



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla  
Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Propiedades luminiscentes en el sistema vítreo fosfato de  
zinc coactivado con  $Ag_m^{n+}/Pr^{3+}$ ,  $Ag_m^{n+}/Yb^{3+}$  y  
 $Ag_m^{n+}/Pr^{3+}/Yb^{3+}$

Tesis presentada al

**Posgrado en Física Aplicada**

como requisito parcial para la obtención del grado de

**MAESTRO EN CIENCIAS**

por

Iván Juárez Rayón

Asesorado por

Dr. Abraham N. Meza Rocha

Dr. Omar Soriano Romero

Puebla Pue.  
Enero 2023





Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Propiedades luminiscentes en el sistema vítreo fosfato de  
zinc coactivado con  $Ag_m^{n+}/Pr^{3+}$ ,  $Ag_m^{n+}/Yb^{3+}$  y  
 $Ag_m^{n+}/Pr^{3+}/Yb^{3+}$

Tesis presentada al

**Posgrado en Física Aplicada**

como requisito parcial para la obtención del grado de

**MAESTRO EN CIENCIAS**

por

Iván Juárez Rayón

Asesorado por

Dr. Abraham N. Meza Rocha

Dr. Omar Soriano Romero

Puebla Pue.  
Enero 2023



**Título:** Propiedades luminiscentes en el sistema vítreo fosfato de zinc coactivado con  $Ag_m^{n+}/Pr^{3+}$ ,  $Ag_m^{n+}/Yb^{3+}$  y  $Ag_m^{n+}/Pr^{3+}/Yb^{3+}$

**Estudiante:** IVÁN JUÁREZ RAYÓN

COMITÉ

---

Dr. Salvador Carmona Téllez  
Presidente

---

Dr. Antonio Méndez Blas  
Secretario

---

Dr. Rosendo Lozada Morales  
Vocal

---

Dr. Omar Soriano Romero  
Asesor

---

Dr. Abraham N. Meza Rocha  
Dr. Omar Soriano Romero  
Asesor



La idea era hacer esta tesis tan condensada  
como un agujero negro, que se tragara  
a si misma; en su lugar,  
me trago a mi.



# Agradecimientos

Agradezco mi madre, por el tiempo y esfuerzo invertido respecto a mi como humano.

Igualmente le agradezco a los doctores Abraham N. Meza Rocha y Omar Soriano Romero por dirigir esta tesis.

Agradezco a los doctores Rosendo L. Lozada Morales, Salvador Carmona Téllez, Antonio Méndez Blas, César Máquez Beltrán por pertenecer al comité evaluador.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo de beca de posgrado No. CVU: 748084 y al proyecto de ciencia básica CB-286218.



# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>XV</b>
<b>Objetivos</b>	<b>XVII</b>
<b>Introducción</b>	<b>XIX</b>
<b>1. § Estado sólido de la materia</b>	<b>1</b>
1.1. Sólidos cristalinos . . . . .	1
1.2. Sólidos amorfos y vidrios . . . . .	2
1.3. Metales de transición y iones de $\text{Ag}^+$ . . . . .	3
1.4. Lantánidos: $\text{Pr}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$ . . . . .	3
<b>2. § Técnicas de caracterización</b>	<b>5</b>
2.1. Interacción de la radiación con la materia . . . . .	6
2.2. Difracción de rayos X . . . . .	7
2.3. Espectroscopia Raman . . . . .	9
2.4. Absorción óptica . . . . .	11
2.5. Fotoluminiscencia . . . . .	12
2.5.1. Espectros de excitación y emisión . . . . .	13
2.5.2. Tiempos de vida media . . . . .	13
2.5.3. Modelo de Inokuti-Hirayama . . . . .	14
<b>3. § Metodología experimental</b>	<b>15</b>
<b>4. § Resultados</b>	<b>19</b>
4.1. Difracción de rayos X de los grupos I (3.0Ag-xPr), II (3.0Ag-xYb), III (3.0Ag-0.6Pr-xYb) y IV (3.0Ag-xPr-1.0.Yb). . . . .	19
4.2. Espectros Raman de los grupos I (3.0Ag-xPr), II (3.0Ag-xYb), III (3.0Ag-0.6Pr-xYb) y IV (3.0Ag-xPr-1.0.Yb). . . . .	21
4.3. Espectros de absorción de los grupos I (3.0Ag-xPr), II (3.0Ag-xYb), III (3.0Ag-0.6Pr-xYb) y IV (3.0Ag-xPr-1.0.Yb). . . . .	23
4.4. Espectros de excitación de las muestras 3.0Ag, 0.6Pr y de los grupos I y II. . . . .	25
4.5. Espectros de emisión del grupo I. . . . .	28
4.6. Espectros de emisión del grupo II. . . . .	32
4.7. Tiempos de vida media de los grupos I y II. . . . .	34
4.8. Emisiones del grupo V. . . . .	37
4.9. Diagramas de energía de los sistemas I y II . . . . .	39
4.10. Espectros de emisión de los grupos III y IV . . . . .	40
4.11. Tiempos de vida media de los grupos III y IV. . . . .	43
4.12. Diagramas de energía de $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ . . . . .	45

x

*ÍNDICE GENERAL*

<b>Conclusiones</b>	<b>45</b>
<b>Apéndice A</b>	<b>47</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>51</b>

# Índice de figuras

1.1. Geometría de corto alcance del vidrio, figura tomada y modificada de [5]. . . . .	3
2.1. Diagrama del modelo de Bragg para la difracción de rayos X, tomado y modificado de [19]. . . . .	7
2.2. Esquema de la onda incidente y emitida del modelo de Von Laue, tomado y modificado de [19]. . . . .	8
2.3. Esquema del difractograma, tomado y modificado de [36] . . . . .	8
2.4. Modelo de la polarización bajo la onda incidente, tomado y modificado de [41]. . .	9
2.5. Diagrama de los niveles de energía según el tipo de interacción. Donde $E_m$ corresponde al estado base, $E_n$ y $E_{n'}$ corresponden a estados virtuales y $E_{n''}$ es un estado electrónico excitado, tomado y modificado de [28]. . . . .	10
2.6. Esquema del espectrómetro Raman, tomado y modificado de [37]. . . . .	10
2.7. Esquema de la medición de la absorción, tomado y modificado de [38]. . . . .	11
2.8. Diagrama del espectrómetro de absorción, tomado y modificado de [38]. . . . .	12
2.9. Modelo de los iones activadores y sensibilizadores, las líneas punteadas son transiciones no radiativas mientras que las continuas son radiativas, tomado y modificado de [28]. . . . .	13
3.1. (a) Reactivos precursores, (b) pesado de muestras, (c) molido de los polvos. . . . .	17
3.2. (a) Vaciado del vidrio, (b) moldeado y choque térmico, (c) vidrio obtenido. . . . .	17
3.3. Muestra de $ZnO-P_2O_5$ dopado con $3.0Ag$ bajo una lámpara de $365nm$ . . . . .	17
4.1. Difractogramas del sistema $ZnO - P_2O_5$ de muestras seleccionadas de los grupos: (a) grupo III y (b) grupo IV. . . . .	20
4.2. Espectros Raman de los grupos: (a) I, (b) II, (c) III y (d) IV. . . . .	22
4.3. Espectros de absorción de los grupos: (a) I, (b) II, (c) III y (d) IV. . . . .	24
4.4. Espectros de excitación para las muestras: (a) $3.0Ag$ monitoreado con $\lambda_{em} = 450nm$ , (b) $3.0Ag$ y $3.0Ag$ y $0.6Pr$ medido con $\lambda_{em}450nm$ y $\lambda_{em} = 598$ , respectivamente, (c) grupo I monitoreando con $\lambda_{em} = 598nm$ y (d) grupo II estudiado bajo $\lambda_{em} = 450nm$ . . . . .	27
4.5. Espectros de emisión del grupo I bajo las excitaciones: (a) $\lambda_{ex} = 235nm$ , (b) $\lambda_{ex} = 350nm$ y (c) $\lambda_{ex} = 444nm$ . . . . .	30
4.6. Espectros de emisión para el grupo I con: (a) $\lambda_{ex} = 350nm$ . . . . .	31
4.7. Espectros de emisión del grupo II excitado con: (a) $\lambda_{ex} = 3500nm$ VIS, (b) $\lambda_{ex} = 350nm$ IR y (c) $\lambda_{ex} = 900nm$ . . . . .	33
4.8. Tiempos de vida media: (a) grupo I, (b) ajuste del grupo I, (b) grupo II y (d) ajuste del grupo II. . . . .	36
4.9. Espectros de emisión de las muestras: (a) $0Ag-0.6Pr$ y $3.0Ag-0.6Pr$ bajo $\lambda_{ex} = 444nm$ , región visible, (b) región IR y (c) $0.0Ag-1.0Yb$ y $3.0Ag-1.0Yb$ bajo $\lambda_{ex} = 900nm$ . . . . .	38

4.10. Diagramas de energía ilustrando las rutas de transferencia de energía para: (a) $Ag_m^{n+} \rightarrow Pr^{3+}$ y (b) $Ag_m^{n+} \rightarrow Yb^{3+}$ . . . . .	39
4.11. Espectros de emisión del grupo III: (a) bajo $\lambda_{ex} = 350nm$ en la región visible, (b) $\lambda_{ex} = 350nm$ en el <i>IR</i> y (c) $\lambda_{ex} = 444nm$ en la región IR. . . . .	41
4.12. Espectros de emisión del grupo IV: (a) bajo $\lambda_{ex} = 350nm$ en la región visible, (b) $\lambda_{ex} = 350nm$ en el <i>IR</i> y (c) $\lambda_{ex} = 444nm$ en la región IR. . . . .	42
4.13. Tiempos de vida media: (a) grupo II, (b) ajuste del grupo II, (b) grupo IV y (d) ajuste del grupo IV. . . . .	44
4.14. Diagramas de las transferencias de energía de $Ag_m^{n+} \rightarrow Pr^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ . . . . .	45

# Índice de tablas

1.1. Descripción de los iones lantánidos $Pr$ e $Yb$ . . . . .	4
3.1. Características de los reactivos. . . . .	15
3.2. Grupo I . . . . .	16
3.3. Grupo II . . . . .	16
3.4. Grupo III . . . . .	16
3.5. Grupo IV . . . . .	16
3.6. Grupo V . . . . .	16
4.1. Selección de muestras para difracción de rayos X. . . . .	19
4.2. Modos Raman de los espectros 4.2 (a) y (d), grupos I y II, respectivamente. . . . .	21
4.3. Transiciones presentadas en las absorciones de los cuatro grupos estudiados debidas a los iones de $Pr^{3+}$ , $Yb^{3+}$ y clústeres de plata $Ag_m^{n+}$ . . . . .	23
4.4. Transiciones de los espectros de excitación de las figuras 4.4 (a)-(b), para las muestras $3.0Ag$ , $0.6Pr$ y los grupos I y II. . . . .	26
4.5. Transiciones de las emisiones del grupo I en la región visible bajo excitaciones $\lambda_{ex} = 235, 350$ y $444\text{ nm}$ . . . . .	29
4.6. Transiciones de las emisiones del grupo I en la región IR bajo las excitaciones $\lambda_{ex} = 350$ y $444\text{ nm}$ . . . . .	31
4.7. Espectros de emisión del grupo II bajo las excitaciones de $\lambda_{ex} = 350$ y $900\text{ nm}$ . . . . .	32
4.8. Tiempos de vida media $\tau_{ave}$ , eficiencia de transferencia $\eta_{ET}$ , parámetro de transferencia de energía (dipolo-dipolo) $\gamma_g$ y coeficiente de determinación $R^2$ . . . . .	34
4.9. Parámetros del ajuste de doble exponencial $I_0$ , $A_1$ , $A_2$ , $\tau_1$ y $\tau_2$ ; tiempos de vida media $\tau_{ave}$ , eficiencia de transferencia $\eta_{ET}$ , parámetro de transferencia de energía (dipolo-dipolo) $\gamma_g$ y coeficiente de determinación $R^2$ . . . . .	35
4.10. Rutas de transferencia de energía de $Ag_m^{n+}$ a $Pr^{3+}$ y de $Ag_m^{n+}$ a $Yb^{3+}$ . . . . .	39
4.11. Parámetros del ajuste de doble exponencial $I_0$ , $A_1$ , $A_2$ , $\tau_1$ y $\tau_2$ ; tiempos de vida media $\tau_{ave}$ , eficiencia de transferencia $\eta_{ET}$ , parámetro de transferencia de energía (dipolo-dipolo) $\gamma_g$ y coeficiente de determinación $R^2$ . . . . .	43
4.12. Rutas de transferencia de energía de $Ag_m^{n+}$ a $Pr^{3+}$ y de $Ag_m^{n+}$ a $Yb^{3+}$ . . . . .	45



# Resumen

El fabricar un material requiere esfuerzo, pero reportar lo encontrado lo requiere aún más. La contribución de este trabajo radica en estudiar las propiedades luminiscentes de un sistema vítreo de  $ZnO-P_2O_5$  activado con clústeres de plata ( $Ag_m^{n+}$ ) y iones de  $Pr^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ . El marco teórico esta dividido en dos capítulos, el primero corresponde a la teoría de cristales, vidrios, metales de transición así como de iones lantánidos; mientras que el segundo introduce la aproximación de Born Oppenheimer, interacción de la radiación con la materia y las técnicas espectroscópicas usadas: difracción de rayos X, Raman, absorción óptica y fotoluminiscencia. En el tercer capítulo corresponde a la metodología experimental, siendo la técnica de melt-quenching la elegida para la síntesis. Los sistemas que se estudian en esta tesis son:  $3.0Ag-x_1Pr$ ,  $3.0Ag-x_2Yb$ ,  $3.0Ag-0.6Pr-x_2Yb$  y  $3.0Ag-x_1Pr-1.0Yb$ , donde  $x_1$  corresponde a  $x_1=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  y  $1.0$  mol %, mientras que para  $x_2=0.2, 0.4, 1.0, 1.4$  y  $1.8$  mol %.

En el cuarto capítulo se discuten los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización. La difracción de rayos X demuestra que el material tiene una estructura amorfa, con una banda centrada en  $2\theta = 23^\circ$ . Se emplea la técnica Raman para conocer los modos de vibración, los cuales son  $\delta(P-O-P)$ ,  $\nu_s(P-O-P)$ ,  $\nu_s(PO_2)$ ,  $Q^2$  y  $\nu_{as}(PO_2)$ ,  $Q^2$  centrados en 350, 705, 1205 y 1260  $cm^{-1}$ , respectivamente; estas vibraciones están asociadas a estructuras tetraédricas y permanecen invariantes ante el incremento en la concentración de  $Pr^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ . Los espectros de absorción presentan una banda en 318nm asociada a la transición  $S_0 \rightarrow S_1$ , correspondiente a clústeres de plata  $Ag_m^{n+}$ , de igual manera se tienen transiciones del  $Pr^{3+}$  relacionados a las transiciones del estado base  $^3H_4$  a los estados excitados: ( $^3P_2, ^1I_6, 444nm$ ), ( $^3P_1, 468nm$ ), ( $^1D_2, 590nm$ ), ( $^3F_4, 1240nm$ ), ( $^3F_3, 1530nm$ ) y ( $^3F_2, 1950nm$ ). Los sistemas con  $Yb^{3+}$  tienen asociada la transición  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  centrada en 975nm.

La sección 4.4 presenta los resultados de los espectros de excitación. La muestra con  $3.0Ag$  es monitoriada en  $\lambda_{em} = 450nm$ , la cual presenta dos bandas, la primera relacionada a plata aislada  $Ag^+ : 4d^{10} \rightarrow 4d^9s$  en 235nm y otra banda amplia asociada a clústeres de plata  $Ag_m^{n+} : S_0 \rightarrow S_1$  centrada en 350nm. Se presentan espectros de  $3.0Ag-xPr$  censando en  $\lambda_{em} = 598nm$ , las transiciones de clústeres de plata igualmente son observados y se miden  $Pr^{3+} : ^3H_4 \rightarrow ^3P_2, ^3P_1$  y  $^3P_0$  en 444, 470 y 479nm, en el orden dado. Se presenta un espectro del sistema  $3.0Ag-xYb$  y se censo en 450nm, se obtuvieron las transiciones antes mencionadas relacionadas a iones y clústeres de  $Ag_m^{n+}$ .

Los espectros de emisión son presentados en la sección 4.5. Se presenta una deconvolución para la muestra con  $3.0Ag$  la cual se excita con  $\lambda_{ex} = 350nm$ . Se miden los espectros de  $3.0Ag-xPr$  bajo las longitudes de onda de excitación de 235, 350 y 444nm correspondientes al óptimo de la plata aislada, a los clústeres  $Ag_m^{n+}$  y al  $Pr^{3+}$ , respectivamente. Las transiciones de cada emisión se presentan en las tablas 4.3 de la sección de resultados. De igual manera se presentan los espectros de emisión para el sistema  $3.0Ag-xYb$  bajo las longitudes de onda de excitación de 350 y 900nm. Es importante mencionar que los espectros bajo las excitaciones 350 y 444nm se midieron tanto para la región visible como para la infrarroja.

Se miden los tiempos de decaimiento para los sistemas de  $3.0Ag-xPr$  y  $3.0Ag-xYb$  en los regímenes temporales de  $ns$  para las transiciones de  $S_0 \rightarrow S_1$ ,  $\mu s$  para  $T_2 \rightarrow S_0$  y de  $ms$  para  $T_1 \rightarrow S_0$  de los clústeres de plata; se realizaron ajustes de una y dos exponenciales, según la forma de la curva. Las mediciones indican un acortamiento en los tiempos de vida media a medida que se incrementa el ion dopante. De los mecanismos de transferencia de energía no radiativa se obtiene una interacción predominante tipo dipolo-dipolo.

Las secciones 4.10-4.12 corresponden a los resultados de los sistemas  $3.0Ag-xPr-1.0Yb$  y  $3.0Ag-0.6Pr-xYb$ . Se presentan los espectros de emisión bajo las excitaciones  $\lambda_{ex} = 350$  y  $444nm$  en ambos sistemas, tanto para la región visible como para la infrarroja; las transiciones asociadas son congruentes con lo reportadas en los casos bi-dopados y presentan los óptimos ( $3.0Ag-0.6Pr-0.2Yb$ ) y ( $3.0Ag-0.2Pr-1.0Yb$ ), respectivamente. Los tiempos de vida media están en el régimen de  $\mu s$ . Finalmente se proponen las posibles rutas para la transferencia de energía de los clústeres de plata  $Ag_m^{n+}$  a los iones de  $Pr^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ .

El último capítulo se presentan las conclusiones de este trabajo. En el periodo de esta maestría se colaboro en la publicación dos artículos, que son presentados en el apéndice.

**Palabras clave:** *Luminiscencia, iones lantánidos, emisiones de  $Pr^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ , tiempos de vida media, vidrios.*

# Objetivos

## Objetivo general

Sintetizar un vidrio de  $ZnO-P_2O_5$  y entender sus propiedades luminiscentes a partir de la activación con iones de  $Ag^+$ ,  $Pr^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ .

## Objetivos particulares

- Determinar las condiciones óptimas para la fabricación de un vidrio de  $40ZnO-60P_2O_5$ .
- Activar al vidrio antes mencionado con iones de  $Ag^+$ ,  $Pr^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ .
- Establecer el óptimo de los iones de dopantes en función de sus características luminiscentes.
- Para el óptimo de  $Pr^{3+}$  variar la concentración de  $Yb^{3+}$  y viceversa.
- Estudiar la estructura interna del material mediante difracción de rayos X.
- Conocer los modos vibracionales del material con espectroscopía Raman.
- Identificar las transiciones electrónicas mediante espectroscopía de absorción.
- Obtener los espectros de excitación y emisión de las muestras fabricadas.
- Medir los tiempos de vida media de las muestras fabricadas.
- Analizar los procesos de transferencia de energía de clústeres de plata  $Ag_m^{n+} \rightarrow Pr^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$  y  $Pr^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ .
- Presentar los resultados para la defensa de tesis.



# Introducción

La imperante necesidad del humano por no perecer hace necesaria la exaltación de su ingenio para desarrollar alternativas energéticas limpias y sostenibles. El cambio disruptivo en las tecnologías proviene en parte de la contemplación, conocimiento e imaginación; estamos situados a las puertas de la cuarta revolución industrial [1], y considerando la electrificación de la vida cotidiana se hace evidente la urgencia por satisfacer esta demanda energética. La solución atañe a todas las disciplinas científicas; por su parte, la ciencia de materiales estudia procesos de down conversion [2], downshifting [3] y up conversion [4], para el potencial aprovechamiento de la radiación solar [3].

La capacidad de la mente para relacionar ideas inconexas, nos ha llevado de la observación de la luminiscencia (cuyo primer escrito data de la dinastía Song [5]) y de la ancestral elaboración de vidrios, a la fabricación de fósforos con aplicaciones tecnológicas como láseres de estado sólido [6], fibra óptica [7], celdas solares [8], W-Led's [9], almacenamiento óptico [10], entre otras. Resulta, que; los materiales vítreos son prospectos idóneos para aplicaciones luminiscentes, además de su bajo costo de fabricación, tienen un mínimo impacto ambiental; entre los principales formadores vítreos se encuentran los óxidos de silicio ( $SiO_2$ ), boro ( $B_2O_3$ ) y fosfato ( $P_2O_5$ ), por mencionar algunos [5].

Los esfuerzos de esta tesis se centran en sintetizar una matriz de fosfato de zinc, la cual posee entre sus cualidades: una gran transparencia en la región UV, un rango amplio para ajustar su coeficiente de expansión térmica, baja temperatura de fusión, baja energía de fonón y además tiene una buena solubilidad para iones lantánidos [5]. La gran versatilidad de este compuesto radica en su simetría molecular tetraédrica ( $PO_4$ ); el fosfato tiene valencia cinco, por lo que permite un doble enlace en uno de los oxígenos que a su vez permite la introducción de óxidos modificadores hasta un 50 mol % [49]. La matriz de  $ZnO-P_2O_5$  tiene una estabilidad química baja, la cual se logra revertir al incorporar un óxido modificador, que en este trabajo será  $ZnO$ , la introducción de iones de plata  $Ag^+$  también contribuye a su estabilidad.

Las propiedades de emisión bajo una estimulación UV reside en la impurificación del material huésped con iones activadores o centros luminiscentes. La incorporación de plata  $Ag^+$  mejora las absorciones del vidrio en la región UV y permite emisiones en la región blanca fría [13]. Por otro lado los iones lantánidos juegan un papel fundamental en la modulación de las emisiones; por su configuración electrónica las capas 4f permiten transiciones intraconfiguracionales complementarias a la emisión de la plata [14]. Los iones empleados en este trabajo son  $Pr^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ ; el  $Pr^{3+}$  presenta transiciones en la región del infrarrojo cercano:  $^1D_2 \rightarrow (^3H_6, ^3F_2)$ ,  $^3P_0 \rightarrow ^1G_4$  y  $^1D_2 \rightarrow ^3F_{3,4}$ , además que son resonantes con el  $Yb^{3+}$  para mecanismos de transferencia de energía [50].

Como nota final, considerando la álgida segunda década del siglo XXI es buen momento para replantear la dependencia de tierras raras procedentes en su mayoría de China [17], no se demerita la aportaciones de este trabajo pero es indispensable pensar en una crisis de suministros, investigaciones paralelas proponen materiales libres de tierras raras como el  $Mn^{2+}$  [18]. La plata es un recurso abundante en territorio mexicano por lo que es menester pensar en su aprovechamiento.



# Capítulo 1

## § Estado sólido de la materia

### Introducción

La comprensión cuantitativa de la naturaleza requiere de un fundamento teórico, para ello se emplean modelos simplificados, ya que la complejidad de la realidad supera la capacidad de cómputo, pero no por ello las predicciones son inadecuadas. En esta dirección se presenta una forma de estudiar los sólidos cristalinos y amorfos mediante modelos teóricos y fenomenológicos. De igual manera se presentan conceptos clave sobre los metales de transición y iones lantánidos.

### 1.1. Sólidos cristalinos

Siempre hay armonía en el orden y la discusión para entender la materia empieza con los sólidos ordenados. Los cristales son estructuras con un orden de largo alcance que pueden modelarse mediante una base de vectores linealmente independientes, representados por la siguiente ecuación:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + c_1\mathbf{a}_1 + c_2\mathbf{a}_2 + c_3\mathbf{a}_3 \quad (1.1)$$

donde  $c_1$ ,  $c_2$  y  $c_3$  son constantes diferentes de cero;  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  y  $\mathbf{a}_3$  son elementos de una base;  $\mathbf{r}'$  y  $\mathbf{r}$  son vectores de posición en diferentes bases. La ecuación (1.1) es válida tanto en dos como en tres dimensiones [18,19]. Note que, se deben preservar las propiedades ante traslaciones. La unidad fundamental de un cristal se denomina celda unitaria, la cual contiene únicamente un punto de la red. Es claro que el volumen de la celda unitaria es la mínima definida y está dada por:

$$V = |\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3| \quad (1.2)$$

para una red en 3D.

La simetría y periodicidad hacen conveniente definir un espacio recíproco, considere una red de Bravais, ecuación (1.1) y una onda plana  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ , donde  $\mathbf{k}$  es un vector de onda arbitrario. Si la periodicidad de la red de Bravais y la onda coinciden y además se satisface que  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'} = 1$ , entonces  $\mathbf{k}$  define un espacio recíproco. Las componentes de  $\mathbf{k}$  son:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \end{aligned} \quad (1.3)$$

donde  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  y  $\mathbf{b}_3$  son los vectores base del espacio recíproco, espacio útil para determinar la estructura del cristal mediante difracción de rayos X. Centrando la discusión en cristales de  $P_2O_5$ , se reportan tres fases, siendo la  $h(P_2O_5)$  llamada polimorfa, formada por moléculas con la geometría tetraédrica [20].

## 1.2. Sólidos amorfos y vidrios

La simetría no siempre es perfección. En la realidad no todos los fenómenos son fácilmente replicables de forma teórica, en particular los procesos desordenados juegan un papel fundamental. Partiendo del supuesto de que el tema de interés es la materia en forma macroscópica, la discusión se centrará en los sólidos amorfos y particularmente en los vidrios. Una definición satisfactoria del vidrio propone que son estructuras ordenadas de corto alcance, los cuales son termodinámicamente inestables, esto debido a que las fuerzas intermoleculares son irregulares como consecuencia de su limitado orden, de ahí que la transición entre el estado líquido y rígido se presenta en un intervalo continuo y reversible i.e. no hay una temperatura de transición ( $T_g$ ) bien definida [5,21].

La vitrificación del material depende de los reactivos y la técnica usada, en particular se emplea la técnica de fundido y enfriado rápido (melt quenching), los detalles experimentales se abordan con precisión en el capítulo 3 *§Metodología experimental*. El melt quenching es una técnica en la cual se funden los óxidos base para posteriormente generar un choque que térmico que fuerza a que la temperatura del material baje tan rápido que se inhiba la cristalización, otra forma de visualizarlo es considerando la dependencia entre el volumen específico y la temperatura; ocurre que la curva que los correlaciona no presenta el característico cambio en el volumen a temperatura de cristalización ( $T_L$ ) que presentan los cristales. La variable principal en la fabricación es la temperatura, por ello se consideran cinco puntos importantes de esta: i) punto estándar, ii) punto de tensión, iii) punto de recocido, iv) punto de reblandecimiento y v) punto de trabajo [22].

Se propone estudiar una matriz de  $40ZnO-60P_2O_5$  la cual presenta una gran transparencia en la región visible [16,23], es un buen aceptor de iones lantánidos [24] y es químicamente estable. Las aplicaciones son varias, ver la introducción. Las cualidades de la matriz antes expuesta son debidas a la organización básica de unidades de forma tetraédrica ( $PO_4$ ). Zachariansen propone que las unidades estructurales entre cristales y vidrios son las mismas, solo que en estos últimos tienen un desordenamiento en sus orientaciones [5]; la simetría en las unidades del ( $PO_4$ ) se ven interrumpidas por la pentavalencia del fosfato,  $P = O$ , como se muestra en la figura 1.1.

La teoría del vidrio plantea necesaria la existencia de un óxido formador y un óxido modificador, en el vidrio binario antes mencionado, se compone por  $P_2O_5$  el cual funge como óxido formador de red y el  $ZnO$  que realiza la función de modificador.

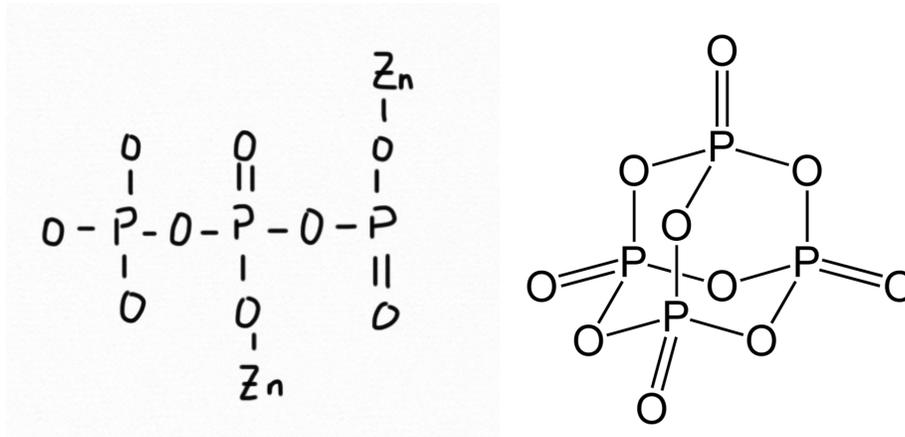


Figura 1.1: Geometría de corto alcance del vidrio, figura tomada y modificada de [5].

### 1.3. Metales de transición y iones de $\text{Ag}^+$

En la naturaleza como en las sociedades, los grupos crean la norma. El bloque  $d$  de la tabla periódica corresponde a los metales de transición; las cualidades de este grupo se dan por la incompletitud del llenado de la capa  $d$ , además que la última capa presenta un tenue apantallamiento. Estos elementos de transición están fuertemente acoplados a la matriz y son susceptibles a las vibraciones de la misma, de esta manera la energía de las transiciones tiene en consideración tanto a la parte electrónica como a la vibracional [27]. Los espectros de las transiciones presentan bandas amplias, como ejemplo considere a la transición  $d \rightarrow d$ , la cual es prohibida por espín pero por efectos de la matriz es parcialmente permitida, lo cual puede deberse a cambios en los enlaces entre los estados base y excitado [29].

La plata ( $\text{Ag}$ ) con número atómico 47 es un candidato favorable para impurificar los vidrios de fosfato, la cual presenta una configuración electrónica que tiene valencias 0 y +1 las cuales cambian según las condiciones de fabricación de la muestra; las propiedades ópticas se presentan si la valencia es +1 [23] y también mejorar las absorciones en la región UV [15]. Los iones de plata presentan tendencia a aglomerarse lo que permite la formación de clústeres que mejoran el campo eléctrico cercano a los centros luminiscentes, estos clústeres igualmente presentan una banda de absorción amplia así como fluorescencia debida a transiciones de la capa  $4d$  [26].

### 1.4. Lantánidos: $\text{Pr}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$

Los iones lantánidos trivalentes  $\text{Ln}^{3+}$ , pertenecen a otro grupo dentro de la tabla periódica, estos tienen cualidades químicas semejantes a los metales de transición, determinadas por su configuración electrónica de la subcapa  $4f$ . Conforme se avanza en el número atómico de este grupo, se presenta la llamada contracción lantánida, que es un efecto de acortamiento en sus radios iónicos, debido a que el electrón apantalla débilmente a otro en su misma subcapa; además que el aumento progresivo es dado por las contracciones sucesivas [21, 28]. La naturaleza de estos iones es trivalente, aunque esto no excluye otras valencias como  $\text{Pr}^{4+}$  o  $\text{Yb}^{2+}$  [55,56].

Las tierras raras, como también son denominados a estos iones, tienen las siguientes cualidades a destacar: a) sus transiciones se presentan en el espectro visible y UV. b) Las bandas de emisión y absorción debidas a las transiciones  $f \rightarrow f$  son bien definidas, esto debido a que están protegidas por capas electrónicas exteriores ( $5s$  y  $5p$ ), según las reglas de selección de Laporte [27,28]. c) Las bandas están bien localizadas y son poco afectadas por la matriz, por la misma razón de estar acorazadas. d) Los tiempos de vida media son de relativa larga duración, en el intervalo  $\mu s - ms$ , ya que las transiciones de paridad  $4f - 4f$  son prohibidas. e) La gran densidad de niveles de energía hace que se presenten absorciones y emisiones en un amplio intervalo de la región visible [29,30].

Parte del trabajo de esta tesis es impurificar el vidrio con un contenido fijo de  $Ag$  y variaciones de iones lantánidos, con el objetivo de sustituir algunos iones de plata y crear centros ópticos para así realizar un análisis en luminiscencia. Los iones usados tienen las siguientes características:

Elemento	Símbolo	Número atómico	Configuración	Estado base
Praseodimio	Pr	59	$[Xe]4f^2$	$^3H_4$
Yterbio	Yb	70	$[Xe]4f^{13}$	$^2F_{7/2}$

Tabla 1.1: Descripción de los iones lantánidos  $Pr$  e  $Yb$ .

El  $\text{Pr}^{3+}$  tiene varios estados multipletes metaestables, a saber,  $^3P_{0,1,2}$ ,  $^1D_2$  y  $^1G_4$  lo cual puede promover emisiones en el azul, verde, naranja, rojo y el IR [31]. Como se mencionó anteriormente, las capas de la plata no están acorazadas en la capa  $4d$  y presentan un gran traslape en las capas  $4f$  de los lantánidos, condición muy importante para la transferencia de energía [32]. Los niveles de energía

## Capítulo 2

# §Técnicas de caracterización

### Introducción

En el principio todo era energía y actualmente lo sigue siendo, por ello nos interesa conocer cómo interacciona en forma de radiación y materia, esto obliga al desarrollo de técnicas espectroscópicas; entendiéndose por espectroscopia al estudio de la interacción de la radiación con la materia, caracterizada según la longitud de onda de excitación la que clasifica el tipo de técnica [33,34]. La química cuántica hace gala de la aproximación Born Oppenheimer para poder estudiar de forma separada la parte nuclear y electrónica de muchas partículas, la aproximación consiste en tomar a los núcleos como partículas con una masa ( $M_N$ ) mayor que la masa de los electrones  $m_e$ , es decir  $M_N \approx 1000 m_e$ , permitiendo pensar a los electrones como partículas muy rápidas con respecto a los núcleos, i.e. los núcleos son fijos. Partiendo de este supuesto se toman como variables a las coordenadas de los electrones  $\mathbf{r}$  y como parámetros a las  $\mathbf{R}$ , dependientes de los núcleos. Bajo esta suposición, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo se puede escribir como:

$$H\Psi_e(\mathbf{r})\Psi_N(\mathbf{R}) = E\Psi_e(\mathbf{r})\Psi_N(\mathbf{R}) \quad (2.1)$$

y el hamiltoniano del sistema sistema es:

$$H(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = T_n(\mathbf{R}) + V_{nn}(\mathbf{R}) + T_e(\mathbf{r}) + V_{ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

donde  $T_i$  es la energía cinética y  $V_j$  la energía potencial, con respecto a los núcleos ( $n$ ) o a los electrones ( $ee$ ), según el subíndice. Resulta poco provechoso enunciar los términos explícitamente sin realmente necesitar el cómputo de ellos. Aplicando la separación de variables se llega a las ecuaciones:

$$(T_e + V_{ee} + V_{Ne})\Psi_e = E\Psi_E \quad (2.3)$$

$$(T_N + V_{nn} + E_e)\Psi_N = E\Psi_N \quad (2.4)$$

correspondientes a las ecuaciones (2.3)-(2.4), de la parte electrónica y nuclear, respectivamente. A continuación se describen los fundamentos de las técnicas espectroscópicas usadas en el análisis de los vidrios obtenidos. En las técnicas espectroscópicas que usan radiación UV, Vis e IR como fuente de excitación se puede pensar al sólido como un medio continuo, en otras palabras, la interacción de los campos del material son macroscópicos, los cuales se visualizan como el promedio de las variaciones atómicas rápidas de los campos [35].

## 2.1. Interacción de la radiación con la materia

Si una onda electromagnética perturba a un conjunto de átomos ¿qué sucede? La naturaleza tiene tres posibles mecanismos de respuesta, estos son: absorción estimulada, emisión estimulada y emisión espontánea. Permittiéndonos presentar en primera instancia un análisis heurístico sobre las transiciones; se plantea la ecuación para el flujo de partículas como:  $dn = -\dot{p}ndt$ , donde  $n$  es la densidad de población por unidad de volumen y  $p$  es la razón de probabilidad por unidad de tiempo [30, 28]. En el proceso de absorción estimulada, la probabilidad de transición está dada por  $\dot{p} = B_a(\nu)n_f h\nu_a$ , siendo  $B_a$  el coeficiente de Einstein para la absorción,  $\nu_f$  es la densidad de fotones por unidad de volumen y  $\nu_a$  es la frecuencia asociada a la absorción; análogamente, la emisión estimulada tiene como probabilidad la expresión  $\dot{p} = B_e(\nu)n_f h\nu_e$  donde  $B_e$  es el coeficiente de Einstein para la emisión estimulada. Finalmente, la emisión espontánea está dada por:  $\dot{p} = A(\nu)$ , donde  $A(\nu)$  es el coeficiente de Einstein para la emisión espontánea, un tratamiento completo sobre este fenómeno requiere de la electrodinámica cuántica [28].

Un proceder analítico, resulta de considerar la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo. La probabilidad respecto del tiempo de que ocurra una transición se expresa como:

$$i\hbar \frac{dc_f}{dt} = \langle \psi_f | H' | \psi_i \rangle e^{i\omega_{fi}t} \quad (2.5)$$

siendo  $H'$  el hamiltoniano de la perturbación y  $\omega_{fi}$  la frecuencia angular de la transición entre los estados inicial y final. Un electrón bajo un campo eléctrico tiene como hamiltoniano  $H = (1/2m)(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 + V(r)$  donde  $\mathbf{p}$  es el momento canónico,  $\mathbf{A}$  es el potencial vectorial y  $V(r)$  es el potencial externo, luego de considerar el método perturbativo dependiente del tiempo se tiene  $H' = (e/m)\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ . Por otra parte, desarrollando el potencial en ondas planas,  $\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 [e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} + e^{i(\omega t + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}]$ , con  $\mathbf{k}$  el vector de onda y sustituyendo  $H'$  en la ecuación 2.5, se obtiene:

$$i\hbar \frac{dc_f}{dt} = \langle \psi_f | \frac{e}{m} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} | \psi_i \rangle e^{i(\omega_{fi} + \omega)t} + \langle \psi_f | \frac{e}{m} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} | \psi_i \rangle e^{i(\omega_{fi} - \omega)t} \quad (2.6)$$

El objetivo es conocer los coeficientes  $c_f(t)$ , para obtener entonces, las probabilidades de transición  $|c_f(t)|^2$ . Para ello, se toma la condición de frontera  $c_f(0) = 0$  y considera que las frecuencias para que ocurra una emisión o absorción, deben ser cercanas a  $\omega_{fi}$ , razón por la cual se desprecian algunos términos de la ecuación 2.6, como se muestra a continuación:

$$|c_f(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \langle \psi_f | \frac{e}{m} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} | \psi_i \rangle^2 \frac{\sin^2(\omega_{fi} \pm \omega)t/2}{[(\omega_{fi} \pm \omega)/2]^2} \quad (2.7)$$

nótese que la ecuación 2.6 se ha multiplicado por el conjugado y se ha usado la relación de Euler para obtener la ecuación anterior. Cuando  $(\omega_{fi} - \omega)$  (frecuencia incidente y frecuencia de la red), se tiene un proceso de absorción inducida dado que  $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$ , energía final ( $E_f$ ) y energía inicial ( $E_i$ ), definiendo la energía de radiación positiva se tiene  $E_f > E_i$ . La emisión inducida corresponde a  $(\omega_{fi} + \omega)$  y  $E_f < E_i$ .

Los efectos de luminiscencia atienden además, algunos otros supuestos, del modelo configuracional se llega al principio de Franck-Condon [30], el cual establece que la respuesta electrónica es muy rápida en comparación con los átomos iónicos, es decir, la reordenación de estos iones ocurre mucho tiempo después de la perturbación, debido a su gran masa. En la discusión anterior se omiten otras interacciones, como el acoplamiento espín-órbita.

## 2.2. Difracción de rayos X

Demócrito de Abdera deseaba vislumbrar los componentes básicos de la materia, siglos más tarde somos capaces de entrever también el orden que hay en ella. La difracción de rayos X es una técnica que permite conocer la estructura presente en el material. Las generalidades para que sea aplicable esta técnica son las siguientes: en primer lugar se pide que la longitud de onda de excitación corresponda al orden de las distancias interatómicas  $\lambda \approx 10^{-10}m$ , igualmente es necesario suponer una fuente de radiación lejana, con el fin de obtener ondas planas. Por otro lado se considera que las vibraciones de la red no afectarán las mediciones y finalmente se supone que solo hay una dispersión por cada fotón incidente [19].

Existen dos formulaciones que sustentan la difracción de rayos X, estas son la de W. L. Bragg y de Von Laue, siendo esta última una generalización de la primera. La formulación de Bragg es construida sobre la suposición de que el haz incidente se refleja especularmente, como se muestra en la figura 2.1.

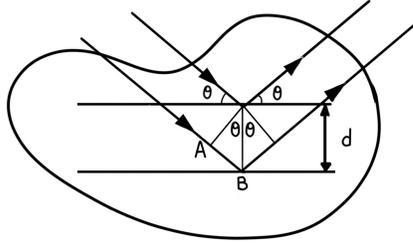


Figura 2.1: Diagrama del modelo de Bragg para la difracción de rayos X, tomado y modificado de [19].

Si la interacción es constructiva se obtendrá un pico definido asociado al tipo de estructura del material. La condición para obtener interferencia constructiva es que la diferencia de camino óptico sea equivalente a un múltiplo entero de la longitud de onda, ver ecuación (2.8), donde  $d$  es la distancia entre planos y  $\theta$  es el ángulo de incidencia.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.8)$$

Un razonamiento más físico se propició en la mente de Von Laue, este individuo consideró que el haz incidente hace oscilar a los electrones a la misma frecuencia que el campo. De la oscilación se estimula la reirradiación del haz en todas direcciones, detectando entonces picos definidos debido a la interferencia no destructiva. Las condiciones de interferencia se construyen a partir del siguiente razonamiento: suponga que el material es irradiado con una onda plana  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$  como se muestra en la figura 2.2. El campo eléctrico en el punto  $\mathbf{r}$  es proporcional a  $\mathbf{E} \propto e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}) - i\omega t}$ , tomando un volumen  $dV$  alrededor de  $\mathbf{r}$  y trabajando bajo el supuesto de que la reirradiación es isotrópica se toma entonces solo la dirección en  $\mathbf{R}'$ , correspondiente a la posición del detector.

El campo en  $\mathbf{R}'$  tiene una amplitud proporcional al campo en  $\mathbf{r}$  y una densidad de probabilidad de dispersión  $\rho(\mathbf{r})$  que puede ser pensada como una concentración de electrones, ya que la dispersión de rayos X se da por los electrones; teniendo entonces el campo en  $\mathbf{R}'$  como:

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}', t) \propto e^{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}' - \mathbf{k} \cdot \mathbf{R})} \rho(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} e^{-i\omega t} \quad (2.9)$$

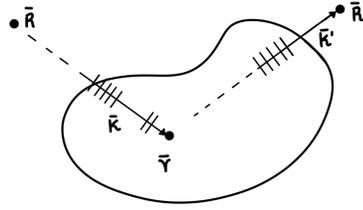


Figura 2.2: Esquema de la onda incidente y emitida del modelo de Von Laue, tomado y modificado de [19].

La interferencia está en función de  $\mathbf{r}$ , por lo que los factores que no contienen esta componente pueden omitirse sin pérdida de generalidad. Para obtener el campo total en la dirección del detector se integra sobre todo el volumen, obteniendo:

$$\mathbf{E}(\mathbf{k}', t) \propto e^{-i\omega t} \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} dV \quad (2.10)$$

Experimentalmente solo se es capaz de medir la intensidad del campo, definiendo a  $\mathbf{K}$  como  $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ , la intensidad es entonces:

$$I(\mathbf{K}) \propto \left| \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} dV \right|^2 \quad (2.11)$$

En la sección 1.1 se definió el espacio recíproco; tomando en consideración la periodicidad de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} + \mathbf{R})$  se desarrolla en una serie de Fourier:  $\sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$  donde  $\mathbf{G}$  es el espacio recíproco. Sustituyendo la expresión anterior en la ecuación (2.9) se obtiene

$$I(\mathbf{K}) \propto \left| \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}} \int_V e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} dV \right|^2 \quad (2.12)$$

donde el vector  $\mathbf{G}-\mathbf{K}$  contiene la condición para la interferencia constructiva, si  $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$ , llamada condición de Laue, si se cumple, entonces la integral corresponde al área del volumen obteniendo así una interferencia constructiva. Claramente es necesario un instrumento de medición para los difractogramas, en la figura 2.3, se muestra el esquema experimental usualmente usado [36].

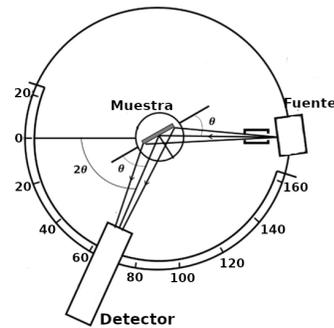


Figura 2.3: Esquema del difractograma, tomado y modificado de [36]

## 2.3. Espectroscopia Raman

Si el movimiento es la norma en el universo ¿cómo hemos de cuantificarlo a nivel molecular? A esta escala la naturaleza del movimiento es vibracional y rotacional; una manera de examinar estas cualidades es excitando con radiación no resonante y determinar si la interacción es elástica (dispersión Rayleigh) o inelástica (dispersión Raman) y de esta manera caracterizar al material. La espectroscopia Raman permite ahondar en estos recovecos, irradiando luz visible o NIR sobre el sistema de interés, provocando entonces una polarización sobre la molécula,  $P = \alpha E$  [38-41]; la polarización cambiará entonces en magnitud o dirección en función de las vibraciones o rotaciones, respectivamente, como se muestra en la figura 2.4.

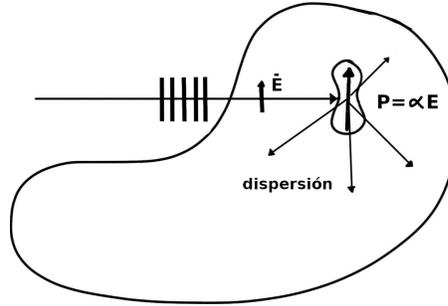


Figura 2.4: Modelo de la polarización bajo la onda incidente, tomado y modificado de [41].

Donde  $P$  es la polarización,  $\alpha$  es la polarizabilidad y  $E$  es el campo eléctrico de la onda incidente dado por  $E = E_0 \cos 2\pi\omega_0 t$ , siendo  $\omega_0$  la frecuencia del láser. Las vibraciones de la molécula están dadas por los modos normales  $Q_j$ , que para una molécula de  $N$  átomos se describen por:

$$Q_j = Q_j^0 \cos 2\pi\omega_j t \quad (2.13)$$

donde  $\omega_j$  es la frecuencia armónica del  $j$ -ésimo modo normal. Por otro lado, la polarizabilidad de los electrones de la molécula están modulados por la expresión  $\alpha = \alpha_0 + (\delta\alpha/\delta Q_j) Q_j + \dots$ . Considerando los términos de campo eléctrico y de la polarizabilidad se tiene que la polarización se escribe como:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\omega_0 t + Q_j^0 (\delta\alpha/\delta Q_j) 1/2 (\cos 2\pi(\omega_0 + \omega_j)t + \cos 2\pi(\omega_0 - \omega_j)t) \quad (2.14)$$

note que el primer término tiene la misma frecuencia que la onda incidente,  $\Delta E = 0$ , correspondiente a dispersión Rayleigh. El segundo término  $\Delta E < 0$  es anti-Stokes y finalmente el tercer término  $\Delta E > 0$  corresponde a una dispersión de Stokes. Los niveles de energía correspondientes a cada transición se muestran en la figura 2.5 [28].

Precisando el estudio analítico son necesarias las reglas de selección, considerando al modelo con dos fotones, como se muestra en la figura 2.4, se usa una aproximación de segundo orden de teoría de perturbaciones [28].

$$P_{if} \propto \sum_k \frac{|\langle i | \mathbf{e} \mathbf{r} | k \rangle \langle k | \mathbf{e} \mathbf{r} | f \rangle|^2}{(\omega - \omega_{ik})(\omega - \omega_{kf})} \quad (2.15)$$

Vea que la suma corre sobre los estados  $k$ , siendo estos estados reales. El denominador esta fuertemente influenciado por los términos reales cercanos al estado virtual determinado por la frecuencia  $\omega$  de la radiación incidente. Las reglas de selección de paridad para la dispersión Raman se deducen de la ecuación 2.15, cada uno de los elementos de matriz son diferentes de cero sólo si hay un cambio de paridad, el cambio neto debe ser cero y  $\Delta l = 0, \pm 2$  para una transición electrónica. En la figura 2.6 se presenta el esquema básico de un espectrómetro Raman [37].

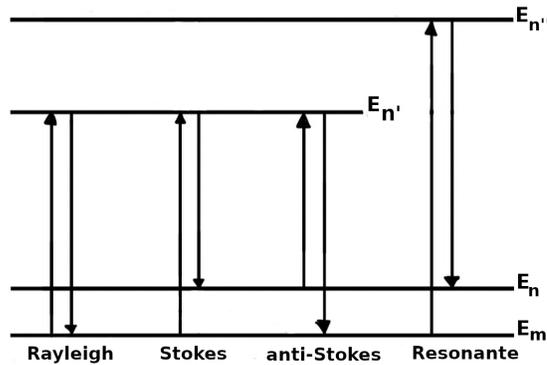


Figura 2.5: Diagrama de los niveles de energía según el tipo de interacción. Donde  $E_m$  corresponde al estado base,  $E_n$  y  $E_{n'}$  corresponden a estados virtuales y  $E_{n''}$  es un estado electrónico excitado, tomado y modificado de [28].

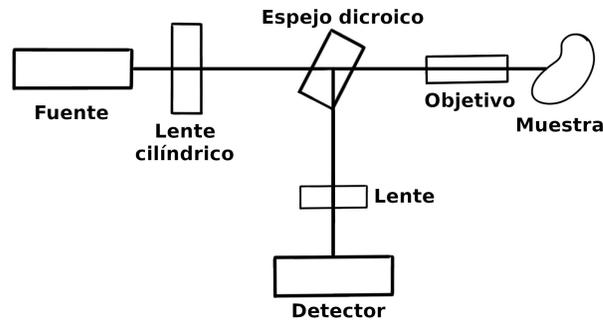


Figura 2.6: Esquema del espectrómetro Raman, tomado y modificado de [37].

## 2.4. Absorción óptica

La materia no es indiferente a radiación con longitud de onda UV-VIS, más aún, estas pueden provocar transiciones electrónicas, las cuales pueden cuantificar e identificar a los elementos inmersos en el material [38,41,43]. Esta sección está destinada a estudiar procesos de absorción. Plantee dos estados con energías  $E_m$  y  $E_n$ , donde  $E_n$  corresponde al estado base y  $E_m$  a un estado excitado. Se dice que hay un proceso de absorción cuando hay una transición electrónica del estado  $n$  al estado  $m$  debido a la absorción de la radiación incidente. La medición de la absorción resulta virtuosamente sencilla, usando el planteamiento de Bouguer Lambert Beer [28], se toma en consideración la intensidad del haz incidente  $I_0(\nu)$ , el haz transmitido  $I(\nu)$  y el coeficiente de absorción  $k(\nu)$ . Estos parámetros se relacionan mediante la ecuación diferencial  $dI(\nu) = -I(\nu)k(\nu)dx$ , cuya solución es:

$$I_l(\nu) = I_0(\nu)e^{-k(\nu)l} \quad (2.16)$$

La intensidad decrece de forma exponencial al entrar al material, teniendo en cuenta el espesor de la muestra  $l$ , como se muestra en la figura 2.6. Además que las unidades  $[k]=m^{-1}$  indican que el producto  $k(\nu)l = \tau(\nu)$  define el espesor óptico. Por otro lado, resulta que el oscilador de esfuerzo  $f$  y el número de átomos  $N_\nu$  que son capaces de absorber en una región de frecuencias  $(\nu, \nu + d\nu)$  se pueden relacionar mediante la integral de absorción [35]:

$$f = \frac{1}{N_\nu} \frac{mc}{\pi e^2} \int k_\nu d\nu \quad (2.17)$$

donde  $e$  y  $m$  son la carga y masa del electrón, respectivamente y  $c$  es la velocidad de la luz. Tomando el análisis anterior y permeandolo a un nivel más conceptual conviene definir la transmitancia y absorbancia. Se define a la transmitancia como:  $T = I/I_0$ , la cual indica la fracción de la luz inicial ( $I_0$ ) que pasa de la fuente hasta el detector y que sale de ella  $I$ . La absorbancia se define como:  $A = \log(I_0/I)$ , resulta adecuada para cuantificar la absorción, usualmente escrita como  $A = k_\nu l N_\nu$ .

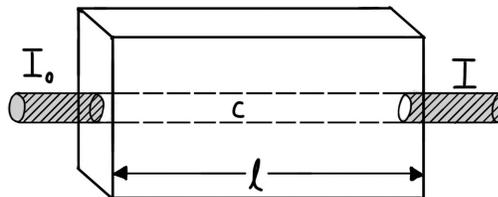


Figura 2.7: Esquema de la medición de la absorción, tomado y modificado de [38].

Planteando la discusión sobre el tema de interés, los vidrios. Se hace notar que estos materiales generalmente presentan una transparencia en la región (VIS-IR), ya que al ser dieléctricos, sus electrones están fuertemente unidos y permiten el paso de luz con energía de baja frecuencia; las transiciones son estimuladas con radiación UV, que excita a los electrones de los átomos presentes en el vidrio. En el caso de los vidrios coloreados, la absorción de la luz visible resulta selectiva y ello crea una coloración final, por ejemplo, al impurificar con iones de  $Pr^{3+}$  se obtiene una coloración verde [5].

El montaje experimental del espectrómetro de absorción dependerá de los requerimientos de medición, pero las generalidades se presentan en la figura 2.8. La fuente de radiación puede emitir un espectro continuo o líneas discretas, dependiendo de cada elemento a medir. El detector (fotomultiplicador) está diseñado para medir la densidad óptica y transformará la energía de los fotones en señal electrónica para ser procesada.

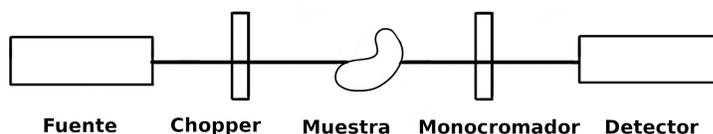


Figura 2.8: Diagrama del espectrómetro de absorción, tomado y modificado de [38].

## 2.5. Fotoluminiscencia

El hombre descubrió el fuego y después de ver la luz, jamás se apartó de ella. La luminiscencia es la generación de luz mediante un estímulo externo, ya sea mecánico (triboluminiscencia), eléctrico (electroluminiscencia) u óptico (fotoluminiscencia), por mencionar algunos [15]. El tema de nuestros desvelos es la fotoluminiscencia y particularmente la fluorescencia ( $\tau < 10^{-8}s$ ,  $\tau$ : tiempo de vida medio), que a diferencia de la fosforescencia ( $\tau > 10^{-8}s$ ), esta presenta transiciones prohibidas por espín [29,30].

La premisa fundamental es entender el mecanismo de la luminiscencia extrínseca, considere entonces, la existencia de iones activadores y iones sensibilizadores, mismos que están embebidos en el material huésped; la concentración de estos iones es mínima con respecto de la matriz. La función de los activadores es promover las emisiones, como se muestra en la figura 2.9. En el caso que estos iones presenten una absorción baja, debido a transiciones prohibidas, se puede ampliar el intervalo de absorción mediante la introducción de iones sensibilizadores [29,33]. Los efectos ópticos de interés son obtenidos de transiciones dipolares de las capas 4f, características de los iones lantánidos. En el caso de necesitar transiciones que sean prohibidas i.e. la paridad no cambia en el estado final con respecto al estado inicial, se procede como anteriormente se mencionó.

La descripción del mecanismo luminiscente consiste en el cambio de estado de los electrones, ya sea del estado base a uno excitado o de una banda de valencia a una banda de conducción; luego de ser removida la fuente de excitación, los electrones pasan a un estado de relajamiento, proceso que puede darse de forma radiativa o no radiativa. Si el proceso genera fotones de menor energía a los usados en la excitación se le llama down conversion, figura 2.9. (e.g.  $UV \rightarrow Vis$ ). Las tierras raras son particularmente adecuadas para promover procesos down conversion.

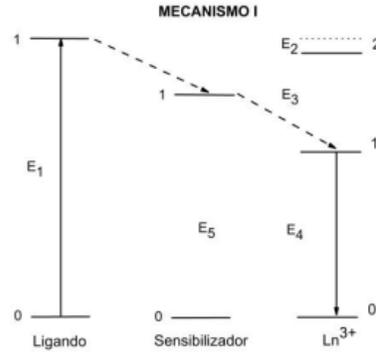


Figura 2.9: Modelo de los iones activadores y sensibilizadores, las líneas punteadas son transiciones no radiativas mientras que las continuas son radiativas, tomado y modificado de [28].

### 2.5.1. Espectros de excitación y emisión

Para conocer los estados excitados y la forma de recombinarse de los electrones de forma radiativa se usan los espectros de excitación y emisión, respectivamente. Los espectros de excitación son obtenidos de monitorear las transiciones en una longitud de onda fija, definida como  $\lambda_{em}$  y se irradia con barrido de longitudes de onda  $\lambda_{ex}$ , como requisito el intervalo de  $\lambda_{ex}$  debe estar por debajo de la longitud de monitoreamiento; cabe destacar que estos espectros son una forma indirecta de demostrar que hay una absorción. Por otra parte, los espectros de emisión se obtienen al dejar fija la longitud de excitación  $\lambda_{ex}$  y se mide la intensidad en un intervalo de longitudes de emisión, cumpliendo igualmente que  $\lambda_{ex}$  es menor al intervalo de medición.

### 2.5.2. Tiempos de vida media

Las recombinaciones electrónicas tienen un tiempo de latencia, las cuales están en función de las recombinaciones radiativas y no radiativas. Esta medición temporal de las transiciones, del estado excitado al estado base se obtiene de la excitación con un pulso de una longitud de onda determinada y monitoreando la emisión con la longitud de onda óptima. La expresión usada para estos fines es [44]:

$$\tau = \frac{1}{R + NR} \quad (2.18)$$

donde  $R$  corresponde a las transferencias radiativas y  $NR$  a las no radiativas. Las curvas de los tiempos de vida son ajustados con modelos de una y dos exponenciales,  $I(t) = I_0 \exp(-t/\tau_{ave})$  y  $I(t) = I_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$ . Los tiempos promedio se calculan a partir del modelo de una y dos exponenciales, respectivamente:

$$\tau_{ave} = \frac{\int I(t)tdt}{\int I(t)t} \quad (2.19)$$

$$\tau_{ave} = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2} \quad (2.20)$$

### 2.5.3. Modelo de Inokuti-Hirayama

El deseo de embarcarse en el estudio de fenómenos de transferencia de energía resulta muy provechoso, dada la complejidad de la empresa, se simplifican los modelos excluyendo efectos fotoconductividad. Los modelos precursores de Dexter y Foster son importantes porque permiten entender las emisiones de los activadores con absorciones prohibidas en ciertas regiones, transferencia de energía del sensibilizador al activador. La probabilidad de transferencia está determinada por la superposición de las funciones de onda del sensibilizador y el activador.[46-47]

La contemplación del modelo de Inokuti-Hirayama considera dos tipos de moléculas [48], activadores y sensibilizadores, las cuales permanecen en un medio inerte, las restricciones del modelo se enuncian de la siguiente manera: (a) Se considera que el movimiento Browniano de traslación es lento para todas las moléculas, de tal modo que cada proceso individual de transferencia de energía ocurre a una distancia definida. (b) La orientación de la molécula no influye en la constante de transferencia de energía y (c) La transferencia de energía ocurre únicamente de sensibilizador a activado.

La probabilidad de encontrar un ion donador en un estado excitado en un tiempo  $t = 0$  está dado por:

$$\rho(t) = \exp\left(-t/\tau_0 \prod_{k=1}^N \exp[-tn(R_k)]\right) \quad (2.21)$$

donde N corresponde al número de activadores en un volumen cerca del sensibilizador y  $n(R_k)$  es a razón de cambio de energía transferida de un sensibilizador D a un activador a una distancia  $R_k$ . Considerando una escala macroscópica, la intensidad luminiscente I(t) debe ser proporcional a la probabilidad  $\rho(t)$  en un volumen de simetría esférica

$$I(t) = I_0 \exp\left(-t/\tau_d - \gamma_s t^{3/s}\right) \quad (2.22)$$

donde  $I_0$  es la intensidad en  $t=0$ ,  $\gamma_s$  se identifica como el parámetro de transferencia, con los casos particulares,  $\gamma_6$  dipolo-dipolo,  $\gamma_8$  dipolo-cuadrupolo y  $\gamma_{10}$  cuadrupolo-cuadrupolo, dado por la expresión  $\gamma_s = 4\pi/3\Gamma(1 - 3s)\rho_a R_c^3$ , donde  $\rho_a$  y  $R_c$  son la concentración de aceptores.

## Capítulo 3

# §Metodología experimental

Los vidrios se fabrican mediante la técnica de fundido y enfriado rápido (melt quenching); para ello, los reactivos precursores empleados fueron:  $NH_4(H_2PO_4)$ ,  $ZnO$ ,  $AgCl$ ,  $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  e  $Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , marca Zigma Aldrich. Figura 3.1 (a). Las descripciones de los reactivos son presentados en la tabla 3.1. Es importante destacar que el  $P_2O_5$  se obtuvo a partir de la siguiente reacción:



siendo los residuos  $3(H_2O) + 2(NH_3)$  evaporados en el proceso de fundido.

Reactivo	Pureza	Punto de fusión (°C)	Peso molecular
$NH_4H_2PO_4$	98.95	190	115.03
$ZnO$	99.0	1975	31.38
$AgCl$	99.0	455	143.32
$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99.9	56	435.01
$Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	99.9	no reportado	449.13

Tabla 3.1: Características de los reactivos.

Los reactivos son pesados en una báscula digital (U.S. Solid-USS-DBS). Figura 3.1(b); las proporciones correspondientes a la matriz son:  $40ZnO - 60P_2O_5$  mol %, los iones de  $Ag$  se introducen en todas las muestras a una proporción del 3.0 mol %, se indicará explícitamente si las muestras no contienen plata. Las proporciones de los iones lantánidos se clasifican en grupos, correspondiendo al grupo I y II las variaciones de  $Pr$  e  $Yb$ , respectivamente; para los grupos III y IV se tienen las proporciones de tierras raras bajo las proporciones:  $0.6Pr-xYb$  y  $xPr-1.0Yb$  en el orden dado. como se detallan en las tablas 3.2-3.6

Los polvos pesados son vertidos en un mortero de ágata para su molienda, figura 3.1(c) y colocados en crisoles tipo copela para su fundido a  $1200^\circ C$  durante 1 hora en un horno (Across International-CF1700). Transcurrido el tiempo establecido se vierten sobre un molde cilíndrico y aplanados con una plancha de metal, este proceso se realiza de forma rápida para evitar la oxidación de la plata, figura 3.2(a), (b). La figura 3.2 (c) muestra la transparencia del vidrio. Los moldes usados tienen dimensiones de 3 cm de diámetro y 3 mm de grosor. Finalmente, los vidrios son evaluados bajo una lámpara UV de  $365nm$  para realizar una inspección de homogeneidad, figura 3.3.

<i>Ag mol %</i>	<i>Pr mol %</i>
3.0	0.2
3.0	0.4
3.0	0.6
3.0	0.8
3.0	1.0

Tabla 3.2: Grupo I

<i>Ag mol %</i>	<i>Yb mol %</i>
3.0	0.2
3.0	0.6
3.0	1.0
3.0	1.4
3.0	1.8

Tabla 3.3: Grupo II

<i>Ag mol %</i>	<i>Pr mol %</i>	<i>Yb mol %</i>
3.0	0.6	0.2
3.0	0.6	0.6
3.0	0.6	1.0
3.0	0.6	1.4
3.0	0.6	1.8

Tabla 3.4: Grupo III

<i>Ag mol %</i>	<i>Pr mol %</i>	<i>Yb mol %</i>
3.0	1.0	0.2
3.0	1.0	0.4
3.0	1.0	0.6
3.0	1.0	0.8
3.0	1.0	1.0

Tabla 3.5: Grupo IV

<i>Ag mol %</i>	<i>Pr mol %</i>	<i>Yb mol %</i>
0	0.2	0
0	0.6	0
0	1.0	0
0	0	0.2
0	0	1.0

Tabla 3.6: Grupo V



Figura 3.1: (a) Reactivos precursores, (b) pesado de muestras, (c) molido de los polvos.



Figura 3.2: (a) Vaciado del vidrio, (b) moldeado y choque térmico, (c) vidrio obtenido.

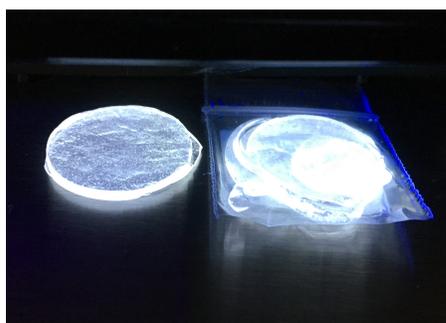


Figura 3.3: Muestra de  $ZnO-P_2O_5$  dopado con 3.0Ag bajo una lámpara de 365nm.

Posterior a la síntesis de las muestras se procede con la medición de sus propiedades, las cuales se realizan en los siguientes equipos: difracción de rayos X (D2 phaser Bruker), espectroscopía Raman (Horiba LabRam HR), absorción óptica (Carry 5000), luminiscencia (Edinburg FLS 1000).



# Capítulo 4

## §Resultados

### 4.1. Difracción de rayos X de los grupos I (3.0Ag-xPr), II (3.0Ag-xYb), III (3.0Ag-0.6Pr-xYb) y IV (3.0Ag-xPr-1.0.Yb).

Los resultados de la difracción de rayos X se presentan en las figuras 4.1 (a)-(d). Los difractogramas presentados corresponden a las muestras con valores mínimo, intermedio y máximo de dopante, según el grupo al que corresponden, ver la tabla 4.1. La tendencia de las bandas es constante en todas las muestras con un pronunciamiento amplio en  $2\theta = 23^\circ$  que indica un orden a corto alcance. La no cristalinidad evidencia la estructura vítrea de los grupos sintetizados. Se observa que el aumento de iones lantánidos y de plata no modifica la forma de línea de los difractogramas, lo que indica una buena solubilidad por parte de la matriz  $40ZnO-60P_2O_5$ .

Grupo	Ag (mol %)	Pr (mol %)	Yb (mol %)	Figura 4.1
I	3	0.2	0	(a)
	3	0.6	0	
	3	1.0	0	
II	3	0	0.2	(b)
	3	0	1.0	
	3	0	1.8	
III	3	0.2	1.0	(c)
	3	0.6	1.0	
	3	1.0	1.0	
IV	3	0.6	0.2	(d)
	3	0.6	1.0	
	3	0.6	1.8	

Tabla 4.1: Selección de muestras para difracción de rayos X.

## §Resultados

4.1 Difracción de rayos X de los grupos I (3.0Ag-xPr), II (3.0Ag-xYb), III (3.0Ag-0.6Pr-xYb) y IV (3.0Ag-xPr-1.0Yb).

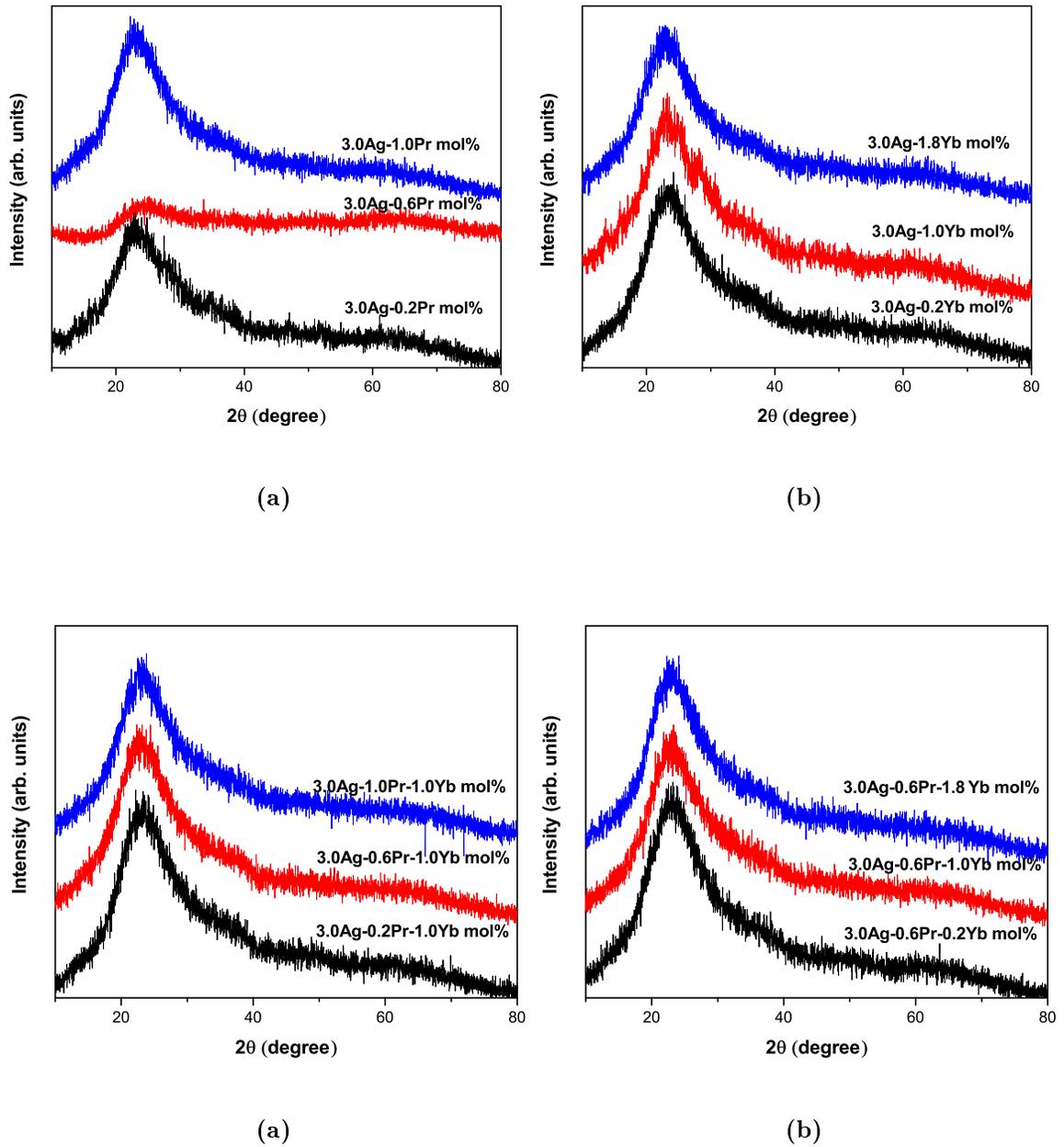


Figura 4.1: Difractogramas del sistema  $ZnO - P_2O_5$  de muestras seleccionadas de los grupos: (a) grupo III y (b) grupo IV.

## 4.2. Espectros Raman de los grupos I (3.0Ag-xPr), II (3.0Ag-xYb), III (3.0Ag-0.6Pr-xYb) y IV (3.0Ag-xPr-1.0.Yb).

Los espectros Raman son presentados en las figuras 4.2 (a) y (d) para los grupos I-IV. Como se puede observar en la tabla 4.2. La posición de los modos es constante y presente en todas las muestras. El intervalo de medición se presenta de 200 a  $1700\text{cm}^{-1}$  para los grupos I y II, mientras que los grupos III y IV son medidos de 200 a  $1500\text{cm}^{-1}$ . Los modos  $\delta(P-O-P)$  están asociados a a poliedros de fosfato de zinc, por otro lado el movimiento  $\nu_s(P-O-P)$  corresponde a vibraciones simétricas dentro de unidades tetraédricas de fosfato con dos enlaces de oxígeno por tetraedro ( $Q^2$ ). Los modos  $\delta_s(PO_2)$ ,  $Q^2$  y  $\delta_{as}(PO_2)$ ,  $Q^2$  corresponden a vibraciones simétricas y antisimétricas de dos oxigenos no puente coordinados con un ( $PO_2$ ) dentro de unidades tetraédricas tipo  $Q^2$  [23]. Estos dos grupos se midieron con un equipo Horiba LabRam del IFUAP

Se puede observar de la figura 4.2 (a) y (b) que los modos de vibración de la matriz (Host) no presentan cambios con el aumento de iones lantánidos de  $Pr^{3+}$  o  $Yb^{3+}$ , las bandas están centradas con variaciones mínimas, además que las intensidades son constantes en cada espectro. Los espectros de los grupos III y IV son presentados en la figuras 4.2 (c) y (d), los cuales fueron medidos en un Microscopio Olympus BX40 del CINVESTAV Zacatenco, dado que el equipo de laboratorio central del IFUAP se encuentra fuera de servicio. Se aprecia un modo del  $SiO$  en  $425\text{nm}$  y dispersión del sustrato en  $1325$  y  $1385\text{nm}$ .

Modos de vibración	Centro de la banda [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Grupos	Figura 4.2
$\delta(P-O-P)$	336	I y II	(a)-(b)
$\nu_s(P-O-P)$	697	I, II, III y IV	(a)-(b)
$\delta_s(PO_2), Q^2$	1204	I, II, III y IV	(a)-(b)
$\nu_{as}(PO_2), Q^2$	1259	I, II, III y IV	(a)-(b)

Tabla 4.2: Modos Raman de los espectros 4.2 (a) y (d), grupos I y II, respectivamente.

## §Resultados

### 4.2 Espectros Raman de los grupos I (3.0Ag-xPr), II (3.0Ag-xYb), III (3.0Ag-0.6Pr-xYb) y IV (3.0Ag-xPr-1.0Yb).

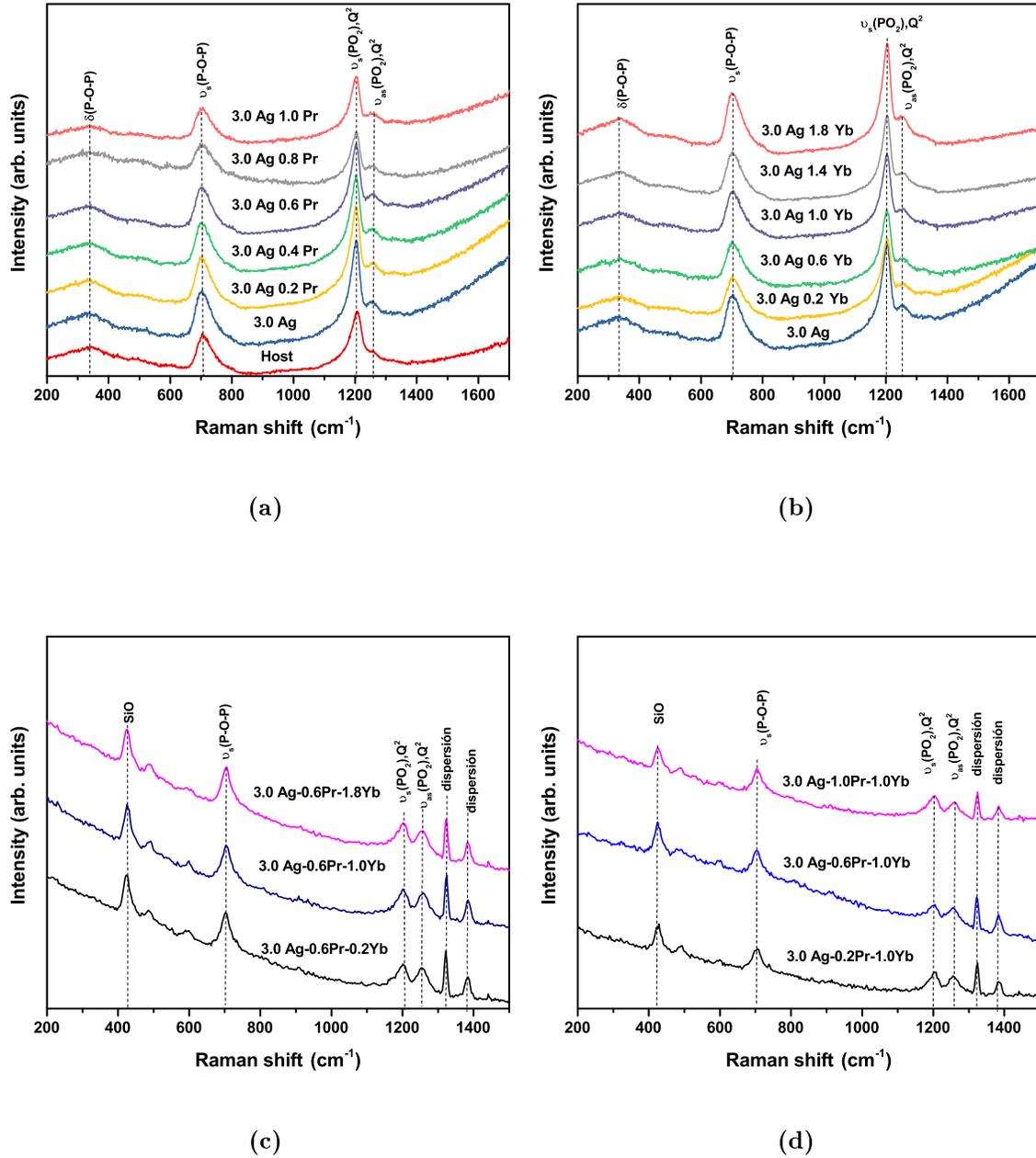


Figura 4.2: Espectros Raman de los grupos: (a) I, (b) II, (c) III y (d) IV.

### 4.3. Espectros de absorción de los grupos I (3.0Ag-xPr), II (3.0Ag-xYb), III (3.0Ag-0.6Pr-xYb) y IV (3.0Ag-xPr-1.0.Yb).

Los espectros de absorción óptica se muestran en la figuras 4.3 (a)-(d), correspondientes a los grupos I-IV, respectivamente. En la figura 4.3 (a) se presenta el espectro de absorción de la matriz (Host), cuya forma de línea indica que el material huésped tiene el borde de absorción en  $275nm$ . Todos los grupos presentan una banda centrada en  $318nm$ , asociada a los clústeres de plata  $Ag_m^{n+}$ . Se observa además, que los espectros no muestran ninguna banda en de  $400-410nm$  lo que indica la ausencia de nanopartículas de plata [23,54]. Para las muestras coactivadas con  $Pr^{3+}$ , se tienen transiciones relacionadas al  $Pr^{3+}$  que van del estado base  $^3H_4$  a los estados excitados ( $^3P_2, ^1I_6$ ),  $^3P_1$ ,  $^3P_0$  y  $^1D_2$ ,  $^3F_4$ ,  $^3F_3$  y  $^3F_2$ , centradas en 444, 468, 480, 592, 1420, 1530 y 1490, respectivamente. De forma similar, las muestras coactivadas con  $Yb^{3+}$ , presentan la transición del  $Yb^{3+}$  : $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ , con centro en  $975nm$ . La tabla 4.3 resume los centros de las bandas de absorción y sus transiciones correspondientes. Como es de esperarse, el incremento en la concentración de  $Pr^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  tiende a aumentar la intensidad de las bandas de absorción. En particular la transición  $^3H_4 \rightarrow ^3P_2, ^1I_6$  centrada en  $444 nm$  del ion  $Pr^{3+}$  es la de mayor intensidad en la región visible, que puede ser de interés al estar solapado con las emisiones de de los clústeres de plata, como se demostrará mas adelante [52].

En la figura 4.3 (a) se puede apreciar que el incremento en la concentración de  $Pr^{3+}$  no inhibe la formación de clústeres, comportamiento contrario al mostrado en la figura 4.3 (b), dónde el incremento en la concentración de  $Yb^{3+}$  inhibe la absorción de clústeres de  $Ag$ . Este proceso puede ser atribuido a un proceso de competencia por los sitios aniónicos del vidrio, como se ha reportado en la literatura [57]. En la tabla 4.3 se presentan las transiciones correspondientes a las absorciones del  $Pr^{3+}$  y del  $Yb^{3+}$ .

Transición $Ag_m^{n+}$	Transición $Pr^{3+}$	Transición $Yb^{3+}$	Grupos	Centro de la banda $\lambda$ [nm]	Figura 4.3
$S_0 \rightarrow S_1$			I, II, III y IV	318	(a),(b),(c) y (d)
	$^3H_4 \rightarrow ^3P_2, ^1I_6$		I, II y III	444	(a),(b) y (c)
	$^3H_4 \rightarrow ^3P_1$		I, II y III	468	(a),(b) y (c)
	$^3H_4 \rightarrow ^3P_0$		I, II y III	480	(a),(b) y (c)
	$^3H_4 \rightarrow ^1D_2$		I, II y III	592	(a),(b) y (c)
	$^3H_4 \rightarrow ^3F_4$		I, II y III	1420	(a),(b) y (c)
	$^3H_4 \rightarrow ^3F_3$		I, II y III	1530	(a),(b) y (c)
	$^3H_4 \rightarrow ^3F_2$		I, II y III	1490	(a),(b) y (c)
		$^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$	II, III y IV	975	(b),(c) y (d)

Tabla 4.3: Transiciones presentadas en las absorciones de los cuatro grupos estudiados debidas a los iones de  $Pr^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y clústeres de plata  $Ag_m^{n+}$ .

## §Resultados

### 4.3 Espectros de absorción de los grupos I (3.0Ag-xPr), II (3.0Ag-xYb), III (3.0Ag-0.6Pr-xYb) y IV (3.0Ag-xPr-1.0Yb).

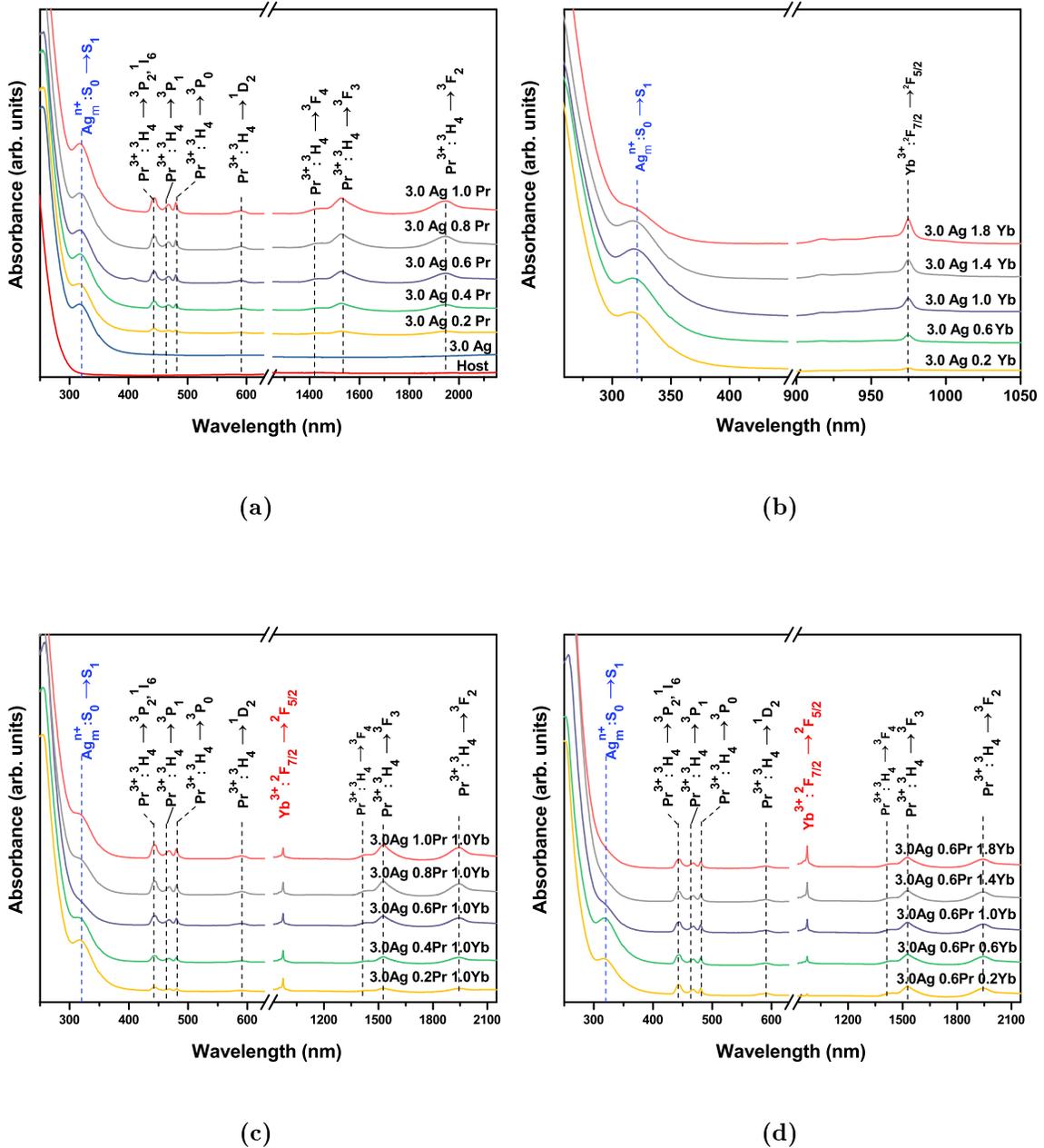


Figura 4.3: Espectros de absorción de los grupos: (a) I, (b) II, (c) III y (d) IV.

## 4.4. Espectros de excitación de las muestras 3.0Ag, 0.6Pr y de los grupos I y II.

La figura 4.4 (a) presenta el espectro de excitación de la muestra dopada con 3.0% mol *Ag*, monitoreando la emisión en  $\lambda_{em} = 450nm$ . El espectro es deconvolucionado por bandas gaussianas con la finalidad de establecer las especies de plata presentes. Se obtienen dos bandas centradas en 235 y 350nm, correspondientes a iones de plata aislados ( $Ag^+ : 4d^{10} \rightarrow 4d^9s$ ) y clústeres de plata ( $Ag_m^{n+} : S_0 \rightarrow S_1$ ). Es de resaltar que de la banda de absorción de los iones de plata aislada no se observan en el espectro de absorción, figuras 4.2 (a)-(d), ya que esta inmersa en el borde de absorción de la matriz. Recientemente, se ha reportado que la formación de clústeres de plata se lleva a cabo por la unión de las especies  $Ag^0$  y  $Ag^+$ , siguiendo la siguiente reacción:  $nAg^+ + (m - n)Ag^0 \rightarrow [Ag_m]^{n+}$ , que es llevada a cabo durante la elaboración del vidrio [54].

En la figura 4.4(b) se presentan los espectros de excitación monitoreando la emisión en 450 nm y 598 nm, para las muestras con 3.0% mol *Ag* y 0.6% mol *Pr*. Los espectros de excitación son medidos por separado y superpuestos. De esta superposición de espectros de excitación, se observa un pequeño traslape de la banda relacionada a iones de plata aislados ( $Ag^+ : 4d^{10} \rightarrow 4d^9s$ ) con la banda de transferencia de carga  $O - Pr$ , también es evidente que en el intervalo de 275 a 400 nm solo se activan a los clústeres de plata  $Ag_m^{n+}$  mediante la transición  $S_0 \rightarrow S_1$ , asimismo en el intervalo 425 a 500 nm se presentan las principales transiciones relacionadas del estado base:  ${}^3H_4$  a  ${}^3P_2, {}^3P_1$  y  ${}^3P_0$  centradas en, 444, 470 y 479 nm, respectivamente. A partir de esta discusión se establecen las líneas de excitación 235, 350 y 444 nm, para estudiar las emisiones del grupo I, III y IV, por coactivación de  $Ag^+-Pr^{3+}$ ,  $Ag_m^{n+}$  y  $Pr^{3+}$ , respectivamente.

La figura 4.4 (c) presenta el espectro de excitación para el grupo I, monitoreando la emisión en 598 nm. Se puede notar una pequeña disminución en la intensidad de la banda de excitación de los clústeres de plata  $Ag_m^{n+}$  a la par de una evolución en las bandas de excitación del *Pr*, todo esto como efecto del incremento en la concentración de  $Pr^{3+}$ . La disminución en la intensidad puede deberse a un proceso de transferencia de energía, el cual será confirmado en la discusión de las emisiones de este grupo. Además, puede estar enmascarada una ligera inhibición en la formación de clústeres. Por otra parte, la evolución en las bandas de excitación del  $Pr^{3+}$  podría ser explicado por un efecto de saturación por concentración y nuevamente será contrastado con la emisiones correspondientes.

La figura 4.4 (d) presenta el espectro de excitación para el grupo II, monitoreando la emisión en 450 nm. Es de notarse que la intensidad de la banda de excitación relacionada a iones de plata aislada  $Ag^+ : 4d^{10} \rightarrow 4d^9s$  permanece invariante al incremento en la concentración de  $Yb^{3+}$ , mientras que la banda de excitación de los clústeres de plata  $Ag_m^{n+}$  disminuye, esto último se correlaciona con el mecanismo de competencia por los sitios aniónicos disponibles en el vidrio, además de una posible relajación cruzada debido a un alto contenido de  $Yb^{3+}$ , esto es apreciable para la muestra con un contenido fijo de 3.0%mol *Ag* y 1.8%mol de  $Yb^{3+}$ . Las transiciones observadas se resumen en la tabla 4.4.

4.4 Espectros de excitación de las muestras 3.0Ag, 0.6Pr y de los grupos I y II.

Muestra	Transición $Ag_m^{n+}$	Transición $Pr^{3+}$	Centro de la banda $\lambda$ [nm]	Longitud de onda de monitoreo $\lambda_{em}$ [nm]	Figura 4.4
3.0 Ag	$4d^{10} \rightarrow 4d^9s$		235	350	(a)
3.0 Ag	$S_0 \rightarrow S_1$		318	350	(a), (b), (c)
3.0Ag-0.6Pr		${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$	444	598	(b)
3.0Ag-0.6Pr		${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$	470	598	(b)
3.0Ag-0.6Pr		${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$	479	598	(b)
3.0Ag-xPr		${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$	444	598	(c)
3.0Ag-xPr		${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$	468	598	(c)
3.0Ag-xPr		${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$	480	598	(c)
3.0Ag-xYb	$4d^9s \rightarrow 4d^{10}$		238	350	(d)
3.0Ag-xYb	$S_0 \rightarrow S_1$		330	350	(d)

Tabla 4.4: Transiciones de los espectros de excitación de las figuras 4.4 (a)-(b), para las muestras 3.0Ag, 0.6Pr y los grupos I y II.

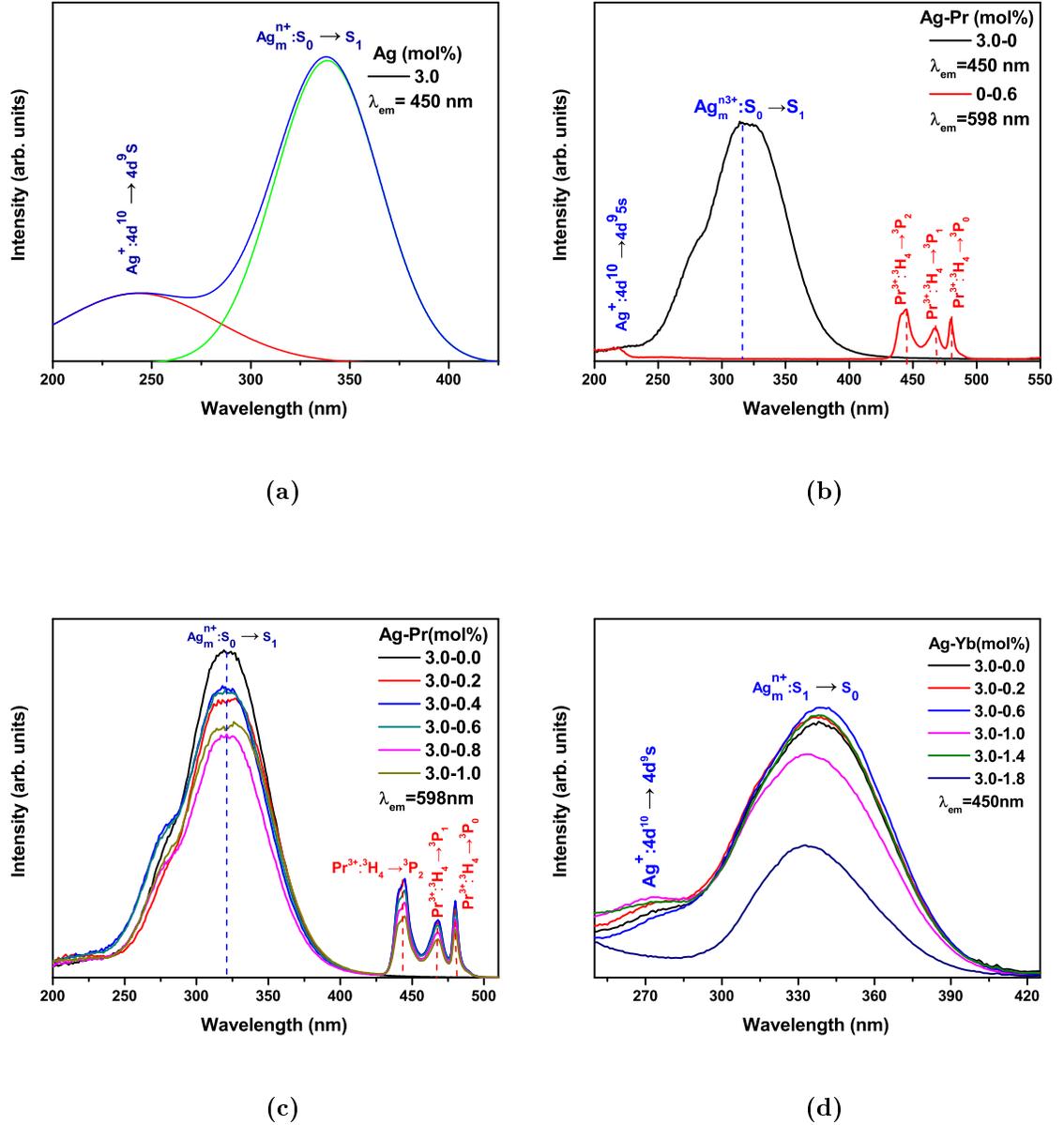


Figura 4.4: Espectros de excitación para las muestras: (a) 3.0Ag monitoreado con  $\lambda_{em} = 450\text{ nm}$ , (b) 3.0Ag y 3.0Ag y 0.6Pr medido con  $\lambda_{em} 450\text{ nm}$  y  $\lambda_{em} = 598$ , respectivamente, (c) grupo I monitoreando con  $\lambda_{em} = 598\text{ nm}$  y (d) grupo II estudiado bajo  $\lambda_{em} = 450\text{ nm}$ .

## 4.5. Espectros de emisión del grupo I.

El espectro de emisión para la muestra con un contenido fijo de 3.0 %mol de  $Ag$  es desplegado en la figura 4.5 (a). Este espectro de emisión es deconvolucionado por un modelo de tres bandas Gaussianas, relacionadas a las transiciones  $S_1 \rightarrow S_0$ ,  $T_2 \rightarrow S_0$  y  $T_1 \rightarrow S_0$ , centradas en 391, 452, 610 nm, en concordancia con la literatura [23]. La información obtenida mediante esta deconvolución, nos permite establecer el intervalo de 400 a 500 nm correspondiente a la transición  $S_1 \rightarrow S_0$  como resonante con las absorciones de  $Pr^{3+}$  ( ${}^3H_4 \rightarrow ({}^1I_6, {}^3P_2), {}^3P_1$  y  ${}^3P_0$ ), lo cual permitirá una transferencia de energía como se discutirá más adelante. También nos permite establecer un intervalo para la transición  $T_1 \rightarrow S_0$  de 700nm hasta longitudes mayores a 800nm como resonante con las absorciones de  $Yb^{3+}$   ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ , lo que será nuestro punto de partida para tratar de promover transferencia de energía de  $Ag_m^{n+} \rightarrow Yb^{3+}$ .

El espectro de excitación de la figura 4.5 (b) corresponde al grupo I, el cual se obtiene bajo una excitación de  $\lambda_{ex} = 235nm$  que corresponde a la superposición de las excitaciones de iones aislados de plata y la banda de transferencia de energía  $O - Pr$ . Este espectro de emisión presenta tres bandas centras en 295, 395 y 600 nm, relacionadas a emisiones iones de plata aislada ( $4d^{10} \rightarrow 4d^9 5s$ ), clústeres de plata ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) y  $Pr^{3+}$  ( ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6 + {}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ ). Se aprecia que en función al incremento en la concentración de  $Pr^{3+}$ , las intensidades de las emisiones relacionadas a iones de plata aislada permanecen casi invariantes. Igualmente se observan emisiones relacionadas a clústeres de plata, las cuales posiblemente surgen por transferencia de energía de iones de plata aislados a clústeres de plata. Puesto que en principio la longitud de onda de excitación solo activa a los iones de plata aislados y al  $Pr^{3+}$ . También las emisiones de los clústeres de plata se ven atenuadas en función al contenido de  $Pr^{3+}$ , tal efecto puede ser explicado por relajaciones cruzadas entre iones de plata, además de una posible transferencia de energía no radiativa de los clústeres plata a el  $Pr^{3+}$ , efecto observado en el pequeño incremento en la emisión centrada en 600nm, relacionada a la transición ( ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6 + {}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ ) del  $Pr^{3+}$ .

La figura 4.5 (c) presenta el espectro de emisión bajo una excitación de 350 nm, para el grupo I. Como ya se mencionó en la discusión de los espectros de excitación, 350 nm es una longitud de onda optima para activar de forma independiente a los clústeres de plata  $Ag_m^{n+}$ . Se puede observar que la muestra dopada únicamente con 3% mol  $Ag$ , presenta un amplio espectro de emisión de 375 - 900 nm, constituido por las transiciones  $S_1 \rightarrow S_0$ ,  $T_2 \rightarrow S_0$  y  $T_1 \rightarrow S_0$ , como se discutió para la figura 4.5 (a). Cuando se incrementa la concentración de  $Pr^{3+}$ , se aprecia el surgimiento de sumideros en la forma de línea del espectro de emisión de los clústeres de plata. Esto sumideros se ubican en 444, 468 y 480 nm, correspondientes a las absorciones de  $Pr^{3+}$  relacionadas a las transiciones ( ${}^3H_4 \rightarrow ({}^1I_6, {}^3P_2), {}^3P_1$  y  ${}^3P_0$ ). La presencia de estos sumideros es una clara evidencia de un proceso de transferencia de energía radiativa de clústeres de plata  $Ag_m^{n+}$  a  $Pr^{3+}$ . Este mecanismo de transferencia de energía radiativo surge debido a la naturaleza de las transiciones de emisión y absorción involucradas. Como se ha descrito en la literatura, la transición  $S_1 \rightarrow S_0$  es permitida por espín por lo que es tiene un tiempo de recombinación rápido del orden de nm (lo cual se demostrara en la sección de tiempos de vida para el grupo I, en el presente documento), mientras que los niveles electrónicos de las absorciones del  $Pr^{3+}$ , tienen tiempos de recombinación del orden de  $\mu s$ .

Consideremos en primera instancia que debido a la alta concentración de  $Ag$  y  $Pr^{3+}$ , y la superposición de la emisión de los clústeres de plata y las absorciones del  $Pr^{3+}$ , generará fenómenos de corto alcance como relajaciones cruzadas entre donador ( $Ag_m^{n+}$ ) y aceptor ( $Pr^{3+}$ ), las cuales se evidenciaran en un acortamiento en los tiempos de vida media del nivel  $S_1 \rightarrow S_0$  en función al contenido de  $Pr^{3+}$ . Al mismo tiempo se recombinan los pares electrón hueco en el nivel  $S_1$  a  $S_0$ , generando fotones los cuales encontraran a los vecinos cercanos de

$Pr^{3+}$  en sus estados excitados, debido a los fenómenos de corto alcance. Esto les permitirá viajar hasta salir del vidrio como luz visible o siendo reabsorbido por un ion lejano que se encuentre en su estado base, esto último provocará una deficiencia en las emisiones de los clústeres de plata en la región donde absorbe el  $Pr^{3+}$  ( ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_4 \rightarrow ({}^1I_6, {}^3P_2), {}^3P_1$  y  ${}^3P_0$ , en 444, 468 y 480, respectivamente), dando origen a sumideros en el espectro ed emisión de clústeres de  $Ag$ .

El espectro emisión de la figura 4.5(d) presenta las emisiones del grupo I bajo una excitación de  $\lambda_{ex} = 444nm$ , la longitud onda elegida para activar de forma directa a los iones de  $Pr^{3+}$ . El espectro presenta 7 bandas de emisión centradas en 481, 523, 600, 638, 691, 720 y 868, asociadas a las transiciones  ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_4, {}^3H_5, {}^3H_6, {}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4, {}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2, {}^3F_3, {}^3F_4$  y  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_6, {}^3F_2$ , (ver la tabla 4.5). De igual modo se observa que en función al contenido de  $Pr^{3+}$  las intensidades de las bandas de emisión incrementan. Si se observa de forma particular a la banda centrada en 600 nm relacionada a la transición ( ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6 + {}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ ), conocida como transición hipersensibe según la literatura [57]. Notamos que se obtiene un óptimo de emisión para la muestra con un contenido dopante de 3.0 %mol de  $Ag$  y 0.4 % mol de  $Pr^{3+}$ , posteriormente la intensidad de emisión decrecerá, debido a mecanismos de relajación cruzada entre praseodimio.

Transiciones $Ag^+$ y $Ag_m^{n+}$	Transiciones $Pr^{3+}$	Absorciones $Pr^{3+}$	Centro de la banda $\lambda[nm]$	Longitud de excitación $\lambda_{ex}[nm]$	Figuras 4.5
$4d^9 5s \rightarrow 4d^{10}$			298	235	(a)
$S_1 \rightarrow S_0$			391	235	(a) y (b)
$T_2 \rightarrow S_0$			452	350	(b)
$T_1 \rightarrow S_0$			610	350	(b)
	${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$		598	235	(a)
	${}^3P_0 \rightarrow {}^1D_2$		598	235	(a)
		${}^3H_4 \rightarrow {}^1I_3 + {}^3P_2$	444	350	(b)
		${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$	468	350	(b)
		${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$	480	350	(b)
	${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_4$		481	444	(c)
	${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$		523	444	(c)
	${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$		600	350, 444	(b) y (c)
	${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$		600	350, 444	(b) y (c)
	${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$		638	444	(c)
	${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_3$		691	444	(c)
	${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_4$		720	444	(c)
	${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_6, {}^3F_2$		868	444	(c)

Tabla 4.5: Transiciones de las emisiones del grupo I en la región visible bajo excitaciones  $\lambda_{ex} = 235, 350$  y  $444 nm$ .

## § Resultados

### 4.5 Espectros de emisión del grupo I.

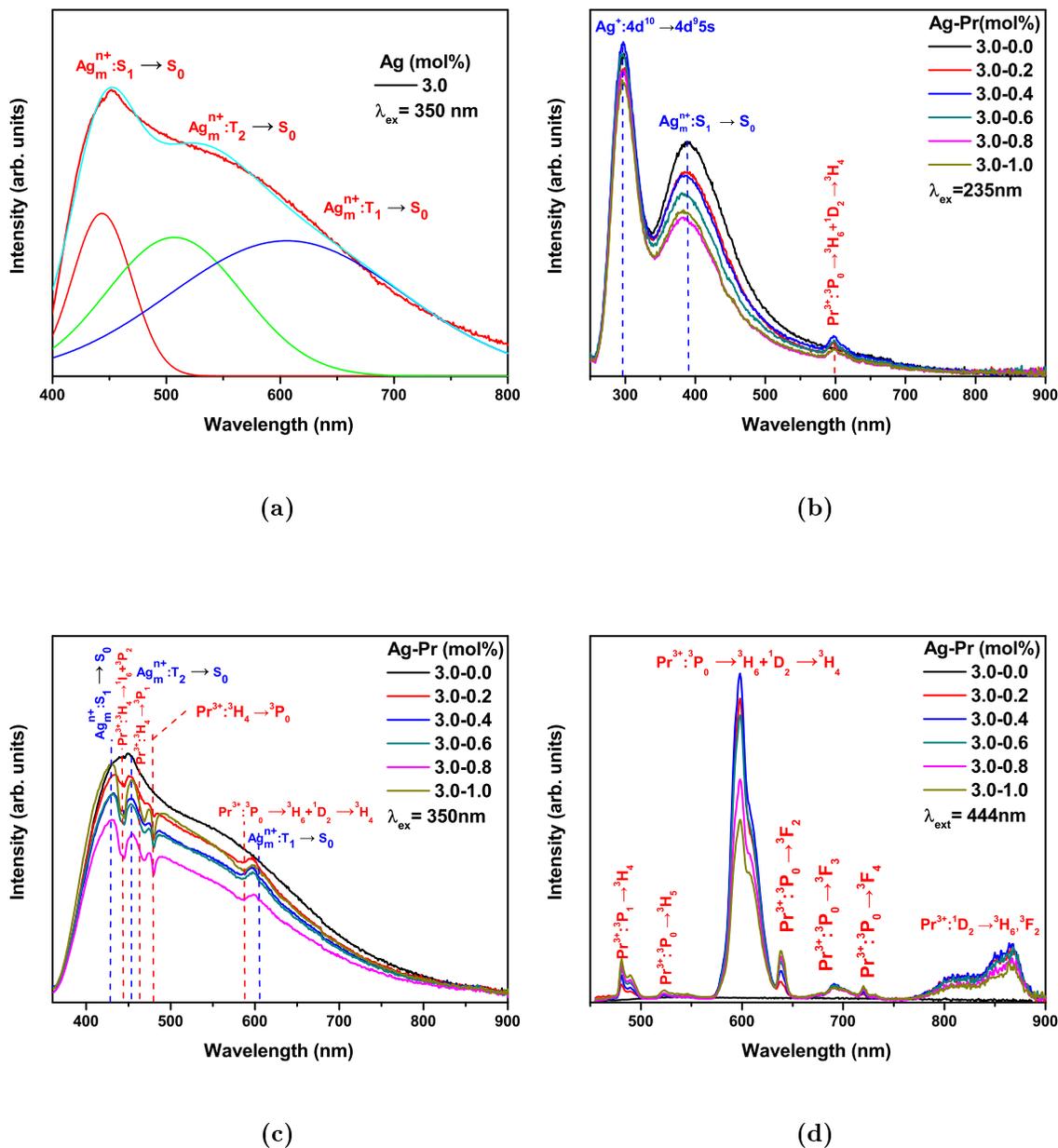


Figura 4.5: Espectros de emisión del grupo I bajo las excitaciones: (a)  $\lambda_{ex} = 235 \text{ nm}$ , (b)  $\lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$  y (c)  $\lambda_{ex} = 444 \text{ nm}$ .

De los espectros de excitación, figura 4.4 (a), se determina que  $\lambda_{ex} = 350nm$  es la longitud de excitación óptima para los clústeres de plata  $Ag_m^{n+}$ . La figura 4.6 (a) presenta las emisiones del grupo II bajo una excitación  $\lambda_{ex} = 350nm$  en la región IR (830-1650nm). Se puede apreciar que la emisión de la plata se extingue cerca de 1200nm; las emisiones  ${}^3P_0 \rightarrow {}^1G_4$ ,  ${}^1D_2 \rightarrow ({}^3F_3, {}^3F_4)$  y  ${}^1D_2 \rightarrow {}^1G_4$  son resultado de una transferencia de energía ya que  $\lambda_{ex} = 350nm$  no promueve transiciones de  $Pr$ . Los niveles de energía  ${}^1G_4, {}^3F_3$  del  $Pr^{3+}$ , son resonantes con los niveles  $T_2$  y  $T_1$  de la plata. Como ya se mencionó anteriormente, la longitud de onda de excitación  $\lambda_{ex} = 444nm$  excita fundamentalmente al preseodimio, las emisiones son presentadas en la figura 4.6 (b), con las transiciones descritas en la tabla 4.6; el óptimo se alcanza para 3.0Ag-0.6Pr. La emisión se incrementa hasta 0.6 mol %, para concentraciones mayores se reduce debido a procesos de relajación cruzada.

Transiciones $Pr^{3+}$	Centro de la banda $\lambda[nm]$	Longitud de excitación $\lambda_{ex}[nm]$	Figura 4.6
${}^3P_0 \rightarrow {}^1G_4$	870	350	(a)
${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_3, {}^3F_4$	1020	350	(a)
${}^1D_2 \rightarrow {}^1G_4$	1440	350	(a)
${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_6, {}^3F_2$	850	444	(b)
${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_3, {}^3F_4$	1050	444	(b)
${}^1D_2 \rightarrow {}^1G_4$	1470	444	(b)

Tabla 4.6: Transiciones de las emisiones del grupo I en la región IR bajo las excitaciones  $\lambda_{ex} = 350$  y  $444nm$ .

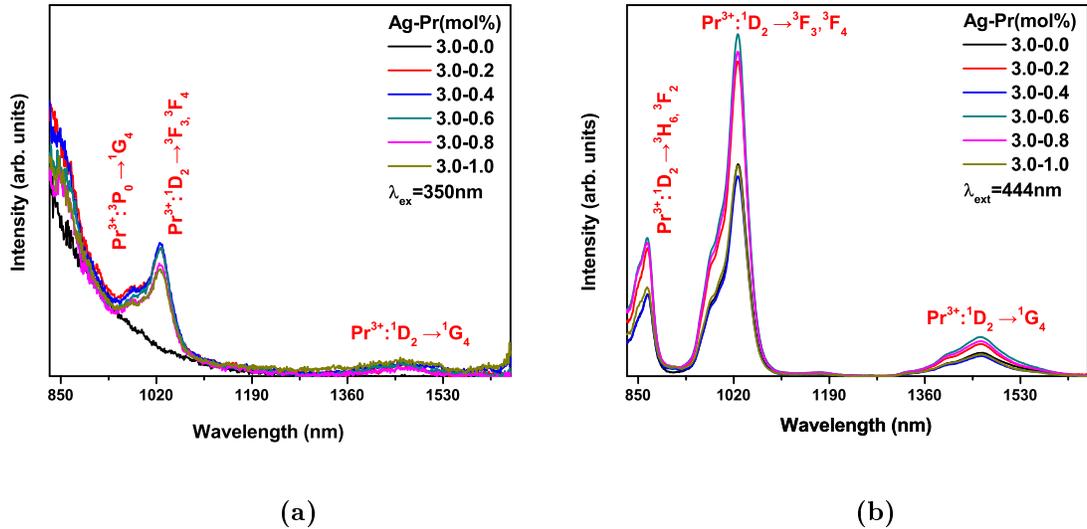


Figura 4.6: Espectros de emisión para el grupo I con: (a)  $\lambda_{ex} = 350nm$  y (b)  $\lambda_{ex} = 444nm$  en la región IR.

## 4.6. Espectros de emisión del grupo II.

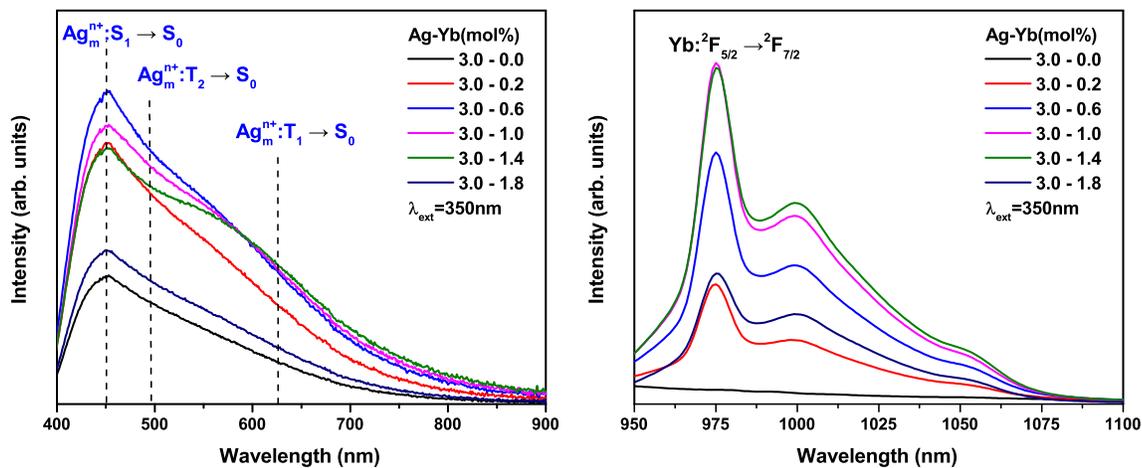
En la figura 4.7 (a)-(c) se presentan los espectros de emisión de las muestras del grupo II. La figura 4.7 (a) exhibe los espectros de emisión bajo una excitación de  $\lambda_{ex} = 350nm$ , que como ya se ha discutido, corresponde a la longitud de onda óptima para excitar los clústeres de plata  $Ag_m^{n+}$ , la banda presenta las transiciones de los estados  $S_1 \rightarrow S_0, T_2 \rightarrow S_0$  y  $T_1 \rightarrow S_0$ , centrados en 460, 490 y 620 nm, respectivamente (ver tabla 4.7). La amplia banda no presenta sumideros como los observados anteriormente, ya que las absorciones del  $Yb^{3+}$  se encuentran en la región IR, como se observo en la figura 4.3. Considerando que se está variando la concentración de iones de  $Yb^{3+}$ , se nota que la intensidad de las emisiones decrece, teniendo un óptimo para la muestra con 3.0% mol  $Ag$  y 0.6% mol  $Pr$ , lo cual se explica por una competencia por sitios aniónicos.

En la figura 4.7 (b) se presentan las emisiones de las muestras con variaciones de  $Yb^{3+}$  bajo una excitación de 350 nm medidas en la región IR. La longitud de onda no excita de forma directa a los iones de  $Yb^{3+}$ , sin embargo, se observa la transición  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  con centro en 975nm. Este comportamiento es entendido por la transferencia de energía de los clústeres de  $Ag_m^{n+}$  correspondiente al nivel de  $T_1 \rightarrow S_0$  a los iones de  $Yb^{3+}$ . Se observa que a medida que se incrementa la concentración de iones de  $Yb^{3+}$  la tendencia de la intensidad de las emisiones llega a un óptimo para la muestra 3.0% mol  $Ag$  - 0.2% mol y decrece para muestras con concentraciones mayores. Este comportamiento se puede asociar a dos procesos: por relajaciones cruzadas entre clústeres de  $Ag_m^{n+}$  y iones de  $Yb^{3+}$  y a una inhibición en la formación de clústeres  $Ag_m^{n+}$  que transfieren menor energía a los iones de  $Yb^{3+}$ .

Por otro lado, las emisiones del  $Yb^{3+}$ , bajo excitación directa de  $Yb$  en  $\lambda_{ex} = 900nm$ , presenta la transición  $Yb^{3+} : {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  en 975nm presentan un óptimo correspondiente a la muestra 3.0% mol  $Ag$ - 1.8% mol  $Yb$ , dado que el  $Yb^{3+}$  solo presenta dos niveles de energía las intensidades de las emisiones siguen creciendo con la concentración y a que grandes cantidades de  $Yb$  disminuyen la capacidad de formación de clústeres al colocarse en sitios aniónicos del tetraédro de fosfato.

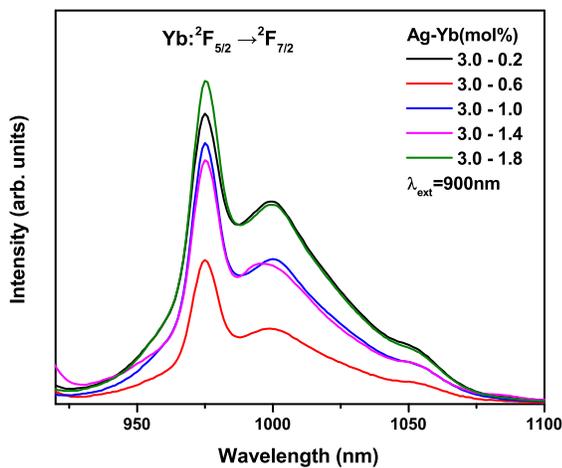
Transiciones $Ag_m^{n+}$	Transiciones $Yb^{3+}$	Centro de la banda $\lambda[nm]$	Longitud de excitación $\lambda_{ex}[nm]$	Figura 4.7
$S_1 \rightarrow S_0$		460	350	(a)
$T_2 \rightarrow S_0$		490	350	(a)
$T_1 \rightarrow S_0$		620	350	(a)
	${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$	975	350	(b)
	${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$	975	900	(c)

Tabla 4.7: Espectros de emisión del grupo II bajo las excitaciones de  $\lambda_{ex} = 350$  y  $900nm$ .



(a)

(b)



(c)

Figura 4.7: Espectros de emisión del grupo II excitado con: (a)  $\lambda_{ex} = 3500\text{nm}$  VIS, (b)  $\lambda_{ex} = 350\text{nm}$  IR y (c)  $\lambda_{ex} = 900\text{nm}$

## 4.7. Tiempos de vida media de los grupos I y II.

La figura 4.8 presenta los perfiles de decaimiento del grupos I, bajo una excitación pulsada de 375 nm, con pulsos de 75 ps, monitoreando la emisión en 445nm, longitud de onda relacionada a la superposición de la emisión de los clústeres de plata  $S_1 \rightarrow S_0$  y la absorción del  $Pr^{3+}$  ( $^3H_4 \rightarrow ^1I_6 + ^3P_2$ ). Se puede notar que en función al incremento en el contenido de Pr los tiempos de vida media de los clusteres de plata se acortan. Para un estudio detallado, se calculan los tiempos de vida media promedio  $\tau_{ave}$  mediante una relación dada por la ecuación (2.19). Los valores de tiempo de vida media promedio  $\tau_{ave}$  decrecen de 4.25 a 3.16 ns y a partir de esta información se calculan las eficiencias de trasferencia de energía no radiativa ( $\eta_{ET}$ ) mediata la ecuación  $\eta_{ET} = 1 - \frac{\tau_{Ag}}{\tau_{Ag-Pr}}$ . La eficiencia de trasferencia se incrementa de 0.06 a 0.25, lo anterior se resume en la tabla 4.8.

Para analizar el mecanismo de interacción se hace un ajuste de los perfiles de decaimiento con el modelo de Inokuti Hirayama. La figura 4.8 (b) presenta el ajuste por el modelo I-H para la muestra con un contenido fijo de plata de 3.0 %mol y 0.6 %mol Pr, bajo una excitación pulsada de 375 nm monitoreando la emisión en 445 nm. La línea continua en azul hace referencia al ajuste para un modelo de tipo dipolo dipolo (s=6), la línea seccionada en verde se relaciona a un ajuste de tipo dipolo cuadrupolo (s=8) y la línea punteada en rojo a un ajuste para una interacción cuadrupolo cuadrupolo (s=10). El mejor ajuste es determinado mediante el coeficiente de determinación (COD,  $R^2$ ), el cual es más próximo a la unidad en el caso de una interacción de tipo dipolo dipolo (s=6), definiendo a esta interacción como predominante. Esta metodología es aplicada para todos los perfiles de tiempo de vida media de todas las muestras.

Además, mediante I-H se establece que el parámetro de trasferencia de energía  $\gamma_6$  que crece de 0.162 a 0.625 en función al incremento de la concentración de Pr, debido a que la probabilidad de trasferencia de energía mediante una interacción dipolo dipolo se ve mejorada con e incremento de vecinos cercanos de  $Pr^{3+}$ .

3.0Ag-xPr	$\tau_{ave}[ns]$	$\eta_{ET}$	$\gamma_6$	$R^2$
0.0	4.25		0.162	0.998
0.2	3.99	0.06	0.294	0.998
0.4	3.74	0.12	0.360	0.996
0.6	3.54	0.16	0.514	0.997
0.8	3.37	0.20	0.539	0.995
1.0	3.16	0.25	0.652	0.994

Tabla 4.8: Tiempos de vida media  $\tau_{ave}$ , eficiencia de trasferencia  $\eta_{ET}$ , parámetro de trasferencia de energía (dipolo-dipolo)  $\gamma_g$  y coeficiente de determinación  $R^2$ .

En la figura 4.8 (c) se presentan los perfiles de decaimiento de las muestras del grupo II. La medición se realizó bajo la excitación de una lámpara pulsada de  $\lambda_{ex} = 350nm$  y la emisión se monitoreo con una longitud de onda de  $\lambda_{em} = 850nm$ . Los decaimientos presentan una forma de línea con una caída rápida antes de 0.25ms asociada a la superposición de los tiempos de transiciones  $T_2 \rightarrow S_0$  y  $T_1 \rightarrow S_0$ , razón por la cual el ajuste se presenta con un ajuste de doble exponencial  $I(t) = I(0) + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$ , donde  $A_1$  y  $A_2$  son parámetros bajo constricciones de normalización  $A_1 + A_2 = 1$ . Los tiempos de vida media son calculados y se presentan valores de 0.204 a 0.094 ms, (como se puede apreciar en la taba 4.9). Este acortamiento en los tiempos esta directamente relacionado con la concentración de iones de  $Yb^{3+}$ . Note que el parámetro de trasferencia tiene un aumento de 0.142 a 0.539.

---

$3.0Ag-xYb$	$I_0$	$A_1$	$A_2$	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_{ave}$	$\eta_{ET}$
0.0	0.002	0.174	0.024	0.005	0.235	0.204	
0.2	0.002	0.172	0.026	0.005	0.204	0.175	0.142
0.6	0.002	0.173	0.025	0.005	0.188	0.159	0.220
1.0	0.001	0.173	0.025	0.005	0.152	0.124	0.392
1.4	0.001	0.177	0.021	0.004	0.144	0.117	0.426
1.8	0.001	0.176	0.022	0.005	0.123	0.094	0.539

---

Tabla 4.9: Parámetros del ajuste de doble exponencial  $I_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $\tau_1$  y  $\tau_2$ ; tiempos de vida media  $\tau_{ave}$ , eficiencia de transferencia  $\eta_{ET}$ , parámetro de transferencia de energía (dipolo-dipolo)  $\gamma_g$  y coeficiente de determinación  $R^2$ .

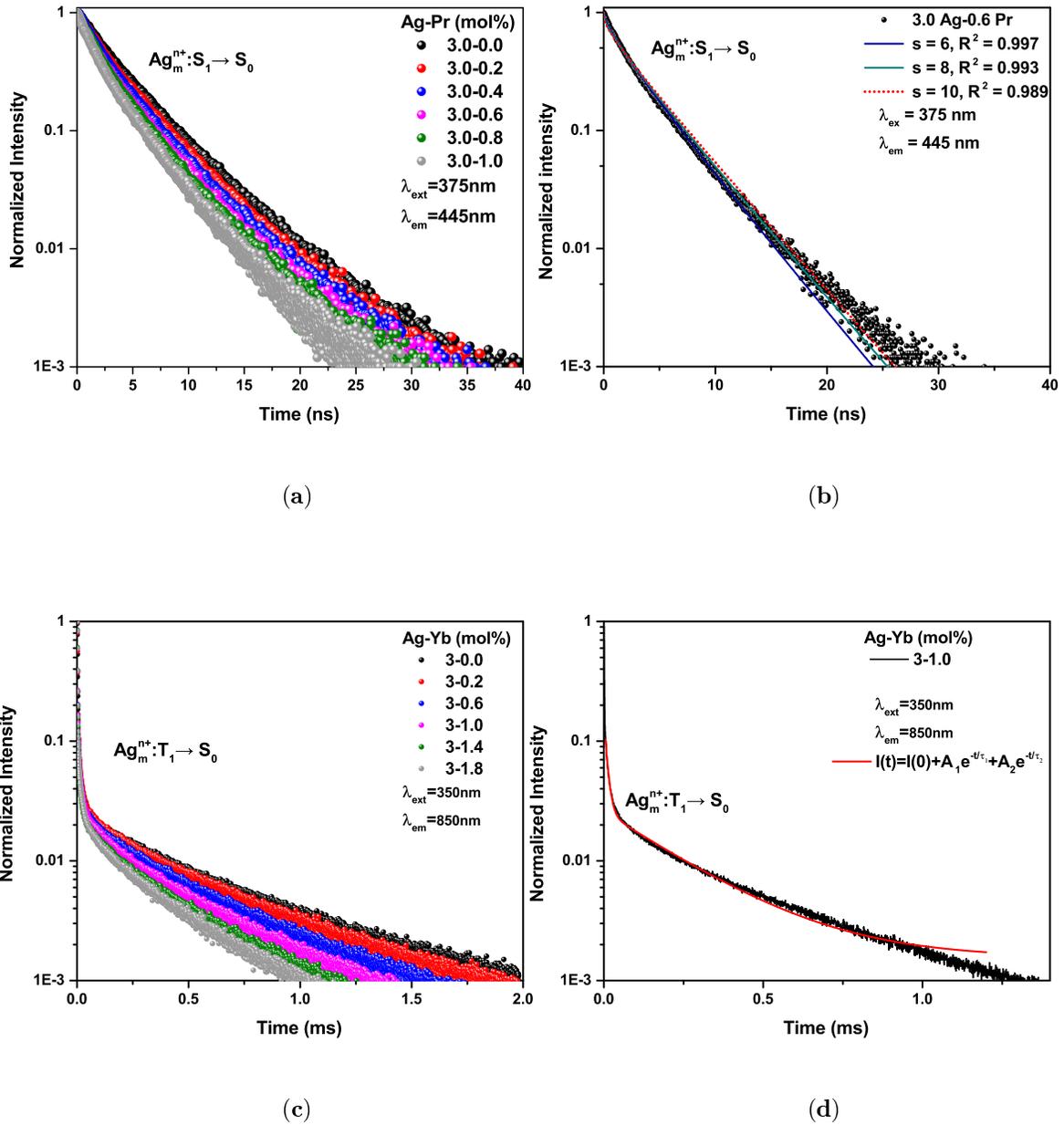


Figura 4.8: Tiempos de vida media: (a) grupo I, (b) ajuste del grupo I, (b) grupo II y (d) ajuste del grupo II.

## 4.8. Emisiones del grupo V.

La tesis fundamental al usar la plata como sensibilizador es mejorar las absorciones del material en el UV y transferir energía a los iones lantánidos usados; para demostrar directamente este efecto se miden los espectros de emisión de las muestras óptimas de los grupos I y II, las cuales corresponden a 3.0% mol *Ag*-0.6% mol *Pr* y 3.0% mol *Ag*-1.0% mol *Yb*, respectivamente. Al excitar bajo una longitud de onda  $\lambda_{ex} = 444nm$ , óptima para la transición  ${}^3H_4 \rightarrow {}^1I_3 + {}^3P_2$  se promueven las transiciones del  $Pr^{3+}$ . A pesar de no excitar a los clústeres de plata hay una mejora en la intensidad de las bandas, como se aprecia en la figura 4.9 (a) para las transiciones centradas en 481, 523, 600, 638, 691, 720 y 868, asociadas a las transiciones  $({}^3P_1 \rightarrow {}^3H_4, {}^3H_5, {}^3H_6, {}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4, {}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2, {}^3F_3, {}^3F_4$  y  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_6, {}^3F_2$ , respectivamente, similarmente, en la región IR (830-1650) para las transiciones  ${}^1D_2 \rightarrow ({}^3H_6, {}^3F_2), ({}^3F_3, {}^3F_4$  y  ${}^1G_4$ , centradas en 850, 1050 y 1470, en el orden dado. La intensidad de las bandas se ve mejorada gracias a los efectos del campo local. Este campo local podría ser influenciado por pequeños aglomerados de *Ag* metálica no detectada por absorción óptica.

En la figura 4.9 se expone la transición  $Yb : {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  en  $975nm$  bajo una excitación de  $\lambda_{ex} = 900nm$ , que evidencia que la muestra con 3.0% mol *Ag* tiene un mejor desempeño con respecto a la no dopada con plata, considerando que la longitud de excitación es la óptima del *Yb* y la emisión de la plata termina antes de  $1000nm$ . Nota, valdría la pena realizar la medición de las emisiones con una longitud de onda indirecta, por ejemplo  $\lambda_{ex} = 350nm$  para ver la transferencia de energía y precisar que sin presencia de *Ag* no hay emisiones de iones lantánidos. Las intensidades de las emisiones correspondientes a los iones de  $Pr^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  dependen directamente del campo cristalino, entonces, como ya se mencionó, puede tenerse la existencia de aglomerados de plata metálica, que se buscarán en un trabajo a futuro.

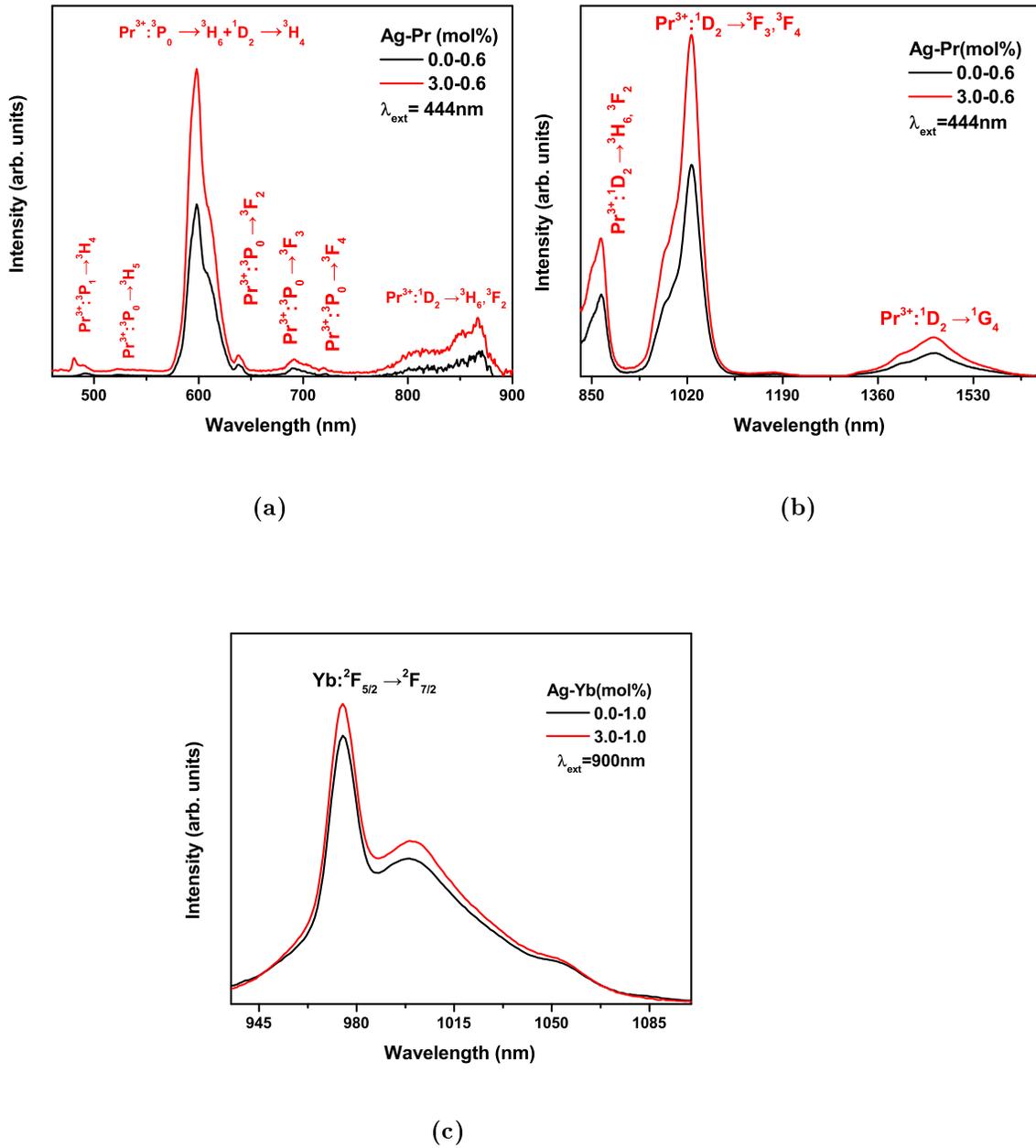


Figura 4.9: Espectros de emisión de las muestras: (a) 0Ag-0.6Pr y 3.0Ag-0.6Pr bajo  $\lambda_{ex} = 444nm$ , región visible, (b) región IR y (c) 0.0Ag-1.0Yb y 3.0Ag-1.0Yb bajo  $\lambda_{ex} = 900nm$ .

### 4.9. Diagramas de energía de los sistemas I y II

La plata tiene varios niveles resonantes con los niveles de energía del  $Pr^{3+}$ , las bandas anchas de los clústeres asociados con los niveles excitados, muestran que al cambiar a su estado base  $S_0$  pueden permitir transiciones radiativas y no radiativas a los niveles  ${}^3P_2, {}^1I_6 + {}^3P_1, {}^3P_0, {}^3H_6, {}^1G_4$  y  ${}^3F_3$ , como se muestra en la tabla 4.11, lo cual también explica que al incrementar la concentración de los iones dopantes se promueven las relajaciones cruzadas y disminuyen los tiempos de vida media. De la misma manera, los clústeres de  $Ag$  tienen un proceso de transferencia de energía a los iones de  $Yb^{3+}$ .

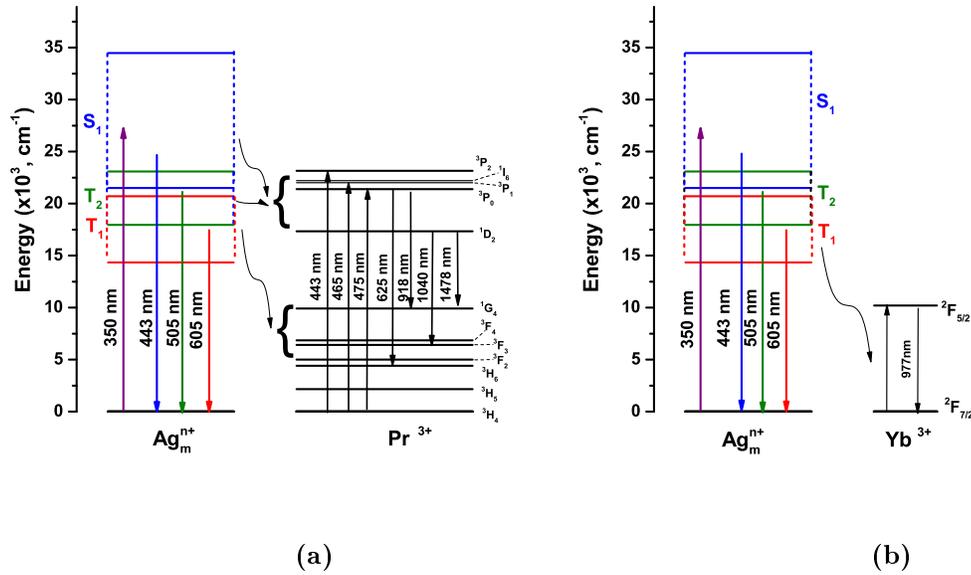


Figura 4.10: Diagramas de energía ilustrando las rutas de transferencia de energía para: (a)  $Ag_m^{n+} \rightarrow Pr^{3+}$  y (b)  $Ag_m^{n+} \rightarrow Yb^{3+}$

	$Ag_m^{n+}$		$Pr^{3+}$		$Ag_m^{n+}$		$Pr^{3+}$
(I)	$S_1$	+	${}^3H_4$	$\rightarrow$	$S_0$	+	${}^3P_2$
(II)	$S_1$	+	${}^3H_4$	$\rightarrow$	$S_0$	+	${}^1I_6 + {}^3P_1$
(III)	$S_1$	+	${}^3H_4$	$\rightarrow$	$S_0$	+	${}^3P_0$
(IV)	$T_2$	+	${}^3H_4$	$\rightarrow$	$S_0$	+	${}^3H_6$
(V)	$T_2$	+	${}^3H_4$	$\rightarrow$	$S_0$	+	${}^1G_4$
(VI)	$T_1$	+	${}^3H_4$	$\rightarrow$	$S_0$	+	${}^3F_3$
(VII)	$T_1$	+	${}^3H_4$	$\rightarrow$	$S_0$	+	${}^1G_4$
	$Ag_m^{n+}$		$Yb^{3+}$		$Ag_m^{n+}$		$Yb^{3+}$
(I)	$T_1$	+	${}^2F_{7/2}$	$\rightarrow$	$S_0$	+	${}^2F_{5/2}$

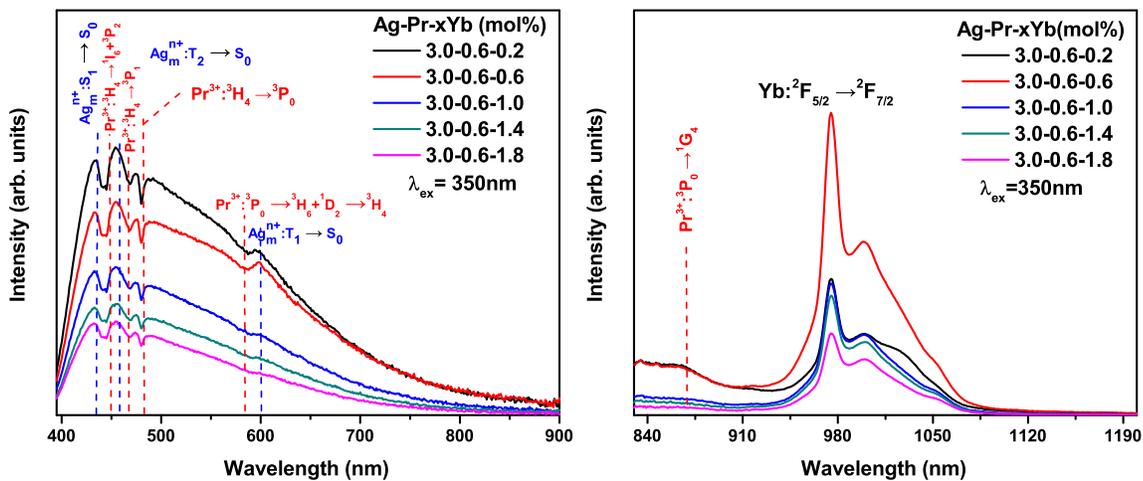
Tabla 4.10: Rutas de transferencia de energía de  $Ag_m^{n+}$  a  $Pr^{3+}$  y de  $Ag_m^{n+}$  a  $Yb^{3+}$

## 4.10. Espectros de emisión de los grupos III y IV

El trabajo modular de esta tesis esta enfocado en un sistema dopado con iones de plata así como con iones de  $Pr^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ . En las secciones anteriores se estudiaron los sistemas por separado, mostrando resultados favorables en el mejoramiento de las intensidades de las emisiones. Con el objetivo de estudiar si hay transferencias de energía de  $Pr^{3+}$  a  $Yb^{3+}$  se miden los espectros de emisión de los grupos III y IV, bajo excitaciones de 350 y 444 nm. La figuras 4.11 y 4.12 (a) presentan el espectro de emisión para las muestras de los grupos III (3.0 % mol Ag- 0.6 % mol Pr- x Yb) y IV (3.0 % mol Ag- x Pr- 1.0 % mol Yb), bajo una longitud de onda de excitación  $\lambda_{ex} = 350nm$ , correspondiente al óptimo de los clústeres de plata  $Ag_m^{n+}$ . Se observan las transiciones  $S_1 \rightarrow S_0$ ,  $T_2 \rightarrow S_0$  y  $T_1 \rightarrow S_0$ , asociadas a  $Ag_m^{n+}$ , como se discutió en la sección 4.5. Los sumideros que aparecen en los espectros están asociados a procesos de transferencia de energía radiativa de clústeres de plata  $Ag_m^{n+}$  a iones de  $Pr^{3+}$  en los niveles resonantes  ${}^3H_4 \rightarrow ({}^1I_6, {}^3P_2), {}^3P_1$  y  ${}^3P_0$  con centros en 444, 468 y 480nm, ya que los tiempos de recombinación de las transiciones  $S_1 \rightarrow S_0$  son del orden de  $\mu s$ , mientras que las recombinaciones del  $Pr^{3+}$  es del orden de  $ms$ . Aunado a esto, se ve que la presencia de iones de  $Yb^{3+}$  inhibe la formación de clústeres, pues las intensidades se ven disminuidas, esto se puede sustentar con los espectros de absorción de los grupos III y IV, (figuras 4.3 (c) y (d)), entendiendo un proceso de competencia por ocupar los sitios aniónicos de la matriz y así transferir menor energía tanto a los iones de  $Yb^{3+}$ , como a los de  $Pr^{3+}$ , esto último se verifica con la transición  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6 + {}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  centrada en 600nm.

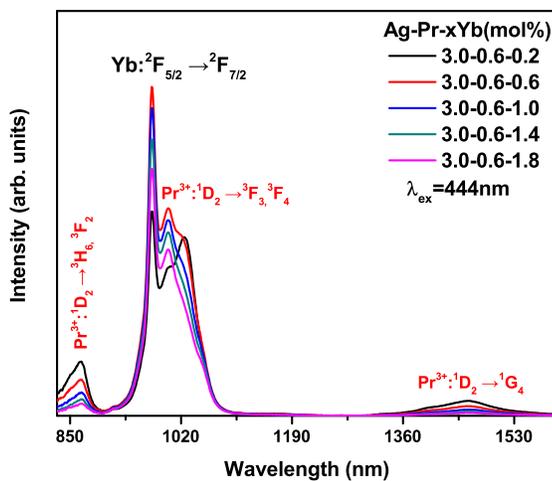
En las figuras 4.11 y 4.12 (b) se presentan los espectros de emisión de los grupos III y IV, bajo una longitud de onda de excitación de 350nm, medido en la región IR (830-1650nm). Se obtiene la transición del  $Yb^{3+}$   ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  a pesar de no ser excitado directamente, lo que evidencia la transferencia de energía de los clústeres, además que también se observa la banda del  $Pr^{3+}$   ${}^3P_0 \rightarrow {}^1G_4$  centrada en 870nm. La muestra óptima corresponde a la la muestra con concentraciones 3.0 % mol Ag- 0.6 % mol Pr-0.6 % mol Yb en el grupo III, comportamiento que se puede explicar debido al aumento de  $Yb^{3+}$  que inhibe la formación de clústeres y así la transferencia de energía no se ve favorecida, como lo es para la muestra 3.0 % mol Ag- 0.6 % mol Pr-1.8 % mol Yb. Para el grupo IV, la muestra óptima es 3.0 % mol Ag- 0.2 % mol Pr-1.0 % mol Yb.

Finalmente, las figuras 4.11 (c) y 4.12 (c), presentan las emisiones de los grupos III y IV bajo una excitación de 444nm, longitud óptima para activar al  $Pr^{3+}$ , como ya se ha discutido con anterioridad. Las transiciones del  $Yb^{3+}$  son promovidas por transferencia de energía del  $Pr^{3+}$  al  $Yb^{3+}$ , ya que esa longitud de onda no activa directamente al iterbio, determinando La concentración del Yb modifica los óptimos para cada grupo



(a)

(b)



(c)

Figura 4.11: Espectros de emisión del grupo III: (a) bajo  $\lambda_{ex} = 350\text{nm}$  en la región visible, (b)  $\lambda_{ex} = 350\text{nm}$  en el IR y (c)  $\lambda_{ex} = 444\text{nm}$  en la región IR.

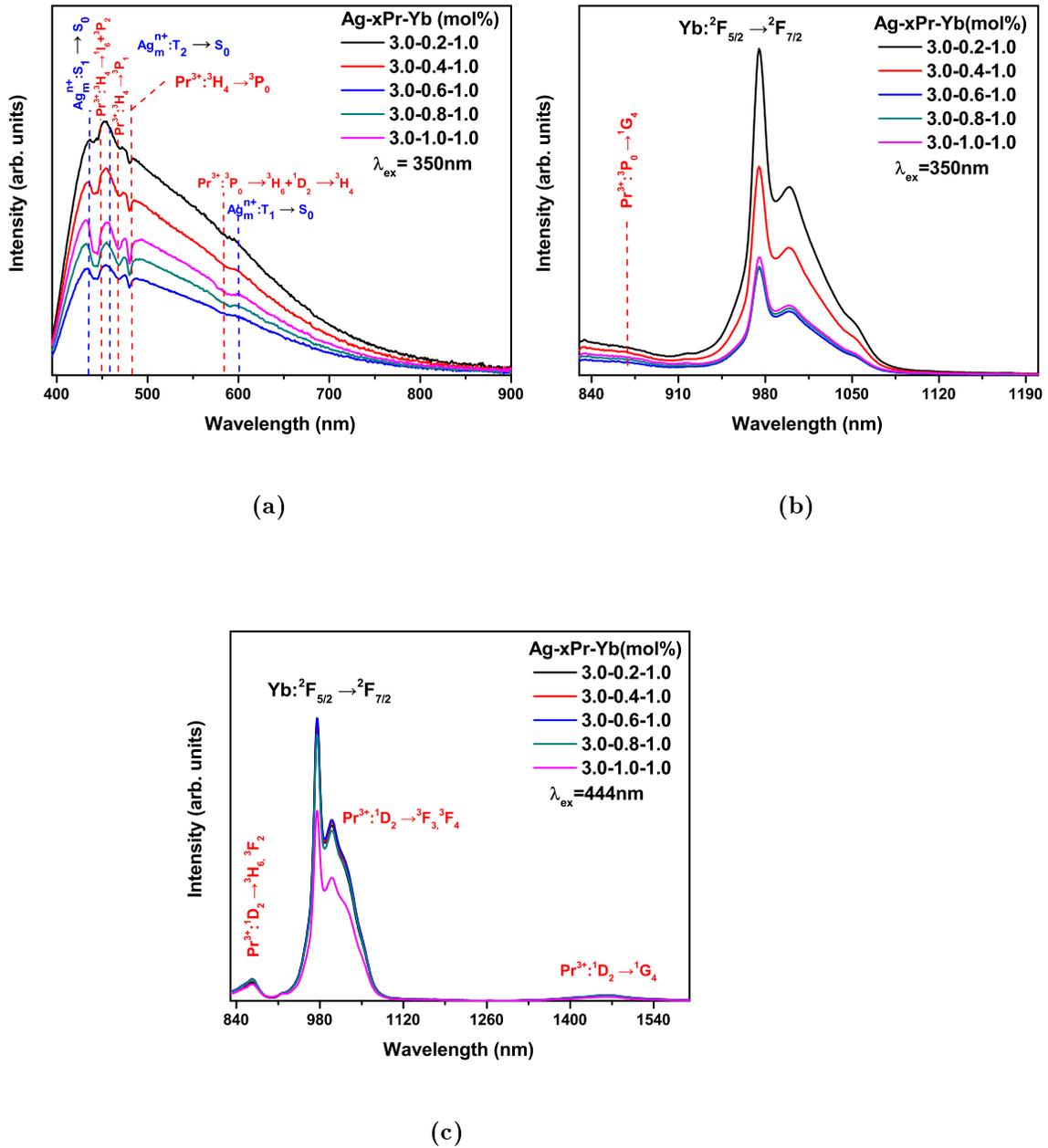


Figura 4.12: Espectros de emisión del grupo IV: (a) bajo  $\lambda_{ex} = 350nm$  en la región visible, (b)  $\lambda_{ex} = 350nm$  en el IR y (c)  $\lambda_{ex} = 444nm$  en la región IR.

### 4.11. Tiempos de vida media de los grupos III y IV.

En las figuras 4.13 (a) se presentan los perfiles de decaimiento para las muestras de los grupos III. Se usó una longitud de excitación  $\lambda_{ex} = 444nm$ , correspondiente a la transición  $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$  del  $Pr^{3+}$  y se monitoreo la emisión en  $\lambda_{em} = 600nm$ . El régimen temporal corresponde a  $\mu s$ , además que el tiempo de vida está directamente relacionado con la cantidad de ion lantánido introducido al material, la densidad de niveles aumenta con la concentración y promueve la transferencia de energía no radiativa. La tabla 4.13 presenta los parámetros de los ajustes por doble exponencial,  $I(t) = I_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$ . El coeficiente de transferencia  $\eta_{ET}$  indica que aumenta a medida que se incrementa el ion lantánido.

3.0Ag-0.6Pr-xYb	$I_0$	$A_1$	$A_2$	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_{ave}$	$\eta_{ET}$
0.2	0.012	0.476	0.533	8.396	38.096	33.211	
0.6	0.012	0.454	0.555	4.986	26.830	24.136	0.27
1.0	0.011	0.461	0.548	3.850	20.853	18.561	0.44
1.4	0.011	0.466	0.543	3.043	17.178	15.312	0.53
1.8	0.012	0.489	0.520	2.271	13.809	12.264	0.63

Tabla 4.11: Parámetros del ajuste de doble exponencial  $I_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $\tau_1$  y  $\tau_2$ ; tiempos de vida media  $\tau_{ave}$ , eficiencia de transferencia  $\eta_{ET}$ , parámetro de transferencia de energía (dipolo-dipolo)  $\gamma_g$  y coeficiente de determinación  $R^2$ .

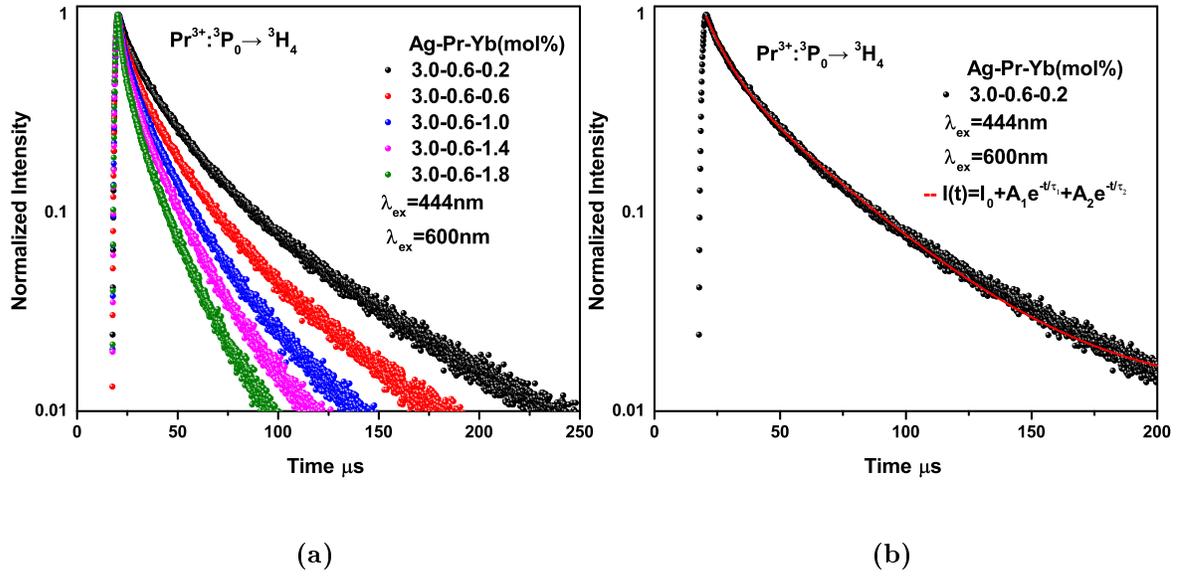


Figura 4.13: Tiempos de vida media: (a) grupo II, (b) ajuste del grupo II, (b) grupo IV y (d) ajuste del grupo IV.

### 4.12. Diagramas de energía de $Pr^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$

Las rutas de transferencia son presentadas en la figura 4.14. La longitud de excitación corresponde al óptimo de los clústeres de plata  $Ag_m^{n+}$ , los canales de transferencia se presentan en la tabla 4.15; de las figuras 4.8 (a) y 4.13 (a) se puede ver que la diferencia de recombinación de los clústeres permite la transferencia de energía a los niveles de  $Pr$  y  $Yb$ . La transferencia de energía de  $Pr^{3+}$  a  $Yb^{3+}$  se evidencian igualmente con las emisiones de la figura 4.12.

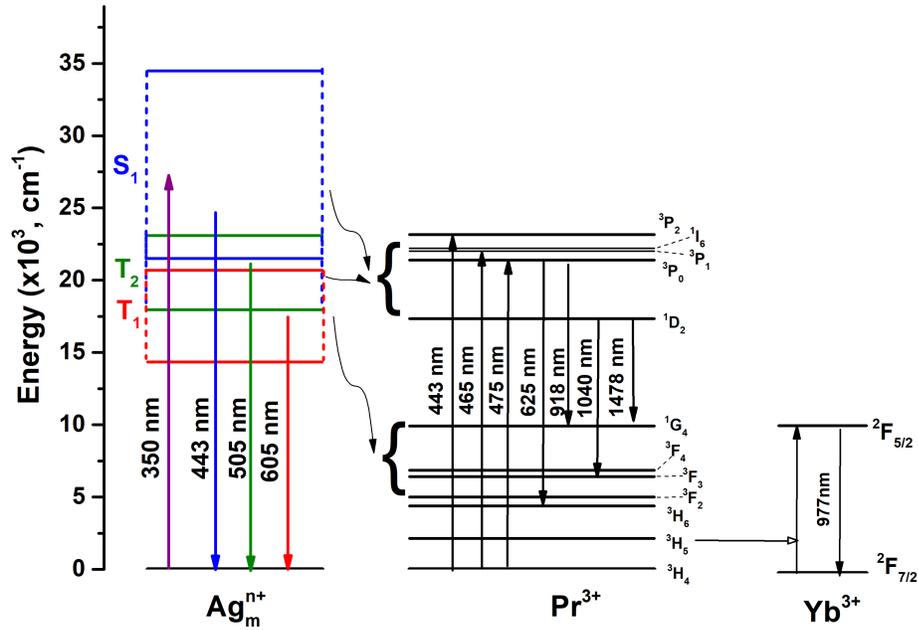


Figura 4.14: Diagramas de las transferencias de energía de  $Ag_m^{n+} \rightarrow Pr^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$

	$Pr^{3+}$		$Yb^{3+}$		$Pr_m^{3+}$		$Yb^{3+}$
(I)	$^3P_0$	+	$^2F_{7/2}$	→	$^1G_4$	+	$^2F_{5/2}$
(II)	$^1G_4$	+	$^2F_{7/2}$	→	$^3H_4$	+	$^2F_{5/2}$
(III)	$^1D_2$	+	$^2F_{7/2}$	→	$^3F_{3,4}$	+	$^2F_{5/2}$

Tabla 4.12: Rutas de transferencia de energía de  $Ag_m^{n+}$  a  $Pr^{3+}$  y de  $Ag_m^{n+}$  a  $Yb^{3+}$



# Conclusiones

En función de los resultados expuestos se concluye lo siguiente: se logró sintetizar un material de fosfato de zinc con las proporciones  $40ZnO-60P_2O_5$  bajo la técnica de fundido y enfriado rápido con las condiciones de temperatura de  $1200^\circ$  durante 1 hora, las muestras obtenidas tienen las dimensiones de 3cm de diámetro y 3mm de grosor. Las concentraciones adecuadas para la impurificación con plata corresponde a  $3.0Ag$  mol%, mientras que las variaciones de iones lantánidos  $Pr$  y  $Yb$  se comportaron satisfactoriamente con las concentraciones óptimas:  $3.0Ag-0.6Pr$  para las muestras del grupo I,  $3.0Ag-1.0Yb$  correspondiente al grupo II,  $3.0Ag-0.6Pr-0.6Yb$  del grupo III y  $3.0Ag-0.2Pr-1.0Yb$  para el grupo IV.

La técnica de difracción de rayos X demostró que se tiene un material vítreo, pues los difractogramas no revelan un orden de largo alcance y solo se presenta una banda centrada en  $2\theta = 23^\circ$ . Los espectros Raman arrojaron los modos de vibración, los cuales corresponden a una estructura tetraédrica de fosfato de zinc. Las bandas de absorción revelan la existencia de clústeres de plata centrados alrededor de  $318nm$ , con una banda ancha típica de metales de transición. La ausencia de una banda en el intervalo de 400-410 muestra que no se formaron nanopartículas de plata. Las absorciones de los iones lantánidos se encuentran en concordancia con lo reportado en la literatura:  $Pr^{3+} :^3 H_4 \rightarrow ^3 P_2, ^3 P_1, ^3 P_0, ^1 D_2, ^3 F_4, ^3 F_3$  y  $^3 F_2$  centrados en 444, 468, 480, 592, 1420, 1530 y 1940nm, respectivamente. La absorción del  $Yb^{3+}$  está centrada en 975nm correspondiente a la transición  $^2 F_{7/2} \rightarrow ^2 F_{5/2}$ .

Los espectros de excitación muestran transiciones de los iones de plata aislada ( $4d^{10} \rightarrow 4d^9 s$ ) centrados en 235nm, así como transiciones de clústeres de plata  $Ag_m^{n+}$  con centro en 350nm, la superposición con las bandas de excitación del  $Pr^{3+}$  muestran un traslape de las bandas en 235nm. De estos espectros se determinó que las longitudes de excitación adecuadas para los espectros de emisión serán 235, 350 y 444nm, correspondientes a los óptimos de los iones de  $Ag$  aislados, clústeres de plata y iones de  $Pr$ . Tanto en la región visible como en la IR. Las transiciones de las bandas mostraron las emisiones típicas reportadas y la muestra óptima para el grupo I corresponde a  $3.0Ag-0.6Pr$ . Para las muestras del grupo II, se presenta la única banda de emisión debida al  $Yb$  con una excitación de  $\lambda_{ex} = 350$  y 900nm. Las muestras con  $Ag$  y los dos lantánidos se preservan las bandas en su centro y se observa que las intensidades cambian según la concentración de dopante. Los tiempos de vida media muestran la existencia de mecanismos de transferencia no radiativa.



# Apéndice A

Optical Materials 123 (2022) 111833



Contents lists available at ScienceDirect

Optical Materials

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/optmat](http://www.elsevier.com/locate/optmat)



## Multicolor emission in $\text{Ag}_m^{n+}$ clusters and $\text{Eu}^{3+}$ activated $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ glasses achieved under near ultraviolet light excitation

O. Soriano-Romero<sup>a</sup>, I. Juárez-Rayón<sup>a</sup>, S. Carmona-Téllez<sup>b</sup>, G. Alarcón-Flores<sup>c</sup>,  
R. Lozada-Morales<sup>a</sup>, U. Caldiño<sup>d</sup>, C. Falcony<sup>e</sup>, A. Méndez-Blas<sup>f</sup>, A.N. Meza-Rocha<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Posgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18 sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla, Pue C. P., 72570, Mexico

<sup>b</sup> CONACyT-Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Posgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18 sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla, Pue C. P., 72570, Mexico

<sup>c</sup> Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Calzada Legaria 694, Col. Irrigación, Alcaldía Miguel Hidalgo, 11500, Ciudad de México, Mexico

<sup>d</sup> Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Física, CDMX, 09340, Mexico

<sup>e</sup> Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Departamento de Física, Av. IPN 2508, Col. San Pedro Zacatenco, 07360, Ciudad de México, Mexico

<sup>f</sup> Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J-48, 72570, Puebla, Pue, Mexico

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Zinc phosphate glasses  
 $\text{Ag}_m^{n+}$  clusters to  $\text{Eu}^{3+}$  energy transfer  
Tunable white light emission  
WLEDs

### ABSTRACT

The structural and photoluminescence properties of zinc phosphate glasses activated with  $\text{Ag}_m^{n+}$  clusters and  $\text{Eu}^{3+}$  are studied. The addition of  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Eu}^{3+}$  does not significantly modify the glassy structural properties evaluated by X-ray diffraction (XRD) patterns and Raman spectroscopy. The only change observed by Raman spectroscopy, is ascribed to the creation of molecular oxygen. The photoluminescence spectra, recorded under near ultraviolet (NUV) light excitation, display the feature broad band attributed to  $\text{Ag}_m^{n+}$  clusters. With the  $\text{Eu}^{3+}$  addition,  $\text{Eu}^{3+}$  bands located at 578, 591, 611, 652 and 701 nm, appear on the  $\text{Ag}_m^{n+}$  cluster emission, achieving the highest intensity at 0.8 mol% of  $\text{Eu}^{3+}$ . This behavior is accompanied by a gradual reduction of the  $\text{Ag}_m^{n+}$  cluster emission. Sinks related to  $\text{Eu}^{3+}$  absorption on  $\text{Ag}_m^{n+}$  cluster emission and shortening of  $\text{Ag}_m^{n+}$  cluster:  $S_1 \rightarrow S_0$  and  $T_1, T_2 \rightarrow S_0$  emission decays, suggest respectively the existence of radiative and non-radiative energy transfers from  $\text{Ag}_m^{n+}$  clusters to  $\text{Eu}^{3+}$ . The Burstein model points out that the non-radiative energy transfer processes are predominantly mediated by electric dipole-dipole interaction for the  $\text{Ag}_m^{n+} S_1 \rightarrow S_0$  transition. The emission tonality, estimated from the CIE1931 chromaticity coordinates and correlated color temperature (CCT) can be tuned from the cold white region to the warm white one, with effective quantum yield measurements up to 48%, depending on the excitation wavelength and  $\text{Eu}^{3+}$  doping content. Emission tonalities out of the white light region (orange-pink, purple-pink and pink) are obtained at higher amounts of  $\text{Eu}^{3+}$  (0.8 and 1.0 mol%) as well.



Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ceramint](http://www.elsevier.com/locate/ceramint)



## Tunable rare-earth-free white light emission in zinc phosphate glasses activated with $\text{Ag}_m^{n+}$ clusters and $\text{Mn}^{2+}$ ions

O. Soriano-Romero<sup>a</sup>, S. Carmona-Téllez<sup>b</sup>, G. Alarcón-Flores<sup>c</sup>, R. Lozada-Morales<sup>a</sup>, U. Caldiño<sup>d</sup>, I. Juárez-Rayón<sup>a</sup>, A.N. Meza-Rocha<sup>d,\*</sup>

<sup>a</sup> Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Postgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18 sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla, Pue C. P. 72570, Mexico

<sup>b</sup> CONACYT-Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Postgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18 sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla, Pue C. P. 72570, Mexico

<sup>c</sup> Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Calzada Legaria 694, Col. Irigación, Alcaldía Miguel Hidalgo, 11500, Ciudad de México, Mexico

<sup>d</sup> Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Física, CDMX, 09340, Mexico

### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Tunable white light  
Rare-earth free  
Energy transfer  
 $\text{Ag}_m^{n+}$  clusters  
 $\text{Mn}^{2+}$

### ABSTRACT

ZnO- $\text{P}_2\text{O}_5$  glasses activated with  $\text{Ag}_m^{n+}$  clusters and  $\text{Mn}^{2+}$  ions were successfully synthesized by the melt-quenching method. X-ray diffraction patterns confirmed the glassy nature for doping concentrations up to 3.0 and 5.0 mol% of  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Mn}^{2+}$  ions, respectively, whereas the Raman spectra in all cases displayed  $\delta(\text{P-O-P})$ ,  $\nu_s(\text{P-O-P})$ ,  $\nu_s(\text{PO}_2)$  and  $\nu_{as}(\text{PO}_2)$  vibrational modes, typical of a phosphate glass network. The emission spectra under 345 nm ( $\text{Ag}_m^{n+}$ :  $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$  and  $\text{Mn}^{2+}$ :  ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P}) + {}^4\text{E}(\text{D})$ ), 385 nm ( $\text{Ag}_m^{n+}$ :  $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ ) and 407 nm ( $\text{Mn}^{2+}$ :  ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_1(\text{G}) + {}^4\text{E}(\text{G})$  and  $\text{Ag}_m^{n+}$ :  $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ ) excitations, showed the broad band related to the superimposed  $\text{Ag}_m^{n+}$  cluster:  $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$ ,  $\text{T}_2 \rightarrow \text{S}_0$  and  $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$  radiative transitions along with the  $\text{Mn}^{2+}$ :  ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1(\text{S})$  one. Under 385 nm excitation, the  $\text{Mn}^{2+}$  emission transition is attained by energy transfer from  $\text{Ag}_m^{n+}$  clusters. Such excitations lead to emission tonalities in the bluish white to cold white (345 and 385 nm) and cold white to reddish orange (407 nm) ranges, with correlated color temperature (CCT) values in the 10,095–5371 K (345 nm), 14,768–6862 K (385 nm) and 8592–1633 K (407 nm) ranges. Purplish pink emissions upon 345 nm excitation were obtained as well. The white color tonalities together with the color rendering index (CRI) and absolute quantum yield (QY, external) values up to 95 Ra and 35%, respectively, revealed promissory features for rare-earth-free white light emitting diode applications. The  $\text{Ag}_m^{n+}$  cluster:  $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$  emission fitting by the Burstein model suggested that the non-radiative energy transfer is mainly mediated by an electric dipole-dipole interaction.

# Bibliografía

- [1] Schwab, K. (2017). The fourth industrial revolution. Currency.
- [2] R.T Wegh, H Donker, E.V. Dvan Loef, K.D Oskam, A. Meijerink , Quantum cutting through downconversion in rare-earth compounds, *J. Luminescence* 87-89 (2000) 1017.
- [3] Q.Y. Zhang, X.Y.Huang, Recent progress in quantum cutting phosphors, *Progress in Material Science* 55 (2010) 353.
- [4] W. Romero-Romo, S. Carmona-Téllez, R. Lozada-Morales, O. Soriano-Romero, U. Caldiño, M.E. Álvarez-Ramos, Ma E. Zayas, A.N. Meza-Rocha, Down shifting and down-conversion emission properties of novel  $CdO - P_2O_5$ , invert glasses activated with  $Pr^{3+}$  and  $Pr^{3+} / Yb^{3+}$  for photonic applications, *Optical Materials* 116 (2021) 111009.
- [5] Navarro, J. M. F. (2003). El vidrio (Vol. 6). Editorial CSIC-CSIC Press.
- [6] Wang, X., Zhou, X., Cao, Y., Wei, Q., Zhao, Z., & Wang, Y. (2019). Insight into a novel rare-earth-free red-emitting phosphor  $Li_3Mg_2NbO_6: Mn^{4+}$ : Structure and luminescence properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 102(11), 6724-6731.
- [7] Hunt, N. E. J., Schubert, E. F., Kopf, R. F., Sivco, D. L., Cho, A. Y., & Zydzik, G. J. (1993). Increased fiber communications bandwidth from a resonant cavity light emitting diode emitting at  $\lambda = 940$  nm. *Applied physics letters*, 63(19), 2600-2602.
- [8] Parthenopoulos, D. A., & Rentzepis, P. M. (1989). Three-dimensional optical storage memory. *Science*, 245(4920), 843-845.
- [9] Zheng, P., Li, S., Wang, L., Zhou, T. L., You, S., Takeda, T., ... & Xie, R. J. (2018). Unique color converter architecture enabling phosphor-in-glass (PiG) films suitable for high-power and high-luminance laser-driven white lighting. *ACS applied materials & interfaces*, 10(17), 14930-14940
- [10] Francisco-Rodriguez, H. I., Lira, A., Soriano-Romero, O., Meza-Rocha, A. N., Bordignon, S., Speghini, A., ... & Caldiño, U. (2018). Lithium-aluminum-zinc phosphate glasses activated with  $Tb^{3+}$  and  $Tb^{3+}/Eu^{3+}$  for green laser medium, reddish-orange and white phosphor applications. *Optical Materials*, 79, 358-365
- [11] Sun, L. D., Dong, H., Zhang, P. Z., & Yan, C. H. (2015). Upconversion of rare earth nanomaterials. *Annual review of physical chemistry*, 66, 619-642.
- [12] Chen, H., Lin, H., Xu, J., Wang, B., Lin, Z., Zhou, J., & Wang, Y. (2015). Chromaticity-

tunable phosphor-in-glass for long-lifetime high-power warm w-LEDs. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(31), 8080-8089.

[13] Meza-Rocha, A. N., Speghini, A., Lozada-Morales, R., & Caldino, U. (2016). Blue and white light emission in  $Tm^{3+}$  and  $Tm^{3+}/Dy^{3+}$  doped zinc phosphate glasses upon UV light excitation. *Optical Materials*, 58, 183-187.

[14] Kuzmany, H. (2009). *Solid-state spectroscopy: an introduction*. Springer Science & Business Media.

[15] Malta, O. L., Santa-Cruz, P. A., De Sá, G. F., & Auzel, F. (1985). Fluorescence enhancement induced by the presence of small silver particles in  $Eu^{3+}$  doped materials. *Journal of Luminescence*, 33(3), 261-272.

[16] Brow, R. K., Tallant, D. R., Myers, S. T., & Phifer, C. C. (1995). The short-range structure of zinc polyphosphate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 191(1-2), 45-55.

[17] Wu, C., Yuan, Z., & Bai, G. (1995). Rare earth deposits in China. *Mineralogical Society Series*, 7, 281-310.

[18] Kittel, C., McEuen, P., & McEuen, P. (1996). *Introduction to solid state physics* (Vol. 8, pp. 105-130). New York: Wiley.

[19] Hofmann, P. (2022). *Solid state physics: an introduction*. John Wiley & Sons.

[20] Roth, R. S., Wadsley, A. D., & Andersson, S. (1965). The crystal structure of  $PNbO_{25}$  ( $P_2O_5 \cdot 9Nb_2O_5$ ). *Acta Crystallographica*, 18(4), 643-647.

[21] H. E. Hall, *Física del estado sólido*, Editorial Limusa, 1978

[22] L. A. Cisternas, *Diagramas de fases y su aplicación*, Editorial Reverté, Barcelona, 2009

[23] Soriano-Romero, O., Flores-Cruz, R. L., Lozada-Morales, R., Caldiño, U., Falcony, C., Cármona-Téllez, S., ... & Meza-Rocha, A. N. (2020). Tunable white light emission in zinc phosphate glasses activated with  $Ag^{0/n+}$  clusters and  $Sm^{3+}$ . *Journal of Luminescence*, 222, 117104.

[24] Yumiko Katayama, Setsuhisa Tanabe, Near infrared downconversion in  $Pr^{3+}-Yb^{3+}$  codoped oxyfluoride glass ceramics, *Optical Materials* 33 (2010) 176.

[25] Sun, Y., Yu, F., Liao, M., Wang, X., Li, Y., Hu, L., & Knight, J. (2020). Emission properties of  $Pr^{3+}$ -doped aluminosilicate glasses at visible wavelengths. *Journal of Luminescence*, 220, 117013.

[26] Narukawa, Y., Narita, J., Sakamoto, T., Yamada, T., Narimatsu, H., Sano, M., & Mukai, T. (2007). Recent progress of high efficiency white LEDs. *physica status solidi (a)*, 204(6), 2087-2093.

[27] Walsh, B. M. (2006). Judd-Ofelt theory: principles and practices. In *Advances in spectroscopy for lasers and sensing* (pp. 403-433). Springer, Dordrecht.

[28] Thorne, A., Litzén, U., & Johansson, S. (1999). *Spectrophysics: principles and applications*. Springer Science & Business Media.

- [29] Ronda, C. R. (Ed.). (2007). *Luminescence: from theory to applications*. John Wiley & Sons.
- [30] de la Cruz Laso, C. (1996). *Fundamentos atómicos de espectroscopia*. Universidad Veracruzana.
- [31] Basavapoornima, C., Kesavulu, C. R., Maheswari, T., Pecharapa, W., Depuru, S. R., & Jayasankar, C. K. (2020). Spectral characteristics of Pr<sup>3+</sup>-doped lead based phosphate glasses for optical display device applications. *Journal of Luminescence*, 228, 117585.
- [32] Mattarelli, M., Montagna, M., Vishnubhatla, K., Chiasera, A., Ferrari, M., & Righini, G. C. (2007). Mechanisms of Ag to Er energy transfer in silicate glasses: a photoluminescence study. *Physical Review B*, 75(12), 125102.
- [33] Hollas, J. M. (2004). *Modern spectroscopy*. John Wiley & Sons.
- [34] Requena, A., & Román, J. Z. (2004). *Espectroscopía*. Pearson/Prentice-Hall.
- [35] Henderson, B., & Imbusch, G. F. (2006). *Optical spectroscopy of inorganic solids (Vol. 44)*. Oxford University Press.
- [36] Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing.
- [37] Downes, A., & Elfick, A. (2010). Raman spectroscopy and related techniques in biomedicine. *Sensors*, 10(3), 1871-1889.
- [38] Farrukh, M. A. (Ed.). (2012). *Atomic absorption spectroscopy*. BoD—Books on Demand.
- [39] Colthup, N. (2012). *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Elsevier.
- [40] Gaft, M., Reisfeld, R., & Panczer, G. (2015). *Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials*. Springer.
- [41] Smith, E., & Dent, G. (2019). *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. John Wiley & Sons.
- [42] Levine, I. N. (2001). *Química cuántica*. Pearson educación.
- [43] Van Loon, A. T. (2012). *Analytical atomic absorption spectroscopy: selected methods*. Elsevier.
- [44] Lifetimes, W. M. Which Fluorescence Lifetime System is Best for You?.
- [46] Dexter, D. L. (1953). A theory of sensitized luminescence in solids. *The journal of chemical physics*, 21(5), 836-850.
- [47] Medintz, I. L., & Hildebrandt, N. (Eds.). (2013). *FRET-Förster resonance energy transfer: from theory to applications*. John Wiley & Sons.
- [48] Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. A. (2008). *Introduction to spectroscopy*. Cengage Learning.

[49] Juárez Rayón, I., & JUÁREZ RAYÓN, I. V. A. N. (2020). Generación de luz blanca mediante la síntesis del sistema binario ZnO-P2O5 tri-dopada con Ag<sup>+</sup>; Eu<sup>3+</sup> y Dy<sup>3+</sup> (Bachelor's thesis).

[50] Romero-Romo, W., Carmona-Téllez, S., Lozada-Morales, R., Soriano-Romero, O., Caldiño, U., Álvarez-Ramos, M. E., ... & Meza-Rocha, A. N. (2021). Down-shifting and down-conversion emission properties of novel CdO-P2O5 invert glasses activated with Pr<sup>3+</sup> and Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> for photonic applications. *Optical Materials*, 116, 111009.

[51] SPINOR, año 12, núm. 44, septiembre-octubre de 2022.

[52] Basavapoornima, C., Kesavulu, C. R., Maheswari, T., Pecharapa, W., Depuru, S. R., & Jayasankar, C. K. (2020). Spectral characteristics of Pr<sup>3+</sup>-doped lead based phosphate glasses for optical display device applications. *Journal of Luminescence*, 228, 117585.

[53] Zhang, H., Chen, Z. H., Liu, X., & Zhang, F. (2020). A mini-review on recent progress of new sensitizers for luminescence of lanthanide doped nanomaterials. *Nano Research*, 13(7), 1795-1809.

[54] Xu, X., Zhao, J., Luo, X., Ma, R., Qian, J., Qiao, X., ... & Fan, X. (2019). Stabilization of Fluorescent [Ag m] n+ Quantum Clusters in Multiphase Inorganic Glass-Ceramics for White LEDs. *ACS Applied Nano Materials*, 2(5), 2854-2863.

[55] Mekki, A., Ziq, K. A., Holland, D., & McConville, C. F. (2003). Magnetic properties of praseodymium ions in Na2O-Pr2O3-SiO2 glasses. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 260(1-2), 60-69.

[56] Xia, C., Zhou, G., Han, Y., Zhao, X., & Hou, L. (2012). Luminescence of Yb<sup>2+</sup>, Yb<sup>3+</sup> co-doped silica glass for white light source. *Optical Materials*, 34(5), 769-771.

[57] Saeed, N. A. M., Coetsee, E., & Swart, H. C. (2020). Down-conversion of YOF: Pr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> phosphor. *Optical Materials*, 110, 110516.