



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Propiedades Estructurales y Luminiscentes del $CsVO_3$
co-dopado con Nd^{3+}/Yb^{3+}

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA APLICADA

por

María Esmeralda González Hernández

Asesorada por

Dr. Rosendo Leovigildo Lozada Morales

Dr. Vicente Vargas García

Puebla Pue.
Diciembre 2025



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Propiedades Estructurales y Luminiscentes del $CsVO_3$
co-dopado con Nd^{3+}/Yb^{3+}

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA APLICADA

por

María Esmeralda González Hernández

Asesorada por

Dr. Rosendo Leovigildo Lozada Morales

Dr. Vicente Vargas García

Puebla Pue.
Diciembre 2025

Título: Propiedades Estructurales y Luminiscentes del $CsVO_3$
co-dopado con Nd^{3+}/Yb^{3+}

Estudiante: MARÍA ESMERALDA GONZÁLEZ HERNÁNDEZ

COMITÉ

Dr. Ricardo Agustín Serrano
Presidente

Dra. Laura Elvira Serrano de la Rosa
Secretario

Dr. Juan José Gervacio Arciniega
Vocal

Dr. Omar Soriano Romero
Suplente

Dr. Rosendo Leovigildo Lozada Morales
Dr. Vicente Vargas García
Asesor

Agradecimientos

Agradezco a los doctores Rosendo L. Lozada Morales y Teodoro Rivera Montalvo, responsables técnicos del proyecto *Desarrollo de Materiales Luminiscentes Basados en Vanadatos Compuestos con Cesio y Rubidio para un Consumo Eficiente de Energía Sostenible* con clave: 0032-VIEPIP2024, de la convocatoria consorcios IPN-BUAP. Por el apoyo económico relacionado con la compra de los materiales necesarios para llevar a cabo la realización de este proyecto de investigación.

Agradezco a la VIEP por el apoyo otorgado mediante el programa "Proyectos de Investigación VIEP 2025" con el proyecto titulado *Wolframos metálicos, como base de la investigación de nuevos fósforos de alta eficiencia cuántica* con ID: 00467, con el doctor Rosendo L. Lozada Morales como responsable.

Finalmente, quiero agradecer a mi familia, a mi mamá, mi papá y mis hermanos por siempre cuidarme y apoyarme. De igual forma agradezco a todas las personitas que quiero, a mis amigos, compañeros y a Iván, por hacer este proceso más agradable. Y por supuesto, a Vladis y Botas por estar todas las madrugadas pisando el teclado.

Resumen

Este trabajo estudia las propiedades estructurales y luminiscentes del cristal de vanadato de cesio ($CsVO_3$) sintetizado mediante la técnica de reacción de estado sólido, la cual es una técnica versátil y ecológica utilizada en la industria. Se realizó el dopaje de la matriz $CsVO_3$ con iones Nd^{3+} en diferentes porcentajes (0.5, 1, 1.5, 3, 4.5 y 6 mol%), posteriormente se realiza el co-dopaje con iones de Yb^{3+} a la muestra que presente las mejores características fotoluminiscentes, obteniendo así: $CsVO_3 : Nd^{3+}/Yb^{3+}$.

Los patrones de difracción de Rayos X, pertenecientes a $CsVO_3 : Nd^{3+}/Yb^{3+}$, muestran que la estructura cristalina es la característica del $CsVO_3$, la incorporación de los iones de Nd^{3+} e Yb^{3+} hace que la estructura se modifique presentando fases adicionales las cuales fueron identificadas. Por su parte, mediante las espectroscopias Raman y FTIR se corroboró la existencia de vibraciones asociadas a las unidades del $[VO_4]^{3-}$.

Los espectros fotoluminiscentes (PL) de $CsVO_3 : Nd^{3+}$ muestran que la banda de excitación se localiza en la región ultravioleta (UV) tiene un máximo en 365 nm, esta banda de absorción corresponde a la transición $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ asociada a $[VO_4]^{3-}$. Mientras que la emisión presenta una banda en el espectro visible (VIS) con un máximo en 535 nm, esta emisión corresponde a las transiciones $^3T_1 \rightarrow ^1A_1(548nm)$ y $^3T_2 \rightarrow ^1A_1(486nm)$. Para la emisión en el infrarrojo cercano (NIR), se utilizó como fuente de excitación un láser de 808 nm con una potencia de bombeo de 370 mW. El espectro de emisión en el NIR corresponde a las transiciones $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ y $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ de los iones Nd^{3+} , adicionalmente se observa en las muestras dopadas con Yb^{3+} la transición $^4F_{5/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ característica de este ion. A partir de los tiempos de vida se calculó la eficiencia de transferencia de energía de Nd^{3+}/Yb^{3+} , siendo esta de 33.03%.

Objetivos

Objetivo general.

Realizar la síntesis del compuesto $CsVO_3$ mediante la técnica de reacción de estado sólido dopado con los iones lantánidos de Neodimio (Nd^{3+}) e Iterbio (Yb^{3+}). Con la finalidad de estudiar las propiedades estructurales y luminiscentes de dicho material, mediante el uso de diferentes técnicas de caracterización.

Objetivos específicos.

- Establecer las condiciones óptimas para realizar la síntesis del $CsVO_3$ mediante la reacción de estado sólido.
- Una vez sintetizado el $CsVO_3$ realizar la caracterización fotoluminiscente y estructural del mismo.
- Con la matriz de $CsVO_3$ completamente caracterizada, se realizará el dopaje de los iones de Neodimio (Nd^{3+}) e Iterbio (Yb^{3+}) para obtener el $CsVO_3 : Nd^{3+}/Yb^{3+}$.
- Una vez sintetizado el $CsVO_3 : Nd^{3+}/Yb^{3+}$, caracterizar y analizar sus propiedades estructurales mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD), de la misma forma, obtener sus principales modos vibracionales mediante espectroscopia Raman y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).
- Realizar la caracterización luminiscente, obteniendo los espectros de excitación y emisión en el visible e IR y tiempos de vida del $CsVO_3 : Nd^{3+}/Yb^{3+}$.
- Analizar los resultados obtenidos para describir las propiedades de $CsVO_3 : Nd^{3+}/Yb^{3+}$.
- Estudiar las posibles transferencias de energía entre los iones Nd^{3+}/Yb^{3+} . mediante sus características fotoluminiscentes.

Introducción

Los cristales dopados con iones de lantánidos, como el Neodimio (Nd^{3+}), han demostrado un gran potencial en el desarrollo de láseres pulsados sintonizables en el rango infrarrojo, así como en diversas aplicaciones optoelectrónicas [1]. Entre las matrices, el metavanadato de Cesio ($CsVO_3$) es un huésped bastante eficiente entre la familia de los vanadatos, destaca por sus propiedades químicas y físicas, tales como alta eficiencia cuántica, amplia banda de absorción en el visible, intensa luminiscencia y notable brillo, lo que lo posiciona como candidato prometedor para dispositivos emisores de luz y fósforos para LED blancos [2, 3]. El dopaje de $CsVO_3$ con Nd^{3+} resulta particularmente atractivo debido a la amplia gama de transiciones ópticas de este ion en la región visible e infrarroja, que incluyen una fuerte absorción en 800–840 nm asociada a la transición $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$, coincidente con la emisión de diodos láser comerciales centrados en 808 nm, proporcionando una fuente de excitación bastante asequible [4].

Además del dopaje individual con Nd^{3+} , en este trabajo se exploró el co-dopaje con Iterbio (Yb^{3+}), un ion cuyo espectro óptico es particularmente simple dentro de la serie de los lantánidos, dominado por la transición $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ [5]. Esta simplicidad, junto con su eficiencia de emisión en el infrarrojo cercano, lo convierte en un receptor ideal de energía transferida desde otros iones. La interacción $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ constituye un caso representativo de transferencia de energía no radiativa entre tierras raras, fenómeno ampliamente estudiado en sistemas cristalinos y vítreos [5]. Los láseres basados en Yb^{3+} han mostrado ventajas notables, tales como la ausencia de absorción en el estado excitado, un rango de emisión en el NIR y una mayor eficiencia de oscilación [6]. Asimismo, los cristales no lineales co-dopados con Nd^{3+}/Yb^{3+} han atraído un creciente interés por permitir la combinación de las múltiples rutas de bombeo del Neodimio con las excelentes propiedades láser del Iterbio, emergiendo como sistemas prometedores para la generación de láseres pulsados y modulables [1, 7, 8].

Por lo tanto, el presente trabajo tiene como objetivo sintetizar $CsVO_3$ mediante una reacción de estado sólido, e incorporar iones Nd^{3+} en distintas concentraciones (0.5–6.0 mol %), así como preparar sistemas codopados con Nd^{3+}/Yb^{3+} , con el propósito de analizar la relación entre composición, estructura cristalina y propiedades luminiscentes. Se busca comprender cómo el dopaje y co-dopaje influyen en el comportamiento luminiscente del material.

El contenido de este trabajo se organiza en cuatro capítulos: Marco teórico, metodología experimental, resultados y conclusiones. En el primero se presentan los fundamentos teóricos y el estado del arte, abordando la física del estado sólido, las estructuras cristalinas, así como los principios fundamentales de las técnicas de caracterización empleadas. El segundo capítulo describe la metodología experimental, desde la síntesis hasta las técnicas de análisis. En el tercero se muestran y discuten los resultados estructurales, su composición y relación con las características luminiscentes obtenidas, profundizando con un análisis comparativo con la literatura. Finalmente, el cuarto capítulo recoge las conclusiones y perspectivas de trabajo futuro.

Índice general

Agradecimientos	V
Resumen	VII
Objetivos	IX
Introducción	XI
1. Marco teórico	1
1.1. Introducción a la física del estado sólido	1
1.2. Sólidos amorfos	1
1.3. Sólidos cristalinos	1
1.4. Interacción de la radiación con la materia	3
1.5. Técnicas de caracterización.	4
1.5.1. Difracción de rayos X	4
1.5.2. Espectroscopia FTIR	6
1.5.3. Espectroscopia Raman	8
1.5.4. Fotoluminiscencia	9
2. Metodología experimental	13
2.1. Síntesis de estado sólido.	14
2.2. Equipos de medición y preparación de las muestras.	17
3. Análisis de resultados	19
3.1. Difracción de rayos X	19
3.2. Espectros FTIR y Raman	25
3.3. Propiedades luminiscentes	31
4. Conclusiones	41
A.	43
Bibliografía	45

Índice de figuras

1.1. Estructura ortorrómbica de $CsVO_3$, obtenida con el software Vesta y la carta CIF 1527493	3
1.2. Difractómetro de rayos X, modificado de [9, 10].	4
1.3. Reflexión de Bragg, modificado de [10,11].	5
1.4. Espectrómetro para FTIR, modificado de [12].	7
1.5. Esquema del espectroscopio micro Raman LabRAM HR.	8
1.6. Esquema para espectroscopía de emisión y excitación.	10
2.1. (a) Preparación de los reactivos y material a utilizar; (b) pesaje correspondiente a cada muestra en balanza digital; (c) colocación del material en molineta mecánica para mezclar, homogenizar y moler; (d) tratamiento térmico en mufla; (e) caracterización estructural y luminiscente.	16
3.1. Análisis de XRD de $CsVO_3$ con la carta ICDD reportada del mismo compuesto No.00-070-0680.	19
3.2. Análisis de XRD de $CsVO_3$ activado con diferentes porcentajes de Nd^{3+} comparado con su matriz y las cartas ICDD: No. 00-070-006 80 ($CsVO_3$), No. 00-072-0859 (Nd_2VO_4), No. 00-072-0685 (Nd_2O_3).	20
3.3. Análisis de XRD de $CsVO_3$:1.0 mol% Nd^{3+} dopado con diferentes porcentajes de Yb^{3+} comparado con las cartas ICDD: No. 00-070-006 ($CsVO_3$), No. 00-072-0859 ($NdVO_4$, No. 00-072-0685 (Nd_2O_3) y No. 00-034-1197 (Yb_2O_4).	22
3.4. Barras de error de los tamaños de cristalitas calculados para las muestras dopadas con Nd^{3+} y co-dopadas con Nd^{3+}/Yb^{3+}	24
3.5. Espectros FTIR de las muestras $CsVO_3$: x mol% Nd^{3+} en el rango de 400 a 2000 cm^{-1}	25
3.6. Espectros FTIR de las muestras $CsVO_3$: 1.0 mol% Nd^{3+} / y mol% Yb^{3+} en el rango de 400 a 2000 cm^{-1}	26
3.7. Espectros Raman para las muestras dopadas con diferentes porcentajes de Nd^{3+}	28
3.8. Espectros Raman para las muestras dopadas con diferentes porcentajes de Yb^{3+}	29
3.9. (a) Espectro de excitación de la matriz $CsVO_3$, monitoreando la emisión en 535 nm; (b) Espectro de emisión de la matriz, $CsVO_3$, monitoreado bajo excitación en 365 nm.	31
3.10. (a) Espectro de excitación de $CsVO_3$ activado con diferentes porcentajes de Nd^{3+} monitoreando la emisión en 535 nm, (b) y (c) componentes gaussianos de los espectros de excitación de la matriz $CsVO_3$ y el fosforo $CsVO_3$: 3.0 mol% Nd^{3+}	32
3.11. Diagrama esquemático de niveles de energía del tetraedro $[VO_4]^{-3}$ junto con las transiciones electrónicas.	33
3.12. Espectro de emisión de $CsVO_3$ activado con diferentes porcentajes de Nd^{3+} monitoreado en la región visible bajo excitación en 365 nm	34

3.13. (a), (b) Componentes gaussianos de los espectros de emisión de $CsVO_3$ y $CsVO_3$ dopado con diferentes porcentajes de Nd^{3+} monitoreado en la región visible bajo excitación en 365 nm, respectivamente; (c) pastillas de las muestras de $CsVO_3$ dopadas con diferentes porcentajes de Nd^{3+} , ordenadas de forma descendente: 0.5, 1.0, 1.5, 3.0, 4.5, 6.0 mol %, bajo una lámpara UV con longitud de onda de 365 nm.	35
3.14. Espectro de emisión de $CsVO_3$ dopado con diferentes porcentajes de Nd^{3+} monitoreado en el infrarrojo bajo excitación en 808 nm.	36
3.15. Espectro de emisión de $CsVO_3$ activado con diferentes porcentajes de Yb^{3+} monitoreado en el infrarrojo bajo excitación en 808 nm.	37
3.16. Diagrama esquemático de niveles de energía de los iones de Nd^{3+} e Yb^{3+}	38
3.17. Curvas de decaimiento para los tiempos de vida para las muestras de $CsVO_3$, dopadas con 1.0 mol % Nd^{3+} y con 1.0 mol % Nd^{3+} / 0.5 mol % Yb^{3+} , 1.0 mol % Nd^{3+} / 1.0 mol % Yb^{3+}	39

Índice de tablas

1.1. Los siete sistemas cristalinos, sus restricciones respecto a la métrica y número de redes.	2
2.1. Reactivos precursores.	13
2.2. Cantidad de reactivo para 1 gramo de los diferentes porcentajes de Nd^{3+}	14
2.3. Cantidad de reactivo para 1 gramo de los diferentes porcentajes de Yb^{3+}	14
3.1. Cuantificación del porcentaje presente de cada compuesto en las muestras de $CsVO_3$: x % mol Nd^{3+} , realizado por el software Match!	21
3.2. Tamaño de cristalito para cada compuesto identificado en las muestras $CsVO_3$: x mol % Nd^{3+}	23
3.3. Tamaño de cristalito para cada compuesto identificado en las muestras $CsVO_3$: 1.0 mol % Nd^{3+} / y mol % Yb^{3+}	23
3.4. Cálculo del porcentaje de cada uno de los modos vibracionales identificados en los espectros de FTIR	27
3.5. Cálculo del porcentaje de cada uno de los modos vibracionales identificados en los espectros de FTIR	27
3.6. Enlaces identificados para los espectros Raman, correspondientes a los que se encuentran en la literatura [13-16]	30
3.7. Comparación de las intensidades en los espectros de excitación y emisión de las muestras dopadas con Nd^{3+} con respecto a la intensidad de la matriz.	34
3.8. Parámetros del ajuste de doble exponencial α_1 , α_2 , τ_1 y τ_2 ; tiempos de vida media promedios τ_{prom} y eficiencia de transferencia η_{ET}	40

Capítulo 1

Marco teórico

1.1. Introducción a la física del estado sólido

En la física del estado sólido se intenta explicar las propiedades de la materia común de la Tierra. El estado sólido es uno de los cuatro estados de la materia, junto con el estado líquido, el estado gaseoso y el estado plasmático. El término “sólido” se aplica a las sustancias elásticas rígidas, pero también existen materiales cuyo comportamiento es tanto elástico como plástico o viscoso, no obstante, también se pueden considerar dentro de los sólidos sustancias que al mismo tiempo se comportan como sólido y como fluido. De acuerdo con la definición anterior, el estado sólido puede ser clasificado en sólidos cristalinos y amorfos.

1.2. Sólidos amorfos

Entre los materiales amorfos se caracterizan por tener enlaces fuertes entre sus moléculas o átomos, no tienen una estructura bien definida por lo que, poseen poca o nula periodicidad geométrica. El ejemplo más común de materiales amorfos son los vidrios, los cuales muestran simetría local que no preserva a largo alcance; carecen de un punto de fusión definido, experimentan una transición reversible de estado líquido al estado rígido, presentan patrones de difracción sin picos de alta intensidad, estos materiales son casi siempre viscoelásticos y se pueden considerar como líquidos sobre enfriados, etc. Los vidrios son importantes para la propagación de la luz, debido a que, las ondas de la luz tienen una longitud de onda mayor a la de los electrones y ven un promedio sobre el orden local irregular en sí [11].

1.3. Sólidos cristalinos

Las sustancias cristalinas se caracterizan por una periodicidad casi perfecta en su estructura atómica, gracias a esta estructura regular se facilita comprender y calcular sus propiedades físicas, debido a esto se suelen comprender mejor a los sólidos cristalinos que a los sólidos y líquidos amorfos. El estudio serio de la física del estado sólido comenzó gracias a la publicación de propiedades de los cristales y sus electrones, dándonos a conocer que, el estado cristalino cuenta con mayor practicidad para el estudio de la física de los materiales, ya que, las propiedades electrónicas importantes de los sólidos se expresan mejor en cristales, un ejemplo de ello es que las propiedades más importantes de los semiconductores dependen de la estructura cristalina del huésped, los electrones cuentan con componente con longitudes de onda corta que responden al orden periódico de las muestras [11]. Por estas características son adecuados para diversas aplicaciones como fósforos luminiscentes, dispositivos optoelectrónicos, dispositivos fotovoltaicos, diodos láser, etc [9].

Un cristal ideal se construye añadiendo átomos en un entorno constante de grupos idénticos de átomos repetidos infinitamente, sin embargo, los cristales reales no son infinitamente grandes y tienen un límite en su superficie. Estos grupos son llamados base y la construcción virtual de puntos matemáticos que describe la distancia y dirección de una base a otra, es llamada red.

Una base se trata de átomos o moléculas, el número de estos en la base pueden ser uno o más de uno, cada punto de la red representa una base con una disposición periódica y cristalina, es decir, cada base en un cristal es idéntico a todos los demás en composición, disposición y orientación.

Una red es una disposición infinita de puntos matemáticos en el espacio (3D), en el plano (2D) o en una línea (1D), en el que todos los puntos tienen el mismo entorno [17]. Una red se caracteriza por sus vectores, una red en el espacio (3D) puede definirse mediante tres vectores de traslación:

$$a_1, a_2, a_3 \tag{1.1}$$

De modo que la disposición de los átomos en el cristal parece la misma al ser observada desde un punto r , que desde un punto trasladado por un múltiplo de a, r' , para todo u_i definido en la red:

$$r' = r + u_1 a_1 + u_2 a_2 + u_3 a_3 \tag{1.2}$$

donde los u_i son constantes diferentes de cero; a_1, a_2, a_3 son elementos de una base; r y r' son vectores de posición en diferentes bases. Estos tres vectores de red, caracterizados por sus longitudes y direcciones, abarcan la celda unitaria.

Para las redes en el espacio (3D) existen 14 tipos, estos agrupados en 7 sistemas cristalinos, como se muestra en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1: Los siete sistemas cristalinos, sus restricciones respecto a la métrica y número de redes.

Sistema cristalino	Restricciones sobre		Número de redes
	ejes	ángulos	
Triclínico	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	1
Monoclínico	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	2
Ortorrómico	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4
Tetragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	2
Cúbico	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3
Trigonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$	1
Hexagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$	1

Estos sistemas cristalinos difieren en cuanto a sus parámetros de red, ya que, este sistema de clasificación se basa en la simetría [11].

El sistema con el que cuenta el material que se analizará a lo largo de esta tesis, es el ortorrómico, como se muestra en la Figura 1.3, en este sistema, la simetría determina que todos los ángulos sean ortogonales, por otro lado, la longitud de los ejes puede ser cualquiera y diferente entre sí.

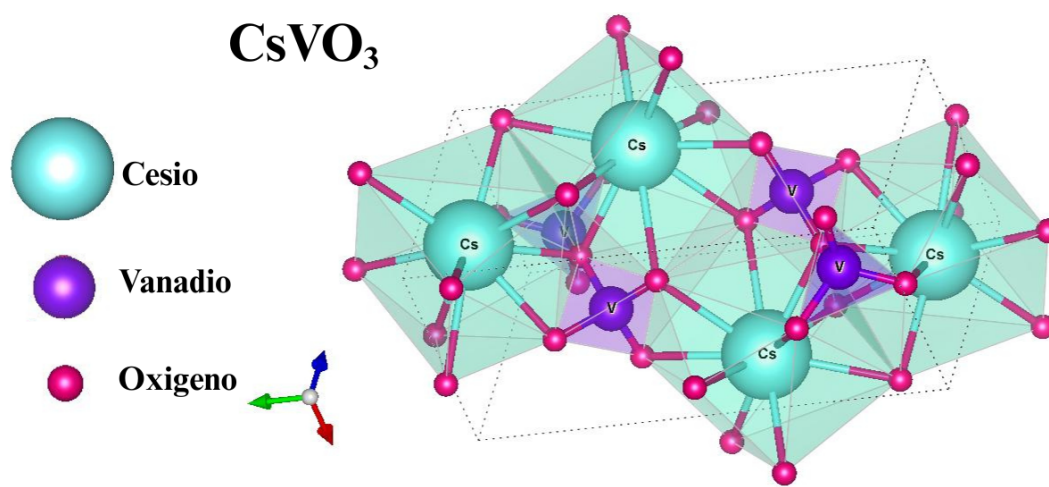


Figura 1.1: Estructura ortorrómbica de $CsVO_3$, obtenida con el software Vesta y la carta CIF 1527493.

1.4. Interacción de la radiación con la materia

La espectroscopia es el estudio de la interacción de la radiación electromagnética (la propagación de energía a través del espacio) con la materia, que implica la absorción, emisión o dispersión de la radiación por el material estudiado. En la teoría clásica, el comportamiento de la radiación se ha atribuido a su naturaleza ondulatoria, no obstante, existen ciertos fenómenos ópticos (como el efecto fotoeléctrico) cuya explicación no se puede abordar a través de la teoría ondulatoria, y que requieren que la radiación sea considerada como un flujo de partículas llamadas fotones, para poder explicar los procesos de emisión y absorción de energía observados en dichos fenómenos. Las espectroscopias atómicas y moleculares se relacionan principalmente con la absorción o emisión y los cambios que ocurren son consecuencia de la interacción con la energía de la radiación. La espectroscopia de emisión se limita en gran medida a las regiones visible y ultravioleta, por otro lado, la espectroscopia de absorción es una técnica más utilizada en todas las regiones del espectro. Los métodos de difracción, sin embargo, involucran la naturaleza ondulatoria de la radiación y se basan en la interpretación de los patrones de interferencia entre ondas al encontrarse con obstáculos de dimensiones aproximadamente cercanas a su longitud de onda, dependen de la estructura cristalina y de la longitud de onda [10,11,18,19].

La información sobre la materia se obtiene del espectro de radiación modificado por su interacción con la configuración electrónica y magnética de moléculas o cristales, estos espectros pueden proporcionar información detallada sobre la estructura y las propiedades químicas del sistema [19,20].

1.5. Técnicas de caracterización.

1.5.1. Difracción de rayos X

Los Rayos X se tratan de radiación electromagnética caracterizada por una longitud de onda en el rango $0,01 - 10nm$. Fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán *Röntgen* y nombrados así debido a que en aquella época su naturaleza era desconocida. Tiempo después, en el año 1912 se descubrió la difracción de Rayos X en cristales, lo que dio lugar a una nueva técnica para el estudio estructural de la materia, la espectroscopía de Rayos X (XRD) [10,21].

La espectroscopía de difracción de rayos X (XRD) es una técnica analítica fundamental para el estudio de materiales, ya que permite identificar el orden atómico a largo alcance en sólidos cristalinos y obtener información estructural en materiales no cristalinos. El método consiste en irradiar una muestra con un haz de rayos X, el cual es difractado por los planos cristalinos de los átomos de acuerdo con la ley de Bragg [4,9].

Cuando un haz de rayos X incide sobre un cristal, se genera un patrón de difracción caracterizado por picos en posiciones angulares específicas (θ) relacionados con el espaciamiento interplanar (d_{hkl}). La intensidad y posición de estos picos están directamente vinculadas con propiedades estructurales como la fase cristalina, el grado de cristalinidad, el tamaño de partícula y la distribución atómica [22].

El análisis comparativo del patrón experimental con la base de datos del Comité Conjunto de Estándares de Difracción de Polvos (JCPDS) permite determinar la simetría, orientación cristalina, distancias interatómicas y composición del material, proporcionando así una caracterización completa de su estructura interna [22].

Para la caracterización estructural mediante la técnica de XRD se utilizan difractómetros de Rayos X. La composición de estos difractómetros consta de una fuente de rayos X que usualmente se obtienen de un tubo de rayos catódicos calentando un filamento para producir electrones, los cuales son acelerados aplicando un voltaje e impactando sobre la muestra a analizar. A través de un goniómetro permite colocar la muestra en cualquier orientación del espacio para producir una difracción, posteriormente un detector registra y procesa la señal de los rayos X. Finalmente se envía a una computadora para procesar la información y así obtener los espectrogramas de muestras, como se muestra en la Figura 1.2 [9].

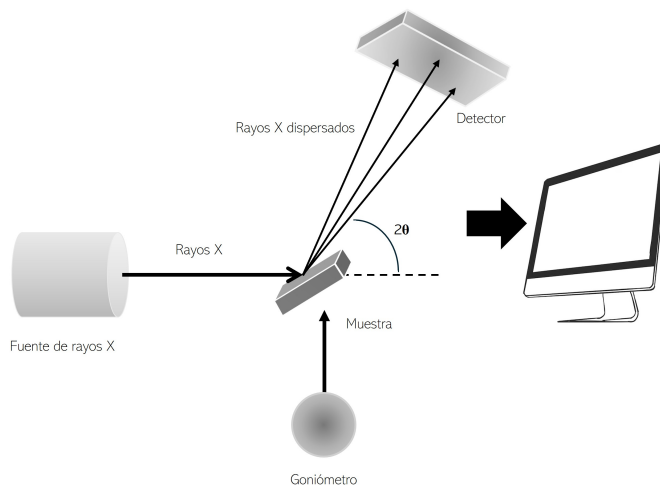


Figura 1.2: Difractómetro de rayos X, modificado de [9, 10].

Ley de Bragg

En 1913, W.H. Bragg y W.L. Bragg presentaron una explicación simple para los rayos difractados por un cristal, esta consiste en considerar ondas incidentes que se reflejan especularmente en una red cristalina formada por planos paralelos de átomos, cada uno de los planos refleja sólo una fracción muy pequeña de la radiación. Entonces, la difracción es observada cuando los haces reflejados provenientes de dos diferentes planos adyacentes presentan interferencia constructiva, para lo cual se requiere que después de la reflexión ambos haces sigan estando en fase, es decir, que la diferencia de caminos ópticos (CO) recorridos por cada frente de onda sea igual a múltiplos enteros n de la longitud de onda (λ), y dado que la diferencia de CO es igual a $2d\sin(\theta)$, la interferencia constructiva se presentará si se cumple la siguiente condición:

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (1.3)$$

Siendo (d) la separación de los planos cristalinos, (n) el orden de interferencia y (θ) el ángulo entre el rayo incidente y el plano. Esta condición que es consecuencia de la periodicidad de la red se conoce como Ley de Bragg y se presenta en la Figura 1.3 [10, 11].

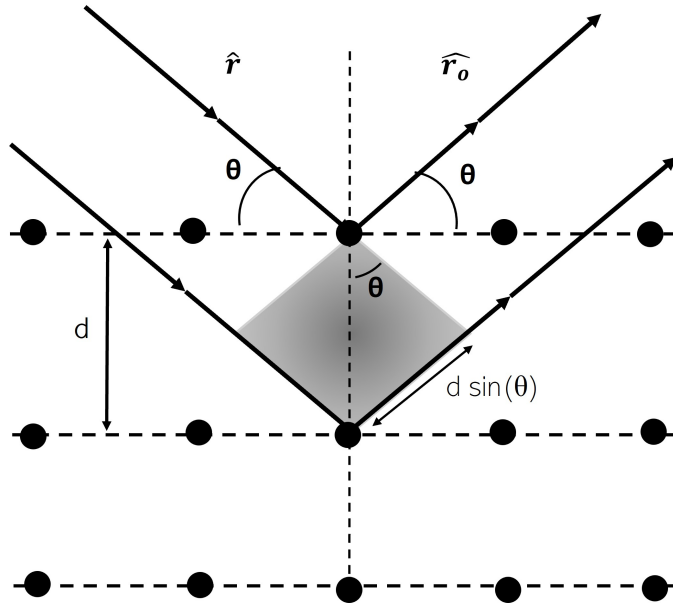


Figura 1.3: Reflexión de Bragg, modificado de [10,11].

Cada reflexión que cumple la ley de Bragg da lugar a un pico en el patrón de difracción o difractograma. Los observables más relevantes de un difractograma son:

- La posición del pico, que proporciona información sobre los parámetros de red y la simetría (grupo de espacio).
- La intensidad relativa de los picos, es un parámetro polifactorial que está relacionado con las posiciones de los átomos dentro de la celda unidad (x , y , z).
- La anchura y forma de los picos están relacionados con la configuración instrumental y la estructura real de la muestra (efectos de tamaños y tensiones de distintos tipos) [21].

Debye-Scherrer

Existen diversos métodos de estimación del tamaño del cristal asociados a la difracción de rayos X que se han desarrollado a lo largo de los años. En general, el tamaño de los granos que constituyen una muestra en polvo puede ser obtenido por métodos directos (microscopía electrónica) o métodos indirectos (difracción de rayos X, espectroscopía Raman, etc). Para este trabajo se utilizará la aproximación de Scherrer [21].

Los primeros científicos en investigar el efecto del tamaño limitado de partícula en los patrones de difracción de rayos X fueron Debye y Scherrer. La difracción de rayos X es un método conveniente para determinar el tamaño medio de cristalitas en materiales nanocristalinos en polvo. Resulta que en un patrón de difracción de polvo las líneas del espectro se ensanchan más de lo normal cuando las partículas son muy pequeñas, mientras que el ensanchamiento disminuye con el aumento en el tamaño de partícula. Tomando en cuenta tal ensanchamiento en los picos de difracción, la ecuación de Debye-Scherrer que se utiliza para calcular el tamaño de grano del cristalito viene dada por:

$$DS_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta} \quad (1.4)$$

donde DS_{hkl} es el tamaño del cristal en la dirección perpendicular de los planos de la red, hkl , los índices de Miller de los planos analizados, K es el factor de forma adimensional, que cuenta con un valor típico de 0.9, λ es la longitud de onda del haz incidente de los rayos X, β_{hkl} es el ancho del pico máximo de difracción a la altura media (FWHM) y θ es el ángulo de difracción medido en grados [10, 23]. Es importante destacar que la ecuación de Scherrer solo puede aplicarse para tamaños promedio de 10 a 100 nm (dependiendo del instrumento, la muestra y la relación señal-ruido), ya que el ensanchamiento del pico de difracción disminuye al aumentar el tamaño del cristalito y resulta difícil separar el ensanchamiento del pico debido al tamaño del cristalito del ensanchamiento debido a otros factores [23].

1.5.2. Espectroscopia FTIR

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se ha consolidado como la técnica más utilizada dentro del análisis por infrarrojo. Su principio es sencillo: un haz de radiación infrarroja atraviesa la muestra, parte de esta radiación es absorbida y otra parte se transmite. El resultado es un espectro característico que refleja cómo interactúan las vibraciones moleculares con la radiación, es decir, una auténtica “huella digital” del material. Cada pico del espectro se asocia a las frecuencias de vibración de enlaces específicos, lo que permite identificar la presencia de determinados grupos funcionales. Dado que la disposición atómica varía de un compuesto a otro, ningún espectro IR es idéntico a otro, lo que convierte al FTIR en una herramienta poderosa para la identificación cualitativa de materiales. Además, la intensidad de los picos ofrece información cuantitativa, ya que está directamente relacionada con la cantidad de sustancia presente en la muestra [12]. La espectroscopia FTIR se basa en el tratamiento de una señal mediante la transformada de Fourier. Este espectro permite identificar diferentes modos de vibración en la región infrarroja, su número de onda y su intensidad en unidades arbitrarias. El espectro IR obtenido del espectrómetro FTIR se encuentra en la región del IR medio entre 4000 y 666 cm^{-1} . Las energías de transición correspondientes a los cambios en el estado de energía vibracional de muchos grupos funcionales que se ubican en la región del IR medio (4000-400 cm^{-1}), por lo tanto, la aparición de una banda de absorción en esta región puede utilizarse para determinar la existencia de grupos funcionales específicos dentro de la molécula [9, 24].

El instrumento que determina el espectro de absorción de un compuesto se llama espectrofotómetro. El espectrofotómetro por transformada de Fourier proporciona el espectro IR mucho más

rápidamente que el espectrofotómetro tradicional. Hay tres componentes básicos de un espectrofotómetro FTIR: una fuente de radiación, un interferómetro y un detector, como se observa en la Figura 1.4. El instrumento produce un haz de radiación IR, que se emite desde una fuente de cuerpo negro brillante. Posteriormente, el haz pasa a través del interferómetro (interferómetro de Michelson) donde se lleva a cabo la codificación espectral. La recombinación de haces con diferentes longitudes de trayectoria en el interferómetro crea una interferencia constructiva y destructiva llamada interferograma. El haz ahora ingresa al compartimento de muestras y la muestra absorbe frecuencias específicas de energía, que son características únicas de la muestra del interferograma. Luego, el detector mide la señal especial del interferograma en energía en función del tiempo para todas las frecuencias simultáneamente, mientras que, se superpone un haz para proporcionar un punto de referencia para el funcionamiento del instrumento. Finalmente, el espectro deseado se obtuvo después de que el interferograma reste automáticamente el espectro del fondo del espectro de la muestra mediante un software de transformación de Fourier, para su interpretación. Por lo general un espectro FTIR se presenta el porcentaje de transmisión (T %) o absorbancia (A %) versus el número de onda (cm^{-1}), por lo que la señal de interés presenta las bandas en sentido descendente para T % o ascendente para A % [9, 12, 24].

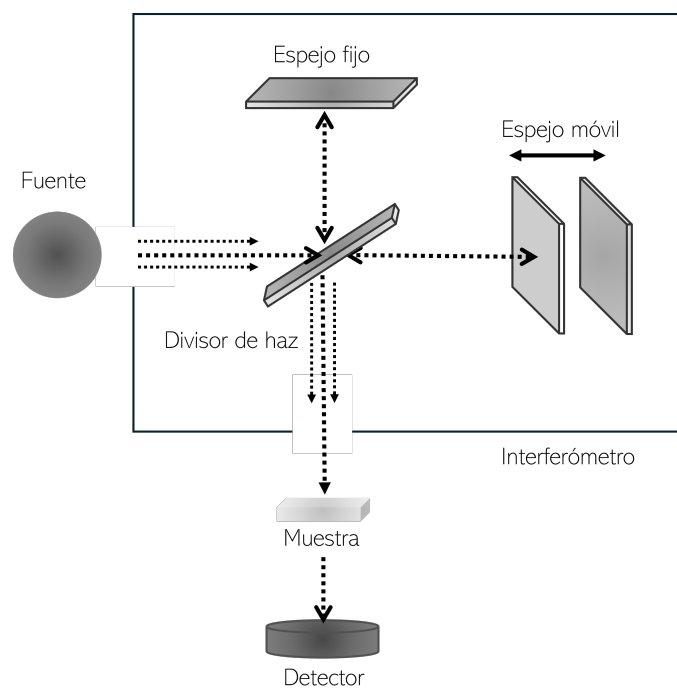


Figura 1.4: Espectrómetro para FTIR, modificado de [12].

1.5.3. Espectroscopia Raman

El efecto Raman es un fenómeno de dispersión de la luz, la muestra es irradiada por intensos haces de láser en la región UV-visible (ν_i) y la luz dispersada se observa generalmente en dirección perpendicular al haz incidente. La frecuencia de la luz dispersada puede estar en la misma frecuencia que la radiación del haz incidente (ν_i), a esto se le denominada dispersión Rayleigh o en alguna frecuencia desplazada $\nu_s = \nu_i \pm \nu_m$ (donde ν_m es una frecuencia interna que corresponde a una frecuencia vibracional de una molécula), denominada dispersión Raman, aquí se dan dos casos:

- Dispersión Stokes: cuando la dispersión de la radiación va hacia el lado de menor frecuencia (hacia el rojo) de la línea de excitación.
- Dispersión anti-Stokes: cuando la luz dispersada se encuentra en frecuencias más altas que la línea de excitación (hacia el azul).

Así, en espectroscopia Raman, medimos la frecuencia vibracional (ν_m) como un desplazamiento de la frecuencia del haz incidente (ν_i). [10, 20, 25, 26].

La espectroscopia Raman es una técnica de caracterización de materiales que se utiliza para estudiar los modos de vibración de los compuestos estudiados. Se basa en el análisis de la luz dispersada de forma inelástica [10, 20].

Un espectrómetro Raman comercial suele estar constituido por cuatro elementos principales: la fuente de excitación, normalmente un láser de onda continua (CW); el sistema encargado de iluminar y recolectar la señal de la muestra; el dispositivo de selección de longitudes de onda, y finalmente, los módulos de detección junto con el sistema de control y procesamiento computacional, se muestra un arreglo de estos componentes en la Figura 1.5 [26].

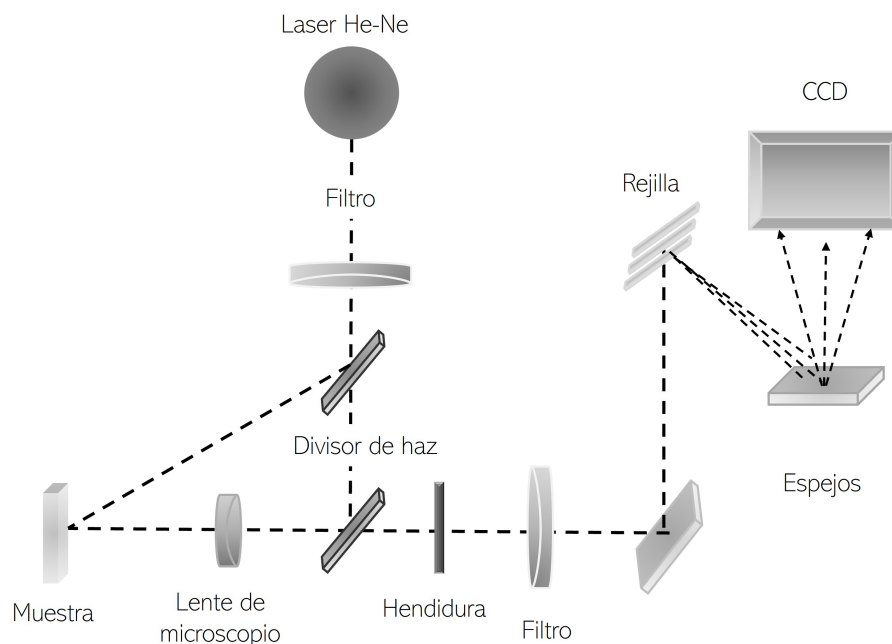


Figura 1.5: Esquema del espectroscopio micro Raman LabRAM HR.

1.5.4. Fotoluminiscencia

Por el término “luminiscencia de sólidos” entendemos un excedente de la radiación electromagnética (luz) emitida. Desde el punto de vista de la termodinámica, la luminiscencia es una radiación de no equilibrio, esto significa, que el sólido necesita que se le administre energía extra, es decir energía de excitación. El electrón es excitado a un nivel energético superior mediante algún método de excitación, la luminiscencia se puede clasificar de acuerdo al método de excitación, algunos de estos pueden ser:

- Electroluminiscencia, con el flujo de corriente eléctrica a través del material consecuente tras aplicar un campo eléctrico.
- Quimioluminiscencia, en ciertos tipos de reacciones químicas exotermicas parte del calor liberado irradia en forma de luz.
- Fotoluminiscencia, excitación con luz.

Entre otros, siendo la fotoluminiscencia el fenómeno físico de nuestro interés, cuando se excita con fotones de longitud de onda corta, generalmente luz ultravioleta, con una longitud de onda de excitación menor a la longitud de onda de emisión, $\lambda_{ex} \leq \lambda_{em}$, relación determinada por la ley de Stokes. Esta energía adicional se transforma dentro del medio en radiación luminiscente, los electrones se excitan a estados de mayor energía, lo que implica una absorción de energía de excitación en el material y su posterior transformación gradual [27].

Los materiales luminiscentes son en su mayoría materiales sólidos inorgánicos que constan de una red cristalina, usualmente dopada intencionalmente con impurezas, la luminiscencia que tiene su origen en defectos o impurezas de la red es llamada luminiscencia extrínseca, al contrario de la luminiscencia intrínseca, que se origina en una red cristalina pura y sin defectos. La mayoría de los semiconductores deben su intensa radiación luminiscente a la presencia de impurezas [27].

El objetivo de la espectroscopia de luminiscencia experimental es dispersar la radiación luminiscente en un espectro, que posteriormente se detecta y registra. Permite estudiar la emisión de luz en materiales y los niveles electrónicos involucrados en la generación de estas emisiones, permitiendo comprender la estructura electrónica y el comportamiento de un material. Esta metodología se basa en la excitación de muestras mediante luz, lo que provoca la emisión de fotones en un material, pasando por un detector que convierte la señal óptica en una señal eléctrica, tras ser procesada da como salida una gráfica de intensidad de luminiscencia vs la longitud de onda [9, 10, 27].

Espectros de emisión y excitación

Se habla de espectros de excitación y emisión, cuando la señal de luminiscencia se mide en función de la longitud de onda de emisión (λ_{em}) a una onda de longitud de excitación fija (λ_{ex}) o viceversa.

- Espectro de excitación: Señal de luminiscencia medida en función de λ_{ex} con una λ_{em} fija.
- Espectro de emisión: Señal de luminiscencia medida en función de λ_{em} con una λ_{ex} fija.

El método que se utiliza para medir los espectros de excitación y emisión es a través de un espectrofluorímetro, compuesto generalmente por una lámpara de Xenón, como fuente de luz, un monocromador, como dispositivo dispersor para observar el contenido espectral de la emisión de luminiscencia y para seleccionar tanto las λ_{em} como las λ_{ex} , como detector, un tubo fotomultiplicador (PMT) y una computadora para registrar y cuantificar los espectros de emisión y excitación, esto se presenta en la Figura 1.6 [9, 27].

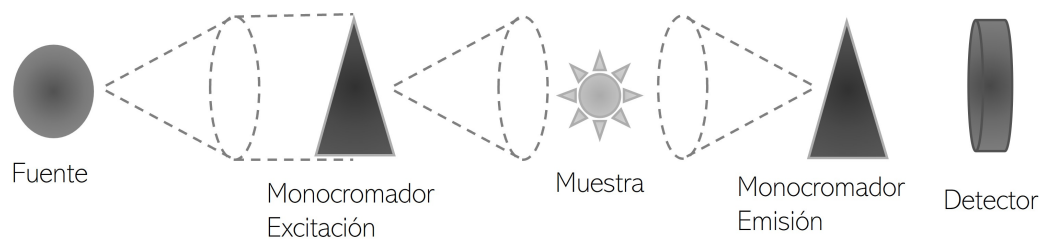


Figura 1.6: Esquema para espectroscopía de emisión y excitación.

Tiempo de vida media

Como se mencionó anteriormente, durante el proceso de luminiscencia los electrones son excitados a estados de energía más altos y posteriormente regresan a su estado fundamental después de algún tiempo. El tiempo de vida media, se define por el tiempo promedio que la molécula pasa en el estado excitado antes de regresar al estado fundamental. El tiempo vida media son las recombinaciones electrónicas con un tiempo de latencia en función de recombinaciones radiativas (la energía de excitación se irradia en forma de fotón) y no radiativas (el exceso de energía se transmite en forma de calor o vibraciones) [9, 27].

Dos métodos de medición de la fluorescencia con resolución temporal están en uso generalizado: los métodos en el dominio del tiempo y en el dominio de la frecuencia. En la fluorometría en el dominio del tiempo o mediante pulsos, la muestra se excita con un pulso de luz. El ancho del pulso se hace lo más corto posible y, de preferencia, es mucho más corto que el tiempo de decaimiento τ de la muestra. La intensidad dependiente del tiempo se mide después del pulso de excitación, y el tiempo de decaimiento τ se calcula a partir de la pendiente de un gráfico de $\log I(t)$ en función de t , o del tiempo en el que la intensidad disminuye a $1/e$ de la intensidad en $t = 0$. La forma de medir este proceso es hacer incidir sobre una muestra radiación pulsada, ya sea mediante una lámpara o láser, en donde se supone que existe una densidad N de electrones en el estado excitado, buscando que el ancho del pulso sea preferentemente más corto que el tiempo de decaimiento (τ) de la muestra. La intensidad dependiente del tiempo se mide después del pulso de excitación, y el tiempo de decaimiento τ se calcula a partir de la pendiente del gráfico obtenido [27, 28].

El decaimiento está dado por la ecuación:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -(\gamma - k)N(t) \quad (1.5)$$

En esta ecuación $N(t)$ es el número de moléculas excitadas en el tiempo t después de la excitación, γ es la tasa de emisión y k es la proporción de decaimientos no radiativos. Tomando $N(t) = N_0$ en el tiempo $t = 0$ y resolviendo la ecuación:

$$N(t) = N_0 \exp(-t/\tau) \quad (1.6)$$

donde $\tau = (\gamma + k)^{-1}$ es el tiempo de vida en el estado excitado. Durante la medición lo que observamos es la intensidad de luminiscencia no el número de moléculas excitadas, por lo que podemos reescribir la ecuación:

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (1.7)$$

donde I_0 es la intensidad en el tiempo cero.

Sin embargo, las muestras pueden mostrar más de un tiempo de decaimiento, en el modelo multiexponencial, se supone que la intensidad decae como la suma de los decaimientos exponenciales individuales:

$$I(t) = \sum_{i=1}^n \alpha_i \exp(-t/\tau_i) \quad (1.8)$$

En esta expresión, τ_i son los tiempos de decaimiento, α_i representan las amplitudes de los componentes en $t = 0$, y n es el número de tiempos de decaimiento. Al utilizar un decaimiento multiexponencial, es importante determinar el tiempo de decaimiento promedio, esto se puede hacer por ejemplo en el caso de una bi-exponencial mediante la siguiente ecuación:

$$\tau_{pro} = \frac{\alpha_1 \tau_1^2 + \alpha_2 \tau_2^2}{\alpha_1 \tau_1 + \alpha_2 \tau_2} \quad (1.9)$$

El conocimiento del comportamiento temporal de la señal de luminiscencia, especialmente la forma de la curva de decaimiento de la luminiscencia tras la desconexión de la excitación, aporta información valiosa que contribuye a la identificación del proceso de recombinación y la naturaleza microscópica del centro de luminiscencia relevante. Por ejemplo, conocer el tiempo de decaimiento nos permite calcular la eficiencia de transferencia de energía, con la ecuación:

$$\eta_{ET} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D} \quad (1.10)$$

donde τ_{DA} e τ_D son los tiempos de decaimiento promedio del donante en presencia y ausencia de transferencia de energía, respectivamente [9, 27, 28].

Capítulo 2

Metodología experimental

A lo largo de este capítulo se abordará el desarrollo experimental para la síntesis del Vanadato de Cesio ($CsVO_3$) dopado con diferentes porcentajes de Neodimio (Nd^{3+}) e Iterbio (Yb^{3+}) mediante la reacción de estado sólido, también se enlistan los materiales y equipos ocupados para realizar el trabajo de laboratorio para la síntesis, así como una descripción de los equipos utilizados para realizar la caracterización estructural y luminiscente.

Materiales y equipo.

Las muestras se elaboraron con los reactivos precursores presentados en la Tabla 2.1 junto a sus respectivos pesos molares, los cuales fueron adquiridos por la empresa Sigma-Aldrich.

Tabla 2.1: Reactivos precursores.

Reactivo	Peso molecular [$\frac{g}{mol}$]
Cs_2CO_3 (Carbonato de Cesio)	325.82
V_2O_5 (Óxido de Vanadio)	181.88
Nd_2O_3 (Óxido de Neodimio)	336.48
Yb_2O_3 (Óxido de Iterbio)	394.08

El equipo utilizado para llevar a cabo las muestras fue:

- Molienda mecánica: MOLINO MBP-100.
- Báscula digital: USS-DBS8.
- Horno Muffa: MF-2.
- Recipientes y esferas de ágata.
- Crisoles de porcelana.
- Mortero de ágata.
- Empastilladora.

2.1. Síntesis de estado sólido.

El Vanadato de Cesio ($CsVO_3$), llamada la matriz, se sintetizó mediante la síntesis de reacción de estado sólido, utilizando una molaridad de 0.01 M. Esto se obtuvo considerando la reacción química entre el Cs_2CO_3 (Carbonato de Cesio) y el V_2O_5 (Óxido de Vanadio), a través de la relación:



Posteriormente, esta matriz se dopó con iones de Nd^{3+} e Yb^{3+} usando el mismo método, el dopaje se obtuvo sustituyendo en diferentes porcentajes al Vanadio (V) por iones de Neodimio (Nd^{3+}), consiguiendo así: $CsVO_3 : xNd^{3+}$, con $x = 0,5, 1,0, 1,5, 3,0, 4,5, 6,0$ mol %; en las muestras con Nd^{3+}/Yb^{3+} , se consideró un porcentaje fijo de Nd^{3+} (1.0 mol %) y se variaron los porcentajes de Yb^{3+} , consiguiendo: $CsVO_3 : 1,0$ mol % Nd^{3+}/yYb^{3+} , con $Y = 0,5, 1,0, 2,0$ mol %.

Los cálculos para las masas de los precursores se hicieron mediante la relación:

$$m = (\text{peso molecular}[\frac{g}{mol}])(mol)(\text{valor del porcentaje a sustituir}) \quad (2.2)$$

Se calculó la cantidad correspondiente a cada reactivo para 1 gramo de $CsVO_3 : Nd^{3+}$ y $CsVO_3 : Nd^{3+}/Yb^{3+}$, la relación de los precursores para cada conjunto de muestras se presenta en las Tablas 2.2 y 2.3.

Tabla 2.2: Cantidad de reactivo para 1 gramo de los diferentes porcentajes de Nd^{3+} .

Muestra ($mol \%Nd^{3+}$)	Cs_2CO_3	O_5V_2	Nd_2O_3
	Masa [g]		
0.5	$0,6407 \pm 0,0003$	$0,3559 \pm 0,0003$	$0,033 \pm 0,0003$
1.0	$0,6398 \pm 0,0003$	$0,3535 \pm 0,0003$	$0,0065 \pm 0,0003$
1.5	$0,6388 \pm 0,0003$	$0,3512 \pm 0,0003$	$0,0098 \pm 0,0003$
3.0	$0,6359 \pm 0,0003$	$0,3443 \pm 0,0003$	$0,0196 \pm 0,0003$
4.5	$0,6330 \pm 0,0003$	$0,3374 \pm 0,0003$	$0,0294 \pm 0,0003$
6.0	$0,6302 \pm 0,0003$	$0,3307 \pm 0,0003$	$0,0390 \pm 0,0003$

Tabla 2.3: Cantidad de reactivo para 1 gramo de los diferentes porcentajes de Yb^{3+} .

Muestra (y mol % Yb^{3+})	Cs_2CO_3	O_5V_2	Nd_2O_3	Yb_2O_3
	Masa [g]			
0.5	$0,6384 \pm 0,0003$	$0,3510 \pm 0,0003$	$0,0065 \pm 0,0003$	$0,038 \pm 0,0003$
1.0	$0,6371 \pm 0,0003$	$0,3485 \pm 0,0003$	$0,0065 \pm 0,0003$	$0,077 \pm 0,0003$
2.0	$0,6345 \pm 0,0003$	$0,3435 \pm 0,0003$	$0,0065 \pm 0,0003$	$0,0153 \pm 0,0003$

La elaboración de las muestras se realizó de la siguiente manera: se pesaron los reactivos en una báscula digital, a continuación, se colocaron en los recipientes de ágata acompañados de las esferas del mismo material para mezclarse y molerse, estos recipientes se colocaron en la molienda mecánica programada a 500 revoluciones por minuto (RPM), durante 2 horas. Posteriormente, el material se recuperó y parte del material se puso dentro de crisoles de porcelana con el fin de aplicar un tratamiento térmico dentro de una mufia a $400^{\circ}C$ durante 5 horas. Finalmente, se procede a extraer las muestras, para guardarlas en pequeños frascos etiquetados de acuerdo con el porcentaje molar del Nd^{3+} .

Dependiendo del equipo de medición y sus características, las muestras se utilizaron en forma de polvo o pastillas, por ello, parte del material recuperado se empastillo, haciendo uso de un mortero de ágata para homogeneizar las muestras, la empastilladora y la prensa hidráulica. Este proceso se puede observar a través de la Figura 2.1.

PROCESO EXPERIMENTAL



Figura 2.1: (a) Preparación de los reactivos y material a utilizar; (b) pesaje correspondiente a cada muestra en balanza digital; (c) colocación del material en molinda mecánica para mezclar, homogenizar y moler; (d) tratamiento térmico en mufla; (e) caracterización estructural y luminiscente.

2.2. Equipos de medición y preparación de las muestras.

Posterior a la síntesis de las muestras se procede con la medición de sus propiedades, las cuales se realizan en los siguientes equipos:

- Espectroscopia Raman: técnica analítica utilizada para identificar moléculas y estudiar sus estructuras, se basa en la dispersión de la luz. El equipo utilizado para este estudio fue el Espectrómetro Raman Horiba LabRam HR con un láser de He-Ne de 632.8nm rojo. Para este proceso se utilizaron las pastillas con 100% de material luminiscente.
- FTIR: La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica que analiza las vibraciones y los grupos moleculares presentes, mediante la energía del infrarrojo mediante la interacción de la radiación infrarroja con la materia, funciona a base de medir la absorbancia de la muestra. El equipo utilizado para este estudio fue el espectrómetro FT-IR NICOLET 6700. Para este proceso se utilizaron las muestras en polvo.
- XRD: La espectroscopia de difracción de rayos X (XRD) es una técnica analítica utilizada para determinar la estructura cristalina de los materiales. El equipo utilizado para este estudio fue el difractómetro Siemens D5000 (con longitud de onda de $1.54\text{\AA}CuK\alpha$, operado a 30 KeV. Para este proceso se utilizaron las muestras en polvo.
- Fotoluminiscencia: la caracterización fotoluminiscente es una técnica analítica utilizada con la que se puede obtener información sobre las propiedades luminiscentes, a través de sus espectros de excitación y emisión. El equipo utilizado para este estudio fue un Espectrofluorímetro Edinburgh FL980 empleando una lampara de Xenón y un diodo láser de 808 nm para medir su emisión en el visible y el infrarrojo respectivamente. Para este proceso se utilizaron las muestras en polvo montadas sobre sustratos de cuarzo.

Para el análisis de los datos obtenidos asociados a cada método de medición se utilizó software especializado. Dichos resultados se discuten en el siguiente capítulo.

Capítulo 3

Análisis de resultados

En este capítulo se presentan la discusión de los resultados obtenidos por medio de las diferentes técnicas de caracterización estructural y luminiscente (XRD, FTIR, Raman y luminiscencia) de las muestras de $CsVO_3$ dopadas con Nd^{3+} y Nd^{3+}/Yb^{3+} , mediante la técnica de Reacción de Estado Sólido descrita en el Capítulo 2.

3.1. Difracción de rayos X

En la Figura 3.1 se muestran los patrones de difracción de la matriz de $CsVO_3$ comparado con la carta reportada del mismo compuesto, en esta figura podemos decir que se logró la correcta reproducción del $CsVO_3$.

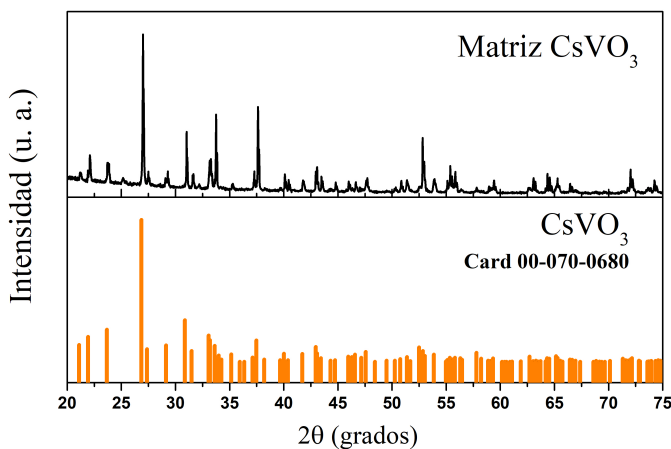


Figura 3.1: Análisis de XRD de $CsVO_3$ con la carta ICDD reportada del mismo compuesto No.00-070-0680.

En la Figura 3.2 se presentan los patrones de difracción de las muestras dopadas con los diferentes porcentajes de Nd^{3+} comparadas con las cartas reportadas por el Centro Internacional de Datos de Difracción o por sus siglas en inglés ICDD: No. 00-070-0680 de $CsVO_3$ [29], con sistema cristalino ortorrómbico y grupo espacial $Pbcm$ (57); No. 00-072-0859 de $NdVO_4$ con sistema cristalino tetragonal y grupo espacial $I41/amd$ (141); No. 00-072-0685 de Nd_2O_3 , con sistema cristalino

hexagonal y grupo espacial P63/mmc (194). Las cartas de $NdVO_4$ y Nd_2O_3 fueron identificadas mediante el análisis de los patrones de difracción con la herramienta de software para el análisis de fase utilizando datos de difracción en polvo: “Macth!”.

Se puede observar la presencia de picos con alta intensidad lo cual indica una estructura cristalina, con el pico principal aproximadamente en $2\theta = 26^\circ$. Notamos que tras la incorporación de iones de Nd^{3+} la estructura presenta algunas modificaciones, se halla contribución de una fase amorfa en algunas muestras dopadas, esto se puede deber al tamaño de los radios iónicos del V con coordinación V y Nd^{3+} con coordinación VI, ya que al incorporar los iones del Nd^{3+} al ser más grandes deforman la estructura tetraédrica del $[VO_4]^{3-}$ [29].

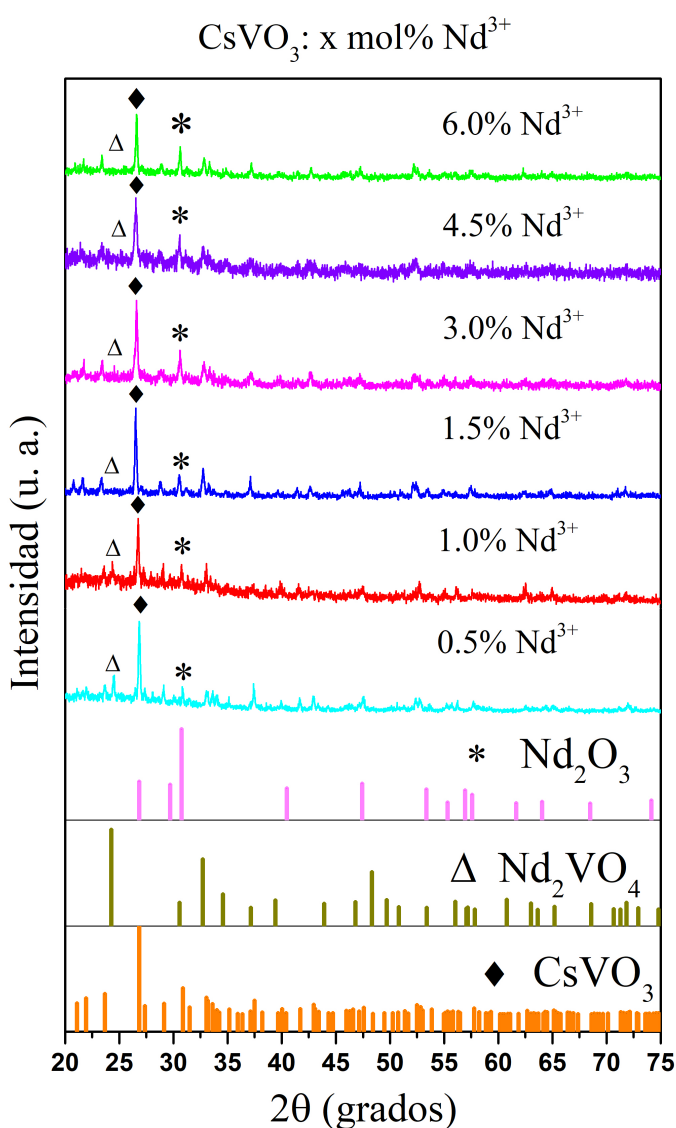


Figura 3.2: Análisis de XRD de $CsVO_3$ activado con diferentes porcentajes de Nd^{3+} comparado con su matriz y las cartas ICDD: No. 00-070-006 80 ($CsVO_3$), No. 00-072-0859 (Nd_2VO_4), No. 00-072-0685 (Nd_2O_3).

En los patrones difracción de las muestras se exhibe la presencia de distintas fases, correspondientes a las cartas de los compuestos con los que se compara: el $CsVO_3$ está presente en todas las muestras siendo el compuesto mayoritario, esto debido a que se trata de la matriz; el compuesto $NdVO_4$ se identificó con mayor claridad en las muestras con 1.5, 3.0, 4.5 y 6.0 mol % de Nd^{3+} ; por su parte, para el compuesto Nd_2O_3 , se identificó en todas las muestras, siendo visibles en mayor medida en las muestras con mayor porcentaje de Nd^{3+} (3.0, 4.5 y 6.0 mol % de Nd^{3+}).

Los porcentajes cuantificados de cada compuesto hechos por el software “Match!” al comparar los patrones de difracción de cada muestra con las cartas, se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Cuantificación del porcentaje presente de cada compuesto en las muestras de $CsVO_3$: x % mol Nd^{3+} , realizado por el software Match!

Muestras (x mol % Nd^{3+})	$CsVO_3$	$NdVO_4$	Nd_2O_3
	(%)		
0.5	79.7	8.9	11.4
1.0	66.2	13.3	20.4
1.5	38.9	26.8	34.3
3.0	47.3	27.9	24.7
4.5	42.6	42.2	16.2
6.0	58.9	20.2	20.9

En la Figura 3.3 se muestran los patrones de difracción de la muestra de $CsVO_3$: 1 % mol Nd^{3+} y las muestras dopadas con los diferentes porcentajes de Yb^{3+} comparadas con las cartas reportadas mencionadas previamente, agregando adicionalmente la carta No. 00-034-1197 correspondiente a Yb_3O_4 con sistema cristalino ortorrómbico y grupo espacial Pnma (62), identificada nuevamente mediante la comparación de los patrones de difracción en el software “Match!”.

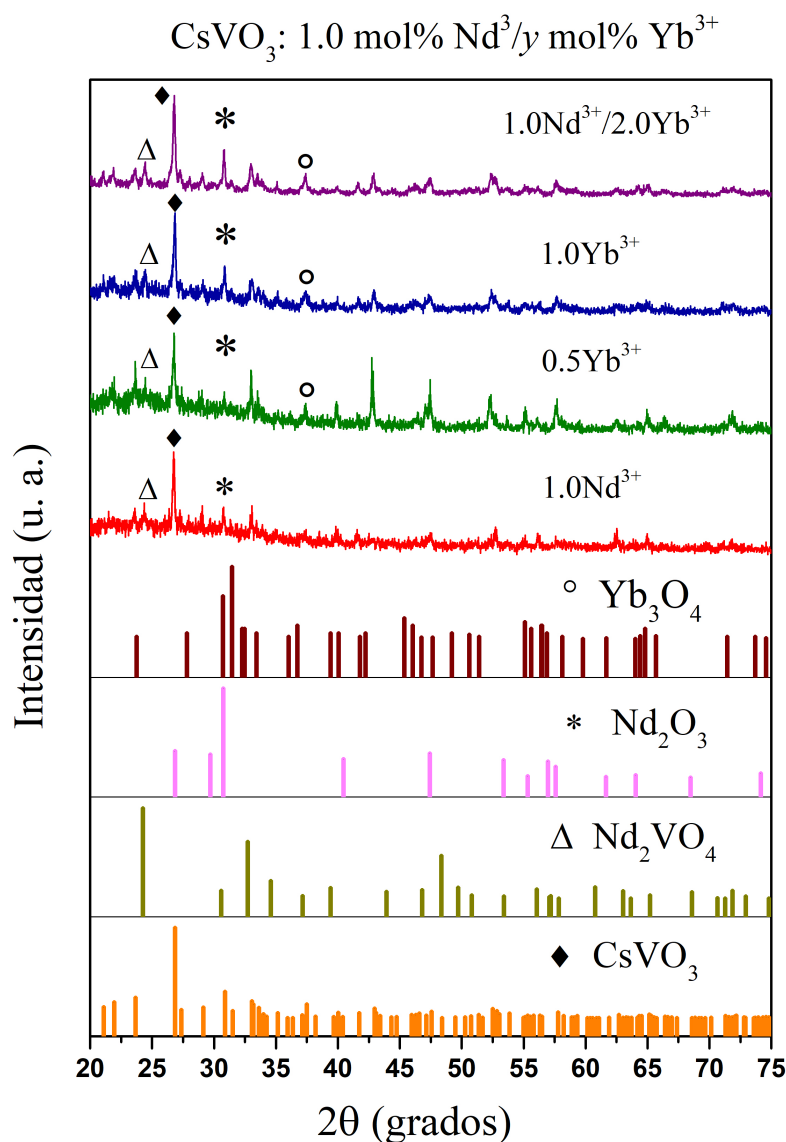


Figura 3.3: Análisis de XRD de $\text{CsVO}_3: 1.0 \text{ mol}\% \text{Nd}^{3+}$ dopado con diferentes porcentajes de Yb^{3+} comparado con las cartas ICDD: No. 00-070-006 (CsVO_3), No. 00-072-0859 (NdVO_4), No. 00-072-0685 (Nd_2O_3) y No. 00-034-1197 (Yb_2O_4).

En este caso, notamos que tras la incorporación de iones de Yb^{3+} en la muestra de CsVO_3 dopada con 1 % mol de Nd^{3+} , se presentan algunas alteraciones a su estructura cristalina, con la presencia de nuevos picos comparables a los de la carta de Yb_3O_4 , también se observa la presencia de una fase amorfa en las muestras de 0.5 y 1.0 mol% Yb^{3+} , disminuyendo en la muestra de 2.0 mol% Yb^{3+} , posiblemente debido a que el tamaño de radio iónico del Yb^{3+} de coordinación VI, también es mayor al del V.

Observamos que las muestras presentan residuos de otros compuestos con los que se compara: en las tres muestras se ve claramente la presencia de CsVO_3 , esto es claro al tratarse de la matriz; la presencia de NdVO_4 no es tan clara, ya que en las muestras con 0.5 y 1.0 mol% Yb^{3+} , el pico

principal se encuentra en la zona con mayor ruido, en cambio en la muestra de 2.0 mol % Yb^{3+} si se logra percibir; el Nd_2O_3 sólo se presenta en las muestras de 1.0 y 2.0 % mol de Yb^{3+} y finalmente, se comprueba la presencia de un compuesto que contiene Iterbio, con la carta Yb_3O_4 , identificado con mayor facilidad en las muestras de 1.0 y 2.0 % mol Yb^{3+} .

Para finalizar, se calculó el tamaño del cristalito para los picos de mayor intensidad de los compuestos identificados en los dos conjuntos de muestras, x mol % Nd^{3+} y 1 mol % Nd^{3+} / y mol % Yb^{3+} , utilizando la ecuación de Debye-Sherrer como se presenta en las Tablas 3.2 y 3.3 respectivamente.

A simple vista notamos que los tamaños del cristalito van cambiando de acuerdo a los porcentajes de los dopantes. En la Tabla 3.2 el tamaño del cristal empieza a variar respecto al tamaño del cristal de la matriz mientras se va aumentando la cantidad de dopaje con Nd^{3+} , teniendo un tamaño mayor de los compuestos $NdVO_4$ y Nd_2O_3 consecuentemente, el menor tamaño en las otras muestras puede deberse a la aparición de la fase amorfa, generando anchos de bandas más grandes en los picos principales de los compuestos.

Tabla 3.2: Tamaño de cristalito para cada compuesto identificado en las muestras $CsVO_3$: x mol % Nd^{3+}

Muestras $CsVO_3$: x mol % Nd^{3+}			
Muestra (x mol % Nd^{3+})	Tamaño de cristalito (nm)		
	$CsVO_3$	$NdVO_4$	Nd_2O_3
0 (matriz)	$63,80 \pm 1,27$	---	---
0.5	$45,26 \pm 0,90$	---	$35,07 \pm 0,70$
1.0	$43,87 \pm 0,87$	---	$33,04 \pm 0,66$
1.5	$41,43 \pm 0,82$	$38,27 \pm 0,76$	$34,02 \pm 0,68$
3.0	$43,60 \pm 0,87$	$45,04 \pm 0,90$	$34,12 \pm 0,68$
4.5	$29,94 \pm 0,59$	---	$45,36 \pm 0,90$
6.0	$63,61 \pm 1,07$	$68,84 \pm 1,37$	$46,60 \pm 0,93$

En la Tabla 3.3 también se perciben cambios en el tamaño del cristalito tras dopar con diferentes porcentajes de Yb^{3+} . Los cristalitos con mayor tamaño son los calculados para la carta de Yb_3O_4 , esto se explica al encontrarse en zonas con mucho ruido dentro de los patrones de difracción.

Tabla 3.3: Tamaño de cristalito para cada compuesto identificado en las muestras $CsVO_3$: 1.0 mol % Nd^{3+} / y mol % Yb^{3+}

Muestras $CsVO_3$: 1 mol % Nd^{3+} / y mol % Yb^{3+}				
Muestra (x mol % Yb^{3+})	Tamaño de cristalito (nm)			
	$CsVO_3$	$NdVO_4$	Nd_2O_3	Yb_3O_4
0.5	$30,31 \pm 0,60$	---	---	---
1.0	$54,90 \pm 1,09$	---	$52,10 \pm 1,04$	$121,72 \pm 2,43$
2.0	$41,20 \pm 0,82$	$30,37 \pm 0,60$	$49,44 \pm 0,98$	$70,11 \pm 1,40$

Como se observa en las Tablas de los tamaños de cristalitas en función de la concentración de Nd^{3+} y Nd^{3+}/Yb^{3+} , se estimó el error mediante propagación de incertidumbres usando derivadas parciales, en la Figura 3.4 se presentan las gráficas y barras de error para los errores calculados.

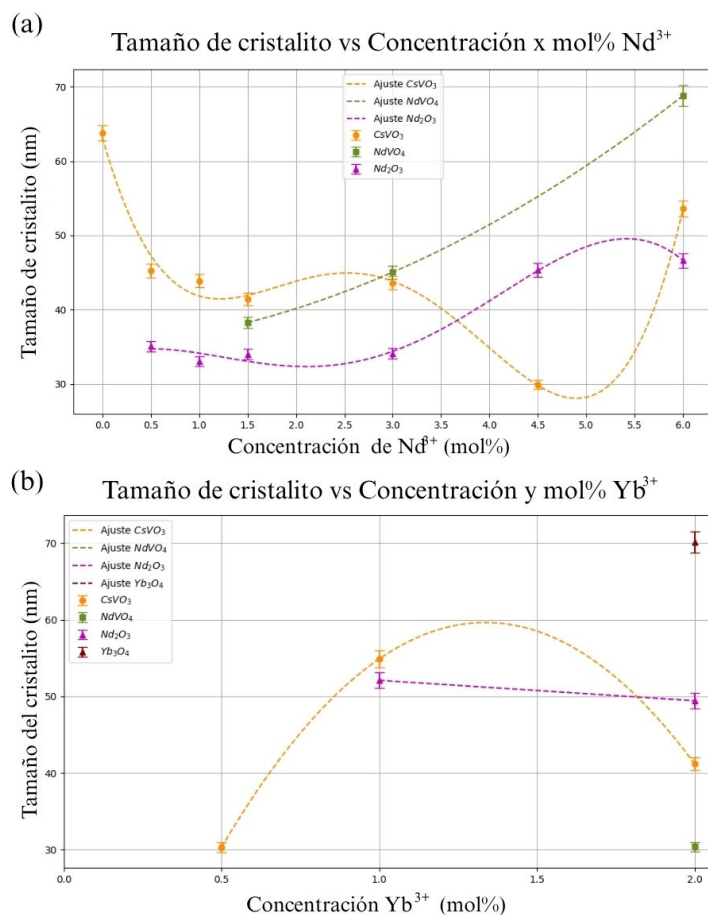


Figura 3.4: Barras de error de los tamaños de cristalitas calculados para las muestras dopadas con Nd^{3+} y co-dopadas con Nd^{3+}/Yb^{3+} .

En estas gráficas podemos observar el ajuste para cada conjunto de muestras en relación con su tamaño de cristal. En la gráfica (a), podemos percatarnos de cierta tendencia, principalmente en los compuestos de $CsVO_3$ y Nd_2O_3 , en la que incluso podríamos predecir los siguientes valores en caso de extender la gráfica, no podemos decir lo mismo de la gráfica (b), como se ve en la Tabla 3.3, contamos con pocos valores, por lo que, no contamos con la suficiente información para obtener un mejor ajuste y una posible predicción de tendencia.

3.2. Espectros FTIR y Raman

La Figura 3.5 muestra los espectros FTIR en el rango de 400 a 2000 cm^{-1} , para la matriz y las muestras dopadas con diferentes porcentajes de Nd^{3+} . En esta figura identificamos tres principales modos vibracionales en la región entre 600 a 1000 cm^{-1} , asociadas al compuesto $CsVO_3$.

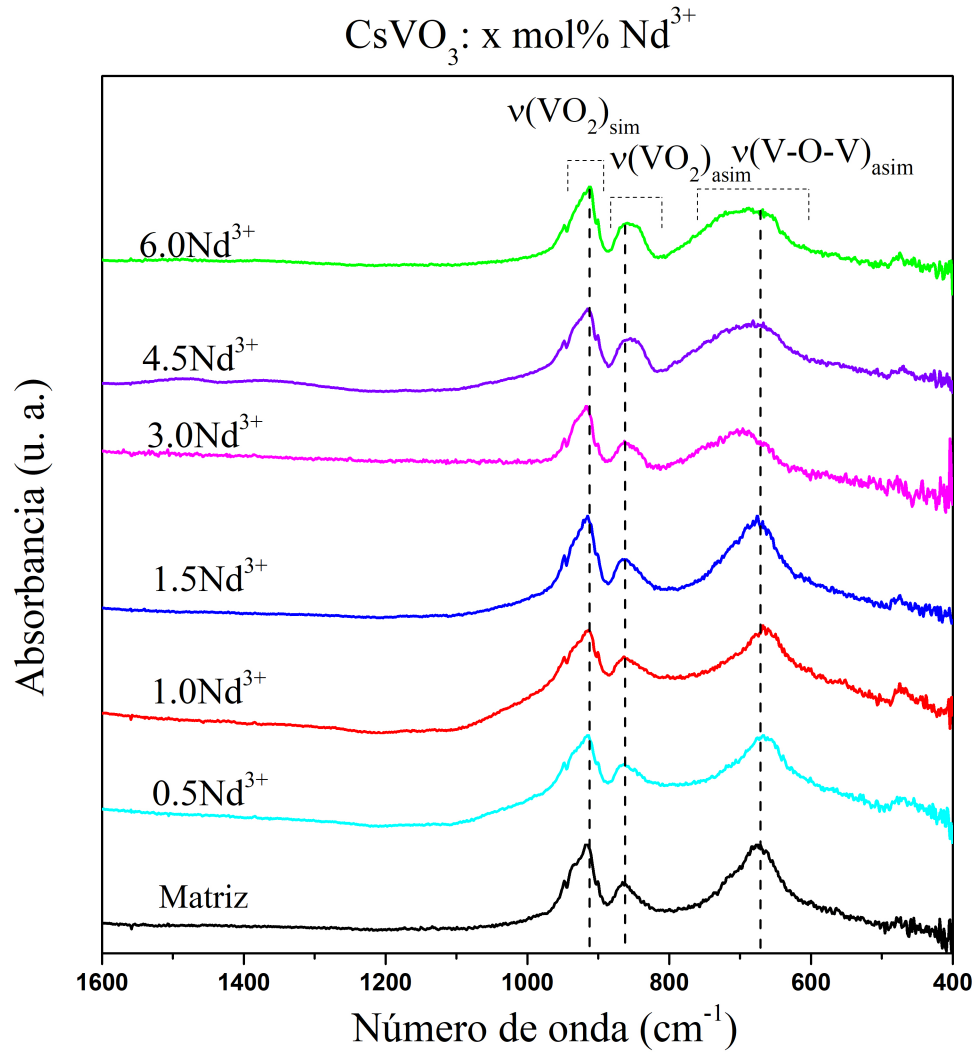


Figura 3.5: Espectros FTIR de las muestras $CsVO_3 : x \text{ mol\% } Nd^{3+}$ en el rango de 400 a 2000 cm^{-1} .

- En la región con intervalo de 600 a 750 cm^{-1} , se presentan un pico de absorbancia, centrado alrededor 673 cm^{-1} , relacionado al modo de estiramiento asimétrico del puente de oxígeno: $(V-O-V)_{asim}$ [? ?].
- En la región con intervalo de 800 a 100 cm^{-1} , se presentaron dos picos de absorbancia, centrados en 867 y 915 cm^{-1} , correspondientes al modo de estiramiento simétrico y asimétrico V-O: $(VO_2)_{asim}$ y $(VO_2)_{sim}$ respectivamente [13, 30-33].

En la región con intervalo de 400 a 600 cm^{-1} , en las muestras con dopajes de Nd^{3+} , se puede observar una ligera variación respecto al espectro de la matriz, estos podrían atribuirse a la presencia de vibraciones de $Nd-O$, características de este metal-oxígeno [34-36], sin embargo, al encontrarse en una zona con ruido no podemos afirmarlo.

La Figura 3.6 muestra los espectros FTIR de las muestras co-dopadas con Nd^{3+}/Yb^{3+} , con Nd^{3+} fijo en 1 mol% e Yb^{3+} en diferentes porcentajes. Observando ambas gráficas, podemos decir que se mantienen los mismos modos vibracionales, por lo tanto, la incorporación de Yb^{3+} no provocó algún cambio perceptible en la estructura del material.

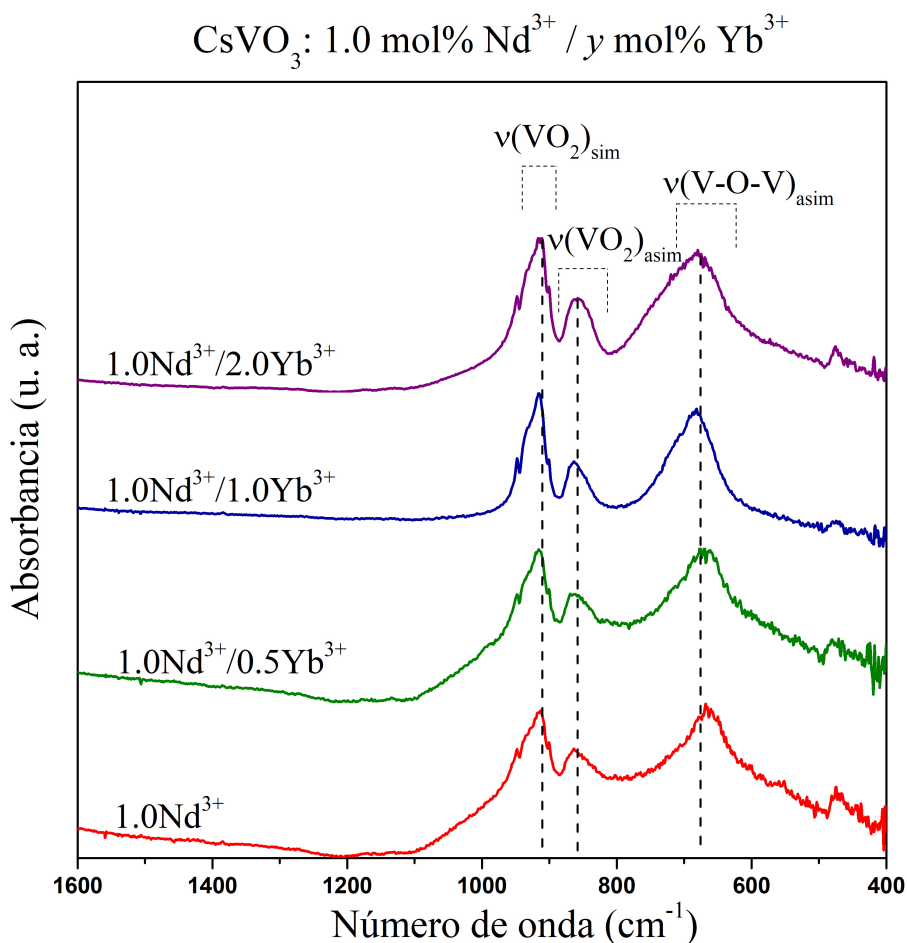


Figura 3.6: Espectros FTIR de las muestras $CsVO_3 : 1.0 \text{ mol}\% \text{ Nd}^{3+} / y \text{ mol}\% \text{ Yb}^{3+}$ en el rango de 400 a 2000 cm^{-1} .

A partir de estas gráficas, se aplicaron de-convoluciones gaussianas para obtener los porcentajes correspondientes a cada uno de los modos de vibración asociados a las unidades de $[VO_4]^{3-}$, como se muestra en las Tablas 3.4 y 3.5.

Tabla 3.4: Cálculo del porcentaje de cada uno de los modos vibracionales identificados en los espectros de FTIR

Muestras (x mol % Nd^{3+})	Centro (cm^{-1})	Enlaces	Área bajo la curva (u. a.)	Porcentajes (%)
0 (Matriz)	676.90	$\nu(V-O-V)_{sim}$	90.10	57.13
	865.89	$\nu(VO_2)_{asim}$	24.34	15.43
	917.00	$\nu(VO_2)_{sim}$	43.17	27.44
0.5	667.26	$\nu(V-O-V)_{sim}$	127.90	55.38
	863.00	$\nu(VO_2)_{asim}$	35.61	15.42
	914.10	$\nu(VO_2)_{sim}$	67.42	29.20
1.0	668.22	$\nu(V-O-V)_{sim}$	158.29	54.19
	863.00	$\nu(VO_2)_{asim}$	51.37	17.59
	913.14	$\nu(VO_2)_{sim}$	82.43	28.22
1.5	675.93	$\nu(V-O-V)_{sim}$	106.04	54.63
	865.89	$\nu(VO_2)_{asim}$	32.50	16.75
	915.07	$\nu(VO_2)_{sim}$	55.56	28.62
3.0	696.18	$\nu(V-O-V)_{sim}$	31.76	56.92
	863.00	$\nu(VO_2)_{asim}$	6.31	17.72
	917.00	$\nu(VO_2)_{sim}$	17.72	31.76
4.5	681.72	$\nu(V-O-V)_{sim}$	141.44	59.24
	854.32	$\nu(VO_2)_{asim}$	30.90	12.94
	915.07	$\nu(VO_2)_{sim}$	66.41	27.82
6.0	687.50	$\nu(V-O-V)_{sim}$	55.26	57.05
	859.14	$\nu(VO_2)_{asim}$	13.28	13.71
	912.17	$\nu(VO_2)_{sim}$	28.32	29.24

Tabla 3.5: Cálculo del porcentaje de cada uno de los modos vibracionales identificados en los espectros de FTIR

Muestras (x mol % Nd^{3+})	Centro (cm^{-1})	Enlaces	Área bajo la curva (u. a.)	Porcentajes (%)
0.5	669.18	$\nu(V-O-V)_{sim}$	155.38	53.78
	868.78	$\nu(VO_2)_{asim}$	54.46	18.85
	916.03	$\nu(VO_2)_{sim}$	79.05	27.37
1.0	681.72	$\nu(V-O-V)_{sim}$	53.89	55.26
	863.00	$\nu(VO_2)_{asim}$	12.98	13.31
	916.03	$\nu(VO_2)_{sim}$	30.64	31.43
2.0	679.79	$\nu(V-O-V)_{sim}$	131.14	59.99
	858.18	$\nu(VO_2)_{asim}$	29.36	13.44
	911.21	$\nu(VO_2)_{sim}$	58.08	26.57

A partir de los datos presentados en las Tablas 3.4 y 3.5, se observa que en la matriz base existe una mayor proporción de enlaces tipo puente de oxígeno, destacándose el modo vibracional asimétrico $(V-O-V)_{asim}$ con un 57.13%. En contraste, los modos simétricos y asimétrico $(VO_2)_{sim}$ y $(VO_2)_{asim}$ presentan la menor contribución entre los tres modos identificados, con un 15.43%, y 27.44% respectivamente.

En las muestras dopadas con Nd^{3+} , la contribución del modo $(V-O-V)_{asim}$ varía entre 54.19% y 59.24%, por otra parte, los modos de estiramiento $V-O$: $(VO_2)_{asim}$ oscila entre 11.32% y 17.59%, mientras que, $(VO_2)_{sim}$ están entre 27.82% y 31.76%. De manera similar, en las muestras dopadas con Yb^{3+} , el modo $(V-O-V)_{asim}$ presenta un rango de 53.78% a 59.99%, el $(VO_2)_{asim}$ entre 13.31% y 18.85%, y el modo $(VO_2)_{sim}$ entre 26.57% y 31.43%.

Estos valores indican que las proporciones relativas entre los modos vibracionales se mantienen prácticamente constantes en todas las muestras, sin evidenciarse grandes cambios en la composición de los enlaces respecto a la matriz con las muestras dopadas, lo cual también se refleja en las Figuras 3.5 y 3.6 correspondientes.

Observamos los resultados obtenidos mediante la espectroscopia Raman para las muestras dopadas con Nd^{3+} , $CsVO_3 : x \text{ mol \% } Nd^{3+}$ y las muestras dopadas con Yb^{3+} , $CsVO_3 : 1.0 \text{ mol \% } Nd^{3+}/y \text{ mol \% } Yb^{3+}$, en las Figuras 3.7 y 3.8 respectivamente. Confirmamos nuevamente la estructura cristalina del material con la presencia de picos intensos relacionados a los modos vibracionales.

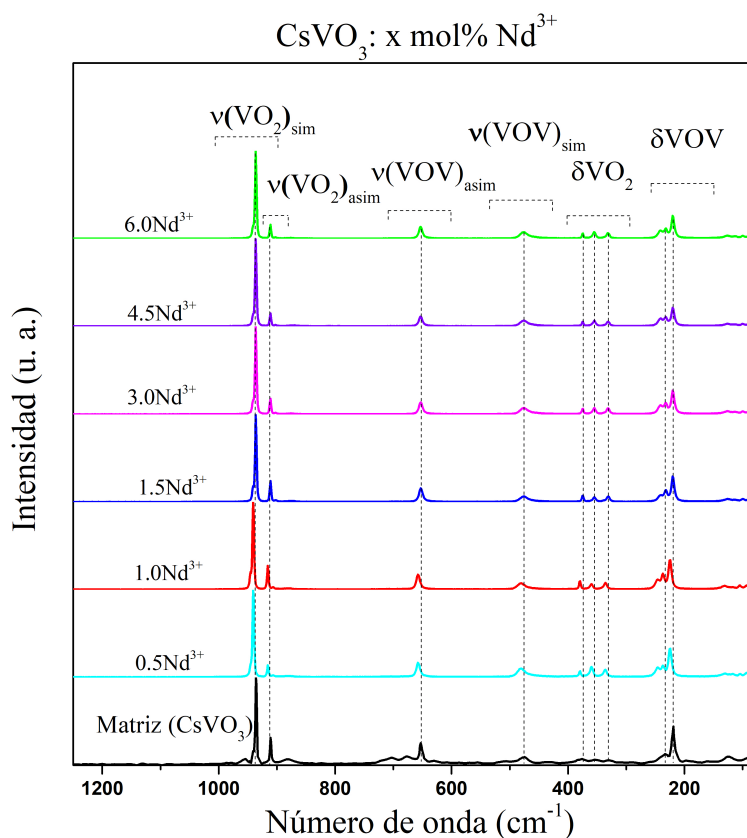


Figura 3.7: Espectros Raman para las muestras dopadas con diferentes porcentajes de Nd^{3+} .

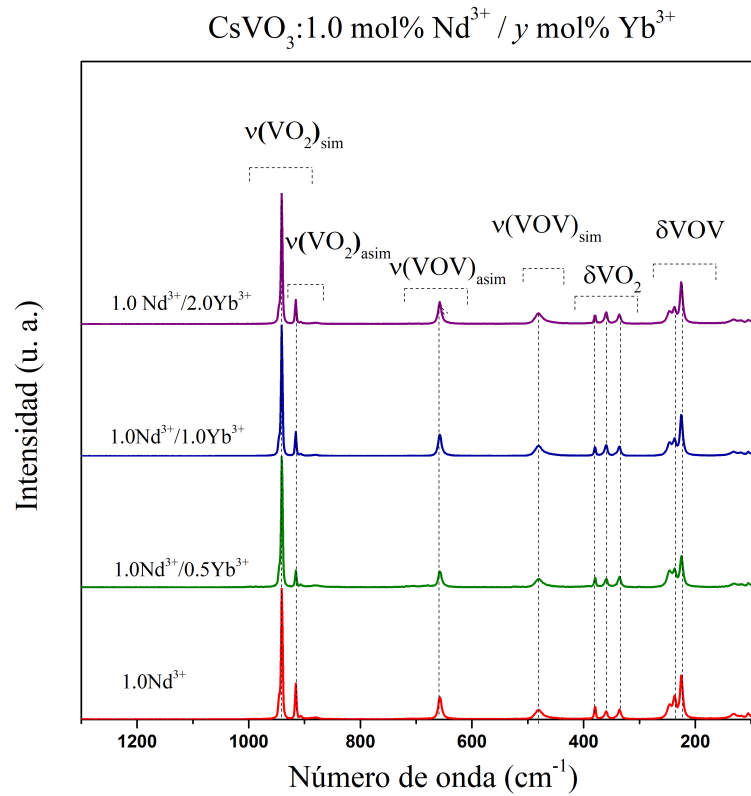


Figura 3.8: Espectros Raman para las muestras dopadas con diferentes porcentajes de Yb^{3+} .

En ambos espectros se identificaron diversos picos relacionados a diferentes modos vibracionales, estos picos se atribuyen a los modos de vibración del tetraedro $[\text{VO}_4]^{3-}$, asociados a la matriz CsVO_3 [13], de estos espectros notamos que, tras el dopaje se obtuvo una mejora en la intensidad de las bandas características de la matriz CsVO_3 posiblemente debida a la formación de fases secundarias de Vanadio. En la Tabla 3.6 se presenta una asignación más detallada a cada uno de los picos identificados en los espectros.

Tabla 3.6: Enlaces identificados para los espectros Raman, correspondientes a los que se encuentran en la literatura [13-16]

Enlaces asignados		Posición (cm^{-1})
Deformaciones angulares del grupo V-O-V	$\delta(VOV)$	223
		236
Deformaciones angulares de VO_2	$\delta(VO_2)$	336
		361
		380
Vibraciones de estiramiento de los puentes de oxígeno V-O-V	$\nu(VOV)_{asim}$	486
	$\nu(VOV)_{sim}$	667
Vibraciones de estiramiento del grupo VO_2	$\nu(VO_2)_{asim}$	914
	$\nu(VO_2)_{sim}$	939

De forma similar al análisis de los espectros de FTIR, no se observan cambios significativos en la estructura de enlaces de las muestras tras la incorporación de iones de Nd^{3+} e Yb^{3+} . En los espectros de Raman (Figuras 3.7 y 3.8) se mantienen los mismos modos vibracionales, lo que respalda lo ya observado mediante FTIR.

En conjunto, los resultados de XRD, FTIR y Raman confirman que la fase predominante en todas las muestras corresponde a $CsVO_3$, mientras que otros compuestos aparecen únicamente como fases residuales. Esta concordancia entre las diferentes técnicas refuerza la validez de la caracterización estructural realizada.

3.3. Propiedades luminiscentes

Después de analizar las propiedades estructurales a través de las espectroscopias XRD, FTIR y Raman en secciones anteriores, esta sección se centra en presentar los resultados de la caracterización luminiscente, incluyendo los espectros de excitación, emisión y los tiempos de vida de las muestras estudiadas y así comprender el comportamiento luminiscente del sistema, clave para evaluar sus posibles aplicaciones en aparatos optoelectrónicos.

En la Figura 3.9 (a) se observa el espectro de excitación de la matriz: $CsVO_3$ monitoreando su emisión en 535 nm, en el rango de 200 a 400 nm, tal espectro resulta del centro de transferencia de un electrón del orbital 2p de oxígeno al orbital 3d desocupado de iones de vanadato en $[VO_4]^{3-}$ con simetría T_d [37]; la Figura 3.9 (b) se trata del espectro de emisión de la matriz dentro del espectro visible, bajo la excitación de 365 nm, exhibiendo una emisión significativa de luz visible, que abarca el rango de 400 a 800 nm, esta amplia emisión se atribuye al proceso de recombinación radiativa de excitación auto-atrapada [37].

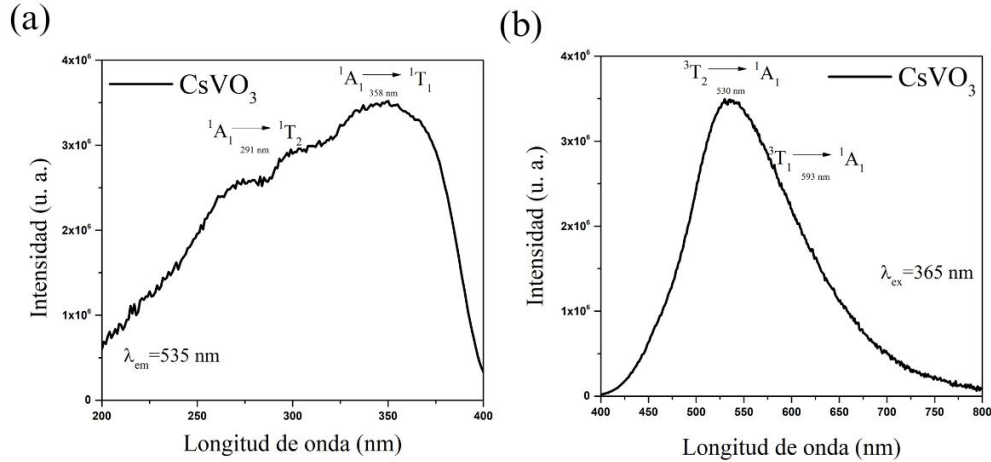


Figura 3.9: (a) Espectro de excitación de la matriz $CsVO_3$, monitoreando la emisión en 535 nm; (b) Espectro de emisión de la matriz, $CsVO_3$, monitoreado bajo excitación en 365 nm.

En la Figura 3.10 (a) se presentan los espectros de excitación de las muestras de $CsVO_3$: x mol % Nd^{3+} en el rango de 200 nm a 400 nm, monitoreando su emisión en 535 nm. Notamos que, tras el dopaje, hay un cambio de intensidad, aumentando, alcanzando su máximo en la muestra con 3.0 mol % de Nd^{3+} , a partir de la cual empieza a decaer, este comportamiento se puede deber a la formación de trampas de electrones asociadas a la matriz, estos cambios de intensidades se presentan en la Tabla 3.7.

Se tiene una banda ancha con su máximo alrededor de 365 nm correspondiente a la transición electrónica $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ asociado con la transición prohibida de giro parcialmente permitida en el tetraedro $[VO_4]^{3-}$ [38], también se observa otro pico centrado en 293 nm, correspondiente a la transición $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$. La deconvolución gaussiana de los espectros de excitación de la Figura 3.10 b) y c), revela dos bandas asociadas con las transiciones mencionadas anteriormente, notamos que la posición de las bandas Ex_1 y Ex_2 mostraron un desplazamiento al rojo de 291 a 294 nm y 358 a 362 nm, respectivamente; como también un ensachamiento: Ex_1 de 118 a 123 nm y Ex_2 de 54 a 58 nm, para la muestra dopada con Nd^{3+} . Lo que indica que, junto con la intensidad, también se incrementó la amplitud del espectro de excitación.

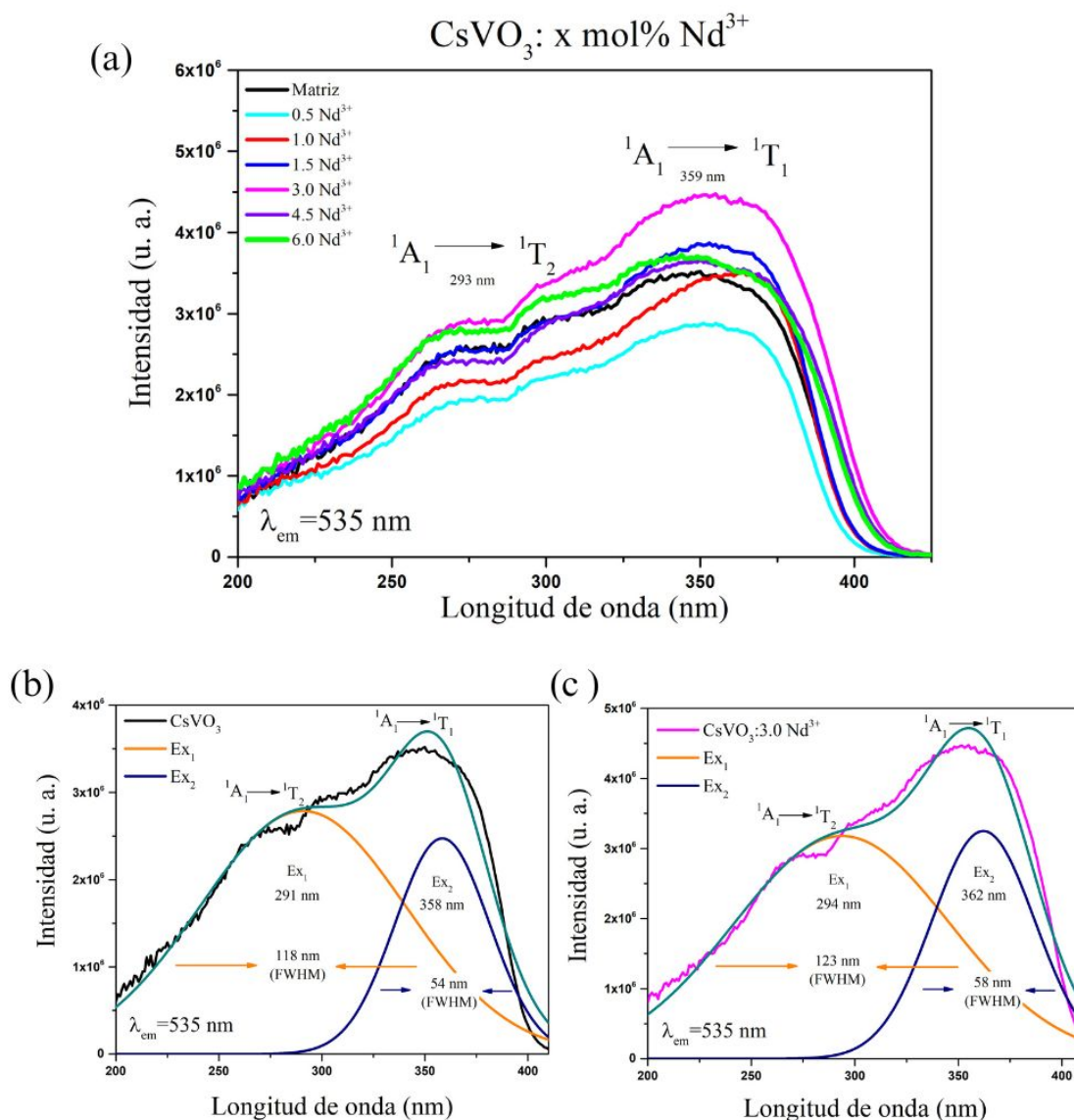


Figura 3.10: (a) Espectro de excitación de $CsVO_3$ activado con diferentes porcentajes de Nd^{3+} monitoreando la emisión en 535 nm, (b) y (c) componentes gaussianos de los espectros de excitación de la matriz $CsVO_3$ y el fosforo $CsVO_3: 3.0 \text{ mol\% } Nd^{3+}$.

En la Figura 3.11, se proporciona un diagrama de los niveles de energía y los estados de transición del tetraedro $[VO_4]^{3-}$ que es la unidad básica del compuesto $CsVO_3$, durante su luminiscencia, donde se observan dos procesos de recombinación para el electrón excitado, recombinación radiativa y no radiativa, con un estado base en 1A_1 y cuatro estados excitados, cuyas energías se encuentran en la secuencia de $^1T_2 > ^1T_1 > ^3T_2 \sim ^3T_1$.

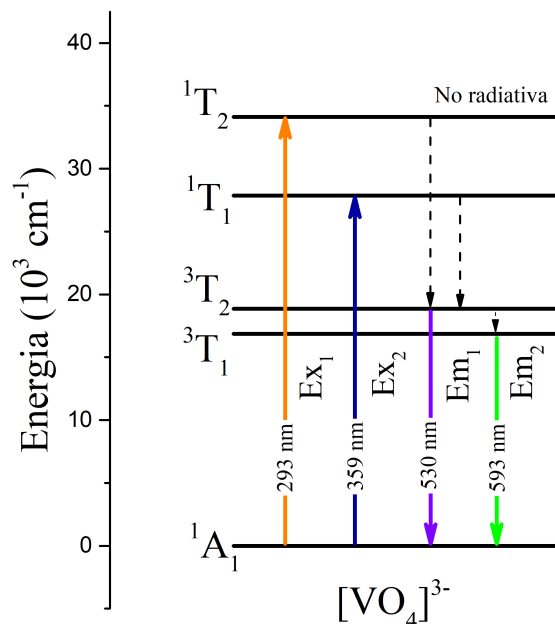


Figura 3.11: Diagrama esquemático de niveles de energía del tetraedro $[VO_4]^{3-}$ junto con las transiciones electrónicas.

En la Figura 3.12 se muestra el espectro de emisión de $CsVO_3$ dopado con diferentes porcentajes de Nd^{3+} en el espectro visible, bajo la excitación en 365 nm monitoreado de 400 a 800 nm. Notamos que se presentan cambios en las intensidades de las muestras, como se observa en la Tabla 3.7, incrementando, alcanzando su máximo en la muestra de 3.0 mol% de Nd^{3+} , lo que indica una recombinación eficiente de electrones y huecos, empezando a decaer a partir de este porcentaje, correspondiendo a lo visto en el espectro de excitación. Se observa una banda de emisión ancha, que cubre toda la región del visible, con máximo en 534 nm, la emisión de banda ancha de estos fósforos de vanadato es una combinación de dos bandas de emisión, originadas en las transiciones $^3T_2 \rightarrow ^1A_1$ y $^3T_1 \rightarrow ^1A_1$ del tetraedro $[VO_4]^{3-}$, que son muy difíciles de distinguir a simple vista debido a la mínima diferencia de energía entre los niveles 3T_2 y 3T_1 [3]. Comparado con el espectro de emisión de la matriz, podemos notar que con el incremento de Nd^{3+} en las muestras dopadas, la banda característica de la matriz va presentando sumideros correspondientes a absorciones en las transiciones $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2} + ^4G_{9/2} + ^2K_{13/2}$ y $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^2G_{9/2}$ alrededor de los 534 nm y 595 nm respectivamente, estos sumideros indican una absorción al nivel característico de Nd^{3+} , lo cual nos confirma la presencia de Nd^{3+} en nuestro material visto en los XRD.

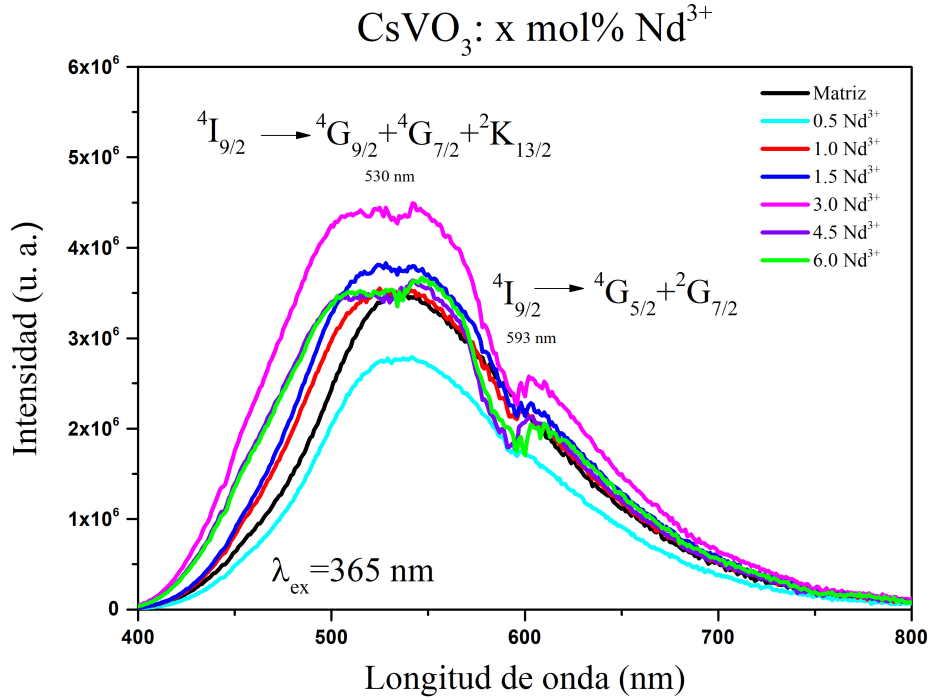


Figura 3.12: Espectro de emisión de $CsVO_3$ activado con diferentes porcentajes de Nd^{3+} monitoreado en la región visible bajo excitación en 365 nm

Tabla 3.7: Comparación de las intensidades en los espectros de excitación y emisión de las muestras dopadas con Nd^{3+} con respecto a la intensidad de la matriz.

Muestra ($x \text{ mol \% } Nd^{3+}$)	Intensidad (u. a.)	Porcentaje áreas (%)
0 (Matriz)	3.47E+06	100
0.5	2.78×10^6	75
1.0	3.48×10^6	89
1.5	3.75×10^6	102
3.0	4.37×10^6	123
4.5	3.54×10^6	102
6.0	3.51×10^6	106

Los componentes gaussianos de los espectros de emisión se muestran en la Figura 3.13 (a), (b). En comparación con el anfitrión $CsVO_3$, los máximos de la banda de emisión Em_1 y Em_2 cambiaron de 530 a 513 nm y de 593 a 595 nm, respectivamente, indicando un claro desplazamiento hacia el azul de ambas bandas de emisión Em_1 y Em_2 de la muestra $CsVO_3 : 0.3 \text{ mol \% } Nd^{3+}$. En la Figura 3.13 (c), tenemos una foto de las muestras de $CsVO_3$ dopadas con diferentes porcentajes de Nd^{3+} emitiendo en el visible, donde es claro que el material emite y tiene una emisión blancuzca.

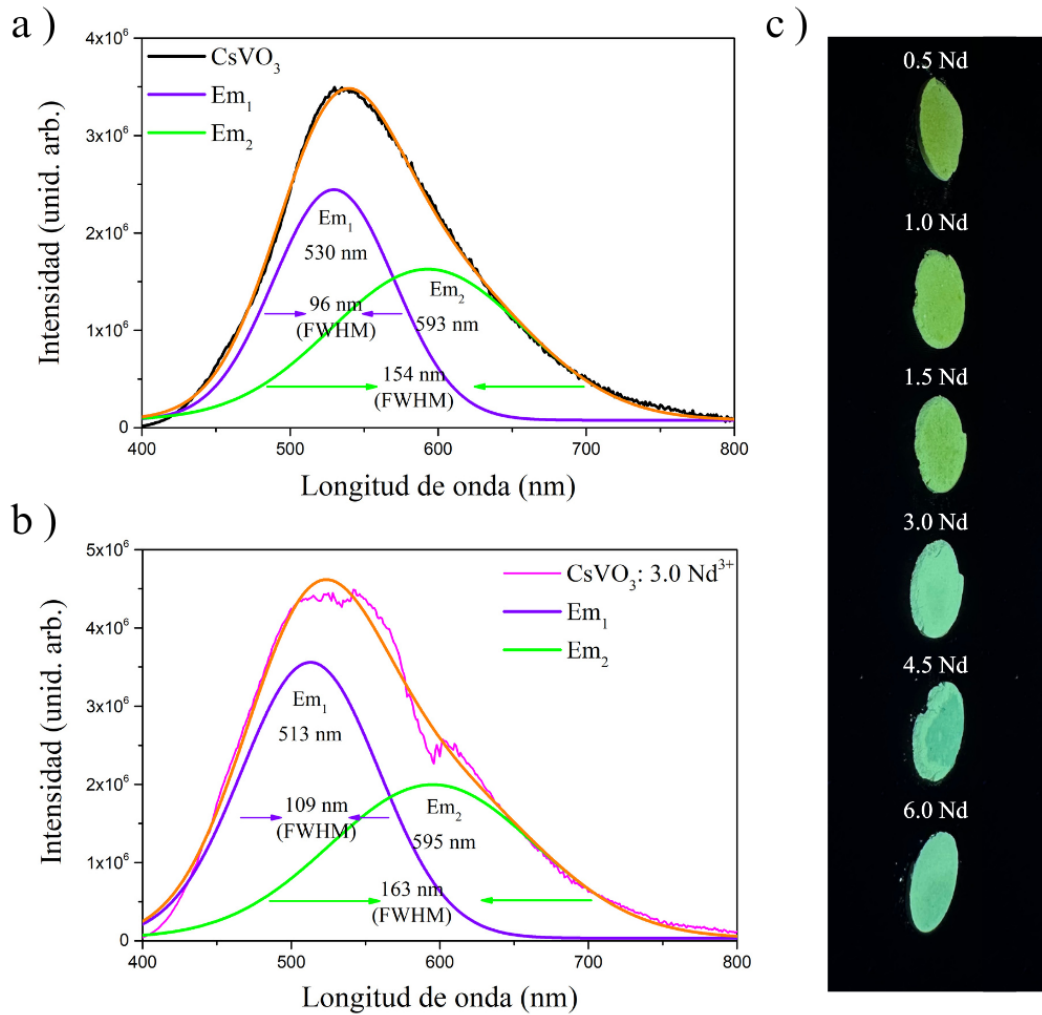


Figura 3.13: (a), (b) Componentes gaussianos de los espectros de emisión de $CsVO_3$ y $CsVO_3$ dopado con diferentes porcentajes de Nd^{3+} monitoreado en la región visible bajo excitación en 365 nm, respectivamente; (c) pastillas de las muestras de $CsVO_3$ dopadas con diferentes porcentajes de Nd^{3+} , ordenadas de forma descendente: 0.5, 1.0, 1.5, 3.0, 4.5, 6.0 mol %, bajo una lámpara UV con longitud de onda de 365 nm.

También se tiene el espectro de emisión de las muestras de $CsVO_3$ dopadas con diferentes porcentajes de Nd^{3+} en el espectro infrarrojo, ya que, la matriz no emite en el IR, por lo que se procede a excitar directamente el ion de Nd^{3+} , con un láser bajo la excitación 808 nm, monitoreado en el rango de 800 a 1600 nm, en la Figura 3.14. En la región del infrarrojo, se observan tres bandas características del Nd^{3+} , relacionadas con las transiciones ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ y ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ localizadas alrededor de los 878, 1063 y 1340 nm respectivamente. Se percibe que se alcanza la mayor intensidad en la muestra con concentración de 1.0 % mol Nd^{3+} y a partir de ahí, para los porcentajes mayores la intensidad de emisión empieza a decaer, este comportamiento esta relacionado a la saturación por concentración (quenching por concentración), en la parte superior derecha se presenta una gráfica de las intensidades en función de la concentración del dopaje de Nd^{3+} .

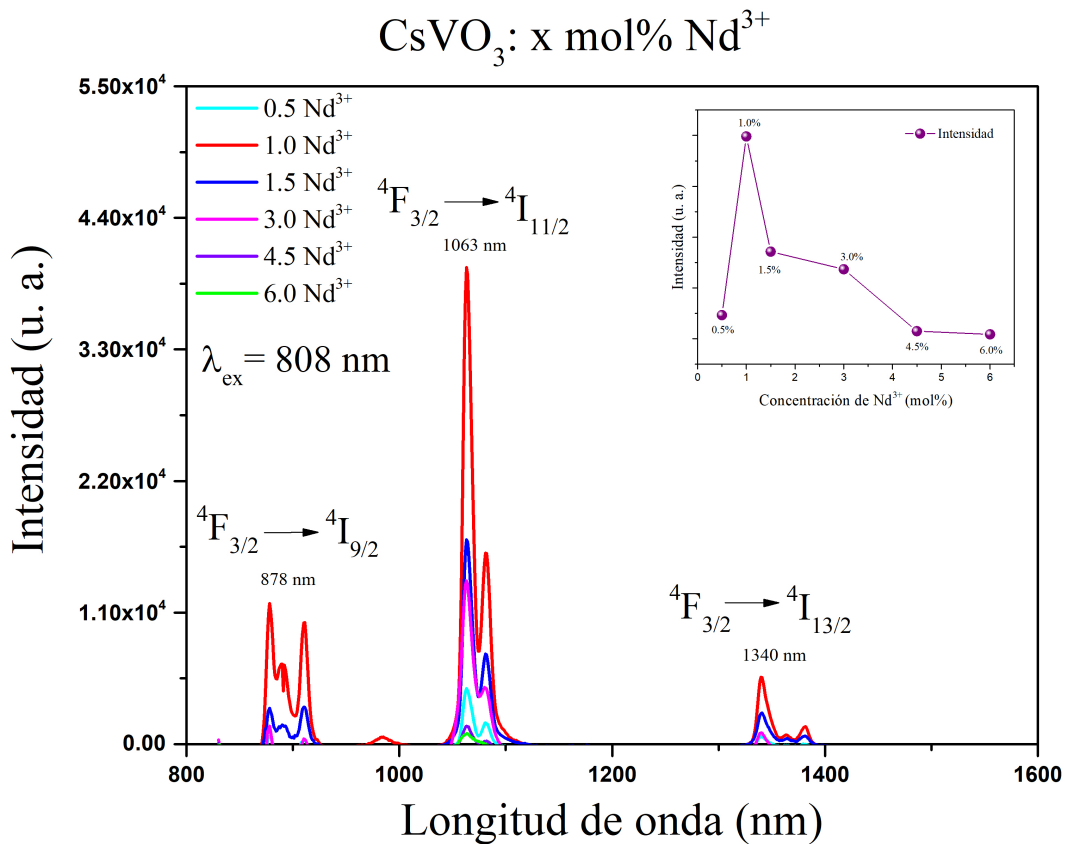


Figura 3.14: Espectro de emisión de $CsVO_3$ dopado con diferentes porcentajes de Nd^{3+} monitoreado en el infrarrojo bajo excitación en 808 nm.

A continuación, en la Figura 3.15 se presenta el espectro de emisión de las muestras dopadas con diferentes porcentajes de Yb^{3+} manteniendo fijo el porcentaje de Nd^{3+} en 1.0 mol%, bajo una excitación en 808 nm en el rango de 800 a 1200 nm. Podemos apreciar la formación de bandas centradas en ~ 878 , ~ 1063 y ~ 985 nm, las dos primeras corresponden a las transferencias de energía características de Nd^{3+} , mientras que, la banda ancha adicional entre 940 y 1040 nm se atribuye a la transición ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ del ion de Yb^{3+} .

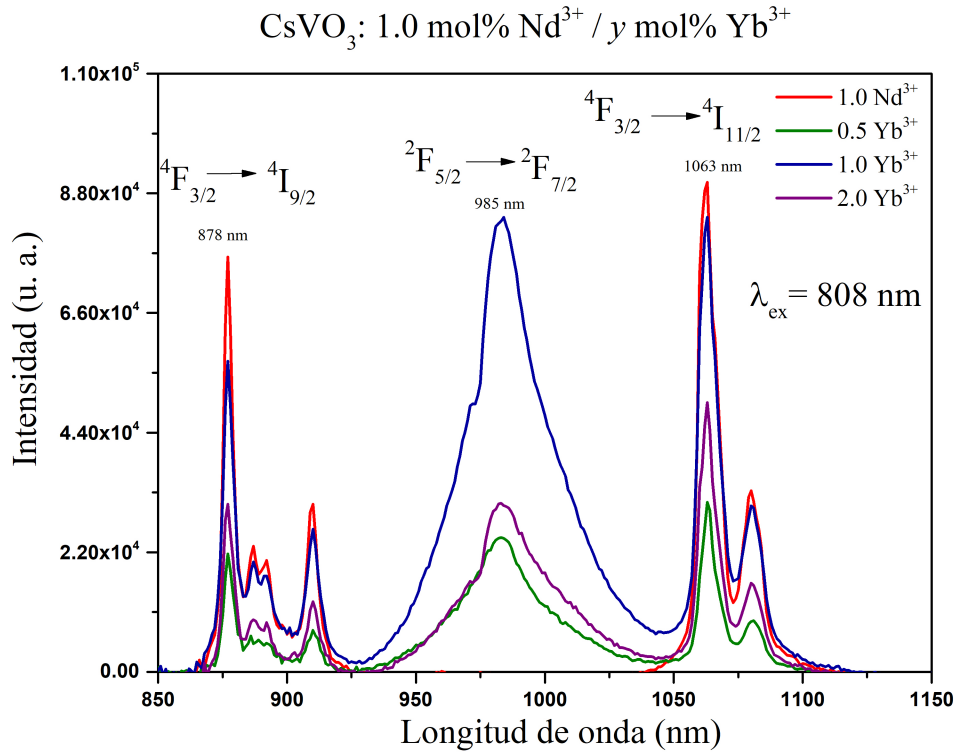


Figura 3.15: Espectro de emisión de $CsVO_3$ activado con diferentes porcentajes de Yb^{3+} monitoreado en el infrarrojo bajo excitación en 808 nm.

La aparición de la banda asociada al ion de Yb^{3+} indica la presencia de transferencia de energía entre el Nd^{3+} e Yb^{3+} , $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$, ya que, el láser de 808 nm que se utilizó para excitar las muestras, sólo se encarga de excitar directamente al ion Nd^{3+} .

La Figura 3.16 se presentan los diagramas de energía de un ion Nd^{3+} y un ion de Yb^{3+} , en los cuales se muestra las posibles transiciones de energía en el infrarrojo.

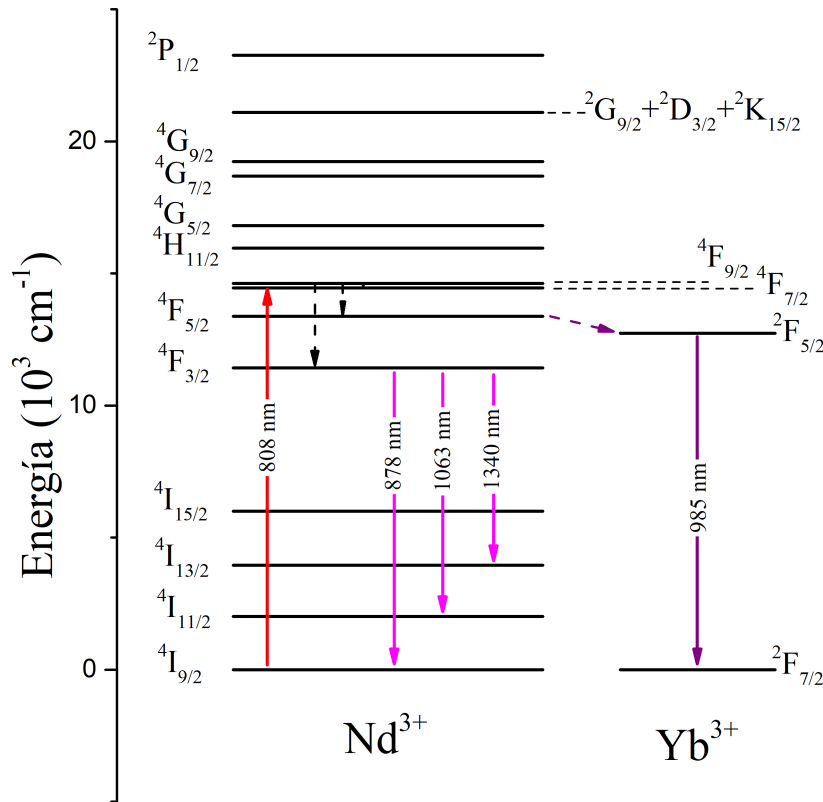


Figura 3.16: Diagrama esquemático de niveles de energía de los iones de Nd^{3+} e Yb^{3+} .

Las curvas de decaimiento de luminiscencia de $CsVO_3 : 1.0 \text{ mol \% } Nd^{3+}$ y $CsVO_3 : 1.0 \text{ mol \% } Nd^{3+} / 0.5, 1.0 \text{ mol \% } Yb^{3+}$, observadas al monitorear con una longitud de excitación de un láser pulsado de 808 nm y una longitud de emisión de 1063 nm, para el pico de emisión máximo correspondiente a ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, se muestran en la Figura 3.17. Estas curvas de decaimiento se obtuvieron con el fin de entender de mejor forma la transferencia de energía entre $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$.

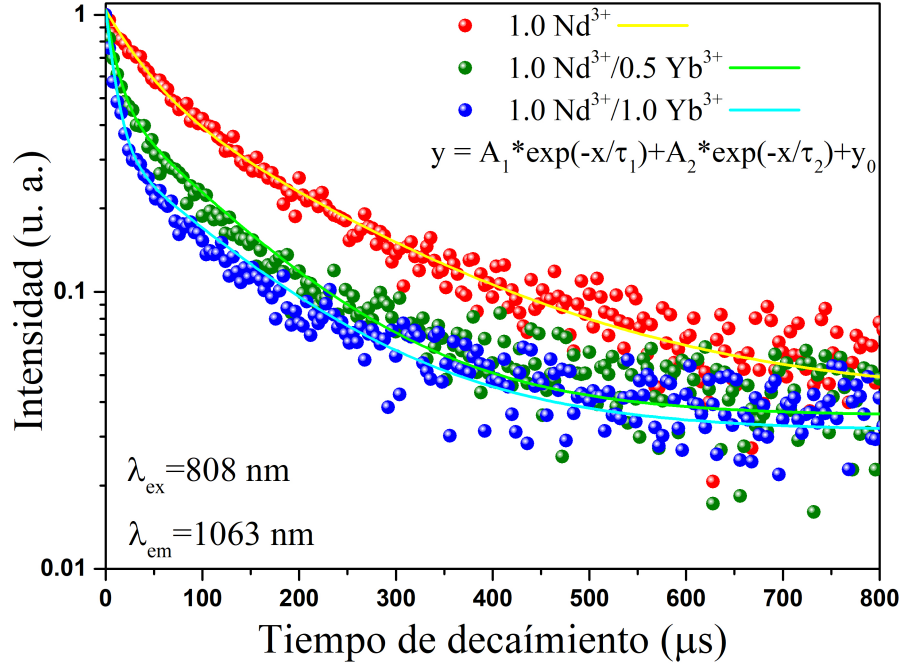


Figura 3.17: Curvas de decaimiento para los tiempos de vida para las muestras de $CsVO_3$, dopadas con 1.0 mol % Nd^{3+} y con 1.0 mol % $Nd^{3+} / 0.5 \text{ mol \% } Yb^{3+}$, 1.0 mol % $Nd^{3+} / 1.0 \text{ mol \% } Yb^{3+}$.

Las curvas de decaimiento se ajustaron a una función de decaimiento bi-exponencial:

$$I(t) = I_0 + \alpha_1 \exp(-t/\tau_1) + \alpha_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (3.1)$$

donde $I(t)$ representa la intensidad de luminiscencia en el tiempo t , I_0 es la intensidad de luminiscencia inicial, α_1 , α_2 son las intensidades y τ_1 , τ_2 los tiempos de decaimiento. Para la muestra dopada con 1.0 mol % Nd^{3+} y las muestras con 0.5 y 1.0 mol % Yb^{3+} , los tiempos de decaimiento son 167, 111.80 y 111.87 μs , respectivamente, la medición para muestra con 2.0 mol % Yb^{3+} no se obtuvo por problemas en el ajuste experimental.

Nos percatamos que tras la incorporación de Yb^{3+} , las curvas de decaimiento son más pronunciadas, correspondientes a los tiempos de vida calculados, disminuyendo tras el aumento de este dopante, indicando una transferencia de energía no radiativa, ya que la transferencia de radiativa no causa ninguna reducción en la vida útil del donante

De acuerdo a la ecuación (1.10), estimamos la eficiencia de la transferencia de energía (ET) del Nd^{3+} e Yb^{3+} con los tiempos de decaimiento del estado ${}^4F_{3/2}$:

$$\eta_{ET} = 1 - \frac{\tau_{Nd+Yb}}{\tau_{Nd}} \quad (3.2)$$

Con la información derivada de las gráficas de la Figura 3.17 y utilizando las ecuaciones (1.9) y (3.2) para calcular la eficiencia de transferencia de energía. Los resultados se presentan en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8: Parámetros del ajuste de doble exponencial α_1 , α_2 , τ_1 y τ_2 ; tiempos de vida media promedios τ_{prom} y eficiencia de transferencia η_{ET} .

Muestra	α_1	τ_1	α_2	τ_2	τ_{prom}	η_{ET}
mol %	(u. a.)	μs	(u. a.)	μs	μs	(%)
1.0 Nd^{3+}	0.47	40.39	0.53	191.00	166.95	
0.5 Yb^{3+}	0.58	13.87	0.42	126.540	111.80	33.03
1.0 Yb^{3+}	0.70	10.34	0.30	130.80	111.89	32.99

Con esta tabla, tras la incorporación del Yb^{3+} la eficiencia ET obtenidas son cercanas a las que han sido reportadas en [5].

Capítulo 4

Conclusiones

En relación con los objetivos planteados para el desarrollo de este trabajo, se logró lo propuesto en los objetivos. Se co-doparon la matriz de $CsVO_3$ exitosamente con los iones lantánidos de Nd^{3+} e Yb^{3+} mediante la reacción de estado sólido, obteniendo los espectros luminiscentes asociados a los iones de Nd^{3+} e Yb^{3+} .

- El material conservó su estructura cristalina tras el co-dopaje, se identificaron las fases cristalinas adicionales ocasionados por el co-dopaje. Se preservó la estructura de los enlaces de la matriz perteneciente al $CsVO_3$ observando una mayor nitidez en los espectros perteneciente a los enlaces del Raman relacionados con el material dopado.
- En la emisión dentro del visible tuvo un corrimiento hacia el azul. Siendo la de mayor intensidad de emisión la muestra de 3.0 mol % Nd^{3+} , por lo cual este material es un excelente candidato para ser utilizado en WLEDS, así como su posible uso dentro de celdas solares para aumentar la eficiencia de las mismas.
- Al analizar la transferencia de energía entre los iones lantánidos de Nd^{3+} e Yb^{3+} en el espectro IR se consiguió que se tiene una eficiencia de transferencia de energía entre dichos iones del 33.03 %, lo cual sugiere que este material se puede utilizar en aplicaciones láser o como biomarcador.

Apéndice A





Registro:
BUAP-VIEP/HCB024/24
Folio: 3484

La Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

A través de la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado

otorga la presente

CONSTANCIA

A: María Esmeralda González Hernández

Por su valiosa participación, con el proyecto de investigación: "Propiedades Estructurales y Luminiscentes del CsVO₃ co-dopado con Nd³⁺", bajo la asesoría del Dr. Rosendo Lozada Morales, en el programa "Haciendo Ciencia en la BUAP otoño 2024", mismo que se llevó a cabo del 17 de septiembre al 08 de noviembre del presente año, como parte de las acciones del Plan de Desarrollo Institucional 2021 - 2025.

"Pensar bien, para vivir mejor"

H. Puebla de Z., a 11 de noviembre de 2024

Dr. Arturo Fernández Téllez
Director General de Divulgación Científica



Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A.C.

The Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, A.C., awards the present certificate to:

María Esmeralda González Hernández, Salvador Carmona Tellez, Rosendo L. Lozada Morales, Abraham N. Meza Rocha, Omar Soriano Romero, Vicente Vargas García

For the participation in the XVII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, with the **Poster contribution:**

"20- Structural and Luminescent properties of CsVO₃:Nd³⁺"

This certificate is issued on september 27, 2024.

Cristo Manuel Yee Rendón
President SMCTSM

Ensenada-México
September 23rd-27th, 2024

Bibliografía

- [1] Jaque, D., Ramirez, M. O., Bausá, L. E., Solé, J. G., Cavalli, E., Speghini, A., & Bettinelli, M. (2003). Nd $3+ \rightarrow$ Yb $3+$ energy transfer in the YAl $_3$ (B O 3) $_4$ nonlinear laser crystal. *Physical Review B*, 68(3), 035118.
- [2] Luo, J., Yang, A., Wang, X., & Liu, K. (2020). First-principles study on the electronic structures and optical properties of CsVO $_3$. *Ferroelectrics*, 564(1), 52-58.
- [3] Pavitra, E., Raju, G. S. R., Bharat, L. K., Park, J. Y., Kwak, C. H., Chung, J. W., ... & Huh, Y. S. (2018). Evolution of highly efficient rare-earth free Cs(1-x) Rb x VO 3 phosphors as a single emitting component for NUV - based white LEDs. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(46), 12746 - 12757.
- [4] Soriano Romero, O., & SORIANO ROMERO, O. M. A. R. (2017). Propiedades luminiscentes del sistema vítreo CdO-V 2 O 5 activado con Nd $3+$ y Nd $3+$ /Yb $3+$.
- [5] Weber, M. J. (1971). Optical Properties of Yb $3+$ and Nd $3+$ -Yb $3+$ Energy Transfer in YAl O 3 . *Physical Review B*, 4(9), 3153.
- [6] Sun, T., Li, A. H., Xu, C., Xu, Y. H., & Wang, R. (2014). Energy transfer properties of Nd $3+ \rightarrow$ Yb $3+$ in Nd: Yb: LiNbO $_3$ crystals. *Optics & Laser Technology*, 56, 322-325.
- [7] Jaque, D., de La O Ramirez, M., Bausá, L., Speghini, A., Bettinelli, M., & Cavalli, E. (2004). Influence of Nd $3+$ and Yb $3+$ concentration on the Nd $3+ \rightarrow$ Yb $3+$ energy-transfer efficiency in the YAl $_3$ (BO $_3$) $_4$ nonlinear crystal: determination of optimum concentrations for laser applications. *Journal of the Optical Society of America B*, 21(6), 1203-1209.
- [8] Liégard, F., Doualan, J. L., Moncorgé, R., & Bettinelli, M. (2005). Nd $3+ \rightarrow$ Yb $3+$ energy transfer in a codoped metaphosphate glass as a model for Yb $3+$ laser operation around 980 nm. *Applied Physics B*, 80(8), 985-991.
- [9] Morales Tepayotl, D. Síntesis y caracterización espectroscópica del vidrio invertido 10Al 2 O 3 -70Na 2 O-20B 2 O 3 activado con Nd $3+$.
- [10] Espinosa Cerón, M. Y., & ESPINOSA CERON, M. Y. (2018). Fabricación y caracterización de materiales con base en el ternario Cu-CdO-V 2 O 5 en el régimen de alto contenido de Cu.
- [11] Kittel, C., & McEuen, P. (2018). Introduction to solid state physics. John Wiley & Sons.
- [12] Dutta, A. (2017). Fourier transform infrared spectroscopy. *Spectroscopic methods for nanomaterials characterization*, 73-93.
- [13] Onodera, S., & Ikegami, Y. (1980). Infrared and Raman spectra of ammonium, potassium, rubidium, and cesium metavanadates. *Inorganic Chemistry*, 19(3), 615-618.
- [14] Li, H., Lin, H., Chen, W., & Luo, L. (2006). IR and Raman investigation on the structure of (100-x)[0.33 B 2 O 3 -0.67 ZnO]-xV 2 O 5 glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 352(28-29), 3069-3073.
- [15] Adams, D. M., & Fletcher, P. A. (1988). Vibrational spectroscopy at high pressure: Part 53. alkali metavanadates and copper metagermanate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 44(2), 233-240.
- [16] Kourouklis, G. A., Jayaraman, A., Espinosa, G. P., & Cooper, A. S. (1991). High-pressure Raman study of CsVO $_3$ and pressure-induced phase transitions. *Journal of Raman*

spectroscopy, 22(2), 57-60.

- [17] Hoffmann, F. (2020). Introduction to crystallography. Springer Nature.
- [18] Hollas, J. M. (2004). Modern spectroscopy. John Wiley & Sons.
- [19] Cid, M. M., & Bravo, J. (Eds.). (2014). Structure Elucidation in Organic Chemistry: The Search for the Right Tools. John Wiley & Sons.
- [20] Kuzmany, H. (2009). Solid-state spectroscopy: an introduction. Springer Science & Business Media.
- [21] Martínez Goyeneche, L. (2018). Determinación del tamaño de partícula mediante difracción de rayos X.
- [22] Khan, H., Yerramilli, A. S., D'Oliveira, A., Alford, T. L., Boffito, D. C., & Patience, G. S. (2020). Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD. *The Canadian journal of chemical engineering*, 98(6), 1255-1266.
- [23] Holzwarth, U., & Gibson, N. (2011). The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. *Nature nanotechnology*, 6(9), 534-534.
- [24] Mohamed, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., & Rahman, M. A. (2017). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. In *Membrane characterization* (pp. 3-29). elsevier.
- [25] Bernath, P. F. (2020). Spectra of atoms and molecules. Oxford university press.
- [26] Ferraro, J. R. (2003). Introductory raman spectroscopy. Elsevier.
- [27] Pelant, I., & Valenta, J. (2012). Luminescence spectroscopy of semiconductors. Oxford University Press.
- [28] Lakowicz, J. R. (Ed.). (2006). Principles of fluorescence spectroscopy. Boston, MA: springer US.
- [29] Luo, J., Yang, A., Xie, Z., Huang, J., & Zuo, X. (2021). Preparation, optical properties and first principle calculation of CsVO₃. *Journal of Luminescence*, 229, 117658.
- [30] Venkatesan, A., Chandar, N. K., Arjunan, S., Marimuthu, K. N., Kumar, R. M., & Jayavel, R. (2013). Structural, morphological and optical properties of highly monodispersed PEG capped V₂O₅ nanoparticles synthesized through a non-aqueous route. *Materials Letters*, 91, 228-231.
- [31] Shafeeq, K. M., Athira, V. P., Kishor, C. R., & Aneesh, P. M. (2020). Structural and optical properties of V₂O₅ nanostructures grown by thermal decomposition technique. *Applied physics A*, 126(8), 586.
- [32] Miyata, H., Fujii, K., Ono, T., Kubokawa, Y., Ohno, T., & Hatayama, F. (1987). Fourier-transform infrared investigation of structures of vanadium oxide on various supports. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 83(3), 675-685.
- [33] Nakajima, T., Isobe, M., Tsuchiya, T., Ueda, Y., & Kumagai, T. (2008). Direct fabrication of metavanadate phosphor films on organic substrates for white-light-emitting devices. *Nature materials*, 7(9), 735-740.
- [34] Umesh, B., Eraiah, B., Nagabhushana, H., Sharma, S. C., Sunitha, D. V., Nagabhushana, B. M., ... & Chakradhar, R. P. S. (2013). Structural characterization, thermoluminescence and EPR studies of Nd₂O₃: Co²⁺ nanophosphors. *Materials Research Bulletin*, 48(2), 180-187.
- [35] Lok, R., Budak, E., & Yilmaz, E. (2020). Structural characterization and electrical properties of Nd₂O₃ by sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(4), 3111-3118.
- [36] Duhan, S., Aghamkar, P., & Singh, M. (2008). Synthesis and characterization of neodymium oxide in silica matrix by solgel protocol method. *Physics Research International*, 2008(1), 237023.
- [37] Rakshita, M., Sharma, A. A., Pradhan, P. P., Prasad, K. D., Srinivas, M., & Haranath, D. (2025). Fabrication and characterization of rare earth-free nanophosphor based devices for solid-state lighting applications. *Materials Advances*, 6(10), 3203-3219.

[38] Nakajima, T., Isobe, M., Uzawa, Y., & Tsuchiya, T. (2015). Rare earth-free high color rendering white light-emitting diodes using CsVO₃ with highest quantum efficiency for vanadate phosphors. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(41), 10748-10754.