo aprovechamiento de la energía solar en este tipo de dispositivos.

La solución sólida  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  dopada con  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  sería, en principio, capaz de satisfacer estas dos propuestas, por lo cual a continuación se proponen los objetivos de esta investigación doctoral.

---

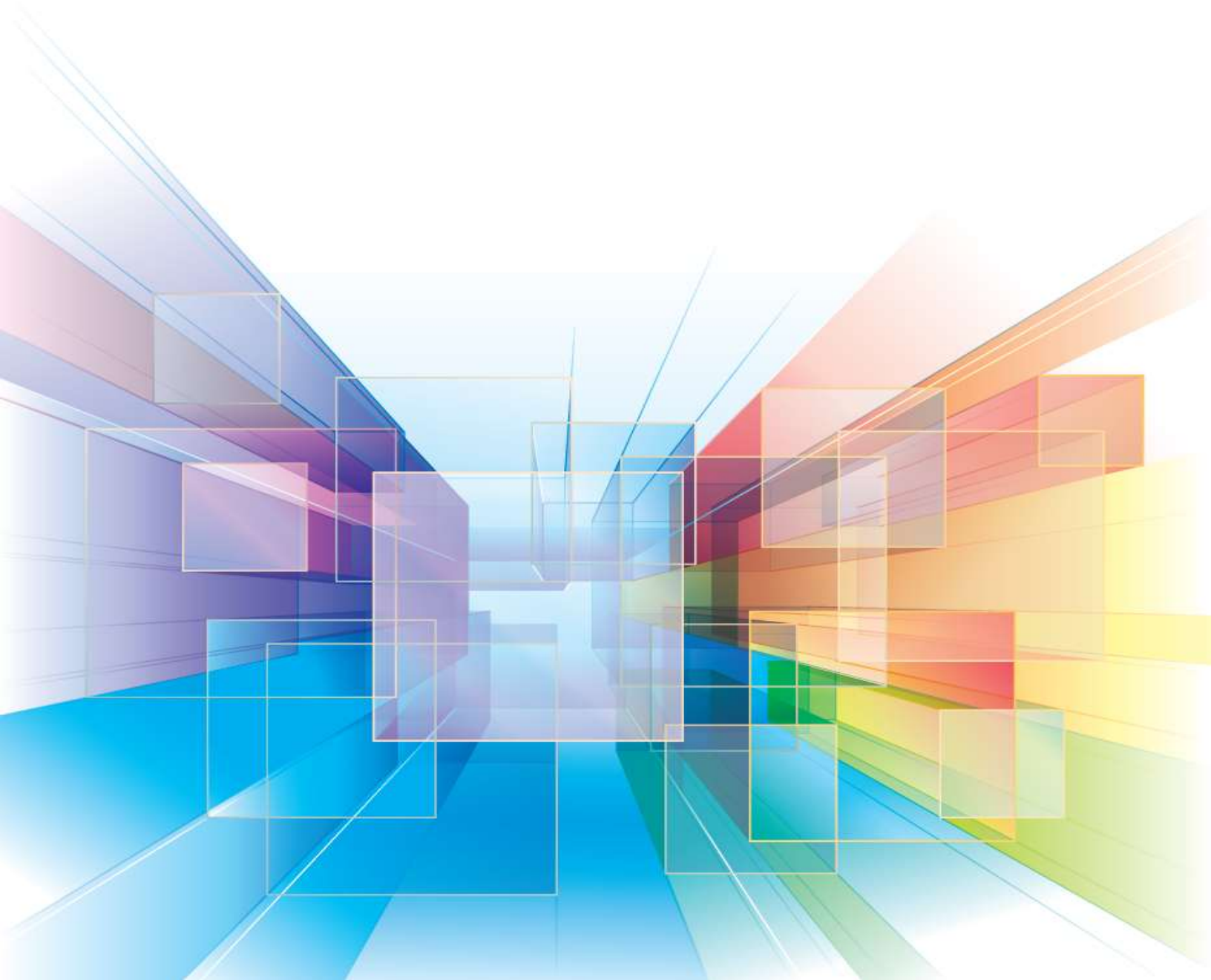
## Objetivos

Debido a lo anterior, los objetivos del presente trabajo son:

1. Preparar fósforos cerámicos policristalinos mediante un método de síntesis fácil y simple, que no involucre tratamientos térmicos prolongados.
  2. Establecer las condiciones de la síntesis que den lugar a sistemas optimizados en su respuesta luminiscente para diferentes aplicaciones tecnológicas.
  3. Caracterizar las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de estos materiales
  4. Establecer la relación que existe entre la composición química; la estructura cristalina y las propiedades luminiscentes de las soluciones sólidas obtenidas.
  5. Proponer un modelo de las propiedades luminiscentes de los materiales tal que permita describir el comportamiento de la interacción que existe entre el ion lantánido y del material anfitrión donde se localiza.
-

# MARCO TEÓRICO

---



## II. Marco teórico

La familia de óxidos cerámicos que poseen una estructura cristalina de tipo perovskita cuya fórmula general es  $ABO_3$  es, probablemente, la más estudiada entre todas las familias de óxidos cerámicos. El interés en este tipo de materiales surge de la gran variedad de propiedades fisicoquímicas que pueden presentar: magnéticas, eléctricas, ópticas, catalíticas, etc. [1-6]. Muchos de estos materiales presentan más de una propiedad en forma simultánea, de ahí que sean denominados como materiales camaleónicos o multifuncionales. Para los propósitos de esta tesis, es importante comenzar describiendo las propiedades que presenta este tipo de estructura cristalina y la relación que existe con el sistema que se analiza en el trabajo de investigación doctoral.

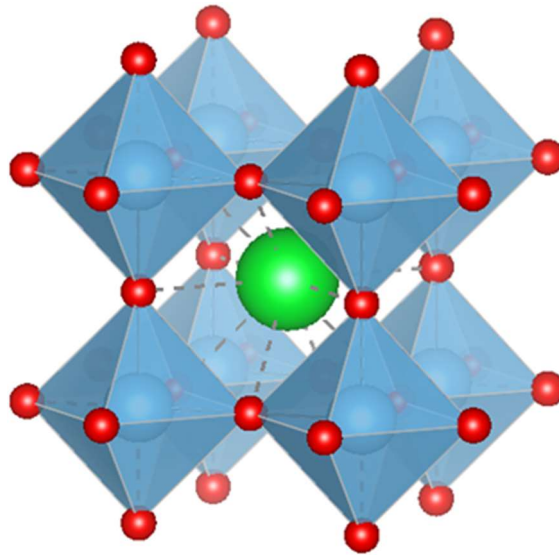


Figura 2 Celda unitaria de la estructura tipo perovskita  $ABX_3$ . A es la esfera verde, B son las azules al centro de los octaedros y X (O) las rojas.

### Estructura tipo perovskita y la solución sólida $SrTi_{1-x}Zr_xO_3$

La “estructura ideal de tipo perovskita” tiene una simetría cúbica con grupo espacial  $Pm-3m$ , donde el catión B se encuentra en las esquinas del cubo y coordinado a seis iones de oxígeno formando un octaedro  $BO_6$ , mientras que el catión A se encuentra al centro del cubo rodeado por ocho octaedros  $BO_6$  y coordinado a su vez a doce aniones  $O^{2-}$ , Figura 2 [18, 19]. Esta estructura presenta cierta “flexibilidad químico-estructural” lo cual permite variar o intercambiar a los iones A y B para adaptarse a casi todos los elementos de la tabla periódica dando lugar a una gran cantidad de sistemas estables. El ion A es un catión “grande”, alcalino o alcalinotérreo (o lantánido) mientras que B es un catión de “tamaño medio”, metal de transición con coordinación octaédrica. X es oxígeno, Figura 3.



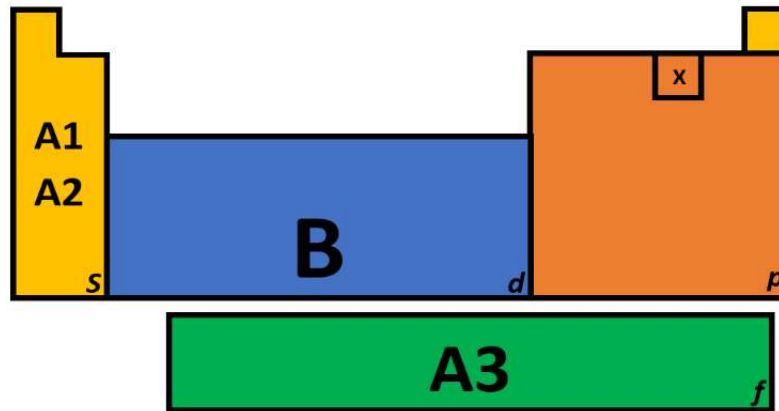


Figura 3 "Flexibilidad" de la estructura tipo perovskita.

En este trabajo se analiza el sistema  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  (STZO) dopado con iones lantánidos trivalentes para formar las soluciones sólidas 1)  $\text{Sr}_{0.9625}\text{Pr}_{0.025}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  (SPTZO) y 2)  $\text{Sr}_{0.9625}\text{Yb}_{0.025}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  (SYTZO), el STZO es una solución sólida perteneciente a la familia de óxidos cerámicos con estructura cristalina tipo perovskita.

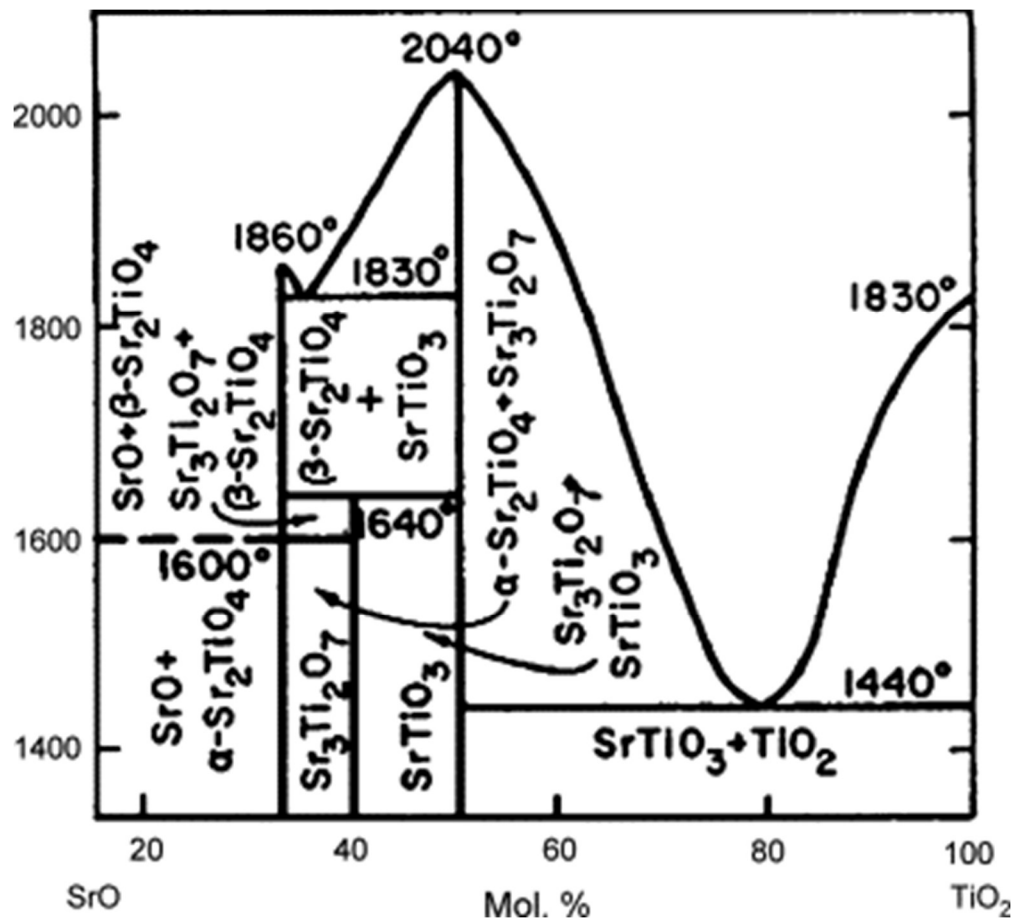


Figura 4 Diagramas de fases del  $\text{SrO} - \text{TiO}_2$  [20].

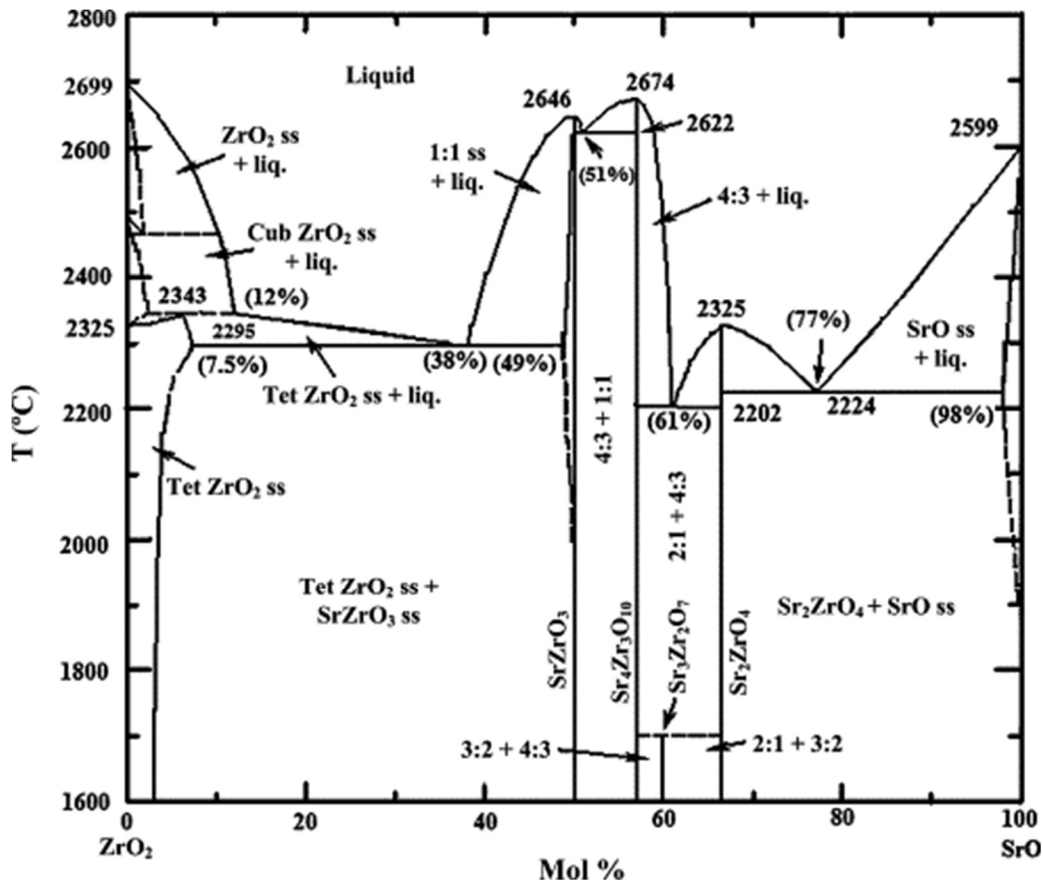


Figura 5 Diagramas de fases del  $ZrO_2 - SrO$  [21].

Por un lado, el  $SrTiO_3$  (STO) posee una transición de fase de tetragonal ( $I4/mcm$ ) a cúbica ( $Pm-3m$ ) a 110K [22], mientras que el  $SrZrO_3$  (SZO) presenta tres transiciones de fase: ortorrómbica ( $Pnma$ ) a "pseudo-tetragonal" ( $Imma$ ) a 1023K, "pseudo-tetragonal" ( $Imma$ ) a tetragonal ( $I4/mcm$ ) a 1113K y, finalmente, tetragonal ( $I4/mcm$ ) a cúbica ( $Pm-3m$ ) a 1343K, las Figuras 4 y 5 presentan los diagramas de fase de ambos sistemas. El punto de fusión es de aproximadamente 2350 K y 2920 K para STO y SZO respectivamente [23]. Hay varios estudios acerca de la estructura cristalina y el diagrama de fases del sistema STZO. Algunos emplean técnicas de difracción de polvos utilizando radiación de rayos X, neutrones o incluso la radiación de tipo sincrotrón [24, 25]. Otros basan sus estudios en sistemas cuyas transiciones de fase involucran estructuras análogas a las presentes a lo largo de la solución sólida STZO:  $Pm-3m$ ,  $I4/mcm$ ,  $R3c$ ,  $Imma$  y  $Pnma$ . Algunos más, se basan en el análisis de la estabilidad de propiedades mecánicas como la elasticidad o la movilidad de las "paredes" que delimitan la presencia entre dos tipos de estructuras como  $Imma$  y  $Pnma$  bajo condiciones de tensión mecánica o temperatura externas [26-29]. Sin embargo, a pesar de todo, aún no existe un consenso sobre las transiciones de fase presentes en el sistema STZO.

Algunos autores contemplan la presencia de tres transiciones de fase, que involucran cuatro simetrías diferentes;  $Pnma$ ,  $Imma$ ,  $I4/mcm$  y  $Pm-3m$  [27], mientras que, en oposición a este resultado, otros autores han descrito que el sistema tiene solo dos transiciones de fase y, por lo tanto, implica tres simetrías:  $Pnma$ ,  $I4/mcm$  y  $Pm-3m$  [28], la Figura 6 resume los trabajos mencionados anteriormente.

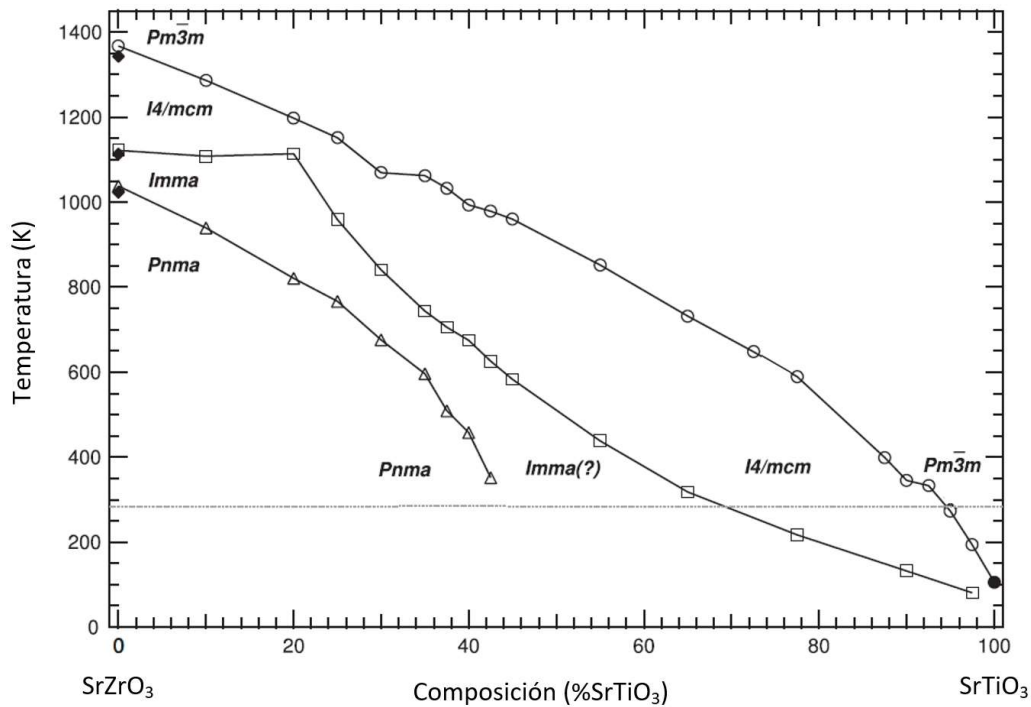


Figura 6 Diagrama de fases Temperatura vs Composición de la solución sólida SrZrO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> tomado de la ref. 25. Las transiciones de fase están determinadas a partir de los resultados obtenidos en: Δ [25], □ [26], ○ [27].

La variedad de estructuras cristalinas y transiciones de fase que, se sabe, están involucradas en el STZO pueden resultar en una interesante solución sólida dopada con lantánidos digna de ser investigada, ya que las propiedades luminiscentes y la estructura (entorno) cristalina (o) del material anfitrión están fuertemente ligados entre sí, más adelante se describe claramente esta relación.

### Luminiscencia de los materiales

El término “luminiscencia” se utilizó por primera vez en 1888 por el físico e historiador alemán Eilhardt Wiedmann para el caso de “todo fenómeno de luz que no está condicionado únicamente por el aumento de la temperatura”. En sólidos, la luminiscencia se considera un fenómeno en el cual los estados electrónicos del material son excitados por la energía de una fuente externa de energía para después ser liberada como luz. En este caso, un material después de absorber energía puede convertirse en una fuente de luz mediante dos procesos:

1. La energía absorbida se convierte en energía en forma de calor que puede difundirse a través del material, el cual emite radiación térmica pero no luz.
2. La energía absorbida se “localiza” de algún modo en ciertos sitios desde donde se emite en forma de luz, a ese proceso se le llama luminiscencia.

Cuando la energía proviene de luz de longitud de onda corta, usualmente luz ultravioleta, el fenómeno es conocido como fotoluminiscencia. La cantidad y la calidad de la radiación luminiscente dependen de la naturaleza emisora del material. El tipo de luminiscencia a considerar en este trabajo es la llamada extrínseca, ya que es la que toma en cuenta la incorporación de alguna sustancia “externa” (iones lantánidos) o defectos capaces de modificar la propiedad luminiscente del material anfitrión puro, en cuyo caso se observaría la luminiscencia del ion incorporado [30], Figura 7.

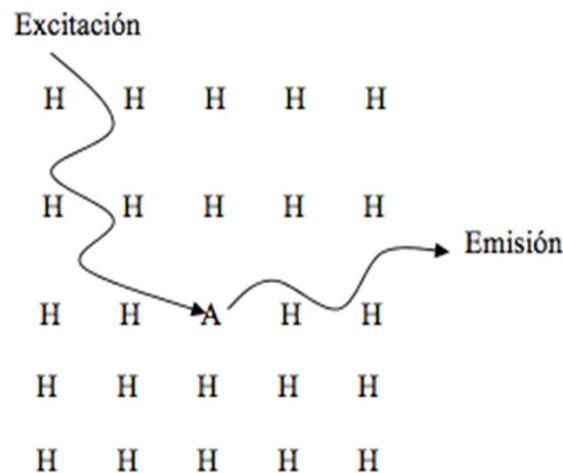


Figura 7 Representación esquemática del proceso de luminiscencia: un activador A en un material anfitrión H.

En estos casos los materiales luminiscentes generalmente requieren de un material anfitrión el cual es dopado con una pequeña cantidad de un activador, un catión tal como  $Mn^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ . En nuestro caso, el material anfitrión es la solución sólida STZO y el activador es el catión  $Pr^{3+}$  o  $Yb^{3+}$ , dependiendo de cada una de las soluciones sólidas. En general, la energía emitida y la absorbida son de diferente magnitud dando como resultado el hecho de que la emitida sea de menor energía que la absorbida, ya que, como se dijo antes, puede ser que la otra parte se difunda como energía térmica, en cuyo caso se calentaría el material. A este fenómeno se le denomina corrimiento de Stokes [31]. Las propiedades luminiscentes de materiales activados por iones lantánidos incorporados a óxidos cerámicos (generalmente designados como fósforos) son objeto de gran interés en ciencia de materiales, esto debido a la amplia gama de aplicaciones tecnológicas como pantallas, láseres, lámparas fluorescentes e iluminación de estado sólido [32], entre otros.

Ahora bien, los iones dopantes del material anfitrión (solución sólida STZO) son iones lantánidos, por lo que es importante describir las propiedades y la importancia de los iones lantánidos para de esta manera poder explicar la relación con el fenómeno de luminiscencia que se espera que se manifieste en los materiales a estudiar.

## Lantánidos

El primer material luminiscente comercial basado en iones lantánidos fue el  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ . Este material fue descubierto a inicios de los 1960's y se encontró que era capaz de convertir la energía de electrones (de alta energía) en luz visible (rojo), proceso al que se le denomina Catodoluminiscencia. Debido a la elevada respuesta luminiscente de estos materiales, la aplicación de iones lantánidos para luminiscencia se propagó a otras áreas, por ejemplo, en fósforos para tubos fluorescentes, materiales para producir imágenes a partir de rayos X, etc. Las investigaciones en estos compuestos dieron como resultado, materiales capaces de convertir radiación UV (254 nm) en luz visible, con una eficiencia cercana al 100%.

Los lantánidos son un grupo de elementos en la tabla periódica caracterizados por el hecho de que su capa interior  $4f$  está ocupada con electrones. Como iones, la mayoría de ellos son estables en su estado trivalente. Si se denota a estos iones en forma genérica como  $\text{Ln}^{3+}$ , su configuración electrónica es  $[\text{Xe}]4f^n5s^25p^6$  donde  $n$  varía entre 0 y 14. La capa  $4f$  parcialmente llena es la que les confiere sus propiedades ópticas particulares a los lantánidos. El número de configuraciones para  $n$  electrones en los 14 orbitales  $4f$  es  $14!/[(n!(14-n)!)]$ , cada configuración puede tener una energía diferente. Para cada uno de los iones libres existe un diagrama de los niveles de energía y al conjunto de tales diagramas se le denomina diagrama de Dieke [33] el cual da cuenta de la riqueza de los niveles de energía de estos iones, Figura 8. La “abundancia” de niveles energéticos en la estructura electrónica de los iones lantánidos trivalentes hace que puedan ser capaces de manipular fotones, los cuales pueden ser usados para la conversión de luz de cierta energía (longitud de onda), a cualquier otra que se necesite o sea más útil [34]. Estos diagramas de energía también son representativos de la estructura de niveles  $4f$  de estos iones cuando se incorporan como dopantes en matrices cristalinas o vídrias.

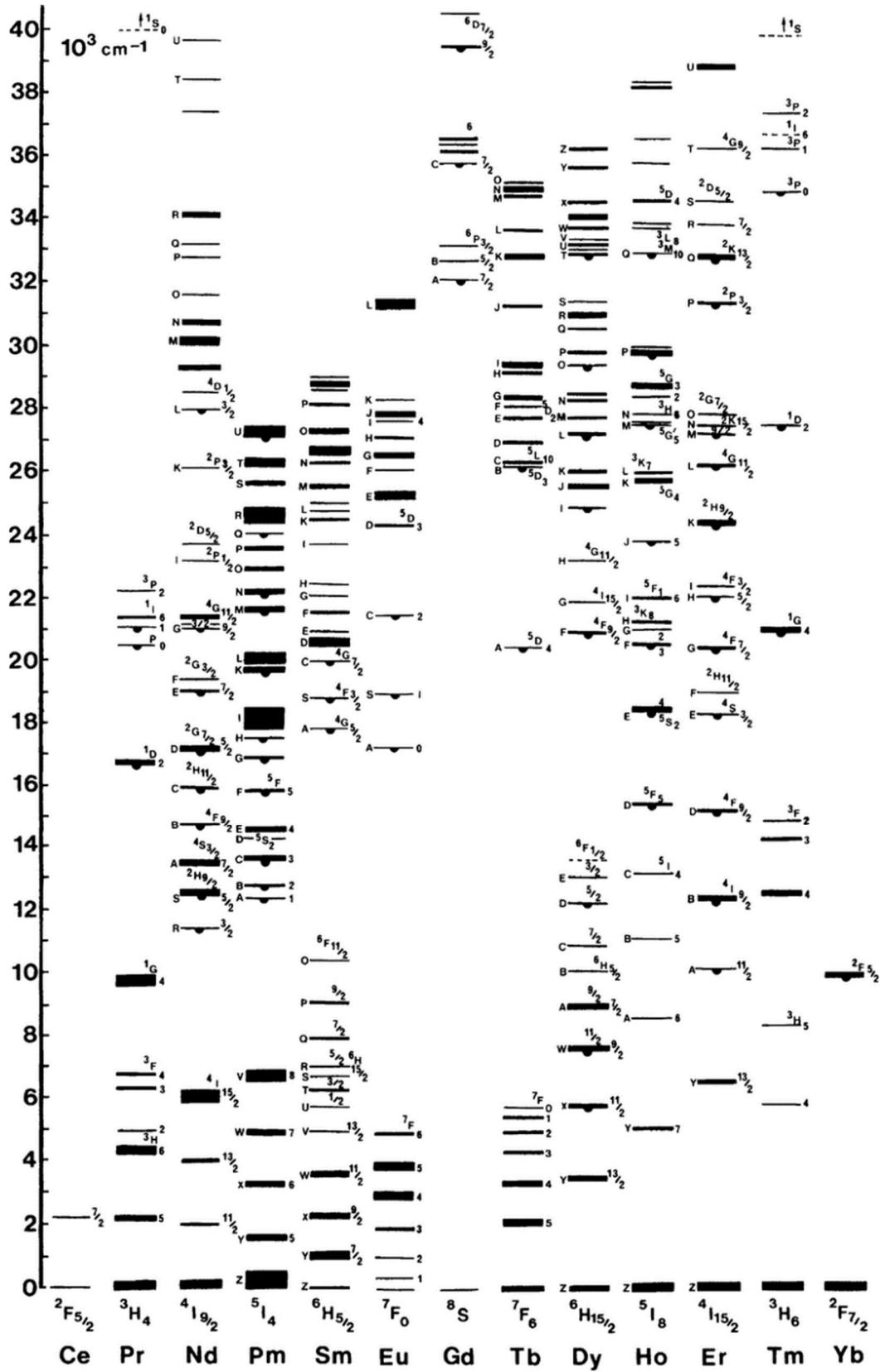


Figura 8 Diagrama de Dieke. Ilustra los niveles de energía de ion libre de los lantánidos trivalentes [33].

Esto se debe a que los orbitales  $4f$  ópticamente activos quedan blindados de las interacciones con del material anfitrión por los orbitales exteriores  $5s$  y  $5p$  que están llenos [35]. De este modo, el campo cristalino del material anfitrión circundante induce desdoblamientos Stark de los niveles energéticos que son muy pequeños, a saber, del orden de  $\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 0.01 \text{ eV}$ ) [36]. En los lantánidos trivalentes, generalmente se supone que los iones conservan su diagrama de niveles de energía sin importar dónde estén incorporados, y en consecuencia solo se debe considerar una superposición de dichos niveles y los del material anfitrión. Este hecho, es en muchos casos, lejos de ser una realidad [37-41].

Un claro ejemplo de este fenómeno es el caso de los fósforos cerámicos activados con iones de  $\text{Pr}^{3+}$ , en los cuales la luminiscencia del ion lantánido muestra un cambio notable en función de la composición química (estructura cristalina y entorno cristalino) del material anfitrión. La respuesta luminiscente del  $\text{Pr}^{3+}$  incorporado al  $\text{CaTiO}_3$  y al  $\text{CaZrO}_3$  muestra características únicas [42]. El  $\text{CaTiO}_3$  dopado con  $\text{Pr}^{3+}$  exhibe una intensa emisión roja asociada con la transición de  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ . Por otro lado, el  $\text{CaZrO}_3$  dopado con  $\text{Pr}^{3+}$  exhibe una emisión “verde-azulosa” atribuida a la transición  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ , Figura 9.

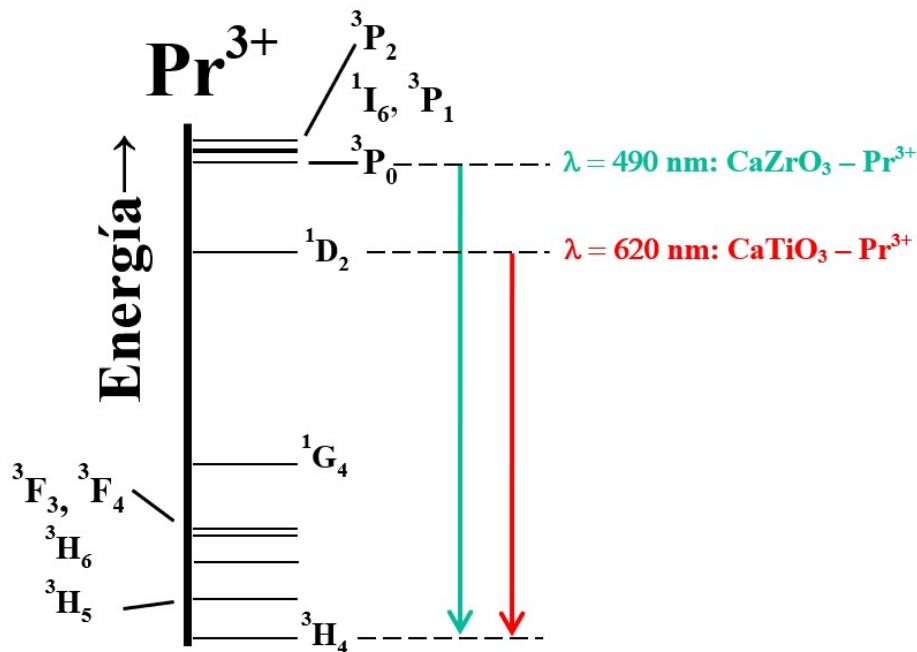


Figura 9 Diagrama de energía de los niveles del ion  $\text{Pr}^{3+}$  y su comportamiento luminiscente en dos materiales.

Reut y Ryskin propusieron un modelo para describir este fenómeno, mecanismo de recarga virtual. Este modelo implica un intercambio de carga entre un ion lantánido trivalente (con un cuarto potencial de ionización "relativamente bajo") y un metal en un material anfitrión de carácter oxidante [43]. Por su parte, Boutinaud y colaboradores propusieron otro que involucra un estado de transferencia de

carga Metal-Metal (MMCT, “Metal to Metal Charge Transfer” por sus siglas en inglés) para describir el proceso de des-excitación  ${}^3P_0 \rightarrow {}^1D_2$  presente en titanatos, también conocido como estado de transferencia de carga de Inter Valencia (IVCT, “*Inter-Valence Charge Transfer*” por sus siglas en inglés) [44].

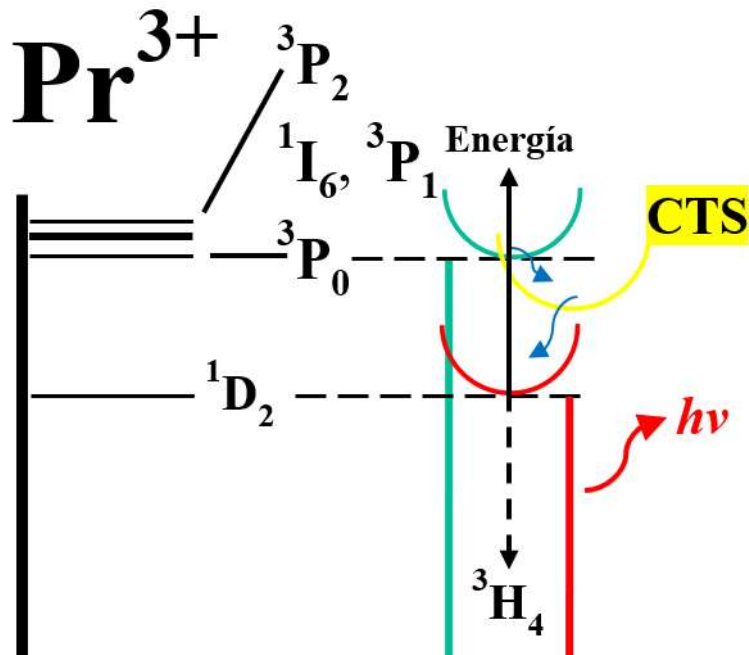


Figura 10 Esquema del modelo propuesto por Boutinaud [42], el cual involucra un nivel asociado al estado MMCT  $Pr^{4+}-O^{2-}-Ti^{3+}$  (CTS) presente en el  $CaTiO_3$  dopado con  $Pr^{3+}$  y su ubicación respecto a los niveles f-f del  $Pr^{3+}$ .

De acuerdo con el modelo MMCT, en titanatos dopados con  $Pr^{3+}$ , hay un estado MMCT relacionado con  $Pr^{4+}-O^{2-}-Ti^{3+}$  cerca de los estados excitados de configuración  $Pr^{3+}-O^{2-}-Ti^{4+}$ . Por lo tanto, después de la promoción de un electrón  $f$  del  $Pr^{3+}$  a través del MMCT, la relajación ocurre desde este "estado" y luego el electrón vuelve al nivel excitado  ${}^1D_2$  del  $Pr^{3+}$ , desde donde el sistema se des-excita y emite en el color rojo, Figura 10. Este proceso podría producir el temple de la emisión de nivel  ${}^3P_0$ , dependiendo de la posición del nivel de transferencia de carga con respecto a los niveles  ${}^1D_2$  y  ${}^3P_0$ . Este fenómeno nos da un indicio de la manera en la que se podrían manipular (a placer) las propiedades ópticas de este tipo de fósforos para posibles aplicaciones en tecnología de materiales.

En el siguiente apartado se describen las características del modelo que establece un estado de Transferencia de Carga Ligante a Metal (LMCT, “*Ligand to Metal Charge Transfer*” por sus siglas en inglés) como responsable del temple de la emisión  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$  en titanatos dopados con  $Pr^{3+}$ . Éste estado cobra gran importancia debido a que los resultados obtenidos en esta investigación de la caracterización luminiscente del sistema STZO dopado con  $Pr^{3+}$  se logran interpretar solamente aceptando su existencia y no la del MMCT como se había pensado.



## Estado LMCT (*Ligand-to-Metal Charge-Transfer*)

El hecho de manipular las propiedades luminiscentes de fósforos inorgánicos y poder utilizarlos en alguna aplicación tecnológica específica depende por completo de conocer claramente las propiedades electrónicas del material, así como la interacción que existe entre el “ion activador” y el material anfitrión.

Durante mucho tiempo, el modelo MMCT que establece un estado de transferencia de carga Pr  $\rightarrow$  Metal, ha sido aceptado como el responsable de las propiedades luminiscentes de titanatos dopados con Pr<sup>3+</sup> [45-47]. Como vimos antes, según este modelo, la des-excitación no-radiativa  $^3P_0 \rightarrow ^1D_2$  se lleva a cabo mediante la transferencia de electrones desde el estado  $^3P_0$  del Pr<sup>3+</sup> hacia un catión del material anfitrión, lo cual causa un estado intermedio MMCT. El estado intermedio se denominó inicialmente estado de transferencia de carga de Inter-Valencia, IVCT, pero este nombre se reserva convencionalmente para el MMCT cuando los dos metales difieren solo en el estado de oxidación. Luego entonces, era natural aceptar que la energía del estado MMCT de Pr<sup>3+</sup>  $\rightarrow$  Zr<sup>4+</sup> estaba por encima del nivel  $^3P_0$  en el CaZrO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> mientras que el estado MMCT Pr<sup>3+</sup>  $\rightarrow$  Ti<sup>4+</sup> estaba entre los niveles  $^3P_0$  y  $^1D_2$  en CaTiO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup>, lo cual explicaría el hecho de que se mitigue toda la emisión verde-azulosa ( $^3P_0$ ) en este último material. Hay una serie de estudios experimentales los cuales respaldan esta interpretación [43-49], aunque no excluyen alguna otra posibilidad para explicar este fenómeno. Aun así, nunca se encontró una prueba real de la naturaleza del estado intermedio MMCT en CaTiO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup>.

Barandarián y su equipo de trabajo, en un intento por apoyar el modelo que involucra la existencia de un estado MMCT en titanatos dopados con Pr<sup>3+</sup>, realizaron una serie de cálculos “ab initio” multi-configurados basados en funciones de onda de última generación para dos sistemas en particular: CaTiO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup> y CaZrO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup> [50].

Este grupo de trabajo calculó para estos sistemas, dentro de varias cosas más, la ubicación de tres estados:

1. Los estados  $4f^2$  y  $4f5d$  del Pr<sup>3+</sup> en el CaTiO<sub>3</sub> y en el CaZrO<sub>3</sub>.
2. Los estados MMCT Pr<sup>3+</sup>  $\rightarrow$  Ti<sup>4+</sup> del CaTiO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup> y Pr<sup>3+</sup>  $\rightarrow$  Zr<sup>4+</sup> del CaZrO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup>.
3. Los estados de Transferencia de Carga Ligante a Metal (LMCT) O<sup>2-</sup>  $\rightarrow$  Ti<sup>4+</sup> del CaTiO<sub>3</sub> y O<sup>2-</sup>  $\rightarrow$  Zr<sup>4+</sup> del CaZrO<sub>3</sub>.

Estos cálculos demostraron que el estado intermedio responsable de la des-excitación no-radiativa  ${}^3P_0 \rightarrow {}^1D_2$  en  $\text{CaTiO}_3$  dopado con  $\text{Pr}^{3+}$  es un estado LMCT  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ , y no un estado MMCT  $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  como se había pensado anteriormente.

Esto se logró concluir debido a que, en el diagrama de niveles de energía de estos sistemas, el estado intermedio MMCT  $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  en el  $\text{CaTiO}_3$  no tiene un carácter  $4f5d$  porque este se encuentra localizado en un intervalo de energía mucho más alto que el nivel  $4f^2$  del  ${}^3P_0$ . Además, de acuerdo con sus resultados, el estado LMCT del  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  podría descartar la necesidad de usar el estado MMCT  $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  para explicar la luminiscencia roja dominante asignada a la transición del nivel  ${}^1D_2$  al estado fundamental  ${}^3H_4$  del  $\text{Pr}^{3+}$ . Debido a que el estado LMCT  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  en el  $\text{CaTiO}_3$  se encuentran en el mismo rango de energía que los estados  ${}^3P_0$  y  ${}^1D_2$  del  $\text{Pr}^{3+}$  y el estado LMCT  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$  en el  $\text{CaZrO}_3$  se encuentran a mucha más alta energía, se podría inferir que son capaces de ser intermediarios en un mecanismo de decaimiento no-radiativo  ${}^3P_0 \rightarrow {}^1D_2$  en el primer material anfitrión, pero irrelevante para el segundo material anfitrión. Esto quiere decir que éste estado LMCT  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  en el  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  se encuentra por debajo del nivel  ${}^3P_0$  y ligeramente por encima de  ${}^1D_2$ , de modo que tiene lugar una recombinación hueco-electrón  $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$  en del material anfitrión y su energía se transfiere de forma no-radiativa directamente al nivel  ${}^1D_2$  del  $\text{Pr}^{3+}$ , desde el cual finalmente el fósforo emite intensamente en el rojo, Figura 11.

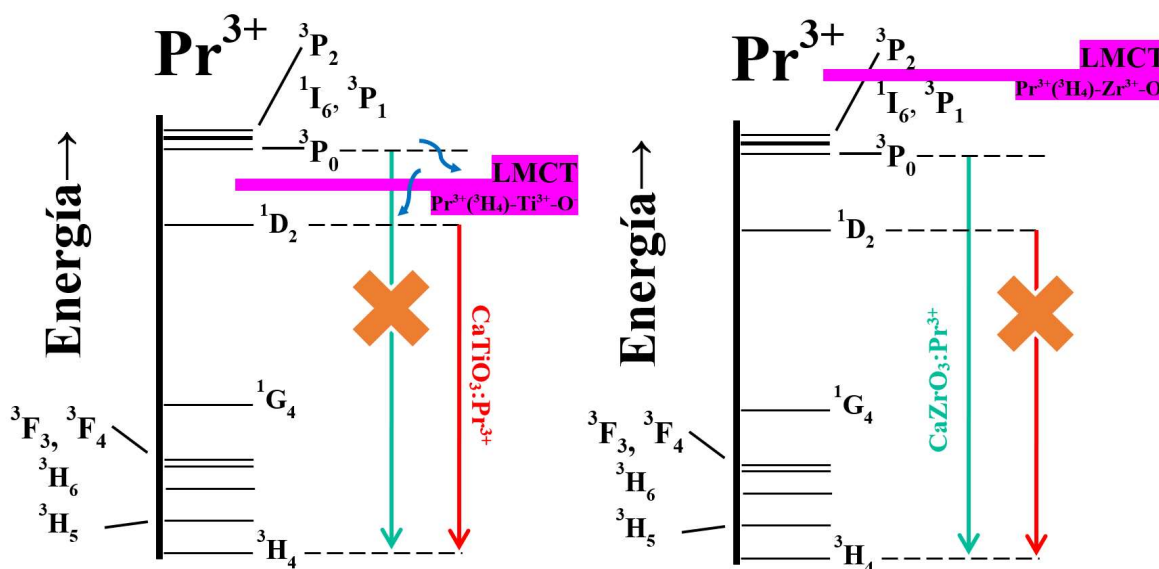


Figura 11 Esquemas de energía representativo del modelo propuesto por Barandarián donde se observa la ubicación de los niveles de energía del  $\text{Pr}^{3+}$  y los estados LMCT  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  del  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  (izquierda) y  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$  del  $\text{CaZrO}_3:\text{Pr}^{3+}$  (derecha).

Apoyando a la hipótesis del modelo LMCT, recientemente se han reportado resultados experimentales que muestran el hecho de que se favorece la transición de  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  en muestras de  $\text{SrZrO}_3$  dopadas con  $\text{Pr}^{3+}$  que contienen bajas concentraciones de  $\text{Ti}^{4+}$  ( $< 1\%$  mol) excitadas en el estado LMCT de  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ , Figura 12 [11].

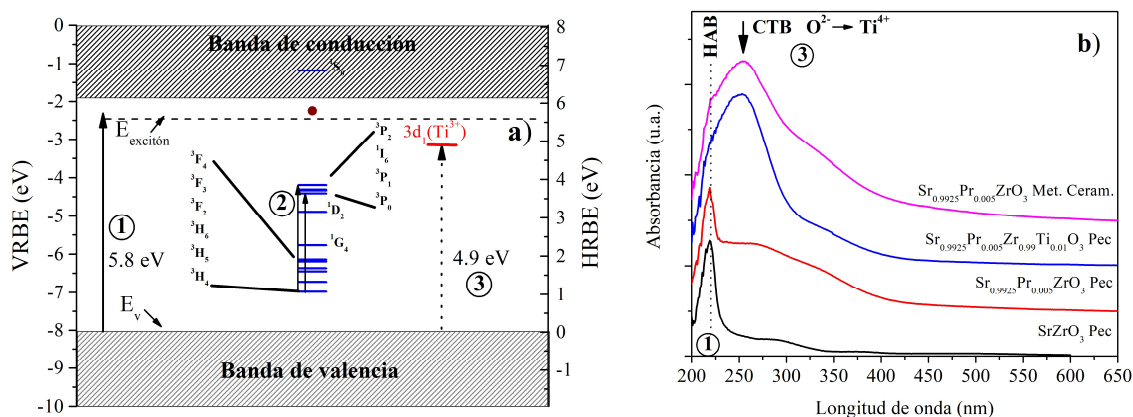


Figura 12 a) Diagrama de energía de enlace referidos al vacío (VRBE, “Vacuum Referred Binding Energies” por sus siglas en inglés) para el ion  $\text{Pr}^{3+}$  en  $\text{SrZrO}_3$ . Y b) Espectros de reflectancia difusa de muestras representativas tomados directamente de los resultados obtenidos en la referencia [11].

En estos resultados se observan dos cosas importantes: 1) La banda asociada a la absorción de la matriz (HBA, “Host Absorption Band” por sus siglas en inglés), a valores de longitud de onda bajos y 2) La banda asociada a la transición desde la banda de valencia hacia el estado  $3d_1$  del  $\text{Ti}^{3+}$  (CTB, “Charge Transfer Band” por sus siglas en inglés), a  $\approx 250$  nm. Esta última, se adjudica justamente al estado LMCT  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  presente en el  $\text{SrZrO}_3$  dopado con  $\text{Pr}^{3+}$ . En la Figura 13 se observan, tomados tal cual de la referencia [11], los espectros de a) excitación y b) emisión del  $\text{Sr}_{0.9925}\text{Pr}_{0.005}\text{ZrO}_3$  preparado por el método de estado sólido y los espectros de c) excitación y d) emisión del  $\text{Sr}_{0.9925}\text{Pr}_{0.005}\text{Zr}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_3$  preparado por el método Pechini. En estos espectros se compara, dentro del cuadro marcado con línea punteada, la intensidad relativa de emisión asignada a la transición  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  cuando es excitado a diferentes longitudes de onda del CTB. Este resultado indica que cuando las muestras se excitan a  $260$  nm ( $\approx 250$  nm, zona donde se localizaría el estado asociado al nivel LMCT  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ ) tienen un predominio de la emisión roja asociada con la transición  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  presente siempre en titanatos dopados con  $\text{Pr}^{3+}$ , a diferencia de cuando se excitan a  $446$  nm. El hecho de que el  $\text{Sr}_{0.9925}\text{Pr}_{0.005}\text{ZrO}_3$  se comporte de manera similar al  $\text{Sr}_{0.9925}\text{Pr}_{0.005}\text{Zr}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_3$ , a pesar de no tener presente el  $\text{Ti}^{4+}$  como tal, se asocia a la presencia de trazas de  $\text{Ti}^{4+}$  ( $< 1\%$  mol) en el reactivo utilizado para preparar la muestra. Si bien los materiales preparados en [11] no tienen la misma cantidad de  $\text{Pr}^{3+}$  en solución sólida, estos se pueden considerar viables para realizar este análisis y su respectiva comparación con los materiales preparados en este trabajo de investigación doctoral.

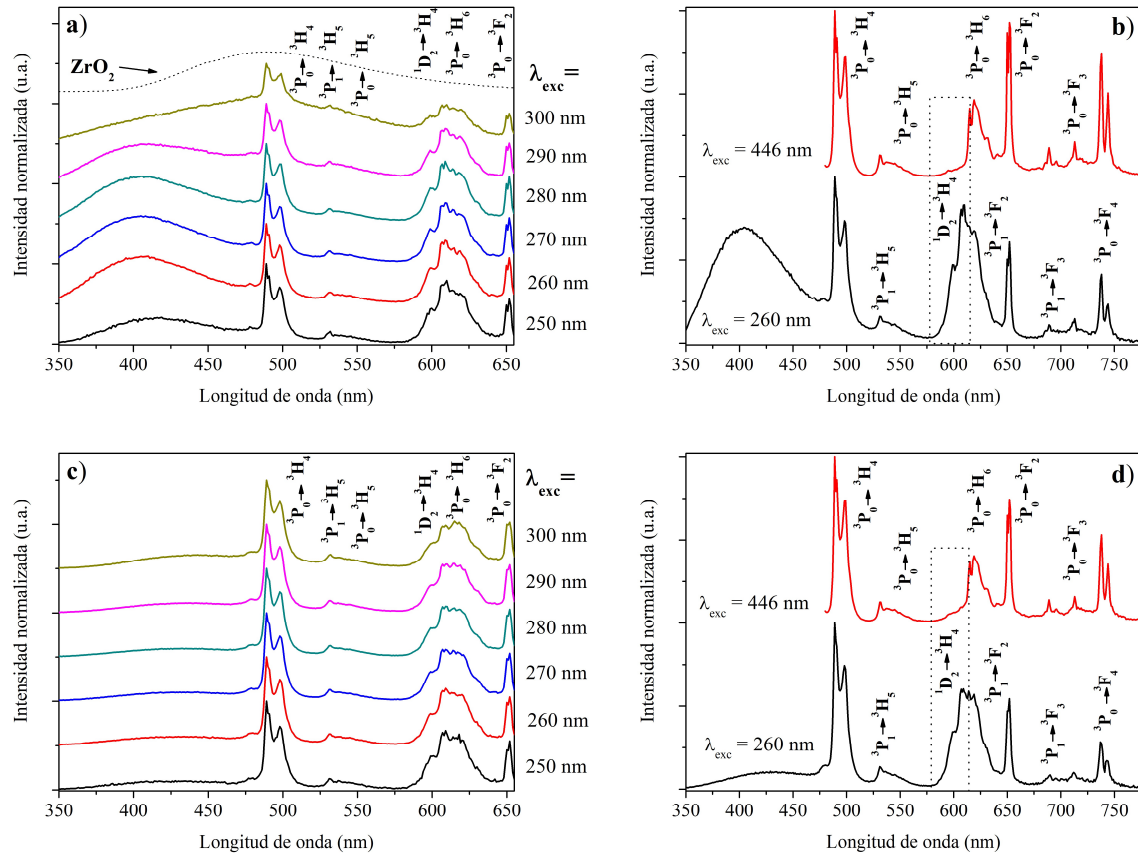


Figura 13 Espectros de excitación y emisión del  $Sr_{0.9925}Pr_{0.005}ZrO_3$  preparadas por reacción en estado sólido (a) y (b), y del  $Sr_{0.9925}Pr_{0.005}Zr_{0.99}Ti_{0.01}O_3$  preparado por el método Pechini (c) y (d) tomadas de la referencia [11].

Independientemente de si la emisión roja en los titanatos se debe a uno u otro estado de transferencia de carga; o si se debe a un complejo proceso en el que ambos estados de transferencia de carga funcionan simultáneamente, es importante remarcar que el peculiar comportamiento de las propiedades luminiscentes del ion lantánido  $Pr^{3+}$  depende, evidentemente en gran medida, de la estructura cristalina y electrónica del material anfitrión que lo contenga, las que, a su vez, se rigen por su composición química. A pesar de todo esto, realmente no se han hecho muchos trabajos que busquen explicar el efecto que tienen las propiedades cristalinas del material anfitrión sobre las propiedades luminiscentes del  $Pr^{3+}$  en soluciones sólidas de titanatos dopadas iones de  $Pr^{3+}$ .

Algunos ejemplos serían las soluciones sólidas de  $(Ca, Sr)TiO_3$  [51],  $(Ca, Sr, Ba)TiO_3$  [52] y  $Ca(Ti, Zr)O_3$  [53] dopadas con  $Pr^{3+}$ . Por otro lado, aunque hay estudios sobre STO y SZO dopados con iones  $Pr^{3+}$  [11, 54, 55] y otros iones de lantánidos [56, 57], hasta ahora no hay ningún trabajo sobre la solución sólida de STZO dopado con  $Pr^{3+}$ .

Por lo tanto, con el fin de obtener una idea de la relación entre las propiedades luminiscentes de un catión lantánido y las estructuras cristalina y electrónica del material anfitrión que lo contiene, sería de gran interés científico conocer cómo cambia la respuesta luminiscente de iones lantánidos a través de la solución sólida STZO, la cual sabemos presenta diferente estructura cristalina y composición química.

Ahora bien, para todo estudio de las propiedades luminiscentes de un fosforo compuesto por un ion dopante (ion ópticamente activo) y un material que es utilizado como anfitrión, es muy importante conocer la interacción que existe entre ellos, esto quiere decir, que se debe saber la ubicación de sus niveles de energía y si modifican su posición relativa debido a esta misma interacción. Hoy en día en la literatura se encuentra disponible mucha información acerca de la estructura electrónica de diferentes tipos de materiales y para diferentes tipos de aplicaciones: actividad fotocatalítica para producción de hidrógeno, conductor de oxígeno en celdas combustibles de estado sólido (SOFC, “Solid Oxide Fuel Cell” por sus siglas en inglés), aislantes con alta constante dieléctrica, transistores de óxido de silicio y varios más.

### Modelo del corrimiento químico

En este trabajo utilizamos un modelo fenomenológico, planteado por C. Thiel [58-60] y P. Dorenbos [61-65] para determinar la estructura electrónica de los fósforos preparados. Este modelo utiliza datos de la espectroscopía óptica de iones lantánidos trivalentes y divalentes obtenidos experimentalmente. Estos datos espectroscópicos le dan sus fundamentos al modelo del corrimiento químico para referir las energías de los niveles electrónicos de los estados  $4f$  y del material anfitrión respecto a la misma referencia de energía: la energía de amarre de un electrón referida al vacío<sup>1</sup> (“Vacuum Referred Binding Energy”, VBRE por sus siglas en inglés). La principal ventaja de este modelo es que permite comparar un gran número de compuestos similares entre sí tomando como referencia la energía de un electrón en reposo en el vacío.

Esta aproximación es de gran ayuda para la presente investigación ya que de esta manera se puede representar el posible cambio sistemático en la energía de la parte más baja de la banda de conducción (BC) y en la energía de la parte más alta de la banda de valencia (BV) cuando el  $Ti^{4+}$  es remplazado

---

<sup>1</sup> La definición de la energía de un electrón referida al vacío relaciona la energía de enlace de un electrón en la banda del anfitrión o un estado de impureza de lantánido con la energía de un electrón en reposo en el vacío.

por el  $Zr^{4+}$  en un material anfitrión como el utilizado en esta investigación, STZO. Para lograr esto, se debe tomar en cuenta la relación que existe entre las propiedades atómicas de los elementos presentes en la solución sólida STZO: radio iónico efectivo (Shannon-Prewitt), electronegatividad corregida de Pauling y el cuarto potencial de ionización.

La Tabla 1 recopila los valores de los radios iónicos efectivos de Shannon en coordinación 6 y 8 [66], la electronegatividad de Pauling corregida [67, 68] y los 4° y 2° potenciales de ionización de metales de transición alcalinos y alcalinotérreos [69] para cationes representativos de esta investigación. La electronegatividad y el potencial de ionización aumentan mientras más pequeño sea el tamaño del catión.

Tabla 1 Compilación de propiedades atómicas de cationes representativos. El radio iónico de Shannon (efectivo)  $r_s$  está en pm ( $10^{-12}m$ ). La electronegatividad de Pauling corregida  $\chi$  es adimensional, y los potenciales de ionización están en eV.

$M^{4+}$	$nl$	$r_s$ (NC) (pm)	$\chi$	4° PI o 2° PI (eV)
Ti <sup>4+</sup>	3d	60 (VI)	1.54	43.3
Zr <sup>4+</sup>	4d	72 (VI)	1.33	34.3
Hf <sup>4+</sup>	5d	71 (VI)	1.30	33.3
$M^{2+}$				
Ca <sup>2+</sup>	4s	134 (XII)	1.00	11.9
Sr <sup>2+</sup>	5s	144 (XII)	0.95	11.0

En general, utilizando este modelo, un ejemplo ( $ZrO_2$  - monoclinico) de la metodología usada para construir un esquema electrónico a partir de datos experimentales de la espectroscopía de iones lantánidos es el siguiente:

La VBRE de un electrón, en todos los niveles divalentes y trivalentes de lantánidos  $4f^n$ , se puede ubicar utilizando un solo parámetro: la energía de repulsión coulombiana entre electrones  $4f$  denotada como  $U(6, A)$ , y que es simplemente la diferencia de energía entre el estado base  $4f^0$  del  $Eu^{2+}$  y del  $Eu^{3+}$  para un ambiente químico específico, denotado por la letra A. Este dato, se utiliza en la siguiente ecuación para ubicar la energía  $E_{4f}(7, 2+, A)$  del estado base (VRBE) del  $Eu^{2+}$ :

$$E_{4f}(7, 2+, A) = -24.92 \frac{18.05 - U(6, A)}{0.777 - 0.0353 U(6, A)}$$

y que, juntamente con otros valores de energía estimados en forma ad hoc, permiten referir respecto de aquél las energías del estado base de todos los demás iones lantánidos, en estado divalente y trivalente.

Como un ejemplo, la Figura 14 muestra el esquema electrónico VRBE construido para el  $ZrO_2$ -monoclínico. Para ubicar la energía de enlace de un electrón en el borde superior de la BV,  $E_V$ , se utilizan estados de energía asociados a procesos de transferencia de carga (= electrón) de un estado del ion lantánido a un estado no ocupado de la BC, o la de un estado ocupado de la BV a un estado no ocupado del ion lantánido.

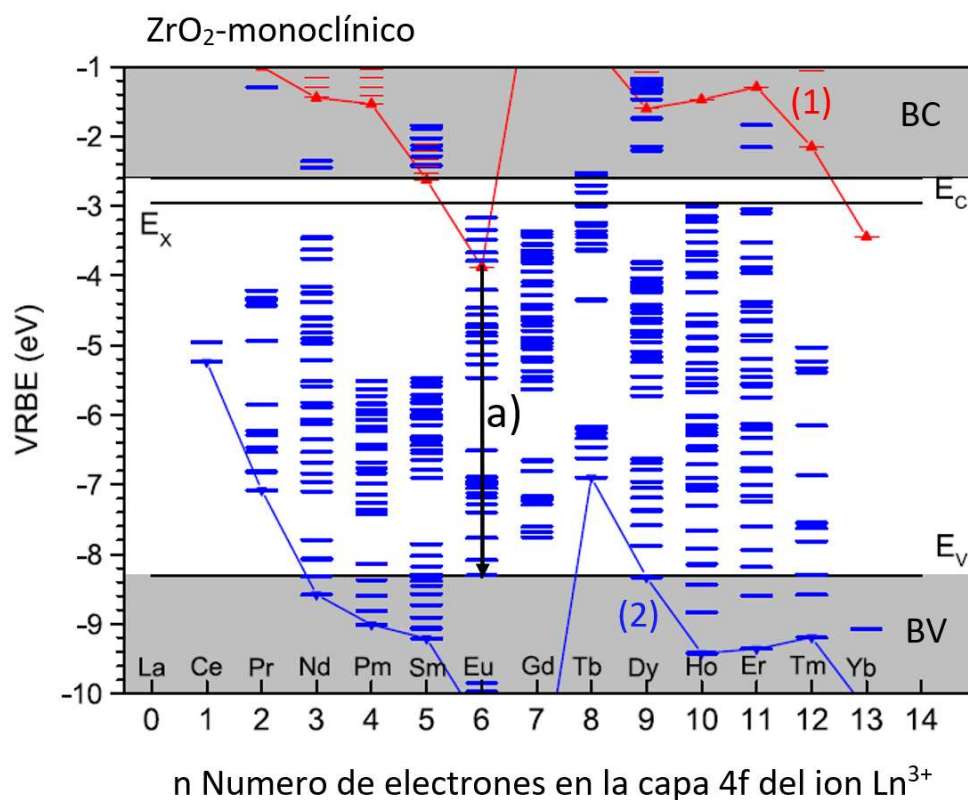


Figura 14 Esquema VRBE para todos los iones lantánidos divalentes ( $Ln^{2+}$  en color rojo) y trivalentes ( $Ln^{3+}$  en color azul) en  $ZrO_2$ -monoclínico. La letra  $n$  se refiere al número de electrones en el ion lantánido [65].

En consecuencia, dado que el  $Eu^{3+}$  ha sido ampliamente estudiado en muchos materiales anfitriones,  $E_V(A)$  se suele obtener a partir de la energía de transferencia de carga (TC) electrónica, ligante ( $O^{2-}$ ) al metal ( $Eu^{3+}$ ), denotado por  $E^{TC}(6, 3+, A)$  al restar este valor de energía determinado experimentalmente al valor de  $E_{4f}(7, 2+, A)$  (Flecha a) en la Figura 14).

$$E_V(A) = E_{4f}(7, 2+, A) - E^{TC}(6, 3+, A)$$

$E_C$  se calcula entonces a partir de la siguiente ecuación

$$E_C(A) = E_V(A) + E^{ex}(A) + E_{h-e}^{ex}(A) \equiv E_x(A) + E_{h-e}^{ex}(A)$$

Ecuación 3

donde  $E^{ex}$  es la energía necesaria para crear un excitón del material anfitrión y determinado a través de la determinación de la brecha de energía óptica través de un espectro de absorción (reflectancia difusa en materiales opacos);  $E_{h-e}^{ex}$  es la energía de enlace entre un hueco y un excitón. Un excitón es un estado excitado de la matriz cristalina asociado a un electrón y un hueco al enlazarse mediante una interacción coulombiana de atracción y que puede propagarse a través de la red, Figura 15.

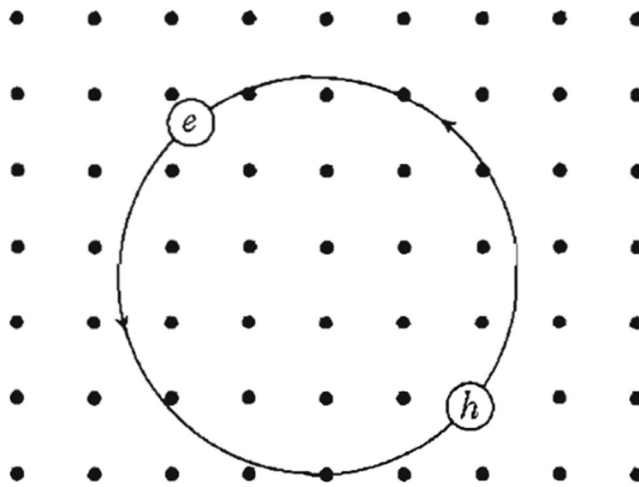


Figura 15 Esquema representativo de un excitón [70].

Los espectros de absorción revelan la capacidad de interacción de los fotones en función de su energía con un material; hasta justo por debajo de la brecha de energía, el material sería transparente, es decir no absorbería. Sin embargo, cuando la energía de los fotones es igual o mayor a la brecha de energía óptica, el material empieza a absorber luz dando lugar a un máximo de absorción cuyo origen está en la creación de un excitón. Un hueco y un electrón pueden unirse debido a su interacción atractiva coulombiana, en forma análoga a como lo hacen un electrón y un protón en un átomo de hidrógeno neutro. El sistema ligado que resulta de dicho enlazamiento es justamente el excitón, y posee una energía ligeramente menor que la de un hueco y un electrón libres, lo que le permite ser estable. Ahora bien, para compuestos inorgánicos con brecha de energía ancha y baja constante dieléctrica (fluoruros o fosfatos) se utilizan excitones de tipo Frenkel para lo cual  $E_{e-h}^{ex}$  aproximadamente de 8% del valor de  $E^{ex}$ . Para el caso de compuestos de brecha de energía pequeños con una constante dieléctrica alta como en semiconductores se utilizan excitones tipo Wannier y  $E_{e-h}^{ex}$  se considera aproximadamente de 1% del valor de  $E^{ex}$ .



En el esquema VRBE del ZrO<sub>2</sub>-monoclínico (Figura 14), los niveles del estado base de los lantánidos divalentes y trivalentes están conectados con una línea roja ( $\text{Ln}^{2+}$ , (1)) y por una línea azul ( $\text{Ln}^{3+}$  (2)), respectivamente. El diagrama de Dieke se utiliza para, referidos a los respectivos estados base, incluir todos los niveles de los estados excitados  $4f^n$  para todos los iones lantánidos. La energía del estado base,  $E^{EB}$  para cada ion lantánido se calcula a partir de la fórmula siguiente, donde los valores  $\Delta E (n / n + 1,)$  desplegados en la Tabla 2 son las diferencias de energía de los estados base de cada uno de los iones lantánidos referidos a los estados base del  $\text{Eu}^{3+}$  y del  $\text{Eu}^{2+}$ .

$$E^{EB}(n / n + 1, 3 + / 2+, A) = E_{4f}(6/7, 3 + / 2+, A) + \Delta E (n / n + 1,)$$

Ecuación 4

Tabla 2 Valores de parámetros (en eV) que definen las curvas de zigzag de energía de unión de electrones  $4f$  para lantánidos divalentes y trivalentes en compuestos [63].

n	Ln	$\Delta E (n)$	$\Delta E (n+1)$
0	La	-	5.61
1	Ce	5.24	4.13
2	Pr	3.39	2.87
3	Nd	1.9	2.43
4	Pm	1.46	2.34
5	Sm	1.27	1.25
6	Eu	0	0
7	Gd	-1.34	4.56
8	Tb	3.57	3.21
9	Dy	2.15	2.27
10	Ho	1.05	2.4
11	Er	1.12	2.58
12	Tm	1.28	1.72
13	Yb	0.236	0.433
14	Lu	-	-

Siguiendo con la descripción del modelo, la Tabla 3 recopila los valores de,  $E^{ex}$ ,  $E_{e-h}^{ex}$ ,  $E^{TC}$ ,  $\chi_{av}$ ,  $U(6, A)$  y  $E_V$  para compuestos representativos de esta investigación. La Figura 16 muestra un compilado de esquemas de niveles de energía de las bandas construidos para diferentes compuestos. Esta imagen permite tener una visión general de como las BV y las BC cambian dependiendo del tipo de compuesto. Los estados base  $4f$  y los primeros estados excitados  $5d$  del  $\text{Ce}^{3+}$  así como el estado base del  $\text{Eu}^{2+}$  se muestran como niveles en el esquema, a manera de ejemplo, dentro del BG o de la BC.

Para cada uno de los materiales presentes en la Figura 16 se puede construir un diagrama como en la Figura 14 con todos los niveles de los lantánidos localizados.

Tabla 3 Datos necesarios para construir los esquemas VBRE. Los valores están en eV.

$A$	$E^{ex}$	$E_{e-h}^{ex}$	$E^{CT}$	$\chi_{av}$	$U(6, A)$	$E_V$
TiO <sub>2</sub> -anatasa	3.45	0.03	$> E^{ex}$	1.54	6.7	-7.7
SrTiO <sub>3</sub>	3.46	0.1	$> E^{ex}$	1.34	6.7	-7.34
ZrO <sub>2</sub> -monoclinico	5.35	0.35	4.43	1.33	6.6	-8.05
SrZrO <sub>3</sub>	5.8	0.35	4.20	1.20	6.55	-8.05

Es claro observar la influencia que tiene la composición química, de cada material, sobre el comportamiento que exhiben cada uno de sus diagramas. Además, la contribución que tiene el tipo de orbital  $nd$  en la energía de la BC es aún más evidente: a) Cuando está compuesto de los estados  $3d$  de Ti es más baja en energía (-4 eV), b) Cuando tratamos con los estados  $4d$  de Zr, la BC se eleva aproximadamente 1 eV y c) En el caso de los estados  $5d$  de Ce y Hf se observa un aumento aún mayor.

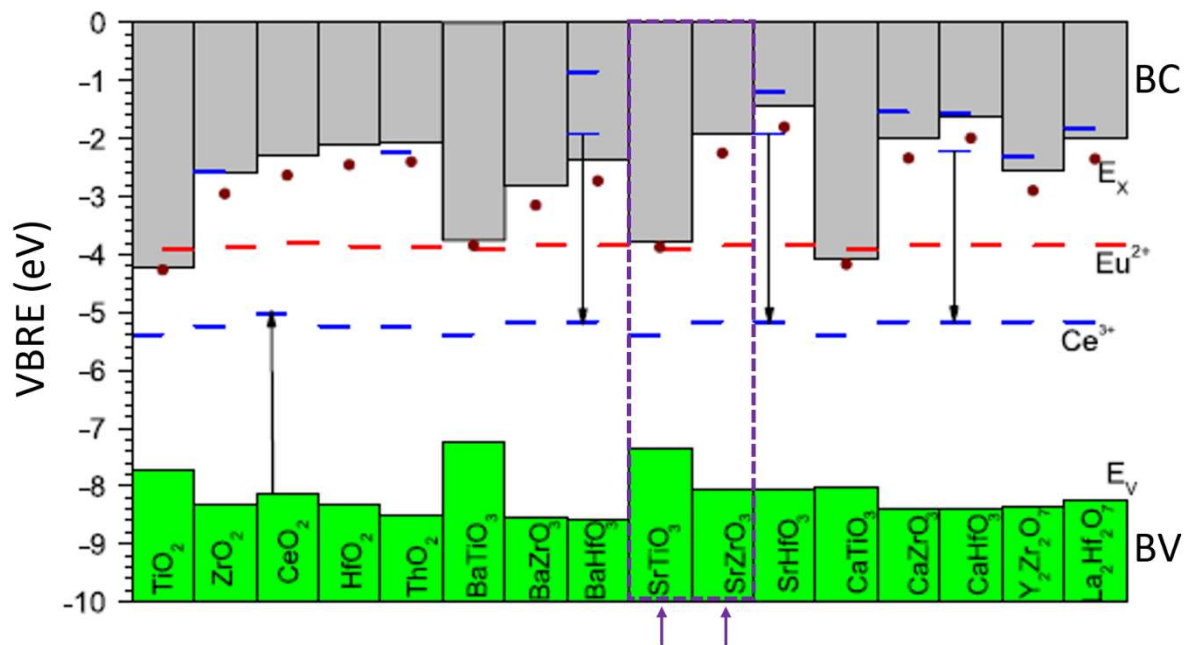


Figura 16 Compilado de esquemas de bandas para diferentes compuestos en el que se muestra cómo las energías electrónicas de enlace se relacionan entre sí [65], en el recuadro morado están indicadas las bandas para el STO y el SZO.

Como vemos, este modelo permite construir y comparar los diagramas VBRE de compuestos dopados con iones lantánidos. En este caso la parte más baja de la BC está formada por orbitales  $nd$  del Ti ( $n = 3$ ), Zr ( $n = 4$ ), Hf ( $n = 5$ ) y Th ( $n = 6$ ). Existen muchas técnicas y métodos diferentes para obtener

información acerca de la estructura electrónica de los materiales; sin embargo, las energías de enlace son siempre relativas a la parte superior de la BV, o a la parte inferior de la BC, o al nivel de Fermi. Rara vez se refiere a la energía de un electrón en reposo en el vacío (VRBE). Por lo cual, la aproximación de este modelo permite proporcionar tal referencia común. Además, con este modelo pueden compararse entre sí las energías de enlace de diferentes compuestos, lo cual proporciona una nueva visión para establecer la estructura electrónica de este tipo de materiales. Para esta investigación, solamente se ocupan los compuestos basados en elementos del grupo IV:  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$  y  $Th^{4+}$ . Y, de esta manera, estudiar cómo cambian las energías de enlace dependiendo del tipo de orbital electrónico  $nd$  ( $n = 3, 4, 5$  ó  $6$ ) en el fondo de la BC.

Una vez descritos los conceptos fundamentales para esta investigación, a continuación, se describen el método de preparación de las muestras y las técnicas de caracterización utilizadas en esta investigación.

### Síntesis de materiales

En ciencia e ingeniería de los materiales, los polvos policristalinos se preparan empleando diferentes métodos de síntesis dependiendo del tipo de material y propiedades que se necesiten obtener. Estos métodos pueden involucrar tratamientos térmicos prolongados y a altas temperaturas [18] entre los que recientemente han ganado aceptación se encuentran los llamados “de química suave”. Estos permiten obtener en un lapso menor y a temperaturas menores, materiales policristalinos estables.

En este trabajo se utilizó el método del complejo polimérico como ruta de síntesis para obtener los polvos a estudiar. Este método es conocido como el método de Pechini en honor a Magio Pechini quien en 1967 patentó este procedimiento para obtener titanatos de metales alcalinotérreos para aplicaciones en materiales dieléctricos como condensadores [71]. También recibe el nombre de ruta de citratos, ya que los precursores que se emplean son citratos. Este método es considerado como una técnica en gel la cual se basa en la polimerización entre el etilenglicol (EG) y el ácido cítrico (AC) en presencia de complejos de AC-metal solubles; los complejos se inmovilizan en una red rígida de poliéster casi en el nivel molecular como en la solución original [72, 73]. La inmovilización de los complejos metálicos puede inhibir la hidroxilación de los cationes metálicos individuales, lo que podría ocurrir en las técnicas sol-gel basadas en alcóxido. La reacción empleada en este método es la poli esterificación, Figura 17.

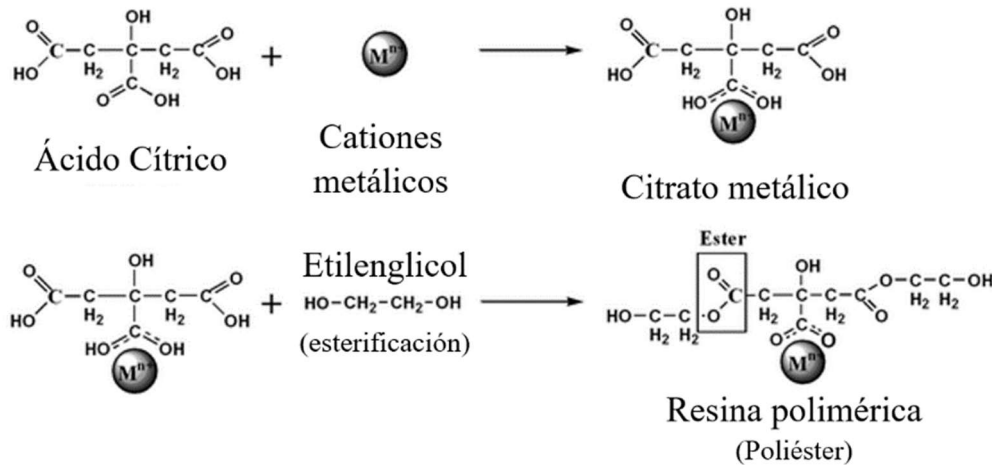


Figura 17 Reacción de poli esterificación involucrada en el método Pechini.

Esta metodología ha sido también utilizada para la obtención de superconductores de alta temperatura crítica, capacitores de titanio y niobio, o electrodos para pilas de combustible de base óxido (SOFC) tipo perovskita como  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ti}, \text{Cr}$ ). Se han propuesto variantes de este método cambiando el ácido  $\alpha$ -carboxílico (ácido poliacrílico) o introduciendo los iones en forma de nitrato (ruta de nitratos). Asimismo, se han utilizado otros agentes quelantes y formadores de “redes poliméricas” similar al poliéster como son los aminoácidos, los cuales evitan la segregación de iones en el carbonizado al tener mayor potencial quelante y mayor potencia de combustión durante el proceso de pre-calcinación [74].

Es importante ahora describir las técnicas que se utilizaron para caracterizar los materiales, entre las que se incluyen las que permiten conocer las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las muestras sintetizadas. Todas son de suma importancia ya que permiten conocer y analizar el comportamiento de estas propiedades respecto a la variación en su composición química, la cual, en principio, rige la estructura cristalina y ésta a su vez a las propiedades ópticas. La primera de las técnicas que se utilizó en este trabajo fue la DRX.

## Difracción de rayos X

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Wilhelm Conrad Röntgen y recibieron este nombre debido a que en ese tiempo su naturaleza era desconocida. A principios del siglo pasado se descubrió la DRX como técnica de caracterización de estructuras cristalinas debido a que la longitud de onda de los rayos X es similar a la distancia interatómica en los sólidos. El fenómeno de

difracción (en compuestos cristalinos) se debe principalmente a la existencia de ciertas relaciones de fase entre dos o más ondas. En 1913 William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg hicieron una aproximación para describir este fenómeno. Consideraron que un cristal está formado por capas o planos, en los cuales los rayos X son reflejados por un plano con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia. Además, se dieron cuenta que los rayos X dispersados por todos los puntos de la red en un plano (h k l) debían estar en fase para que las ecuaciones de Laue se satisficieran y aún más, la dispersión a partir de planos sucesivos (h k l) debían estar así mismo en fase. Para una diferencia de fase igual a cero las leyes de la reflexión deben mantenerse para un plano sencillo y la diferencia de camino para reflexiones de planos sucesivos debe ser un número entero de longitudes de onda, Ley de Bragg, Ecuación 6.

haz incidente difractado por dos planos sucesivos (h k l) con espaciado inter-planar  $d_{hkl}$ , Figura 18.

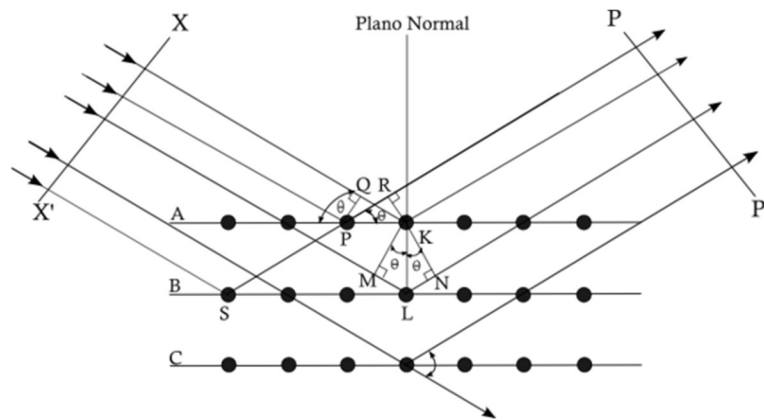


Figura 18 Fenómeno de difracción de rayos X.

La diferencia de camino recorrido por los dos haces de planos sucesivos viene dada por la ecuación:

$$AB + BC = 2d_{hkl} \sin\theta$$

Ecuación 5

y de ahí que la condición para que la difracción sea máxima es:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

Ecuación 6

La aplicación más importante de la ley de Bragg se encuentra en la interpretación de patrones de difracción de rayos X de materiales; por ejemplo, polvos policristalinos como el mostrado en la Figura 19. A partir de esta técnica se pueden determinar la estructura cristalina y los parámetros de red de los materiales.

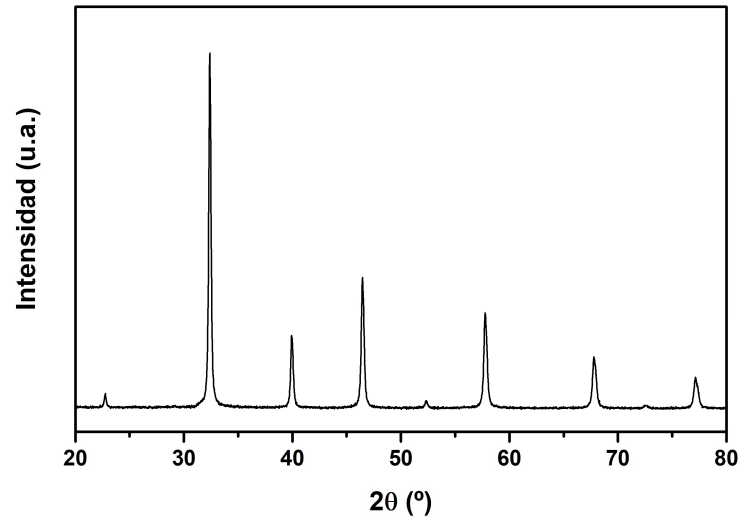


Figura 19 Patrón de DRX estándar de una muestra policristalina,  $\text{SrTiO}_3$  calcinado a  $800^\circ\text{C}$  por 1 h.

Una parte muy importante en este apartado es describir la técnica de refinamiento de patrones de difracción de rayos X mediante el método de Rietveld [75], pues permite determinar, entre muchos otros parámetros asociados a un material cristalino, los parámetros de red y el tamaño promedio de cristalito.

El primer paso para estar en condiciones de hacer uso del método de refinamiento del perfil completo de DRX es identificar las fases presentes en la muestra para así hacer uso de la información cristalográfica disponible en la literatura de cada una de aquellas como los parámetros de red y las coordenadas que los átomos o iones ocupan en la celda. Estos datos, junto con modelos de la contribución instrumental y el tamaño y la deformación del cristalito, permiten definir al conjunto de parámetros que serán refinados a través de una comparación con el patrón de difracción experimental mediante un enfoque de mínimos cuadrados descrito en términos generales por la siguiente ecuación:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

Ecuación 7

en donde:

- $w_i = 1/y_i$ ,
- $y_i$  es la intensidad del patrón de difracción medida en el punto  $i$ ;  $i$  normalmente representa a un ángulo de difracción ( $2\theta$ ), una distancia o una energía,
- $y_{ci}$  es la intensidad calculada en el punto  $i$ .

Para modelar la intensidad  $y_{ci}$  del patrón de difracción en el punto  $i$  se toma en cuenta que el patrón de difracción experimental contiene tres contribuciones: 1) la producida por el equipo como arreglo experimental, 2) la producida por el fondo y 3) la producida por las fases cristalinas, ecuación 8.

$$y_{ci} = s \sum_k L_K / F_K / \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi}$$

Ecuación 8

en donde:

- $s$  es el factor de escala,
- $K$ , representa los índices de Miller,  $h k l$ , asociados a un pico de difracción,
- $L_K$ , corresponde a la polarización de Lorentz,
- $\phi$ , es la función que modela el perfil de los picos de difracción,
- $P_K$ , es la función que modela la orientación preferencial de los cristales en la muestra,
- $A$ , es el factor de absorción,
- $F_K$ , es el factor de estructura asociado a la reflexión de Bragg  $K$ , y
- $y_{bi}$ , es la intensidad del fondo en el punto  $i$ .

Como la función que se minimiza es  $S_y$ , es entonces a partir de esta de donde se puede generar el residuo de perfil ponderado  $R_{wp}$  (“Weighted-Profile R-Factor”, por sus siglas en inglés) cuyo valor se puede emplear como criterio para determinar la bondad del ajuste entre los patrones de difracción experimental y teórico.

$$R_{wp} = \left[ S_y / \left( \sum w_i y_i^2 \right) \right]^{1/2}$$

Ecuación 9

Los parámetros involucrados en el modelo se modifican hasta que la diferencia entre el perfil de difracción teórico y experimental sea mínima. Para que el valor de este residuo sea pequeño se requiere que todas las partes que contribuyen al patrón de difracción sean modeladas correctamente. Existen otros parámetros tales como; el  $R_{exp}$ , el cual se define como el “valor esperado” y refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción, otro más es el  $\chi^2$  el cual se define como el ajuste de “bondad”, y se calcula como  $\chi^2 = R_{wp} / R_{exp}$  este valor expresa la calidad del refinamiento. Valores  $< 1.5$  se consideran buenos,  $< 1.3$  se consideran muy buenos y valores  $< 1.2$  se consideran excelentes. Un último valor que considerar sería el residuo de Bragg  $R_B$ , el cual indica la calidad del modelo en cuanto a los datos cristalográficos de la celda unitaria, autenticidad del grupo espacial, parámetros de red ocupación y posiciones de los átomos. Los valores del residuo, ya sea

$R_{wp}$ ,  $R_{exp}$ ,  $\chi^2$  o  $R_B$  son indicadores útiles para la evaluación la calidad de un refinamiento. El método de Rietveld permite obtener de manera detallada los parámetros que dan lugar al patrón de difracción y que pueden relacionarse con las propiedades del material de interés. Estos datos pueden estudiarse como función de aquellas variables que afectan las características del material, sean estas las relacionados con su síntesis o con los tratamientos térmicos sucesivos, entre otras [76, 77].

### Microscopía electrónica de barrido y EDS

Ahora bien, para conocer la morfología de este tipo de materiales se utiliza la MEB como técnica de caracterización principal. En este tipo de microscopía se utilizan haces de electrones en lugar de radiación visible como en el caso del microscopio óptico. Debido a esto, esta técnica permite llegar a ampliificaciones superiores a los  $3 \times 10^6$  aumentos, además de un elevado poder de resolución (que actualmente es de  $5 \text{ \AA}$ ), resultado de la corta longitud de onda de los electrones al comportarse como ondas. Lentes electromagnéticas focalizan el haz de electrones y forman la imagen. En esta técnica, la superficie de la muestra a examinar se barre con un haz de electrones, generando electrones secundarios y retro dispersados (y varios otros tipos) que son el resultado de la interacción de los electrones incidentes con la materia, los cuales son utilizados para formar la imagen. La señal más utilizada es la de los electrones secundarios. El microscopio electrónico de barrido puede, en principio, formar una imagen a partir de cualquier tipo de emisión secundaria producida por la interacción del haz con la muestra bajo estudio, siempre y cuando se pueda medir, Figura 20.

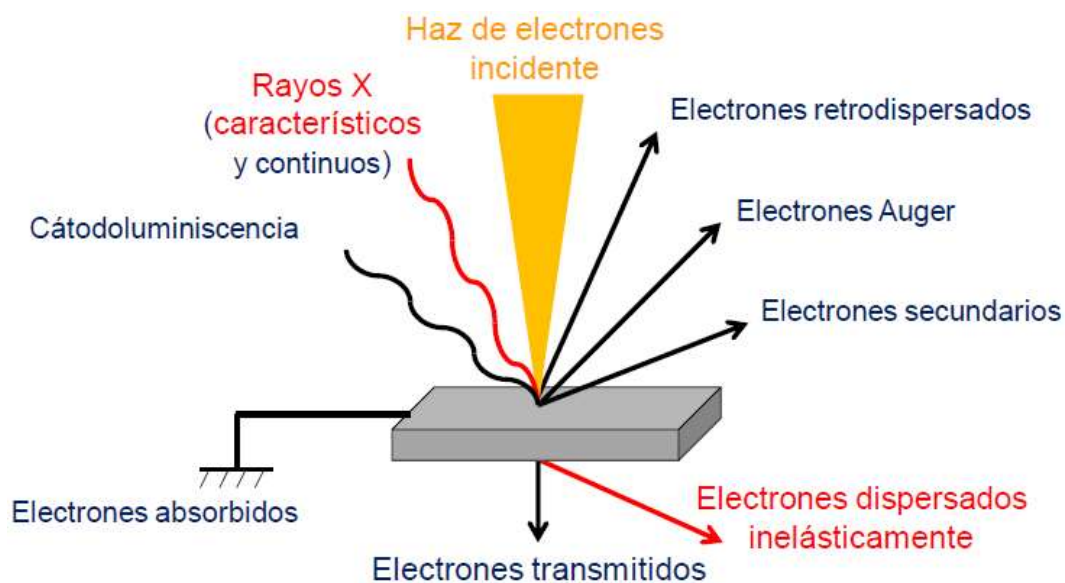


Figura 20 Interacción de los electrones con la materia.



La técnica complementaria de la MEB es la Espectrometría de Dispersión de Energía de rayos X (EDS) la cual mide y analiza la energía de los rayos X emitidos por la muestra. Estos, se utilizan para el análisis químico elemental de la muestra, ya que son característicos de cada elemento que compone al material [78, 79]. En este proceso, los electrones pierden energía al interactuar con la muestra porque el electrón acelerado tiene que atravesar en primer lugar la capa externa donde los electrones del átomo están más débilmente enlazados, posteriormente llegan a la capa interna donde los electrones están unidos al núcleo con mayor fuerza y finalmente pueden llegar hasta el núcleo atómico, Figura 21. Cuanto más profundamente penetre el electrón en el átomo, mayor será la cantidad de energía que pierda.

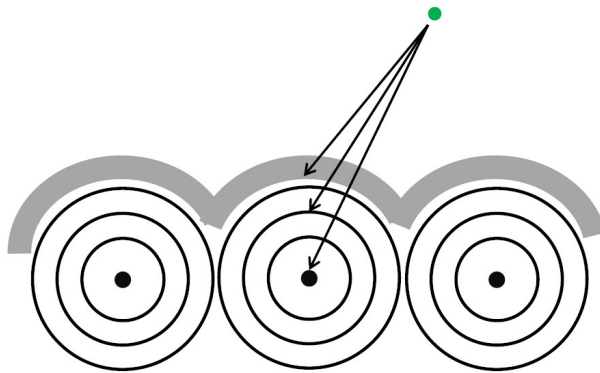


Figura 21 Interacción del electrón con las capas electrónicas de los átomos de una muestra en MEB.

Los electrones son una radiación ionizante, por lo cual son capaces de arrancar electrones de las capas internas de los átomos con los que interactúan. Como vimos, el electrón pierde energía en esta interacción y da como resultado que el átomo quede en un estado ionizado, resultando en que un electrón de una capa más externa pasa a ocupar el hueco que dejó. Al final de este proceso, el átomo emite energía (rayos X) para volver a su estado base, esta energía es característica del elemento del cual proviene y de la transición de la cual se produce, Figura 22. El espectro resultante permite identificar el tipo de elementos presentes en la muestra de manera cualitativa y de cierto modo cuantitativa.

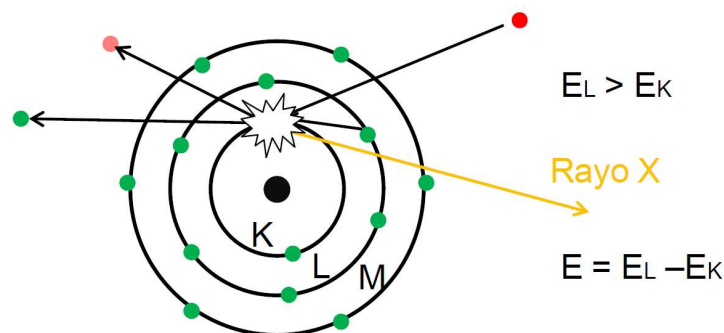


Figura 22 Producción de radiación (Rayo X) característica de un átomo.

Para el caso de la caracterización de las propiedades ópticas de las muestras, la primera de las técnicas que se utilizó fue medir espectros de absorción mediante la técnica de reflectancia difusa.

### Absorción óptica

La determinación de la brecha de energía de los materiales es importante ya que indica, en términos simples, cuál es la diferencia de energía entre la parte más alta de la BV, que está llena de electrones, y la parte más baja de la BC que se encuentra desocupada. Más generalmente, el análisis e interpretación de un espectro de absorción permiten conocer para qué longitudes de onda la muestra tiene la capacidad de tomar energía “luminosa”. Este espectro se mide al ir cambiando la longitud de onda del haz de luz que irradia a la muestra y simultáneamente registrando la intensidad del haz de luz transmitido (o reflejado en el caso de sólidos opacos). Un máximo en el espectro de absorción implica que para el intervalo de longitudes de onda en el que éste se halla comprendido, la energía de los fotones se utiliza para excitar electrones a niveles electrónicos de mayor energía; así, esta técnica se emplea para determinar la posición de los niveles de energía más altos (estados excitados) de un material. El instrumento que permite medir los espectros de absorción se denomina espectrofotómetro; el más común de este tipo de sistemas emplea dos haces de modo que uno de ellos pasa a través de la muestra y el otro se utiliza como referencia, la comparación de ambos permite conocer la absorción de la muestra, Figura 23.

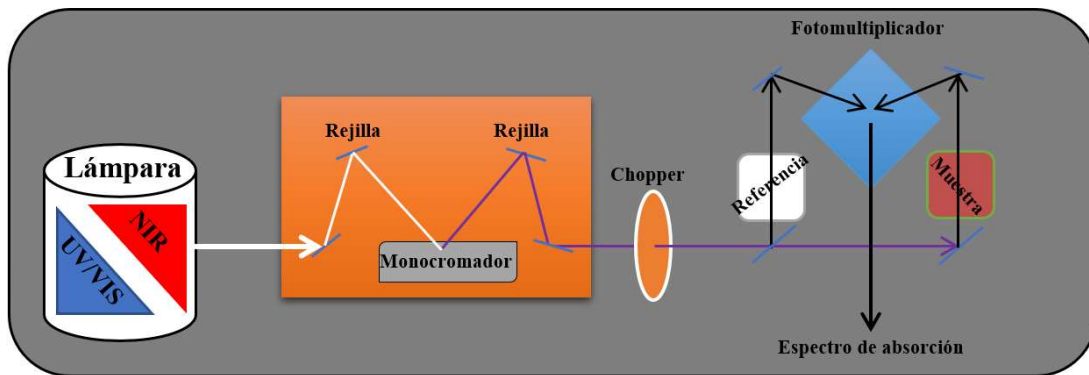


Figura 23 Esquema de un espectrofotómetro común de doble haz.

El espectrofotómetro que se empleó en este trabajo posee como fuente de luz una lámpara de deuterio para las longitudes de onda ultravioleta (180 nm - 350 nm) y una lámpara de tungsteno para el visible e infrarrojo (350 nm - 3000 nm). Para la selección de longitudes de onda se utilizan rejillas y la combinación filtros. El haz de luz transmitido es registrado por un detector de tipo PMT para el UV-VIS (180 nm - 800 nm) y un fotodiodo de PbS para el NIR (800 nm - 3000 nm). El doble haz tiene la ventaja de facilitar la corrección de la respuesta instrumental, además de poseer alta sensibilidad. La

resolución espectral de espectrofotómetros comerciales es típicamente no mayor a 1 nm. Para espectros de alta resolución se pasa un haz de luz colimado de la fuente a través de la muestra. Un espectro de absorción se registra mediante el escaneo con ayuda de un monocromador. En el caso de las medidas de absorción óptica se puede utilizar una celda de tipo “Praying Mantis” la cual está diseñada para medidas de reflectancia difusa. En este dispositivo, la luz se proyecta sobre la muestra colocada horizontalmente, y la luz reflejada de manera difusa es recolectada de manera eficiente por los dos grandes espejos hemisféricos colocados sobre la muestra, Figura 24.

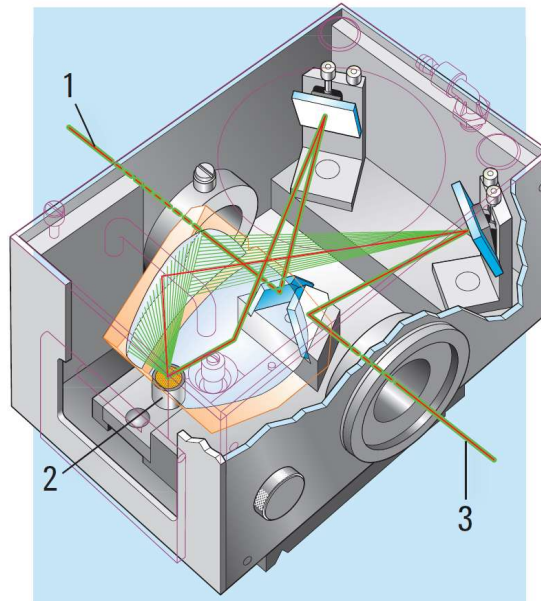


Figura 24 Diagrama de la óptica de una celda de tipo “Praying Mantis” para medidas de reflectancia difusa; 1. Haz de luz incidente, 2. Muestra y 3. Haz de luz saliente.

Esta luz reflejada es dirigida hacia el detector del instrumento. Esta técnica es ideal para medidas de reflectancia difusa de muestras como polvos, líquidos o pastas, así como para muestras muy pequeñas. En el caso de los sólidos transparentes, el borde de absorción se puede medir utilizando técnicas de transmitancia. En este caso la absorción de la muestra se puede expresar en términos de la transmitancia, la cual se define como la fracción porcentual transmitida de la intensidad del haz de luz. La relación que existe entre reflectancia y absorbancia es:  $A = \log(1/R)$ .

### Espectroscopia luminiscente

Para el caso de la caracterización de las propiedades luminiscentes de los materiales, se utilizó la técnica de espectroscopia fotoluminiscente. Esta técnica espectroscópica permite analizar los niveles electrónicos de los materiales de manera no destructiva y sin alterar al material. No requiere “contacto” con la muestra, además de tener una alta sensibilidad y gran rapidez de análisis. En este

tipo de experimentos se requieren tres elementos básicos: una fuente de luz, un elemento dispersor de la luz y un detector; es importante, además, utilizar un haz de luz suficientemente potente para excitar los centros luminiscentes del material, aun cuando la respuesta sea pequeña. Al analizar los espectros de excitación y emisión, en principio es posible determinar el mecanismo responsable de la luminiscente; adicionalmente existe la opción de realizar mediciones en condiciones de presión y temperatura distintas a las ambientales.

La técnica de fotoluminiscencia consiste en hacer incidir un haz de luz de cierta longitud de onda (comúnmente ultravioleta o visible: 200 nm – 800 nm) sobre la muestra, idealmente la radiación que absorbe el material excita a los electrones de su estado base a uno excitado (transiciones electrónicas) y cuando los electrones se des-excitan, liberan (al menos en parte) la energía ganada en forma de luz. La longitud de onda de la luz emitida corresponde a la diferencia de energía involucrada en la transición electrónica. La diferencia entre la energía de los fotones asociados a la longitud de onda de excitación y la energía de los fotones emitidos se relaciona con procesos radiativos (fotón) y no radiativos (fonón) que participan en el retorno electrónico al estado base.

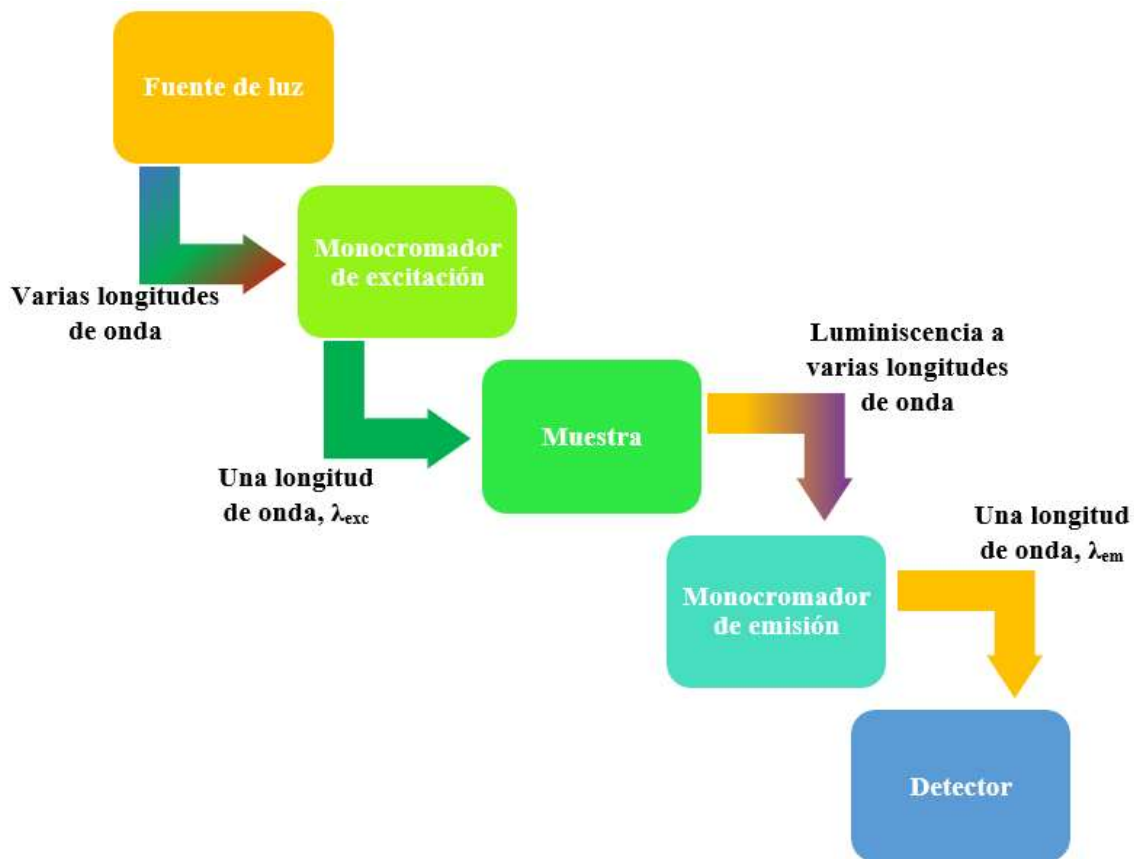


Figura 25 Componentes básicos de un equipo de mediciones fotoluminiscentes.

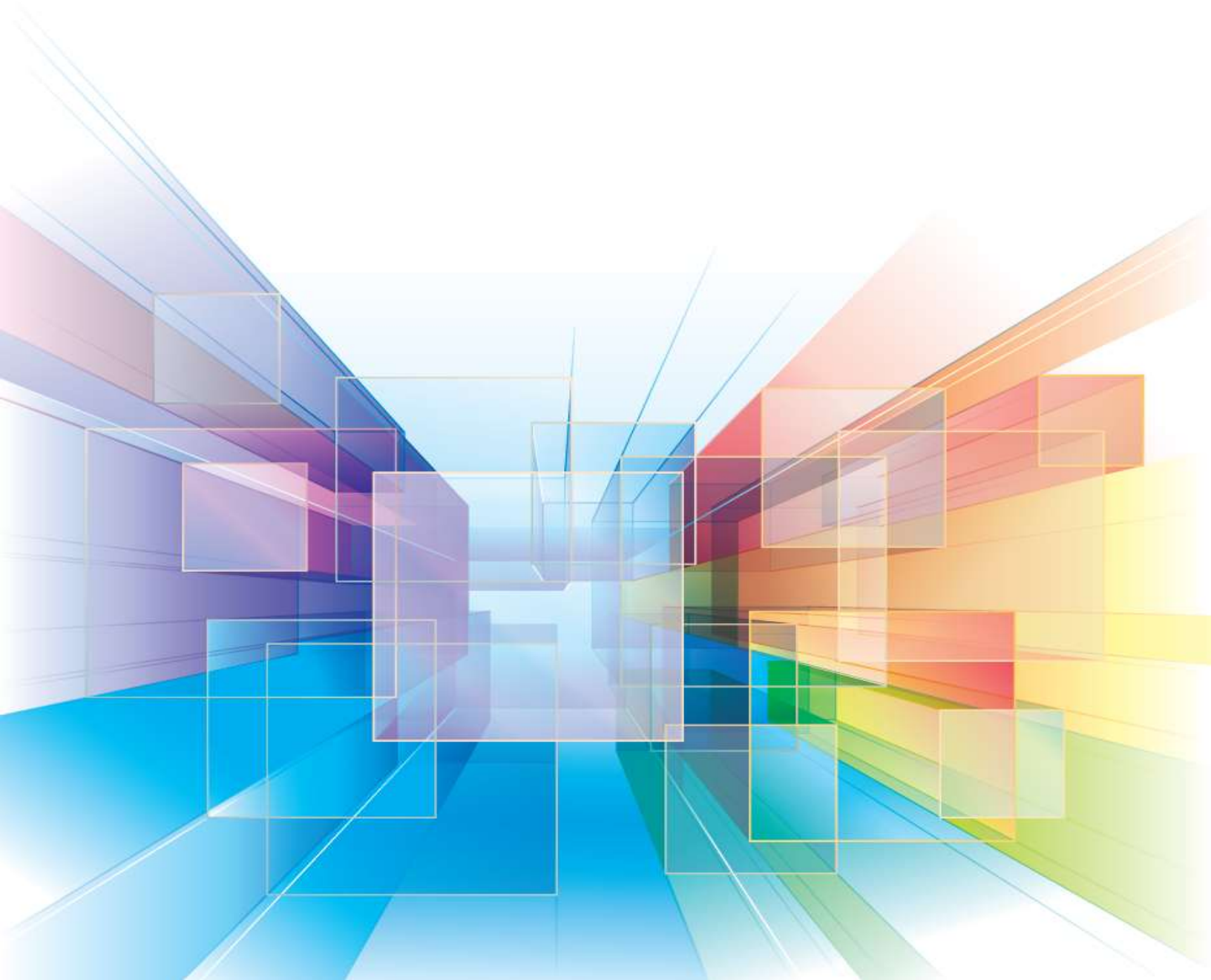
En la espectroscopía luminiscente, la luz emitida por el material se recolecta con el uso de una lente (o espejo) para dirigirla hacia un monocromador hasta llegar al detector que transforma la señal óptica en eléctrica; esta última se digitaliza para finalmente producir un espectro cuyos ejes vertical y horizontal corresponden a la intensidad de la respuesta luminosa y a la longitud de onda, respectivamente.

Existen dos tipos de espectro en esta técnica de caracterización: excitación y emisión.

1. En el primer caso, estos espectros indican la región espectral en la que la luz absorbida por el sistema da lugar a emisión. Estos espectros son esenciales para reafirmar la presencia de la transferencia de energía entre distintos tipos de centros luminosos, además de permitir la asignación de la energía de los niveles en las transiciones que participan de la luminiscencia. Para obtener un espectro de excitación se mide la intensidad de la luminiscencia para una longitud de onda fija ( $\lambda_o$ ) mientras se va cambiando la longitud de onda de la luz de excitación. Esto se consigue, generalmente, al colocar un monocromador entre una fuente que irradia en un amplio espectro y la muestra y un monocromador (que selecciona  $\lambda_o$ ) entre la muestra y el detector.
  2. Los espectros de emisión se miden para identificar los estados energéticos que dan lugar a la luminiscencia manteniendo fija la longitud de onda de excitación ( $\lambda_{exc}$ ) y registrando la radiación emitida por el material a diferentes longitudes de onda, Figura 25. Un espectro de emisión es la representación de la intensidad de emisión cuando el sistema se irradia con fotones de una energía dada ( $h\nu$ ) [80].
-

# DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

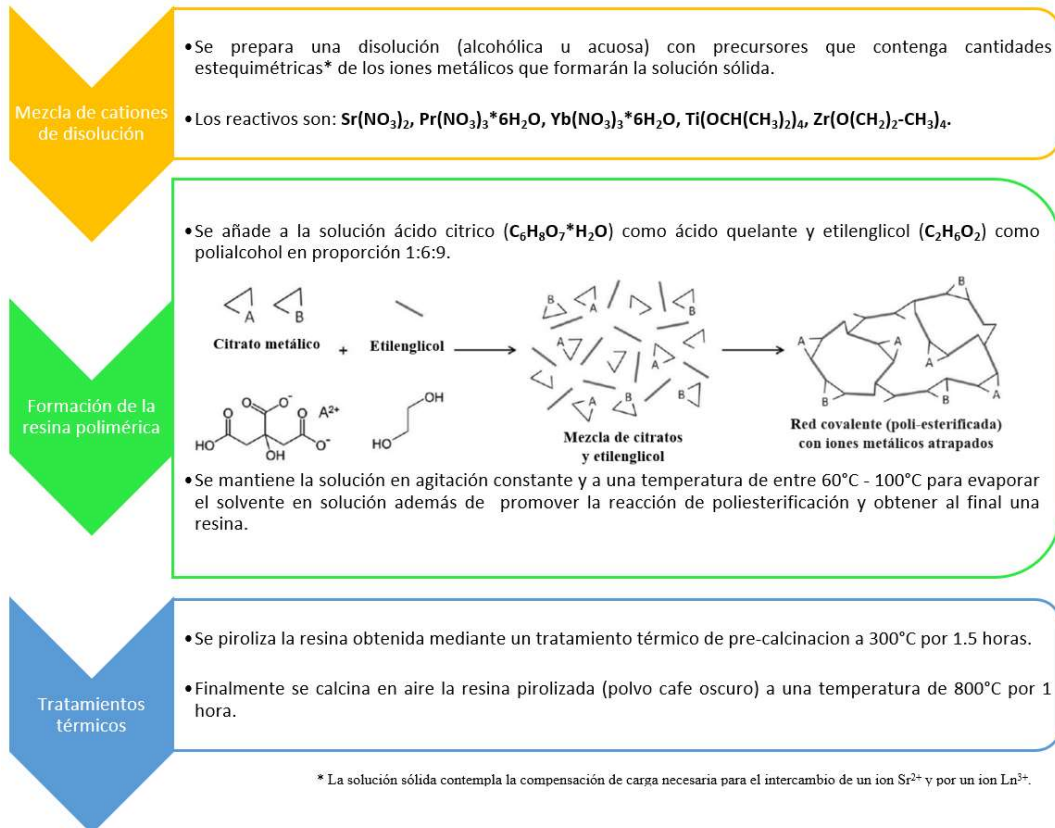


### III. Desarrollo experimental

En este capítulo se describe la parte experimental del trabajo realizado en esta investigación. Primero se detalla la forma en que se prepararon las muestras, incluyendo la ruta de síntesis; después se describe la manera en que se midieron las propiedades físicas de las muestras para cada una de las técnicas utilizadas. Así, la estructura cristalina y la morfología de las muestras se determinaron a partir del análisis de los perfiles de DRX y MEB, respectivamente; en el último caso la información se complementa con el análisis EDS. La parte de la caracterización de las propiedades luminiscentes de las muestras se llevó a cabo midiendo espectros de absorción, excitación y emisión fotoluminiscente.

#### Preparación de muestras

Se utilizó el método de complejo polimérico como ruta de síntesis para obtener los polvos de los materiales de interés. Los reactivos utilizados para la síntesis poseen al menos pureza de grado reactivo y fueron adquiridos con el proveedor Sigma-Aldrich. El procedimiento para preparar los materiales fue el siguiente:



A continuación, en la Tabla 4, se presenta la relación completa de los materiales preparados.

Tabla 4 Materiales preparados en esta investigación.

<b><i>Sr<sub>0.9955</sub>Pr<sub>0.003</sub>Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub></i></b>	<b><i>Solución sólida SPTZO</i></b>
x = 0.0	<i>Sr<sub>0.9955</sub>Pr<sub>0.003</sub>TiO<sub>3</sub></i>
x = 0.1	<i>Sr<sub>0.9955</sub>Pr<sub>0.003</sub>Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub></i>
x = 0.2	<i>Sr<sub>0.9955</sub>Pr<sub>0.003</sub>Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub></i>
x = 0.3	<i>Sr<sub>0.9955</sub>Pr<sub>0.003</sub>Ti<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub></i>
x = 0.4	<i>Sr<sub>0.9955</sub>Pr<sub>0.003</sub>Ti<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub></i>
x = 0.5	<i>Sr<sub>0.9955</sub>Pr<sub>0.003</sub>Ti<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub></i>
x = 0.6	<i>Sr<sub>0.9955</sub>Pr<sub>0.003</sub>Ti<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub></i>
x = 0.7	<i>Sr<sub>0.9955</sub>Pr<sub>0.003</sub>Ti<sub>0.3</sub>Zr<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub></i>
x = 0.8	<i>Sr<sub>0.9955</sub>Pr<sub>0.003</sub>Ti<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub></i>
x = 0.9	<i>Sr<sub>0.9955</sub>Pr<sub>0.003</sub>Ti<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.9</sub>O<sub>3</sub></i>
x = 0.99	<i>Sr<sub>0.9955</sub>Pr<sub>0.003</sub>Ti<sub>0.01</sub>Zr<sub>0.99</sub>O<sub>3</sub></i>
x = 1.0	<i>Sr<sub>0.9955</sub>Pr<sub>0.003</sub>ZrO<sub>3</sub></i>
<hr/>	
<b><i>Sr<sub>0.9625</sub>Yb<sub>0.025</sub>Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub></i></b>	<b><i>Solución sólida SYTZO</i></b>
x = 0.0	<i>Sr<sub>0.9625</sub>Yb<sub>0.025</sub>TiO<sub>3</sub></i>
x = 0.3	<i>Sr<sub>0.9625</sub>Yb<sub>0.025</sub>Ti<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub></i>
x = 0.5	<i>Sr<sub>0.9625</sub>Yb<sub>0.025</sub>Ti<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub></i>
x = 0.8	<i>Sr<sub>0.9625</sub>Yb<sub>0.025</sub>Ti<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub></i>
x = 1.0	<i>Sr<sub>0.9625</sub>Yb<sub>0.025</sub>ZrO<sub>3</sub></i>

Ahora, una vez descrito el procedimiento con el cual se obtuvieron los materiales para esta investigación, es posible abundar en los detalles de las técnicas instrumentales que se utilizaron para la caracterización de dichos materiales.



## Caracterización de muestras

Lo que se hizo para la caracterización de cada uno de los polvos policristalinos de la solución sólida STZO dopada con iones lantánidos fue iniciar con la medición de patrones de DRX, esto permite identificar las fases cristalinas presentes y, mediante el método de refinamiento Rietveld, calcular los parámetros de la red, el tamaño promedio de cristalito y las distancias interatómicas. Después se tomaron micrografías de los polvos usando MEB para tener una idea de la distribución promedio de tamaños de grano de algunas composiciones representativas. Por último, se midieron los espectros de absorción, excitación y emisión de las muestras para la caracterización óptica. A partir de los espectros de absorción (tomados mediante el método de reflectancia difusa) se calculó el valor de la energía de brecha de energía (óptica) de cada compuesto.

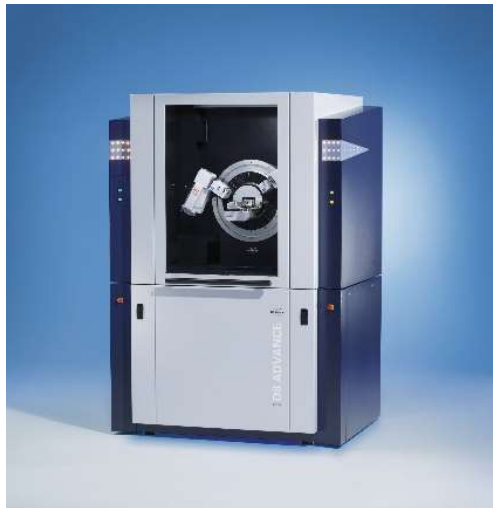


Figura 26 Difractómetro de rayos X Bruker D8.

Para la caracterización mediante DRX, se usó un difractómetro Bruker D8 ADVANCE Da Vinci en configuración de geometría de Bragg-Brentano, Figura 26. Para producir los patrones se empleó radiación Cu-K $\alpha$ ; para eliminar Cu-K $\beta$  se colocó un filtro de níquel 0.5 % en la trayectoria del haz secundario. El haz difractado se colectó mediante un detector de tipo unidimensional sensible a la posición de Bruker modelo Linxeye de tiras de silicio [81] que permite la detección simultánea en un intervalo de  $\sim 3^\circ$  en la escala de  $2\theta$ . Para el cálculo de la respuesta instrumental los siguientes datos de la óptica del difractómetro resultan fundamentales: radio del goniómetro de 280 mm; aperturas fijas de rendijas del haz primario y del detector 0.6 mm y 5 mm, respectivamente; para evitar la divergencia axial se colocaron colimadores de tipo Soller de  $2.5^\circ$  en las trayectorias de los haces primario y secundario. Todas las muestras se estudiaron en forma de polvo en condiciones ambientales normales.

En este método de medición, se coloca el polvo (policristalino) en un porta muestras de PMMA, el cual es un material que no presenta máximos de difracción, con una cavidad que permita alojar la muestra. Se procura obtener una superficie perfectamente plana, que debe quedar al mismo nivel que la superficie del porta muestras, ya que dicha superficie define al plano en el cual ocurre la difracción.

Los difractogramas se midieron en el intervalo de  $20^{\circ}$ - $110^{\circ}$  en la escala  $2\Theta$  con un paso de  $0.020415^{\circ}$  en  $2\Theta$  y un tiempo de conteo por paso de 76.8 s. La estructura cristalina de los polvos se refinó mediante el método de Rietveld, a través de una aproximación de parámetros fundamentales [82], lo que permitió establecer el parámetro de red y el tamaño promedio de cristal de todos los compuestos. Para ello se empleó el programa TOPAS versión 4.2 [83]. La contribución instrumental a los picos de difracción se determinó a partir de la medición de un difractograma del material de referencia LaB<sub>6</sub>-SRM660b [84], distribuido por el NIST. El perfil de emisión de rayos X Cu-K<sub>α</sub> se modeló como el reportado por G. Hölzer et al. [85] Los parámetros que se refinaron incluyen términos de un polinomio para modelar el fondo; el parámetro de red; así como el ancho de un perfil lorentziano para modelar el tamaño promedio de cristal. La última característica se modeló en el espacio recíproco con una expansión de armónicos simetrizada [86]. Las desviaciones estándar, entre paréntesis, muestran la variación en el último dígito; cuando corresponden a los parámetros refinados de Rietveld [87].



Figura 27 Microscopio electrónico JEOL JSM-7600F.

En el caso de las micrografías MEB se necesita una cantidad de muestra muy pequeña, la cual se monta sobre unos cilindros de latón recubiertos con cinta adhesiva de carbón de doble cara para abatir los efectos de carga electrostática de las muestras y que además sirve como soporte para poder

introducir las muestras al equipo de microscopía, el cual es un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-7600F con detector EDS para análisis químico, Figura 27. Con las imágenes obtenidas, se analizan los tipos de partícula se ve la dispersión del tamaño y morfología de los granos. Los aumentos tomados fueron: 100,000x, 50,000x, 25,000x y 10,000x.

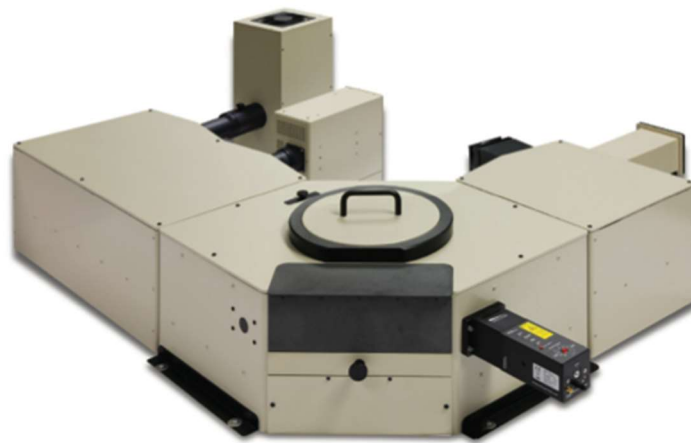
Las mediciones de los espectros de absorción óptica se realizaron en un espectrofotómetro Cary 5E UV-VIS-NIR equipado con detectores R928 PMT para el UV-Vis, y fotodiodo de PbS para el NIR. Las lámparas que utiliza este equipo son: D2 (deuterio) para el UV y de haluro de tungsteno para el Vis-NIR, Figura 28.



*Figura 28 Espectrofotómetro Cary UV-VIS-NIR.*

Las muestras en polvo se analizaron utilizando una copa para muestras estándar. En cada caso, la copa se llenó con un exceso de polvo utilizando el embudo de muestra y luego la superficie se raspó con una espátula plana a lo largo de la superficie superior de la copa de muestra. Se hicieron intentos para hacer que este proceso sea lo más reproducible posible para reducir la probabilidad de variaciones entre muestras en la planitud de la superficie y la densidad del empaque (importante para los análisis cuantitativos). Todos los espectros de muestra se adquirieron con respecto a un fondo de KBr, con la copa de muestra llena de la misma manera que se describió anteriormente. Los espectros se obtuvieron mediante la técnica de reflectancia difusa a través de una celda de Harrick Scientific Products, Inc. tipo Praying Mantis en el rango de 250 nm a 1200 nm, aunque dependiendo del ion lantánido utilizado como activador, este intervalo pudo sufrir un acotamiento adicional. Una vez medidos los espectros de absorción, se realizó un análisis matemático para calcular el valor de  $E_g$  (que se define líneas abajo) para cada una de las muestras analizadas en este trabajo.

Para la caracterización de las propiedades luminiscentes de los materiales, se midieron espectros de emisión, y excitación en un espectrómetro (modo continuo y de fosforescencia) de Edinburgh Instruments modelo FSP920, Figura 29. Este equipo cuenta con una fuente continua de Xe de 450 W libre de ozono. Posee un monocromador doble de excitación (distancia focal de cada monocromador de 0.3 m) y un monocromador de emisión (0.3 m) equipado con dos rendijas; una de 1800 líneas para el UV-VIS y otra para el infrarrojo de 600 líneas para el IR. La detección en la región UV-VIS se realiza a través de un tubo fotomultiplicador (PMT) de Hamamatsu modelo R928P (200-870 nm) que funciona en modo de conteo de un solo fotón. Para la región del cercano infrarrojo se emplea un diodo InGaAs de Hamamatsu modelo G8605-23 (900-1650 nm).

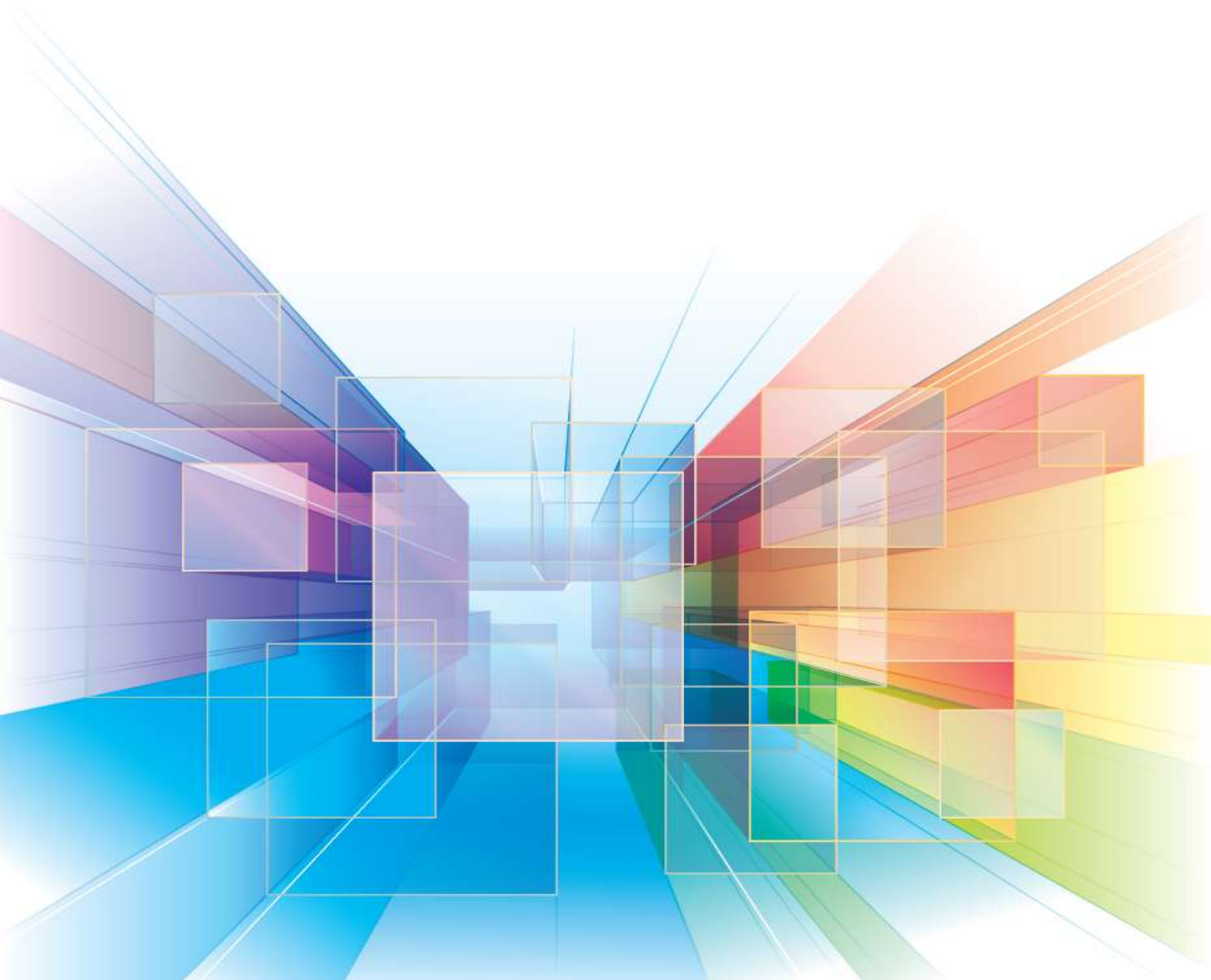


*Figura 29 Espectrómetro de fluorescencia FSP920 EI.*

Tanto los espectros de emisión como los de excitación se corrigieron al considerar las respuestas espectrales del detector y de la lámpara de Xe, respectivamente. Para obtener los espectros lo primero que se hizo fue montar el polvo de la muestra de interés en una porta muestra de cuarzo, procurando que la muestra se distribuyera de tal modo que el haz la iluminará toda. Una vez montada la muestra se coloca en el equipo y se posiciona de tal manera que la respuesta luminiscente se optimice para el arreglo óptico del instrumento.

# ANÁLISIS DE RESULTADOS

---



## IV. Análisis de resultados

En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos de la caracterización estructural, morfológica y óptica de los compuestos analizados en el trabajo de investigación.

### Estructura cristalina y parámetros de red

Debido a la diferencia en el número de estructuras cristalinas reportado en trabajos anteriores para el diagrama de fases del sistema STZO, pues en tanto que en unos se considera la presencia de dos transiciones de fase [28], otros consideran tres [27], en este trabajo resulta de especial interés analizar la estabilidad de la estructura cristalina y las transiciones de fase que ocurren en la solución sólida SPTZO con la finalidad de evaluar el posible efecto que ellas tienen en sus propiedades luminiscentes. Los patrones de DRX de los polvos del sistema SPTZO sintetizados por el método del complejo polimérico y calcinados a 800°C por 1 h se presentan en la Figura 30, todos los patrones corresponden a sistemas con estructura de tipo perovskita sin que se advierta la presencia de fase secundaria alguna, sin embargo, la simetría cambia como función de la composición de la solución sólida (x).

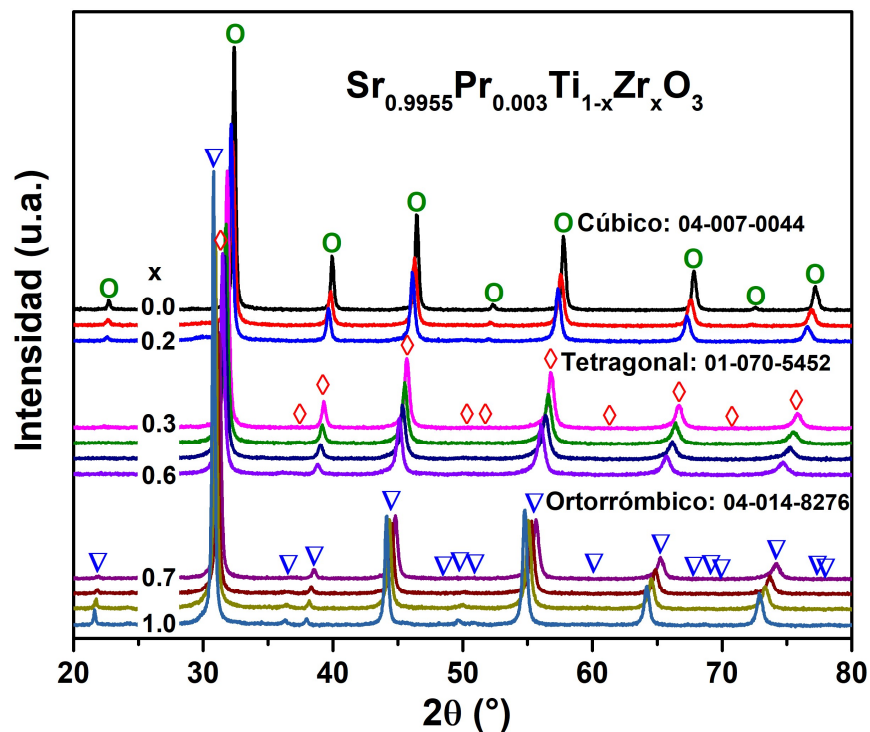


Figura 30 Patrones de DRX de polvos del sistema SPTZO calcinados a 800°C por 1 hora como función de x.

En la figura 30, los patrones de DRX están agrupados de acuerdo con la simetría de su estructura cristalina: cúbica desde  $x = 0.0$  hasta  $x = 0.2$  (los máximos se asocian con la tarjeta PDF 04-007-0044 del  $\text{SrTiO}_3$ ); tetragonal desde  $x = 0.3$  hasta  $x = 0.6$  (en concordancia con la tarjeta PDF 01-070-5452 del  $\text{SrZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ) y ortorrómbica desde  $x = 0.7$  hasta  $x = 1.0$  (según la tarjeta PDF 04-014-8276 del  $\text{SrZrO}_3$ ).

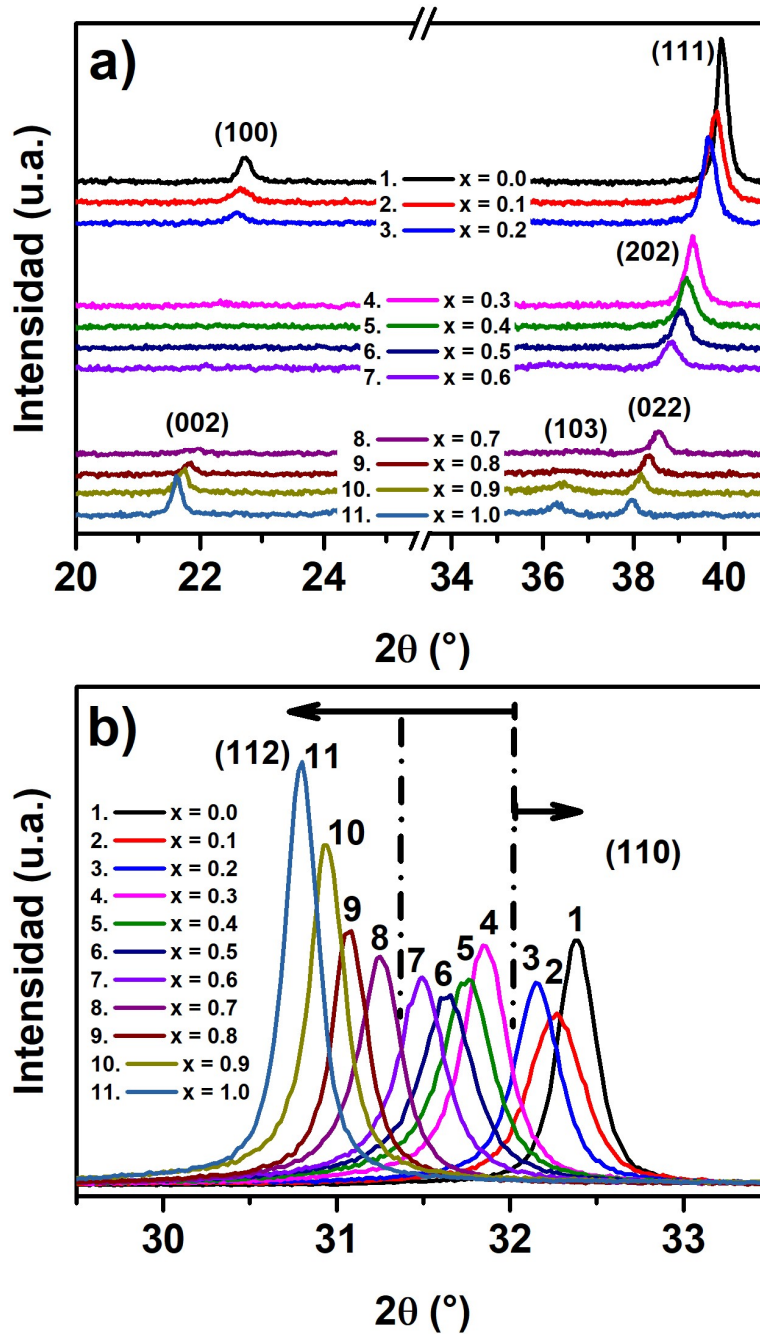


Figura 31 Patrones de DRX de polvos del sistema SPTZO calcinados a 800°C por 1 hora como función de  $x$  para dos intervalos representativos: a) 20°-41° y b) 29°-34°, en la escala  $2\theta$ .

En la Figura 31 - a) se puede observar la evolución de los máximos de difracción como función de  $x$  en las regiones del  $21^\circ$  a  $23^\circ$  y de  $38^\circ$  a  $40^\circ$  en  $2\theta$ , respectivamente. El máximo (100) asociado a una estructura cúbica desaparece consistentemente para la estructura tetragonal y en la estructura ortorrómbica aparece el máximo (002). En el caso del máximo (111), asociada de igual manera con una estructura cúbica, se aprecia cómo evoluciona al (202) para la simetría tetragonal y, finalmente, a los máximos (103) y (022) para el caso de una estructura ortorrómbica. En la Figura 31 - b), se muestra el máximo de difracción de mayor intensidad (región de  $30^\circ$  a  $33^\circ$  en  $2\theta$ ) para todos los patrones de DRX, también como función de  $x$ . Se observa un desplazamiento sistemático de dicho máximo hacia ángulos más bajos conforme aumenta el contenido de  $Zr^{4+}$  ( $x$ ) en las muestras. Este corrimiento se asocia con el crecimiento de la celda cristalina, lo cual es consistente con el hecho de que el  $Zr^{4+}$  tiene un radio iónico mayor al del  $Ti^{4+}$ , en particular, en coordinación VI que es la que corresponde al  $Ti^{4+}/Zr^{4+}$  en una estructura de tipo perovskita, de acuerdo con los datos de la Tabla 5 el radio iónico del  $Zr^{4+}$  es  $\sim 19\%$  más grande que el del  $Ti^{4+}$ .

Tabla 5 Radios catiónicos efectivos de titanio y circonio de Shannon & Prewitt [66].

Elemento	Edo. de Oxi.	Coordinación	Radio iónico (pm)
Titanio	4+	5	51
		6	60.5
Circonio		5	66
		6	72

Para obtener más información sobre el efecto en las características estructurales (parámetros de red y tamaño promedio de cristalito) de los compuestos como función de la composición química, todos los patrones de DRX se refinaron mediante el método de Rietveld. En las muestras que presentan una estructura cúbica, la celda unitaria se modeló con la simetría descrita por el grupo espacial  $Pm-3m$  (No. 221). En las muestras con estructura tetragonal, la celda unitaria se modeló con la simetría descrita por el grupo espacial  $I4/mcm$  (No. 140). Por último, para el caso de las muestras que presentan una estructura ortorrómbica, la celda unitaria se modeló con la simetría descrita por el grupo espacial  $Pnma$  (No. 62). las posiciones atómicas genéricas de cada grupo espacial se presentan en la Tabla 6.

Para mostrar el apropiado ajuste entre los datos experimentales y los calculados a partir del análisis Rietveld, en la Figura 32 se muestran los perfiles de difracción, experimentales y calculados, para tres muestras representativas de la solución sólida SPTZO.



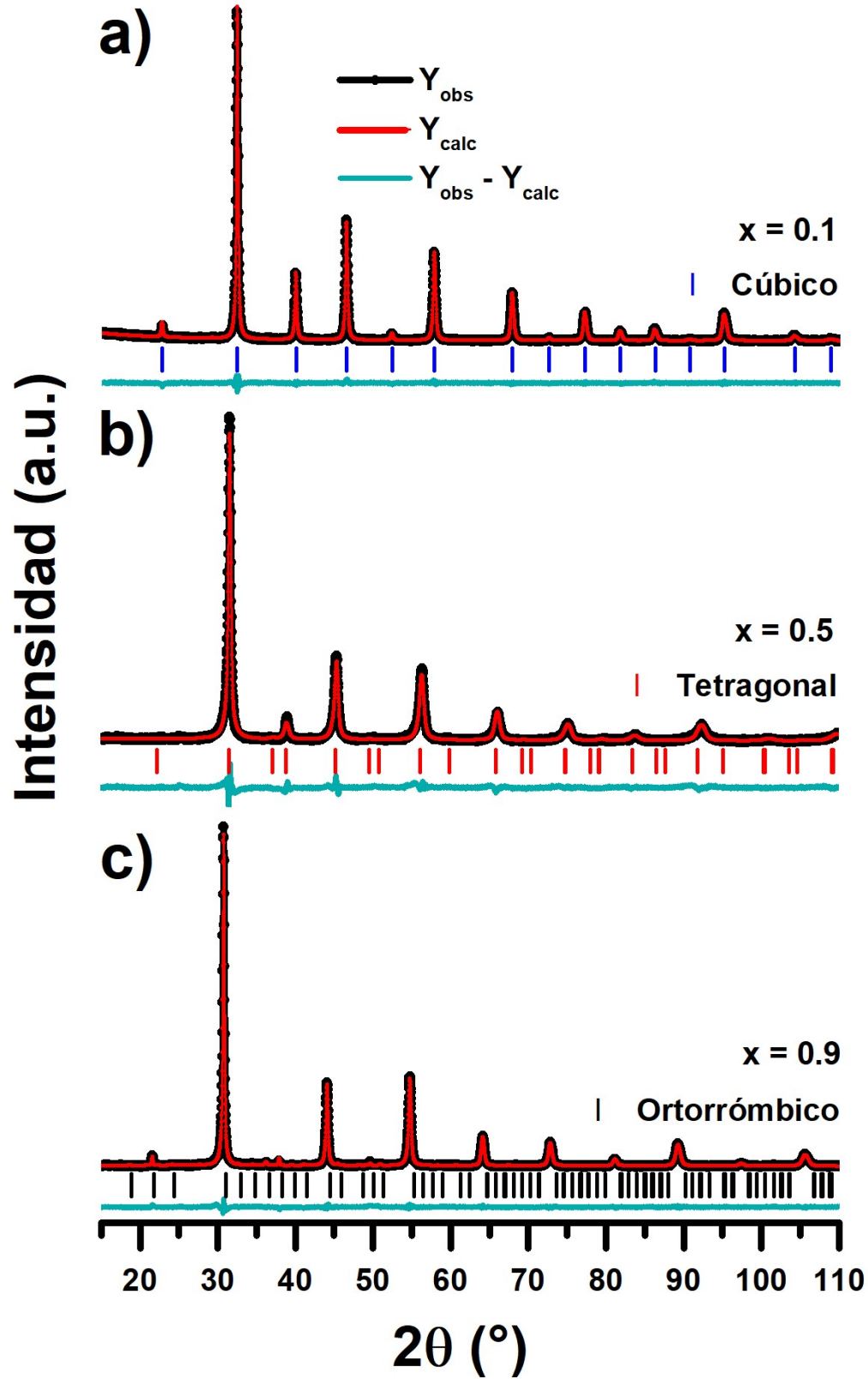


Figura 32 Perfiles de refinamiento Rietveld de polvos del sistema SPTZO con a)  $x = 0.1$  – cúbico, b)  $x = 0.5$  – tetragonal y c)  $x = 0.9$  – ortorrómico calcinados a  $800^{\circ}\text{C}$  por 1 hora.

Tabla 6 Posiciones atómicas de los iones para el refinamiento Rietveld de polvos del SPTZO [28, 88]. <sup>a</sup> El valor inicial de  $x$  usado para el refinamiento fue el indica en la tabla 1 de la referencia [28] para  $SrTi_{0.5}Zr_{0.5}O_3$ . <sup>b</sup> Se transformó el ajuste no convencional  $Pbnm$  del grupo espacial 62 reportado en [28] en su arreglo estándar  $Pnma$ . <sup>c</sup> Los valores iniciales para las coordenadas refinables fueron los indicadas en la tabla 1 de la referencia [28] para  $SrTi_{0.2}Zr_{0.8}O_3$ .

Grupo espacial	$Sr^{2+}/Pr^{3+}$	$Ti^{4+}/Zr^{4+}$	$O^{2-}$
$Pm-3m$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(0, 0, 0)$	$(\frac{1}{2}, 0, 0)$
$I4/mcm$	$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$	$(0, 0, 0)$	$(0, 0, \frac{1}{4})$ $(x, x+\frac{1}{2}, 0)^a$
$Pnma^b$	$(x_{Sr}, \frac{1}{4}, y_{Sr})^c$	$(0, 0, 0)$	$(x_{O1}, \frac{1}{4}, y_{O1})^c$ $(x_{O2}, y_{O2}, z_{O2})^c$

En la Tabla 7 se presentan los resultados del refinamiento Rietveld, incluyendo el tamaño promedio de cristalito, los parámetros de red y los valores de  $R_{wp}$  para cada una de las muestras. Los resultados indican que el tamaño promedio de cristalitos se encuentra en la escala nanométrica para todas las composiciones. Los valores de los parámetros de red siguen una tendencia creciente conforme el contenido de  $Zr^{4+}$  en la solución sólida aumenta (ver Figura 33). Los valores de  $R_{wp}$  están por debajo del 10% lo cual indica un apropiado refinamiento [77].

Tabla 7 Resultados del refinamiento Rietveld para polvos del sistema SPTZO calcinados a 800°C por 1 hora.

$Sr_{0.9955}Pr_{0.003}Ti_{1-x}Zr_xO_3$	Grupo espacial	Tamaño promedio de cristalito (nm)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$d(Ti/Zr)-O$ (Å)	$R_{wp}$ (%)
x = 0.0	$Pm-3m$	53.3(3)	3.90653(6)			1.95327(3)	7.52
x = 0.1	$Pm-3m$	33.1(2)	3.91865(9)			1.95932(4)	7.13
x = 0.2	$Pm-3m$	37.2(3)	3.930(2)			1.96588(6)	9.27
x = 0.3	$I4/mcm$	37.1(4)	5.6070(2)		7.9291(8)	1.9824(6)	9.15
x = 0.4	$I4/mcm$	29.6(3)	5.6302(3)		7.9620(9)	1.9946(7)	9.62
x = 0.5	$I4/mcm$	27.8(3)	5.6600(5)		7.9787(7)	2.0080(9)	8.44
x = 0.6	$I4/mcm$	22.4(2)	5.6896(6)		8.0226(9)	2.0259(1)	9.76
x = 0.7	$Pnma$	25.3(3)	5.6965(8)	8.0546(8)	5.7643(9)	2.053(24)	8.71
x = 0.8	$Pnma$	34.5(3)	5.7802(6)	8.1105(5)	5.7287(6)	2.053(12)	7.51
x = 0.9	$Pnma$	39.6(3)	5.7584(5)	8.1537(4)	5.7958(5)	2.080(13)	7.02
x = 1.0	$Pnma$	51.7(3)	5.8007(15)	8.2145(5)	5.7998(14)	2.090(14)	7.16

La Figura 33 muestra la evolución de los parámetros de red de la Tabla 7 como función de la cantidad de  $Zr^{4+}$  en la solución sólida ( $x$ ). Para ilustrar de manera consistente este comportamiento en una sola gráfica, el parámetro  $a_{cúb}$  se escaló por un factor de  $\sqrt{2}$ . Los parámetros  $a_{cúb}$  escalado,  $a_{tetra}$  y  $a_{orto}$  muestran un cambio continuo y creciente pese a la transición  $Pm-3m \rightarrow I4/mcm$  de  $x = 0.2$  a  $x = 0.3$ , y para la transición  $I4/mcm \rightarrow Pnma$  de  $x = 0.6$  a  $x = 0.7$ , también se observa un comportamiento similar, pero en este caso para los parámetros de red  $c_{tetra}$  y  $b_{orto}$ .

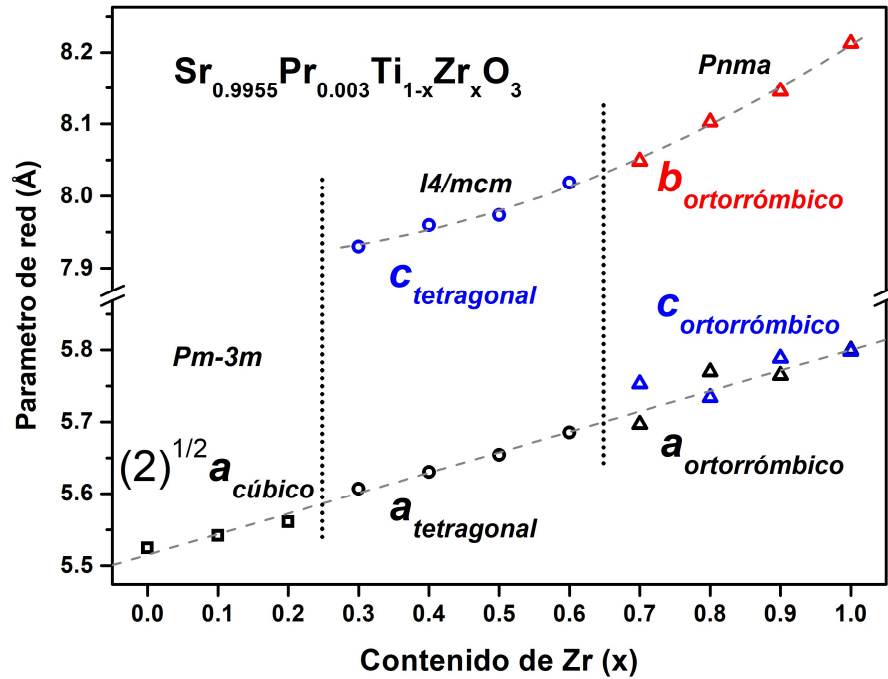


Figura 33 Parámetro de red de polvos del sistema SPTZO calcinados a 800°C por 1 hora calculados a partir del refinamiento Rietveld en función de x.

En síntesis, de acuerdo con la caracterización de rayos X de los materiales, la secuencia de las estructuras cristalinas a temperatura ambiente para la solución sólida SPTZO es la siguiente: cúbica de  $x = 0.0$  a  $x = 0.2$ , tetragonal de  $x = 0.3$  a  $x = 0.6$  y ortorrómbica de  $x = 0.7$  a  $x = 1.0$ . Este comportamiento es consistente con los trabajos que reportan la existencia de dos transiciones de fase [28], aunque es preciso apuntar que existe una discrepancia respecto a los intervalos de las composiciones establecidas en dicho trabajo.

## Morfología de polvos

La Figura 34 muestra el análisis EDS y las micrografías obtenidas por MEB de polvos del sistema SPTZO calcinados a 800°C por 1 h para muestras con diferente estructura y composición (contenido de  $Zr^{4+}$ ). Cúbico:  $x = 0.0$  y  $x = 0.2$ , tetragonal:  $x = 0.3$  y  $x = 0.5$  ortorrómbico:  $x = 0.8$  y  $x = 1.0$ .

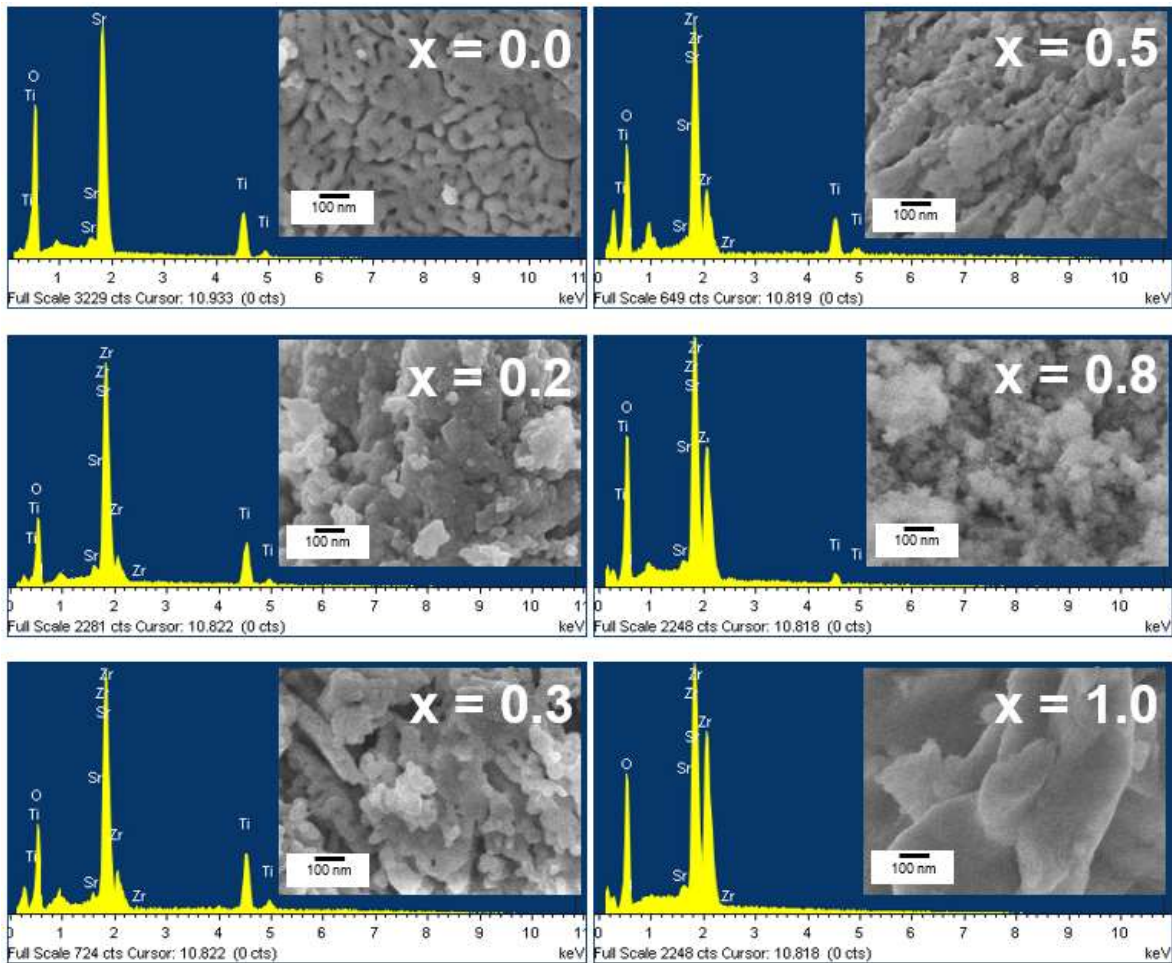


Figura 34 Micrografías MEB y microanálisis EDS de polvos del sistema SPTZO con  $x = 0.0, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8$  y  $1.0$  calcinados a 800°C por 1 hora.

Las micrografías muestran una dispersión homogénea de partículas. Para la muestra con  $x = 0.0$ , las partículas, de morfología esférica, forman conglomerados. El tamaño promedio de partícula es de aproximadamente 100 nm. Para las muestras que contienen, tanto  $Ti^{4+}$  como  $Zr^{4+}$ , los polvos están constituidos por conglomerados de granos redondos equiaxiales (microestructura en la que los granos tienen, aproximadamente, las mismas dimensiones en todas sus direcciones). El tamaño promedio del grano se encuentra entre 50 nm y 100 nm. Por último, para la muestra con  $x = 1.0$ , las partículas

muestras nuevamente un incremento en el tamaño promedio de grano. Estas partículas no muestran la misma morfología esférica como las anteriores. La sustitución de  $Ti^{4+}$  por  $Zr^{4+}$  en el STO a través de solución sólida resulta en una disminución en el tamaño promedio del grano. Finalmente, en las muestras ricas en circonio, se observa un incremento en el tamaño de las partículas. El tamaño promedio del grano es comparable y consistente en términos cualitativos con los datos calculados a partir del refinamiento de tipo Rietveld. Los espectros EDS de cada muestra corroboran la presencia de estroncio (Sr), titanio (Ti), circonio (Zr) y oxígeno (O), según sea la composición de la solución sólida. La intensidad del pico que corresponde al Ti disminuye conforme la cantidad de Zr aumenta, el pico que corresponde a este último presenta un comportamiento justamente opuesto, lo cual es un resultado consistente, ya que indica que la composición química de cada una de las soluciones sólidas se comporta de acuerdo con lo previsto.

### Propiedades luminiscentes y el estado LMCT

Es natural suponer que la sustitución de  $Zr^{4+}$  por  $Ti^{4+}$  del STO en la solución sólida SPTZO deba tener una respuesta directa en sus respectivas propiedades ópticas. El efecto más claro de esto, sería el cambio en la brecha de energía de los materiales de la solución sólida, a partir del hecho de que existe una diferencia significativa entre la del STO y la del SZO [65, 89].

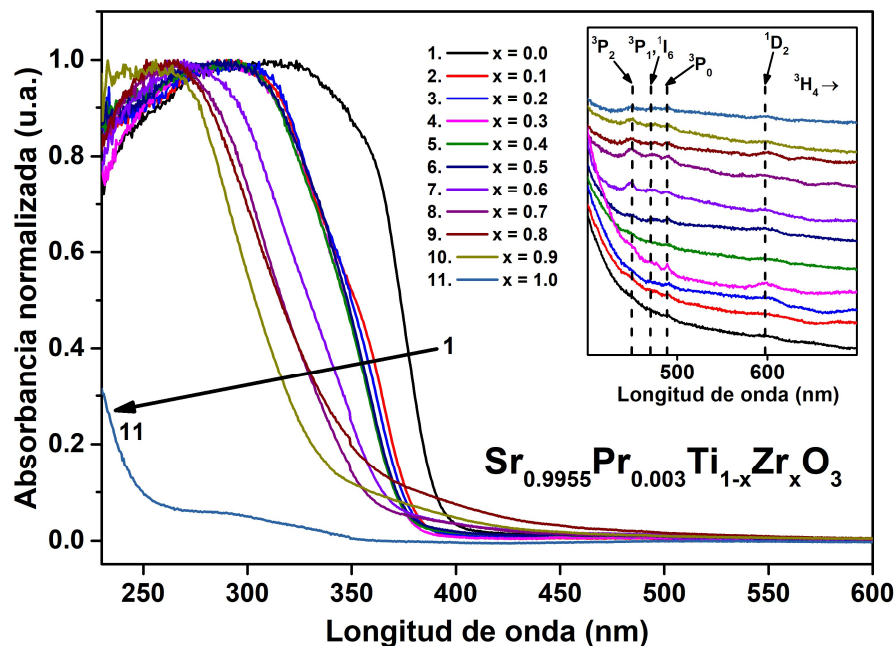


Figura 35 Espectros de absorción UV-Visible de polvos del sistema SPTZO calcinados a 800°C por 1 hora.

Los espectros de reflectancia difusa de las muestras SPTZO se midieron para determinar los cambios en la absorbancia conforme cambia la composición química de la solución sólida. En la Figura 35 se presentan los espectros de absorción, UV-Visible, de los polvos de la solución sólida SPTZO. Para casi todas las muestras se observa una banda ancha en la región UV desde 230 nm hasta 400 nm. El borde de absorción muestra un corrimiento a longitudes de onda más bajas desde  $x = 0.0$  hasta  $x = 1.0$  conforme aumenta la cantidad de  $Zr^{4+}$ . El mismo comportamiento se ha observado en muestras sin dopar de la solución sólida  $Sr(Ti,Zr)O_3$  [90], por lo cual este fenómeno puede estar relacionado con los cambios en la estructura cristalina/electrónica debido, entre otros factores, a: la modificación de la distancia metal-oxígeno asociada con la diferencia con el tamaño del radio iónico entre el  $Ti^{4+}$  y el  $Zr^{4+}$  por un lado y a la diferencia en la configuración electrónica, de carácter  $3d$  para el  $Ti^{4+}$  y  $4d$  para el  $Zr^{4+}$  por otro; ambos factores dependen de la relación  $Ti^{4+}/Zr^{4+}$  en cada espécimen de la solución sólida en forma intrincada. En el recuadro de la Figura 35 se muestra un acercamiento al intervalo de 400 nm a 750 nm de los espectros de absorción. En éste se logran observar, aunque con baja intensidad, los máximos de absorción correspondientes a las transiciones  $f-f$  del  $Pr^{3+}$ . Se observa en el intervalo de 450 nm a 500 nm los máximos que corresponden a las transiciones  $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$ , ( $^3P_1$ ,  $^1I_6$ ) y  $^3P_0$ ; el pico que aparece a  $\sim 600$  nm corresponde con la transición  $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$  del  $Pr^{3+}$ .

Si se asume que el incremento abrupto en la señal de absorción en estos espectros corresponde a la transición de banda a banda cuya energía asociada corresponde a la energía de la brecha de energía óptica  $E_g$  (referida en adelante solo como energía de la brecha de energía,  $E_g$ ) y, con excepción del valor de  $E_g$  del SZO que se obtuvo de la referencia [65], para todas las otras composiciones, los valores de  $E_g$  se calcularon a partir de los espectros de reflectancia difusa mediante la función de Kubelka-Munk [91] y los diagramas de Tauc. [92]. La Figura 36 muestra un ejemplo representativo de este tipo del cálculo.

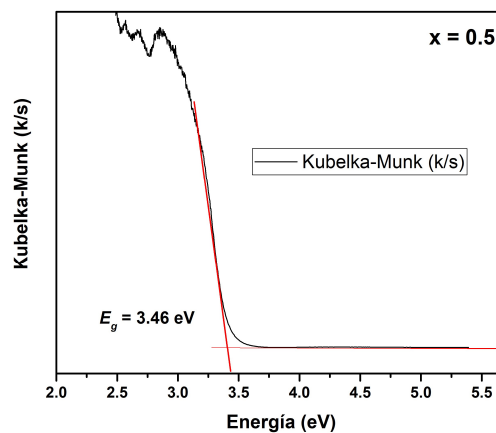


Figura 36 Esquema representativo de K-M de la muestra SPTZO con  $x = 0.5$ .

En la Figura 37 se muestran los valores de  $E_g$  para todas las muestras del sistema SPTZO. Como se observa, hay un incremento en el valor de  $E_g$  conforme la cantidad de  $Zr^{4+}$  aumenta en las muestras. Este comportamiento se debe, como se apuntó líneas arriba, al hecho de que la energía de enlace de los estados  $3d$  del  $Ti^{4+}$  es menor comparada con la de los estados  $4d$  del  $Zr^{4+}$ ; exactamente en el mismo sentido que los  $5d$  del  $Hf^{4+}$  poseen mayor energía respecto a los  $4d$  del  $Zr^{4+}$  [90]. Esta afirmación encuentra pleno sustento en la gráfica de la Figura 16, en donde es evidente la “retracción” del borde inferior de la BC que se incrementa de los titanatos a los circonatos y de los circonatos a los hafnatos [65]; de hecho, la BV en el STO y en SZO está asociada principalmente con los estados  $2p$  del  $O^{2-}$ , mientras que la BC se asocia con los estados  $3d$  y  $4d$  del  $Ti^{4+}$  y del  $Zr^{4+}$ , respectivamente. Así el comportamiento observado de  $E_g$  como función de la concentración  $Ti^{4+}/Zr^{4+}$  es explicable. Sin embargo, a pesar del incremento como función de la concentración de  $Zr^{4+}$ , los valores obtenidos resultan menores que los estimados a partir de una interpolación lineal entre los valores de  $E_g$  del STO y del SZO. Más adelante se analizará este hecho a la luz de la presencia de un estado LMCT, producto de la interacción entre el  $O^{2-}$  y el  $Ti^{4+}$ .

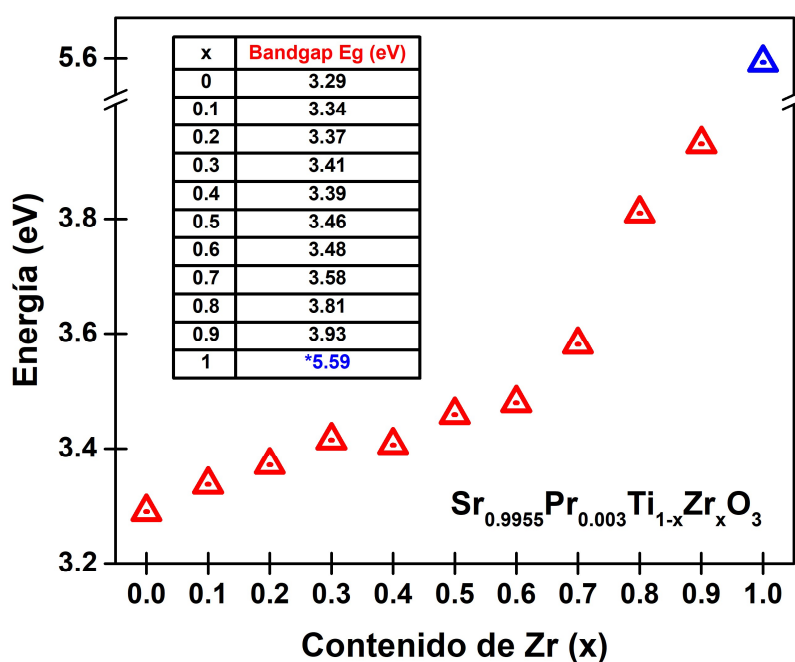


Figura 37 Comportamiento del  $E_g$  como función de la composición calculado a partir de los espectros de reflectancia difusa.

A continuación, se presenta la caracterización de las propiedades luminiscentes del sistema SPTZO. En la Figura 38 se muestran los espectros de excitación (normalizados para su adecuada comparación) de los compuestos del sistema SPTZO al monitorear la emisión en a) azul-verdoso, 489 nm ( $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ ) y b) rojo, 605 nm ( $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ ).

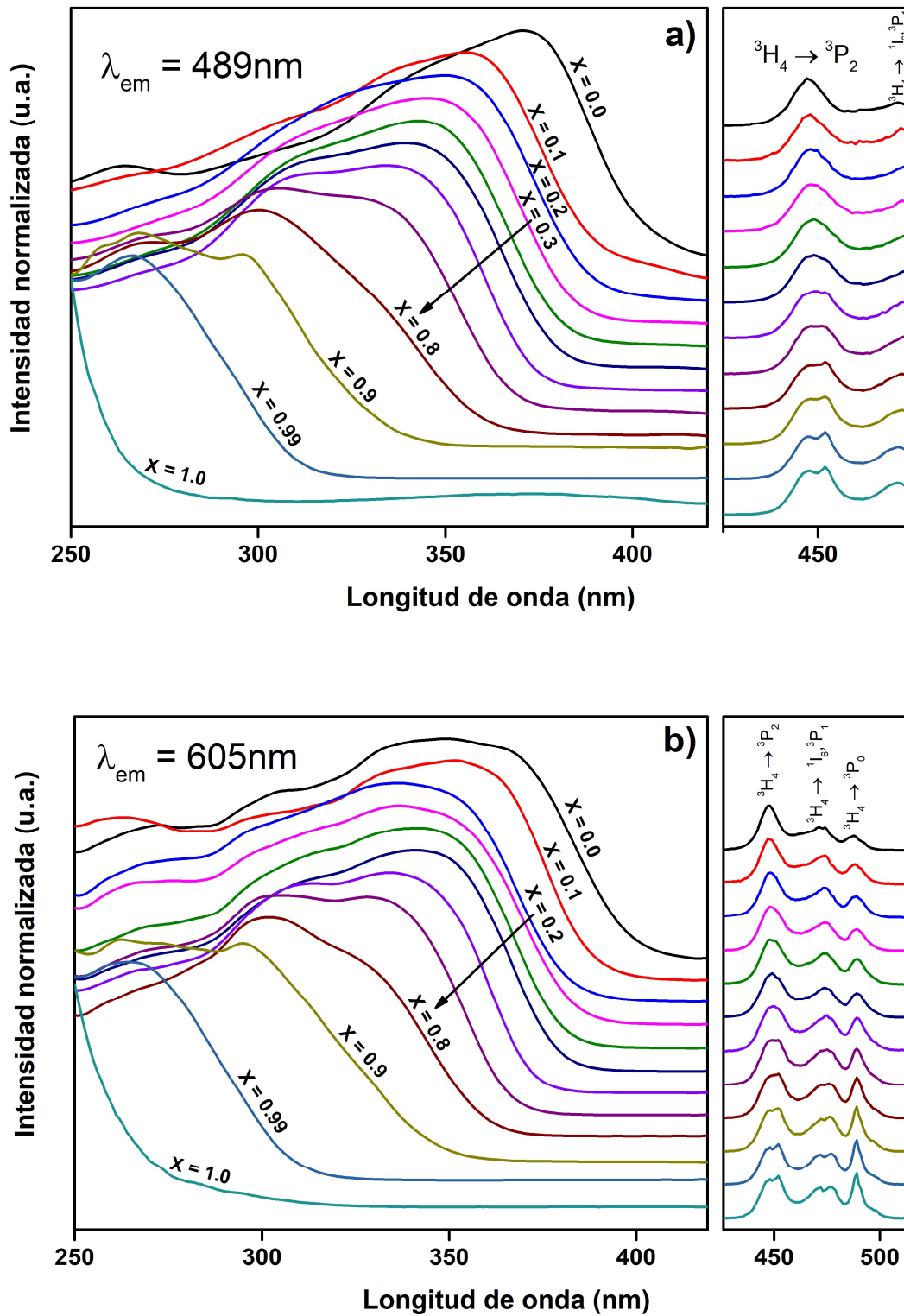


Figura 38 Espectros de excitación normalizados de polvos del sistema SPTZO calcinados a  $800^\circ\text{C}$  por 1 hora monitoreando la emisión en a)  $489\text{ nm}$  ( ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ ) y b)  $605\text{ nm}$  ( ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ ).



En todos aquellos espectros de muestras que contienen titanio se observa la presencia de una banda ancha en la región de longitudes de onda de 250 nm – 400 nm; esta banda se asocia a la interacción que existe entre el ion  $\text{Pr}^{3+}$  y el material anfitrión. Ahora bien, ya antes se han reportado estudios del  $\text{SrTiO}_3$  dopado con  $\text{Pr}^{3+}$  y éstos no han logrado demostrar, en forma concluyente, la existencia del estado MMCT  $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  que poseen muchos adeptos; por el contrario, lo que recientemente se ha mostrado es la presencia de un estado LMCT  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  como el responsable de las propiedades luminiscentes de dicho sistema [51]. Lo mismo ocurrió en el análisis del sistema de  $\text{SrZrO}_3$  dopado con  $\text{Pr}^{3+}$  y que con 1% en mol de  $\text{Ti}^{4+}$  presenta propiedades sorprendentemente diferentes respecto del sistema que no contiene a este último ion [11]. Debido a toda esta evidencia, en este trabajo se asoció la banda del material anfitrión con un estado de transferencia de carga del tipo LMCT, en concordancia con dichos trabajos previos.

Es importante recalcar que esta hipótesis no descarta la presencia de una banda MMCT  $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ , sin embargo, para discernir entre una y otra sería necesario realizar experimentos más específicos como los reportados en [51], lo cual, por el momento, está fuera del alcance de este trabajo de tesis doctoral.

Para el caso del espectro de la muestra  $\text{Sr}_{0.9955}\text{Pr}_{0.003}\text{ZrO}_3$  ( $x = 1.0$ ) solo se logra observar el borde de la que parece ser una banda LMCT ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$ ) para longitudes de onda cortas, esto debido a que el máximo se localiza en longitudes de onda menores a las que la configuración experimental empleada permite observar [55]. El corrimiento del borde de esta banda ancha hacia longitudes de onda menor conforme aumenta el contenido de  $\text{Zr}^{4+}$  en la solución sólida, esto es, desde  $x = 0.0$  hacia  $x = 1.0$  es muy evidente. Este comportamiento coincide con el que exhiben los espectros de reflectancia difusa presentados en la Figura 35. A la derecha de cada conjunto de espectros, se observan los picos de excitación asociados a las transiciones  $f-f$  del  $\text{Pr}^{3+}$ :  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ , ( $^3\text{P}_1$ ,  $^1\text{I}_6$ ) y  $^3\text{P}_0$ , esta última solo se logra ver en 38 - b) debido a la naturaleza propia de los experimentos, que implica el uso de ciertos filtros ópticos para evitar la presencia de artefactos en los espectros, como son máximos de orden superior o luz dispersada por la muestra. Es importante destacar el cambio abrupto que existe entre las características de los espectros de las muestras SPTZO con  $x = 1.0$  y  $x = 0.9$  (observado también en los espectros de reflectancia difusa en la Figura 35). Este cambio, indudablemente, se puede asociar a la incorporación del  $\text{Ti}^{4+}$  en el material anfitrión. Para mostrar el efecto significativo que la incorporación del  $\text{Ti}^{4+}$  tiene en el sistema, en ambos conjuntos de espectros se incluye el de la muestra correspondiente a la composición  $\text{Sr}_{0.9955}\text{Pr}_{0.003}\text{Zr}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_3$  ( $x = 0.99$ ). De esta manera, se demuestra que la presencia del  $\text{Ti}^{4+}$ , aún en concentraciones relativamente bajas, produce un estado LMCT  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  en SZO. Esta misma evidencia había ya sido reportada en un trabajo previo [11]. Además,

este mismo estado da lugar a una banda con características similares a la reportada en múltiples compuestos donde  $\text{Ti}^{4+}$  se agrega como dopante [93-95]. Por lo tanto, es posible afirmar que el cambio en el borde de las bandas de excitación y absorción (asociadas con el material anfitrión) entre las muestras  $x = 0.9$  y  $x = 1.0$  (SZO) se debe al hecho de que la energía del estado LMCT  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  es menor que la energía del estado LMCT  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$ . De igual manera, es posible afirmar que esta podría ser la razón por la cual se obtuvieron valores menores de  $E_g$  (que los que resultan de una interpolación lineal entre los valores de  $E_g$  para el STO y el SZO) en aquellas muestras que contienen  $\text{Ti}^{4+}$  (Figura 37). Es preciso hacer notar que, a excepción de la muestra  $\text{Sr}_{0.9955}\text{Pr}_{0.003}\text{TiO}_3$  ( $x = 0.0$ ), donde la energía del estado LMCT  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  debe corresponder a la energía requerida para excitar electrones desde la BV hasta el nivel del excitón [41], en todas las otras composiciones que contienen  $\text{Ti}^{4+}$  el estado LMCT definiría el borde de las bandas de absorción y excitación asociadas con el material anfitrión, pero no necesariamente deberían corresponder con la transición de la BV al nivel de excitón, que es exactamente como se define  $E_g$ . En cualquier caso, el borde de la banda asociada a la transición banda a banda se encontraría “enmascarado” por la presencia de la banda (intensa) asociada al estado LMCT  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  [11].

### Diagrama de niveles de energía

Con el fin de explicar de manera semi-cuantitativa los resultados anteriormente descritos y así poder discutir los resultados que se presentan a continuación, en la Figura 39, se muestra el esquema construido a partir del modelo formulado por Thiel y Dorenbos [58-65]. Como se señaló con anterioridad, en términos generales este modelo permite ubicar: 1) el borde superior de la BV; el borde inferior de la BC y el nivel de excitón del material anfitrión, 2) los niveles de energía  $4f$  de iones lantánidos divalentes y trivalentes y 3) los niveles de energía debidos a muchos otros iones dopantes; todos ellos referidos a una referencia única de energía: la energía de enlace en el vacío (VRBE, por sus siglas en inglés).

En la Figura 39 se muestra el diagrama VRBE de los compuestos de la solución sólida SPTZO. Este diagrama se construyó a partir de los datos experimentales obtenidos en esta investigación y otros más adaptados de trabajos anteriores [65, 89], todos mostrados en la Tabla 8. Para fijar los valores de la parte superior de la BV, la parte inferior de la BC, el nivel de excitón y los niveles de energía del  $\text{Pr}^{3+}$  en el VRBE, se realizó una interpolación lineal, en función de  $x$  (el contenido de  $\text{Zr}^{4+}$  en la solución sólida), de los datos reportados, anteriormente, para el STO [89] y el SZO [65]. En este

diagrama también se representa gráficamente el valor de las energías obtenidas a partir de la intensidad máxima de los picos de los espectros de excitación para cada compuesto, cuando la emisión se monitorea en  $\lambda_{em} = 605\text{nm}$ . Es importante notar la similitud entre estos valores y los obtenidos de los espectros de excitación al monitorear la emisión en  $\lambda_{em} = 489\text{nm}$ , en todo caso, es posible decir que, si se toman en cuenta los errores de medición, ellos son los mismos [95].

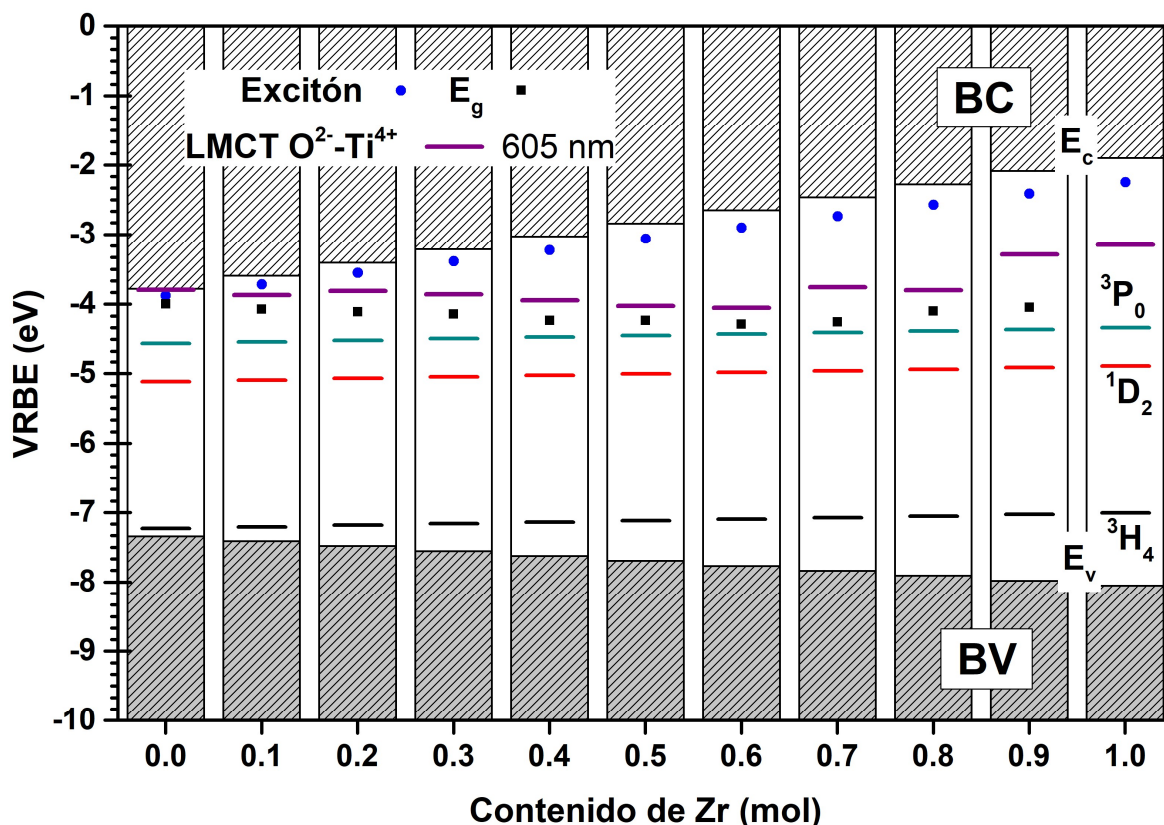


Figura 39 Diagrama VBRE para los compuestos del sistema SPTZO.  $E_v$ ,  $E_c$  y  $E_{ex}$  representan las energías de enlace de la parte superior de la BV, de la parte inferior de la BC y del estado de excitación, respectivamente. También se representan en este diagrama las energías de enlace para los niveles  $^3H_4$ ,  $^1D_2$  y  $^3P_0$  del  $Pr^{3+}$ , los valores de  $E_g$  (Figura 37) y la energía del estado LMCT de  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$  obtenidas de los espectros de excitación medidos al monitorear  $\lambda_{em} = 605\text{ nm}$ .

De la Figura 39, resulta clara la discordancia entre los valores de la energía del estado de excitación,  $E_{ex}$ , y la energía obtenida de los espectros de excitación; aún más notable, es la diferencia entre los valores de las energías  $E_g$  y  $E_{ex}$ , que idealmente deberían ser los mismos. Es muy razonable suponer que la causa principal de ambos desajustes está asociada con la relativa baja energía del estado LMCT  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$  debido a la presencia de  $Ti^{4+}$ , que, como se mencionó anteriormente, podría estar enmascarando a la banda real asociada con la transición de carácter fundamental banda a banda.

Tabla 8 Propiedades ópticas de la serie de compuestos SPTZO. Estos datos se utilizaron para construir el diagrama VRBE de la Figura 39. Los valores están en eV y son referentes al vacío.

x (mol)	$E_v$ (eV)	$E_c$ (eV)	$E_{ex}$ (eV)	${}^3H_4$ (eV)	$E_g$ (eV)	LMCT	LMCT
						( $\lambda_{em} = 605$ nm)	( $\lambda_{em} = 498$ nm)
						(nm)	(nm)
						(eV)	(eV)
0.0	-7.34	-3.78	-3.88	-7.23	-4.05	371.0	350.0
						-4.00	-3.80
0.1	-7.41	-3.5	-3.72	-7.21	-4.07	355.0	350.0
						-3.92	-3.87
0.2	-7.48	-3.40	-3.55	-7.19	-4.11	350.0	338.0
						-3.94	-3.81
0.3	-7.55	-3.22	-3.39	-7.16	-4.14	345.0	336.0
						-3.96	-3.86
0.4	-7.62	-3.03	-3.23	-7.14	-4.23	343.0	337.0
						-4.01	-3.94
0.5	-7.69	-2.84	-3.06	-7.12	-4.23	339.0	338.0
						-4.04	-4.03
0.6	-7.77	-2.65	-2.90	-7.10	-4.29	334.0	334.0
						-4.05	-4.05
0.7	-7.84	-2.46	-2.74	-7.08	-4.26	306.0	304.0
						-3.78	-3.76
0.8	-7.91	-2.28	-2.58	-7.05	-4.10	300.0	302.0
						-3.77	-3.80
0.9	-7.98	-2.09	-2.41	-7.03	-4.05	268.0	264.0
						-3.35	-3.29
1.0	-8.05	-1.90	-2.25	-7.01	-2.46	253.0	253.0
						-3.15	-3.15

Consecuentemente con la discusión anterior, en este trabajo se asignan los valores de energía obtenidos a partir de los espectros de excitación al estado LMCT  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ . Si se considera que el diagrama VRBE de la Figura 39 es una adecuada aproximación, y tomando en cuenta que los errores típicos en este tipo de diagramas son de unas décimas de eV [95, 96], se puede afirmar que:

1. Para la muestra  $Sr_{0.9955}Pr_{0.003}TiO_3$  ( $x = 0.0$ ), las energías del nivel de excitón,  $E_{ex}$ , la brecha de energía  $E_g$ , y del estado LMCT  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ , tienen valores semejantes.
2. Para muestras desde  $x = 0.1$  hasta  $x = 0.8$  los valores de energía asociados al estado LMCT  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ , son de alrededor de  $-4$  eV tal y como se espera [41].
3. Para la muestra con  $x = 0.9$ , el valor de la energía del estado LMCT  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$  es  $-3.25$  eV, el cual es mayor al de las muestras que contienen una mayor cantidad de  $Ti^{4+}$ , pero similar al encontrado para la muestra con  $x = 0.99$ ,  $-3.15$  eV (colocado en el diagrama para la muestra con  $x = 1.0$ ).

## Efecto de la concentración relativa $Ti^{4+}/Zr^{4+}$ en la respuesta óptica de la solución sólida SPTZO

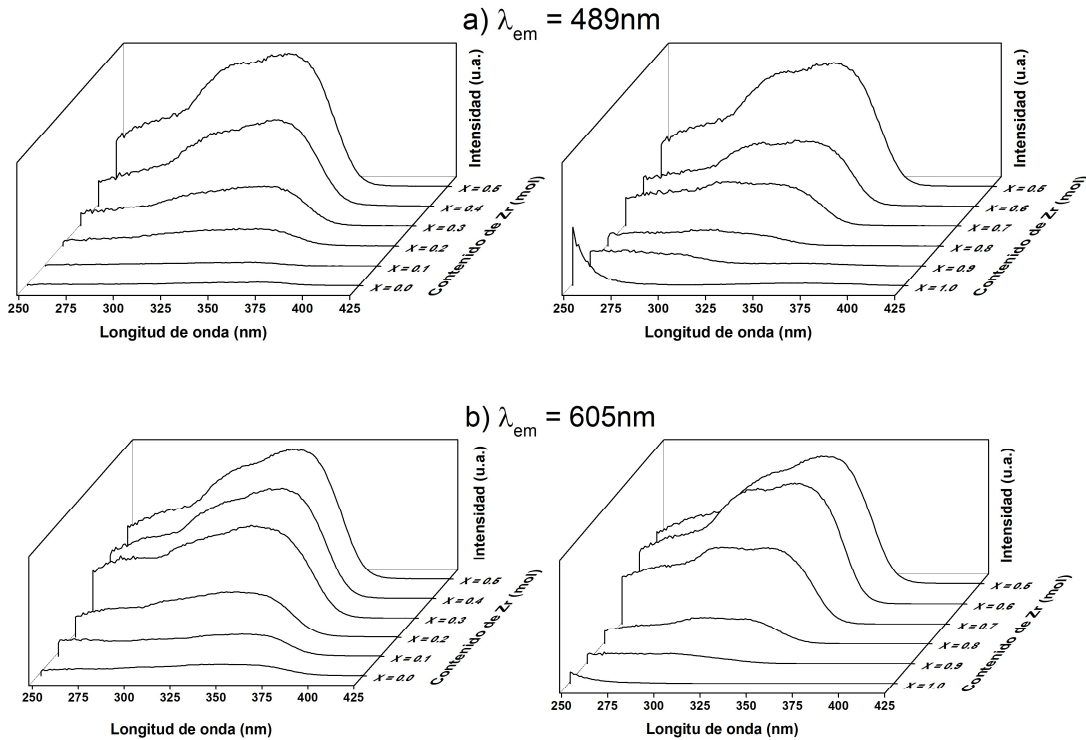


Figura 40 Espectros de excitación del sistema SPTZO calcinados a 800°C por 1 hora monitoreando la emisión en a) 489 nm ( $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ ) y b) 605 nm ( $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ ). Es importante notar que los valores de  $x$  (de adelante hacia atrás) aumentan en los espectros de la izquierda de 0.0 a 0.5 y disminuyen en los espectros de la derecha de 1.0 a 0.5.

El primer efecto del incremento de  $Zr^{4+}$  en la solución sólida SPTZO sobre sus propiedades luminiscentes se puede observar en los espectros de excitación (no normalizados) para las transiciones representativas  $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$  ( $\lambda_{em} = 489$  nm) y  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  ( $\lambda_{em} = 605$  nm) presentados en la Figura 40. En estos espectros, se observa un aumento continuo en la intensidad de luminiscencia desde  $x = 0.0$  hasta  $x = 0.5$  y luego una disminución a partir de  $x = 0.5$  hasta  $x = 0.9$ . Debido a que este comportamiento se manifiesta para ambas transiciones, este se atribuye a los cambios en la interacción entre las transiciones  $f-f$  de  $Pr^{3+}$  y el material anfitrión. Esos cambios pueden ser atribuidos principalmente a las modificaciones en la estructura electrónica del material anfitrión, asociadas, a su vez, con el cambio en la estructura cristalina inducida por la incorporación de  $Zr^{4+}$ . La evidencia experimental permite concluir que las modificaciones relacionadas con la estructura favorecen la transferencia de energía desde el material anfitrión hacia el  $Pr^{3+}$  que alcanza un máximo para la muestra con  $x = 0.5$ . En este sentido, los espectros de la Figura 40 parecen dar alguna pista sobre el

comportamiento de la forma en que se excita el sistema. Como la diferencia de energía entre el estado LMCT  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$  y los niveles del  $Pr^{3+}$  disminuye desde  $x = 0.0$  hasta  $x = 0.5$ , la transferencia de energía desde el material anfitrión hacia el  $Pr^{3+}$  es más eficiente y la intensidad de la excitación incrementa, sin embargo, de  $x = 0.6$  a  $x = 0.9$ , dicha diferencia en energía de nuevo se incrementa, dando lugar a un abatimiento de la transferencia de energía, de modo que la intensidad de la excitación disminuye una vez más.

El segundo efecto, también revelado a través de los espectros de excitación, pero asociado con la transición  $f-f$  del  $Pr^{3+}$ , se muestra en la Figura 41. Como se observa, la activación de la transición  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$  ( $\lambda_{em} = 489 \text{ nm}$ ) a través de los niveles de energía  $f-f$  aumenta (excepto para la muestra con  $x = 0$ ) a medida que también lo hace el contenido de  $Zr^{4+}$  en la solución sólida. Por el contrario, la contribución de esos niveles en la activación de la transición  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  ( $\lambda_{em} = 605 \text{ nm}$ ) disminuye a medida que aumenta el contenido de  $Zr^{4+}$ ; así este comportamiento se atribuye a la concentración relativa de  $Ti^{4+}/Zr^{4+}$ .

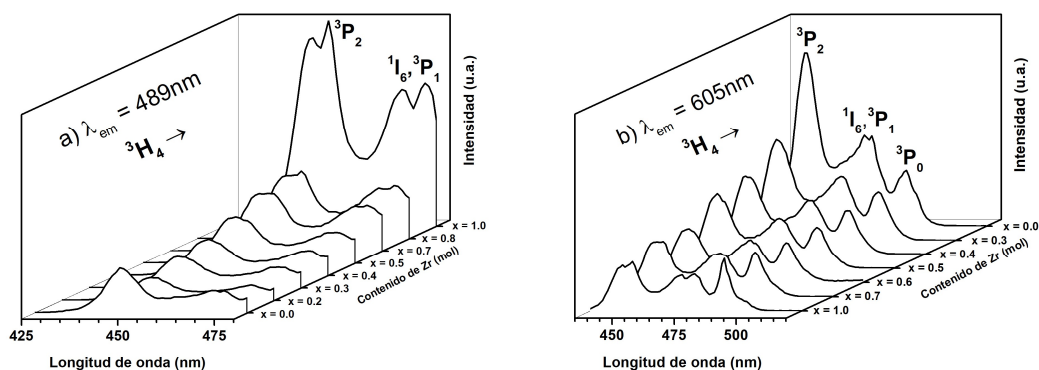


Figura 41 Espectros de excitación de las transiciones  $f-f$  de polvos del sistema SPTZO calcinados a  $800^\circ\text{C}$  por 1 hora monitoreando la emisión en a)  $489 \text{ nm}$  ( ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ ) y en b)  $605 \text{ nm}$  ( ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ ). Es importante notar que los valores de  $x$  aumentan (de adelante hacia atrás) en los espectros de la izquierda desde  $x = 0.0$  (SPTO) hasta  $x = 1.0$  (SPZO) y disminuyen (de adelante hacia atrás) en los espectros de la derecha desde  $x = 1.0$  hasta  $x = 0.0$ .

Ahora bien, en cuanto a la emisión de  $Pr^{3+}$ , encontramos resultados muy interesantes. Cuando las muestras que contienen  $Ti^{4+}$  ( $x = 0.0$  a  $x = 0.9$ ) se excitan a través de la banda asociada al material anfitrión, la emisión que siempre domina es la atribuida a la transición roja  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  como se muestra en la Figura 42. Este resultado se puede explicar en términos simples. Como se describió previamente, la banda de excitación del material anfitrión para las muestras que contienen  $Ti^{4+}$  está definida por el estado LMCT  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$  situado a energías “relativamente bajas”. Recientemente,

refutando la idea ampliamente aceptada del origen de la emisión roja dominante en titanatos dopados con  $\text{Pr}^{3+}$ , se ha presentado evidencia valiosa que indica que al menos un componente del estado LMCT  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  localizado entre los niveles de  $^3\text{P}_0$  y  $^1\text{D}_2$  del  $\text{Pr}^{3+}$  puede ser el responsable del predominio de la transición  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  en la respuesta luminiscente de  $\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$  al proporcionar un mecanismo eficiente de relajación no-radiativo, a través del cual es posible poblar selectivamente el estado  $^1\text{D}_2$  [50]. Por lo tanto, en este trabajo también se atribuye la preeminencia de la banda en el rojo en los espectros de emisión de la Figura 42 a la misma razón. A pesar de esto, dado que no se cuentan con los resultados experimentales, no se puede descartar por completo que la MMCT  $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  desempeñe algún papel en este proceso. Sin embargo, no hay evidencia obvia de la presencia de la MMCT  $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  como la que se encontró para sustentar la presencia de la LMCT  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  a partir de los espectros de absorción y emisión que se midieron en este trabajo.

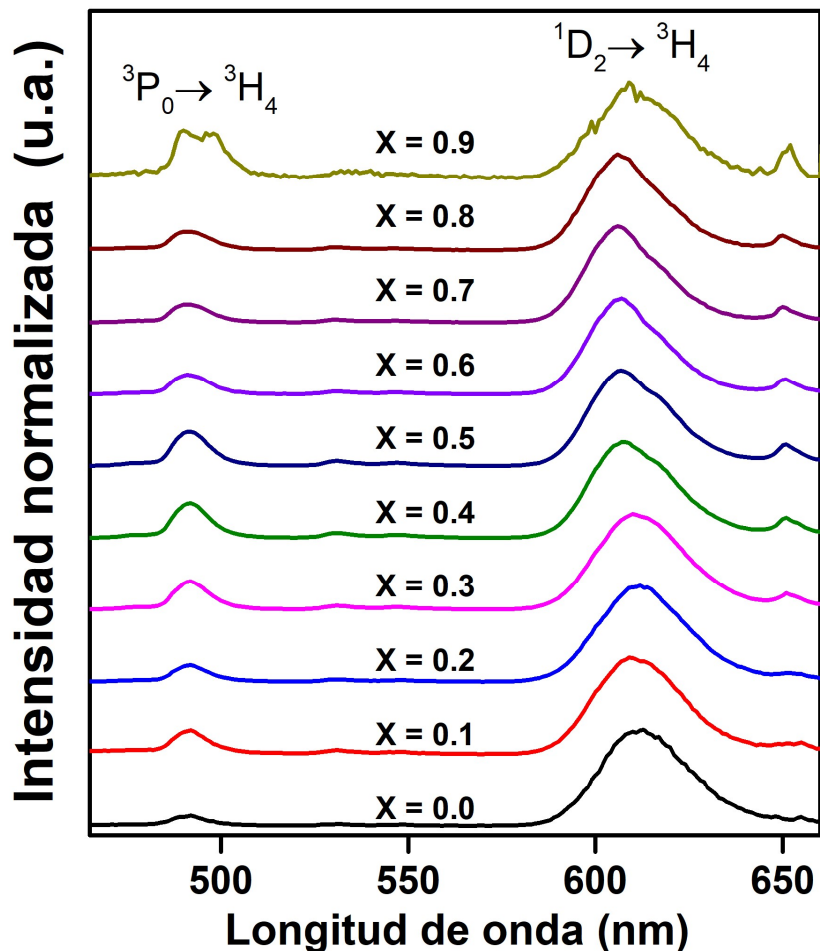


Figura 42 Espectros de emisión normalizados de polvos del sistema SPTZO ( $x = 0$  a  $x = 0.9$ , es decir, solo de las que contienen  $\text{Ti}^{4+}$ ) calcinados a  $800^\circ\text{C}$  por 1. La muestra  $x = 0.9$  se excita en  $\lambda_{\text{exc}} = 260 \text{ nm}$ . Para todas las demás muestras  $\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$ .

## Modulación del color y diagrama CIE

En la Figura 43, se muestran los espectros de emisión normalizados para las muestras de SPTZO cuando se excitan a través de la transición  $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$  del  $Pr^{3+}$  en  $\lambda_{exc} = 447$  nm. En este caso, se observa que la emisión presenta una modulación entre las bandas  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  y  $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$  a medida la cantidad de  $Zr^{4+}$  aumenta.

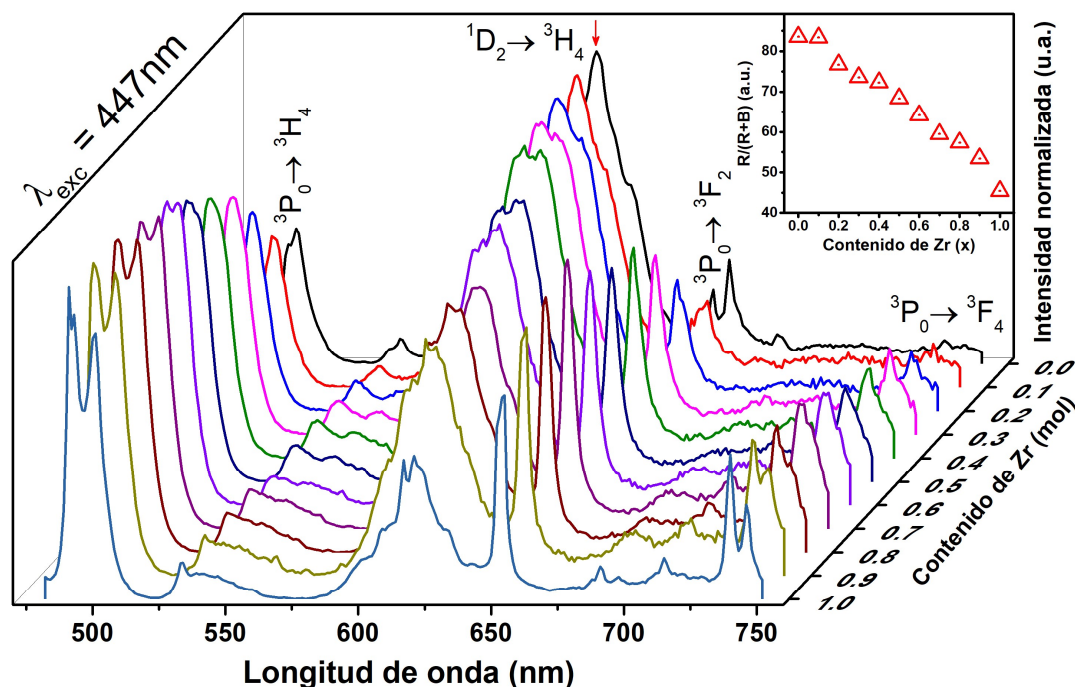


Figura 43 Espectros de emisión ( $\lambda_{exc} = 447$  nm) de la solución sólida SPTZO. El recuadro muestra la relación  $R / (R+B)$  en función de  $x$ .  $R$  y  $B$  son, respectivamente, las áreas integradas de las bandas roja y "azul-verdosa" en los espectros.

Para  $x = 0$ , la emisión está prácticamente dominada por la transición  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ , como se espera en titanatos dopados con  $Pr^{3+}$ . Sin embargo, a medida que aumenta el  $Zr^{4+}$ , la banda atribuida a la transición  $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$  gana intensidad gradualmente en comparación con la banda debida a la transición  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ , y finalmente se vuelve dominante para la muestra con  $x = 1.0$ . Como otras bandas atribuidas a las transiciones  $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$  y  $^3P_1 \rightarrow ^3F_2$  se solapan con el máximo de emisión asociado con  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ , su posición está claramente indicada con una flecha roja en la Figura 43. Como se ve, la intensidad en este punto es muy débil para la muestra  $Sr_{0.9955}Pr_{0.003}ZrO_3$  ( $x = 1.0$ ). Estos resultados observados para las composiciones límite de la solución sólida de SPTZO concuerdan con los reportados previamente para  $SrTiO_3$  [21] y  $SrZrO_3$  [20, 24] dopado con  $Pr^{3+}$ . Para conocer la contribución relativa de las bandas  $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$  y  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ , indicadas como B (azul



verdoso) y R (rojo), en el recuadro de la Figura 43 se representa la relación de intensidad  $R / R (R+B)$  como función de  $x$  (contenido de  $Zr^{4+}$ ). R y B se calcularon integrando las áreas de las bandas de emisión roja y “azul-verdosa”, respectivamente. Como se espera, la magnitud de las relaciones  $R / R (R+B)$  disminuye a medida que  $x$  aumenta.

Finalmente, aprovechando esta modulación de las intensidades de las emisiones asociadas a las transiciones  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$  y  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  es posible evaluar las características de color de los compuestos de la serie de soluciones sólidas SPTZO. La Figura 44 muestra las coordenadas de color (CIE 1931) para toda la serie en su espacio de color correspondiente. En dicha figura, se ve claramente el impacto de la estequiometría en la modulación del color debido al cambio de las propiedades luminiscentes.

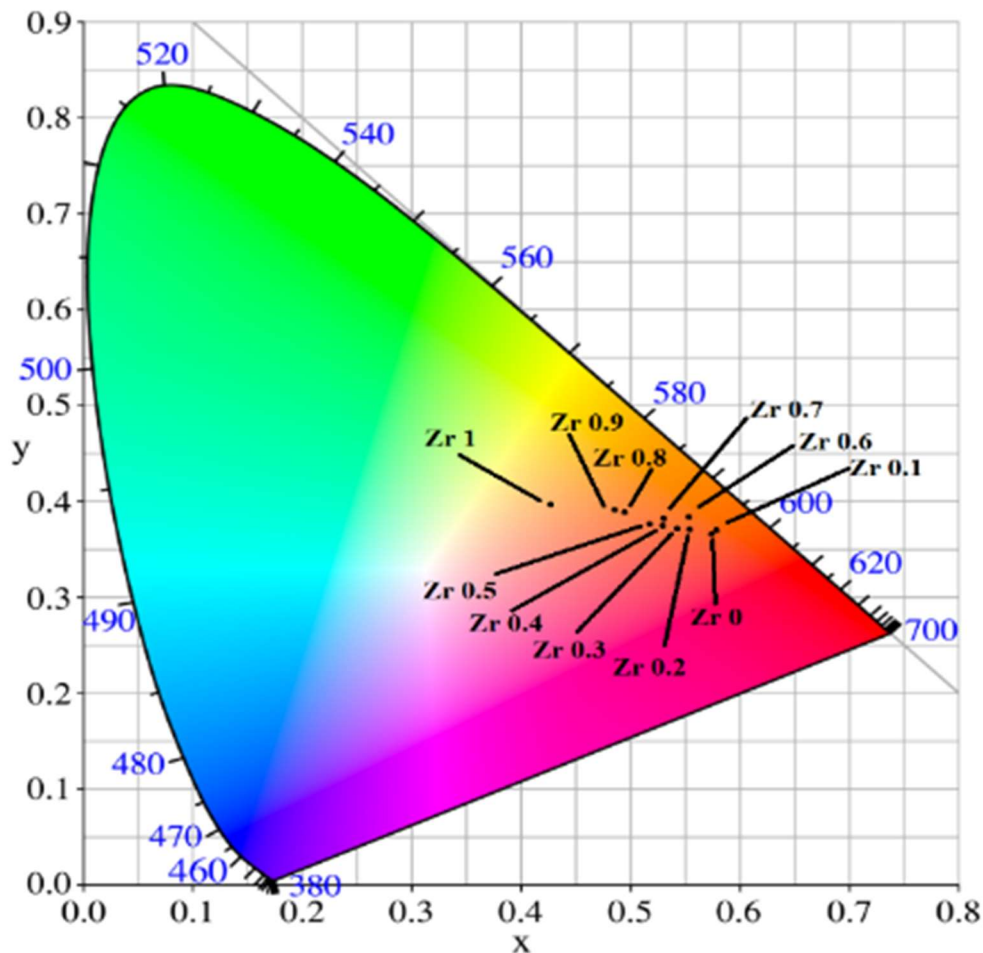


Figura 44 Espacio de color CIE 1931, donde se indican las coordenadas de color correspondientes a todas las composiciones de la solución sólida SPTZO.

## Solución sólida $\text{Sr}_{0.9625}\text{Yb}_{0.025}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ y los estados LMCT $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ y $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$

Los resultados obtenidos en la solución sólida anterior, a pesar de ser prometedores para su aplicación en tecnología de materiales, dejan cierta duda sobre el origen de la banda de transferencia de carga. Esto es, dentro de los límites experimentales de esta investigación, queda abierta la pregunta de si el estado involucrado en este sistema es un MMCT  $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  o un LMCT  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  o si de alguna manera las dos están participando simultáneamente en las propiedades ópticas del sistema. Además, una objeción al modelo de la LMCT es que la energía “atrapada” por el sistema no reside (o no se localiza) en el ion lantánido, como sí ocurre en el esquema de una MMCT. Partiendo de estos razonamientos, es menester pensar en algún experimento para tratar de esclarecer el origen de este proceso de transferencia de carga que, además, permita demostrar en forma razonable la participación de un estado LMCT, independientemente de si la energía reside o no en el ion lantánido, en la activación de la luminiscencia a través del ion en cuestión. Así, se planteó el hecho de usar otro ion lantánido -distinto al  $\text{Pr}^{3+}$ - el cual no tienda a oxidarse en materiales anfitriones de características oxidantes, y que en principio pudiese generar un estado asociado a la interacción entre el ion candidato y el material anfitrión. De este modo se podrían comprobar dos hechos importantes:

1. Que es perfectamente factible que ocurra la transferencia de energía del estado LMCT  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  al ion lantánido.
2. Que debería haber una diferencia importante entre estimular la luminiscencia a través de un estado localizado y de uno no localizado.

A la luz de los resultados obtenidos en el sistema anterior, y de la experiencia previa en nuestro grupo de investigación [97], se concluyó que el uso del ion lantánido trivalente  $\text{Yb}^{3+}$  podría ser una opción para demostrar lo anterior. El  $\text{Yb}^{3+}$  posee un solo estado excitado  $^2\text{F}_{5/2}$ , como se aprecia en la Figura 45; no es oxidable y, adicionalmente, puede presentar un estado LMCT  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ , que es un estado de transferencia de carga en el que la energía queda localizada en el ion mismo. Una cualidad adicional del  $\text{Yb}^{3+}$  a las ya mencionadas es que el máximo de su emisión ocurre alrededor de 1000 nm, lo cual corresponde a una energía similar a 1 eV que es bastante menor que la energía asociada a la transición banda a banda en titanatos, e inclusive que en el  $\text{TiO}_2$  en sí.

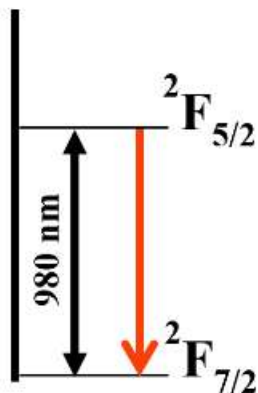


Figura 45 Diagrama de energía de los niveles del ion  $\text{Yb}^{3+}$ .

Tomando en cuenta todo lo anterior, se preparó la solución sólida  $\text{Sr}_{0.9625}\text{Yb}_{0.025}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.0, 0.3, 0.5, 0.8$  y  $1.0$ ) (SYTZO). Los patrones de DRX de los polvos del sistema SYTZO sintetizados, de igual manera, por el método del complejo polimérico y calcinados a  $800^\circ\text{C}$  por 1 h se presentan en la Figura 46. Todos los patrones corresponden a una estructura de tipo perovskita y sin la presencia aparente de fase secundaria alguna. De igual modo, la simetría cristalina cambia como función de la composición de la solución sólida ( $x =$  contenido de  $\text{Zr}^{4+}$ ). El comportamiento de esta serie de soluciones sólidas es similar al ya descrito para el sistema SPTZO.

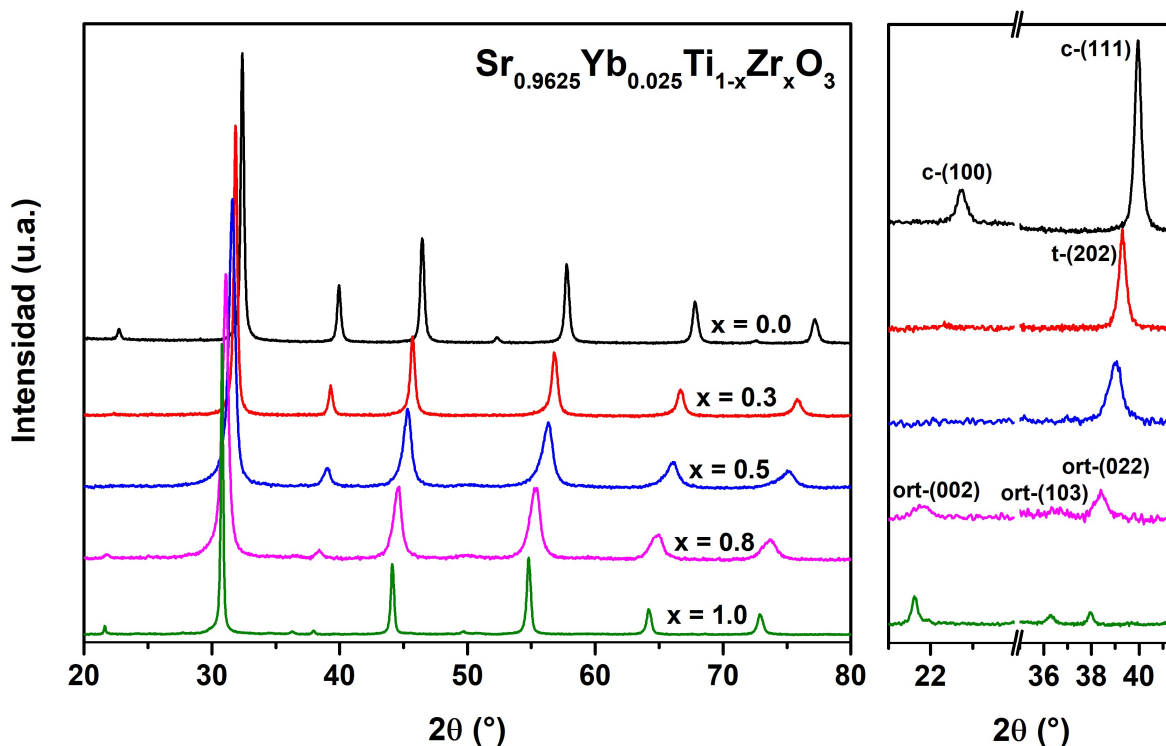


Figura 46 Patrones de difracción de DRX de polvos del sistema SYTZO calcinados a  $800^\circ\text{C}$  por 1 hora como función de  $x$ .

Una vez más, es posible asociar la simetría cúbica ( $Pm-3m$ ) a la muestra con  $x = 0.0$ ; tetragonal ( $I4/mcm$ ) para las muestras con  $x = 0.3$  y  $x = 0.5$  y ortorrómbica ( $Pnma$ ) para aquellas con  $x = 0.8$  y  $x = 1.0$ . El recuadro de la derecha en la Figura 46, muestra un acercamiento similar al de la Figura 31 - a), en el cual se observa la misma evolución de los máximos de difracción característicos de cada una de las estructuras cristalinas involucradas en la solución sólida SPTZO. Estos resultados coinciden con los intervalos ya establecidos para las estructuras cristalinas del sistema anterior. Es claro suponer que el entorno cristalino de cada una de las muestras del SYTZO, es análogo al del sistema SPTZO. En esta serie de soluciones sólidas también se observa un desplazamiento hacia ángulos más bajos del máximo de difracción más intenso en el intervalo de  $30^\circ$  a  $33^\circ$  en  $2\theta$ , conforme el contenido de  $Zr^{4+}$  en las muestras aumenta. Este corrimiento se asocia, de igual manera que en el sistema SPTZO, con el crecimiento de la celda cristalina al sustituir  $Ti^{4+}$  por  $Zr^{4+}$ , pues el radio iónico del  $Zr^{4+}$ , como ya se mencionó, es mayor que el del  $Ti^{4+}$ . Una vez que se obtuvieron los polvos del sistema SYTZO y comprobada la presencia de la fase esperada según su composición, a continuación, se presenta la caracterización de sus propiedades ópticas.

Es de suponerse que la sustitución de  $Zr^{4+}$  por  $Ti^{4+}$  en la solución sólida SYTZO impacta directamente a sus propiedades ópticas, en forma análoga a como ocurre en el sistema SPTZO. En la Figura 47 se presentan los espectros de absorción, UV-Visible, de los polvos de la solución sólida SYTZO. Nuevamente es posible concluir que la brecha de energía de los materiales de la solución sólida se incrementa al aumentar la cantidad de  $Zr^{4+}$ . Adicionalmente, en cuatro de las cinco muestras se observa una banda ancha en la región UV desde 230 nm hasta 400 nm, similar a la que aparece en el SPTZO. El borde de absorción de estas muestras presenta un corrimiento a longitudes de onda menores conforme aumenta la cantidad de  $Zr^{4+}$ . Ese comportamiento, ya observado en el sistema SPTZO, se debe al hecho de que la energía de enlace de los estados  $3d$  del  $Ti^{4+}$  es menor comparada con la de los estados  $4d$  del  $Zr^{4+}$ . Esta aseveración es fundamentada en la “retracción” del borde inferior de la BC observada en la Figura 16, la cual se incrementa de los titanatos a los circonatos. Este comportamiento reafirma el hecho de que, en el STO y en el SZO, la BV está asociada con los estados  $2p$  del  $O^{2-}$  y la BC se asocia con los estados  $3d$  y  $4d$  del  $Ti^{4+}$  y del  $Zr^{4+}$ . En la tabla presentada dentro de la Figura 47 se muestran los valores de  $E_g$  calculados, una vez más mediante el mismo procedimiento que para los compuestos del SPTZO, para todas las muestras, su valor aumenta conforme aumenta la concentración de  $Zr^{4+}$  en el material anfitrión. A pesar del incremento de  $E_g$  como función de la concentración de  $Zr^{4+}$ , de igual manera que en SPTZO, los valores obtenidos resultan menores que los estimados a partir de una interpolación lineal entre los valores de  $E_g$  del STO y del SZO.

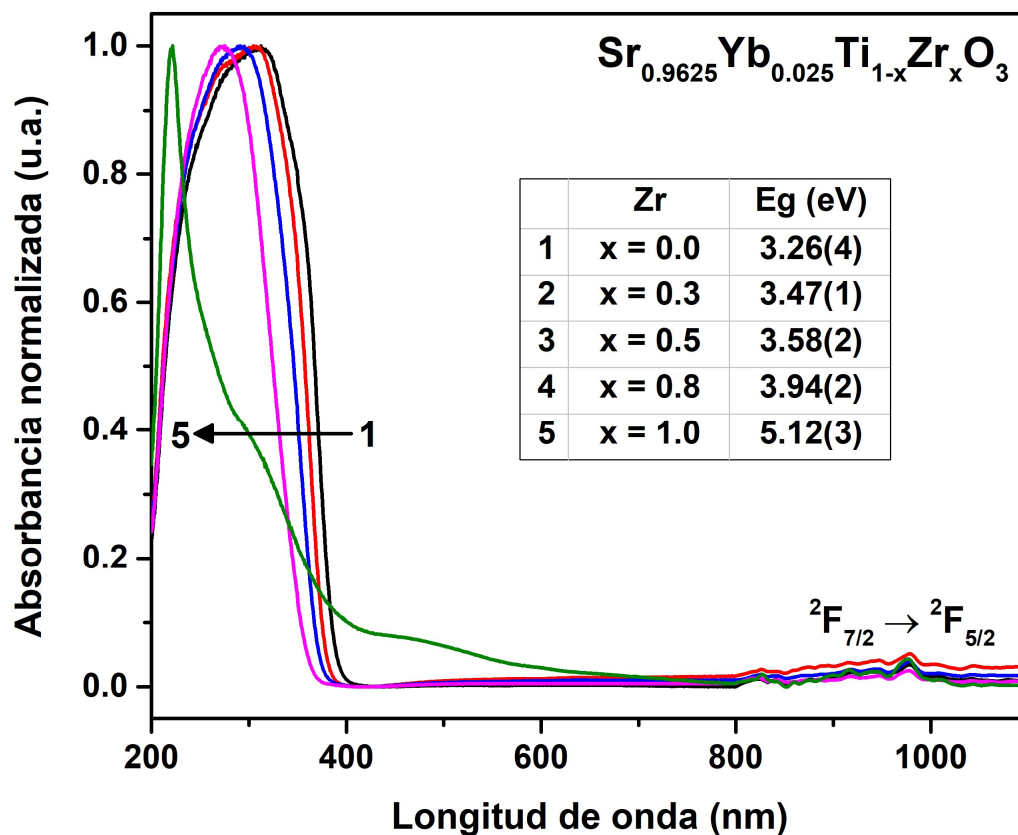


Figura 47 Espectros de absorción UV-Visible de polvos del sistema SYTZO calcinados a 800°C por 1 hora.

El pico que aparece a 980 nm para todas las soluciones sólidas corresponde a la transición  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  del  $\text{Yb}^{3+}$ . El ruido que se observa en los espectros a partir de 800 nm se debe al cambio en la configuración del espectrofotómetro para llevar a cabo el registro en el cercano infrarrojo; a pesar de ello es posible advertir la presencia de la banda adscrita a la transición  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  del  $\text{Yb}^{3+}$ .

En lo subsecuente, se presentan los resultados correspondientes a las propiedades luminiscentes del sistema SYTZO. En la Figura 48 se muestran los espectros de excitación normalizados para los compuestos del sistema SYTZO, al monitorear la emisión en 980 nm ( ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ ) es posible, una vez más, observar una banda ancha en la zona de longitudes de onda 250 nm a 400 nm, ésta se asocia con la interacción que existe entre el ion  $\text{Yb}^{3+}$  y el material anfitrión. Del mismo modo que en el caso del SPTZO, esta banda es atribuida a un estado de transferencia de carga LMCT  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ . Un corrimiento del borde de esta banda hacia menores longitudes de onda se observa conforme aumenta el contenido de  $\text{Zr}^{4+}$  en la solución sólida desde  $x = 0.0$  hasta  $x = 1.0$ . Este comportamiento es similar al de los espectros de reflectancia difusa que se presentan en la figura 47. Este hecho nos permite afirmar que en muestras que contienen  $\text{Ti}^{4+}$ , debido a que la energía del estado LMCT  $\text{O}^{2-} - \text{Ti}^{4+}$  es

menor que la energía del estado LMCT de  $O^{2-} \rightarrow Zr^{4+}$ , los valores de  $E_g$  obtenidos son menores que los que resultarían de una simple interpolación lineal entre los valores de  $E_g$  para el STO y el SZO. En este sistema se observa, una vez más, un cambio abrupto en el comportamiento de los espectros de excitación correspondientes a las muestras con  $x = 1.0$  y  $x = 0.8$  lo cual es compatible con un estado LMCT  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ , de manera análoga a lo que ocurre en el SPTZO, pero con una significativa diferencia: el ion  $Yb^{3+}$  es químicamente estable, de modo que puede descartarse su oxidación en este tipo de soluciones sólidas. Así, es posible afirmar, más allá de toda duda razonable, que se puede prescindir de un estado MMCT para explicar la banda ancha que aparece en la región de longitudes de onda menores. Este hecho representa un sólido argumento en el sentido de que basta suponer sólo la presencia del estado LMCT  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$  para explicar la respuesta luminiscente en este tipo de sistemas.

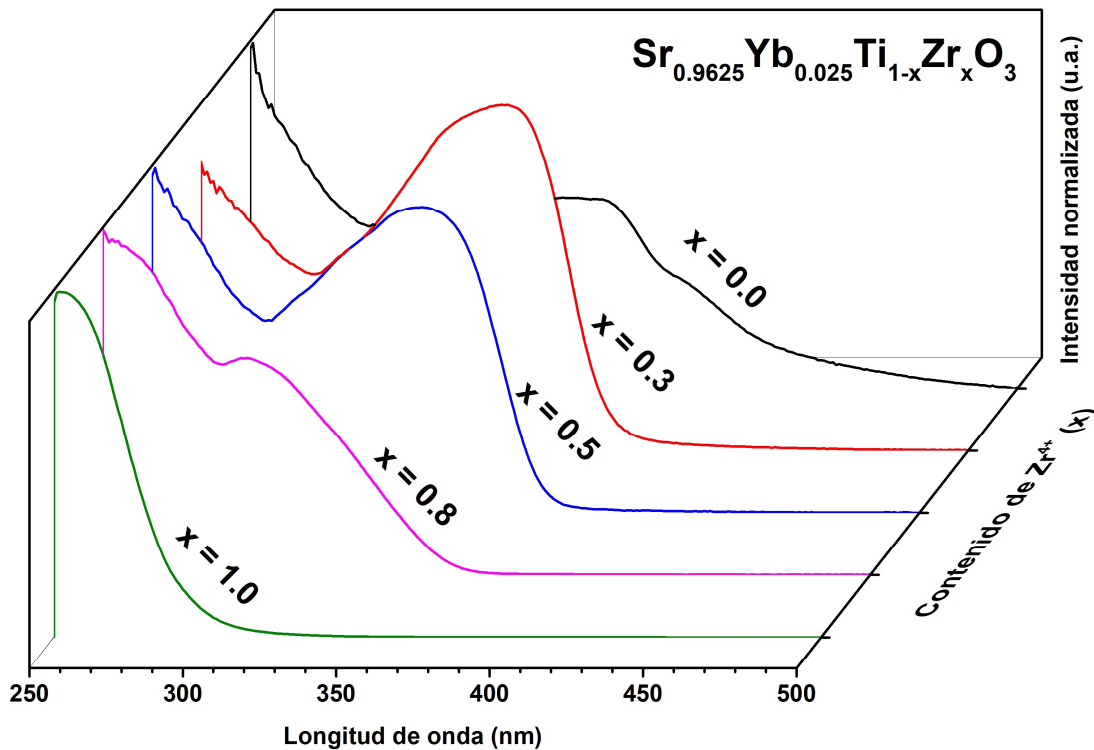


Figura 48 Espectros de excitación normalizados de polvos del sistema SYTZO calcinados a  $800^{\circ}C$  por 1 hora monitoreando la emisión en  $\lambda_{em} = 980 \text{ nm}$  ( $2F_{7/2} \rightarrow 2F_{5/2}$ ).

A partir de los argumentos anteriores, se discutirán los resultados subsecuentes suponiendo únicamente la presencia de un estado LMCT  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ ; en particular, se explicarán a partir de un esquema unitario los espectros de la Figura 48.

En la Figura 49 se presenta el diagrama VRBE construido a partir de los datos experimentales obtenidos a partir de este sistema y del SPTZO, todos mostrados en la Tabla 9. Para fijar los valores de la parte superior de la BV se realiza la misma interpolación lineal como función de  $x$  ( $Zr^{4+}$  en la solución sólida) a partir de los datos reportados para el STO y SZO. Al comparar, en la Tabla 9, los valores del nivel asociado al estado LMCT  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$  en los sistemas SPTZO ( $\lambda_{em} = 605nm$ ) y SYTZO ( $\lambda_{em} = 980nm$ ), éstos resultan semejantes, lo cual es evidencia de que independientemente de la naturaleza del ion lantánido, basta con suponer sólo la presencia del estado LMCT  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$  para explicar la banda ancha en la región de menores longitudes de onda de los espectros de reflectancia difusa y de excitación. Derivado de ello, se supondrá que el borde de mayores longitudes de onda de dichas bandas define la transición banda a banda en este sistema. Así, se propone que el valor de  $E_x$  quede definido por el nivel asociado al estado LMCT  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ : En la Figura 49 el borde inferior de la BC se representa consecuentemente, de modo que se ha añadido una región adicional -respecto a la interpolación lineal como función de  $x$  de los datos reportados para el STO y SZO - a las barras que esquemáticamente representan a la BC. En esta imagen también están indicados los niveles de energía asociados a los estados base (EB)  $f$  de los iones  $Yb^{2+}$  (en rojo) e  $Yb^{3+}$  (en azul).

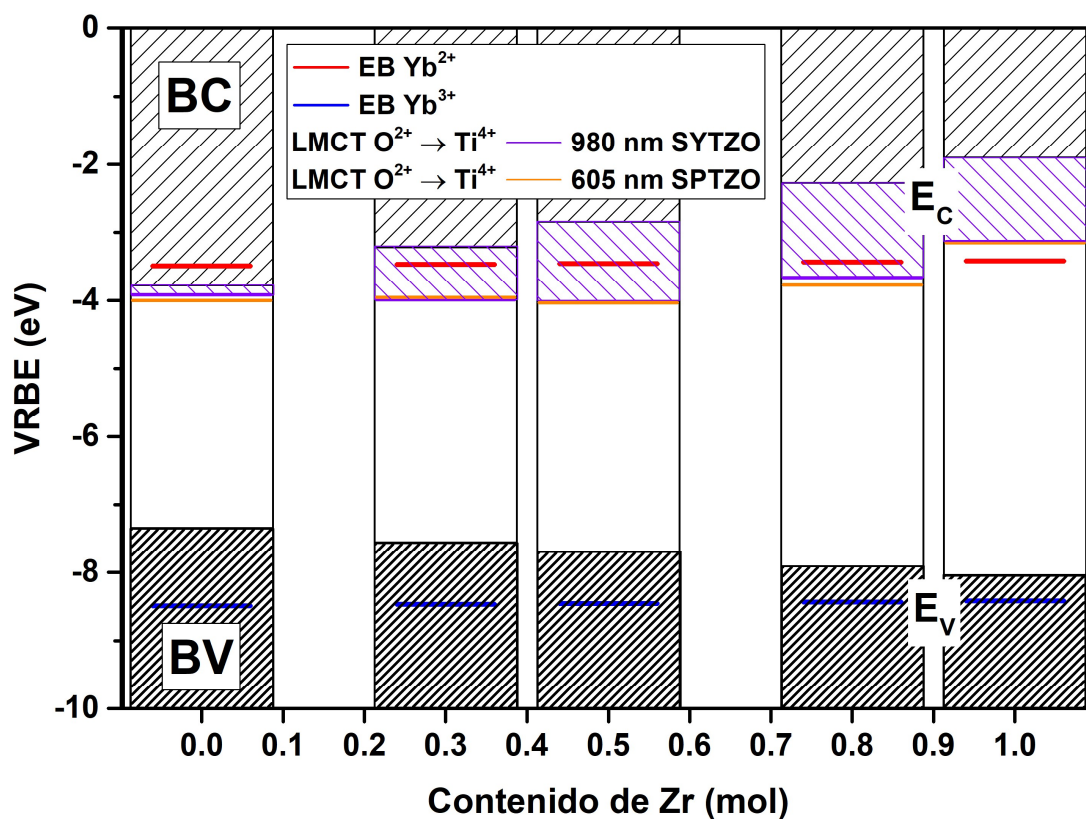


Figura 49 Diagrama VBRE para los compuestos del sistema SPTZO.  $E_v$  y  $E_c$  representan las energías de enlace de la parte superior de la BV y de la parte inferior de la BC, respectivamente. También se representan en este diagrama las energías de enlace para los niveles del estado base del  $Yb^{2+}$  y el  $Yb^{3+}$ .

De la Figura 49 se aprecia que, si se considera que es el estado LMCT  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$  el que define a  $E_c$ , la banda asociada con la transición banda a banda es consistente con los resultados obtenidos a partir de los espectros de excitación en ambos sistemas: SPTZO y SYTZO. En la Figura 49, es de especial importancia notar que el nivel de energía asociado al EB del  $Yb^{2+}$ , con excepción de la muestra con  $x = 1.0$ , cae siempre a una mayor energía que el borde definido por la LMCT  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ . El  $Yb^{3+}$ , al igual que el  $Eu^{3+}$ , bajo ciertas condiciones es capaz de presentar una banda de transferencia de carga asociada a un estado LMCT  $O^{2-} \rightarrow Yb^{3+}$ , el cual es un estado que involucra al material anfitrión y al lantánido, y en dicho sentido es un estado que deja localizada la energía en el ion lantánido.

Tabla 9 Propiedades ópticas de la serie de compuestos SPTZO y SYTZO. Estos datos se utilizaron para construir el diagrama VRBE de la Figura 49. Los valores están en eV y son referentes al vacío.

x (mol)	$E_v$ (eV)	$E_c$ (eV)	LMCT - SPTZO	LMCT - SYTZO
			( $\lambda_{em} = 605$ nm)	( $\lambda_{em} = 980$ nm)
			(nm)	(nm)
			(eV)	(eV)
0.0	-7.34	-3.78	371.0	362.0
			-4.00	-3.92
0.3	-7.55	-3.22	345.0	348.0
			-3.96	-3.99
0.5	-7.69	-2.84	339.0	338.0
			-4.04	-4.03
0.8	-7.91	-2.28	300.0	297.0
			-3.77	-3.66
1.0	-8.05	-1.90	253.0	252.0
			-3.15	-3.13

En la Figura 50 se muestran los espectros de excitación (no normalizados) del sistema SYTZO al monitorear la transición  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  ( $\lambda_{em} = 980$  nm). A partir de esta figura se puede analizar el efecto que la incorporación del  $Zr^{4+}$  tiene sobre las propiedades luminiscentes del sistema. Un primer hallazgo es el aumento de la intensidad de la luminiscencia al ir de  $x = 0.0$  a  $x = 1.0$ , éste se atribuye a los cambios en la interacción entre el  $Yb^{3+}$  y el material anfitrión. De igual manera que ocurre para las muestras del sistema SPTZO, estos cambios estarían asociados a la modificación de la estructura electrónica del material anfitrión por el cambio en la estructura cristalina, que a su vez está vinculado a la composición química.

Debido a que la energía del estado LMCT  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$  respecto al EB del  $Yb^{2+}$  es menor en las muestras con  $x$  entre 0.0 y 0.8 la energía es transferida de dicho estado (deslocalizado) al  $Yb^{3+}$ , de donde aquella es emitida en forma de luz. Un escenario muy distinto se presenta para la muestra con  $x = 1.0$ . En esta caso, el estado (localizado) de energía asociado con la LMCT  $O^{2-} \rightarrow Yb^{3+}$ , cae a una energía



menor que la correspondiente al estado LMCT  $O^{2-} \rightarrow Zr^{4+}$ , de modo que es posible activar la luminiscencia del  $Yb^{3+}$  a través de un mecanismo en que la energía luminosa absorbida por el sistema reside siempre en el ion luminiscente; el resultado es evidente en la Figura 50: la intensidad en el espectro de excitación asociada a tal proceso es notablemente superior al caso en que el mecanismo de excitación ocurre a través del estado deslocalizado LMCT  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ .

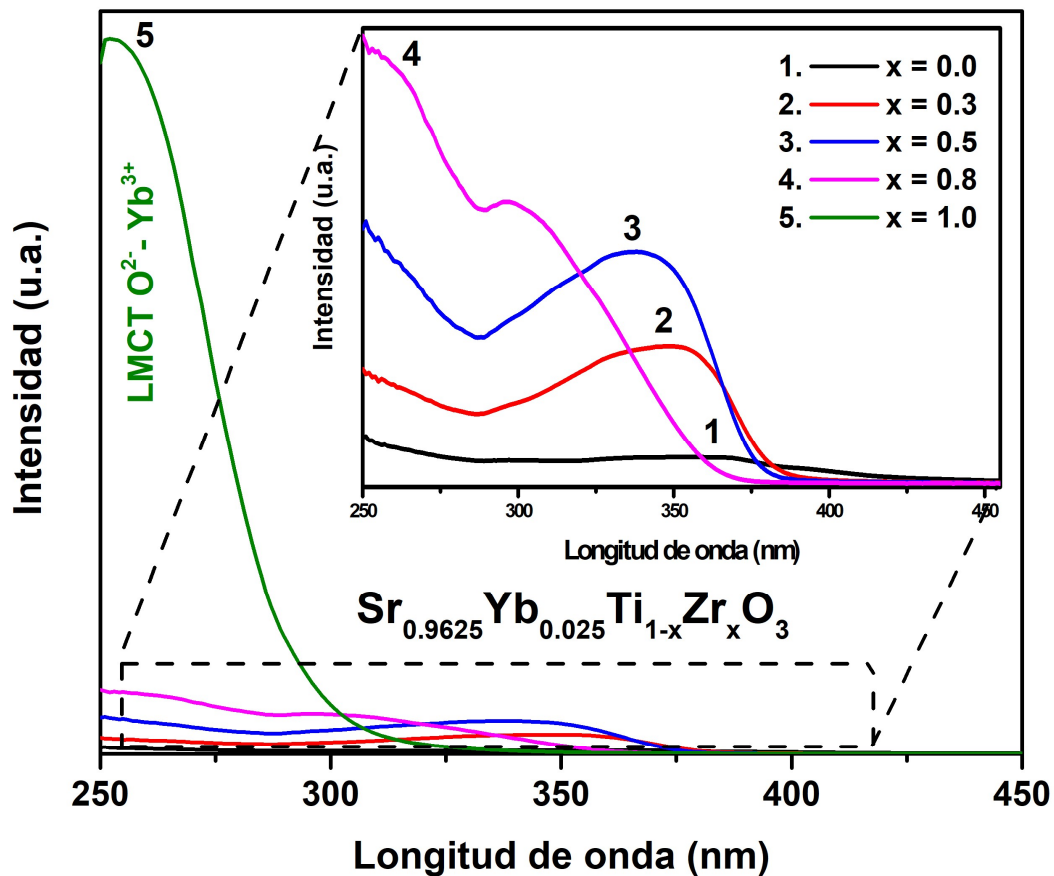


Figura 50 Espectros de excitación de polvos del sistema SYTZO calcinados a  $800^{\circ}C$  por 1 hora monitoreando la emisión en  $\lambda_{em} = 980 \text{ nm}$  ( ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ ). El recuadro muestra un acercamiento a los espectros de las muestras:  $x = 0.0, 0.3, 0.5$  y  $0.8$ .

En la Figura 51 se presentan los espectros de emisión de las muestras del sistema SYTZO al excitarlas en la longitud de onda del máximo que aparece en su correspondiente espectro de excitación (Figura 50):  $\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$  para  $x = 0.0$ ,  $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$  para  $x = 0.3$ ,  $\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$  para  $x = 0.5$ ,  $\lambda_{exc} = 297 \text{ nm}$  para  $x = 0.8$  y  $\lambda_{exc} = 252 \text{ nm}$  para  $x = 1.0$ .

Para  $x = 0.0$ , la emisión es poco intensa comparada con las demás. De hecho, a medida que aumenta la cantidad de  $Zr^{4+}$  en las muestras, la intensidad de la emisión atribuida a la transición  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  gana intensidad hasta que, finalmente, para la muestra con  $x = 1.0$  la emisión es mucho más intensa.

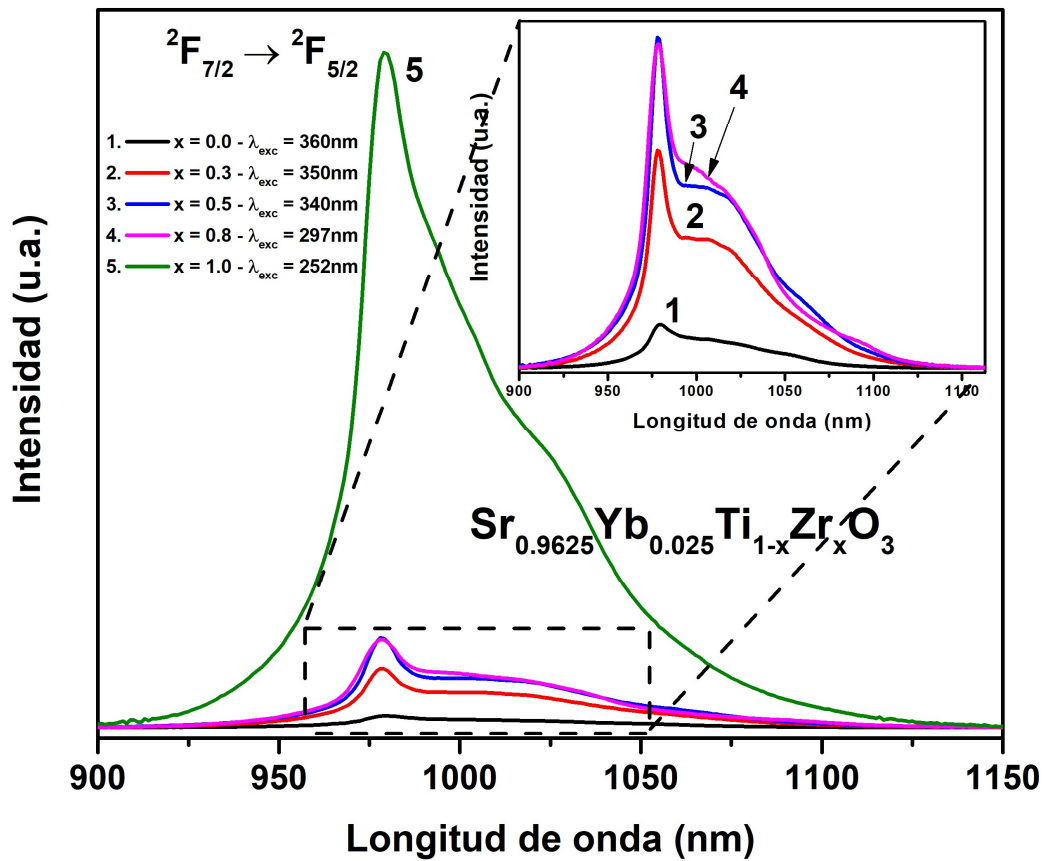


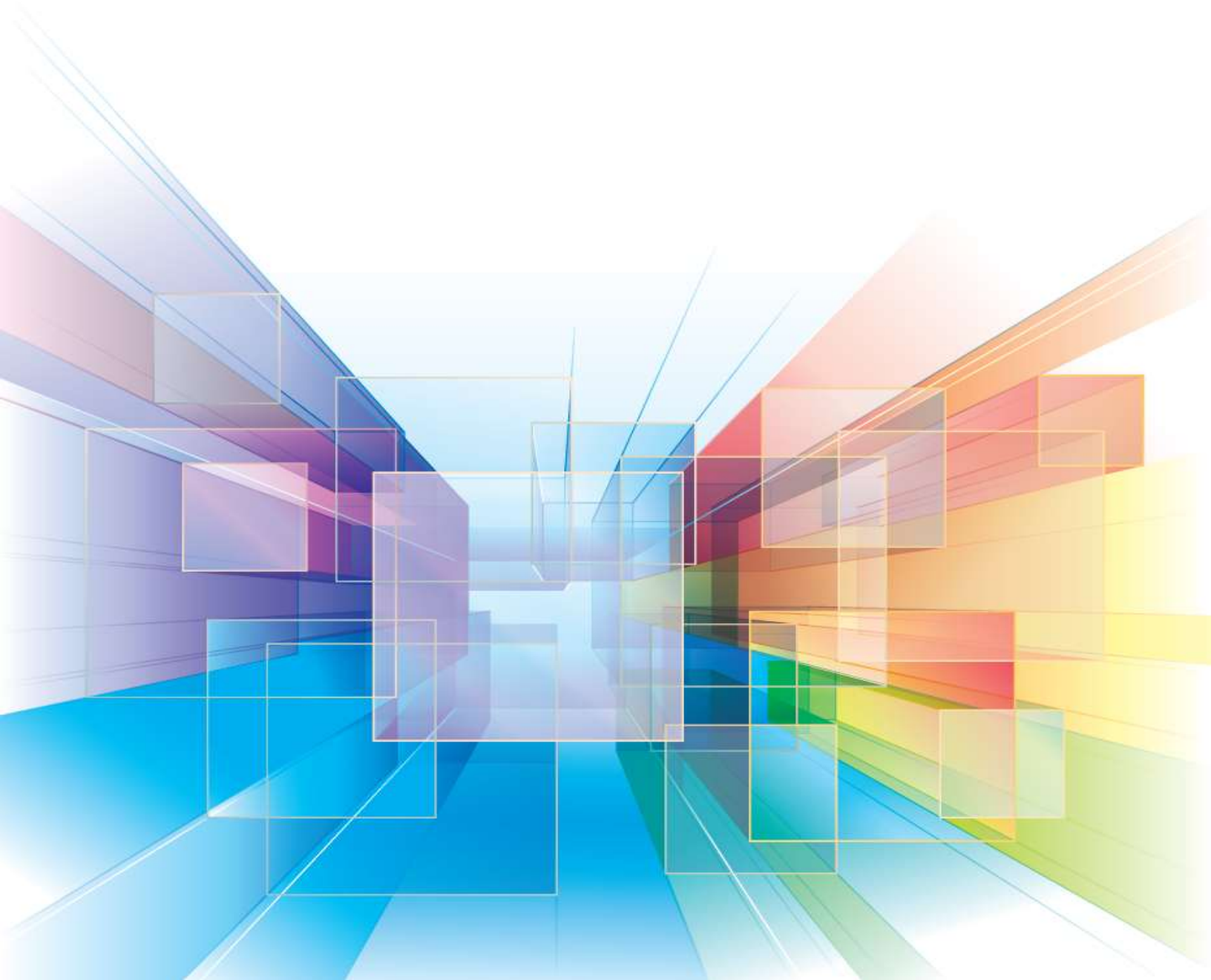
Figura 51 Espectros de emisión de polvos del sistema SYTZO calcinados a 800°C por 1 hora excitando en diferentes  $\lambda_{exc}$  según sea la muestra, indicado en la figura. El recuadro muestra un acercamiento a los espectros de las muestras:  $x = 0.1, 0.3, 0.5$  y  $0.8$ .

Este comportamiento indica dos cosas importantes:

1. Que existe la transferencia de energía desde el estado LMCT  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$  hacia el ion lantánido
2. Que existe una diferencia, importante, entre excitar la luminiscencia de un sistema a través de un estado localizado LMCT  $O^{2-} - Yb^{3+}$  y uno no localizado LMCT  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ .

# CONCLUSIONES

---



## V. Conclusiones

- Se prepararon de forma exitosa polvos policristalinos de las soluciones sólidas  $\text{Sr}_{0.9955}\text{Pr}_{0.003}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) (SPTZO) y  $\text{Sr}_{0.9625}\text{Yb}_{0.025}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.0, 0.3, 0.5, 0.8$  y  $1.0$ ) (SYTZO) mediante el método del complejo polimérico (Pechini) calcinados a  $800^\circ\text{C}$  durante 1 hora.
- El análisis Rietveld realizado a los perfiles de DRX de las muestras de la solución sólida SPTZO permite establecer la evolución de su estructura cristalina en función de  $x$  (cantidad de  $\text{Zr}^{4+}$ ); cúbica ( $Pm-3m$ ) de  $x = 0.0$  a  $x = 0.2$ , tetragonal ( $I4 / mcm$ ) de  $x = 0.3$  a  $x = 0.5$  y ortorrómbica ( $Pnma$ ) de  $x = 0.6$  a  $x = 1.0$ . El corrimiento hacia bajos ángulos, en  $2\theta$ , del máximo de difracción de mayor intensidad para todas las muestras del sistema SPTZO indica un crecimiento del parámetro de red de su celda unitaria. Además, el tamaño promedio de cristalito calculado es de menos de 100 nm para todas las composiciones.
- El tamaño promedio de grano observado por MEB es de; 100 nm para la muestra con  $x = 0.0$ , 50 nm – 100 nm para las muestras que contienen tanto  $\text{Ti}^{4+}$  como  $\text{Zr}^{4+}$  ( $x = 0.1 - x = 0.9$ ) y de varios cientos de nanómetros para la muestra con  $x = 1.0$ . En promedio, todas las muestras policristalinas están constituidas por conglomerados de granos redondos equiaxiales. El análisis por EDS de estas muestras indica la presencia de elemento de Sr, Ti, Zr y O; las intensidades de los picos asociados al Ti y al Zr varían en forma consistente según la composición de la muestra a través de la solución sólida.
- Los valores calculados de  $E_g$  a partir de los espectros de absorción de las muestras del sistema SPTZO incrementan, desde  $x = 0.0$  hasta  $x = 1.0$ , conforme aumenta la cantidad de  $\text{Zr}^{4+}$  en las muestras. El hecho de que estos valores sean más bajos de lo que se esperaba está relacionado con la presencia de un nivel asociado a un estado LMCT  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ .
- En los espectros de excitación de las muestras SPTZO al monitorear la emisión en 489 nm (“azul-verdoso”) y 605 nm (rojo) se observa la presencia de una banda ancha en la región de longitudes de onda de 250 nm – 400 nm la cual se asocia a el estado LMCT  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ . El cambio en el borde de esta banda en las muestras con  $x = 0.9$ ,  $x = 0.99$  y  $x = 1.0$  se asocia con la aparición de un estado LMCT  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  en SZO debido a la incorporación de  $\text{Ti}^{4+}$  a bajas concentraciones; además, como es natural se observó que la energía del estado LMCT

$O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$  es menor que la energía del estado LMCT de  $O^{2-} \rightarrow Zr^{4+}$ . Es importante hacer notar que el estado LMCT  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$  define el borde de absorción para las muestras desde  $x = 0.1$  hasta  $x = 0.9$ , debido a que dicho nivel o representa dicho borde o “enmascara” la banda asociada con la transición banda a banda.

- Las propiedades ópticas de los compuestos se explican de forma bastante razonablemente mediante el diagrama VRBE construido, al tomar como base el modelo de corrimiento químico, a partir de los resultados obtenidos en esta investigación. Este modelo permite explicar que cuanto menor es la diferencia de energía entre el estado LMCT de  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$  y los niveles más altos de  $Pr^{3+}$ , más eficiente es la transferencia de energía desde el material anfitrión al  $Pr^{3+}$ . El predominio de la transición de  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  en las muestras que contienen  $Ti^{4+}$  cuando se excita a través del material anfitrión, está relacionado con un nivel intermedio asociado al estado de LMCT  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$  que debe ubicarse entre los niveles  ${}^3P_0$  y  ${}^1D_2$  del  $Pr^{3+}$ .
- Por otro lado, se demuestra una modulación entre la emisión asociada con las transiciones  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$  y  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  en función de  $x$  cuando las muestras se excitan a través de la transición  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$  a 447 nm. Como finalmente demostramos, este comportamiento permite ajustar el color de la emisión en función de la composición química de los compuestos de la serie SPTZO.
- El análisis de las propiedades luminiscentes del sistema SYTZO permite corroborar la presencia del estado LMCT  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ . Además, permite demostrar que no es necesario tener un estado MMCT para que ocurra dicho proceso de transferencia de energía ente el material anfitrión y el ion lantánido y por último permite diferenciar entre usar un estado localizado y uno deslocalizado respecto al ion ópticamente activo.

## VI. Referencias

- [1]. C.N.R. Rao, "La química en la Educación de Materiales", Journal of Materials Education, 26, 181-184, 2004.
- [2]. W. F. Smith, J. Hashemi, "Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales", 4ta. Edición, Ed. Mc Graw Hill, 2006.
- [3]. Sendra S. J. Ramón, "Dispositivos Optoelectrónicos", <http://www.iuma.ulpgc.es/>, 2001.
- [4]. A. Duran, E. Martínez, J. A. Díaz, J. M. Siqueiros, "Ferroelectricity at room temperature in Pr-doped SrTiO<sub>3</sub>", Journal of Applied Physics, 97, 104109, 2005.
- [5]. S. K. Rout, J. Bera, "Dielectric properties of acceptor doped SrTiO<sub>3</sub> ceramics", Indian Journal of Physics, Vol 78, 8, 819-822, 2004.
- [6]. Q. Y. Zhang, X. Y. Huang, "Recent progress in quantum cutting phosphors", Progress in Materials Science, 55, 353-427, 2010.
- [7]. B. M. van der Ende, L. Aarts, A. Meijerink, "Near-Infrared Quantum Cutting for Photovoltaic", Adv. Mater., 21, 3073-3077, 2009.
- [8]. C. J. Humphreys, "Solid-State Lighting". MRS Bulletin, 33(4), 459-470, 2008.
- [9]. P. Schlotter, R. Schmidt, J. Schneider, "Luminescence conversion of blue light emitting diodes", Appl. Phys. A, vol. 64, 417-418, 1997.
- [10]. G. López-Pacheco, M. E. Villafuerte-Castrejón, E. Barrera-Calva, F. González "Modulation of the Pr<sup>3+</sup> luminescence in the SrTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> solid solution", J. Alloys Compd., 753, 138-148, 2018.
- [11]. T.J. Pérez-Juache, R. López-Juárez, E. Barrera-Calva, F. González, "Luminescent properties of Pr<sup>3+</sup>-doped SrZrO<sub>3</sub> phosphors", J. Lumin., 192, 599-607, 2017.
- [12]. N. C. George, K. A. Denault, Ram Seshadri, "Phosphors for Solid-State White Lighting", Annu. Rev. Mater. Res., 43, 481-501, 2013.
- [13]. M. H. Crawford, "LEDs for Solid-State Lighting: Performance Challenges and Recent Advances", IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron. 15, 1028, 2009.
- [14]. X. Chen and Z. Xia, "Synthesis and Color-tunable Luminescence of Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> Codoped Sr<sub>6</sub>YSc(BO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> Phosphor", Journal of Solid State Lighting, 1:4, 2014.
- [15]. S. Neeraj, N. Kijima, A.K. Cheetham, "Novel red phosphors for solid-state lighting: the system NaM(WO<sub>4</sub>)<sub>2-x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>:Eu<sup>3+</sup> (M = Gd, Y, Bi)", Chemical Physics Letters, 387, 2-6, 2004.
- [16]. W. Shockley, H. J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells", J. Appl. Phys., 32, 510, 1961.
- [17]. B. S. Richards, "Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 90, 2329, 2006.
- [18]. A. West, "Solid State Chemistry and its Applications", 2nd. Edition, 2014.

- [19]. M. Johansson, P. Lemmens, “*Crystallography and Chemistry of Perovskites*”, Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials, 2098-2106, 2006,
- [20]. L. Amaral, A. M. R. Senos, P. M. Vilarinho, “*Sintering kinetic studies in nonstoichiometric strontium titanate ceramics*”, Materials Research Bulletin, 44, 263-270, 2009.
- [21]. W. Ma, D. Mack, J. Malzbender, R. Vaßen, D. Stöver, “*Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped strontium zirconate for thermal barrier coatings*”, Journal of the European Ceramic Society, 28, 3071–3081, 2008.
- [22]. L. Rimai, G. A. deMars, “*Electron Paramagnetic Resonance of Trivalent Gadolinium Ions in Strontium and Barium Titanates*”, Phys. Rev., 127, 702, 1962.
- [23]. C. Howard, K. Knight, B. Kennedy, E. Kisi, “*The structural phase transitions in strontium zirconate revisited*”, J. Phys. Condens. Matter, 12, L677-L683, 2000.
- [24]. R. Mc Knight, C. Howard and M. Carpenter, “*Elastic anomalies associated with transformation sequences in perovskites: I. Strontium zirconate, SrZrO<sub>3</sub>*”, J. Phys., Condens. Matter, 21, 015901, 2009.
- [25]. R. Mc Knight, B. Kennedy, Q. Zhou, M. Carpenter, “*Elastic anomalies associated with transformation sequences in perovskites: II. The strontium zirconate–titanate Sr(Zr,Ti)O<sub>3</sub> solid solution series*”, J. Phys., Condens. Matter, 21, 015902, 2009.
- [26]. G. Celik, S. Cabuk, “*First-principles study of electronic structure and optical properties of Sr(Ti,Zr)O<sub>3</sub>*”, Cent. Eur. J. Phys., 11(3), 387-393, 2013.
- [27]. J. Bera and S.K. Rout, “*SrTiO<sub>3</sub>–SrZrO<sub>3</sub> solid solution: Phase formation kinetics and mechanism through solid-oxide reaction*”, Materials Research Bulletin, 40, 1187–1193, 2005.
- [28]. T. Kam-Yuen Wong, B. J. Kennedy, C. J. Howard, B. A. Hunter and T. Vogt, “*Crystal structures and phase transitions in the SrTiO<sub>3</sub>–SrZrO<sub>3</sub> solid solution*”, J. Solid State Chem., 156, 255-263, 2001.
- [29]. Z. Zhang, J. Koppensteiner, W. Schranz and M.A. Carpenter, “*Anelastic loss behaviour of mobile microstructures in SrZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> perovskites*”, J. Phys. Condens. Matter, 22, 295401, 2010.
- [30]. G. Blasse, B. C. Grabmaier, “*Luminescent Materials*”, Berlin; New York: Springer-Verlag, 1994.
- [31]. D. R. Vij, “*Luminescence of Solids*”, Plenum Press: New York, 1998.
- [32]. A. Kitai, “*Luminescent Materials and Applications*”, John Wiley & Sons, Ltd., 2008.
- [33]. G. H. Dieke, “*Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*”, Wiley Interscience, New York, 1968.
- [34]. G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, “*The Spectra of Doubly and Triply Ionized Rare Earths*”, Appl. Opt., 2, 675–686, 1963.
- [35]. B. Henderson and G. F. Imbusch, “*Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*”, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [36]. G. Liu and B. Jacquier, “*Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*”, Springer Verlag, Berlin, 2005.
- [37]. P. Dorenbos, “*The electronic structure of lanthanide doped compounds with 3d, 4d, 5d, or 6d conduction band states*”, J. Lumin., 151, 224-228, 2014.

- [38]. P. S. Peijzel, A. Meijerink, R.T. Wegh, M.F. Reid, G.W. Burdick, “A complete  $4f^n$  energy level diagram for all trivalent lanthanide ions”, *J. Solid State Chem.*, 178, 448-453, 2005.
- [39]. A. Ellens, H. Andres, A. Meijerink, G. Blasse, “Spectral-line-broadening study of the trivalent lanthanide-ion series. I. Line broadening as a probe of the electron-phonon coupling strength”, *Phys. Rev. B*, 55, 173, 1997.
- [40]. P. Dorenbos, “Energy of the first  $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$  transition of  $\text{Eu}^{2+}$  in inorganic compounds”, *J. Lumin.*, 104, 239-260, 2003.
- [41]. E.G. Rogers, P. Dorenbos, “Vacuum energy referred  $\text{Ti}^{3+/4+}$  donor/acceptor states in insulating and semiconducting inorganic compounds”, *J. Lumin.*, 153, 40-45, 2014.
- [42]. E. Pinel, P. Boutinaud, R. Mahiou, “What makes the luminescence of  $\text{Pr}^{3+}$  different in  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{CaZrO}_3$ ?”, *J. Alloys. Compd.*, 380, 225-229, 2004.
- [43]. E.G. Reut, A.I. Ryskin, “Virtual recharge: Mechanism of Radiationless Transition in Scheelite and Fergusonite Type Crystals Doped with Rare-Earth Ions”, *Phys. Stat. Sol. A*, 17, 47-57, 1973.
- [44]. P. Boutinaud, M. Bettinelli, F. Diaz, “Intervalence charge transfer in  $\text{Pr}^{3+}$ - and  $\text{Tb}^{3+}$ -doped double tungstate crystals  $\text{KRE}(\text{WO}_4)_2$  ( $\text{RE} = \text{Y, Gd, Yb, Lu}$ )”, *Opt. Mater.*, 32, 1659-1663, 2010.
- [45]. P. Boutinaud, R. Mahiou, E. Cavalli, M. Bettinelli, “Luminescent properties of  $\text{Pr}^{3+}$  in titanates and vanadates: Towards a criterion to predict  $^3\text{P}_0$  emission quenching”, *Chem. Phys. Lett.*, 418, 185-188, 2006.
- [46]. P. Boutinaud, L. Sarakha, E. Cavalli, M. Bettinelli, P. Dorenbos and R. Mahiou, “About red afterglow in  $\text{Pr}^{3+}$  doped titanate perovskites”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42, 045106, 2009.
- [47]. P. Boutinaud, R. Mahiou, E. Cavalli, M. Bettinelli, “Red luminescence induced by intervalence charge transfer in  $\text{Pr}^{3+}$ -doped compounds”, *J. Lumin.*, 122, 430-433, 2007.
- [48]. D. Xu, P. Yu, L. Tian, “Luminescence properties of  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Bi}^{3+}$  co-doped  $\text{NaCaTiNbO}_6$  phosphor for red-LEDs”, *J. Rare Earths*, 36, 243-247, 2018.
- [49]. P. Boutinaud, L. Sarakha, R. Mahiou, P. Dorenbos, Y. Inaguma, “Intervalence charge transfer in perovskite titanates  $\text{R}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3: \text{Pr}^{3+}$  ( $\text{R} = \text{La, Gd, Y, Lu}$ )”, *J. Lumin.*, 130, 1725-1729, 2010.
- [50]. Z. Barandiarán, M. Bettinelli, L. Seijo, “Color Control of  $\text{Pr}^{3+}$  Luminescence by Electron-Hole Recombination Energy Transfer in  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{CaZrO}_3$ ”, *J. Phys. Chem. Lett.*, 8, 3095-3100, 2017.
- [51]. Y. Katayama, J. Ueda, S. Tanabe, “Photo-electronic properties and persistent luminescence in  $\text{Pr}^{3+}$  doped ( $\text{Ca,Sr}$ ) $\text{TiO}_3$  ceramics”, *J. Lumin.*, 148, 290-295, 2014.
- [52]. T. Kyômen, R. Sakamoto, N. Sakamoto, S. Kunugi and M. Itoh, “Photoluminescence Properties of  $\text{Pr}$ -Doped ( $\text{Ca,Sr,Ba}$ ) $\text{TiO}_3$ ”, *Chem. Mater.*, 17, 3200-3204, 2005.
- [53]. L. Lin and B. Yan, “Sol-gel synthesis and photoluminescence of  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3: \text{Pr}^{3+}$  phosphors”, *Bull. Mater. Sci.*, 33, 79-83, 2010.
- [54]. Z. Fu, W. Li, H. K. Yang, B. K. Moon, B. C. Choi and J. H. Jeong, “Synthesis, morphology and optical properties of  $\text{SrTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$  phosphors”, *Phys. Scr.*, T139, 014015, 2010.
- [55]. Y. Jin, Y. Hu, L. Chen, X. Wang, G. Ju and Z. Mou, “Luminescence Properties of Dual-Emission (UV/Visible) Long Afterglow Phosphor  $\text{SrZrO}_3: \text{Pr}^{3+}$ ”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 96, 3821-3827, 2013.



- [56]. S. K. Gupta, A. K. Yadav, D. Bhattacharya, S. N. Jha, V. Natarajan, “Visible light emitting  $Ln^{3+}$  ion ( $Ln = Sm, Eu$  and  $Dy$ ) as a structural probe: A case study with  $SrZrO_3$ ”, *J. Lumin.*, 164, 1-22, 2015.
- [57]. H. Guo, N. Dong, M. Yin, W. Zhang, L. Lou, S. Xia, “Green and red upconversion luminescence in  $Er^{3+}$ -doped and  $Er^{3+}/Yb^{3+}$ -codoped  $SrTiO_3$  ultrafine powders”, *J. Alloys Compd.*, 415, 280-283, 2006.
- [58]. C. W. Thiel, H. Cruguel, H. Wu, Y. Sun, G. J. Lapeyre, R. L. Cone, R. W. Equall, R. M. MacFarlane, “Systematics of  $4f$  electron energies relative to host bands by resonant photoemission of rare-earth ions in aluminum garnets”, *Phys. Rev. B Condens. Matter.*, 64, 085107, 2001.
- [59]. C. W. Thiel, H. Cruguel, Y. Sun, G. J. Lapeyre, R. M. MacFarlane, R. W. Equall, R. L. Cone, “Systematics of  $4f$  electron energies relative to host bands by resonant photoemission of rare earth doped optical materials”, *J. Lumin.*, 94, 1-6, 2001.
- [60]. C. W. Thiel, R. L. Cone, “Investigating material trends and lattice relaxation effects for understanding electron transfer phenomena in rare-earth-doped optical materials”, *J. Lumin.*, 131, 386-395, 2011.
- [61]. P. Dorenbos, “Modeling the chemical shift of lanthanide  $4f$  electron binding energies”, *Phys. Rev. B*, 85, 165107, 2012.
- [62]. P. Dorenbos, A. H. Krumpel, E. van der Kolk, P. Boutinaud, M. Bettinelli, E. Cavalli, “Lanthanide level location in transition metal complex compounds”, *Opt. Mater.*, 32, 1681-1685, 2010.
- [63]. P. Dorenbos, “A Review on How Lanthanide Impurity Levels Change with Chemistry and Structure of Inorganic Compounds”, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2, R3001-R3011, 2013.
- [64]. P. Dorenbos and E. Rogers, “Vacuum Referred Binding Energies of the Lanthanides in Transition Metal Oxide Compounds”, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 3, R150-R158, 2014.
- [65]. P. Dorenbos, “The electronic structure of lanthanide doped compounds with  $3d$ ,  $4d$ ,  $5d$ , or  $6d$  conduction band states”, *J. Lumin.*, 151, 224-228, 2014.
- [66]. R. D. Shannon, “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides”, *Acta Crystallogr. Sect. A: Cryst. Phys. Diffr. Theor. Gen. Crystallogr.*, 32, 751-767, 1976.
- [67]. J. Malito, “A plethora of electronegativity scales”, *Chim. Oggi (Chem. Today)*, 13, 57-64, 1995.
- [68]. A. L. Allred, “Electronegativity values from thermochemical data”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 17, 215-221, 1961.
- [69]. WebElements, <https://www.webelements.com>, (last accessed 4th November 2018).
- [70]. C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics”, John Wiley & Sons, Ltd., 2005.
- [71]. M. Pechini, “Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor”, Patent US 3330697 A, 1963.
- [72]. S. Ikeda, M. Hara, J. N. Kondo, and K. Domen, “Preparation of  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  by Polymerized Complex Method and Photocatalytic Decomposition of Water”, *Chem. Mater.*, 10, 72-77, 1998.
- [73]. M. Kakihana, M. Yoshimura, “Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 72, 1427-1443, 1999.
- [74]. A. E. Danks, S. R. Hall and Z. Schnepf, “The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis”, *Mater. Horiz.*, 3, 91, 2016.

- [75]. H. M. Rietveld, “*A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*”, J. Appl. Crystallogr., 2, 65, 1969.
- [76]. X. Bokhimi, “*Refinamiento de estructuras cristalinas por el método Rietveld*”, Mexico, 1997.
- [77]. R. A. Young, “*The Rietveld Method*”, International Union Crystallography, Oxford Science Publications, 1995.
- [78]. A. A. Ortíz, M. S. Briano y R. G. de la Rosa, “*El microscopio electrónico de Barrido: Un instrumento útil para la ciencia*”, UAA, Laboratorio de Microscopía, Aguascalientes, 1-4, 2005.
- [79]. Universidad de Alicante, “*Técnicas de análisis químico superficies*”, Servicios Técnicos de Investigación, 2012.
- [80]. D. Dragoman and M. Dragoman, “*Optical characterization of solids*”, Springer-Verlang, Heidelberg, Germany, 2002.
- [81]. W. Dabrowski, P. Grybos, P. Hottowy, K. Swientek, P. Wiacek, “*Integrated readout of silicon strip detectors for position sensitive measurement of X-rays*”, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A, 512, 213-219, 2003.
- [82]. R. Cheary, A. Coelho, “*A Fundamental Parameters Approach to X-ray Line-Profile Fitting*”, J. Appl. Crystallogr., 25, 109-121, 1992.
- [83]. Bruker, “*TOPAS V-4.2: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data*”, User's manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2009.
- [84]. D. R. Black, D. Windover, A. Henins, J. Filliben and J. P. Cline, “*Certification of Standard Reference Material 660B*”, Nat. Inst. Stand. Technol., 26, 155-158, 2011.
- [85]. G. Hölzer, M. Fritsch, M. Deutsch, J. Härtwig, E. Förster, “ *$K\alpha_{1,2}$  and  $K\beta_{1,3}$  x-ray emission lines of the 3d transition metals*”, Phys. Rev. A, 56, 4554-4568, 1997.
- [86]. M. Järvinen, “*Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect*”, J. Appl. Crystallogr., 26, 525-231, 1993.
- [87]. E. Prince, “*Comparison of profile and integrated-intensity methods in powder refinement*”, J. Appl. Crystallogr., 14, 157-159, 1981.
- [88]. R. Mitchell and A. Chakhmouradian, “*A new Series of complex perovskites  $La_{1-x}Sr_xCr_{1-x}Ti_xO_3$ : structural characterization*”, J. Solid State Chem., 144, 81-85, 1999.
- [89]. P. Dorenbos, “*The electronic structure of lanthanide impurities in  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$ , and related compounds*”, ECS J. Solid State Sci. Technol., 3, R19-R24, 2014.
- [90]. Y. Yang, S. Luo, F. Dong, Y. Ding and X. Li, “*Synthesis of High-Phase Purity  $SrTi_{1-x}Zr_xO_3$  Ceramics by Sol-Spray Pyrolysis Method*”, Mater. Manuf. Process., 30, 585-590, 2015.
- [91]. P. Kubelka, F. Munk, “*Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche*”, Z. Tech. Phys., 12, 593-601, 1931.
- [92]. J. Tauc, R. Grigorovic and A. Vancu, “*Optical properties and electronic structure of amorphous germanium*”, Phys. Stat. Sol., 15, 627-637, 1966.
- [93]. A. J. H. Macke, “*Investigations on the Luminescence of Titanium-Activated Stannates and Zirconates*”, J. Solid State Chem., 18, 337-346, 1976.

- [94]. L. G. J. de Haart, A. J. de Vries and G. Blasse, "On the Photoluminescence of Semiconducting Titanates Applied in Photoelectrochemical Cells", *J. Solid State Chem.*, 59, 291-300, 1985.
- [95]. Y. Cong, B. Li, X. Wang, B. Lei and W. Li, "Synthesis and Optical Property Studies of Nanocrystalline  $ZrO_2$ : Ti Long-Lasting Phosphors", *J. Electrochem. Soc.*, 155, K195-K198, 2008.
- [96]. J. J. Joos, D. Poelman, P. F. Smet, "Energy level modeling of lanthanide materials: review and uncertainty analysis", *Phys. Chem.*, 17, 19058, 2015.
- [97]. G. L. Pacheco, "Caracterización óptica y estructural de la solución sólida  $Sr_{1-1.5(x+y)}Yb_xPr_yTiO_3$ ", PCeIM, UNAM, 2014.
- [98]. G. M. Salley, R. Valiente, H. U. Guedel, "Luminescence upconversion mechanisms in  $Yb^{3+}$ - $Tb^{3+}$  systems", *J. Lumin.*, 94-95, 305-309, 2011.
- [99]. Y. Kuisheng, L. Yan, Y. Chaoyi, L. Liping, Y. Chanhua, Z. Xiyan, "Upconversion Luminescence Properties of  $Ho^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  Co-Doped Nanocrystal  $NaYF_4$  Synthesized by Hydrothermal Method", *J. Rare Earths*, 24, 757-760, 2006.
- [100]. H. Wen, P. A. Tanner, "Energy transfer and luminescence studies of  $Pr^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  co-doped lead borate glass", *Opt. Mater.*, 33, 1602-1606, 2011.
-

## Índice de figuras

Figura 1 Tetraedro de la ciencia e ingeniería de los materiales. ....	11
Figura 2 Celda unitaria de la estructura tipo perovskita $ABX_3$ . A es la esfera verde, B son las azules al centro de los octaedros y X (O) las rojas. ....	15
Figura 3 “Flexibilidad” de la estructura tipo perovskita. ....	16
Figura 4 Diagramas de fases del $SrO - TiO_2$ [20]. ....	16
Figura 5 Diagramas de fases del $ZrO_2 - SrO$ [21]. ....	17
Figura 6 Diagrama de fases Temperatura vs Composición de la solución sólida $SrZrO_3-SrTiO_3$ tomado de la ref. 25. Las transiciones de fase están determinadas a partir de los resultados obtenidos en: $\Delta$ [25], $\square$ [26], $\circ$ [27]. ....	18
Figura 7 Representación esquemática del proceso de luminiscencia: un activador A en un material anfitrión H. ....	19
Figura 8 Diagrama de Dieke. Ilustra los niveles de energía de ion libre de los lantánidos trivalentes [33]. ....	21
Figura 9 Diagrama de energía de los niveles del ion $Pr^{3+}$ y su comportamiento luminiscente en dos materiales. ....	22
Figura 10 Esquema del modelo propuesto por Boutinaud [42], el cual involucra un nivel asociado al estado MMCT $Pr^{4+}-O^{2-}-Ti^{3+}$ (CTS) presente en el $CaTiO_3$ dopado con $Pr^{3+}$ y su ubicación respecto a los niveles f-f del $Pr^{3+}$ . ....	23
Figura 11 Esquemas de energía representativo del modelo propuesto por Barandarián donde se observa la ubicación de los niveles de energía del $Pr^{3+}$ y los estados LMCT $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ del $CaTiO_3:Pr^{3+}$ (izquierda) y $O^{2-} \rightarrow Zr^{4+}$ del $CaZrO_3:Pr^{3+}$ (derecha). ....	25
Figura 12 a) Diagrama de energía de enlace referidos al vacío (VRBE, “Vacuum Referred Binding Energies” por sus siglas en inglés) para el ion $Pr^{3+}$ en $SrZrO_3$ . Y b) Espectros de reflectancia difusa de muestras representativas tomados directamente de los resultados obtenidos en la referencia [11]. ....	26
Figura 13 Espectros de excitación y emisión del $Sr_{0.9925}Pr_{0.005}ZrO_3$ preparadas por reacción en estado sólido (a) y (b), y del $Sr_{0.9925}Pr_{0.005}Zr_{0.99}Ti_{0.01}O_3$ preparado por el método Pechini (c) y (d) tomadas de la referencia [11]. ....	27
Figura 14 Esquema VRBE para todos los iones lantánidos divalentes ( $Ln^{2+}$ en color rojo) y trivalentes ( $Ln^{3+}$ en color azul) en $ZrO_2$ -monoclínico. La letra n se refiere al número de electrones en el ion lantánido [65]. ....	30
Figura 15 Esquema representativo de un excitón [70]. ....	31
Figura 16 Compilado de esquemas de bandas para diferentes compuestos en el que se muestra cómo las energías electrónicas de enlace se relacionan entre sí [65], en el recuadro morado están indicadas las bandas para el STO y el SZO. ....	33
Figura 17 Reacción de poli esterificación involucrada en el método Pechini. ....	35
Figura 18 Fenómeno de difracción de rayos X. ....	36
Figura 19 Patrón de DRX estándar de una muestra policristalina, $SrTiO_3$ calcinado a $800^\circ C$ por 1 h. ....	37
Figura 20 Interacción de los electrones con la materia. ....	39
Figura 21 Interacción del electrón con las capas electrónicas de los átomos de una muestra en MEB. ....	40
Figura 22 Producción de radiación (Rayo X) característica de un átomo. ....	40
Figura 23 Esquema de un espectrofotómetro común de doble haz. ....	41
Figura 24 Diagrama de la óptica de una celda de tipo “Praying Mantis” para medidas de reflectancia difusa; 1. Haz de luz incidente, 2. Muestra y 3. Haz de luz saliente. ....	42
Figura 25 Componentes básicos de un equipo de mediciones fotoluminiscentes. ....	43
Figura 26 Difractómetro de rayos X Bruker D8. ....	48
Figura 27 Microscopio electrónico JEOL JSM-7600F. ....	49
Figura 28 Espectrofotómetro Cary UV-VIS-NIR. ....	50
Figura 29 Espectrómetro de fluorescencia FSP920 El. ....	51

Figura 30 Patrones de DRX de polvos del sistema SPTZO calcinados a 800°C por 1 hora como función de x. .	53
Figura 31 Patrones de DRX de polvos del sistema SPTZO calcinados a 800°C por 1 hora como función de x para dos intervalos representativos: a) 20°-41° y b) 29°-34°, en la escala 2 $\theta$ . .....	54
Figura 32 Perfiles de refinamiento Rietveld de polvos del sistema SPTZO con a) x = 0.1 – cúbico, b) x = 0.5 – tetragonal y c) x = 0.9 – ortorrómbico calcinados a 800°C por 1 hora. ....	56
Figura 33 Parámetro de red de polvos del sistema SPTZO calcinados a 800°C por 1 hora calculados a partir del refinamiento Rietveld en función de x. ....	58
Figura 34 Micrografías MEB y microanálisis EDS de polvos del sistema SPTZO con x = 0.0, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8 y 1.0 calcinados a 800°C por 1 hora. ....	59
Figura 35 Espectros de absorción UV-Visible de polvos del sistema SPTZO calcinados a 800°C por 1 hora. ....	60
Figura 36 Esquema representativo de K-M de la muestra SPTZO con x = 0.5. ....	61
Figura 37 Comportamiento del E <sub>g</sub> como función de la composición calculado a partir de los espectros de reflectancia difusa. ....	62
Figura 38 Espectros de excitación normalizados de polvos del sistema SPTZO calcinados a 800°C por 1 hora monitoreando la emisión en a) 489 nm ( <sup>3</sup> P <sub>0</sub> → <sup>3</sup> H <sub>4</sub> ) y b) 605 nm ( <sup>1</sup> D <sub>2</sub> → <sup>3</sup> H <sub>4</sub> ). ....	63
Figura 39 Diagrama VBRE para los compuestos del sistema SPTZO. E <sub>v</sub> , E <sub>c</sub> y E <sub>ex</sub> representan las energías de enlace de la parte superior de la BV, de la parte inferior de la BC y del estado del excitón, respectivamente. También se representan en este diagrama las energías de enlace para los niveles <sup>3</sup> H <sub>4</sub> , <sup>1</sup> D <sub>2</sub> y <sup>3</sup> P <sub>0</sub> del Pr <sup>3+</sup> , los valores de E <sub>g</sub> (Figura 37) y la energía del estado LMCT de O <sup>2-</sup> → Ti <sup>4+</sup> obtenidas de los espectros de excitación medidos al monitorear λ <sub>em</sub> = 605 nm. ....	66
Figura 40 Espectros de excitación del sistema SPTZO calcinados a 800°C por 1 hora monitoreando la emisión en a) 489 nm ( <sup>3</sup> P <sub>0</sub> → <sup>3</sup> H <sub>4</sub> ) y b) 605 nm ( <sup>1</sup> D <sub>2</sub> → <sup>3</sup> H <sub>4</sub> ). Es importante notar que los valores de x (de adelante hacia atrás) aumentan en los espectros de la izquierda de 0.0 a 0.5 y disminuyen en los espectros de la derecha de 1.0 a 0.5. ....	68
Figura 41 Espectros de excitación de las transiciones f-f de polvos del sistema SPTZO calcinados a 800°C por 1 hora monitoreando la emisión en a) 489 nm ( <sup>3</sup> P <sub>0</sub> → <sup>3</sup> H <sub>4</sub> ) y en b) 605 nm ( <sup>1</sup> D <sub>2</sub> → <sup>3</sup> H <sub>4</sub> ). Es importante notar que los valores de x aumentan (de adelante hacia atrás) en los espectros de la izquierda desde x = 0.0 (SPTO) hasta x = 1.0 (SPZO) y disminuyen (de adelante hacia atrás) en los espectros de la derecha desde x = 1.0 hasta x = 0.0. ....	69
Figura 42 Espectros de emisión normalizados de polvos del sistema SPTZO (x = 0 a x = 0.9, es decir, solo de las que contienen Ti <sup>4+</sup> ) calcinados a 800°C por 1. La muestra x = 0.9 se excito en λ <sub>exc</sub> = 260 nm. Para todas las demás muestras λ <sub>exc</sub> = 340 nm. ....	70
Figura 43 Espectros de emisión (λ <sub>exc</sub> = 447 nm) de la solución sólida SPTZO. El recuadro muestra la relación R / (R+B) en función de x. R y B son, respectivamente, las áreas integradas de las bandas roja y “azul-verdosa” en los espectros. ....	71
Figura 44 Espacio de color CIE 1931, donde se indican las coordenadas de color correspondientes a todas las composiciones de la solución sólida SPTZO. ....	72
Figura 45 Diagrama de energía de los niveles del ion Yb <sup>3+</sup> . ....	74
Figura 46 Patrones de difracción de DRX de polvos del sistema SYTZO calcinados a 800°C por 1 hora como función de x. ....	74
Figura 47 Espectros de absorción UV-Visible de polvos del sistema SYTZO calcinados a 800°C por 1 hora. ....	76
Figura 48 Espectros de excitación normalizados de polvos del sistema SYTZO calcinados a 800°C por 1 hora monitoreando la emisión en λ <sub>em</sub> = 980 nm ( <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>2</sup> F <sub>5/2</sub> ). ....	77
Figura 49 Diagrama VBRE para los compuestos del sistema SPTZO. E <sub>v</sub> y E <sub>c</sub> representan las energías de enlace de la parte superior de la BV y de la parte inferior de la BC, respectivamente. También se representan en este diagrama las energías de enlace para los niveles del estado base del Yb <sup>2+</sup> y el Yb <sup>3+</sup> . ....	78

<i>Figura 50 Espectros de excitación de polvos del sistema SYTZO calcinados a 800°C por 1 hora monitoreando la emisión en <math>\lambda_{em} = 980 \text{ nm}</math> (<math>{}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}</math>). El recuadro muestra un acercamiento a los espectros de las muestras: <math>x = 0.0, 0.3, 0.5</math> y <math>0.8</math>.</i>	80
<i>Figura 51 Espectros de emisión de polvos del sistema SYTZO calcinados a 800°C por 1 hora excitando en diferentes <math>\lambda_{exc}</math> según sea la muestra, indicado en la figura. El recuadro muestra un acercamiento a los espectros de las muestras: <math>x = 0.1, 0.3, 0.5</math> y <math>0.8</math>.</i>	81
<i>Figura 52 Esquema de las principales técnicas de usadas en la iluminación blanca. a) Tres LED's: rojo, verde y azul (RGB), b) Un LED UV con tres fósforos RGB y c) un LED azul con un fósforo "downconverting" amarillo.</i>	103
<i>Figura 53 a) Esquema de un LED-B convencional. Parte de la luz azul del chip LED se puede combinar con la luz amarilla convertida por el fósforo. b) Espectro de emisión representativo de un LED-B, se muestra la excitación del LED azul y la radiación amarilla transformada por el fósforo lo cual al combinarse se obtiene luz blanca.</i>	104
<i>Figura 54 Espectros de emisión (<math>\lambda_{exc} = 447 \text{ nm}</math>) de la solución sólida SPTZO. El recuadro muestra la relación entre las áreas integradas de las bandas roja y verdeazulada en los espectros (izquierda) y espacio de color CIE 1931, donde se indican las coordenadas de color correspondientes a todas las composiciones de la solución sólida SPTZO (derecha).</i>	105
<i>Figura 55 Luminiscencia del sistema SYTZO; a) Espectros de excitación (<math>\lambda_{em} = 980 \text{ nm}</math>) y b) Espectros de emisión (<math>\lambda_{exc} =</math> en diferentes máximos de excitación indicados en a) normalizados de la solución sólida SPTZO. Los recuadros en cada conjunto de espectros indican una región promedio donde existen respuesta luminiscente.</i>	108
<i>Figura 56 Esquema de conversión descendente de fotones en la solución sólida SYTZO.</i>	109

## Índice de tablas

<i>Tabla 1</i> Compilación de propiedades atómicas de cationes representativos. El radio iónico de Shannon (efectivo) $r_s$ está en pm ( $10^{-12}m$ ). La electronegatividad de Pauling corregida $\chi$ es adimensional, y los potenciales de ionización están en eV. ....	29
<i>Tabla 2</i> Valores de parámetros (en eV) que definen las curvas de zigzag de energía de unión de electrones 4f para lantánidos divalentes y trivalentes en compuestos [63]. ....	32
<i>Tabla 3</i> Datos necesarios para construir los esquemas VRBE. Los valores están en eV. ....	33
<i>Tabla 4</i> Materiales preparados en esta investigación. ....	47
<i>Tabla 5</i> Radios catiónicos efectivos de titanio y circonio de Shannon & Prewitt [66]. ....	55
<i>Tabla 6</i> Posiciones atómicas de los iones para el refinamiento Rietveld de polvos del SPTZO [28, 88]. <sup>a</sup> El valor inicial de $x$ usado para el refinamiento fue el indica en la tabla 1 de la referencia [28] para $SrTi_{0.5}Zr_{0.5}O_3$ . <sup>b</sup> Se transformó el ajuste no convencional Pbnm del grupo espacial 62 reportado en [28] en su arreglo estándar Pnma. <sup>c</sup> Los valores iniciales para las coordenadas refinables fueron los indicadas en la tabla 1 de la referencia [28] para $SrTi_{0.2}Zr_{0.8}O_3$ . ....	57
<i>Tabla 7</i> Resultados del refinamiento Rietveld para polvos del sistema SPTZO calcinados a 800°C por 1 hora. ....	57
<i>Tabla 8</i> Propiedades ópticas de la serie de compuestos SPTZO. Estos datos se utilizaron para construir el diagrama VRBE de la Figura 39. Los valores están en eV y son referentes al vacío. ....	67
<i>Tabla 9</i> Propiedades ópticas de la serie de compuestos SPTZO y SYTZO. Estos datos se utilizaron para construir el diagrama VRBE de la Figura 49. Los valores están en eV y son referentes al vacío. ....	79

## Apéndices

### I. Archivo input de refinamiento

```
'15/11/2017 SPT_02_Z_08_0_800_C_1h

'residues to see goodness of the fit
r_wp 7.516

'write standard deviations
do_errors

'The maximum number of refinement iterations, iters is set to 500000 by default
iters 100000

'chi2_convergence_criteria value of 0.001 is sufficient for routine refinements
chi2_convergence_criteria 0.0001

'Diffractometer_060509

'Reading the diffraction pattern
xdd SPT_0_2Z0_80_800C_1h.raw

Diffractometer_060509

'Modeling background
bkg @ 339.684617`_0.782222882 -49.9283011`_0.979539917 5.67025584`_0.938404607
One_on_X(, 0)

'Specimen is outside of diffraction plane
Specimen_Displacement(@, 0.03547`_0.00351)
Zero_Error(, 0)

'Definition of the crystalline structure for anatase
str
phase_name SrZr03_1h_700C
scale @ 0.000642023536`_5.31e-006
```



```

'unit cell
    space_group "P_n_m_a"
    a @ 5.73736`_0.00033
    b @ 8.11311`_0.00041
    c @ 5.77845`_0.00069
    al 90
    be 90
    ga 90

'atom basis in the unit cell
    site Zr x 0 y 0 z 0 occ Zr+4 @ 0.8000`_864374.6444 beq 0
    site Ti x 0 y 0 z 0 occ Zr+4 @ 0.2000`_864374.6444 beq 0
    site Sr x @ 0.50309`_0.00162 y 0.25 z @ -0.00859`_0.00114 occ Sr+2 1 beq 0 'x @ 0.52420 y 0.25 z
@ 0.004
    site O1 x @ 0.23376`_0.00571 y @ -0.02041`_0.00220 z @ 0.27130`_0.00677 occ O-2 1 beq 0 'x 0.2837
y 0.02500 z 0.2197
    site O2 x @ 0.96973`_0.00579 y 0.25 z @ 1.09963`_0.00432 occ O-2 1 beq 0 'x 0.988 y 0.25
z 0.911

'Microstructure

'Average crystallite size in A

    spherical_harmonics_hkl sh_an
    sh_order 6 load sh_Cij_prm {
        y00 sh_an_c00 3.95197`_0.04609 min 0
        y20 sh_an_c20 8.03261`_0.13580
        y22p sh_an_c22p 0.05974`_0.04994
        y40 !sh_an_c40 0
        y42p !sh_an_c42p 0
        y44p !sh_an_c44p 0
        y60 !sh_an_c60 0
        y62p !sh_an_c62p 0
        y64p !sh_an_c64p 0
        y66p !sh_an_c66p 0
    }

    '1/Size = sh is calculated in 1/(Angstrom*1000) and lor_fwhm in degrees
    lor_fwhm = 0.0572957795130823 sh_an Lam/ Cos(Th);

```

```
'aver_size is an estimated of the average size in Angstroms
prm aver_size_anatase = 1000 / sh_an_c00 ;: 253.03836`_2.95114
```

'Microstrain

'Modelling with symmetrized spherical harmonics

```
spherical_harmonics_hkl sh_strain
```

```
sh_order 6 load sh_Cij_prm {
    y00 !sh_strain_c00 1.00000
    y20 !sh_strain_c20 0
    y22p !sh_strain_c22p 0
    y40 !sh_strain_c40 0
    y42p !sh_strain_c42p 0
    y44p !sh_strain_c44p 0
    y60 !sh_strain_c60 0
    y62p !sh_strain_c62p 0
    y64p !sh_strain_c64p 0
    y66p !sh_strain_c66p 0
}
```

```
prm aver_strain 0.67577`_0.00787
```

```
gauss_fwhm = aver_strain sh_strain Tan(Th) + 0.0001 ;
```

'Preferential orientation

'Modelling with symmetrized spherical harmonics

```
spherical_harmonics_hkl sh_po_an
```

```
sh_order 6 load sh_Cij_prm {
    y00 !sh_po_an_c00 1.00000
    y20 !sh_po_an_c20 0
    y22p !sh_po_an_c22p 0
    y40 !sh_po_an_c40 0
    y42p !sh_po_an_c42p 0
    y44p !sh_po_an_c44p 0
    y60 !sh_po_an_c60 0
    y62p !sh_po_an_c62p 0
    y64p !sh_po_an_c64p 0
    y66p !sh_po_an_c66p 0
}
```

```

scale_pks = sh_po_an ;

Phase_Density_g_on_cm3 ( 5.60174`_2753758.04268)
MW( 907.370`_446053765.743, 268.974324`_0.0383854334, 100.000`_0.000)

'Modeling the effects of sample transparency
Absorption_With_Sample_Thickness_mm_Shape_Intensity(@, 15.50034`_0.31803 max 123.6, ,0.2) '123.6

Out_X_Yobs(obs.xy)
Out_X_Ycalc(teor.xy)
Out_X_Difference(diference.xy)
Out_CIF_STR(oxy.cif)
Create_2Th_Ip_file(mark.xy)
append_bond_lengths

macro Diffractometer_060509
{
    x_calculation_step 0.005
    convolution_step 1

    'The data were obtained from Hoelzer(Phys. Rev. A 6, 4554 (1997)

    lam
    ymin_on_ymax 0.00001
    la 0.579 lo 1.5405902 lh 0.4374157
    la 0.080 lo 1.5410632 lh 0.6432140
    la 0.236 lo 1.5443983 lh 0.5128764
    la 0.105 lo 1.5446848 lh 0.6872322
    la 0.0020 lo 1.3922 lh 0.55

    Radius(280) 'Goniometra radius

    'D8 Lynxeye
    LP_Factor(!th2_monochromator, 0)

    'Full_Axial_Model
    filament_length          12 'Axial length of the X-ray source in mm

```

```

sample_length      20  'Axial length of the sample in mm
receiving_slit_length  16  'Axial length of the detector slit in mm

Lynxeye it is the length of the Si strip
primary_soller_angle  2.58460098  '2.553 in degrees
secondary_soller_angle  2.64227564  '3.113 in degrees

Divergence(, 0.26)  'Fixed divergence slit in degrees
Slit_Width(, 0.075)  'Detector slit in equatorial plane in mm

width of each Si strip

'Tube tails

prm !source_width 0.04 'Source width in mm
prm !c1 0 'Effective width of tube tails in the equatorial plane
      'perpendicular to the X-ray beam - negative z-direction [mm].
prm !d1 0 'Effective width of tube tails in the equatorial plane
      'perpendicular to the X-ray beam - positive z-direction [mm]
prm !e1 0.000001 'Fractional height of the tube tails relative to the main beam.

stacked_hats_conv
  whole_hat = source_width 57.2957795130823 / Rs;
  half_hat = c1 57.2957795130823 / Rs ;
  hat_height = e1 ;
  half_hat = d1 57.2957795130823 / Rs ;
  hat_height = e1 ;
}

C_matrix_normalized
{
      1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22
m5a0c943e_3    1: 100 -8 -7  2 14 14 -10 -15 -56 -37 -26  0 -0  7 -1 -10 11 -5 15 11  9 19
bkg411074640   2:  -8 100 -7 17 -40 -41 10 17 -5 -8 -4 -0  0 -31 37  5 -16 -6 -12 -5 -12 -39
bkg411074641   3:  -7 -7 100 -3  9  8  4 23  3  5 -3  0 -0  0  7  4 -4  4 -7 -11 -8 -25
bkg411074642   4:  2 17 -3 100 21 21 -5 -3  2  6  5  0 -0  8 -26 -4 13 -10 -7 12  5 20
sh_an_c00       5: 14 -40  9 21 100 91 -34 -5 16 22 -10  0 -0 11 -17 -15 21 -31 12 38 12 29
sh_an_c20       6: 14 -41  8 21 91 100 -44 -8 14 27 -11 -0  0 10 -20  1 26 -14  4 35 29 32
sh_an_c22p      7: -10 10  4 -5 -34 -44 100  3 -24 -7 14  0 -0  1 -2 -21 17  2  3 -8 -71 -13

```

```
scale41022584      8: -15 17 23 -3 -5 -8  3 100  3  2 -6 -0  0 -8 18 -13 -13 -0 -7 -22 -9 -81
a40987072          9: -56 -5  3  2 16 14 -24  3 100  6 -25 -0  0  1 -1  4 -9 -3  1 -1 27 -0
b40988352         10: -37 -8  5  6 22 27 -7  2  6 100 -27  0 -0  2 -8  3 10  0 -2  9 12  3
c40988512         11: -26 -4 -3  5 -10 -11 14 -6 -25 -27 100 -0  0 -3 -13 -1  2 -3 -10 -0 -29  9
occ40989152       12:  0 -0  0  0  0 -0  0 -0 -0  0 -0-100 100 -0 -0  0 -0  0 -0 -0  0  0
occ40988672       13: -0  0 -0 -0 -0  0 -0  0  0 -0  0 100-100  0  0 -0  0 -0  0 -0 -0 -0 -0
x84484016         14:  7 -31  0  8 11 10  1 -8  1  2 -3 -0  0 100 -10 -7  2  9 28 -1  1 23
z84480416         15: -1 37  7 -26 -17 -20 -2 18 -1 -8 -13 -0  0 -10 100  4 -36 -10  7 -11 -8 -43
x84481216         16: -10  5  4 -4 -15  1 -21 -13  4  3 -1  0 -0 -7  4 100 -16 49 -37 11 12  5
y84480216         17: 11 -16 -4 13 21 26 17 -13 -9 10  2 -0  0  2 -36 -16 100 11 -1 51 -2 29
z84483416         18: -5 -6  4 -10 -31 -14  2 -0 -3  0 -3  0 -0  9 -10 49 11 100  6 -26  9 -4
x84483216         19: 15 -12 -7 -7 12  4  3 -7  1 -2 -10 -0  0 28  7 -37 -1  6 100 -7  5  3
z84481616         20: 11 -5 -11 12 38 35 -8 -22 -1  9 -0 -0 -0 -1 -11 11 51 -26 -7 100  3 29
aver_strain       21:  9 -12 -8  5 12 29 -71 -9 27 12 -29  0 -0  1 -8 12 -2  9  5  3 100 18
m5a0c943e_2      22: 19 -39 -25 20 29 32 -13 -81 -0  3  9  0 -0 23 -43  5 29 -4  3 29 18 100
}
```

## II. Tabla de parámetros de posiciones

SPTZO		x	y	z
x = 0.7	$\text{Sr}^{2+}$	0.489(1)	0.25	0.006(3)
	$\text{O}^{2-}$ (1)	0.226(8)	-0.032(4)	0.27(1)
	$\text{O}^{2-}$ (2)	1.028(8)	0.25	1.05(1)
x = 0.8	$\text{Sr}^{2+}$	0.503(2)	0.25	-0.008(1)
	$\text{O}^{2-}$ (1)	0.233(6)	-0.020(2)	0.271(7)
	$\text{O}^{2-}$ (2)	0.969(6)	0.25	1.099(4)
x = 0.9	$\text{Sr}^{2+}$	0.5124(6)	0.25	-0.008(1)
	$\text{O}^{2-}$ (1)	0.214(3)	-0.024(2)	0.272(5)
	$\text{O}^{2-}$ (2)	0.997(4)	0.25	1.098(5)
x = 1.0	$\text{Sr}^{2+}$	0.5167(3)	0.25	-0.0050(1)
	$\text{O}^{2-}$ (1)	0.211(2)	-0.023(1)	0.279(3)
	$\text{O}^{2-}$ (2)	0.989(2)	0.25	1.102(3)

### III. Aplicaciones potenciales

A la luz de los resultados obtenidos para las propiedades ópticas de las muestras del sistema SPTZO y SYTZO, en este apartado se describen las posibles aplicaciones tecnológicas que pueden tener estos fósforos.

#### **Iluminación de estado sólido**

Debido a la escasez de fuentes sustentables de energía y el problema climático que conlleva el calentamiento global, el desarrollo tecnológico de nuevos productos ahorradores de energía ha tenido un enorme crecimiento en años recientes. Una de estas tecnologías es la que se relaciona con en el campo de la iluminación convencional, dentro de las cuales el ejemplo más representativo de esto es la iluminación de estado sólido basada en LED's, ("Light Emitting Diode" o en español, diodo emisor de luz). Este tipo de tecnologías se considera emergente y con el potencial de lograr superar en gran medida la eficiencia de los sistemas de iluminación tradicionales basados en lámparas. El más importante de este tipo de dispositivos es el LED de luz Blanca (LED-B) el cual ha atraído una gran atención debido a las posibles aplicaciones en indicadores, iluminación arquitectónica verde, faros de automóviles, retroiluminación e iluminación general. Los LED-B se han convertido en un tipo de fuente de iluminación diaria con excelentes propiedades como la alta eficiencia, buena estabilidad a la luz, larga vida operativa y características ecológicas [8, 12-13].

---

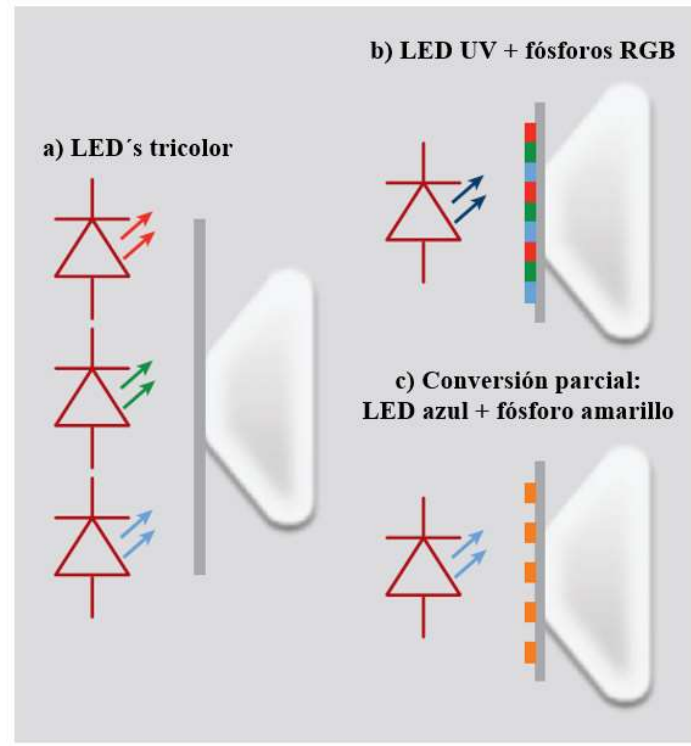


Figura 52 Esquema de las principales técnicas de usadas en la iluminación blanca. a) Tres LED's: rojo, verde y azul (RGB), b) Un LED UV con tres fósforos RGB y c) un LED azul con un fósforo "downconverting" amarillo.

Las tres principales técnicas que se utilizan para obtener luz blanca con un dispositivo de estado sólido (LED-B) son, Figura 52:

1. LED's que emitan en diferentes longitudes de onda (RGB) acoplados a un solo dispositivo.
2. Un LED ultravioleta combinado con fósforos transformadores (es decir, conversión descendente) de la energía de los fotones los cuales emitan en los colores; rojo, verde y azul (RGB).
3. Un LED azul acoplado a un fósforo amarillo de tal manera que transforme parte de la excitación azul del diodo y a su vez permita el paso del resto del porcentaje de esta excitación (es decir, conversión descendente parcial).

El dispositivo de iluminación LED-B que acopla un LED azul y un fósforo "amarillo" para producir luz blanca de estado sólido (técnica c) es el más comúnmente producido hoy en día debido a la alta eficiencia que tienen los LED azules y a la emisión amarilla del fósforo: YAG dopado con  $Ce^{3+}$ , Figura 53. Se han realizado muchos estudios acerca de cómo preparar fósforos convertidores de luz ultravioleta (UV) o azul en una combinación de luz roja-verde-azul para obtener luz blanca [14].



Sin embargo, dichos dispositivos tienen el inconveniente de presentar un bajo Índice de Reproducción de Color (IRC) y una alta Temperatura de Color de Correlación (TCC) [15], esto debido a la falta de un componente en el color rojo. Los LED-B se pueden fabricar bombeando fósforos azules, verdes y rojos revestidos en un LED casi UV (n-UV), el cual tiene la ventaja de presentar alto IRC [12].

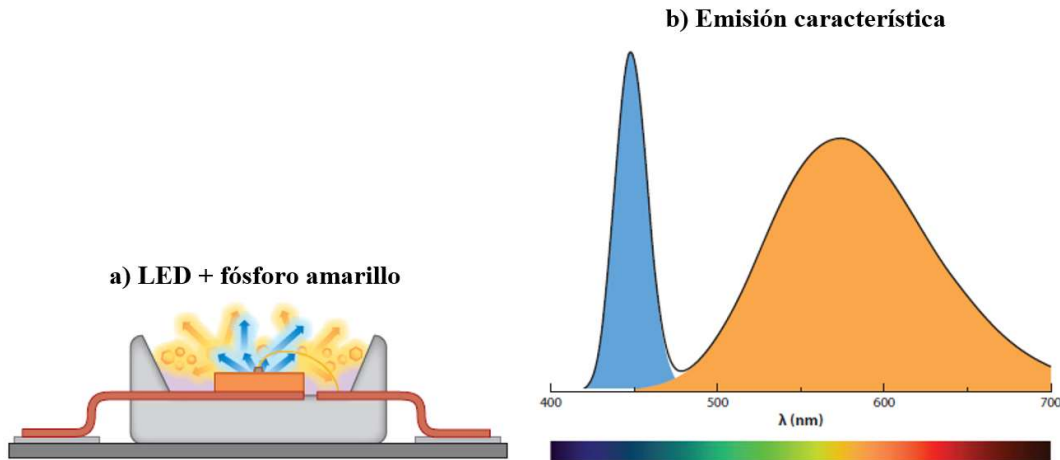


Figura 53 a) Esquema de un LED-B convencional. Parte de la luz azul del chip LED se puede combinar con la luz amarilla convertida por el fósforo. b) Espectro de emisión representativo de un LED-B, se muestra la excitación del LED azul y la radiación amarilla transformada por el fósforo lo cual al combinarse se obtiene luz blanca.

Por esta y muchas más razones, es necesario el desarrollo de nuevos fósforos multicolores para aplicaciones en iluminación de estado sólido y en el campo de los materiales ópticos. Comúnmente, los fósforos son la combinación de un material anfitrión dopado con bajas concentraciones de un ion activador. Se han realizado muchos esfuerzos en la búsqueda de fósforos apropiados que puedan transformar la luz ultravioleta o azul en una combinación de luz roja, verde y azul para producir luz blanca [8].

Por esta razón es importante evaluar la posibilidad de que la solución sólida SPTZO pueda ser un fósforo adecuado con propiedades luminiscentes óptimas para iluminación de estado sólido. En la Figura 54, se presenta la respuesta luminiscente de las soluciones sólidas del sistema SPTZO al excitarlas en  $\lambda_{exc} = 447 \text{ nm}$  (luz azul), es claro notar la modulación del color desde una predominante luminiscencia en el rojo para la muestra  $\text{Sr}_{0.9955}\text{Pr}_{0.003}\text{TiO}_3$  ( $x = 0.0$ ) hasta una “azul-verdosa” para la muestra  $\text{Sr}_{0.9955}\text{Pr}_{0.003}\text{ZrO}_3$  ( $x = 1.0$ ) esto, como ya lo habíamos visto, asociado a la incorporación de  $\text{Zr}^{4+}$  en el material anfitrión. Este cambio se refleja, de igual manera, en la representación del color en el diagrama CIE presentado de igual manera en la Figura 54.

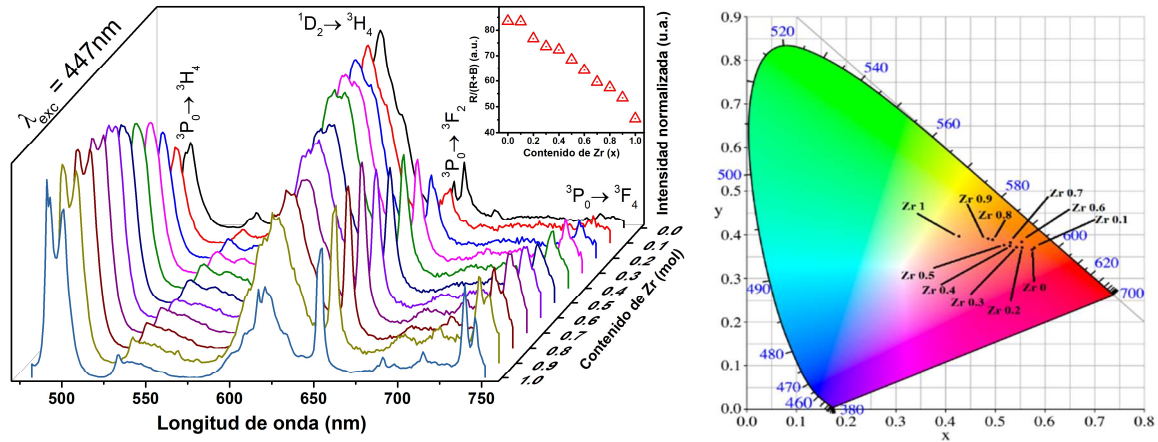


Figura 54 Espectros de emisión ( $\lambda_{exc} = 447 \text{ nm}$ ) de la solución sólida SPTZO. El recuadro muestra la relación entre las áreas integradas de las bandas roja y verdeazulada en los espectros (izquierda) y espacio de color CIE 1931, donde se indican las coordenadas de color correspondientes a todas las composiciones de la solución sólida SPTZO (derecha).

El hecho de poder tener un fósforo capaz de modular su respuesta luminiscente desde un rojo intenso hasta un verdeazulado bajo una excitación de  $\lambda_{exc} = 447 \text{ nm}$  podría ser capaz de ser utilizado para convertir luz azul en una combinación de luz roja-verde-azul y de este modo obtener luz blanca. Las ventajas de este sistema es que permite, de cierto modo a placer, manipular el color de la luminiscencia, además de que no tendría el inconveniente de presentar una alta TCC ya que tiene un componente en rojo para todas las composiciones. Si bien los límites de esta investigación solo abarcan hasta la síntesis y caracterización del material, los resultados indican un comportamiento luminiscente que podría ser tomado en cuenta para posibles aplicaciones en iluminación de estado sólido.

Otra posible aplicación de los fósforos preparados en esta investigación es la relacionada con el sistema SYTZO ya que los resultados indican que este sistema es capaz de transformar la energía de los fotones de la zona del UV (200 nm – 400 nm) a la región del infrarrojo ( $\sim 1 \text{ eV}$ ). Lo cual es de gran interés para aplicaciones tecnológicas en ciencia de materiales.

## Celdas solares

La principal fuente de pérdida de energía (alrededor del 70%) de una celda fotovoltaica de silicio cristalino (Si-c) está relacionada con la llamada “discordancia espectral” entre las energías de los fotones provenientes del sol y la brecha de energía de la celda solar [16]. Una celda solar genera un par hueco-electrón al absorber un fotón por arriba de la brecha de energía [17]. Los fotones con energías menores que la brecha de energía no se absorben y para los fotones cuyas energías exceden la brecha de energía, el exceso de energía se pierde como calor durante la rápida termalización de los portadores de carga “calientes”. Esto es, fotones de baja energía (IR) no son absorbidos por la celda solar mientras que los de alta energía (UV - “Vis”) no son utilizados de manera eficiente, dando lugar a la transparencia en el primer caso y a la disipación de calor en el segundo. Al considerar estas fuentes de pérdida de energía, la eficiencia energética máxima que puede alcanzarse se conoce como el Límite de Shockley y Queisser (LSQ). Para el espectro solar, el límite es de 30% para una celda solar con un band gap de 1.1 eV (parecido al del Si-c).

Para incrementar la eficiencia de la celda estándar de Si-C más allá del LSQ, se han realizado varias investigaciones que describen dos principales planteamientos:

1. Adaptar la celda solar. En este caso se han logrado obtener resultados exitosos, aunque costosos, utilizando una celda solar multicapa, la cual alcanza eficiencias de hasta el 40 % al combinar diferentes tipos de materiales semiconductores.
2. Adaptar el espectro solar. Esta técnica ha recibido menos atención que la primera a pesar de que, mediante la conversión ascendente (CA) y conversión descendente (CD) de fotones utilizando los niveles energéticos de iones lantánidos trivalentes, es posible modificar el espectro solar y de esta manera reducir las pérdidas energéticas debidas a la, antes mencionada, discrepancia espectral.

En el caso de la CA dos fotones de baja energía (IR), que no pueden ser absorbidos por la celda solar, se “suman” para dar como resultados un fotón de alta energía (UV-Vis) que si puede ser absorbido por la celda. En el caso de la CD ocurre el proceso inverso en el cual un fotón de alta energía (UV-Vis) se divide en dos de menor energía (IR) que si pueden ser absorbidos por la celda en forma eficiente.

---

Los procesos de CA y CD de fotones pueden ocurrir en un ion lantánido solamente o involucrar la transferencia de energía entre dos o más iones co-dopantes en el mismo material anfitrión. La posición relativa de los niveles de energía de iones lantánidos ofrece oportunidades inmejorables para diseñar materiales que aprovechen de manera más eficiente la transferencia de energía del espectro solar a la celda de Si-c estándar. La línea de investigación más importante de este “peculiar” comportamiento de los iones lantánidos, basada en el fenómeno de CD de fotones, ha sido la que se vincula con la industria de la iluminación. A pesar del gran número de trabajos que se han realizado en esta área, aún hay muchos desafíos que se deben solucionar antes de que pueda emplearse un fósforo, con eficiencias óptimas, en dispositivos relacionados con iluminación.

En el caso de las celdas solares, la primera demostración experimental (exitosa) de la CD de fotones de un fósforo, utilizando las propiedades luminiscentes de iones lantánidos, fue el  $\text{YPO}_4$  co-dopado con iones lantánidos de  $\text{Tb}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ , en donde la transferencia de energía fue de un ion de  $\text{Tb}^{3+}$  a dos iones de  $\text{Yb}^{3+}$  [98]. En este caso, la eficiencia máxima de transferencia de energía que se obtuvo fue de 88% en el IR cercano. Después de esto, se han publicado varios trabajos más para el par de iones lantánidos  $\text{Tb}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  incorporados en otros materiales anfitrión como  $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{GdBO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaF}_2$ . De igual manera se ha reportado CD eficiente en otras parejas de iones lantánidos;  $\text{Tm}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  [99] y  $\text{Pr}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  [97, 100].

En el caso de la solución sólida SYTZO la idea podría ser tomar fotones de alta energía (UV) y convertirlos en fotones menos energético (IR) para que puedan, de esta manera, ser aprovechados por la celda de Si-c evitando así pérdidas energéticas y aumentando la eficiencia de la celda fotoeléctrica. De igual manera que en el caso de los fósforos para aplicaciones en iluminación de estado sólido, es importante analizar la posibilidad de utilizar el sistema SYTZO para posibles aplicaciones en fósforos para aumentar, de cierto modo, la eficiencia de una celda solar estándar. La Figura 55 presenta los resultados de la caracterización óptica del sistema SYTZO. Los recuadros, de color amarillo y morado en los espectros de excitación y emisión, respectivamente, indican regiones (promedio) de longitudes de onda en la cual el sistema SYTZO presenta una respuesta luminiscente. Además, se puede observar que las muestras del sistema SYTZO son capaces de absorber energía, dependiendo del tipo de muestra, en la región de 250 nm – 450 nm (UV), aproximadamente, transformarla y, a través del  $\text{Yb}^{3+}$ , emitirla en la región de 950nm – 1000 nm (IR). Este comportamiento puede ser aprovechado en las celdas de Si-c, las cuales tienen un máximo de eficiencia alrededor de 1 eV, lo cual es justamente la región donde emiten estas muestras.

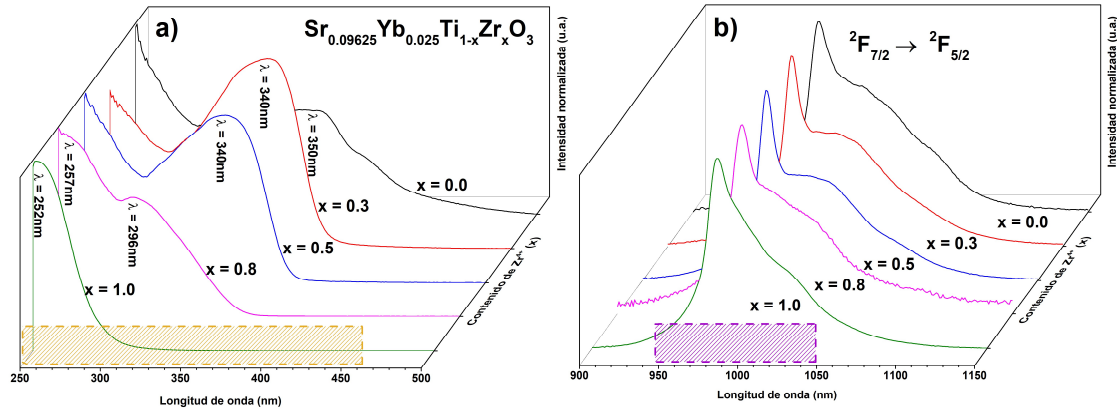


Figura 55 Luminiscencia del sistema SYTZO; a) Espectros de excitación ( $\lambda_{em} = 980 \text{ nm}$ ) y b) Espectros de emisión ( $\lambda_{exc} =$  en diferentes máximos de excitación indicados en a) normalizados de la solución sólida SPTZO. Los recuadros en cada conjunto de espectros indican una región promedio donde existen respuesta luminiscente.

Si bien, esta investigación solo se limita a la caracterización, análisis e interpretación de las propiedades ópticas del sistema SYTZO, el análisis de las propiedades ópticas del sistema SYTZO permitió corroborar la existencia del estado asociado a la transferencia de carga LMCT, estos resultados son semejantes con los ya reportados en otros trabajos para fósforos con posibles aplicaciones en el mejoramiento de la eficiencia de celdas solares de Si-c.

La Figura 56 muestra un esquema del comportamiento de las propiedades ópticas de esta solución sólida y su potencial interacción con el espectro solar y la celda de Si-c. Se observa que estos materiales tienen la capacidad de capturar energía de una región del espectro solar donde no son tan eficientes estos tipos de dispositivos, pero con la CD de fotones, se puede transformar, de cierto modo, en fotones de una energía donde la celda presenta una alta eficiencia, además de coincidir con la región del espectro solar donde no es muy intensa la emisión del sol.

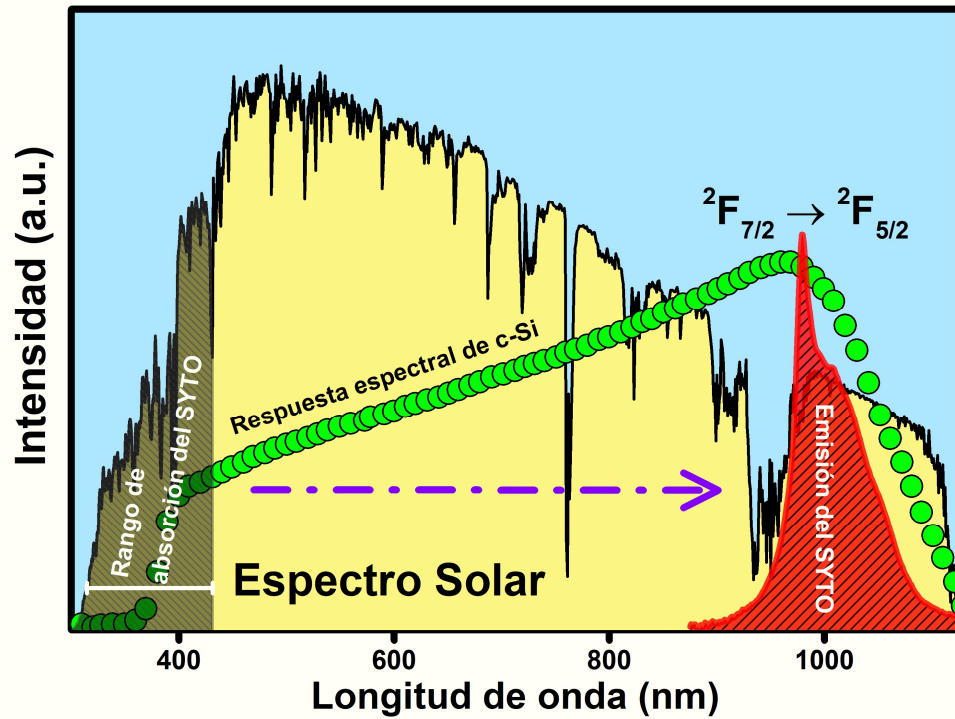


Figura 56 Esquema de conversión descendente de fotones en la solución sólida SYTZO.

Se puede decir que las propiedades ópticas de los materiales preparados en esta investigación doctoral podrían ser aprovechados en dispositivos tecnológicos relacionados con iluminación de estado sólido y celdas solares. Estos resultados indican que se lograron los objetivos planteados al inicio de la investigación y dejan un importante antecedente para seguir investigando materiales con este tipo de propiedades ópticas tan interesantes.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>

## Modulation of the Pr<sup>3+</sup> luminescence in the SrTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> solid solution

Germán López-Pacheco<sup>a</sup>, María Elena Villafuerte-Castrejón<sup>a</sup>, Enrique Barrera-Calva<sup>b</sup>, Federico González<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 70-360, Ciudad de México, Mexico

<sup>b</sup> Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, A.P. 55-534, Ciudad de México, Mexico



### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 26 December 2017

Received in revised form

11 April 2018

Accepted 12 April 2018

Available online 13 April 2018

#### Keywords:

Ceramics

Optical properties

Pr<sup>3+</sup>-luminescence

Ligand-to-metal charge transfer

X-ray diffraction

### ABSTRACT

In this work ceramic samples of Sr<sub>0.9955</sub>Pr<sub>0.0003</sub>Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (0.0 ≤ x ≤ 1.0) solid solution were synthesized by the Pechini method. Samples calcined at 800 °C for 1 h were characterized by X-ray diffraction; scanning electron microscopy, diffuse reflectance and photoluminescent spectroscopies. The compounds exhibit three different crystal perovskite-like structures as a function of the chemical composition: Cubic (0.0 ≤ x ≤ 0.2), tetragonal (0.3 ≤ x ≤ 0.6) and orthorhombic (0.7 ≤ x ≤ 1.0). The substitution of Ti<sup>4+</sup> by Zr<sup>4+</sup> in the solid solution results in an increase in the energy of the transition associated with the host. The presence of a ligand-to-metal charge transfer state between O<sup>2-</sup> and Ti<sup>4+</sup> and its effect on the Pr<sup>3+</sup> luminescence is shown. The photoluminescence response of Pr<sup>3+</sup> is explained by using the chemical shift model. A remarkable consequence of the chemical variation in the series compounds, is the color-modulation of the emission under excitation at 447 nm (<sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>P<sub>2</sub>). It goes from a dominant red emission ascribed to the <sup>1</sup>D<sub>2</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub> transition to a dominant greenish-blue emission ascribed to the <sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub>. Finally, the color coordinates associated with the emission for the entire series are plotted in the CIE 1931 color space.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

For many years, ceramics with perovskite-like structure and ABO<sub>3</sub> general formula have been subject of extensive scientific interest due to their variety of physical properties: magnetics, electrics or even optics [1–6]. For these properties, the fundamental variable governing their performance is the crystalline structure. The prototypically perovskite structure has the cubic symmetry *Pm-3m*. The B cation is at the cube corner and is six-fold coordinated by oxygen ions forming a BO<sub>6</sub> octahedron; whereas the A cation is at the cube center surrounded by eight BO<sub>6</sub> octahedra and coordinated by twelve O<sup>2-</sup> anions [5,6].

Luminescent properties are one of the most interesting and important properties investigated in material science. In this scientific field, the lanthanide luminescent-activated materials usually designated as phosphors, are subject of much interest due to the wide range of applications in displays, lasers, fluorescent lamps and solid-state lighting among others [7–9]. Each specific application should demand a clear understanding of the ion activator-

host interaction. In trivalent lanthanides, it is generally assumed that they preserve their ion-free energy levels diagram no matter where they are incorporated, and consequently only a superposition of their levels and those of the host, need to be considered. We are convinced this picture is in many cases oversimplified as it has been demonstrated previously [10–14]. Particularly, Pr<sup>3+</sup> doping oxide based-ceramics show a notable change on the luminescence properties of lanthanide ion due to the chemical composition of the ceramic host. For example, the luminescent response of Pr<sup>3+</sup> incorporated into CaTiO<sub>3</sub> and CaZrO<sub>3</sub> shows unique features [15]. Pr<sup>3+</sup>-doped CaTiO<sub>3</sub> exhibits a strong red emission associated with the <sup>1</sup>D<sub>2</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub> transition. On the other hand, Pr<sup>3+</sup>-doped CaZrO<sub>3</sub> shows a greenish-blue emission ascribed to the <sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub> transition.

Following the virtual recharge mechanism proposed by Reut and Ryskin [16], involving a charge exchange from a trivalent lanthanide (with “relatively low” fourth ionization potential) to metal in oxidizing-character host lattices, some authors proposed an explanation to describe the <sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>1</sup>D<sub>2</sub> de-excitation process in titanates [17,18]. The central component of this model is a metal-to-metal charge transfer (MMCT) state (also known as intervalence charge transfer (IVCT) state). According to the MMCT model, in Pr<sup>3+</sup>-doped titanates, there is an MMCT state Pr<sup>4+</sup>-O<sup>2-</sup>-Ti<sup>3+</sup> near to the

\* Corresponding author.

E-mail address: [fgg@xanum.uam.mx](mailto:fgg@xanum.uam.mx) (F. González).

$\text{Pr}^{3+}$ - $\text{O}^{2-}$ - $\text{Ti}^{4+}$  configuration excited states. Thus, after the promotion of an  $f$  electron of  $\text{Pr}^{3+}$  through the MMCT, the relaxation occurs from this “state” and then the electron returns to the  ${}^1\text{D}_2$  excited level of  $\text{Pr}^{3+}$ . This process could produce a “quenching” of  ${}^3\text{P}_0$  level emission, depending on the charge transfer level position respect to the  ${}^1\text{D}_2$  and  ${}^3\text{P}_0$  levels. However, Barandarián and co-workers [19] using state-of-the-art ab initio calculations have recently shown that the intermediate state responsible for the nonradiative decay from  ${}^3\text{P}_0$  to  ${}^1\text{D}_2$  in  $\text{Pr}^{3+}$ -doped  $\text{CaTiO}_3$  is an  $\text{O}^{2-}$ -to- $\text{Ti}^{4+}$  ligand-to-metal charge transfer (LMCT) state. Moreover, according to their results, the  $\text{O}^{2-}$ -to- $\text{Ti}^{4+}$  LMCT state could rule out the necessity of the  $\text{Pr}^{3+}$ - $\text{Ti}^{4+}$  MMCT state to explain the dominant red luminescence assigned to transitions from the  ${}^1\text{D}_2$  level to the  ${}^3\text{H}_4$  ground state of the  $\text{Pr}^{3+}$ . Supporting this fact, some of us have recently reported experimental results showing the favoring of the  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  transition when  $\text{SrZrO}_3:\text{Pr}^{3+}$  samples containing low concentrations of  $\text{Ti}^{4+}$  are excited through the  $\text{O}^{2-}$ -to- $\text{Ti}^{4+}$  LMCT state [20].

Regardless of whether the red emission in the titanates is due to the one or the other charge transfer state; or if it is due to an intricate process in which both charge transfer states operate simultaneously, it is important for the reader to keep in mind the peculiar luminescent behavior of the  $\text{Pr}^{3+}$ , and how its luminescent properties are strongly dependent on the crystalline and electronic host structures, which in turn, and in our opinion, are ruled by the chemical composition. Despite that important effect of the chemical composition on the luminescent features of  $\text{Pr}^{3+}$ , noticeably only few papers have been reported on titanate  $\text{Pr}^{3+}$ -doped solid-solutions, namely  $(\text{Ca},\text{Sr})\text{TiO}_3$  [21],  $(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})\text{TiO}_3$  [22] and  $\text{Ca}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$  [23] in which the authors tried to get a comprehensive explanation about the above-mentioned factors and their effect on the luminescent properties of the  $\text{Pr}^{3+}$ . Also, although there are studies about  $\text{SrTiO}_3$  (STO) and  $\text{SrZrO}_3$  (SZO) doped with  $\text{Pr}^{3+}$  [20,21,24] and other lanthanide ions [25,26], until now there are no any work about  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  solid-solution (STZO) doped with  $\text{Pr}^{3+}$ . Thus, it would be of scientific interest to know how the luminescent response of  $\text{Pr}^{3+}$  changes through a solid-solution system having different crystal structures and chemical compositions, in order to get insight into the relationship between the  $\text{Pr}^{3+}$ -luminescent properties and the crystalline and electronic host structures.

STZO belongs to the perovskite family compounds. On one hand, it exists the STO which has the phase transition from tetragonal ( $I4/mcm$ ) to cubic ( $Pm-3m$ ) at 105 K [27]. On the other, SZO have three phase transitions; orthorhombic ( $Pnma$ ) to “pseudo-tetragonal” ( $Imma$ ) at 1023 K, “pseudo-tetragonal” ( $Imma$ ) to tetragonal ( $I4/mcm$ ) at 1113 K, and finally tetragonal ( $I4/mcm$ ) to cubic ( $Pm-3m$ ) at 1343 K [28]. Regarding the phase diagram of the STZO, there are some experimental reports about it. In one of them, the authors used synchrotron X-ray and neutron powder diffraction techniques [29]. The others are based on studies of systems having phase transitions of analogues structures;  $Pm-3m$ ,  $I4/mcm$ ,  $R3c$ ,  $Imma$  and  $Pnma$  as those exhibited by the end compositions of STZO; and on the analysis of their mechanical properties [30,31]. However, despite all this effort, no consensus exists yet, about the actual phase-transition in the STZO system. Some authors stated that there are three phase-transition, involving four different symmetries;  $Pnma$ ,  $Imma$ ,  $I4/mcm$  and  $Pm-3m$  [30], but in opposition to this result, other authors have described the system as having only two phase-transition, and therefore involving three symmetries;  $Pnma$ ,  $I4/mcm$  and  $Pm-3m$  [29]. In any case, the structure varieties and phase transitions involved in this system may result in an

interesting lanthanide doped solid-solution which deserves to be investigated, since luminescence and structure are strongly correlated.

Of interest for any research that intends to investigate the interaction between a host and a dopant, is the location of the energy levels of the dopant relative to the electronic structure of the host. Nowadays, there is a reasonable phenomenological model explaining this issue for the lanthanide ions, being accomplished by Thiel [32–34] and Dorenbos [35–37]; the chemical shift model (CSM).

In the present work, we take advantage of the approach of the CSM formulated by Dorenbos to estimate the binding energies of the electrons in 4f-states and in the host band states relative to the same reference: the vacuum energy. This approach of the CSM makes easy the comparison of many materials, some of them similar, and allows to rationalize the effect of the host on the optical properties of the lanthanide ions [10,13,14,35–38].

On the other hand, in recent years, the development of multi-color emitting phosphors for solid-state lighting applications, has attracted great attention [9,39–41]. Usually, phosphors are the combination of a host lattice doped with low concentrations of activator ions. The activator ions have their own intrinsic luminescent characteristics which could be added to those ones of the host to produce the desirable emission effect. The most common activator ions used for solid-state lighting devices, are  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{2+}$  [39,42]. However, the host lattice characteristics ultimately determine the optical properties of a phosphor. Many efforts have been made in the search of appropriated phosphors which would be able to transform ultraviolet or blue light into a combination of red, green and blue light to produce white light [9,39]. For this reason, it is necessary to assess the possibility that  $\text{Pr}^{3+}$ -doped STZO solid-solution could be a suitable oxide phosphor with optimal luminescent properties for solid-state lighting.

In this work we investigate the crystalline structure and the luminescent features of the solid-solution  $\text{Sr}_{0.9955}\text{Pr}_{0.003}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  as function of the Ti/Zr relative concentration. In order to achieve our aim, powder compounds of the SPTZO solid-solution were synthesized by the Pechini method. They were characterized by X-ray Diffraction (XRD); Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS), reflectance and luminescent spectroscopies. Finally, the observed modulation of  $\text{Pr}^{3+}$  greenish-blue and red emission ascribed to the  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  and  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  transitions, respectively, as well as the effect of the host lattice on the phosphor luminescent properties were analyzed by using the approach of the CSM to account for the  $\text{Pr}^{3+}$  luminescence properties along the entire  $\text{Sr}_{0.9955}\text{Pr}_{0.003}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  solid-solution.

## 2. Experimental

### 2.1. Ceramic powders synthesis

Polycrystalline ceramic powders of the  $\text{Sr}_{0.9955}\text{Pr}_{0.003}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) solid-solution (SPTZO) were synthesized by the Pechini method [43]. A small concentration at 0.3% mol of  $\text{Pr}^{3+}$  was incorporated into the STZO solid solution series in a way to preserve the charge balance. The starting raw materials used were  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (99%, Sigma-Aldrich),  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9%, Sigma-Aldrich),  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$  (97%, Sigma-Aldrich),  $\text{Zr}(\text{O}(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3)_4$  (70% in 1-propanol, Sigma-Aldrich), citric acid  $\text{C}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3$  (ACS reagent, Sigma-Aldrich), ethylene glycol  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  (ACS reagent, Sigma-Aldrich) and absolute ethanol (ACS reagent, JT Baker). In a typical Pechini synthesis, the titanium isopropoxide and zirconium



propoxide were dissolved in absolute ethanol under continuous stirring, immediately after that, citric acid (molar ratio 1:4, amount of metals: citric acid) and ethylene glycol was added for stabilization of the  $Zr^{4+}$  and  $Ti^{4+}$  cations. This solution was stirred by 1 h at 60 °C. Apart, strontium nitrate and praseodymium nitrate were dissolved in deionized water under stirring by 30 min at room temperature. This last aqueous solution was blended with the former alcoholic solution. Then, the temperature of the final solution was raised to 70 °C for induce the evaporation of the solvents giving place to a viscous yellowish solution. For promoting polymerization of the blend, the temperature was set at 90 °C until a resin was obtained. This resin was then pre-calcined in an oven at 300 °C for 1 h obtaining a dark-brown powder. Finally, the pre-calcined powders were further calcined at 800 °C for 1 h in air.

## 2.2. Characterization

The crystal structure characterization of SPTZO powders were carried out from X-ray patterns measured in a Bruker D-8 Advance diffractometer fitted with a  $CuK_{\alpha}$  X-ray tube and a one-dimensional position-sensitive silicon strip detector (Bruker, Lynxeye) [44]. The diffraction patterns were measured between 20° and 110°, with a 2 $\theta$  step of 0.020415°, for 76.8 s per point. Crystalline structures were refined by the Rietveld method using a fundamental parameters approach [45]. During the refinements, as implemented in the TOPAS code, version 4.2 [46]. SRM-NIST 660 b ( $LaB_6$ ) [47] was used to model the contributions of the instrument. The  $Cu-K_{\alpha}$  X-ray emission profile was modeled with the one reported by G. Hölzer et al. [48]. The parameters used in refinements included polynomial terms for modeling of the background, the lattice parameters, terms indicating the position and intensity of the “tube tails”, specimen displacement, structural parameters, and the width of a Lorentzian profile for modeling the average crystallite size. Last feature was modeled in reciprocal space with a symmetrized harmonics expansion [49]. The standard deviations, given in parentheses in the text, show the variation in the last digit; when they correspond to Rietveld refined parameters [50]. The morphology and EDS spectra of SPTZO powders were performed by SEM in a Field Emission Scanning Electron Microscope (JEOL JSM-7600F). The diffuse reflectance spectra measurements were recorded using a Praying Mantis cell-type (Harrick Scientific Products Inc.) in the range of 200 nm to 700 nm and performed in a Cary 5 spectrophotometer. Once that spectra were measured, a mathematical analysis was performed to calculate the energy of the bandgap. An Edinburgh Instruments FSP920 spectrofluorometer based on the method of single photon counting, equipped with a 450 W xenon lamp as a CW light source and an R928P PMT as a detector, was used to record emission and

excitation spectra. All the excitation and emission spectra were corrected for the wavelength dependent responses of the Xe lamp and the detector, respectively.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Crystal structure

The XRD patterns of the SPTZO powders synthesized by the Pechini method and calcined at 800 °C for 1 h are shown in Fig. 1. All samples show a pure perovskite-like structure. However, symmetry changes appear when chemical composition of the solid solution varies. In Fig. 1(a), the diffractograms are grouped according to their crystal structure. It is cubic from  $x = 0.0$  to 0.2 matching with PDF card 04-007-0044 of  $SrTiO_3$ ; tetragonal from  $x = 0.3$  to 0.6 matching with PDF card 01-070-5452 of  $SrZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$  and orthorhombic from  $x = 0.7$  to 1.0 matching with PDF card 04-014-8276 of  $SrZrO_3$ . Regarding the phase diagram, a previous work considers that there are two [29] phase-transitions and other considers three [30]. Due to this discrepancy, in this work it was very important to analyze and establish the crystal structure and phase transitions occurring in the SPZTO solid solution, with the final purpose to assess the probably impact on the optical properties.

In Fig. 1 (b) representative two-theta section of XRD patterns of SPTZO powders is illustrated. In b), the evolution of the (100) and (111) reflections is presented. The indexed peak for cubic structure (100) disappear in tetragonal structure and reappear in orthorhombic structure as the (002) peak. The indexed peak for the cubic structure is (111), (202) for tetragonal and finally (103) and (022) for orthorhombic. In Fig. 1 (c), the most intense reflection for all crystal symmetries is shown. The systematic shift toward lower angles of the reflection maximum as  $Zr^{4+}$  content ( $x$ ) increases, is associated with the enlargement of the crystal cell, which is consistent with the fact that  $Zr^{4+}$  has a larger ionic radius than  $Ti^{4+}$ . According to Shannon in a VI-coordination the ionic radii of  $Zr^{4+}$  and  $Ti^{4+}$  are 0.72 Å and 0.605 Å, respectively [51].

To get more insight into the effect on the crystal structural features as a function of chemical composition such as the cell parameters and the average crystallite size, Rietveld analyses were performed for all samples. In the samples that exhibit cubic structure, the unit cell was modeled with the symmetry described by the space group  $Pm\bar{3}m$  (No. 221). In the samples having tetragonal structure, the unit cell was modeled with the symmetry described by the space group  $I4/mcm$  (No. 140). Finally, in the samples which crystallize in the orthorhombic structure, the unit cell was modeled with the symmetry described by the space group  $Pnma$  (No. 62). In Table 1 are summarized the atomic position for each ion according to the space group.

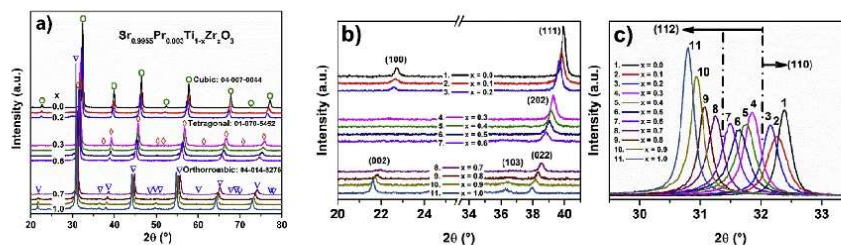


Fig. 1. XRD patterns of SPTZO powders calcinated at 800 °C for 1 h as a function of  $x$  for different 2 $\theta$  intervals. (a) 20°–80°, (b) 20°–41°, and (c) 29.5°–33.5°.

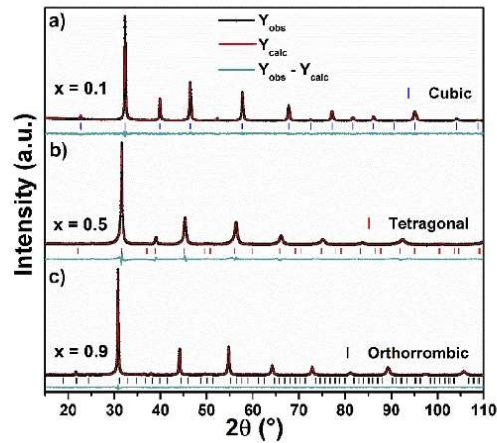
**Table 1**  
Atomic position of ions for the SPTZO powders Rietveld refinement [29,52]

Space group	Sr <sup>2+</sup> /Pr <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup> /Zr <sup>4+</sup>	O <sup>2-</sup>
<i>Pm-3m</i>	( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ )	(0, 0, 0)	( $\frac{1}{2}, 0, 0$ )
<i>I4/mcm</i>	(0, $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ )	(0, 0, 0)	(0, 0, $\frac{1}{4}$ )
<i>Pnma</i> <sup>b</sup>	( $x_{Sr}, \frac{1}{4}, y_{Sr}$ ) <sup>c</sup>	(0, 0, 0)	( $x, x + \frac{1}{2}, 0$ ) <sup>a</sup> ( $x_{O1}, \frac{1}{4}, y_{O1}$ ) <sup>c</sup> ( $x_{O2}, y_{O2}, z_{O2}$ ) <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Initial value of  $x$  used for refinement was that one reported in Table 1 of ref. [29] for SrTi<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>.

<sup>b</sup> We transform the *Pnma* non-conventional setting of space group 62 reported in [29], into its standard setting *Pnma*.

<sup>c</sup> Initial values for the refinable coordinates were those reported in Table 1 of ref. [29] for SrTi<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>.



**Fig. 2.** Rietveld refinement plots of SPTZO powders with  $x =$  a) 0.1 - cubic, b) 0.5 - tetragonal and c) 0.9 - orthorhombic synthesized by the Pechini method and calculated at 800 °C for 1 h.

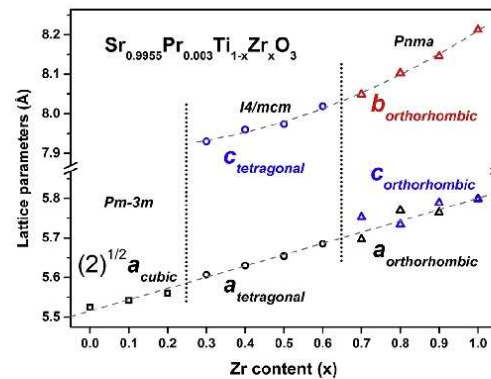
The good agreement between experimental data and the calculated data obtained from the model, can be seen in Fig. 2. In this figure, the result of Rietveld refinements of three representative samples containing 10 mol%, 50 mol% and 90 mol% of Zr<sup>4+</sup> are plotted.

Table 2 exhibits the results of the Rietveld refinement: the average crystallite size, the lattice parameters, the  $R_{wp}$  values; also,

**Table 2**  
Rietveld refinement results for the SPTZO powders calculated at 800 °C for 1 h.

$x$ (mol)	Space group	Crystallite size (nm)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$d[(Ti/Zr)-O]^{1/2}$ (Å)	$R_{wp}$ (%)
0.0	<i>Pm-3m</i>	53.3(3)	3.90653(6)	–	–	1.95327(3)	7.52
0.1	<i>Pm-3m</i>	33.1(2)	3.91865(9)	–	–	1.95932(4)	7.13
0.2	<i>Pm-3m</i>	37.2(3)	3.930(2)	–	–	1.96588(6)	9.27
0.3	<i>I4/mcm</i>	37.1(4)	5.6070(2)	–	7.9291(8)	1.9824(6)	9.15
0.4	<i>I4/mcm</i>	29.6(3)	5.6302(3)	–	7.9620(9)	1.9946(7)	9.62
0.5	<i>I4/mcm</i>	27.8(3)	5.6600(5)	–	7.9787(7)	2.0080(9)	8.44
0.6	<i>I4/mcm</i>	22.4(2)	5.6896(6)	–	8.0226(9)	2.0259(1)	9.76
0.7	<i>Pnma</i>	25.3(3)	5.6965(8)	8.0546(8)	5.7643(9)	2.053(24)	8.71
0.8	<i>Pnma</i>	34.5(3)	5.7802(6)	8.1105(5)	5.7287(6)	2.053(12)	7.51
0.9	<i>Pnma</i>	39.6(4)	5.7584(5)	8.1537(4)	5.7958(5)	2.080(13)	7.02
1.0	<i>Pnma</i>	51.7(4)	5.8007(15)	8.2145(5)	5.7998(14)	2.090(14)	7.16

<sup>a</sup> When the distance between Ti/Zr and O in the (Ti/Zr)<sub>6</sub>O octahedron has more than one value, average is reported.



**Fig. 3.** Lattice parameters of SPTZO powders calculated at 800 °C for 1 h determined by Rietveld refinements as function of  $x$ . Dotted vertical lines indicate the composition regions for each crystal phase. The cubic cell parameter has been appropriately scaled by a factor of  $\sqrt{2}$ . Notice the break in the vertical axis. The gray dashed-lines are only indicative for the reader.

are included the distances between Ti<sup>4+</sup>/Zr<sup>4+</sup> and O<sup>2-</sup>. The average crystallite size values for all compositions are in the nanometric scale and; moreover, the average crystallite size tends to decrease as  $x$  increases, and reach a minimum for  $x = 0.6$ , the last composition having tetragonal structure. After that, the crystallite size increases again and reach a new maximum for  $x = 1.0$ . Regarding the  $R_{wp}$  values, they are lower than 10%, indicating appropriate refinements [53]. The observed increase in the interionic distance between Ti<sup>4+</sup>/Zr<sup>4+</sup> and O<sup>2-</sup> as the zirconium content increases, is consistent with the enlargement of the unit cell, i.e. increase of the cell parameters (see Fig. 3), since Zr<sup>4+</sup> has a larger ionic radius than Ti<sup>4+</sup>, as above-mentioned.

In Fig. 3 is shown the evolution of the refined lattice parameters (see Table 2) as a function of  $x$ . However, to illustrate in a unified way the evolution of those parameters as the Ti<sup>4+</sup>/Zr<sup>4+</sup> composition changes, in the Fig. 3 the  $a$ -cubic lattice parameter was scaled by a factor of  $\sqrt{2}$ . The  $a_{cubic}$  scaled,  $a_{tetra}$  and the  $a_{ortho}$  lattice parameter show a continuous change, despite the *Pm-3m* → *I4/mcm* transition from  $x = 0.2$  to  $x = 0.3$ , and the *I4/mcm* → *Pnma* transition from  $x = 0.6$  to  $x = 0.7$ . Similar behavior is observed for the  $c_{tetra}$  and  $b_{ortho}$  lattice parameters. The sequence of the crystal structures at room temperature for the SPTZO solid-solution is as follows: cubic from  $x = 0.0$  to  $x = 0.2$ , tetragonal from  $x = 0.3$  to  $x = 0.6$  and orthorhombic from  $x = 0.7$  to  $x = 1.0$ . This behavior is in agreement with

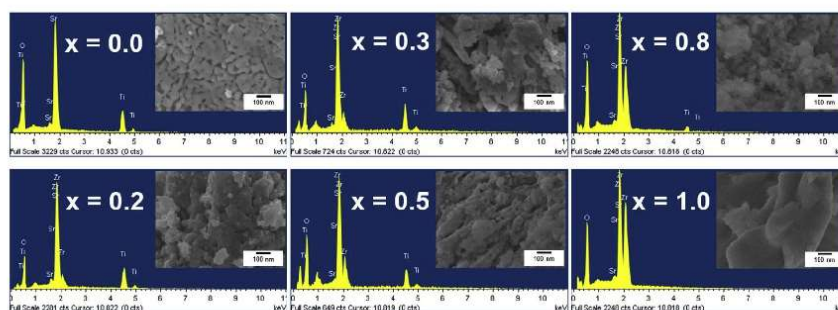


Fig. 4. SEM images and EDS microanalysis for  $\text{Sr}_{0.9955}\text{Pr}_{0.003}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ,  $x = 0.0, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8$  and  $1.0$  samples.

the work where only two phase-transitions are seen [29]. There is only a small variation in the composition intervals.

In Fig. 4 are shown the SEM images and EDS spectra of SPTZO samples calcined at  $800^\circ\text{C}$  for 1 h at different structure and  $x$  composition (Zr content):  $x = 0.0$  and  $0.2$  (cubic),  $x = 0.3$  and  $0.5$  (tetragonal), and  $0.8$  and  $1.0$  (orthorhombic). The SEM images reveal the homogeneous dispersion of particles. For the sample with  $x = 0.0$ , the grains are round-shaped and form agglomerates. The average crystallite size is around  $100\text{ nm}$ . For samples containing both,  $\text{Zr}^{4+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$ , the powders are made of agglomerates of equiaxial round-shaped particles. Their average crystallite sizes are approximately between  $50\text{ nm}$  and  $100\text{ nm}$ . Finally, for the sample with  $x = 1.0$ , the particles show again an increase of the grain size. These particles are not round shaped like the other samples. The substitution of  $\text{Ti}^{4+}$  by  $\text{Zr}^{4+}$  in the solid-solution, results in a decrease in the average crystallite size. Finally, in zirconium-rich samples, an increase in average crystallite size is observed. The average crystallite sizes agree with data calculated from Rietveld refinement. The EDS spectra show the presence of strontium (Sr), titanium (Ti), zirconium (Zr) and oxygen (O). The intensity of the titanium peak decreases accordingly as the amount of  $\text{Zr}^{4+}$  increases through the solid-solution.

### 3.2. Optical properties

Regarding the SPTZO solid-solution samples, the substitution of  $\text{Ti}^{4+}$  for  $\text{Zr}^{4+}$  in STO is supposed to impact the optical properties of materials. The most obvious effect should be the modification of the energy band gap along the solid-solution, since it is well-known the significant difference in the energy band gap of STO and SZO [10,54]. Diffuse reflectance spectra measurements of SPTZO samples were performed to determine the changes in the absorbance as the composition of the solid-solution compounds is modified. The UV–visible ( $230\text{ nm}$ – $600\text{ nm}$ ) absorption spectra of SPTZO powders are shown in Fig. 5. It is observed a broad band for almost all ceramic powders in the UV range, from  $230\text{ nm}$  to  $400\text{ nm}$ . The absorption edges show a shift to lowest wavelength from  $x = 0.0$  to  $x = 1.0$ , i.e., as  $\text{Zr}^{4+}$  content increases. This shifting toward shorter wavelengths has also been observed in undoped samples for some compositions of the  $\text{Sr}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  solid-solution [55], so it may be related to structural changes, such as the cation-oxygen distance which depends on the relative amount  $\text{Ti}/\text{Zr}$  (see Table 2).

In the inset of Fig. 5 are displayed the spectra in the range from  $400\text{ nm}$  to  $750\text{ nm}$  where low-intensity absorption maxima around  $450\text{ nm}$ ,  $500\text{ nm}$  and  $600\text{ nm}$  ascribed to the  $f-f$  transitions of  $\text{Pr}^{3+}$  appear. The first maxima are ascribed to the transitions from  ${}^3\text{H}_4$  to

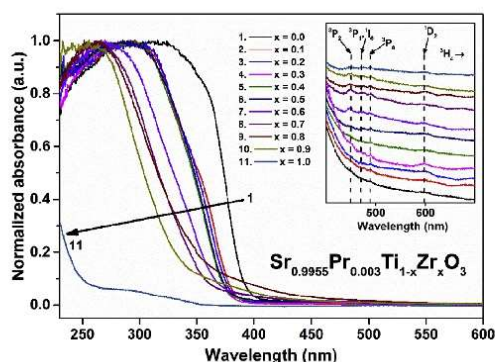


Fig. 5. UV–visible absorption spectra of SPTZO powders calcined at  $800^\circ\text{C}$  for 1 h.

${}^3\text{P}_2$ ,  ${}^3\text{P}_1$ ,  ${}^1\text{I}_6$ , and  ${}^3\text{P}_0$  levels of  $\text{Pr}^{3+}$ , while the maximum at  $\approx 600\text{ nm}$  is ascribed to the transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$ .

Assuming that, the sudden increase in the absorption spectra is associated with the band-to-band transition, and whose energy corresponds to the energy of the optical band gap,  $E_g$  (hereafter referred only as the energy band gap), and except for the  $E_g$  value of  $\text{SrZrO}_3$  obtained from Ref. [10], we calculate all the others  $E_g$  values of the SPTZO samples, as follows. The diffuse reflectance data were converted by the Kubelka-Munk function [56] and then the band gap energies were determined from Tauc plots [57]. In Fig. 6, the evolution of the  $E_g$  values is shown. As it is seen, there is an increase of  $E_g$  associated with the increase of the zirconium content. This behavior can be related to the differences in the binding energy of  $\text{Ti-}3d$  sates as compared with the  $\text{Zr-}4d$  states.  $\text{Zr-}4d$  states possess higher binding energies [55]. The valence band (VB) in STO and SZO is mainly associated with the  $\text{O}_{2p}$  states, while the conduction band (CB) is mainly due to  $\text{Ti}_{3d}$  and  $\text{Zr}_{4d}$  states. Despite the observed increase of  $E_g$  as a function of the relative  $\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$  concentration, from our results of the photoluminescence spectroscopy and the approach we use to explain them (presented below), the  $E_g$  values seem to be lower than expected because the presence of a low-lying in energy state, that we ascribe to the  $\text{O}^{2-}$ -to- $\text{Ti}^{4+}$  LMCT.

The normalized excitation spectra for all the series compounds along the solid-solution when monitoring the  $489\text{ nm}$  ( ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ ) and the  $605\text{ nm}$  ( ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ ) emission maxima, are presented in

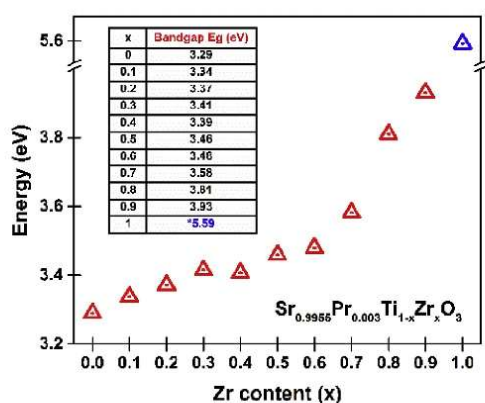


Fig. 6. Composition dependence of bandgap estimated from diffuse reflectance spectra. Notice the break in the band gap energy axis.

Fig. 7(a) and (b), respectively. Both sets of spectra show a broad band in the region of shorter wavelengths, ascribed to the interaction between  $\text{Pr}^{3+}$  and the host. Since in a previous work in  $\text{Pr}^{3+}$ -doped  $\text{SrTiO}_3$  the presence of a  $\text{Pr}^{3+}\text{-Ti}^{4+}$  MMCT state is not demonstrated beyond doubt, but the presence of an  $\text{O}^{2-}\text{-Ti}^{4+}$  LMCT

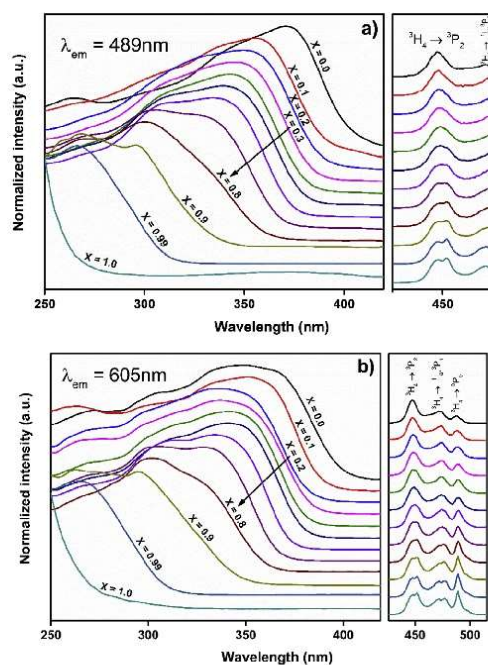


Fig. 7. Normalized excitation spectra of SPTZO powders monitoring at 489 nm ( ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ ) (a) and 605 nm ( ${}^3\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ ) (b).

state it is shown [21] and after some previous results in  $\text{Pr}^{3+}$ -doped  $\text{SrZrO}_3$  containing 1 mol% of  $\text{Ti}^{4+}$  [20] we ascribe that band as being due to the last charge transfer state. At this point it is important to emphasize that our ascription does not rule out the presence of the  $\text{Pr}^{3+}\text{-Ti}^{4+}$  MMCT state; however, more specific experiments as those reported in Ref. [21], and for now out of our reach, need to be performed to clarify this contentious issue.

For the sample  $\text{Sr}_{0.9955}\text{Pr}_{0.003}\text{ZrO}_3$  ( $x = 1.0$ ) only the tail of the short-wavelengths-band is observed, since its maximum is supposed to appear even at shorter wavelengths, where our experimental set up is unable to go [24]. As it is seen, there is a shift of the edge of the broad band toward shorter wavelengths as the  $\text{Zr}^{4+}$  content increases. This trend is similar than that observed in the diffuse reflectance spectra, depicted in Fig. 5. On the right side of Fig. 7(a) and (b) are also observed the excitation peaks due to the  $f\text{-}f$  transitions of  $\text{Pr}^{3+}$ . They are assigned to the transitions from the  ${}^3\text{H}_4$  level to the  ${}^3\text{P}_2$ , ( ${}^3\text{P}_1$ ,  ${}^1\text{I}_6$ ) and  ${}^3\text{P}_0$  (only seen in Fig. 7(b)) levels.

Important to highlight, is the noticeable change between spectra corresponding to the samples with  $x = 1.0$  and  $x = 0.9$  (also very remarkable in Fig. 5). This change is due to addition of  $\text{Ti}^{4+}$ , and in order to illustrate its effect, in Fig. 7 are also included the spectrum of the sample  $\text{Sr}_{0.9955}\text{Pr}_{0.003}\text{Zr}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_3$  ( $x = 0.99$ ). As we have demonstrated in a previous work [20], the addition of  $\text{Ti}^{4+}$  to SZO at low concentration, results in the formation of an  $\text{O}^{2-}\text{-Ti}^{4+}$  LMCT state. This state produces a band with a full width at half maximum of  $\sim 10\,000\text{ cm}^{-1}$ , very similar in its features as those reported for many large band gap compounds where  $\text{Ti}^{4+}$  is added as a dopant [58–60]. Since the energy of the  $\text{O}^{2-}\text{-Ti}^{4+}$  LMCT state is lower than the energy associated with the  $\text{O}^{2-}\text{-Zr}^{4+}$  LMCT state, in our opinion this is the reason why there is an important shift in the edge of the excitation, associated with the host, between samples with  $x = 0.9$  and SZO ( $x = 1.0$ ). In the same way, we are convinced this could be the reason for the lower values of  $E_g$  (Fig. 6) obtained for compositions containing  $\text{Ti}^{4+}$ . Apart from the SPTO sample, where the energy of the  $\text{O}^{2-}\text{-Ti}^{4+}$  LMCT state must correspond to the energy required to excite electrons from the valence band to the exciton level [14], in all the other compositions containing  $\text{Ti}^{4+}$ , the  $\text{O}^{2-}\text{-Ti}^{4+}$  LMCT state would be defining the edge of the absorption and excitation bands associated with the host, but they not necessarily should

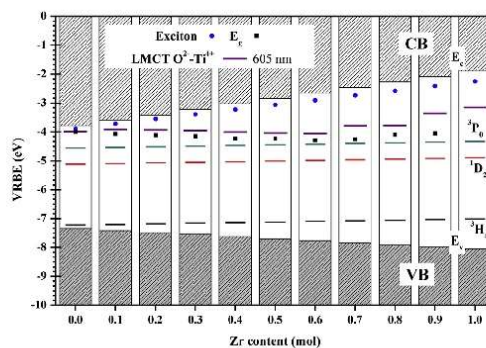


Fig. 8. Stacked VRBE diagrams for the series compounds of the  $\text{Sr}_{0.9955}\text{Pr}_{0.003}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  solid-solution.  $E_v$ ,  $E_c$  and  $E_{ex}$  represent the binding energies of the top of the valence band (VB), the bottom of the conduction band (CB), and the exciton state, respectively. The binding energies for the representative levels of the  $\text{Pr}^{3+}$ ,  ${}^3\text{H}_4$ ,  ${}^1\text{D}_2$  and  ${}^3\text{P}_0$ , the  $E_g$  values (inset of Fig. 6), and the energy of the  $\text{O}^{2-}\text{-Ti}^{4+}$  LMCT state derived from the excitation spectra measured at  $\lambda_{em} = 605\text{ nm}$  are also plotted. The energy of the  $\text{O}^{2-}\text{-Ti}^{4+}$  LMCT for sample with  $x = 1$ , corresponds to sample with  $x = 0.99$ .

correspond with the transition from the valence band to the exciton level, which is exactly as  $E_g$  is defined. In any case, the edge of the interband transition would be masked by the strong band related to the  $O^{2-}$ -to- $Ti^{4+}$  LMCT state as it has already been reported [20].

To present a semi quantitative explanation of the previous results, also useful for discussing the results to be presented, we construct the scheme of Fig. 8 following the approach of the chemical shift model formulated by Dorenbos [35,37,61]. In general terms, the chemical shift model allows the location, referred to a unique energy reference, the vacuum binding energy, of: 1) the top of the valence and bottom of conduction bands, and the exciton level of the host, 2) the 4f-energy-levels of divalent and trivalent lanthanides, and 3) the energy levels due to many other doping ions. In Fig. 8 are shown the stacked vacuum referred electron binding energies (VRBE) diagrams of the solid-solution SPTZO series compounds.

The diagrams of Fig. 8 are plotted from ours and those experimental data adapted from previous reports [10,54]. All these data are summarized in Table 3. To fix the VRBE values of the top of the valence band, the bottom of the conduction band, the exciton level and the energy levels of  $Pr^{3+}$ , we perform a linear interpolation, as a function of  $x$ , i.e. the content of  $Zr^{4+}$  in the solid-solution, between the data previously reported for STO [54] and SZO [10]. In Fig. 8, referred to the binding energy at the top of the valence band, is plotted the value of the energies obtained from the maxima at the highest wavelength of the excitation spectra for each compound when  $\lambda_{em} = 605$  nm. It is important to notice the similarity among these values and those obtained from excitation spectra when  $\lambda_{em} = 489$  nm (see Table 3), they are the same if measurement errors are taken into account, which are supposed to be around a few tenths of eV [62]. It is also clear the mismatch between the energy of the exciton state,  $E_{ex}$ , and the energy obtained from the excitation spectra. Even more noticeable, it is the difference between the

values of the energies  $E_g$  and  $E_{ex}$ , which ideally should be the same. We think that the main cause of both disagreement is associated with the low-lying in energy LMCT ( $O^{2-}$ -to- $Ti^{4+}$ ) state due to the presence of  $Ti^{4+}$ , that as above-mentioned, mask the actual band associated with the interband transition. Thus, we assign the energy values obtained from the excitation spectra to the  $O^{2-}$ -to- $Ti^{4+}$  LMCT state. Supporting the plausibility of the VRBE diagram of Fig. 8, and considering that typical errors in this type of diagrams are around few tenths of eV [62], there are the next two important facts. The energies of the exciton level,  $E_{ex}$ , the band gap  $E_g$ , and the  $O^{2-}$ -to- $Ti^{4+}$  LMCT state, have similar values for SPTO; and the energy values associated with the  $O^{2-}$ -to- $Ti^{4+}$  LMCT transition for samples with  $x$  from 0.1 to 0.8, are around  $-4$  eV as it is expected [14]. The energy value of the  $O^{2-}$ -to- $Ti^{4+}$  LMCT state for the sample with  $x = 0.9$  is  $-3.25$  eV, which is greater than those of samples containing more  $Ti^{4+}$ , but similar to the value of  $-3.15$  eV found for the sample with  $x = 0.99$  (showed in the VRBE diagram of the sample with  $x = 1.0$ ).

The first effect on the luminescent response of the SPTZO solid-solution as the  $Zr^{4+}$  increases, is seen in the excitation spectra (not normalized) for the representative transitions  $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$  ( $\lambda_{em} = 489$  nm) and  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  ( $\lambda_{em} = 605$  nm) depicted in Fig. 9. In these spectra, a continuous increase in the luminescence intensity from  $x = 0.0$  to  $x = 0.5$ , and then a decrease from  $x = 0.5$  to  $x = 0.9$  are observed. Since such behavior occurs for both transitions, it is attributed to changes in the interaction between the f-f transitions of  $Pr^{3+}$  and the host. Those changes are mainly due to the modifications in the electronic structure of the host, associated, in turn, with the change in the crystal structure induced by the incorporation of  $Zr^{4+}$ . Those structural-related modifications, lead to favor the energy transfer from the host to the  $Pr^{3+}$ , and reaches a maximum for the sample with  $x = 0.5$ . In this regard, Fig. 8 seems to give some clue about the excitation behavior. As the energy

**Table 3**

Optical properties of the SPTZO series compounds. These data serve as input for the construction of the stacked VRBE diagrams showed in Fig. 8. The values given in eV are all relatives to the vacuum.

$x$ (mol)	$E_v$ (eV) <sup>a</sup>	$E_c$ (eV) <sup>a</sup>	$E_{ex}$ (eV) <sup>a</sup>	$^3H_4$ (eV) <sup>a</sup>	$E_g$ (eV) <sup>b</sup>	LMCT ( $\lambda_{em} = 605$ nm) (nm) <sup>c</sup> (eV) <sup>d</sup>	LMCT ( $\lambda_{em} = 489$ nm) (nm) <sup>e</sup> (eV) <sup>f</sup>
0.0	-7.34	-3.78	-3.88	-7.23	-4.05	371.0 -4.00	350.0 -3.80
0.1	-7.41	-3.5	-3.72	-7.21	-4.07	355.0 -3.92	350.0 -3.87
0.2	-7.48	-3.40	-3.55	-7.19	-4.11	350.0 -3.94	338.0 -3.81
0.3	-7.55	-3.22	-3.39	-7.16	-4.14	345.0 -3.96	336.0 -3.86
0.4	-7.62	-3.03	-3.23	-7.14	-4.23	343.0 -4.01	337.0 -3.94
0.5	-7.69	-2.84	-3.06	-7.12	-4.23	339.0 -4.04	338.0 -4.03
0.6	-7.77	-2.65	-2.90	-7.10	-4.29	334.0 -4.05	334.0 -4.05
0.7	-7.84	-2.46	-2.74	-7.08	-4.26	306.0 -3.78	304.0 -3.76
0.8	-7.91	-2.28	-2.58	-7.05	-4.10	300.0 -3.77	302.0 -3.80
0.9	-7.98	-2.09	-2.41	-7.03	-4.05	268.0 -3.35	264.0 -3.29
1.0	-8.05	-1.90	-2.25	-7.01	-2.46	253.0 -3.15	253.0 -3.15

<sup>a</sup> Values correspond to linear interpolation between data reported in Ref. [54] for  $SrTiO_3$  ( $x = 0$ ) and data reported in Ref. [10] for  $SrZrO_3$  ( $x = 1$ ).

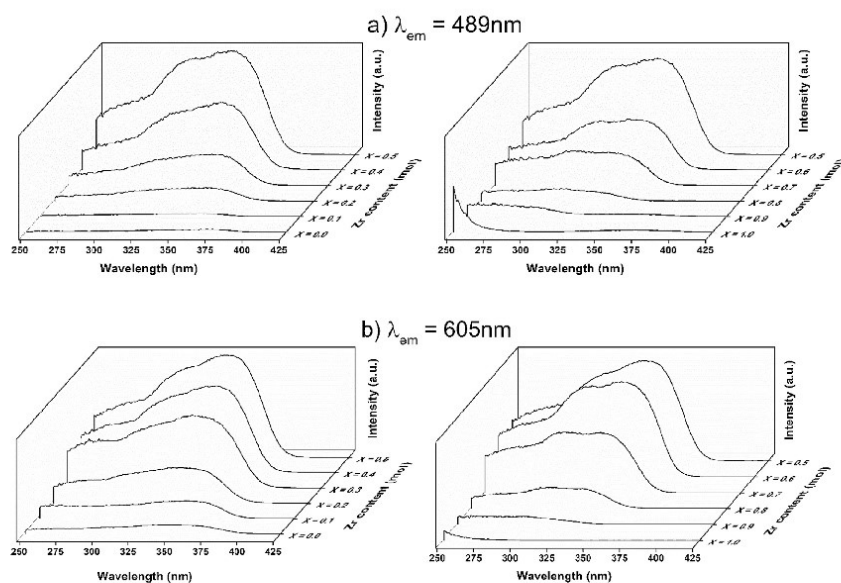
<sup>b</sup> Values result from the addition of  $E_v$  and the data of the inset in Fig. 6.

<sup>c</sup> Data obtained from the maxima of the excitation spectra of Fig. 7(b).

<sup>d</sup> Values in eV result of adding  $E_v$  and the equivalent in eV of the corresponding wavelength of the maxima in the excitation spectra.

<sup>e</sup> Similar to c, but for excitation spectra of Fig. 7(a).

<sup>f</sup> Values in eV calculated in the same way as explained in d.



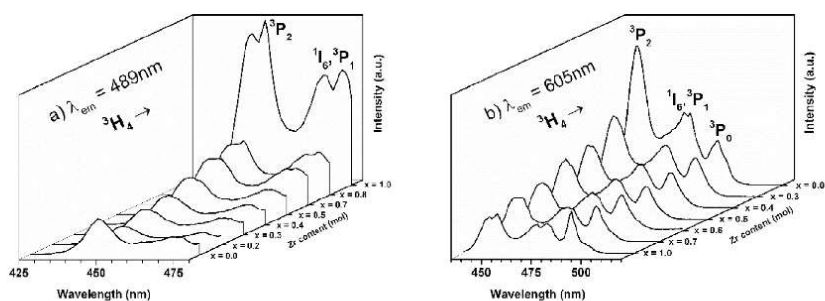
**Fig. 9.** Excitation spectra corresponding to the host of SPTZO, when monitored at 489 nm ( $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ ) (a), and at 605 nm ( $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ ) (b). Important to notice is that the values of  $x$  (front to back) increase in the spectra on the left from 0.0 to 0.5 and decrease in the spectra on the right from 1.0 to 0.5.

difference between the  $O^{2-}$ -to- $Ti^{4+}$  LMCT state and the levels of  $Pr^{3+}$  decreases from  $x = 0.0$  to  $x = 0.5$ , the energy transfer from the host to  $Pr^{3+}$  is more efficient and the excitation intensity increases. However, from  $x = 0.6$  to  $x = 0.9$  that difference in energy again increases making the transfer of energy more difficult; thus, the excitation intensity once more decreases.

The second effect, also revealed in the excitation spectra, but associated with the  $f-f$  transition of  $Pr^{3+}$  is shown in Fig. 10. As it is observed, the participation in the activation of the  $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$  ( $\lambda_{em} = 489$  nm) transition via the  $f-f$  energy levels increases (except for the sample with  $x = 0$ ) as the content of  $Zr^{4+}$  increases in the solid solution. On the opposite way, the contribution of those levels to the activation of the  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  ( $\lambda_{em} = 605$  nm) transition

decreases as the content of  $Zr^{4+}$  increases. We attribute this complementary behavior to the relative Ti/Zr concentration.

Regarding the emission of  $Pr^{3+}$ , we found very interesting results. When samples containing  $Ti^{4+}$  ( $x = 0$  to  $x = 0.9$ ) were excited through the host band, always the dominant emission is that ascribed to the red  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  transition as it is shown in Fig. 11. This result can be explained in simple terms. As previously described, the host-excitation band for samples containing  $Ti^{4+}$  is governed by the low-laying in energy LMCT ( $O^{2-}$ -to- $Ti^{4+}$ ) state. Recently, and refuting the accepted idea of the origin of the dominant red emission in  $Pr^{3+}$ -doped titanates, evidence has been presented indicating that at least one component of the LMCT ( $O^{2-}$ -to- $Ti^{4+}$ ) state laying between the  $^3P_0$  and  $^1D_2$  levels of  $Pr^{3+}$  can be



**Fig. 10.** Excitation spectra corresponding to the  $f-f$  transitions of  $Pr^{3+}$  SPTZO, when monitored at 489 nm ( $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ ) (a), and at 605 nm ( $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ ) (b). Important to notice is that the values of  $x$  (front to back) increase in the spectra on the left from 0.0 (SPTO) to 1.0 (SPZO) and decrease in the spectra on the right from 1.0 to 0.0.

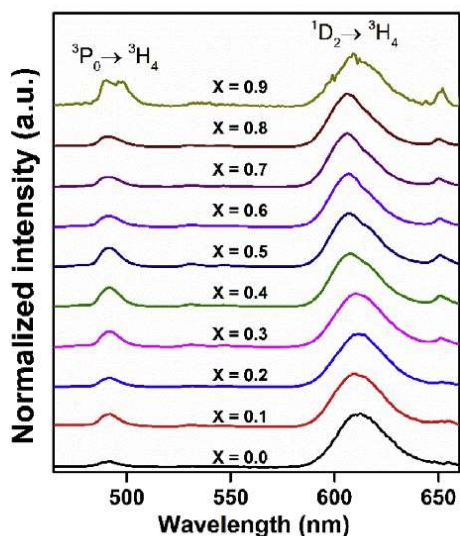


Fig. 11. Emission spectra of samples SPTZO ( $x = 0$  to  $x = 0.9$ , i.e. only of those containing  $\text{Ti}^{4+}$ ). For sample  $x = 0.9$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 260$  nm. For all the other samples  $\lambda_{\text{exc}} = 340$  nm.

responsible for the dominance of the  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  transition in the luminescent response of  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  by providing an efficient nonradiative decay mechanism to selectively populate the  $^1\text{D}_2$  state [19]. Thus, we attribute the red dominance in the emission spectra of Fig. 11 to the same argument; although the  $\text{Pr}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$  MMCT could not be completely ruled out to be playing a role in this process. However, no obvious evidence of the  $\text{Pr}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$  MMCT as that one found for the  $\text{O}^{2-}-\text{Ti}^{4+}$  LMCT is present in the absorption and emission spectra we measure.

In Fig. 12, the normalized emission spectra for the SPTZO samples when excited through the  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$  transition of  $\text{Pr}^{3+}$  at 447 nm are shown. In this case, the emission exhibits a modulation between the  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  and  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$  bands as  $x$  increases. For

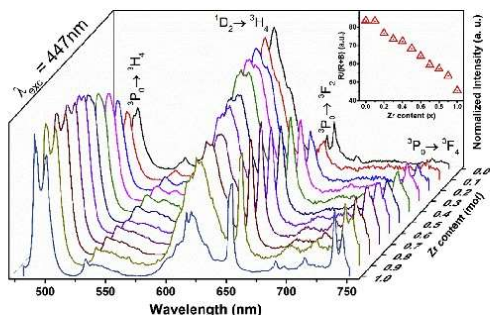


Fig. 12. Emission spectra ( $\lambda_{\text{exc}} = 447$  nm) of SPTZO. Inset shows  $R/(R+B)$  ratio as a function of  $x$ .  $R$  and  $B$  are the integrated areas of the red and green-blue bands in the spectra. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

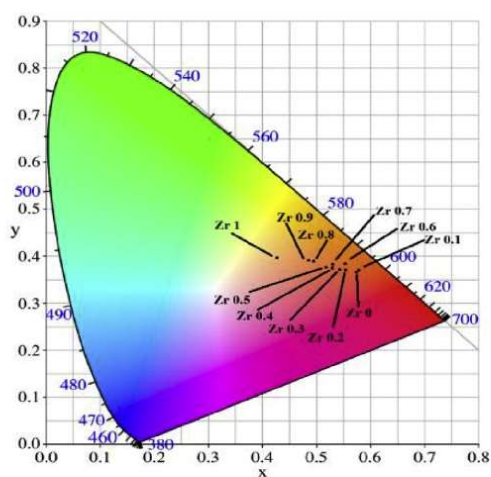


Fig. 13. Color space CIE 1931, where the color coordinates corresponding to all the compositions of the SPTZO solid solution are indicated. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

$x = 0$  the emission is practically dominated by the  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  as it is expected in  $\text{Pr}^{3+}$ -doped titanates. However, as the  $\text{Zr}^{4+}$  increases, the band ascribed to the  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$  transition gradually gains intensity in comparison to the band due to the  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  transition, and finally becomes dominant for the sample with  $x = 1.0$ . Since another bands ascribed to the transitions  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$  and  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{F}_2$  overlap with the  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  peak, its position is indicated by the arrow in Fig. 12. As it is seen, the intensity at this point is very weak for the SPZO ( $x = 1.0$ ) sample. These results observed for the end compositions of the SPTZO solid-solution agree with those previously reported for  $\text{SrTiO}_3$  [21] and  $\text{SrZrO}_3$  [20,24] doped with  $\text{Pr}^{3+}$ .

In order to know the relative contribution of the  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$  and  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  bands, denoted as  $B$  (greenish-blue) and  $R$  (red), in the inset of Fig. 12 the intensity ratio  $R/(R+B)$  is plotted as function of  $x$ .  $R$  and  $B$  were calculated by integrating the areas of the red and greenish-blue emission bands, respectively. As expected, the magnitude of the  $R/(R+B)$  ratios decreases as  $x$  increases.

Finally, taking advantage of the modulation in the intensity of the emission associated with the transitions  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$  and  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  we assess the color features of the SPTZO solid-solution series compounds. Fig. 13 shows the color coordinates, CIE 1931, for the entire series plotted in its corresponding color space. In the figure, it is clearly seen the impact of the stoichiometry in the tuning of the luminescent properties.

#### 4. Conclusions

Polycrystalline powder samples of  $\text{Sr}_{0.9955}\text{Pr}_{0.003}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) solid-solution were synthesized by the Pechini method at  $800^\circ\text{C}$  for 1 h. The Rietveld analyses allow to establish the crystal structure for the entire solid-solution SPTZO. Three crystal phases were found, cubic ( $Pm-3m$ ) from  $x = 0.0$  to  $x = 0.2$ , tetragonal ( $I4/mcm$ ) from  $x = 0.3$  to  $x = 0.5$ , and orthorhombic ( $Pnma$ ) from  $x = 0.6$  to  $x = 1.0$ . The estimated average crystal size was smaller than 100 nm for all compositions. The optical

properties of the compounds are reasonable explained using the chemical shift model. This model allows us to explain that the smaller the difference in energy between the  $O^{2-}$ -to- $Ti^{4+}$  LMCT state and the higher levels of  $Pr^{3+}$  is, the more efficient the energy transfer from the host to  $Pr^{3+}$  is. The dominance of the  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  transition in samples containing  $Ti^{4+}$  when excited through the host, are related with the low-laying in energy  $O^{2-}$ -to- $Ti^{4+}$  LMCT state. Although we do not discard the existence of the  $Pr^{3+}$ - $Ti^{4+}$  MMCT, we do not find obvious evidence of its presence in the absorption and excitation spectra. In order to establish or rule out its presence, additional experiments need to be performed. On the other hand, a modulation between the emission associated with the  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$  and  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  transitions as a function of  $x$  when samples are excited via the  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$  transition at 447 nm, is demonstrated. As we finally showed, this behavior allows the tuning of the color of the emission as a function of the chemical composition of the SPTZO series compounds.

#### Acknowledgements

Germán López-Pacheco and Federico González are grateful to CONACYT-México for granting them scholarships for the PhD (CVU 485626) and for a sabbatical stay (CVU 89843-472353), respectively. The authors thank CONACYT-México for providing financial support under CB-154962, CB-2011-1 No. 166108 and INFR 163250 projects and PAPIIT-UNAM (IN102715). Also, special thanks to Omar Novelo (IIM-UNAM) for SEM image acquisition, and the XRD Laboratory (T-128) UAM-I for the XRD measurements.

#### References

- A. Durán, E. Martínez, J.A. Díaz, J.M. Siqueiros, Ferroelectricity at room temperature in Pr-doped SrTiO<sub>3</sub>, *J. Appl. Phys.* 97 (2005), 104109.
- C. Wang, H. Qiu, T. Inoue, Q. Yao, Band gap engineering of SrTiO<sub>3</sub> for water splitting under visible light irradiation, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 12507–12514.
- A. Sendil Kumar, P. Suresh, M. Mahesh Kumar, H. Srikanth, M.L. Post, K. Sahner, R. Moos, S. Srinath, Magnetic and ferroelectric properties of Fe doped SrTiO<sub>3-x</sub> films, *J. Phys. Conf. Ser.* 200 (2010), 092010.
- Y. Yamada, Y. Kanemitsu, Band-to-band photoluminescence in SrTiO<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B* 82 (2001), 121103(R).
- A. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, 2nd. Edition, 2014.
- M. Johnson, P. Lemmens, *Crystallography and Chemistry of Perovskites, Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, 2006, pp. 2098–2106.
- P. Schlotter, R. Schmidt, J. Schneider, Luminescence conversion of blue light emitting diodes, *Appl. Phys. A* 64 (1997) 417–418.
- Q.Y. Zhang, X.Y. Huang, Recent progress in quantum cutting phosphors, *Prog. Mater. Sci.* 55 (2010) 353–427.
- C. Humphreys, Solid-state lighting, *MRS Bull.* 33 (2008) 459–470.
- P. Dorenbos, The electronic structure of lanthanide doped compounds with 3d, 4d, 5d, or 6d conduction band states, *J. Lumin.* 151 (2014) 224–228.
- P.S. Peijzel, A. Meijerink, R.T. Wegh, M.F. Reid, G.W. Burdick, A complete 4f<sup>n</sup> energy level diagram for all trivalent lanthanide ions, *J. Solid State Chem.* (2005) 448–453.
- A. Ellens, H. Andres, A. Meijerink, G. Blasse, Spectral-line-broadening study of the trivalent lanthanide-ion series. I. Line broadening as a probe of the electron-phonon coupling strength, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 173.
- P. Dorenbos, Energy of the first 4f<sup>n</sup>→4f<sup>n-1</sup> 5d transition of Eu<sup>2+</sup> in inorganic compounds, *J. Lumin.* 104 (2003) 239–260.
- E.G. Rogers, P. Dorenbos, Vacuum energy referred T<sup>3+</sup>/4<sup>n</sup> donor/acceptor states in insulating and semiconducting inorganic compounds, *J. Lumin.* 153 (2014) 40–45.
- E. Pinel, P. Boutinaud, R. Mahiou, What makes the luminescence of Pr<sup>3+</sup> different in CaTiO<sub>3</sub> and CaZrO<sub>3</sub>? *J. Alloys Compd.* 380 (2004) 225–229.
- E.G. Reut, A.I. Ryskin, Virtual recharge: mechanism of radiationless transition in scheelite and fergusonite type crystals doped with rare-earth ions, *Phys. Stat. Sol. A* 17 (1973) 47.
- R. Boutinaud, E. Mahiou, M. Cavalli, Bettinelli, Luminescent properties of Pr<sup>3+</sup> in titanates and vanadates: towards a criterion to predict <sup>3</sup>P<sub>0</sub> emission quenching, *Chem. Phys. Lett.* 418 (2006) 185–188.
- P. Boutinaud, L. Sarakha, E. Cavalli, M. Bettinelli, P. Dorenbos, R. Mahiou, About red afterglow in Pr<sup>3+</sup> doped titanate perovskites, *J. Phys. D Appl. Phys.* 42 (2009), 045106.
- Z. Barandiarán, M. Bettinelli, L. Seijo, Color control of Pr<sup>3+</sup> luminescence by electron-hole recombination energy transfer in CaTiO<sub>3</sub> and CaZrO<sub>3</sub>, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017) 3095–3100.
- T.J. Pérez-Juárez, R. López-Juárez, E. Barrera-Calva, F. González, Luminescent properties of Pr<sup>3+</sup>-doped SrZrO<sub>3</sub> phosphors, *J. Lumin.* 192 (2017) 599–607.
- Y. Katayama, J. Ueda, S. Tanabe, Photo-electronic properties and persistent luminescence in Pr<sup>3+</sup> doped (Ca,Sr)TiO<sub>3</sub> ceramics, *J. Lumin.* 148 (2014) 290–295.
- T. Kyömen, R. Sakamoto, N. Sakamoto, S. Kunugi, M. Itoh, Photoluminescence properties of Pr-Doped (Ca,Sr,Ba)TiO<sub>3</sub>, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3200–3204.
- L. Lin, B. Yan, Sol-gel synthesis and photoluminescence of CaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup> phosphors, *Bull. Mater. Sci.* 33 (2010) 79–83.
- Y. Jin, Y. Hu, L. Chen, X. Wang, G. Ju, Z. Mou, Luminescence properties of dual-emission (uv/visible) long afterglow phosphor SrZrO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 3821–3827.
- H. Guo, N. Dong, M. Yin, W. Zhang, L. Lou, S. Xia, Photoluminescence Green and red upconversion luminescence in Er<sup>3+</sup>-doped and Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped SrTiO<sub>3</sub> ultrafine powders, *J. Alloys Compd.* 415 (2006) 280–283.
- S.K. Gupta, A.K. Yadav, D. Bhattacharya, S.N. Jha, V. Natarajan, Visible light emitting Ln<sup>3+</sup> ion (Ln=Sm, Eu and Dy) as a structural probe: a case study with SrZrO<sub>3</sub>, *J. Lumin.* 164 (2015) 1–22.
- L. Rimal, G.A. deMars, Electron paramagnetic resonance of trivalent gadolinium ions in strontium and barium titanates, *Phys. Rev.* 127 (1962) 702.
- C. Howard, K. Knight, B. Kennedy, E. Kisi, The structural phase transitions in strontium zirconate revisited, *J. Phys. Condens. Matter* 12 (2000) L677–L683.
- T.K.-Y. Wong, B. Kennedy, C. Howard, B. Hunter, T. Vogt, Crystal structures and phase transitions in the SrTiO<sub>3</sub>-SrZrO<sub>3</sub> solid solution, *J. Solid State Chem.* 156 (2001) 255–263.
- R. Mc Knight, B. Kennedy, Q. Zhou, M. Carpenter, Elastic anomalies associated with transformation sequences in perovskites: II. The strontium zirconate-titanate Sr(Zr,Ti)O<sub>3</sub> solid solution series, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009), 015902.
- Z. Zhang, J. Koppensteiner, W. Schranz, M.A. Carpenter, Anelastic loss behaviour of mobile microstructures in SrZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> perovskites, *J. Phys. Condens. Matter* 22 (2010), 295401.
- C.W. Thiel, H. Cruguel, H. Wu, Y. Sun, G.J. Lapeyre, R.L. Cone, R.W. Equall, R.M. MacFarlane, *Phys. Rev. B Condens. Matter.* 64 (2001), 085107.
- C.W. Thiel, H. Cruguel, Y. Sun, G.J. Lapeyre, R.M. MacFarlane, R.W. Equall, R.L. Cone, *J. Lumin.* 94 (2001) 1–6.
- C.W. Thiel, R.L. Cone, *J. Lumin.* 131 (2011) 386–395.
- P. Dorenbos, Modeling the chemical shift of lanthanide 4f electron binding energies, *Phys. Rev. B* 85 (2012), 165107.
- P. Dorenbos, A. Krumpel, E. van der Kolk, P. Boutinaud, M. Bettinelli, E. Cavalli, Lanthanide level location in transition metal complex compounds, *Opt. Mater.* 32 (2010) 1681–1685.
- P. Dorenbos, A review on how lanthanide impurity levels change with chemistry and structure of inorganic compounds, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2 (2013) R3001–R3011.
- P. Dorenbos, E. Rogers, Vacuum referred binding energies of the lanthanides in transition metal oxide compounds, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 3 (2014) R150–R158.
- N. George, K. Denault, R. Seshadri, Phosphors for solid-state white lighting, *Annu. Rev. Mater. Res.* 43 (2013) 481–501.
- M.H. Crawford, LEDs for solid-state lighting: performance challenges and recent advances, *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.* 5 (2009) 1028.
- M. Krames, O. Shchekin, R. Mueller-Mach, G. Mueller, L. Zhou, G. Harbers, M.G. Craford, Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting, *J. Disp. Technol.* 3 (2007) 160–175.
- X. Chen, Z. Xia, Synthesis and color-tunable luminescence of Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> codoped Sr<sub>0.9</sub>YSc<sub>0.1</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> phosphor, *J. Solid State Light.* 1 (2014) 4.
- M. Pechini, Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, Patent US 3330697 A, (1963).
- W. Dabrowski, P. Grybos, P. Hottowy, K. Swientek, P. Wiacek, Integrated readout of silicon strip detectors for position sensitive measurement of X-rays, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* 512 (2003) 213–219.
- R. Cheary, A. Coelho, A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting, *J. Appl. Crystallogr.* 25 (1992) 109–121.
- TOPAS V4.2: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data, User's manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2009.
- D. Black, D. Windower, A. Henins, J. Filliben, J. Cline, Certification of standard reference material 660B, *Nat. Inst. Stand. Technol.* 26 (2011) 155–158.
- G. Hölzer, M. Fritsch, M. Deutsch, J. Härtwig, E. Förster, K<sub>α1,2</sub> and K<sub>β1,3</sub> x-ray emission lines of the 3d transition metals, *Phys. Rev.* 56 (1997) 4554.
- M. Järvinen, Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect, *J. Appl. Crystallogr.* 26 (1993), 525–231.
- Prince, Comparison of profile and integrated-intensity methods in powder refinement, *J. Appl. Crystallogr.* 14 (1981) 157–159.
- R. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta. Cryst. A* 32 (1976) 751–767.
- R. Mitchell, A. Chakhmouradian, A New Series of complex perovskites La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>: structural characterization, *J. Solid State Chem.* 144 (1999) 81–85.
- R.A. Young, The Rietveld Method, International Union Crystallography, Oxford Science Publications, 1995.
- P. Dorenbos, The electronic structure of lanthanide impurities in TiO<sub>2</sub>, ZnO,



- SnO<sub>2</sub>, and related compounds, ECS J. Solid State Sci. Technol. 3 (2014) R19–R24.
- [55] Y. Yang, S. Luo, F. Dong, Y. Ding, X. Li, Synthesis of high-phase purity SrTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ceramics by sol-spray pyrolysis method, Mater. Manuf. Process. 30 (2015) 585–590.
- [56] P. Kubelka, F. Munk, Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, Z. Tech. Phys. 12 (1931) 593–601.
- [57] J. Tauc, R. Grigorovic, A. Vanco, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, Phys. Stat. Sol. 15 (1966) 627–637.
- [58] A. Macke, Investigations on the luminescence of titanium-activated stannates and zirconates, J. Solid State Chem. 18 (1976) 337–346.
- [59] L. de Haart, A. de Vries, G. Blasse, On the photoluminescence of semi-conducting titanates applied in photoelectrochemical cells, J. Solid State Chem. 59 (1985) 291–300.
- [60] Y. Cong, B. Li, X. Wang, B. Lei, W. Li, Synthesis and optical property studies of nanocrystalline ZrO<sub>2</sub>:Ti long-lasting phosphors, J. Electrochem. Soc. 155 (2008) K195–K198.
- [61] E.G. Rogers, P. Dorenbos, Vacuum referred binding energy of the single 3d, 4d, or 5d electron in transition metal and lanthanide impurities in compounds, ECS J. Solid State Sci. Technol. 3 (2014) R173–R184.
- [62] J.J. Joos, D. Poelman, P.F. Smet, Energy level modeling of lanthanide materials: review and uncertainty analysis Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015) 19058.

