



# BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

Efecto de la incorporación de *Ag*  
sobre el sistema ternario  
 $CdO - P_2O_5 - V_2O_5 : Er^{3+}$

Tesis Presentada al

**Colegio de Física**

como requisito para la obtención del grado de

**Licenciado**

por

William Romero Romo

asesorado por

Abraham N. Meza Rocha

Antonio Méndez Blas

Puebla, Pue.

Junio  
2017

**Efecto de la  
incorporación de  $Ag$   
sobre el sistema  
ternario  
 $CdO - P_2O_5 - V_2O_5 : Er^{3+}$**

Tesis

William Romero Romo    Abraham N. Meza Rocha    Antonio Méndez Blas



**Título:** Efecto de la incorporación de *Ag* sobre el sistema ternario  $CdO - P_2O_5 - V_2O_5 : Er^{3+}$ .

**Estudiante:** William Romero Romo

COMITÉ

---

Rosendo Leovigildo Lozada Morales  
Presidente

---

Miller Toledo Solano  
Secretario

---

José Juan Gervacio Arciniega  
Vocal

---

Abraham Nehemías Meza Rocha  
Asesor

---

Antonio Méndez Blas  
Asesor

*Gracias / Para*

A...

# Índice general

<b>1. Introducción.</b>	<b>1</b>
<b>2. Teoría.</b>	<b>5</b>
2.1. Rayos X. . . . .	5
2.1.1. Producción de rayos X. . . . .	5
2.1.2. Difracción de rayos X. . . . .	6
2.1.3. Métodos de difracción. . . . .	7
2.1.4. Identificación de fase por difracción de rayos X. . . . .	8
2.2. Teoría de perturbaciones dependiente del tiempo. . . . .	8
2.2.1. Perturbación armónica. . . . .	11
2.3. Interacción entre un centro electrónico y un campo de Radiación. . . . .	13
2.3.1. El hamiltoniano de interacción electromagnética. . . . .	13
2.4. Coeficientes de Einstein A y B. . . . .	16
2.5. Espectroscopia UV-VIS. . . . .	18
2.5.1. Ley de Bouguer-Lambert-Beer. . . . .	18
2.5.2. El coeficiente de absorción. . . . .	19
2.5.3. Ley de Tauc. . . . .	21

2.6.	Características de la tierras raras. . . . .	21
2.7.	Luminiscencia. . . . .	23
2.7.1.	Emisión espontánea. . . . .	24
2.7.2.	Tiempo de vida y decaimiento radiativo. . . . .	24
2.7.3.	Reglas de selección. . . . .	25
2.8.	Procesos Up-conversion. . . . .	27
2.8.1.	Dependencia de la emisión up-conversion en función de la potencia de excitación. . . . .	31
2.9.	Luminiscencia de un centro localizado. . . . .	34
2.9.1.	Descripción usando un modelo clásico. . . . .	34
2.9.2.	Descripción usando un modelo cuántico. . . . .	37
2.10.	Espectroscopía Raman. . . . .	39
2.10.1.	Origen del espectro Raman. . . . .	39
2.10.2.	Descripción del efecto Raman. . . . .	40
2.11.	Microscopia electrónica de barrido (SEM). . . . .	42
<b>3.</b>	<b>Proceso experimental.</b>	<b>47</b>
3.1.	Síntesis de las muestras. . . . .	47
3.2.	Caracterización de las muestras. . . . .	49
3.2.1.	Difracción de rayos X. . . . .	50
3.2.2.	Espectroscopía UV-VIS. . . . .	50
3.2.3.	Espectroscopia de rayos X de energía dispersita (EDS). . . . .	50
3.2.4.	Espectroscopía Raman. . . . .	50

3.2.5. Luminiscencia. . . . .	50
<b>4. Resultados y discusión.</b>	<b>51</b>
4.1. Espectroscopia de energía dispersiva (EDS). . . . .	51
4.2. Difracción de rayos X. . . . .	54
4.3. Espectroscopia Raman. . . . .	55
4.4. Espectroscopia UV-VIS. . . . .	56
4.5. Espectros de emisión y excitación de la matriz. . . . .	58
4.5.1. Espectro de excitación de la emisión de $Er^{3+}$ . . . . .	60
4.5.2. Emisión de $Er^{3+}$ : Efecto de la incorporación de <i>Ag</i> . . . . .	62
4.6. Emisión down y up conversion bajo excitación de 980 <i>nm</i> . . . . .	65



# Resumen

En el presente trabajo de tesis se estudió el efecto de la incorporación de  $Ag$  sobre las propiedades luminiscentes del sistema  $CdO-V_2O_5-P_2O_5 : Er^{3+}$ . Se eligió una proporción de 90-5-5 %mol de  $CdO - V_2O_5 - P_2O_5$ , respectivamente, debido a que presenta una estructura vítrea y un borde de absorción alrededor de 500 nm. El contenido de  $Er^{3+}$  se mantuvo fijo en 2.5 %mol. Los patrones de difracción de rayos X y espectroscopia Raman mostraron que el sistema se mantiene amorfo hasta una concentración de 5 %mol de  $Ag$ . Los espectros de excitación en el visible e infrarrojo mostraron la existencia de un proceso de transferencia de energía de la matriz mediante unidades  $VO_4$  hacia el ion de  $Er^{3+}$ . La concentración de 1 %mol de  $Ag$ , a pesar de no modificar la estructura, incrementó la emisión de  $Er^{3+}$  en el visible e infrarrojo un factor de 1.4-1.6. Para contenidos a los cuales se asocia una distorsión local del campo cristalino alrededor del ion  $Er^{3+}$ . En el caso de la emisión en el infrarrojo bajo excitación de diodo laser de 980 nm, se apreció que la incorporación de  $Ag$  incrementa gradualmente la emisión hasta una concentración de 5 %mol, sin observarse una reducción. Tal efecto además de la distorsión del campo cristalino, se atribuye a un incremento de las recombinaciones no radiativas de niveles energéticos superiores, los cuales inducen una mayor población en el nivel  $^4I_{13/2}$  de  $Er^{3+}$ .



# Capítulo 1

## Introducción.

Durante años, la síntesis y estudio de sistemas vítreos activados con lantánidos trivalentes ha recibido considerable atención para aplicaciones en el área de guía de ondas, telecomunicaciones, fibras ópticas, iluminación, biomédicas, entre otras [1-3]. La amplia gama de aplicaciones se debe principalmente a que sus transiciones electrónicas entre orbitales  $4f$  se localizan en el rango ultravioleta-infrarrojo. Tales transiciones son poco sensibles a la matriz donde se alojan debido al apantallamiento inducido por los orbitales  $5d$  y  $5p$  [4]. En particular, el  $Er^{3+}$  posee transiciones electrónicas en el infrarrojo, resonantes con la emisión de diodos láseres comerciales  $808\text{ nm}$  ( ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ),  $980\text{ nm}$  ( ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ),  $1534\text{ nm}$  ( ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ). Dicha característica aunada al tiempo de vida relativamente largo ( $\sim 1\text{ms}$ ) permite la generación simultánea de emisiones up y down conversion. En una emisión down conversion, la energía de los fotones generados es menor a la de los empleados como fuente de excitación, mientras que en la emisión up-conversion, los fotones generados son de mayor energía a los usados como fuente de excitación. Entre los mecanismos más comunes que dan origen al proceso up-conversion se encuentran la absorción de estado excitado (GSA) y transferencia de energía (ET) entre dos iones vecinos. La naturaleza de estos procesos llevados a cabo en el  $Er^{3+}$  lo hacen sumamente atractivo para aplicaciones en celdas solares, comunicaciones ópticas y biomedicina [5,6]. Lamentablemente la pobre absorción y baja eficiencia de emisión del  $Er^{3+}$  debido a la prohibición de las transiciones entre orbitales con la misma paridad (regla de Laporte) es un inconveniente para la gran mayoría de aplicaciones tecnológicas [7]. Como solución en sistemas vítreos, se ha repor-

tado que la incorporación de metales tales como *Au* y *Ag* incrementa considerablemente la emisión de lantánidos como consecuencia a efectos plasmónicos, inducidos por la segregación de clústeres metálicos [8]. La resonancia de plasmones superficiales (SPR) genera un campo dipolar con frecuencia en el rango visible, modificando el campo cristalino local [9]. El efecto de la incorporación de *Ag* sobre las características luminiscentes de  $Er^{3+}$  se ha estudiado en principalmente sistemas vítreos basados en telurio, germanio, boro y fósforo, los cuales están caracterizados por poseer alta solubilidad de iones y band gaps en la región visible [10-13]. Entre los sistemas poco estudiados bajo este enfoque, se encuentra los sistemas vítreos basados en vanadio. Estos sistemas han sido sintetizados y estudiados para aplicaciones en dispositivos ópticos y de memoria y detectores de partículas, entre otras [14,15]. Recientemente el grupo del Dr. Lozada ha estudiado el sistema  $CdO - V_2O_5$  en función al contenido relativo de  $CdO/V_2O_5$ , se ha observado que mediante su variación relativa se puede inducir una transición de fase cristalina a amorfa para contenidos de  $CdO$  mayores a 75%mol [16]. Este comportamiento se asocia a su capacidad de actuar como óxido formador y óxido modificador, gracias a su alta polarizabilidad [17]. En lo que respecta a sus propiedades ópticas el valor del band gap se encuentra en un rango de 2.47-1.77 eV, dependiendo del contenido relativo de  $CdO$  [16], haciéndolo viable para ser dopado sólo con iones lantánidos que presenten emisiones en longitudes de ondas mayores a 500 nm. Este inconveniente puede solucionarse si se incorporan óxidos modificadores o formadores con band gap mayor, por ejemplo  $ZnO$  y  $P_2O_5$ , respectivamente.

Debido al creciente existente en la búsqueda de nuevos sistemas vítreos activados con lantánidos en particular con  $Er^{3+}$  en esta tesis se propone primeramente establecer las condiciones de síntesis para la incorporación de *Ag* en el sistema  $CdO - V_2O_5 - P_2O_5 : Er^{3+}$  que evite su oxidación, para posteriormente estudiar su efecto sobre las características luminiscentes del  $Er^{3+}$ .

#### **Objetivo General.**

Establecer las condiciones de síntesis del sistema  $CdO - V_2O_5 - P_2O_5 : Er^{3+}, Ag$  con una proporción de 90/10/10 %mol de  $CdO/V_2O_5/P_2O_5$ .

textbfObjetivo Particular.

- Determinar la máxima concentración de *Ag* sin la presencia de oxidación.

- 
- Determinar la concentración óptima de  $Ag$  en términos de la intensidad de la emisión de  $Er^{3+}$ .
  - Analizar las características espectrales de la excitación y emisión de  $Er^{3+}$  en el visible e infrarrojo cercano.
  - Analizar el efecto de la incorporación de  $Ag$  sobre las características estructurales y ópticas (band gap).



# Capítulo 2

## Teoría.

En este capítulo se aborda la teoría que hay detrás de las técnicas de caracterización que se utilizaron en este trabajo.

### 2.1. Rayos X.

Los rayos x son ondas electromagnéticas cuya longitud de onda se encuentra en el rango  $0,5 - 2,5\text{\AA}$ [23]. La longitud de onda de esta radiación es comparable con la constante de red, lo cual permite obtener reflexiones en direcciones distintas a las incidentes.

#### 2.1.1. Producción de rayos X.

Cuando una partícula cargada con suficiente energía cinética es desacelerada rápidamente se producen rayos X. Para este proceso se utilizan electrones[23].

La radiación se produce en un tubo que contiene una fuente de electrones y dos electrodos a los cuales se les aplica una diferencia de potencia del orden de  $kV$  lo que les da a los electrones altas velocidades y suficiente energía cinética para ser expulsados hasta el ánodo u objetivo; al chocar con el objetivo los electrones desaceleran rápidamente lo que genera los rayos x con diferentes longitudes de onda. Los electrones al impactar con el objetivo tienen una energía cinética que está dada como  $T = eV = \frac{mv^2}{2}$  donde  $v$  es la velocidad

que llevan antes del impacto. No todos los electrones impactan con el objetivo de la misma manera, algunos al interactuar con el objetivo pierden fracciones de su energía cinética lo que genera que se produzcan rayos X con diferentes longitudes de onda.

Cuando un electrón impacta con el objetivo y pierde toda su energía cinética se generan rayos X con energía máxima  $eV = h\nu_{max}$  y con la longitud de onda más corta  $\lambda_{SWL}$  (*short wavelength limit*) de donde  $\lambda_{SWL} = \frac{c}{\nu_{max}} = \frac{hc}{eV}$ .

Por último se sabe que la mayor parte de la energía cinética de los electrones que chocan es convertida en calor y menos de 1% es convertida en rayos X por lo que es común tener mecanismos que mantengan estables los aparatos que producen estos rayos [23].

### 2.1.2. Difracción de rayos X.

Un haz de rayos x difractado por una muestra es un haz compuesto por muchos rayos que se encuentran en fase y que son reflejados por los átomos de la muestra.

La relación que deben de cumplir los rayos difractados es conocida como la ley de Bragg dada por la siguiente ecuación.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

El haz incidente y el haz difractado deben de cumplir dos relaciones geométricas:

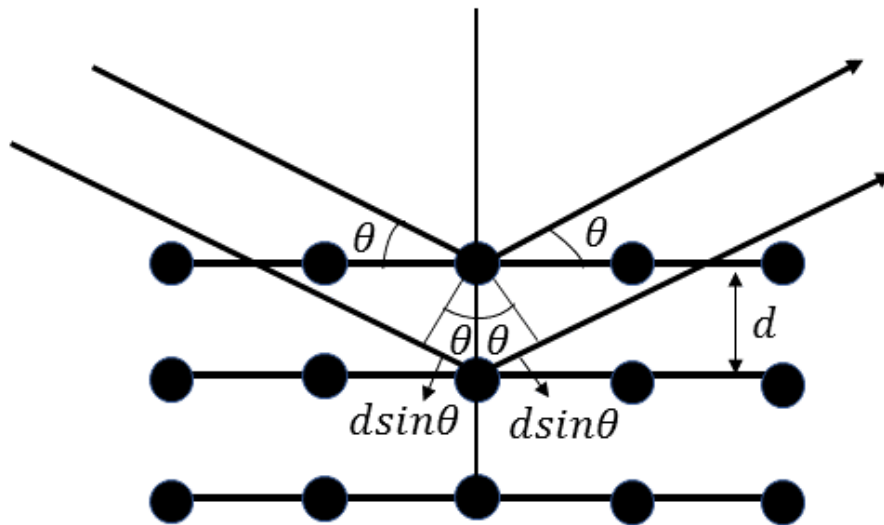
- 1) El haz incidente, el haz difractado y la normal al plano de difracción están siempre en el mismo plano.
- 2) El ángulo entre el haz transmitido y difractado siempre es  $2\theta$  el cual se conoce como ángulo de difracción y en la mayoría de los experimentos es el ángulo que se mide.

Otra forma de escribir la ley de Bragg es

$$\lambda = 2d'\sin\theta \quad (2.2)$$

donde  $d' = \frac{d}{n}$ .

Para determinar los ángulo de difracción para un conjunto de planos se utiliza una relación que resulta de combinar la ley de Bragg y la relación con la que se obtiene el espacio entre



**Figura 2.1:** Ley de Bragg a partir de un compuesto de planos paralelos separados por una distancia  $d$

planos de la estructura cristalina la cual no es única y dependerá de la estructura que se esté trabajando.

Por ejemplo para una estructura cúbica se tiene que la distancia interplanar es  $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$ , y combinando con la ley de Bragg se obtiene  $\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$  donde  $a$  es el tamaño de la arista y  $h$ ,  $k$  y  $l$  son los índices de Miller.

### 2.1.3. Métodos de difracción.

La difracción de rayos X ocurre siempre que se satisfaga la ley de Bragg.

Una forma de satisfacer la ley de Bragg puede ser variando  $\lambda$  o  $\theta$  durante el experimento.

La forma de realizar estas variaciones es por medio de métodos de difracción.

#### Método del polvo.

En este método lo que se hace es moler un cristal hasta formar un polvo muy fino o granos microscópicos. La muestra es depositada en un porta muestras en el cual se

comprime y se le hace incidir un haz monocromático de rayos x. Las partículas de la muestra actúan como pequeños cristales orientados de muchas maneras y que difractan los rayos X.

### **Método del cristal rotatorio.**

Este consiste en montar un cristal con uno de sus ejes o alguna dirección del cristal, normal a un haz monocromático.

Una película cilíndrica es colocada alrededor del cristal y este es rotado sobre la dirección elegida, coincidiendo los ejes de la película con los ejes de rotación del cristal.

Debido a la rotación del cristal un conjunto particular de planos por un instante tendrá el ángulo de Bragg y así formará un haz difractado.

#### **2.1.4. Identificación de fase por difracción de rayos X.**

Un material cristalino siempre produce un patrón de difracción característico. Si el material se encuentra en estado puro o es una mezcla de sustancias un análisis cualitativo a partir del patrón de difracción proporciona información acerca de cuales son las sustancias que conforman la muestra.

un análisis cuantitativo también es posible ya que la intensidad de los picos de difracción es proporcional a la cantidad de sustancia en la muestra [23].

## **2.2. Teoría de perturbaciones dependiente del tiempo.**

Cuando la radiación electromagnética atraviesa un sistema de partículas cargadas como lo son los átomos, el campo eléctrico y magnético interactúan con las cargas provocando una perturbación dependiente del tiempo que induce transiciones entre los diferentes estados cuánticos del sistema.

Considerando un sistema en un estado inicial  $|i\rangle$  y un hamiltoniano de interacción  $H'(t)$  al tiempo  $t = 0$ , y se desea encontrar la probabilidad de que el sistema esté en un nuevo estado final  $|f\rangle$ . Se considera además un hamiltoniano  $H_0$  antes de perturbar el sistema y consideramos que conocemos la solución del sistema sin perturbar  $H_0 |n\rangle = E_n |n\rangle$ .

---

2.2. TEORÍA DE PERTURBACIONES DEPENDIENTE DEL TIEMPO.

---

El hamiltoniano completo es  $H = H_0 + H'(t)$  y la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo es

$$H |\psi\rangle = i\hbar \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t} \quad (2.3)$$

Utilizando una base de orden cero el estado inicial del sistema antes de ser perturbado es

$$|\psi(t=0)\rangle = \sum_n C_n |n\rangle \quad (2.4)$$

y la evolución en el tiempo de este estado inicial sin perturbar sería

$$|\psi_{H'=0}(t)\rangle = \sum_n C_n e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle \quad (2.5)$$

Se asume que se puede modificar la solución de orden cero incluyendo otro factor que refleje la dependencia temporal debida a la perturbación.

$$|\psi_{H'\neq 0}(t)\rangle = \sum_n C_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle \quad (2.6)$$

sustituyendo (2.6) en (2.3) se encuentra que

$$\sum_n H'(t) |n\rangle C_n e^{-iE_n t/\hbar} = i\hbar \sum_n \frac{dC_n(t)}{dt} e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle \quad (2.7)$$

Sea  $|k\rangle$  un estado de energía particular, utilizando la ortogonalidad de los eigenestados se tiene que

$$\sum_n \langle k | H'(t) |n\rangle C_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} = i\hbar \sum_n \frac{dC_n(t)}{dt} e^{-iE_n t/\hbar} \delta_{kn}$$

y reacomodando términos se tiene finalmente que

$$i\hbar \frac{dC_k(t)}{dt} = \sum_n C_n(t) e^{i(E_k - E_n)t/\hbar} \langle k | H'(t) |n\rangle \quad (2.8)$$

Expandiendo  $C_n = C_n^{(0)} + C_n^{(1)} + C_n^{(2)} + \dots$  donde los superíndices denotan el orden de perturbación. El lado derecho de (2.8) tiene un orden de perturbación en  $H'(t)$ , entonces al igualar ambos lados de (2.8) en el mismo orden de perturbación, llegamos a que el orden de  $C_n$  de lado derecho es un orden menor que el orden de lado izquierdo.

El orden cero es  $i\hbar \frac{dC_k^{(0)}}{dt} = 0$ .

El término de primer orden es

$$i\hbar \frac{dC_k^{(1)}}{dt} = \sum_n C_n^{(0)}(t) e^{i(E_k - E_n)t/\hbar} \langle k | H'(t) | n \rangle$$

Suponiendo que el sistema comienza en un estado  $|i\rangle$  para  $H'(t)$  en  $t = 0$ , donde  $|\psi(0)\rangle = |i\rangle$ , entonces

$$|\psi(0)\rangle = C_n(0) |n\rangle$$

$$|i\rangle = C_n(0) |n\rangle$$

Por lo tanto el coeficiente inicial obedece lo siguiente

$$C_n(0) = \delta_{ni}$$

En orden cero no hay dependencia del tiempo entonces se obtiene

$$C_n^{(0)}(t) = \delta_{ni}$$

y sustituyendo en el primer orden de (2.8) la suma se corta a un término

$$i\hbar \frac{dC_k^{(1)}}{dt} = e^{i(E_k - E_i)t/\hbar} \langle k | H'(t) | i \rangle$$

e integrando se obtiene

$$C_k(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i(E_k - E_i)t'/\hbar} \langle k | H'(t') | i \rangle dt' \quad (2.9)$$

Los índices en  $C_k(t)$  son removidos por que  $C_k^{(0)}(t) = 0$  para  $k \neq i$  y no resolvemos para ordenes mayores, por lo tanto (2.9) nos da el coeficiente completo [25].

La ecuación (2.9) tiene la forma de una transformación de Fourier por lo que podemos interpretar el resultado como el coeficiente de Fourier de la perturbación  $H'(t)$  en la frecuencia de Bohr  $\omega_{ki} = \frac{E_k - E_i}{\hbar}$

### 2.2.1. Perturbación harmónica.

Para una perturbación con variación temporal de forma sinusoidal  
 En  $t = 0$  se tiene una perturbación que se puede separar en una parte espacial y otra temporal

$$H'(t) = 2V \cos \omega t = V(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

, donde  $V = V(\vec{r})$ , sustituyendo esta perturbación en (2.9) se obtiene la probabilidad para que ocurra una transición de un estado  $|i\rangle$  a un estado  $|f\rangle$

$$C_f(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle f|V(e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'})|i\rangle e^{i(E_f - E_i)t'/\hbar} dt'$$

Realizando algunas operaciones finalmente se obtiene

$$C_f(t) = \frac{1}{i\hbar} V_{fi} \left[ \frac{e^{i(\omega_{fi} + \omega)t} - 1}{i(\omega_{fi} + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega)t} - 1}{i(\omega_{fi} - \omega)} \right] \quad (2.10)$$

donde  $V_{fi} = \langle f|V|i\rangle$ .

Para encontrar la probabilidad de que el sistemas que se encontraba en  $|i\rangle$  se encuentre en  $|f\rangle$  elevamos el módulo al cuadrado de (2.10) y si la condición de resonancia se satisface uno de los dos términos dentro del bracket es el término dominante por que el denominador se aproxima a cero, esto dependerá del signo de  $E_f - E_i = \hbar\omega_{fi}$ .

- Si el estado inicial tiene menor energía que el estado final la diferencia  $E_f - E_i = \hbar\omega_{fi}$  es positiva y el segundo término en (2.10) es más grande para una frecuencia de excitación que se iguala a la frecuencia de Bohr  $\omega = \omega_{fi}$ . En este caso la probabilidad dominante es para la transición del estado inferior al estado superior, esto se conoce como absorción.
  
- si el estado inicial tiene mayor energía que el estado final, entonces la diferencia  $E_f - E_i = \hbar\omega_{fi}$  es negativa y el primer término en (2.10) es más grande para una frecuencia de excitación que se iguala a la frecuencia de Bohr  $\omega = -\omega_{fi}$ . En este caso la probabilidad dominante es para la transición del estado superior al estado inferior, esto se conoce como emisión.

Considerando el caso de absorción.

La probabilidad de medir el sistema en el estado final es

$$|C_f(t)|^2 = \frac{|V_{if}|^2}{\hbar^2} \frac{\text{sen}^2\left(\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}\right)t}{\left(\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}\right)^2}$$

Si la perturbación es debida a un gran número de modos de oscilación, existe un casi continuo de valores de  $\omega$  y la perturbación tiene la forma

$$H' = \sum_{\omega} V^{(\omega)} e^{-i\omega t} + V^{(\omega)*} e^{i\omega t} \quad (2.11)$$

La probabilidad de transición de  $i$  a  $f$  en un tiempo  $t$  debido a esta perturbación se encuentra sumando sobre las probabilidades para todos los modos individuales.

$$|C_f(t)|^2 = \sum_{\omega} \frac{|V_{fi}^{(\omega)}|^2}{\hbar^2} \frac{\text{sen}^2\left(\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}\right)t}{\left(\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}\right)^2}$$

Si la intensidad de modos es grande se puede reemplazar la suma por una integral

$$|C_f(t)|^2 = \int \frac{|V_{fi}^{(\omega)}|^2}{\hbar^2} \frac{\text{sen}^2\left(\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}\right)t}{\left(\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}\right)^2} \rho(\omega) d\omega$$

donde  $\rho(\omega)$  es el número de modos por unidad de frecuencia.

De manera similar que en (2.10) se puede observar que el modo  $\omega = \omega_{fi}$  contribuye al proceso de absorción.

Asumiendo que la perturbación  $V_{fi}^{(\omega)}$  puede ser considerada como constante sobre este rango de modos y  $\rho(\omega)$  varía muy lento de tal modo que  $\rho(\omega)$  puede ser reemplazado por  $\rho(\omega_{fi})$  sobre este rango de modos encontramos que

$$|C_f(t)|^2 = \rho(\omega_{fi}) \frac{|V_{fi}^{(\omega)}|^2}{\hbar^2} \int_0^{\infty} \frac{\text{sen}^2\left(\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}\right)t}{\left(\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}\right)^2} d\omega \quad (2.12)$$

Haciendo el cambio de variable  $X = \frac{\omega_{fi}-\omega}{2}t$  y asumiendo que  $\text{sinc}^2 X$  tiende a cero cuando  $X = \frac{\omega_{fi}}{2}t$  entonces el límite superior de la integral puede ser reemplazado por  $\infty$ , por lo tanto (2.12) se convierte en

$$|C_f(t)|^2 = \rho(\omega_{fi}) \frac{|V_{fi}^{(\omega)}|^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} \text{sinc}^2 X dX$$

### 2.3. INTERACCIÓN ENTRE UN CENTRO ELECTRÓNICO Y UN CAMPO DE RADIACIÓN.

---

Resolviendo la integral se obtiene

$$|C_f(t)|^2 = \rho(\omega_{fi}) \frac{2\pi t |V_{fi}(\omega)|^2}{\hbar^2} \quad (2.13)$$

Debido a que  $|V_{if}(\omega)^*| = |V_{fi}(\omega)|$  las probabilidades de transición para emisión y absorción son iguales.

Definimos la probabilidad de transición  $W_{if}$  como la probabilidad de una transición  $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$  por unidad de tiempo. Podemos escribir

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |V_{fi}(\omega)|^2 \rho(\omega) \quad (2.14)$$

donde  $\hbar\omega = \pm(E_f - E_i)$ . El signo positivo implica absorción y el negativo emisión. Esta ecuación se conoce como la regla de oro de Fermi.

## 2.3. Interacción entre un centro electrónico y un campo de Radiación.

### 2.3.1. El hamiltoniano de interacción electromagnética.

El hamiltoniano de un centro electrónico en un campo electromagnético está dado por

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V' + H_{rad} - \frac{e}{2mc} \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(r_i, t) + \mathbf{A}(r_i, t) \cdot \mathbf{p}_i - \frac{e\mathbf{A}^2(r_i, t)}{c} + 2\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}(r_i, t) \quad (2.15)$$

[27, 28, 29].

El término  $e^2\mathbf{A}^2$  permite interacciones entre fotones a través de sus enlaces electrostáticos con el centro electrónico; para intensidades normales esta interacción es despreciable por lo tanto se ignora, escribiendo  $-i\hbar\nabla \cdot \mathbf{A} = \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A} - \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_i$  y considerando la norma de Coulomb  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ , entonces el término de perturbación se puede escribir como

$$H' = \frac{-e}{mc} \sum \mathbf{A}(r_i, t) \cdot \mathbf{p}_i + \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}(r_i, t) \quad (2.16)$$

[27, 29].

Considerando que  $\mathbf{A}(r_i, t)$  y  $\mathbf{B}(r_i, t)$  son campos oscilantes

$$\begin{aligned}\mathbf{A}(r_i, t) &= \sum_{\text{modos}} [\mathbf{A}_k^{(0)} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i - \omega_k t)} + \mathbf{A}_k^{(0)*} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i - \omega_k t)}] \\ \mathbf{B}(r_i, t) &= \sum_{\text{modos}} [\mathbf{B}_k^{(0)} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i - \omega_k t)} + \mathbf{B}_k^{(0)*} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i - \omega_k t)}]\end{aligned}$$

y usando la relación  $E_k^{(0)} = i\omega_k A_k^{(0)}$  (2.16) se puede escribir como

$$H' = \frac{ie}{mc} \sum_{\text{modos}} \sum_i e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i - \omega_k t)} \left( \frac{\mathbf{E}_k^{(0)}}{\omega_k} \cdot \mathbf{p}_i + i\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}_k^{(0)} \right) + e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i - \omega_k t)} \left( \frac{\mathbf{E}_k^{(0)*}}{\omega_k} \cdot \mathbf{p}_i + i\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}_k^{(0)*} \right) \quad (2.17)$$

Considerando el primer término se observa que tiene la forma de la ecuación (2.11) con  $V(\omega) = V(\omega_k)$ , entonces

$$V(\omega_k) = \frac{ie}{mc} \sum_i e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)} \left[ \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)}}{\omega_k} + i\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}_k^{(0)} \right] \quad (2.18)$$

En la región óptica el efecto de  $\frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)}}{\omega_k}$  es mayor que el efecto de  $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}_k^{(0)}$  y  $e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)} \approx 1 + i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)$ , entonces

$$V(\omega_k) \approx \frac{ie}{mc} \sum_i \left[ \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)}}{\omega_k} + \frac{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)})}{\omega_k} + i\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}_k^{(0)} \right] \quad (2.19)$$

Realizando algunos pasos algebraicos[cita], se obtiene lo siguiente

$$V(\omega_k) \approx - \sum_i \frac{e\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)}}{c} + \frac{e(\mathbf{l}_i + 2\mathbf{S}_i) \cdot \mathbf{B}_k^{(0)}}{2mc} + \frac{e\mathbf{r}_i \mathbf{r}_i : \mathbf{kE}_k^{(0)}}{2c} \quad (2.20)$$

Esta ecuación es apropiada para los procesos de emisión y absorción.

El término

$$\sum_i \frac{e\mathbf{r}_i}{c}$$

es el dipolo eléctrico (ED), el término

$$\frac{e}{2mc} \sum_i \mathbf{l}_i + 2\mathbf{S}_i$$

### 2.3. INTERACCIÓN ENTRE UN CENTRO ELECTRÓNICO Y UN CAMPO DE RADIACIÓN.

---

es el dipolo magnético (MD) y el término

$$\frac{e}{2c} \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i$$

es el cuadrupolo eléctrico (EQ). Las intensidades relativas de las tres transiciones están en una proporción aproximada ED:MD:EQ  $\approx 1 : 10^{-5} : 10^{-6}$  [27].

Usando el término de dipolo eléctrico para calcular la interacción del centro electrónico con la radiación, la forma apropiada de la regla de oro de Fermi es

$$W_{if}(ED) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{pol} |\langle f | \sum_i e \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)} | i \rangle|^2 \rho_k(\omega) \quad (2.21)$$

La suma se realiza sobre los dos modos de polarización. Escribiendo  $\mathbf{E}_k^{(0)} = E_k^{(0)} \hat{\epsilon}_k$  y usando  $u(\omega) = 4\epsilon_0 k |E_k^{(0)}|^2 \rho_k(\omega)$  para la densidad de energía en el campo de radiación, podemos escribir (2.21) como

$$W_{if}(ED) = \frac{\pi}{2k\hbar^2\epsilon_0} \sum_{pol} |\langle f | \sum_i e \mathbf{r}_i \cdot \hat{\epsilon}_k | i \rangle|^2 u(\omega) \quad (2.22)$$

Este resultados es proporcional a la densidad de radiación y también para transiciones de MD y EQ.

En el caso de radiación con polarización aleatoria se tiene

$$\sum_{po} |\langle f | \sum_i e \mathbf{r}_i \cdot \hat{\epsilon}_k | i \rangle|^2 = \frac{2}{3} |\langle f | \sum_i e \mathbf{r}_i | i \rangle|^2$$

Debido a que la mayoría de los niveles tienen degeneración, se puede etiquetar a los estados de manera individual  $i$  por  $i_n$  y  $f$  por  $f_m$ , siendo las degeneraciones de los niveles  $g_i$  y  $g_f$  respectivamente.

Si el nivel  $i$  está bajo el nivel  $f$  la probabilidad de transición de dipolo eléctrico para una transición de absorción de  $i$  a  $f$  se calcula sumando sobre las transiciones de los diferentes estados finales y promediando sobre las transiciones desde los estados finales si

$$W_{if}(ED) = \frac{\pi}{2\epsilon_0 k \hbar^2} \frac{1}{g_i} \sum_{i_n} \sum_{f_m} \sum_{pol} |\langle f | \sum_i e \mathbf{r}_i \cdot \hat{\epsilon}_E | i \rangle|^2 u(\omega) \quad (2.23)$$

Las probabilidades de transición para MD y EQ tienen la misma forma, reemplazando ED por MD y EQ.

## 2.4. Coeficientes de Einstein A y B.

Sea  $u(\omega)$  la densidad del campo de radiación en una frecuencia de transición. La probabilidad de transición para el proceso de absorción del estado  $a$  al  $b$  está dada por

$$W_{ab} = B_{ab}u(\omega) \quad (2.24)$$

Donde  $B_{ab}$  es el coeficiente de Einstein para el proceso de absorción estimulada del estado  $|a\rangle$  al estado  $|b\rangle$ .

De manera similar la probabilidad de transición para el proceso de emisión del estado  $b$  al estado  $a$  es

$$W_{ba} = B_{ba}u(\omega) \quad (2.25)$$

Donde  $B_{ba}$  es el coeficiente de Einstein para el proceso de emisión estimulada del estado  $|b\rangle$  al estado  $|a\rangle$ . Por la relación de probabilidades de emisión y absorción para la misma densidad de energía [cita], se obtiene

$$g_a B_{ab} = g_b B_{ba} \quad (2.26)$$

donde  $g_a$  y  $g_b$  son las degeneraciones de los niveles  $a$  y  $b$  respectivamente.

Si el número de centros electrónicos interactuando con radiación a través de procesos de absorción y emisión estimulada es grande, se deduce que la razón de las poblaciones en equilibrio  $N_a$ ,  $N_b$  de los niveles  $a$  y  $b$  respectivamente es

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{g_a}{g_b} e^{\frac{E_b - E_a}{kT}} \quad (2.27)$$

[27].

Para obtener la correcta razón entre las poblaciones se propone un proceso adicional de emisión [27], el cual no es estimulado por el campo de radiación, a este proceso se le llama emisión espontánea y se representa por el coeficiente  $A_{ba}$ . Considerando una colección de

centros electrónicos en una cavidad llena de radiación y en equilibrio térmico a temperatura  $T$ .

La densidad de energía en el campo de radiación está dada por la ley de radiación del cuerpo negro de Plack

$$u(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 v^3} \quad (2.28)$$

donde  $\hbar\omega = E_b - E_a$ .

La variación en las poblaciones de cada nivel está dada por las ecuaciones de proporción [27]

$$\frac{dN_a}{dt} = -N_a B_{ab} u(\omega) + N_b B_{ba} u(\omega) + N_b A_{ba} \quad (2.29)$$

$$\frac{dN_b}{dt} = -\frac{dN_a}{dt} \quad (2.30)$$

En equilibrio cuando  $\frac{dN_a}{dt} = 0$  de (2.27) y (2.29) se obtiene

$$u(\omega) = \frac{A_{ba}}{B_{ba}} \frac{1}{\frac{N_a}{N_b} \frac{g_b}{g_a} - 1} \quad (2.31)$$

comparando con (2.28)

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{g_a}{g_b} e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \quad (2.32)$$

$$\frac{A_{ba}}{B_{ba}} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 v^3} \quad (2.33)$$

usando (2.33) y (2.28) se puede escribir la probabilidad de transición para la emisión completa  $A_{ba} + B_{ba}u(\omega)$  como

$$W_{ba} = A_{ba} \left[ 1 + \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \right] = A_{ba} [1 + n_\omega(T)] \quad (2.34)$$

donde  $n_\omega(T)$  es la ocupación de fotones en un modo electromagético a frecuencia  $\omega$ , estando el número de fotones en la cavidad en equilibrio a temperatura  $T$ .

De (2.33) y (2.28) se puede escribir

$$A_{ba} = \frac{u(\omega)}{n_\omega(T)} B_{ba} = B_{ba} 2\rho_k(\omega) \hbar\omega_k \quad (2.35)$$

Podemos escribir la probabilidad de transición debido a la absorción estimulada como

$$W_{ab} = B_{ab}u(\omega) = \frac{g_b}{g_a}A_{ba}n_\omega(T) \quad (2.36)$$

En un tratamiento cuántico del campo de radiación se encuentra que a  $T = 0$  donde  $n_\omega = 0$  para toda  $\omega$ , hay radiación electromagnética presente. A este fenómeno se le llama el punto cero de la energía de radiación, el cual puede estimular un proceso de emisión y es responsable del proceso de emisión espontánea. A causa de que el punto cero de radiación no puede ser omitido, no puede provocar un proceso de absorción y por lo tanto no existe un proceso de absorción espontánea.

## 2.5. Espectroscopia UV-VIS.

La espectroscopia óptica se basa en la relación  $\Delta E = h\nu$  (con  $h = 6,626 \times 10^{-34} Js$ ). En espectroscopia es común utilizar  $\Delta E = ch\tilde{\nu}$  con  $\nu = \frac{c}{\lambda} = c\tilde{\nu}$  lo que nos lleva a  $\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{ch}$  ( $cm^{-1}$ ) esto nos dice que a la radiación emitida le corresponde una diferencia de energías. Los rangos para UV y visible que corresponden a estados electrónicos de átomos y moléculas son los siguientes:  
 UV ( $200nm-400nm$ ) y Visible ( $400nm-800nm$ ) o en unidades de  $\tilde{\nu}$  UV ( $25000cm^{-1}-50000cm^{-1}$ ) y Visible ( $12500cm^{-1}-25000cm^{-1}$ ).

### 2.5.1. Ley de Bouguer-Lambert-Beer.

La relación matemática entre la absorción y transmisión de un material en la región UV-VIS, está dada por:

$$A_{\tilde{\nu}} = \epsilon_{\tilde{\nu}}dc \quad (2.37)$$

Donde  $A_{\tilde{\nu}} = \ln(\frac{I_0}{I})$  es la absorbancia,  $T_{\tilde{\nu}} = \frac{I}{I_0}(100)$  el porcentaje de transmitancia,  $\epsilon_{\tilde{\nu}}$  el coeficiente de absorción molecular,  $I_0$  la intensidad de la luz monocromática que penetra la muestra,  $I$  la intensidad de la luz monocromática emergiendo de la muestra,  $c$  la concentración del compuesto que absorbe luz  $mol/l$ ,  $d$  la longitud de camino de la muestra  $cm$ .

El coeficiente de extinción molar  $\epsilon_{\tilde{\nu}}$  depende de la sustancia y de  $\tilde{\nu}$  o  $\lambda$  ( $nm$ ).

La relación entre  $\tilde{\nu}$  y  $\epsilon_{\tilde{\nu}}$  se llama espectro de absorción de un compuesto, como la extinción molar puede variar muchos ordenes de magnitud la relación que existe puede ser expresada como  $\ln(\epsilon_{\tilde{\nu}}) = f(\tilde{\nu})$  y así poder graficar el espectro de absorción.

Cuando medimos una muestra dentro de un porta objetos de cuarzo o de un cristal óptico especial parte de la luz se pierde por medio de reflexión en la superficie. Para eliminar este error se hace una medición de referencia en el porta objetos con la misma longitud de camino pero sin contener a la muestra [31].

### 2.5.2. El coeficiente de absorción.

Considerando un haz paralelo monocromático de radiación linealmente polarizada en la dirección  $\hat{\epsilon}$  de intensidad  $I(\omega, \hat{\epsilon})$  viajando a través de un material de grosor  $l$ . Se puede expresar la densidad de intensidad como un flujo de fotones [27]

$$I(\omega, \hat{\epsilon}) = N(\omega, \hat{\epsilon})\hbar\omega v \quad (2.38)$$

donde  $N(\omega, \hat{\epsilon})$  es el número de fotones de modo  $(\omega, \hat{\epsilon})$  por unidad de volumen en el haz,  $v$  la velocidad del haz.

Como el número de fotones en el modo  $(\omega, \hat{\epsilon})$  es mucho mayor que la unidad la emisión espontánea es despreciable comparada comparada con el proceso de emisión estimulada. Se asume que el haz es debil y por lo tanto  $N_a$  y  $N_b$  se consideran constantes. Se considera que la radiación atraviesa un material de volumen  $V$ . Hay  $N_a V$  y  $N_b V$  átomos interactuando con la radiación lo que provoca una variación en el número de fotones  $n(\omega, \hat{\epsilon})$  en este volúmen de radiación  $n(\omega, \hat{\epsilon}) = N(\omega, \hat{\epsilon})V$ .

La variación en  $n(\omega, \hat{\epsilon})$  es

$$\frac{dn(\omega, \hat{\epsilon})}{dt} = N_b V W_{ba}(\omega, \hat{\epsilon}) - N_a V W_{ab}(\omega, \hat{\epsilon}) = \left[ N_b - N_a \frac{g_b}{g_a} \right] V A(\omega, \hat{\epsilon}) n(\omega, \hat{\epsilon}) = \Phi(\omega, \hat{\epsilon}) n(\omega, \hat{\epsilon}) \quad (2.39)$$

Debido a que  $N(\omega, \hat{\epsilon})$  escala como  $n(\omega, \hat{\epsilon})$ , entonces

$$\frac{dN(\omega, \hat{\epsilon})}{dt} = \Phi(\omega, \hat{\epsilon}) N(\omega, \hat{\epsilon})$$

Integrando esta ecuación se obtiene

$$N(\omega, \hat{\epsilon})_t = e^{\Phi(\omega, \hat{\epsilon})t} N(\omega, \hat{\epsilon})_0 \quad (2.40)$$

Al tiempo  $t$  el haz ha viajado a través del material una distancia  $l = vt$ , así el tiempo es  $t = \frac{l}{v} = \frac{ln}{c}$  donde  $n$  es el índice de refracción del material, entonces se puede obtener una expresión para (2.38)

$$I_l(\omega, \hat{\epsilon}) = I_0(\omega, \hat{\epsilon}) e^{-\alpha(\omega, \hat{\epsilon})l} \quad (2.41)$$

donde  $\alpha$  es

$$\alpha(\omega, \hat{\epsilon}) = \frac{-\Phi(\omega, \hat{\epsilon})}{v} = \left[ N_a \frac{g_b}{g_a} - N_b \right] A(\omega, \hat{\epsilon}) \frac{V}{v} \quad (2.42)$$

a  $\alpha(\omega, \hat{\epsilon})$  se le conoce como el coeficiente de absorción. Si la radiación interactúa con los átomos a través de un proceso de dipolo eléctrico se puede insertar la probabilidad de transición para emisión espontánea dentro del volumen  $V$  de un fotón en el modo  $(\omega, \hat{\epsilon})$  [27] dentro de (2.42) y se obtiene que

$$\alpha(ED, \omega, \hat{\epsilon}) = \left( N_a \frac{g_b}{g_a} - N_b \right) \frac{\pi\omega}{\epsilon_0 k \hbar v} \left( \frac{\mathbf{E}_{loc}}{\mathbf{E}} \right)^2 \frac{1}{g_b} \sum_{b_n a_m} |\langle a_n | \mu_e \cdot \hat{\epsilon} | b_m \rangle|^2 g(\omega) \quad (2.43)$$

donde  $g(\omega)$  es la función de línea.

Integrando sobre todas las frecuencias se obtiene la fuerza de absorción en la polarización  $\hat{\epsilon}$

$$\int \alpha(ED, \omega, \hat{\epsilon}) d\omega = \left( N_a \frac{g_b}{g_a} - N_b \right) \frac{\pi\omega}{\epsilon_0 \hbar c n} \left( \frac{\mathbf{E}_{loc}}{\mathbf{E}} \right)^2 \frac{1}{g_b} \sum_{b_n a_m} |\langle a_n | \mu_e \cdot \hat{\epsilon}_E | b_m \rangle|^2 \quad (2.44)$$

[27].

Para la fuerza de absorción del dipolo magnético se tiene

$$\int \alpha(MD, \omega, \hat{\epsilon}) d\omega = \left( N_a \frac{g_b}{g_a} - N_b \right) \frac{\pi\omega n}{\epsilon_0 \hbar c^3} \frac{1}{g_b} \sum_{b_n a_m} |\langle a_n | \mu_m \cdot \hat{\epsilon}_B | b_m \rangle|^2 \quad (2.45)$$

[cita].

### 2.5.3. Ley de Tauc.

La intensidad de absorción óptica depende de la diferencia entre la energía del fotón y el band gap

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (2.46)$$

donde  $A$  es la constante de proporcionalidad,  $h$  la constante de Plack,  $\nu$  la frecuencia del fotón,  $\alpha$  el coeficiente de absorción,  $E_g$  la energía del band gap.

el valor que tendrá  $n$  dependerá de las transiciones electrónicas si son permitidas o prohibidas, y si son directas o indirectas

$n = 2$  directa permitida,  $n = 3$  prohibida directa,  $n = 1/2$  indirecta permitida,  $n = 3/2$  indirecta prohibida [33].

Es común que las transiciones permitidas dominen el proceso de absorción dando valores de  $n = 2, 1/2$ .

Una manera muy sencilla de inferir el band gap es mediante la interpolación del corte de una línea recta con la absorción dada por la ecuación (2.46).

## 2.6. Características de la tierras raras.

Las tierras raras se componen de 17 elementos que consisten en 15 lantánidos de  $La$  (57) a  $Lu$  (71), de  $sc$  (21) y de  $Y$  (39).

Los iones trivalentes de  $Ce^{3+}$  a  $Lu^{3+}$  tienen de uno a catorce electrones adheridos a su capa electrónica  $4f$ . Iones sin electrones  $4f$  como es el caso de  $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$  y  $Lu^{3+}$  no tienen niveles de energía que puedan inducir procesos de excitación y luminiscencia dentro o cerca de la región visible [35].

En contraste, los iones de  $Ce^{3+}$  a  $Yb^{3+}$  cuyos orbitales  $4f$  están parcialmente llenos, tienen niveles energéticos característicos de cada ion y muestran una variedad de propiedades luminiscentes cerca de la región visible.

El número cuántico azimutal  $l$  de los orbitales  $4f$  es 3, dando lugar a 7 orbitales  $(2l + 1)$ , cada uno puede acomodar dos electrones. En el estado base, los electrones son distribuidos para maximizar el spin ( $S$ ). El spin  $S$  se combina con el momento angular orbital ( $L$ ) para dar el momento angular total ( $J$ ) como sigue.

- $J = L - S$ , cuando el número de electrones  $4f$  es menor que 7
- $J = L + S$ , cuando el número de electrones  $4f$  es mayor que 7

Los estados electrónicos son indicados por la notación  $^{2S+1}L_J$ , donde  $L$  representa  $S, P, D, F, G, H, I, K, L, M, \dots$ , que corresponden a  $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, \dots$ , respectivamente. La configuración de los lantánidos trivalentes cuando estos son incorporados a un sólido es  $5s^25p^6$  [36]. Las capas  $5s$  y  $5p$  están localizadas más lejos del núcleo que la capa  $4f$ , y protegen parcialmente los electrones  $4f$  de interacciones cercanas.

Los niveles característicos de los lantánidos trivalentes fueron estudiados por Dieke [37].

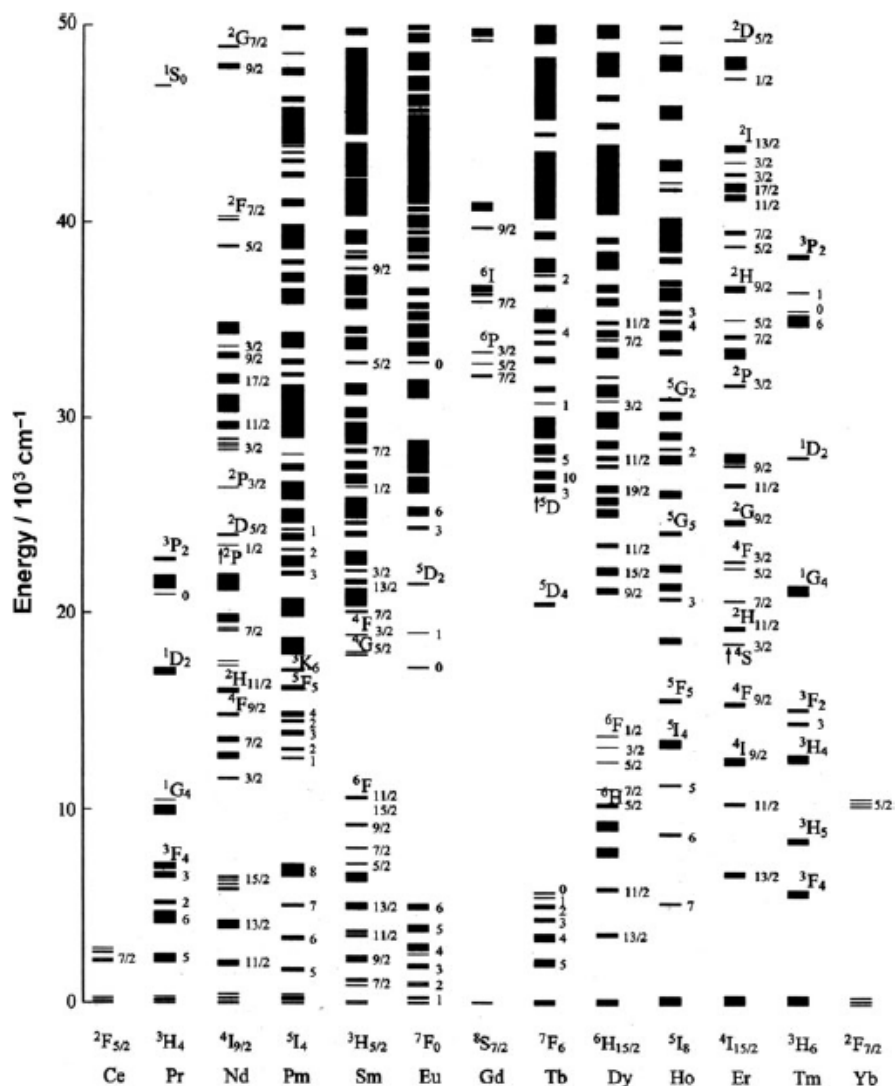


Figura 2.2: Diagrama de Dieke (tomado de [38]).

## 2.7. Luminiscencia.

La espectroscopia de luminiscencia mide los niveles de energía de los centros electrónicos. El nivel energético de un centro electrónico se define por su estado característico el cual está relacionado a su naturaleza, procesos energéticos y dinámicos que sufre.

La radiación electromagnética emitida por un material luminiscente puede ocurrir en el rango visible, ultravioleta e infrarrojo. Los procesos de emisión ocurren como resultado de

las transiciones electrónicas es decir un un centro electrónico brinca a un estado mayor desde un estado menor, siendo liberada esa diferencia de energía como un fotón.

### 2.7.1. Emisión espontánea.

Este proceso ocurre cuando un átomo o molécula, en un estado excitado emite de manera espontánea un fotón a decae a un estado de menor energía sin una fuente de radiación electromagnética.

Considérese el caso de polarización aleatoria y facotr de corrección del campo local, se tiene probabilidad de  $A_{ba}$  para un proceso de dipolo eléctrico dado por (2.23).

$$A_{ba}(ED) = \frac{\pi}{\epsilon_0 k \hbar^2} \frac{1}{g_b} \sum_{b_n a_m} |\langle a_m | \sum_i e \mathbf{r}_i | b_n \rangle|^2 \left( \frac{\mathbf{E}_{loc}}{\mathbf{E}} \right)^2 \frac{\hbar \omega^3}{3\pi^2 v^3} \quad (2.47)$$

Escribiendo  $e \mathbf{r}_i$  como  $\mu_e$  entonces

$$A_{ba}(ED) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4n\omega^3}{3\hbar c^3} \left( \frac{\mathbf{E}_{loc}}{\mathbf{E}} \right)^2 \frac{1}{g_b} \sum_{b_n a_m} |\langle a_m | \mu_e | b_n \rangle|^2 \quad (2.48)$$

Para transiciones permitidas de dipolo eléctrico se espera  $\langle \mu_e \rangle = e \langle \mathbf{r} \rangle$  donde  $\langle \mathbf{r} \rangle \approx 10^{-10} m$  y tomando  $n = 1,7$  para una transición en el espectro visible  $A(ED) \approx 10^8 s^{-1}$  [27].

Para obtener la probabilidad de emisión espontánea para el proceso de dipolo magnético se reemplaza el término ED por término MD obteniendo así

$$A_{ba}(MD) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{4n^3 \omega^3}{3\hbar c^3} \frac{1}{g_b} \sum_{b_n a_m} |\langle a_m | \mu_m | b_n \rangle|^2 \quad (2.49)$$

con  $\mu_m$  como  $\frac{e}{2mc} (\mathbf{l}_i + 2\mathbf{S}_i)$  No existe corrección del campo local para campos magnéticos en materiales no magnéticos.

Para transiciones de dipolo magnético  $A(MD) \approx 10^3 s^{-1}$  [27].

### 2.7.2. Tiempo de vida y decaimiento radiativo.

Tomando las ecuaciones (2.29) y (2.30), si no hay radiación introducida  $u(\omega) = 0$  se tiene

$$\frac{dN_b}{dt} = -N_b A_{ba} \quad (2.50)$$

integrando esta ecuación finalmente se llega a

$$N_b(t) = e^{-A_{ba}t} N_b(0) \quad (2.51)$$

donde se define  $\tau_R^{-1} = A_{ba}$  como el tiempo de decaimiento radiativo.

El valor esperado de  $t$  en el estado excitado, denotado por  $\langle t \rangle$ , es el tiempo promedio en el que el átomo está en el estado excitado;  $\langle t \rangle$  se calcula como sigue

$$\langle t \rangle = \frac{1}{N_b(0)} \int_{-\infty}^{\infty} N_b(t) dt = \int_0^{\infty} e^{-\frac{t}{\tau_R}} dt = \tau_R = (A_{ba})^{-1}$$

En ausencia de procesos de decaimientos no radiativos se observa experimentalmente que el tiempo de decaimiento es igual al tiempo de decaimiento radiativo. Cuando los procesos no radiativos están presentes el valor experimental del tiempo de decaimiento se reduce a un factor llamado tiempo de vida  $\tau = \frac{1}{A_{ba} + A_{(ab)n}}$ , donde  $A_{(ab)n}$  es la probabilidad de decaimiento no radiativo. Si  $A_{(ab)n} > A_{ba}$  la intensidad de luminiscencia será muy débil. El tiempo de vida es el tiempo que los centros electrónicos permanecen en el estado excitado antes de regresar a su estado base. Se define como el tiempo requerido para que la intensidad de luminiscencia disminuya a un factor de  $\frac{1}{e}$  de su valor original [39].

### 2.7.3. Reglas de selección.

Las tierras raras muestran líneas espectrales intensas, las cuales se esperan si las transiciones ocurren entre los niveles dentro de la capa electrónica  $4f$ . Dichas transiciones se sabe que deben de ser prohibidas por la regla de selección de Laporte la cual dice que estados de paridad par pueden ser conectados por transiciones de dipolo eléctrico sólo con estados de paridad impar y viceversa. Es decir la suma algebraica del momento angular de los electrones en el estado inicial y final debe cambiar por un entero impar [40].

En el caso de dipolo magnético y cuadrupolo eléctrico las reglas de selección para líneas espectrales para transiciones es el caso opuesto. Las transiciones son permitidas sólo entre estados de la misma paridad [40].

Para transiciones dentro de la capa electrónica  $4f$  las transiciones de dipolo eléctrico está prohibidas, pero permitidas para radiación dipolo magnético o cuadrupolo eléctrico, lo cual es válido para un electrón en un campo de fuerza el cual tiene un centro de simetría.

El término prohibido se refiere a que una transición puede ocurrir en principio pero con baja probabilidad.

Las reglas de selección nos dicen que transición podemos esperar ver en un espectro.

Para una transición permitida cerca de la región visible, la aproximación de dipolo eléctrico es la más predominante, haciendo despreciables los términos de multipolos de ordenes mayores.

Las características que deben cumplir las transiciones de dipolo eléctrico y magnético son las siguientes.

▪ **Transiciones forzadas de dipolo eléctrico.**

Estas transiciones ocurren cuando el campo de fuerza en el cual los electrones se mueven no tiene un centro de simetría. Es el caso cuando un ion de tierra rara es colocado en un campo cristalino, el cual carece de un centro de simetría. Como resultado la función de onda es una mezcla de paridad.

La parte sin centro de simetría de la fuerza total del campo es muy pequeña, una paridad de la función de onda sigue dominando y hay una pequeña mezcla de la paridad opuesta. La intensidad se determina por esa pequeña mezcla. La mayoría de las transiciones del cristal son debidas transiciones forzadas de dipolo eléctrico.

▪ **Probabilidad de transición de dipolo magnético.**

Estas transiciones están dadas por (2.49).

Para acoplamiento LS esto es  $\mu = \beta(L + 2S) = \beta(J + S)$ . Para un ion libre  $J$  es una constante de movimiento y por lo tanto no puede tener componentes fuera de la diagonal. Entonces para  $\alpha' \neq \alpha''$

$$\langle \alpha' | \mu | \alpha'' \rangle = \beta \langle \alpha' | S | \alpha'' \rangle \quad (2.52)$$

Los elementos de matriz de  $S$  para un ion libre acoplado se pueden obtener por los métodos estándar. Transiciones de dipolo magnético sólo pueden tomar lugar entre componentes del mismo multiplete LS ( $\Delta L = \Delta S = 0$ ) para el cual  $\Delta J = 0, \pm 1$ .  $\Delta J = \pm 1$  indica transiciones entre componentes multipletes vecinos,  $\Delta J = 0$  tiene significado sólo en un campo externo.

- **Transiciones de cuadrupolo eléctrico.**

No hay evidencia experimental de transiciones del cuadrupolo, por lo tanto sus reglas de selección carecen de relevancia.

## 2.8. Procesos Up-conversion.

La transferencia de energía mediante los procesos de up-conversion no fue identificado sino hasta 1966, y fue propuesto por Fracois Auzel [44].

El fenómeno de up-conversion ha sido estudiado en láseres dopados con iones de tierras raras. Los iones de tierras raras que son buenos para realizar este proceso son *Er*, *Tm*, *Ho*, *Pr* y *Nd*.

El fenómeno de up-conversion se refiere a que cuando un material es excitado con un haz de luz, el material emitirá luz con mayor energía que la energía del haz incidente.

Existen tres procesos importantes de up-conversion que son los responsables de poblar un nivel energético mediante el bombeo de electrones.

- Absorción de un estado excitado (ESA).
- Transferencia de energía up-conversion (ETU).
- Avalancha de fotones up-conversion (PAU).

### **Absorción de un estado excitado (ESA).**

Un ion de tierra rara puede ser excitado desde el estado base (nivel 1) hasta un estado excitado (nivel 2) debido a la absorción de un fotón incidente *a*, y entonces ser promovido a un nivel 3 desde el nivel 2 por la absorción de otro fotón incidente *b*. Este último paso se conoce como absorción de un estado excitado. Los fotones incidentes pueden ser de dos fuentes distintas si los dos gaps (nivel 2 - nivel 1 y nivel 3 - nivel 2) llegan a ser muy distintos.

Es necesario que el nivel intermedio 2 sea metaestable con el objetivo de que sea efectivo el proceso de absorción de un estado excitado para poblar el nivel superior 3, cuya energía es mayor que la de los fotones incidentes *a* y *b*.

En general son necesarios  $n$  ( $\geq 2$ ) fotones incidentes para llevar un ion al estado  $n + 1$  (el

nivel de emisión), la absorción de  $n$  fotones incidentes produce la emisión de un fotón ; este proceso ESA se llama absorción secuencial de  $n$  pasos.

La intensidad de la emisión up-conversion que inicia desde el nivel  $(n+1)$  es proporcional a  $(potencia)^n$  [45] donde los niveles intermedios no están saturados.

Es importante notar que un mismo ion absorbe el fotón incidente  $a$  y entonces el fotón  $b$  en el proceso de absorción de un estado excitado.

Por lo tanto baja concentración de iones es ideal para el proceso ESA, debido a que muchos iones pueden causar pérdida de energía debido a la interacción cercana entre ellos [cita].

El decaimiento de la emisión up-conversion que inicia desde el nivel 3 que es poblado por ESA debe ser idéntico al decaimiento de la emisión iniciada desde el nivel 3 que es poblado por excitación directa (el proceso down conversion convencional).

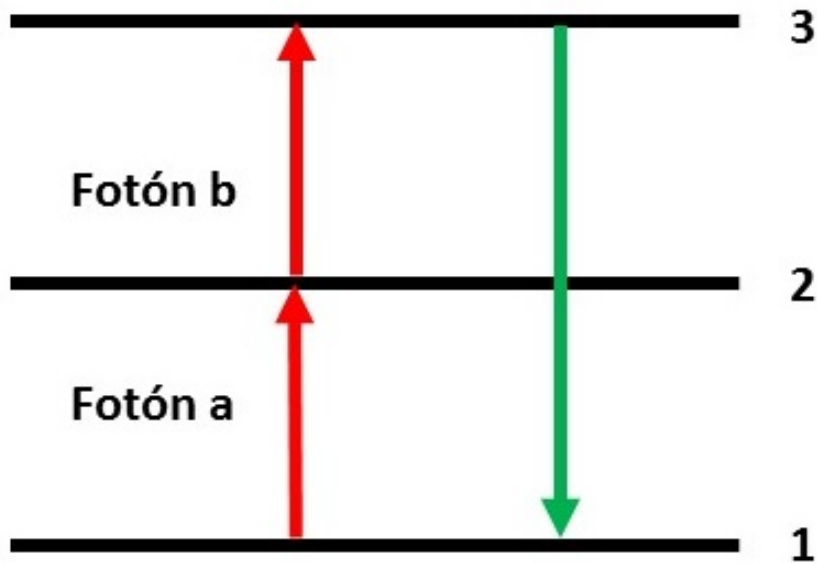


Figura 2.3: ESA o absorción secuencial de 2 pasos.

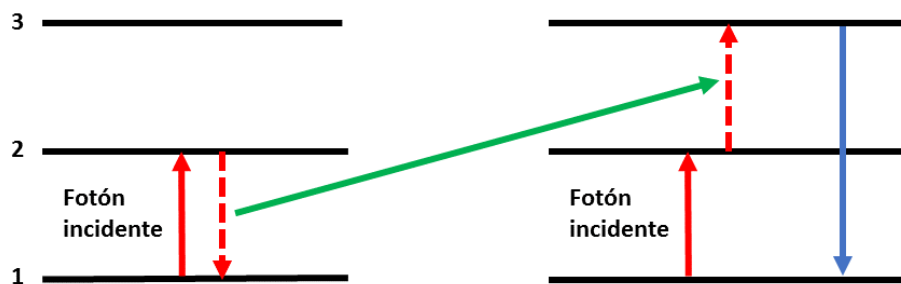
**Transferencia de energía up-conversion (ETU).**

El nivel energético que es mayor que la energía de los fotones incidentes, también puede ser poblado por el proceso de up-conversion (transferencia de energía up-conversion) (figura 2.4).

Dos iones vecinos 1 y 2 son excitados directamente hacia el nivel intermedio 2 por absorción de dos fotones incidentes, luego el ion 1 en su estado excitado puede transferir la energía obtenida al ion 2 para excitarlo al nivel más alto de energía (nivel 3) debido a la interacción cercana entre los dos iones; este proceso se llama transferencia de energía up-conversion. La emisión puede iniciar desde el nivel 3, el cual tiene mayor energía que los fotones incidentes. El ion 1 actúa como un donador, y el ion 2 como un receptor, estos pueden ser iguales o diferentes por ejemplo ( $Er$ ,  $Er$ ) o ( $Yb$ ,  $Tm$ ).

Así la absorción de dos fotones incidentes produce la emisión de un fotón. La intensidad de emisión de proceso de up-conversion es proporcional a  $(potencia)^2$  si el nivel intermedio no se satura.

Es importante notar que se requiere una alta concentración de iones para que estos tengan interacciones cercanas para un proceso ETU eficiente [45].



**Figura 2.4:** Proceso ETU.

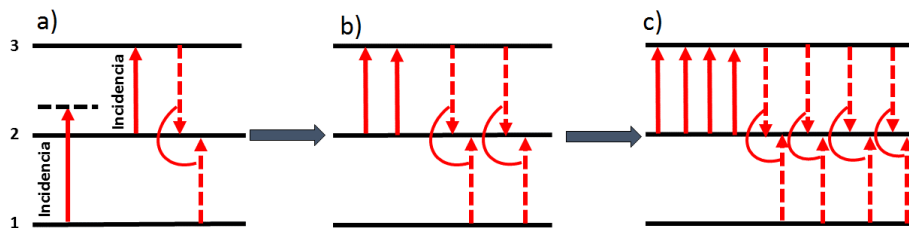
**Avalancha de fotones up-conversion (PAU).**

En el proceso de avalancha de fotones up-conversion (figura 2.5) la energía de los fotones incidentes no concuerda del todo con la energía del gap entre el estado base (nivel 1) y el estado intermedio (nivel 2), pero si concuerda con el gap entre el nivel 2 y el nivel 3.

Muy pocos iones de tierras raras pueden ser excitados al nivel 2 ya sea por bombeo de fotones no resonantes u otros mecanismos desconocidos, dejando muy pocos iones para ser

excitados al nivel 3 desde el nivel 2 mediante la absorción de fotones incidentes.

Sin embargo el nivel 2 puede ser poblado por transferencia de energía mediante relajación cruzada. Por ejemplo un ion en el nivel 3 puede interactuar con un ion vecino en el nivel 1 y transferir parte (nivel 3 - nivel 2) de su energía al ion en el nivel 1 para llevarlo al nivel 2 (figura 2.5 a)), un ion excitado en el nivel 3 puede resultar en dos iones en el nivel 2, luego los dos iones en el nivel 2 pueden brincar al nivel 3 mediante la absorción de dos fotones incidentes y entonces experimentar transferencia de energía por relajación cruzada con dos iones vecinos en el nivel 1, resultando en 4 iones en el nivel 2 (figura 2.5 b)); luego los 4 iones en el nivel 2 pueden brincar al nivel 3 mediante la absorción de 4 fotones incidentes y experimentar transferencia de energía por relajación cruzada con 4 iones vecinos en el nivel 1, resultando en ocho iones en el nivel 2 (figura 2.5 c)).



**Figura 2.5:** Proceso PAU.

Así si el nivel 2 está poblado inicialmente con un ion, este nivel puede ser poblado con 2, 4, 6, 8, 16, 32, ... iones; este proceso puede llevar a un gran número de iones poblando el nivel 2 y subsecuentemente dejando un gran número de iones siendo excitados al nivel 3 mediante la absorción de luz incidente dentro de un tiempo muy corto si la potencia excede cierto límite. Entonces la emisión iniciada desde el nivel 3 cuando la potencia está justo arriba del límite será órdenes de magnitud más grande (avalancha de fotones) que la emisión con la potencia bajo el límite.

### 2.8.1. Dependencia de la emisión up-conversion en función de la potencia de excitación.

Los procesos más comunes de excitación que llevan a la emisión de up-conversion son los procesos ETU y ESA.

Para la interpretación de emisión de longitud de onda corta, frecuentemente se asume que el orden  $n$  del proceso de up-conversion, es decir el número  $n$  de fotones incidentes requeridos para excitar el estado de emisión está indicado por la pendiente de la gráfica  $\ln(I)$  vs  $\ln(P)$  [46].

Los mecanismos de excitación en sistemas con varios estados electrónicos excitados metaestables son usualmente complejos.

Varios procesos pueden ocurrir como Absorción del estado base (GSA) mediante ESA, ETU, relajación multi-fotónica, relajación cruzada entre estados excitados, avalancha de fotones, entre otros.

Estos mecanismos propician la excitación o la relajación de un estado excitado en una manera no lineal.

Suponemos el modelo más simple posible.

- La densidad de población del estado base es constante.
- El sistema es bombeado de manera continua por GSA.
- Los pasos en el proceso up-conversion entre subsecuentes estados excitados son por ETU o ESA
- Los estados excitados  $i$  tiene tiempos de vida  $\tau_i$  y decaen con una constante de decaimiento  $A_i = \tau_i^{-1}$ .

Suponemos que la densidad de población del estado base es constante

$$N_0 \approx \text{const.} \tag{2.53}$$

En la presencia de procesos ESA, el coeficiente de absorción  $\alpha$  en la longitud de onda de bombeo para un sistema con  $n$  niveles excitados está dado por la suma de los coeficientes

de absorción  $\sigma_j N_j$  de las transiciones de los estados  $j$

$$\alpha = \sum_{j=0, \dots, n-1} \sigma_j N_j \quad (2.54)$$

donde  $\sigma_j$  es la absorción de la sección transversal del estado  $j$  en la longitud de onda del haz incidente y  $N_j$  es la densidad de población.

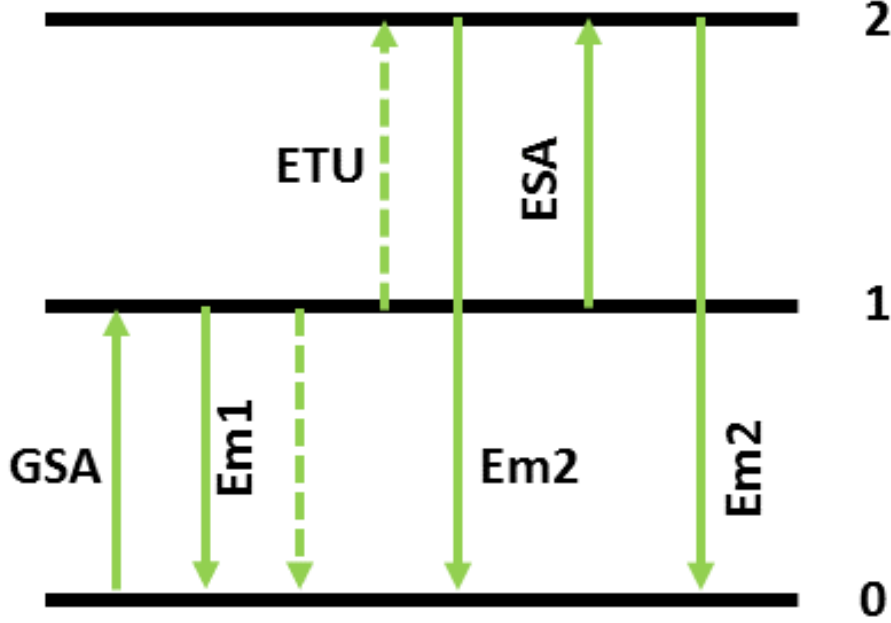
La tasa de bombeo  $R_i$  de una transición del estado  $i$  se puede escribir como

$$R_i = \frac{\lambda_P}{hc l \pi w_P^2} P (1 - e^{-l\alpha}) \frac{\sigma_i N_i}{\alpha} \approx \frac{\lambda_P}{hc \pi w_P^2} P \sigma_i N_i = \rho_P \sigma_i N_i \quad (2.55)$$

Donde  $\lambda_P$  es la longitud de onda de bombeo,  $w_P$  es el radio de bombeo,  $P$  es la potencia incidente, y la constante de bombeo es

$$\rho_P = \frac{\lambda_P}{hc \pi w_P^2} P \quad (2.56)$$

El sistema más simple en el cual la emisión up-conversion puede ser observada es un sistema de tres niveles (figura 2.6)



**Figura 2.6:** Esquema de tres niveles del proceso de up-conversion.

Suponiendo que el sistema es bombeado por GSA y el paso de up-conversion se logra por ETU con un parametro de correspondencia  $W_1$ , las ecuaciones de proporción que describen los mecanismos de excitación en este sistema son (2.53) y

$$\frac{dN_1}{dt} = \rho_P \sigma_0 N_0 - 2W_1 N_1^2 - A_1 N_1 \quad (2.57)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = W_1 N_1^2 - A_2 N_2 \quad (2.58)$$

Bajo excitación de estados estacionarios esto es

$$A_2 N_2 = W_1 N_1^2 \quad (2.59)$$

$$\rho_P \sigma_0 N_0 = 2W_1 N_1^2 + A_1 N_1 \quad (2.60)$$

De (2.59) se tiene que  $N_2 \propto N_1^2$

Si el decaimiento lineal (Em1) es el dominante, se puede despreciar el término de up-

conversion en (2.60).

De (2.56) y (2.60) se obtiene que  $N_1 \propto P$  y en consecuencia  $N_2 \propto N_1^2 \propto P^2$ . Por otro lado si el proceso ETU es dominante, podemos despreciar el término de decaimiento lineal en (2.60), entonces  $N_1^2 \propto P$  o  $N_1 \propto P^{1/2}$ , resultando en  $N_2 \propto N_1^2 \propto P$ .

En el caso donde se reemplaza el proceso ETU por el proceso ESA. Las ecuaciones de proporción son

$$\frac{dN_1}{dt} = \rho_P \sigma_0 N_0 - \rho_P \sigma_1 N_1 - A_1 N_1 \quad (2.61)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \rho_P \sigma_1 N_1 - A_2 N_2 \quad (2.62)$$

De (2.56) y (2.62), se encuentra que  $N_2 \propto P N_1$ . Si el decaimiento lineal desde el nivel 1 es dominante y entonces el término ESA es despreciable en (2.61), se obtiene  $N_1 \propto P$  y en consecuencia  $N_2 \propto P N_1 \propto P^2$ . Si el proceso ESA es dominante, el término de decaimiento lineal en (2.61) se puede despreciar, y  $N_1$  es independiente de  $P$  resultando en  $N_2 \propto P N_1 \propto P$ . Se deduce que la pendiente de la intensidad luminiscente cambia en una proporción 2 a 1, dependiendo del proceso dominante, ya sea decaimiento lineal, ESA o ETU.

## 2.9. Luminiscencia de un centro localizado.

### 2.9.1. Descripción usando un modelo clásico.

El modelo de coordenada configuracional explica las propiedades ópticas de un centro localizado en la base de las curvas de potencial (figura 2.7), cada una de ellas representa la energía total de la molécula ya sea en el estado base o el estado excitado como función de la coordenada configuracional.

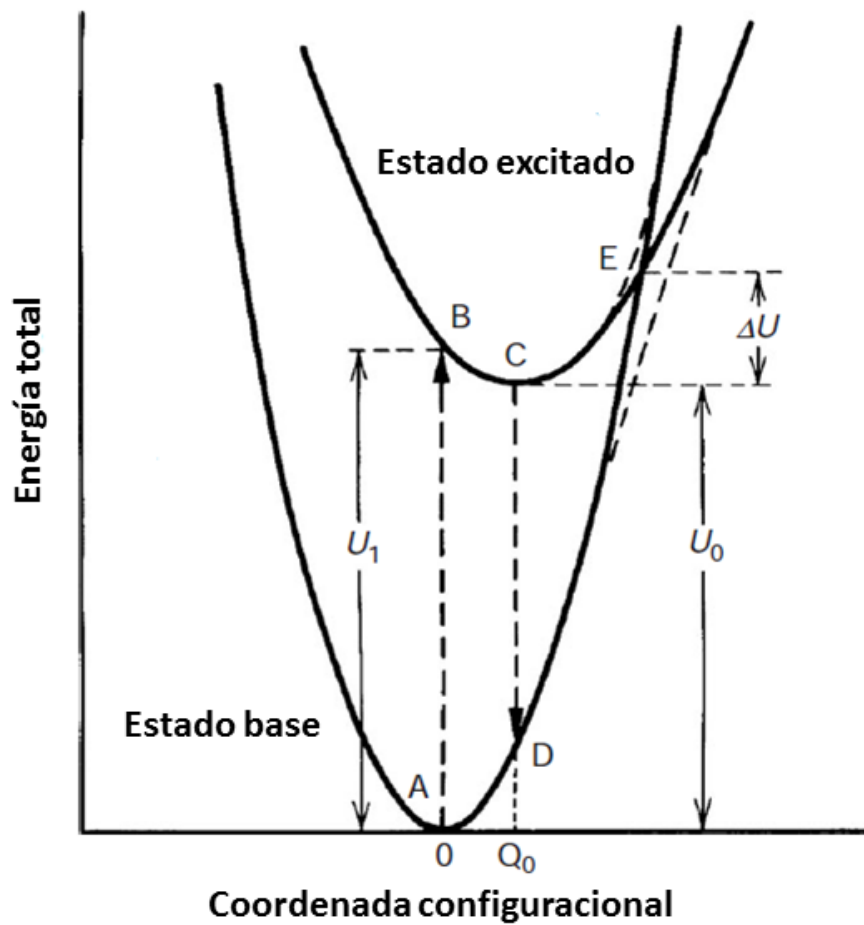


Figura 2.7: Adaptación del modelo de coordenada configuracional tomado de [35].

En este modelo la energía total representa la suma de la energía de los electrones y los iones.

Un modelo de coordenada configuracional simple puede explicar de manera cualitativa un número de características.

- Ley de Stokes, es decir la energía de absorción es mayor que la energía de emisión. Ala diferencia entre estas dos energías se le conoce como "Stokes shift".
- Los anchos de las bandas de emisión y absorción, y su dependencia con la temperatura.

- El quencheo térmico.

Siguiendo el modelo de coordenada configuracional se asume que la fuerza de enlace entre el ion luminiscente y su vecino cercano se expresa por la ley de Hooke. La desviación de la posición de equilibrio de los iones se considera como la coordenada configuracional  $Q$ . La energía total del estado base  $U_g$  y la del estado excitado  $U_e$  están dadas por las siguientes relaciones

$$U_g = k_g \frac{Q^2}{2} \quad (2.63)$$

$$U_e = k_e \frac{(Q - Q_0)^2}{2} + U_0 \quad (2.64)$$

donde  $k_g$  y  $k_e$  son las constantes de fuerza del enlace químico,  $Q_0$  es la distancia interatómica a la posición de equilibrio del estado base,  $U_0$  es la energía total en  $Q = Q_0$ . La distribución espacial de un orbital es diferente entre los estados base y excitado, llevando a diferencias en el traslape de la función de onda de los iones vecinos. Esta diferencia induce un cambio en la posición de equilibrio y en la constante de fuerza de los estados base y excitado, y da origen al Stokes shift. En el estado excitado, el orbital se extiende, así que la energía de ese orbital es menos dependiente de la coordenada configuracional; en otras palabras, la curva de potencial tiene menos curvatura [35].

En el modelo de coordenada configuracional, la absorción óptica y los procesos de emisión son indicados por las flechas punteadas como se muestra en la figura 2.7, el núcleo de un ion emitido permanece aproximadamente en la misma posición. Esta aproximación es razonable ya que un núcleo atómico es más pesado que un electrón ( $10^3$  a  $10^5$  veces) [35]. A 0K la absorción óptica está indicada por la flecha  $A \rightarrow B$ . Posteriormente el estado  $B$  se relaja a la posición de equilibrio  $C$  antes de emitir luminiscencia. Esto seguido del proceso de emisión  $C \rightarrow D$  y el proceso de relajación  $D \rightarrow A$  completando el ciclo.

A temperatura  $T$ , el electrón oscilará alrededor de la posición de equilibrio a lo largo de la curva de coordenada configuracional hasta una energía térmica  $kT$ . La amplitud de dicha oscilación provoca el ancho espectral de la absorción.

Cuando dos curvas de coordenada configuracional se intersectan como se muestra en la figura 2.7, un electrón en el estado excitado puede cruzar la intersección  $E$  auxiliado por la energía térmica y puede alcanzar el estado base mediante procesos no radiativos.

Se asume un proceso de relajación no radiativa con la energía de activación  $\Delta U$ , y con la

probabilidad de transición por unidad de tiempo  $N$  dada por

$$N = S \exp\left(\frac{-\Delta U}{kT}\right) \quad (2.65)$$

donde  $S$  es un producto de probabilidad de transición entre el estado base y estado excitado y una frecuencia, donde el estado excitado alcanza la intersección  $E$ .

$S$  es llamado el factor de frecuencia y es del orden de  $10^{13} s^{-1}$  [35].

Usando (2.65) y sea  $W$  la probabilidad de luminiscencia, la eficiencia de luminiscencia  $\eta$  se puede expresar como

$$\eta = \frac{W}{W + N} = \left[1 + \frac{S}{W} \exp\left(\frac{-\Delta U}{kT}\right)\right]^{-1} \quad (2.66)$$

Si la posición de equilibrio del estado excitado  $C$  se localiza fuera de la curva de coordenada configuracional del estado base, el estado excitado interseca el estado base en una relajación de  $B$  a  $C$ , llevando a un proceso no radiativo.

### 2.9.2. Descripción usando un modelo cuántico.

La descripción clásica no puede explicar de manera satisfactoria ciertos fenómenos como las líneas espectrales y probabilidades de transiciones no radiativas. Por lo que es necesario discutir un modelo cuántico de coordenada configuracional.

Se propone que el estado de energía de un centro localizado que involucra procesos de luminiscencia se describe por una función de onda  $\psi$  que es función de las coordenadas electrónicas  $r$  y de las coordenadas nucleares  $R$  y se puede separar en una parte electrónica y otra parte nuclear

$$\psi_{nk}(r, R) = \psi_k(r, R) \chi_{nk}(R) \quad (2.67)$$

donde  $n$  y  $k$  son los números cuánticos que indican los estados de energía del electrón y el núcleo respectivamente. Para la parte nuclear de la función de onda  $\chi_{nk}(R)$ , la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo se puede escribir como

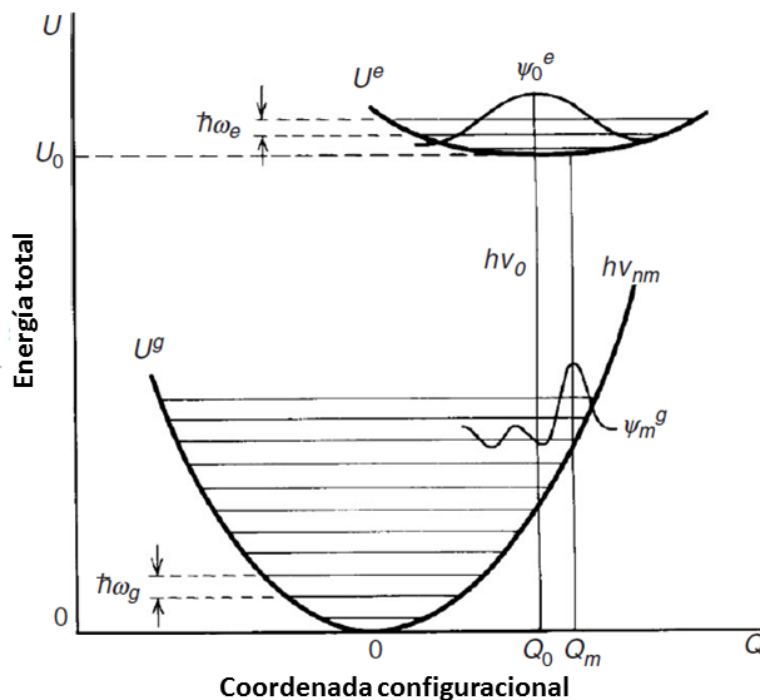
$$\left\{ - \sum_{\alpha} \left( \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \right) \Delta_{R\alpha} + U_k(R) \right\} \chi_{nk}(R) = E_{nk} \chi_{nk}(R) \quad (2.68)$$

con  $\alpha$  como el número nuclear,  $M_\alpha$  la masa del  $\alpha$ -ésimo núcleo,  $\Delta_{R_\alpha}$  el laplaciano de  $R_\alpha$  y  $E_{nk}$  la energía total del centro localizado. El término de energía  $U_k(R)$  está compuesto de la energía de los electrones y la energía de interacción electrostática entre los núcleos alrededor del centro localizado. Considerando (2.68), se encuentra que  $U_k(R)$  tiene el papel de la energía potencial de la función de onda  $\chi_{nk}$ . Cuando  $U_k(R)$  se expande en una serie de Taylor hasta segundo orden alrededor de la posición de equilibrio del estado base, los potenciales se expresan por (2.63).

Considerando un oscilador armónico en un potencial dado por (2.63). Este oscilador tiene niveles discretos de energía dentro de la curva de coordenada configuracional (figura 2.8)[35]

$$E_m = (m + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (2.69)$$

donde  $\omega$  es la frecuencia angular del oscilador armónico.



**Figura 2.8:** Adaptación del modelo cuántico de coordenada configuracional tomado de [35].

La probabilidad de transición de dipolo eléctrico,  $W_{nm}$  entre los dos estados vibracionales  $n$  y  $m$  está dada por

$$W_{nm} = \left| \int \int \psi_e^* \chi_{en}^* e r \psi_g \chi_{gm} dr dQ \right|^2 = \left| \int \chi_{en}^* \chi_{gm} M_{eg}(Q) dQ \right|^2 \quad (2.70)$$

donde

$$M_{eg}(Q) = \int \psi_e^*(r, Q) e r \psi_g(r, Q) dr \quad (2.71)$$

cuando la transición es permitida,  $M_{eg}$  puede estar fuera de la integral, por que depende debilmente de  $Q$ , entonces (2.70) se convierte en

$$W_{nm} = |M_{eg}(Q)|^2 \left| \int \chi_{en}^* \chi_{gm} dQ \right|^2 \quad (2.72)$$

La función de onda del oscilador armónico para  $m$  (o  $n$ ) = 0 tiene la forma de una gaussiana, mientras que para  $m$  (o  $n$ )  $\neq$  0, tiene la amplitud máxima en ambos extremos de la curva de coordenada configuracional y oscila  $m$  veces con una amplitud pequeña entre los máximos. Como consecuencia, la integral de (2.72) toma el valor más grande a lo largo de la dirección vertical en el modelo de coordenada configuracional.

## 2.10. Espectroscopía Raman.

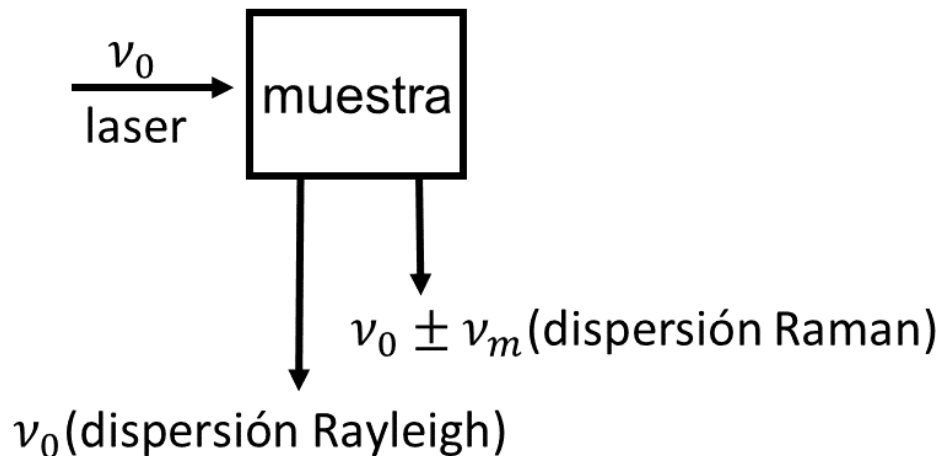
La espectroscopia Raman es una técnica que proporciona información química y estructural de casi cualquier material. Cuando se hace incidir luz monocromática en una muestra parte de esa luz es dispersada con la misma longitud de onda que la luz incidente y otra parte es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material.

Generalmente el espectro Raman contiene bandas correspondientes a los componentes de la muestra lo que es importante para un análisis cualitativo.

### 2.10.1. Origen del espectro Raman.

Para observar transiciones vibracionales se mide absorción de luz de una muestra como función de la frecuencia. La intensidad de absorción está dado por la ley de Bouguer-

Lambert-Beer (2.37). En espectroscopia Raman la muestra es irradiada por un haz intenso de frecuencia  $\nu_0$  en la región UV-visible y es dispersado en la dirección perpendicular. La luz dispersada consiste de dos tipos, dispersión Rayleigh la cual es intensa y tiene la misma frecuencia que el haz incidente y dispersión Raman la cual es muy tenue ( $\sim 10^{-5}$  del haz incidente) y tiene una frecuencia  $\nu_0 \pm \nu_m$  donde  $\nu_m$  es la frecuencia vibracional de una molécula.



Cada material tendrá un conjunto de valores  $\nu_m$  característicos de su estructura poliatómica y la naturaleza de los enlaces químicos que la forman.

Es importante resaltar que no importa el valor de  $\nu_0$  del haz incidente, siempre se obtendrá el mismo espectro Raman de una muestra [48].

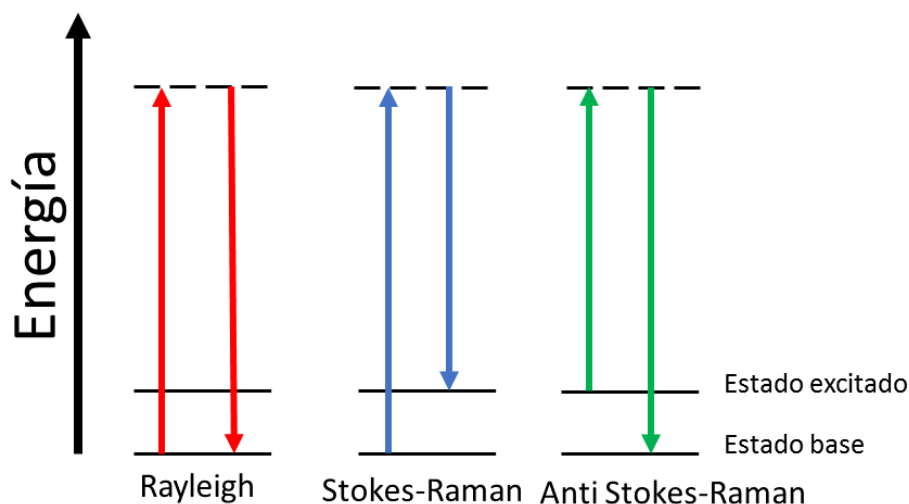
### 2.10.2. Descripción del efecto Raman.

Se hace incidir un fotón con una energía inicial  $\nu_i h$ , que interactúa con una molécula que se encuentra en un estado base la cual es llevada a un estado virtual donde la energía de la molécula no es estable, posteriormente la molécula se relaja a su estado original emitiendo un fotón con una energía  $\nu_s h$  para compensar la pérdida de energía.

Cuando la energía y frecuencia del fotón emitido es igual a la del fotón incidente se dice que ocurre dispersión Rayleigh ( $\nu_i h = \nu_s h$ ).

Si la molécula se relaja a un estado mayor se emite un fotón con menor energía y aumenta la energía de la molécula. Cuando esto ocurre se dice que hay dispersión Stokes-Raman ( $\nu_i h > \nu_s h$ ).

Si la molécula se relaja a un estado de energía menor se emite un fotón con energía mayor y la energía de la molécula disminuye. Cuando esto ocurre se dice que hay dispersión anti Stokes-Raman ( $\nu_i h < \nu_s h$ ).



**Figura 2.9:** Diagrama del efecto Raman.

La proporción del número de moléculas en el estado inicial y un estado mayor está dada por

$$\frac{n_1}{n_0} = e^{-(\Delta E_m/kT)} \quad (2.73)$$

con  $T$  como la temperatura,  $k$  la constante de Boltzmann,  $n_1$  el número de moléculas del estado excitado,  $n_0$  el número de moléculas del estado base,  $\Delta E_m = h\nu_i - h\nu_s$  el cambio en la energía de la molécula.

En equilibrio térmico el número de moléculas en el estado base es mayor al número de moléculas en el estado excitado por lo que la intensidad Stokes-Raman es siempre mayor a la de anti Stokes-Raman.

Debido a la naturaleza química de algunos materiales, unido al efecto Raman se produce un efecto de fluorescencia que puede enmascarar las bandas Raman y resulta de interés medir el espectro anti Stokes ya que a esas frecuencias los efectos de la fluorescencia son débiles, y se pueden observar algunas bandas [49].

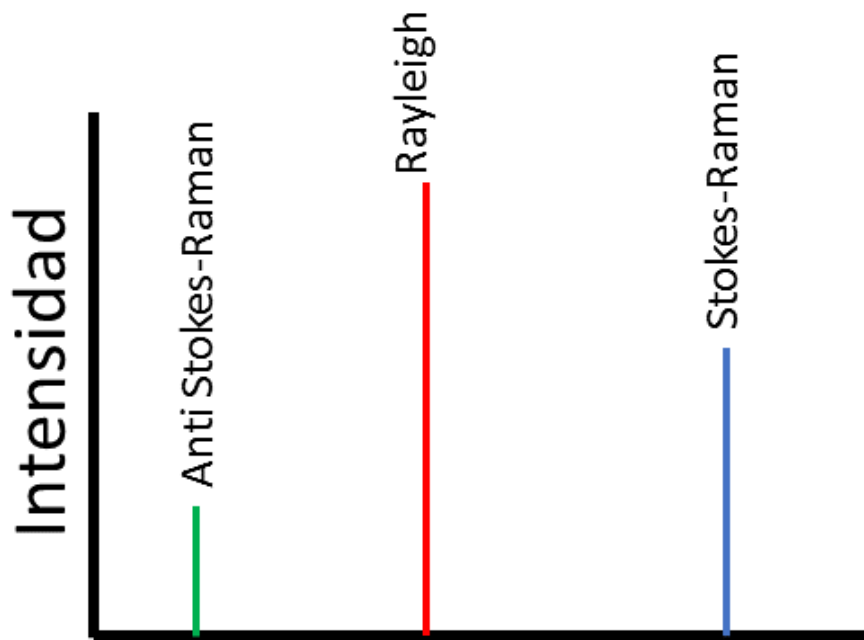


Figura 2.10: Diagrama de intensidades.

## 2.11. Microscopia electrónica de barrido (SEM).

La microscopia electrónica de barrido (SEM) puede producir magnificación de imágenes. Generalmente el sistema opera en alto vacío y en un ambiente con muy baja humedad con el fin de producir un haz de electrones altamente energético para producir imágenes. En el SEM, el sistema de imágenes dependerá de que la muestra sea lo suficientemente conductora para asegurar que la mayoría de los electrones incidentes vayan a tierra. La formación de la imagen dependerá de las diferentes señales que son dispersadas como consecuencia del haz de alta energía interactuando con la muestra.

Los dos mayores componentes de SEM son la columna de electrones y el panel de control (figura 2.11). La columna de electrones consiste en una pistola de electrones y en dos o más lentes los cuales generan los caminos para que los electrones evacúen el tubo.

A la base de la columna generalmente se le genera un vacío de alrededor  $10^{-4} Pa$ [51]. El panel de control consiste en una pantalla de rayos catódicos, perillas y un teclado para controlar el haz de electrones.

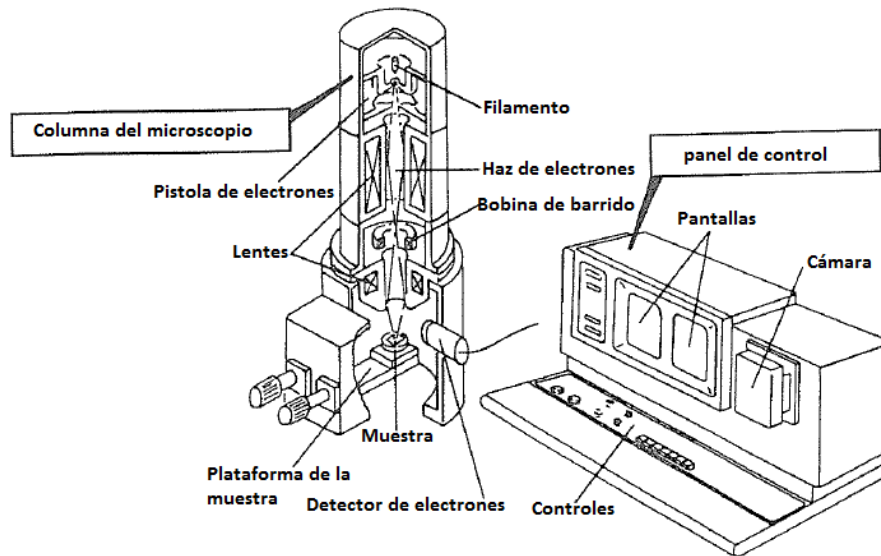


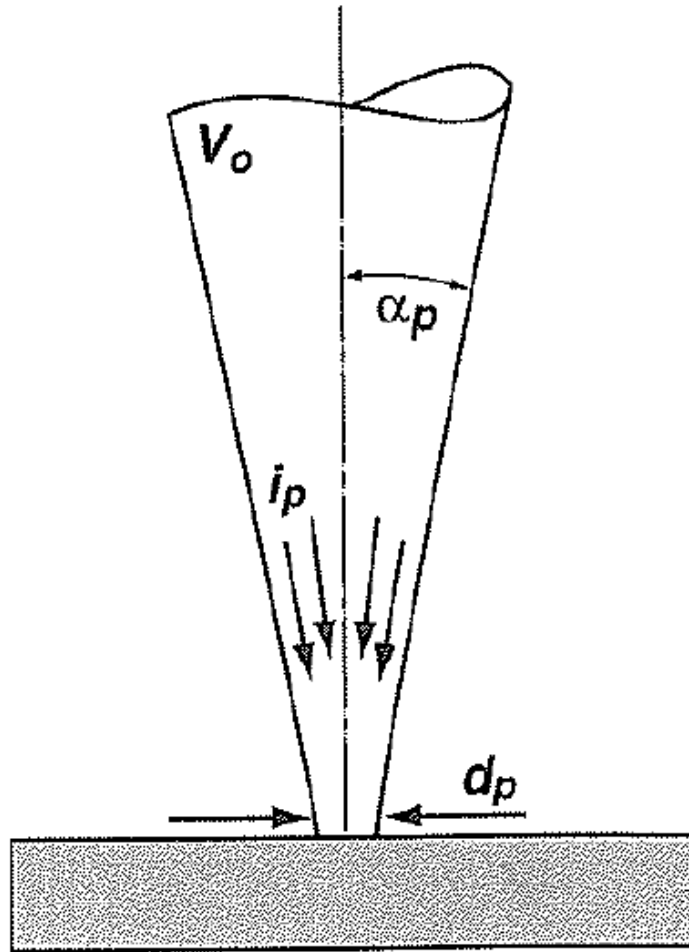
Figura 2.11: Componentes del SEM [51].

La pistola de electrones genera y acelera electrones en un rango de energías de  $.1-30keV$  [51].

La forma limitada y la visibilidad en SEM depende de 4 parámetros (figura 2.12), el tamaño de la sonda de electrones  $d_p$ , la corriente de la sonda de electrones  $i_p$ , el ángulo de convergencia de la sonda  $\alpha_p$ , el voltaje de aceleración del haz de electrones  $V_0(kV)$ .  $d_p$  se define como el diámetro del haz en la superficie de la muestra,  $i_p$  es la corriente que impacta sobre la muestra y genera las diferentes señales de la imagen,  $\alpha_p$  es la mitad del ángulo del cono de electrones,  $V_0$  es el voltaje de aceleración de la pistola de electrones.

La forma como el haz interactúa con la muestra es mediante los campos eléctrico y magnético de la pistola de electrones y las lentes ya que estos determinan la trayectoria del haz de electrones cerca de una distancia de  $50cm$  desde la pistola a la muestra. Los electrones viajan en caminos casi paralelos y tienen energías idénticas  $20000 \pm 0,5eV$ .

El haz de electrones viaja a través de la columna en donde la presión se ha reducido utilizando bombas de vacío cerca de  $10^{-4}Pa$ . A esa presión hay tan pocas moléculas de gas que cerca de 1 electrón en 10000 interactúa con una molécula de gas a lo largo de los  $50cm$  desde la pistola hasta la muestra, mientras que el resto impactará con la superficie de la muestra [51].



**Figura 2.12:** Parámetros importantes del haz de electrones [51].

La información que se obtiene de la microscopía electrónica de barrido consiste en el escaneo de zonas en el espacio  $x-y$  y corresponde a un conjunto de intensidades que se obtiene de los detectores que monitorean la interacción haz-muestra.

### **Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS).**

El haz de electrones genera rayos X en la interacción haz-muestra debajo de la superficie de la muestra, los rayos X que emergen de la muestra tienen energías específicas que corresponden a los elementos en la muestra, estos son los rayos X característicos que proveen a la técnica SEM la capacidad de realizar un análisis.

---

*2.11. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).*

El análisis químico en SEM se lleva a cabo midiendo la distribución de energía e intensidad de la señal de rayos X generada por el haz de electrones.



## Capítulo 3

# Proceso experimental.

### 3.1. Síntesis de las muestras.

Las muestras del trabajo se sintetizaron mediante la técnica de fundido y enfriamiento rápido, la cual consistió en fundir los óxidos de interés en un crisol tipo copela a una temperatura de  $1200^{\circ}\text{C}$  durante una hora en un horno. Posteriormente se vierten en un molde a temperatura ambiente en donde se induce un choque térmico.



**Figura 3.1:** Aspecto general de las muestras antes de ser sometidas a tratamiento térmico.

La composición del sistema  $CdO - V_2O_5 - P_2O_5$  fue de 90, 5, 5 %mol respectivamente. El contenido de  $Er$  se mantuvo fijo en 2.5 %mol, mientras que el de  $Ag$  se varió de 1 a 5 %mol. Como precursores, se emplearon los siguientes productos de la marca sigma-aldrich: óxido de cadmio ( $\geq 99,99\%$ ), pentóxido de vanadio ( $\geq 98\%$ ), fosfato de amonio monobásico ( $\geq 98\%$ ), nitrato de erbio penta-hidratado (99,99%) y nitrato de plata (99,0%). En la figura 3.2 se despliegan imágenes típicas de los vidrios que se sintetizaron. Se aprecia que poseen una tonalidad café oscuro sin cambio aparente hasta un contenido de 4%mol, en donde se aprecia una pequeña mancha de color morado, debido probablemente a segregación de  $Ag$  con valencia 1+. Los vidrios con una concentración de 5%mol de  $Ag$ , exhiben una mancha amarilla en el centro, lo cual se asocia a segregación de  $Ag$  con valencia 2+. A partir de estas imágenes se concluyó que el límite de disolución de  $Ag$  bajo las condiciones de síntesis ( $1200^\circ C$  a una hora ) se encuentra en 4%mol.

### 3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.



**Figura 3.2:** Muestras.

### 3.2. Caracterización de las muestras.

Con el fin de analizar las propiedades estructurales, luminiscentes y ópticas se llevaron a cabo los siguientes estudios:

### 3.2.1. Difracción de rayos X.

Con el fin de investigar la estructura de las muestras se llevaron a cabo mediciones de los patrones de difracción en un difractómetro modelo D8 DISCOVER de la marca Bruker usando el método de polvos.

### 3.2.2. Espectroscopía UV-VIS.

Los espectros de absorción en el rango de 300-1700 *nm* se registraron en un espectrofotómetro modelo Cary 5000 de la marca VARIAN, con el objetivo de identificar las bandas características del  $Er^{3+}$  y determinar el borde de absorción.

### 3.2.3. Espectroscopia de rayos X de energía dispersita (EDS).

Las mediciones de EDS se realizó en un microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL modelo JSM-6610LV.

### 3.2.4. Espectroscopía Raman.

Para localizar los modos vibracionales de las muestras, las mediciones de espectroscopia Raman fueron realizadas en un microespectrómetro Dilor LabRam equipado con un detector Si CCD y un laser He<sup>3</sup>Ne de 632.8 *nm* como fuente de excitación.

### 3.2.5. Luminiscencia.

Con el fin de analizar las características luminiscentes, se llevaron a cabo mediciones de los espectros de excitación monitoreando la emisión de Er en 555 y 1531 *nm*. Los espectros de emisión en el visible e infrarrojo se analizaron bajo excitación de 488 y 521 *nm*, respectivamente. Para este propósito se empleó un espectrofluorímetro modelo nanolog de la marca Horiba Jobin Yvon. Adicionalmente se realizaron mediciones up y down conversion (NIR) bajo excitación de diodo láser en 980 *nm* en un espectrofluorímetro modelo FLS 980 de la marca Edinburgh Instruments.

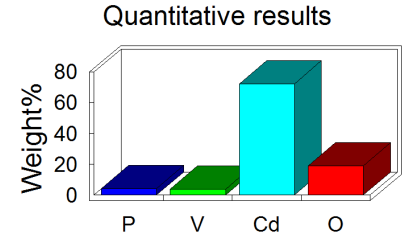
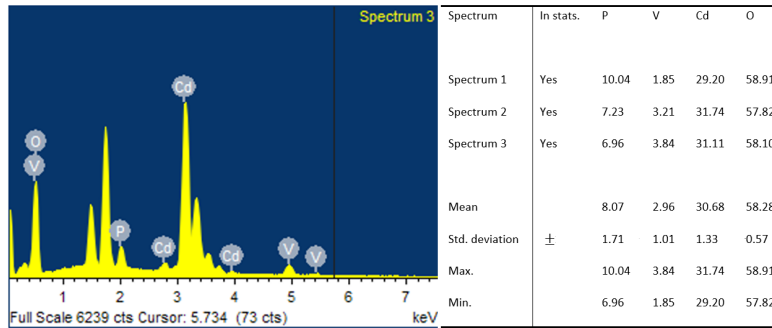
## Capítulo 4

# Resultados y discusión.

### 4.1. Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

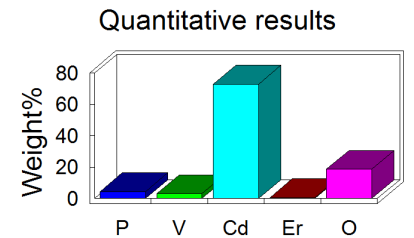
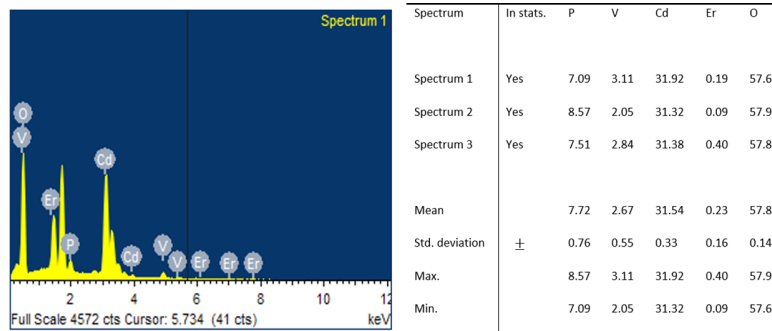
El análisis de la composición química obtenido mediante EDS muestra la presencia de los reactivos en la síntesis de las muestras. Sin embargo, durante el análisis se aprecia la presencia de elementos Si, Al y C, que no corresponden al compuesto original que conforma la muestra, por lo tanto no son incluidos en el análisis final. La presencia de Si y Al se deben a contaminación proveniente del crisol empleado para fundir los reactivos. En todos los casos su presencia es menor al 5%*at*. Por otro lado, la señal de C se atribuye a factores tales como (1) el detector, basado generalmente en Si y Li, el cual no es muy eficiente para detectar C [56], (2) El porta muestras generalmente está compuesto de C y (3) contaminación residual dentro de la cámara de medición. Todos estos factores contribuyen a la presencia de C. Se presentan los resultados correspondientes a cada muestra.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.



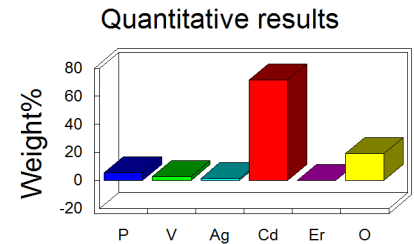
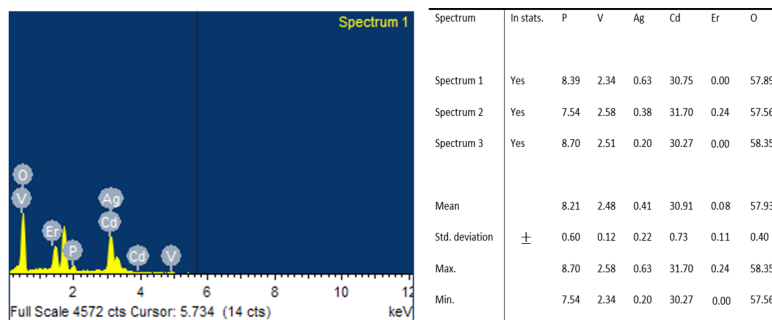
(a) Estadísticas matriz

(b) Análisis cuantitativo matriz



(c) Estadísticas 0%Ag

(d) Análisis cuantitativo 0%Ag

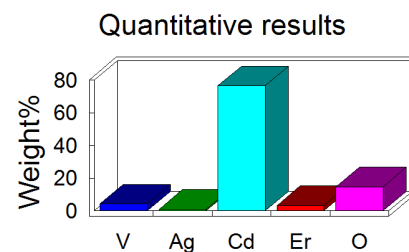
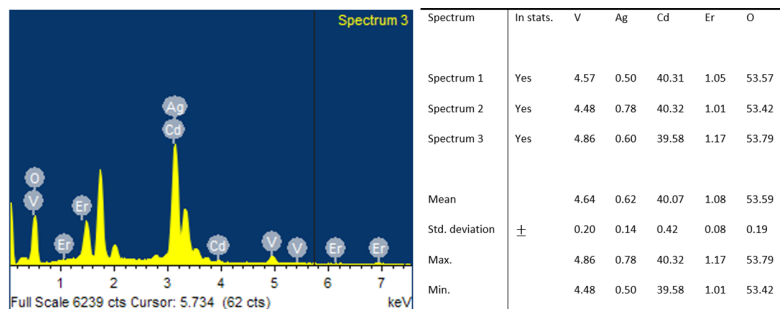


(e) Estadísticas 1%Ag

(f) Análisis cuantitativo 1%Ag

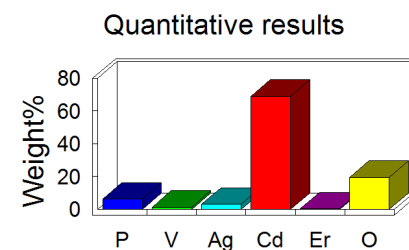
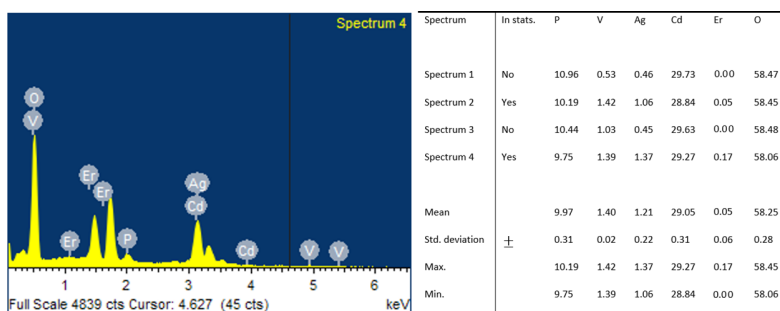
Figura 4.1: Análisis EDS de las muestras: Matriz, 0%Ag, 1%Ag.

#### 4.1. ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS).



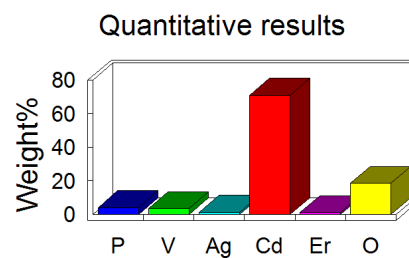
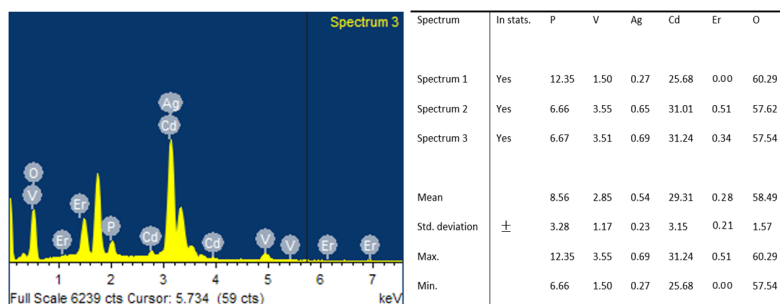
(a) Estadísticas 2%Ag

(b) Análisis cuantitativo 2%Ag



(c) Estadísticas 3%Ag

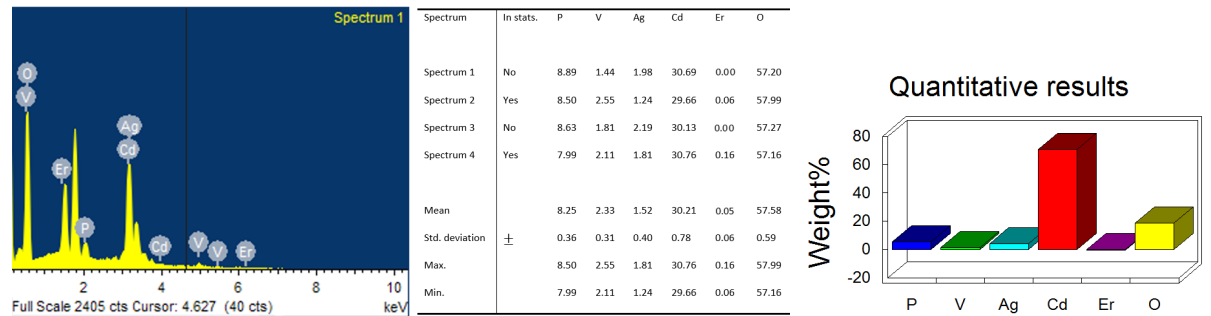
(d) Análisis cuantitativo 3%Ag



(e) Estadísticas 4%Ag

(f) Análisis cuantitativo 4%Ag

Figura 4.2: Análisis EDS de las muestras: 2%Ag, 3%Ag, 4%Ag.



(a) Estadísticas 5%Ag

(b) Análisis cuantitativo 5%Ag

Figura 4.3: Análisis EDS de la muestra: 5%Ag.

## 4.2. Difracción de rayos X.

En la figura 4.4 se presentan los patrones de difracción característicos de la matriz y del sistema dopado con diferentes concentraciones de *Ag*. En todos los casos se observa una banda ancha centrada alrededor de  $2\theta = 30^\circ$ , asociada a orden de corto alcance, típico de una estructura vítrea. Es importante recalcar que el sistema preserva su estructura original a pesar de la incorporación de hasta 2.5 y 5 %mol de *Er* y *Ag*, respectivamente. Tal característica es de suma importancia para propósito de luminiscencia ya que no se crean clústeres o fases adicionales que frecuentemente actúan como centros de recombinación no radiativa. La característica amorfa en ese sistema se debe al gran contenido de *CdO* respecto al  $V_2O_5$ , lo cual inhibe la formación de fases cristalinas de compuestos de vanadio [21].

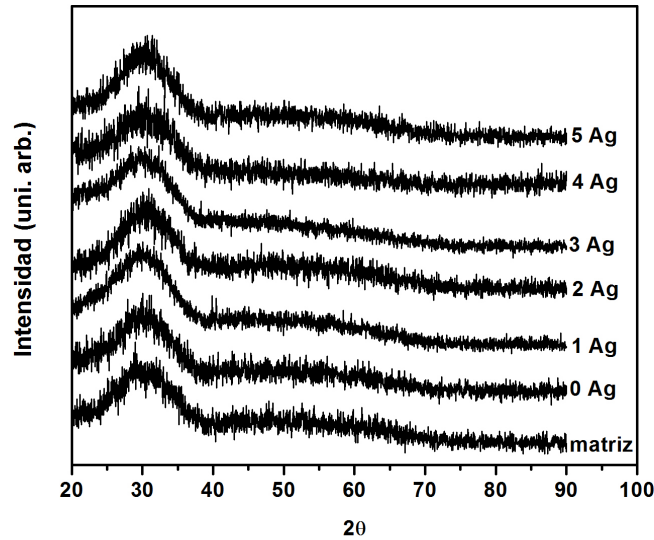


Figura 4.4: Espectros de difracción de rayos X.

### 4.3. Espectroscopia Raman.

La figura 4.5 muestra los espectros Raman de la matriz y del sistema en función al contenido de *Ag*. En el caso de la matriz, se observa la presencia de dos bandas anchas localizadas en  $360$  y  $860\text{ cm}^{-1}$ , las cuales se han asociado previamente a una fase amorfa del compuesto  $Cd_2V_2O_7$ . Tales bandas se originan de una deconvolución de vibraciones centradas en  $312$  y  $352$  ( $360\text{ cm}^{-1}$ ) y  $820$ ,  $848$  y  $875\text{ cm}^{-1}$  ( $860\text{ cm}^{-1}$ ), relacionadas con la fase cristalina del compuesto  $Cd_2V_2O_7$ . La presencia de  $Er^{3+}$  y *Ag* promueve la formación de un modo en  $620\text{ cm}^{-1}$  que armoniza bien con la elongación de un oxígeno doblemente coordinado ( $V_2 - O$ ) en una celda de  $V_2O_5$  [18]. Es posible que esta banda esté presente aún en la matriz y que la incorporación de *Er* y *Ag* la intensifiquen. Por otro lado, existe la posibilidad de que la banda en  $620\text{ cm}^{-1}$  pueda estar relacionada a vibraciones de tetraedros de  $PO_4$  con un puente de oxígeno al vanadio ( $V - O - PO_3$ ), la cual ha sido reportada en sistemas vítreos de  $CdO - P_2O_5 - V_2O_5$  con contenidos de *CdO* en el rango de  $CdO \leq 45\%mol$  [19].

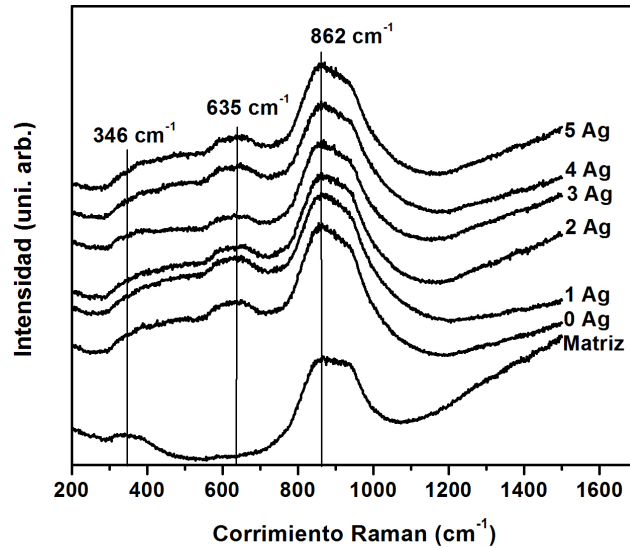
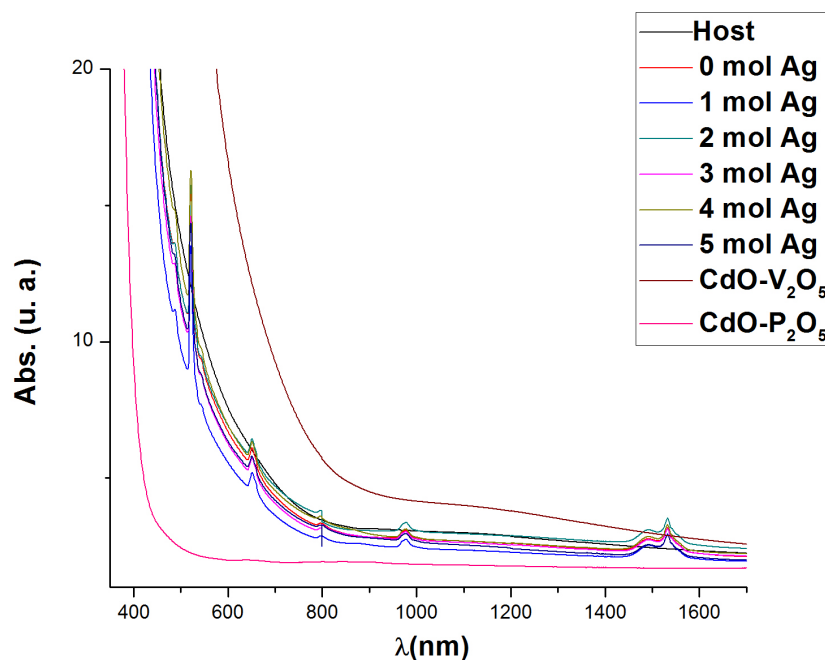


Figura 4.5: Espectros Raman.

#### 4.4. Espectroscopia UV-VIS.

En la figura se despliegan los espectros de absorción en el rango de 300-1700nm de la matriz, del sistema con diferentes contenidos de *Ag* así como de dos vidrios de  $CdO - P_2O_5$  y  $CdO - V_2O_5$  conteniendo 90 %mol de *CdO*, los cuales se emplearon para clarificar el efecto de la presencia de  $P_2O_5$ , apreciándose que la presencia de  $P_2O_5$  determina la transparencia en la región visible (figura 4.6). Para el vidrio  $P_2O_5$  se observa que el borde de absorción se localiza en 400nm, mientras que para  $V_2O_5$  se encuentra en 700nm. Con el fin modular el band gap y de minimizar la energía de fonón, se empleó la composición 90 – 5 – 5%mol de  $CdO - P_2O_5 - V_2O_5$ , respectivamente. En el caso de las muestras dopadas con 2.5 %mol de  $Er^{3+}$  para diferentes contenidos de *Ag*, se aprecian las bandas características de  $Er^{3+}$  ubicadas en 487, 520, 650, 797, 977 y 1534nm, correspondientes a las transiciones del estado base  $^4I_{15/2}$  a los estados excitados  $^4F_{7/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ ,  $^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{13/2}$ , respectivamente. No se aprecia ningún incremento de intensidad y cambio en la localización con la incorporación de *Ag*.



**Figura 4.6:** Comparación con lo vidrios  $CdO - P_2O_5$  y  $CdO - V_2O_5$ .

El valor del band gap como se aprecia en las tablas se estimó a partir de la relación de Tau asumiendo una transición directa ( $n = 2$ ). Los vidrios de  $CdO - P_2O_5$  y  $CdO - V_2O_5$  presentaron valores de  $3,35 \pm 0,01$  y  $2,23 \pm 0,07 eV$ . En el caso del sistema  $CdO - V_2O_5 - P_2O_5 : Er^{3+}$  con diferentes contenidos de  $Ag$ , el valor del band gap está en el rango de  $2,75 - 2,91 eV$  con una variación máxima de  $0,16 eV$ . No se observa una tendencia clara en función al contenido de  $Ag$ , sugiriendo que su presencia no modifica considerablemente las propiedades ópticas de la matriz. La pequeña variación en los valores del band gap pueden deberse a la incertidumbre experimental y a pequeñas variaciones en las proporciones de  $CdO$ ,  $V_2O_5$  y  $P_2O_5$  inherentes al proceso de síntesis.

matriz	0 % $Ag$	1 % $Ag$	2 % $Ag$	3 % $Ag$	4 % $Ag$
	$2.79 \pm .04$	$2.83 \pm .03$	$2.91 \pm .02$	$2.81 \pm .02$	$2.85 \pm .01$
5 % $Ag$	$CdO - V_2O_5$	$CdO - P_2O_5$			
	$2.80 \pm .03$	$2.23 \pm .07$	$3.35 \pm .01$		

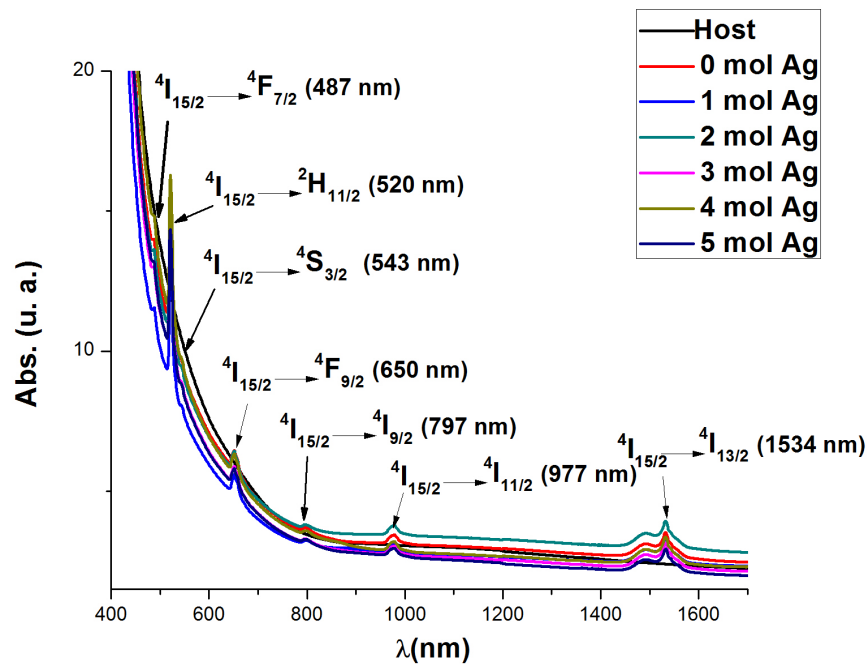


Figura 4.7: Espectros de absorción de las muestras con sus respectivas transiciones.

#### 4.5. Espectros de emisión y excitación de la matriz.

Con el fin de desenmascarar las propiedades luminiscentes de la matriz  $CdO - P_2O_5 - V_2O_5$  se midieron los espectros de emisión ilustrados en la figura 4.7 bajo excitación de  $360 \text{ nm}$ , se aprecia que está compuesto por una banda ancha extendida desde  $400$  a  $700 \text{ nm}$  con un máximo en  $533 \text{ nm}$ . El espectro de excitación monitoreando la emisión en  $533$ , despliega una banda extendida desde  $300$  a  $425 \text{ nm}$ , con un óptimo localizado en  $324 \text{ nm}$ . Tales proceso de emisión y excitación se originan a partir de procesos de transferencia de carga entre orbitales  $2p$  de oxígeno y  $3d$  de vanadio dentro de unidades  $VO_4$ , inducidas por la incorporación de  $V_2O_5$  [53]. La amplia extensión de la emisión de la matriz se traslapa con la absorción de  $Er^{3+}$  figura 4.9, lo cual podría inducir un proceso de transferencia de energía de la matriz al ión de  $Er^{3+}$ .

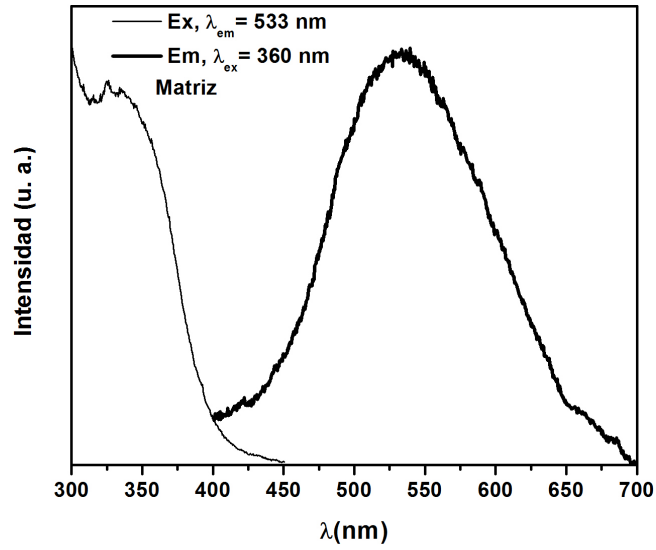


Figura 4.8: Espectros de emisión y excitación de la matriz.

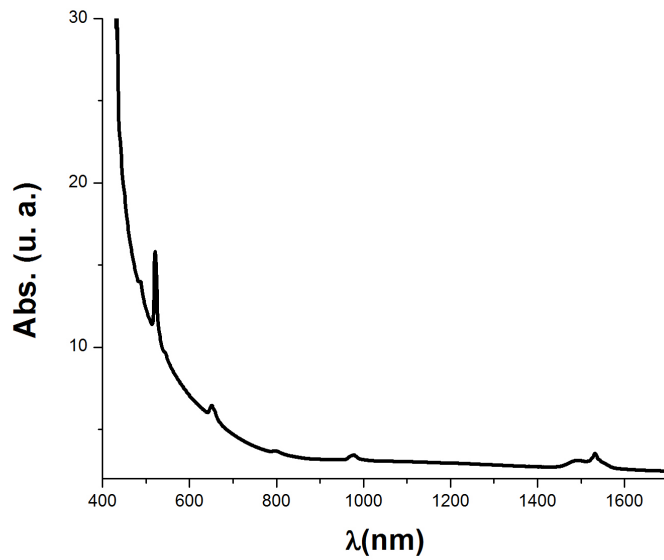


Figura 4.9: Espectro de absorción del *Er*.

#### 4.5.1. Espectro de excitación de la emisión de $Er^{3+}$ .

Los espectros de excitación desplegado en las figuras 4.10 y 4.11 se registraron a partir de monitoreo de la emisión de  $Er^{3+}$  en 555 y 1531nm con el objetivo de identificar la longitud de excitación óptima y el efecto de la matriz. La excitación de la emisión en 555 nm, muestra varias bandas en 378, 406, 451, 487 y 521 nm, correspondientes a transiciones relacionadas del estado base  $^4I_{15/2}$  a los estados excitados  $^4G_{11/2}$ ,  $^4H_{9/2}$ ,  $^4F_{5/2,3/2}$ ,  $^4F_{7/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ , respectivamente. A longitudes de onda cortas se aprecia una banda ancha desde 300 a 425nm, la cual coincide con la observada en la excitación de la matriz (figura 4.8). Esta característica se debe a la superposición existente entre la emisión de  $Er$  y de la matriz. La excitación de la emisión de  $Er^{3+}$  en 1531nm, despliega un comportamiento similar. Al superponer un espectro de excitación de la matriz, se observan sólo bandas localizadas en 383 y 510nm, relacionadas con el armónico de la emisión en 1531nm. Estas bandas aparecen como consecuencia de la luz reflejada que entra al detector. La ausencia de la banda característica de la excitación del grupo  $VO_4$  indica que la matriz no presenta emisión en la región infrarroja (1531nm). Su presencia en la excitación de  $Er^{3+}$  sugiere que existe un proceso de transferencia de energía hacia el  $Er^{3+}$ , promovido por el traslape de la emisión de la matriz con la absorción de  $Er^{3+}$ . Como se ilustra en la figura 4.12.

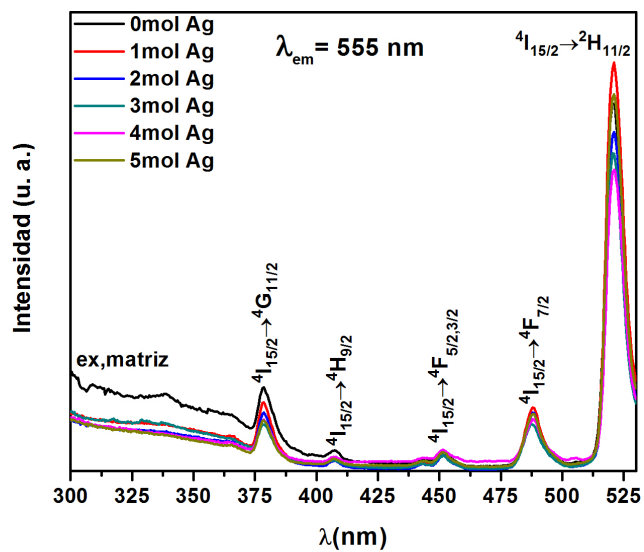


Figura 4.10: Espectros de excitación con emsión en 555nm.

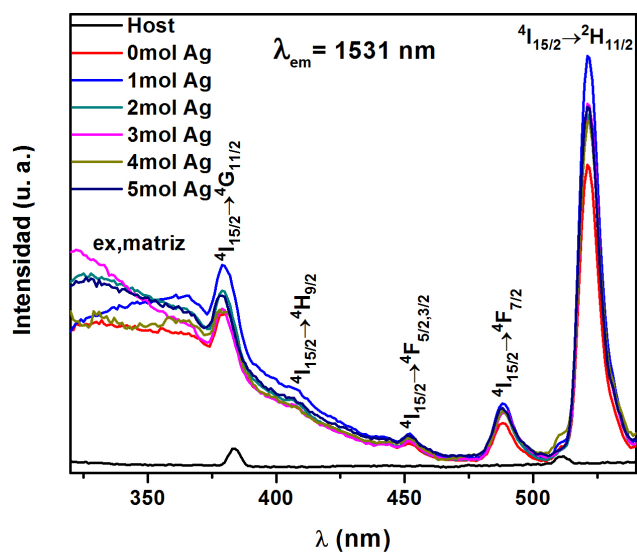


Figura 4.11: Espectro de excitación con emsión en 1531nm.

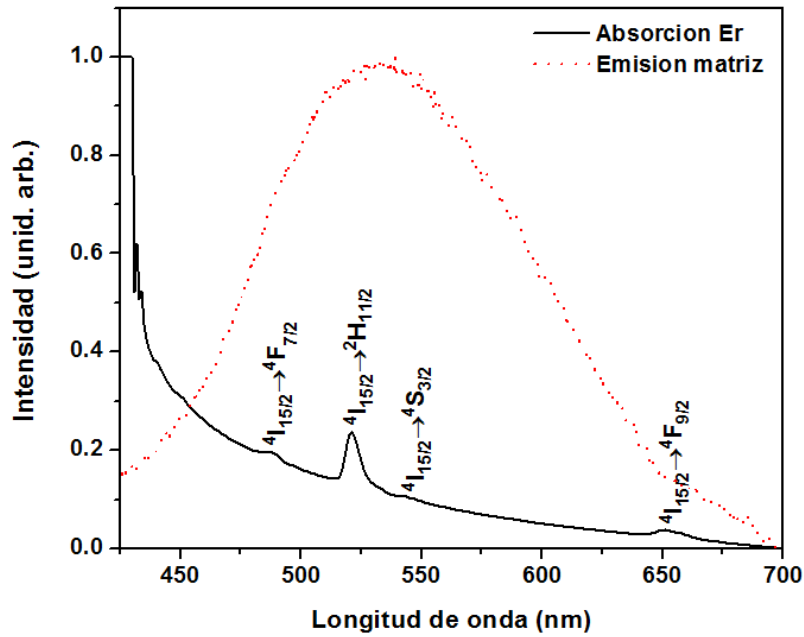


Figura 4.12: Traslapo de emisión de la matriz con la absorción del  $Er^{3+}$ .

#### 4.5.2. Emisión de $Er^{3+}$ : Efecto de la incorporación de $Ag$ .

Los espectros de emisión en función a la concentración de  $Ag$  en la región visible se midieron bajo excitación de  $488nm$ , con el objetivo de minimizar la influencia de la excitación de la matriz (línea negra). Se aprecia que la emisión de  $Er^{3+}$  es dominada por dos bandas centradas en  $523$  y  $547nm$ , atribuidas a las transiciones  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , respectivamente. La emisión debido a la transición  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  centrada alrededor de  $660nm$  es despreciable en todos los casos y se asocia a una pobre relajación no radiativa de los niveles  ${}^2H_{11/2}$  y  ${}^4S_{3/2}$ , gracias a la baja concentración de  $Er^{3+}$  ( $2.5\%mol$ )[54]. En la figura 4.14 se muestra la intensidad en  $547nm$  para diferentes contenidos de  $Ag$ , en donde se observa un máximo para una concentración de  $1\%mol$  de  $Ag$ . Para contenidos mayores de  $Ag$  la emisión se reduce incluso a niveles por debajo de la muestra sin contenido de  $Ag$ .

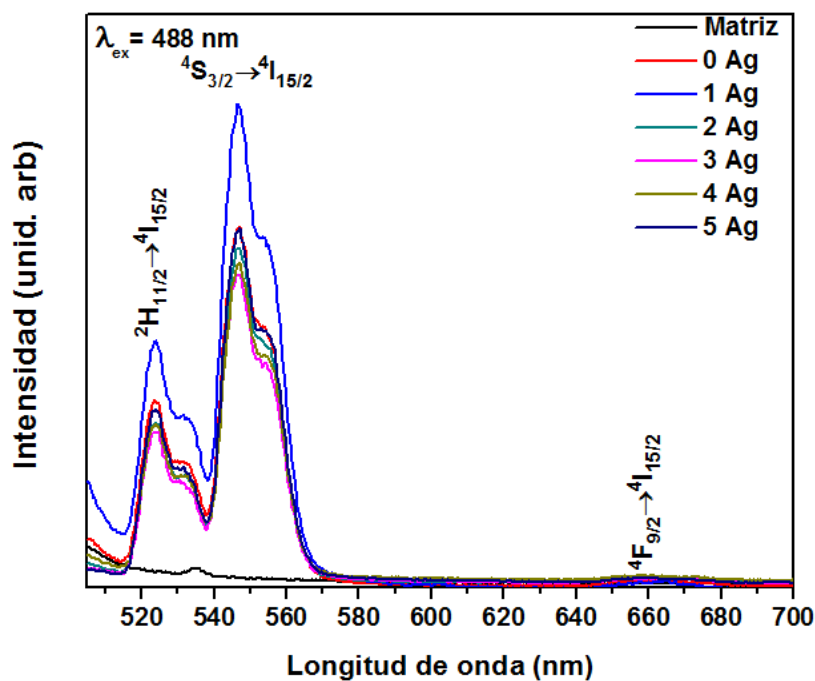


Figura 4.13: Espectro de emisión con excitación de 488nm.

La figura 4.15 despliega los espectros de emisión de  $Er^{3+}$  en el infrarrojo para diferentes contenidos de  $Ag$ , bajo excitación de 521nm. La emisión debido a la transición  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  con máximo en 1531nm, se extiende desde 1450 a 1625nm. La intensidad de la emisión en 1531nm mostrada en la figura 4.16, exhibe un comportamiento similar a lo observado en la región visible alcanzando un óptimo en 1%mol de  $Ag$ . En ambos casos la emisión tuvo un factor de amplificación de 1.4 aproximadamente.

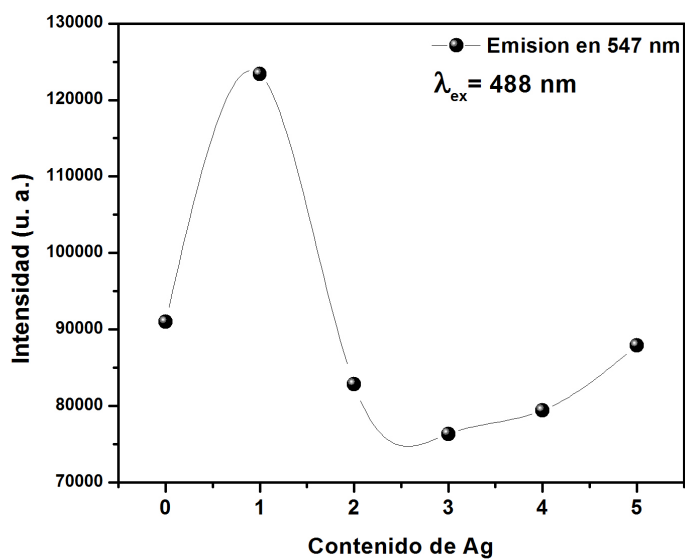


Figura 4.14: Intensidad de 547nm para diferentes contenidos de Ag.

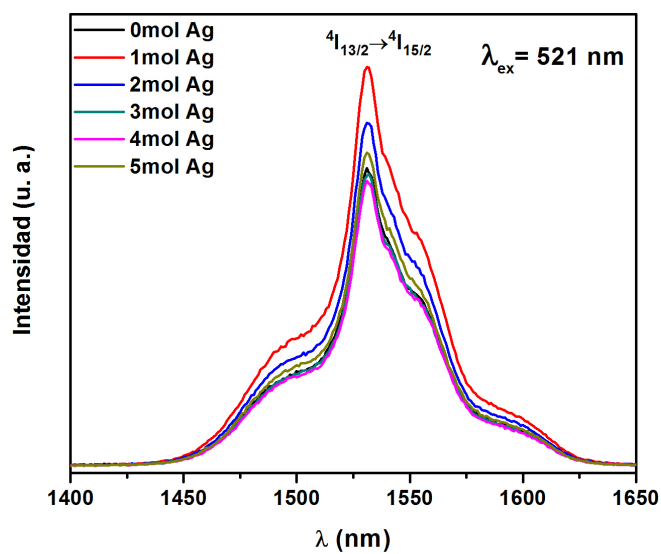


Figura 4.15: Espectro de emisión con excitación de 521nm.

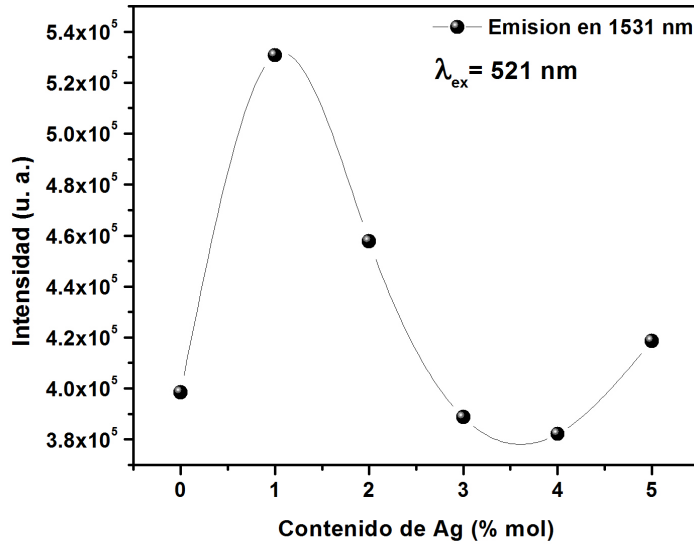


Figura 4.16: Intensidad de 1531nm para diferentes contenidos de Ag.

#### 4.6. Emisión down y up conversion bajo excitación de 980 nm.

Con el fin de realizar una evaluación adicional del efecto de la incorporación de Ag, se midieron los espectros de emisión down y up-conversion bajo excitación del estado  $^4I_{11/2}$  en 980nm. En la figura 4.17 se muestran los espectros de emisión up-conversion para diferentes contenidos de Ag. Como primera característica se observa que la matriz no presenta emisión, lo cual es de esperar debido a que las transiciones de las unidades  $VO_4$  no son capaces de excitarse a 980nm. En el caso de las muestras con contenido de  $Er^{3+}$ , resaltan el cambio de intensidad relativa de las bandas  $^2H_{11/2}$  y  $^4S_{3/2}$  y el incremento en intensidad relativa de la emisión  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (despreciable bajo excitación de 488nm). Tales efectos podrían estar relacionados con relajaciones no radiativas del nivel  $^4S_{3/2}$  al  $^4F_{9/2}$ , inducidos por la potencia de 2W del diodo láser empleado como fuente de excitación, capaz de promover relajaciones no radiativas mediante efectos térmicos. La intensidad de la emisión up-conversion en 528 nm desplegada en la figura 4.18, muestra un óptimo en 1%mol de Ag en forma similar a lo observado previamente con un factor de amplificación

aproximadamente de 1.6. El efecto up-conversion se origina a partir de la conversión de dos en uno de mayor energía. En el caso de  $Er^{3+}$  tales procesos se originan a partir de las trayectorias que se ilustran en la figura 4.19 [54]. Bajo excitación de  $980nm$  se promueve un electrón el estado base  $^4I_{15/2}$  al  $^4I_{11/2}$  mediante un proceso conocido como absorción de estado base (GSA). Debido a que el tiempo de vida del nivel  $^4I_{11/2}$  es considerablemente alto ( $\approx 1ms$ ), un electrón en este nivel puede ser promovido a uno superior  $^4F_{7/2}$  a partir de la absorción de otro fotón, en un proceso conocido como absorción de estado excitado (ESA). Una vez que el electrón se encuentra en el nivel  $^4F_{7/2}$  se relaja a los niveles inferiores  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  y  $^4F_{9/2}$ , dando origen a las emisiones observadas en la figura 4.17. Frecuentemente a grandes concentraciones de  $Er^{3+}$  se inducen procesos de transferencia de energía en los cuales un ion en el estado  $^4I_{11/2}$  puede transferirle su energía a uno vecino en el mismo estado (ET), promoviéndolo al nivel  $^4F_{7/2}$  a partir de donde se originan las emisiones después de una relajación no radiativa a los niveles emisores. Bajo este esquema debido a la cercanía entre iones, existe la posibilidad de la presencia de procesos de relajación cruzada (CR), originados por la relajación de un ion en el estado  $^4F_{7/2}$  al  $^4F_{9/2}$  transfiriendo esa diferencia de energía a un ion en el estado  $^4I_{9/2}$  para promoverlo al nivel  $^4F_{9/2}$ , dando como resultado dos iones excitados en el nivel  $^4F_{9/2}$ , explicando parcialmente el incremento en la emisión  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  observado en la figura 4.17.

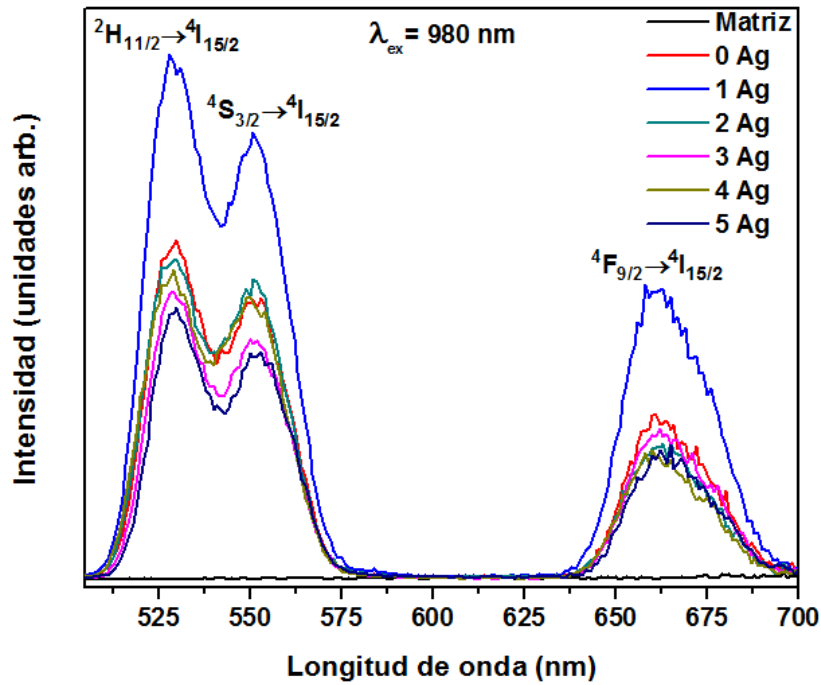


Figura 4.17: Espectro de emisión up-conversion con excitación de 980nm.

La emisión en el infrarrojo bajo excitación de 980nm mostrada en la figura 4.20, despliega las características observadas previamente con un máximo en 1532nm. Contrario a lo observado previamente, la intensidad en 1532nm con el contenido de Ag se incrementa gradualmente sin alcanzar un máximo. Para la concentración de 5%mol de Ag, la emisión se incrementó un factor de 1.4.

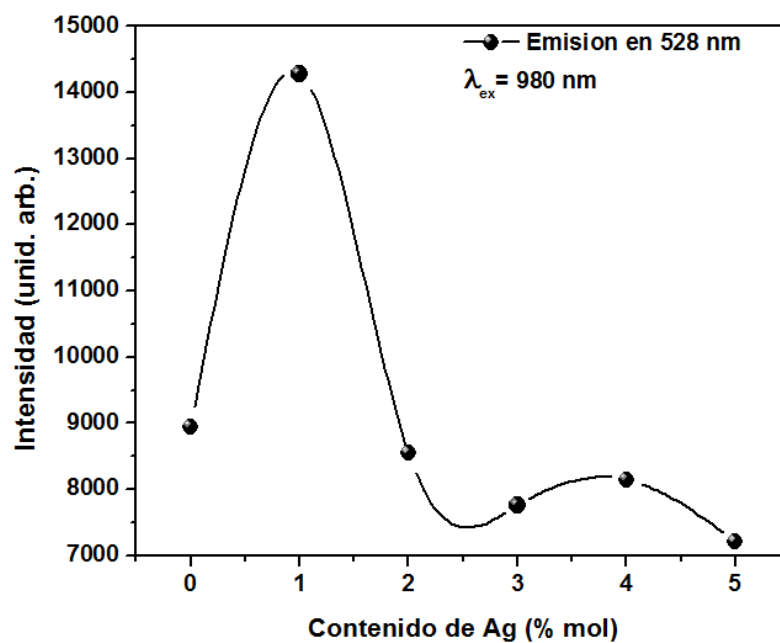


Figura 4.18: Intensidad de 528nm para diferentes contenidos de Ag.

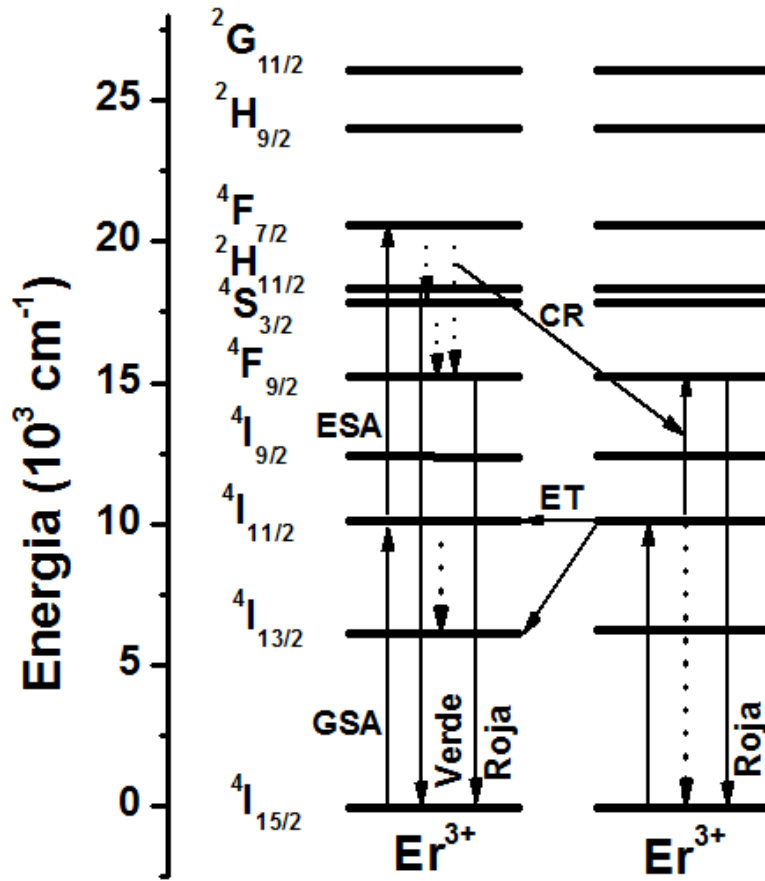


Figura 4.19: Diagrama de energía de  $Er^{3+}$ .

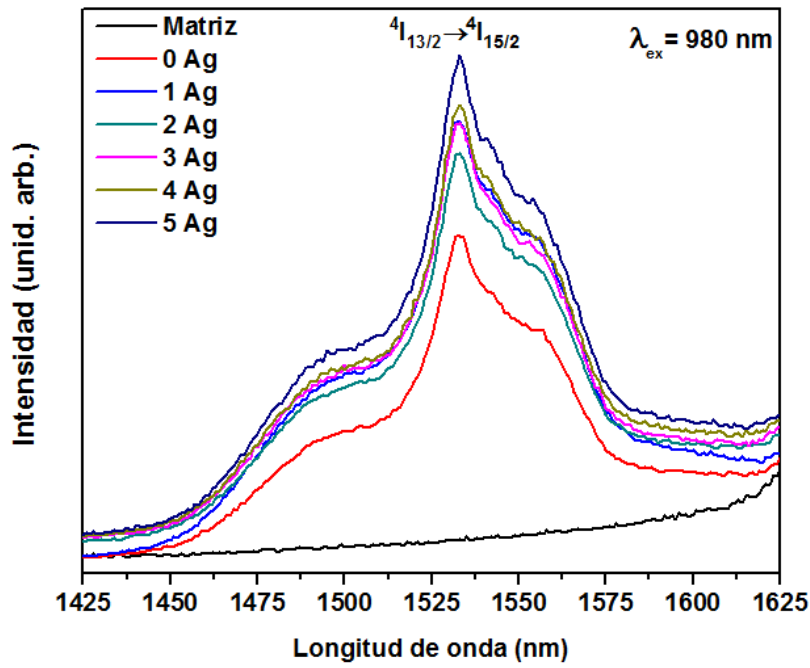


Figura 4.20: Espectro de emisión down conversion con excitación de 980nm.

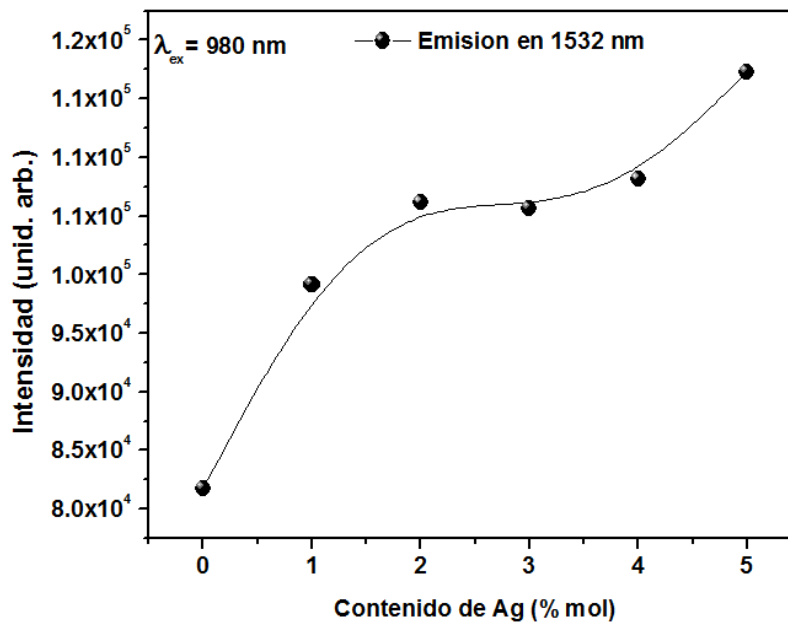


Figura 4.21: Intensidad de 1532nm para diferentes contenidos de Ag.

# Bibliografía

- [1] L.B. Fletcher, J.J. Witcher, N. Troy, S.T. Reis, R.K. Brow, R. Martinez-Vazquez, R. Osellame, D.M. Krol, *Opt. Mater. Express* 1 (2011) 845.
- [2] R.J. Amjad, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal, M.R. Dousti, R. Arifin, *Opt. Mater.* 35 (2013) 1103.
- [3] U. Caldiño, E. Álvarez, A. Speghini, M. Bettinelli, *J. Lumin.* 135 (2013) 216.
- [4] G. Liu, B. Jacquier, *Spectroscopic properties of rare earth in optical materials*, Springer series in material science.
- [5] J. Zhou, Q. Liu, W. Feng, Y. Sun, F. Li, *Chem. Rev.* 115 (2015) 395.
- [6] G. Chen, H. Qiu, P.N. Prasad, X. Chen, *Chem. Rev.* 114 (2014) 5161.
- [7] Q. Cheng, J. Sui, W. Cai, *Nanoscale* 4 (2012) 779.
- [8] M. Reza Dousti, M.R. Sahar, Raja J. Amjad, S.K. Ghoshal, A. Awang, *J. Lumin.* 143 (2013) 368.
- [9] M. Reza Dousti, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal, Raja J. Amjad, R. Arifin, *J. Mol. Struct.* 1033 (2013) 79.
- [10] Jiani Qi, Tiefeng Xu, Yi Wu, Xiang Shen, Shixun Dai, Yinsheng Xu, *Opt. Mater.* 35 (2013) 2502.
- [11] V.A.G. Rivera, Y. Ledemi, S.P.A. Osorio, D. Manzani, Y. Messaddeq, L.A.O. Nunes, E. Marega Jr, *J. Non-Crys. Solids* 358 (2012) 399.
- [12] Raja J. Amjad, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal, M.R. Dousti, S. Riaz, B.A. Tahir, *J. Lumin.* 132 (2012) 2714.

- [13] Sérgio P. A. Osorio, Victor A. Garcia Rivera, Luiz Antonio O. Nunes, Euclides Margareta Jr. Danilo Manzani, Younes Messaddeq, *Plasmonics* 7 (2012) 53.
- [14] Yasser B Saddeek, M.S Gaafar, *Bull. Mater. Sci.*, 37 (2014) 661.
- [15] Nicole Johnson, Gene Wehr, Eric Hoar, Siyu Xian, Ugur Akgun, Steve Feller, Mario Affatigato, Jose Repond, Lei Xia, Burak Bilki, Yasar Onel, *International Journal of Applied Glass Science* 178 (2015).
- [16] A. Cid-García, R. Lozada-Morales, G.Lopez-Calzada, Ma. E. Zayas, O. Zelaya Angel, J. Carmona-Rodriguez, F. Rodriguez-Melgarejo, E. Rubio-Rosas, S. Jimenez-Sandoval, S.A. Tomas, *J. Lumin.* 132 (2012) 1511.
- [17] J.S. Kumar, J.L. Kumari, M.S. Rao, S. Cole, *Opt. Mater.* 35 (2013) 1320.
- [18] R. Lozada Morales, A. Cid-García, G. López Calzada, Ma. E. Zayas, O. Zelaya Angel, J. Carmona Rodriguez, E. Rubio Rosas, R. Palomino-Merino, O. Portillo Moreno, and S. Jiménez Sandoval, *Phys. Status Solidi A*, 1-5 (2012)/ DOI 10.1002/pssa.201228112
- [19] N. Kerkouri, M. Haddad, M. Et-tabirou, A. Chahine, L. Laânab, *Physica B* 406 (2011) 3142-3148
- [20] L. Aquino Meneses, R. Lozada Morales, G. Lopez Calzada, S. Jiménez Sandoval, Ma. E. Zayas, O. Zelaya Angel, M. Becerril, J. Carmona Rodriguez, E. Sanchez Mora, L.E. Serrano, *Journal of Non-Crystalline Solids* 408 (2015) 26-31.
- [21] R. Lozada Morales, L. Aquino Meneses, G. López Calzada, Ma. E. Zayas, O. Zelaya-Angel, J. Carmona Rodriguez, F. Rodriguez Melgarejo, S. Jiménez Sandoval, P. del Angel Vicente, E. Palacios Gonzalez, *Journal of Non-Crystalline Solids* 386 (2014) 39-45.
- [22] J. L. Heilbron, *Physica Scripta*. Vol. T61, 60-66, 1996.
- [23] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction, Third Edition*, Editorial Pearson, Reino Unido 2014
- [24] Yoshio Waseda, Eiichiro Matsubara, Kozo Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography. Introduction, Examples and Solved Problems*, Editorial Springer, Berlín 2011

- [25] David H. McIntyre, *Quantum mechanics, A Paradigms Approach*, Editorial Pearson, Oregon 2012
- [26] Alberto Requena Rodríguez, José Zúñiga Román, *Espectroscopia*, Editorial Pearson, Madrid 2004
- [27] B. Henderson, G. F. Imbusch, *Optical spectroscopy for inorganic solids*, Editorial Oxford university Press, Nueva York 1989
- [28] Benjamin G. Levich, *Mecánica Cuántica*, Editorial Reverté, Madrid 1976
- [29] J. J. Sakurai, *Advanced Quantum Mechanics*, Editorial Addison-wesley, Estados Unidos 1976
- [30] Tony Owen, *Fundamentals of UV-Visible spectroscopy*, Hewlett-Packard Company, Alemania 1996
- [31] Heinz Helmut Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications* Editorial Springer, Berlín 1992
- [32] E. A. Davis, N. F. Mott (1970): Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors, *Philosophical Magazine*, 22:179, 0903-0922
- [33] Brian D. Viezbicke, Shane Patel, Benjamin E. Davis, and Dunbar P. Birnie III, *Phys. Status Solidi B*, 1-11 (2015) / DOI 10.1002/pssb.201552007
- [34] J. Tauc, R. Grigorovic, A. Vancu, *phys. stat. sol.* 15, 627 (1966)
- [35] William M. Yen, Shigeo Shionoya, Hajime Yamamoto, *Phosphor Handbook, Second Edition*, Editorial CRC Press, Estados Unidos 2007
- [36] Baldassare Di Bartolo, Ottavio Forte, *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing: John Collins, Luminescence Spectroscopy of Solids: Localized Systems*, Editorial Springer, Países bajos 2006
- [37] Gerhard Heinrich Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare-earth Ions in Crystals*. Editorial Interscience Publishers
- [38] Pekka Hänninen, Harri Härmä, *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects* Editorial Springer Berlín 2011

- [39] Michael Gaft, Renata Reisfeld, Gérard Panczer, *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials* Editorial Springer Berlín 2005
- [40] Baldassare Di Bartolo, Ottavio Forte, *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*: Brian M. Walsh, Judd-Ofelt Theory: Principles and Practices Editorial Springer, Países bajos 2006
- [41] Otto Laporte, William F. Megges, *Journal of the Optical Society of America and Review of Scientific Instruments* 11 (1925) 5.
- [42] Peter Atkins, Julio de Paula, *Physical Chemistry, Ninth Edition*, Editorial Oxford University Press, Nueva York 2010
- [43] Daniel C. Harris, Michael D. Bertolucci, *Symmetry and spectroscopy : an introduction to vibrational and electronic spectroscopy* Editorial Oxford University Press, Nueva York 1978
- [44] François Auzel, *Chem. Rev.* 2004, 104, 139-173
- [45] Baldassare Di Bartolo, Xuesheng Chen *Advances in Energy Transfer Processes: Xuesheng Chen, Upconversion Phenomena with Laser Applications*, Editorial World Scientific, 2011
- [46] M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Lüthi, H. U. Güdel, *PHYSICAL REVIEW B* 61, 3337(2000)5
- [47] John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto, Chris W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy, Second Edition*, Editorial Academic Press, Estados Unidos 2003
- [48] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Third Edition*, Editorial Academic Press, Estados Unidos 1990
- [49] David W. Hahn, *Raman Scattering Theory*, 2007
- [50] Patrick Echlin, *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Editorial Springer, Nueva York 2009
- [51] Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, Charles E. Lyman, Eric Lifshin, Linda Sawyer, Joseph R. Michael, *Scanning Electron Microscopy*

- and X-Ray Microanalysis, Third Edition*, Editorial Kluwer Academic/Plenum Publishers Nueva York 2003
- [52] Abraham N. Meza Rocha, *Efecto de la incorporación de litio en las propiedades luminiscentes de películas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  depositadas por medio de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico*, Tesis doctoral, 2014.
- [53] T. Nakajima, M. Isobe, T. Tsuchiya, Y. Ueda, T. Manabe, *Opt. Mater.* 32 (2010) 1618
- [54] A.N. Meza-Rocha, E.F. Huerta, U. Caldiño, S. Carmona-Téllez, M. Bettinelli, A. Speghini, S. Pelli, G.C. Righini, C. Falcony
- [55] Longjiang Zou, Quan Zhou, doi:10.1017/S143192761300723X
- [56] W. Wunderlich, A. H. Foitzik, A. H. Heuer, *Ultramicroscopy* 4 (1993) 220-224