



Benemérita Universidad autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Propiedades luminiscentes del sistema vítreo $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$
dopado con Ag_m^{n+} , $\text{Ag}_m^{n+}/\text{Nd}^{3+}$ y $\text{Ag}_m^{n+}/\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Tesis presentada al

Posgrado en ciencias (Física Aplicada)

como requisito parcial para la obtención del grado de

Maestra en Ciencias (Física Aplicada)

Presenta:

Angela Yazmin Morales Alonso

Asesorado por

Dr. Abraham N. Meza Rocha

Puebla, Pue

Diciembre 2021



Benemérita Universidad autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Propiedades luminiscentes del sistema vítreo $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$
dopado con Ag_m^{n+} , $\text{Ag}_m^{n+}/\text{Nd}^{3+}$ y $\text{Ag}_m^{n+}/\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Tesis presentada al

Posgrado en ciencias (Física Aplicada)

como requisito parcial para la obtención del grado de

Maestra en Ciencias (Física Aplicada)

Presenta:

Angela Yazmin Morales Alonso

Asesorado por

Dr. Abraham N. Meza Rocha

Puebla, Pue

Diciembre 2021

Título: Propiedades luminiscentes del sistema vítreo ZnO-P₂O₅ dopado con Ag_m^{n+} , Ag_m^{n+}/Nd^{3+} y $Ag_m^{n+}/Nd^{3+}/Yb^{3+}$.

Comité

Dr. Rosendo L. Lozada Morales

Presidente

Dr. Salvador Carmona Téllez

Secretario

Dr. Antonio Méndez Blas

Vocal

Dr. Abraham N. Meza Rocha

Asesor

Dedicado a mi mamá.

“Por siempre creer en mí.

*Seguiré esforzándome por cumplir metas ... y tú estarás desde el
cielo asintiendo”*

Agradecimientos

Agradezco a mi mamá por el apoyo incondicional que siempre me dio.

Agradezco al Dr. Abraham Meza Rocha por aceptar dirigir esta tesis y por todo el apoyo brindado.

Agradezco al Dr. Omar Soriano Romero por la paciencia y disposición siempre otorgada para este trabajo.

Agradezco al Dr. Rosendo Lozada Morales, al Dr. Salvador Carmona Téllez, al Dr. Antonio Méndez Blas y al Dr. César Márquez Beltrán por sus comentarios para mejorar este trabajo de tesis.

Agradezco a mis hermanos Edgardo, Israel e Istival por motivarme para seguir adelante.

Agradezco a todos mis amigos por acompañarme en este proceso, en especial a Toñita, Ana Yeli, Arturo, Ana Laura y Kevin.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada No. De CVU: 1028111 para realizar mis estudios de maestría y el apoyo financiero del proyecto CB – 2016 - 01, No: 286218.

ÍNDICE GENERAL

Índice general

Índice de Figuras	I
Índice de Tablas	III
Objetivos	IV
Introducción	V
Capítulo 1: Fundamentos teóricos	
1.1 Caracterización estructural	1
1.1.2 Difracción de rayos-X	2
1.1.3 Espectroscopia Raman	4
1.2 Espectroscopia óptica	7
1.2.1 Espectroscopia de absorción (UV-Vis-NIR)	6
1.2.2 Ley de Beer-Lambert	9
1.3 Luminiscencia	11
1.3.1 Espectros de emisión y excitación	12
1.3.2 Tiempos de vida media	13
1.4 Modelos de transferencia de energía	14
1.4.1 Modelo de Inokuti-Hirayama	14
Capítulo 2: Desarrollo experimental	
2.1. Reactivos y equipos	17
2.2. Metodología experimental	18
2.3. Características físicas de las muestras	21
Capítulo 3: Resultados y discusión	
3.1 Difracción de rayos X	22
3.2 Espectroscopia Raman	23
3.3 Espectroscopia UV-Vis-NIR	24
3.4 Luminiscencia	25
3.4.1 Sistema ZnO-P ₂ O ₅ -3Ag-xNd	25
3.4.1.1 Espectros de excitación	25
3.4.1.2 Espectros de emisión	26
3.4.3 Tiempos de decaimiento	27

ÍNDICE GENERAL

3.4.2 Sistema ZnO-P ₂ O ₅ -3Ag-0.75Nd-xYb	32
3.4.2.1 Espectros de emisión	32
3.4.2.2 Tiempos de decaimiento	33
Conclusiones	39
Bibliografía	40

Índice de Figuras

1.1 Espectro electromagnético	1
1.2 Ley de Bragg. Difracción de rayos-X	2
1.3 Procesos Raman	5
1.4 Ilustración del proceso de absorción por una muestra y de las transiciones inducidas.	9
1.5 Procesos que intervienen en los espectros de excitación y emisión	12
2.1 Muestras expuestas a una lámpara bajo excitación de 360 nm	21
2.2 Transparencia cualitativa.	21
3.1 Patrones de difracción de rayos X para la serie (a) ZnO-P ₂ O ₅ : 3Ag/xNd y (b) serie ZnO-P ₂ O ₅ : 3Ag/0.75Nd/xYb.	22
3.2 Espectros Raman para el sistema (a) ZnO-P ₂ O ₅ : 3Ag/xNd y (b) ZnO-P ₂ O ₅ : 3Ag/0.75Nd/xYb.	23
3.3 Espectros de absorción para el sistema (a) ZnO-P ₂ O ₅ : 3Ag/xNd y (b) ZnO-P ₂ O ₅ : 3Ag/0.75Nd/xYb.	24
3.4 Espectro de excitación para los sistemas ZnO-P ₂ O ₅ : 0.75Nd y ZnO-P ₂ O ₅ : 3Ag, monitoreando la emisión en 1052 nm y 460 nm, respectivamente.	25
3.5 Espectros de emisión en la región (a) visible e (b) infrarroja ZnO-P ₂ O ₅ : 3Ag/xNd, bajo excitación de 380 nm.	26
3.6 (a) Perfiles de los tiempos de decaimiento en 524 nm bajo una excitación pulsada en picosegundos de 375 nm, (b) perfiles de decaimiento en 584 nm bajo una excitación de lámpara en 380 nm, (c) ajuste mediante el modelo de Inokuti-Hirayama y (d) ajuste del decaimiento en 584 nm mediante un modelo de doble exponencial.	28
3.7 Espectro de emisión de la muestra ZnO-P ₂ O ₅ : 3Ag/0.75Nd y ZnO-P ₂ O ₅ : 0.75Nd.	30
3.8 Diagrama de energía de un clúster de Ag y un ion de Nd ³⁺ ilustrando las excitaciones, emisiones y rutas de transferencia de energía.	31
3.9 Espectros de emisión en la región infrarroja ZnO-P ₂ O ₅ : 3Ag/0.75Nd/xYb, bajo excitación de (a) 585 nm y (b) 380 nm.	33
3.10 (a) Perfiles de los tiempos de decaimiento en 880 nm bajo una excitación en 585 nm y (b) ajuste mediante el modelo de Inokuti-Hirayama.	35
3.11 Espectro de emisión de la muestra (a) ZnO-P ₂ O ₅ -3Ag-0.75Nd-0.75Yb, (b) ZnO-P ₂ O ₅ -0.75Nd-0.75Yb y (c) ZnO-P ₂ O ₅ -0.75Yb.	36

Índice de tablas

1.1 Longitudes de onda aproximadas, energías y tipo de excitación para regiones espectrales	7
2.1 Reactivos	17
2.2 Equipos	17
2.3 Muestra dopada con 3Ag/xNd	19
2.4 Muestra dopada con 3Ag/0.75Nd/xYb	19
2.5 Peso, densidad y concentración de las muestras dopadas con 3Ag/xNd	19
2.6 Peso, densidad y concentración de las muestras dopadas con 3Ag/0.75Nd/xYb	20
3.1 Intensidad de la emisión I_0 , parámetros A y B, tiempos de vida cortos, largos y promedio, eficiencia de la energía de transferencia	29
3.2 <i>Tiempos de vida promedio y parámetros γ_6</i>	29
3.2 Tiempos de vida promedio, eficiencia de la energía de transferencia y parámetros γ_6	34

Propiedades luminiscentes del sistema vítreo ZnO-P₂O₅ dopado con Ag_mⁿ⁺, Ag_mⁿ⁺/Nd³⁺ y Ag_mⁿ⁺/Nd³⁺/Yb³⁺.

Objetivos

Objetivo general

Estudiar a nivel laboratorio las características espectrales y luminiscentes del sistema vítreo ZnO-P₂O₅ dopado con Ag_mⁿ⁺, Ag_mⁿ⁺/Nd³⁺ y Ag_mⁿ⁺/Nd³⁺/Yb³⁺ establecer los procesos de transferencia de energía.

Objetivos específicos

1. Determinar las condiciones de síntesis apropiadas para la generación de una matriz vítrea ZnO-P₂O₅.
2. Establecer el óptimo de concentración de Nd³⁺ dentro del sistema ZnO-P₂O₅/3Ag, en términos de sus propiedades luminiscentes.
3. Establecidos los óptimos de Ag⁺ y Nd³⁺ se estudiarán los procesos de transferencia de energía de Ag_mⁿ⁺ → Nd³⁺.
4. Para la muestra con el óptimo de Ag⁺ y Nd³⁺, se variará la concentración de Yb³⁺.
5. Estudiar los efectos de la concentración de Yb³⁺ sobre las propiedades luminiscentes del sistema.
6. Analizar el proceso de transferencia de energía de Ag_mⁿ⁺ → Nd³⁺ → Yb³⁺, mediante el modelo de Inokuti-Hirayama.
7. Tasa de transferencia de energía.
8. Presentar y defender la tesis en el examen de grado.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día la sociedad moderna depende de la tecnología de iluminación que se ha vuelto imprescindible en nuestra vida cotidiana. Debido a esto se han desarrollado materiales luminiscentes con mayor rendimiento en brillo, gama de colores, eficiencia y vida útil, aunado a esto el que presenten un ahorro de consumo de energía y el que sean amigables con el medio ambiente; tal es el caso de los WLEDs que son la fuente de luz más prometedores para sustituir a los dispositivos incandescentes y fluorescentes [1-3], así como para aplicaciones láseres, dispositivos optoelectrónicos, pantallas planas, sensores ópticos y celdas solares entre otros [4-6].

Los lantánidos trivalentes debido a sus abundantes niveles de energía y transiciones intraconfiguracionales son considerados centros luminiscentes prometedores, poseen fotoestabilidad, largo tiempo de vida luminiscente, estabilidad física y química, solubilidad en altas concentraciones de iones, facilidad de preparación y buena reproducibilidad, por lo que son incorporados a sistemas vitreos por su modulación en la tonalidad de emisión general, así como en el mejoramiento en la fotoluminiscencia en vidrios de fosfato de zinc [1,6-8]. En específico la incorporación de Nd^{3+} en vidrios es atractiva por su emisión espectral en la región del infrarrojo cercano debida a su absorción intensa alrededor de 800 nm, además el dopaje de Nd^{3+} presenta la opción de excitar al Yb^{3+} mediante un proceso de transferencia de energía, el proceso sucede debido a la excitación de los niveles del Nd^{3+} $^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$ que al relajarse al nivel $^4\text{F}_{3/2}$ se produce la transferencia de energía de $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, este proceso es de interés para la aplicación en celdas solares, ya que el Nd^{3+} posee abundantes niveles de energía que son favorables para procesos de corte cuántico, por otro lado el Yb^{3+} como aceptor y emisor es idóneo para su uso en el corte cuántico de celdas solares de c-Si, por que la eficiencia cuántica de Yb^{3+} es cercana al 100% y su emisión única va de ~900 a 110 nm, la cual se ajusta bien a la banda prohibida de c-Si.[9-13]

Por otro lado, la incorporación de Ag en vidrios es debido por ser eficaz para mejorar la intensidad de luminiscencia de los iones de tierras raras y poseen una excelente estabilidad a largo plazo. Las características de la luminiscencia dependerán en gran medida de la matriz. [1, 12,14,15, 17].

Durante el proceso de melt-quenching se genera la agregación de átomos Ag^0 y cationes Ag^+ , los cuales se agrupan y generan los clústeres, con tamaños no mayores a 1nm. Esto sucede teóricamente asumiendo que la densidad electrónica del oxígeno tiene -2 unidades de valencia y los electrones de cada catión se dividen entre sus enlaces, formando puentes con los oxígenos no puente de los tetraedros del fosfato de zinc, de la forma $\text{Ag}^+ \cdots \text{O}^-$. Siendo los cationes Ag^+ modificadores de la matriz o enlazantes entre los oxígenos no puente, mientras que los átomos Ag^0 son apantallados [15, 16].

En base a la gran inclinación por la evolución en el desarrollo de nuevos sistemas luminiscentes para aplicaciones en la región del infrarrojo cercano, este trabajo presenta características espectrales para aplicaciones a celdas solares ya que presenta emisiones

INTRODUCCIÓN

luminiscentes, aproximadamente, de 850 nm a 1400 nm, rango donde funcionan las celdas solares.

Capítulo I: Fundamentos teóricos.

1.1 Caracterización estructural.

La espectroscopia surgió en el siglo XVII por un experimento realizado por Isaac Newton el cual fue publicado en 1672. Consistió en que Newton observó en que la luz solar contenía todos los colores del arcoíris, con longitudes de onda que abarcaban todo el espectro visible (aproximadamente de 390 a 780 nm). A principios del siglo XIX, se descubrieron nuevos tipos de radiación no visible con lo que se amplió el espectro descubierto por Newton; la radiación infrarroja (IR) descubierta por el astrónomo Herschel en 1800, en el extremo de longitud de onda larga, y la radiación ultravioleta (UV) descubierta por el físico Ritter en 1801 [18-22].

Los diferentes tipos de radiación electromagnética se clasifican de acuerdo con la longitud de onda, número de onda, frecuencia o energía (ver Fig. 1.1).

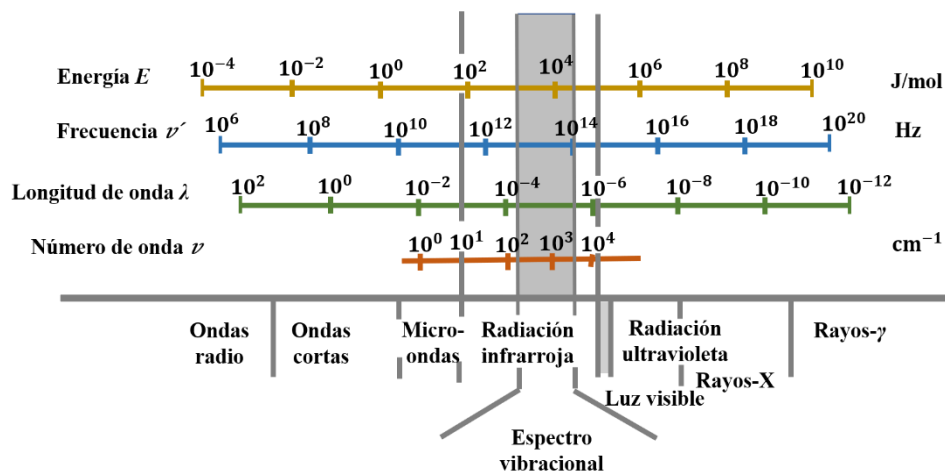


Figura 1.1: Espectro electromagnético. Adaptado de [23].

La espectroscopia se basa en el estudio de la radiación (fotones) absorbida, reflejada y emitida por la materia en un rango preferente de frecuencias y en determinadas condiciones, así como la interacción de diferentes tipos de partículas (neutrones, electrones, protones) que se usan para examinar la materia.

1.1.1 Difracción de Rayos-X.

La difracción de rayos-X es eficiente para definir la estructura cristalina de los materiales, ya que evidencia la ubicación de los átomos, iones y/o moléculas dentro de la estructura cristalina. Los rayos-X son haces de radiación electromagnética de longitud de onda corta típicamente de 1 \AA , la cual es comparable con los espaciamientos interatómicos en los sólidos. Entonces, para explorar electromagnéticamente una estructura microscópica de un sólido se debe utilizar una longitud de onda así de corta [19,20,24].

Para describir la difracción de rayos-X en los cristales se considera que los haces difractados se reflejan desde planos en la misma red cristalina de manera semejante a la reflexión de un objeto en un espejo. Al medir la separación de los máximos de difracción de rayos-X en el cristal se puede determinar el tamaño de la celda unitaria, y de las intensidades de los haces difractados se obtiene información sobre la colocación de los átomos dentro del cristal. Entre mayor sea la potencia se puede observar a una mayor profundidad hacia los átomos y la estructura de bandas [19,20,24].

En 1913 W. H. y W. L. Bragg encontraron que las sustancias con formas macroscópicas cristalinas daban patrones característicos de radiación X reflejada. W. L. Bragg justificó esto al considerar que el cristal está compuesto por planos paralelos de átomos/iones separados a una distancia d , entonces se supone que rayos-X inciden sobre los planos del cristal y se reflejan especularmente; es decir, el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión, de manera que surgen haces difractados cuando las reflexiones de planos paralelos interfieren constructivamente, como se muestra en la Figura 1.2.

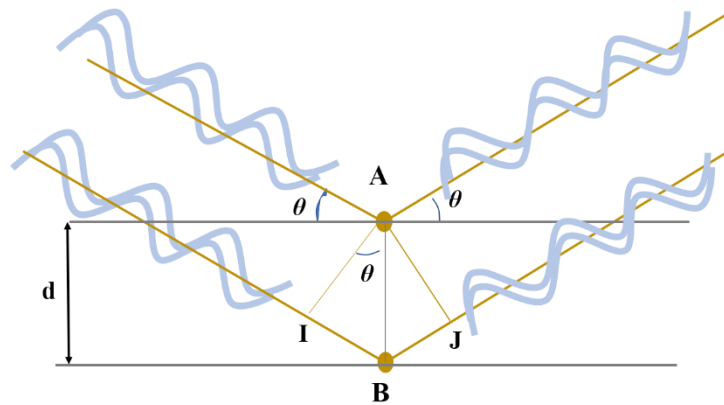


Figura 1.2: Ley de Bragg. Difracción de rayos-X.
Adaptado de [25].

Para la dispersión elástica no hay variación en la energía de los rayos-X en la reflexión. La diferencia de trayectoria debida a los rayos reflejados desde planos adyacentes es de $2d\sin\theta$, donde θ es el ángulo de incidencia. Para que los rayos interfieran de manera constructiva la

radiación procede de los planos sucesivos que se produce cuando la diferencia de trayectoria es un número entero n de la longitud de onda λ , para esto es necesario que los planos sucesivos se dispersen en fase. De modo que esto conduce a la Ley de Bragg [18,19]:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1.1)$$

La reflexión de Bragg sólo se produce para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$. Motivo por lo cual no se puede utilizar luz visible. La reflexión en cada plano es especular, es decir, sólo para ciertos valores de θ las reflexiones procedentes de todos los planos paralelos se sumarán en fase para dar un haz reflejado intenso. La ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de la red. La composición de la base determina la intensidad relativa de los diversos órdenes de difracción n de un conjunto determinado de planos paralelos [19].

1.1.2 Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman, fue descubierta en 1928 por el físico C. V. Raman, la cual es utilizada para dar información sobre estructuras químicas y formas físicas, así como para la identificación molecular a partir de patrones espectrales característicos, conocidos como “huellas dactilares” y determinar la cantidad de una sustancia en la muestra. Dichas muestras pueden estar en diferentes estados físicos (sólidos, líquidos o vapores, estados calientes o fríos, abundante, partículas microscópicas o capas superficiales). Es un proceso en el que la luz es dispersada por átomos o moléculas de un cristal, a diferencia de la dispersión de Rayleigh, la dispersión es de manera inelástica, es decir, los átomos o moléculas que forman parte de esta dispersión ganan o pierden energía en el proceso, de ahí que la frecuencia de la luz dispersada difiere de la que incide sobre ellos. Lo que da lugar a dos tipos de procesos Raman, los cuales son conocidos como Stokes y anti-Stokes. En el proceso anti-Stokes hay una transición molecular a un estado de mayor energía, mientras que en el proceso Stokes hay una transición a un estado de menor energía. En el momento que la luz, por lo general luz láser, de frecuencia ω_0 entra en el cristal, el espectro de salida de la luz dispersada se constituye de una línea sobresaliente de la misma frecuencia ω_0 y bandas laterales mucho más débiles, $\sim 1/1000$ de la banda principal, a frecuencias $\omega_0 \pm \Omega_i$. La línea principal es debida a la luz dispersada de Rayleigh, a diferencia del espectro de las bandas laterales que corresponde al espectro de dispersión de Raman. Este espectro tiene las siguientes propiedades particulares [18, 25]:

- i. Los Ω_i son las frecuencias características de la sustancia (para el caso de los sólidos, corresponden a las frecuencias de fonones).
- ii. Las líneas de Stokes y anti-Stokes están siempre en frecuencias ubicadas simétricamente a ambos lados de la línea principal (línea de Rayleigh) en ω_0 .
- iii. Las líneas anti-Stokes son más débiles que las líneas Stokes.
- iv. La intensidad de las líneas es proporcional a ω_0^4 .

En el momento en que los fotones que componen la luz interactúan con el cristal se pueden absorber o dispersar, o bien pueden no interactuar con el cristal y pueden atravesarlo directamente, de manera que, si la energía de un fotón incidente pertenece a la brecha de energía entre el estado fundamental de una molécula y un estado excitado, entonces el fotón puede ser absorbido y la molécula promovida a un estado excitado de mayor energía; no obstante también es factible que el fotón interactúe con la molécula y se disperse [26, 27].

Entonces, para el efecto Raman, un fotón es dispersado inelásticamente por el cristal, lo que implica la creación o aniquilación, de un fonón. Por lo tanto, para el efecto Raman de primer orden, se tiene:

$$\omega = \omega' \pm \Omega; \vec{k} = \vec{k}' \pm \vec{K} \quad (1.2)$$

en donde las frecuencias ω y \vec{k} se refieren al fotón incidente; ω' y \vec{k}' al fotón dispersado; y Ω y \vec{K} al fonón creado o destruido en el proceso de dispersión. Para el efecto Raman de segundo orden se ven involucrados dos fonones en la dispersión del fotón.

En la dispersión Raman, la luz interactúa con la molécula y polariza la nube de electrones alrededor de los núcleos para formar un estado de corta duración llamado 'estado virtual'. Este estado no es estable y el fotón se vuelve a irradiar rápidamente. Para esto, se supone que la polarizabilidad α asociada con un modo de fonón puede escribirse como una serie de potencias de la amplitud del fonón u :

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 u + \alpha_2 u^2 + \dots \quad (1.3)$$

Si $u(t) = u_0 \cos \Omega t$ y el campo eléctrico incidente es $E(t) = E_0 \cos \omega t$, entonces el momento dipolar eléctrico inducido tiene un componente

$$\alpha_1 E_0 u_0 \cos \omega t \cos \Omega t = \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 u_0 [\cos(\omega + \Omega)t + \cos(\omega - \Omega)t] \quad (1.4)$$

De este modo se emiten fotones a frecuencias $\omega + \Omega$ y $\omega - \Omega$, acompañados por absorción o emisión de un fonón de frecuencia Ω .

El fotón correspondiente a $\omega - \Omega$ se denomina la línea de Stokes y el correspondiente a $\omega + \Omega$ es la línea anti-Stokes.

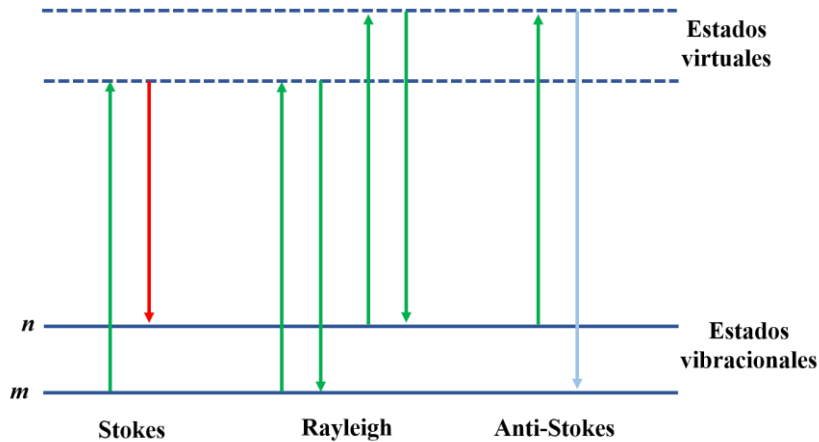


Figura 1. 3: Procesos Raman. Adaptado de [27].

La Figura 1.3 muestra los procesos básicos que ocurren para una vibración. Los estados virtuales no son estados reales de la molécula, estos se crean cuando la radiación incidente interactúa con los electrones y provoca la polarización, entonces la energía de estos estados es determinada por la frecuencia de la fuente de luz utilizada. El proceso de dispersión Raman desde el estado vibratorio fundamental m conduce a la absorción de energía por parte de la molécula y su promoción a un estado vibratorio excitado de energía superior (n). Esto se llama dispersión de Stokes. Sin embargo, debido a la energía térmica, algunas moléculas

pueden estar presentes en un estado excitado n . La dispersión desde estos estados al estado fundamental m se denomina dispersión anti-Stokes e implica la transferencia de energía al fotón dispersado. Las intensidades relativas de los dos procesos dependen de la población de los diversos estados de la molécula [27].

1.2 Espectroscopia Óptica.

1.2.1 Espectroscopia de absorción (UV-Vis-NIR).

La espectroscopia de absorción ultravioleta, visible e infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR) es utilizada como herramienta cualitativa, en la cual se requiere registrar al menos una parte del espectro UV-Vis-NIR en la investigación de materiales para la caracterización de las propiedades ópticas y electrónicas de un material. El rango espectral de absorción UV-Vis-NIR es aproximadamente de 200 a 1000 nm, ya que los instrumentos de más alta especificación llegan a extender su rango hasta la región del infrarrojo cercano (NIR). En la Tabla 1.1 se resume la longitud de onda y los rangos de energía del UV-Vis-NIR y las regiones espectrales relacionadas.

<i>Región Espectral</i>	<i>Rango de Longitud de onda (nm)</i>	<i>Rango de Energía (cm⁻¹)</i>	<i>Rango de Energía (eV)</i>	<i>Tipos de Excitación</i>
<i>Vacío-UV</i>	10 - 180	1×10 ⁶ - 55600	124 – 6.89	Electrónica
<i>UV</i>	200 - 400	50000 – 25 000	6.89 – 3.10	Electrónica
<i>Visible</i>	400 - 750	25000 - 13300	3.10 – 1.65	Electrónica
<i>IR cercano</i>	750 - 2500	13300 – 4000	1.65 – 0.496	Electrónica, sobretono vibracional
<i>IR</i>	2500 – 25000	4000 - 400	0.496 -0.0496	Vibraciones, fonones

Tabla 1.1: Longitudes de onda aproximadas, energías y tipo de excitación para regiones espectrales.

Para la espectroscopia de absorción, la muestra es iluminada con radiación monocromática a una longitud de onda variable (ultravioleta, visible o en el infrarrojo cercano), la cual es absorbida por una molécula, cuando la frecuencia de la luz tiene la energía adecuada para hacer que los electrones de la molécula se exciten a un estado de mayor energía, dando como resultado una banda de absorción, en la cual muestra los niveles de energía excitados [26, 28, 29].

Cuando la absorción de luz ultravioleta o visible conduce a la emisión, se habla de luminiscencia ópticamente estimulada. La absorción óptica puede tener lugar sobre las impurezas ya sean iones activadores o iones sensibilizadores. Los iones sensibilizadores se utilizan cuando la absorción óptica de los iones activadores es demasiado débil (por ejemplo, porque la transición óptica está prohibida) para ser útiles en dispositivos prácticos. En tal caso, debe tener lugar la transferencia de energía de los iones sensibilizadores a los iones activadores. La absorción óptica que conduce a la emisión también puede tener lugar por la

propia red de la matriz (absorción de banda). En este caso se habla de sensibilización de la red la matriz.

1.2.2 Ley de Beer-Lambert.

Se asume un sistema de dos niveles de energía para el cual N y N' son las densidades de población del estado fundamental y el estado excitado, respectivamente. Se toma en cuenta un flujo de fotones de la forma $F_0 = I_0/h\nu$ (las unidades del son $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$) que incide sobre el sistema de la izquierda con una intensidad I_0 , como se muestra en la Figura 1.4 [30].

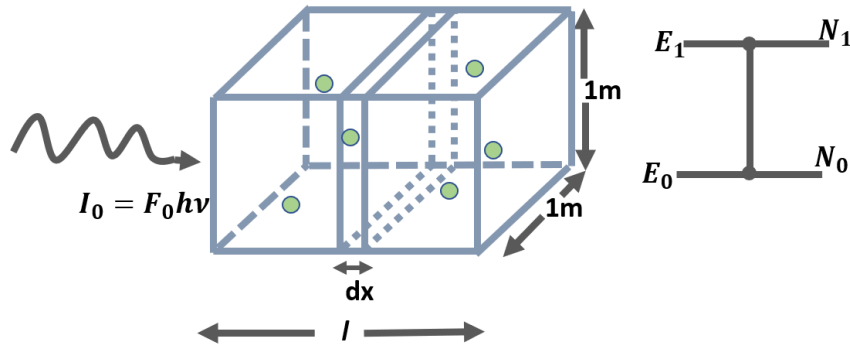


Figura 1.4: Ilustración del proceso de absorción por una muestra y de las transiciones inducidas. Adaptada de [30].

Al tiempo que los fotones viajan a través del sistema una distancia l , estos pueden ser absorbidos o pueden inducir una emisión estimulada, entonces la variación en el tiempo en el estado excitado y a una distancia x se tiene

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{1\rightarrow 0}\rho N_1 + B_{1\leftarrow 0}\rho N_0 \quad (1.5)$$

donde $B_{1\rightarrow 0} = \frac{2\pi^2\mu_{10}^2}{3\epsilon_0 h^2} g(\nu - \nu_{10})$ es el coeficiente de absorción y emisión de Einstein, donde se tiene que ϵ_0 es la permitividad eléctrica en el vacío, h es la constante de Planck, μ_{10} es el momento dipolar de transición y $g(\nu - \nu_{10})$ es un factor de relajación relacionado con el tiempo de vida radiativo espontáneo del estado excitado al estado base, que al considerar cambia la forma lineal de la absorción molecular; $\rho = I_0/c = F_0 h\nu/c$ es la densidad de flujo, sustituyendo lo anterior se tiene que [30]

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= \frac{2\pi^2\mu_{10}^2}{3\epsilon_0 h^2} (N_0 - N_1) g(\nu - \nu_{10}) \rho \\ \frac{dN_1}{dt} &= \frac{2\pi^2\mu_{10}^2 \nu}{3\epsilon_0 h c} (N_0 - N_1) g(\nu - \nu_{10}) F_0 \\ \frac{dN_1}{dt} &= \sigma F_0 (N_0 - N_1) \end{aligned} \quad (1.6)$$

siendo σ el área efectiva de absorción, que la molécula presenta al flujo de fotones, que se define como $\sigma = \frac{2\pi^2\mu_{10}^2}{3\varepsilon_0hc} \nu g(\nu - \nu_{10})$ con dimensiones de m^2 y F_0 el flujo incidente.

Se supone F un flujo que incide a la izquierda de un elemento de volumen de con espesor dx y área transversal de 1m^2 , lo que provoca que el flujo sufra un cambio causado al atravesar el elemento, dando

$$dF = -\sigma F(N_0 - N_1)dx \quad (1.7)$$

Al integrarse (1.7) y resolviéndose para F sobre el camino de absorción, esto se convierte en

$$\int_{F_0}^F \frac{dF}{F} = -\sigma(N_0 - N_1) \int_0^l dx \quad (1.8)$$

\Rightarrow

$$\ln\left(\frac{F}{F_0}\right) = \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\sigma(N_0 - N_1)l \quad (1.9)$$

La ecuación 1.9 al sustituirse en $F_0 = I_0/h\nu$ se puede reescribir en la forma

$$I = I_0 e^{-\sigma(N_0 - N_1)l} \quad (1.10)$$

La sección transversal y la concentración se combinan para definir el coeficiente de absorción $\alpha = \sigma(N_0 - N_1)$ para un sistema, para esto (1.10) se puede escribir como

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (1.11)$$

Determinadas condiciones pueden llevar a una no linealidad de la absorbancia con la concentración:

- Las soluciones altamente concentradas pueden presentar desviaciones en la absorción molar debido a interacciones electrostáticas entre moléculas cercanas, así como provocar grandes cambios en el índice de refracción de la solución y cambios en el equilibrio químico.
- Las partículas en la muestra pueden causar la dispersión de la luz, reduciendo la transmitancia.
- Las muestras cuya fluorescencia o fosforescencia, radiación no monocromática que lleguen al detector provocarán errores en la determinación de la transmitancia

1.3 Luminiscencia.

La luminiscencia se describe como la emisión de luz de una especie molecular. Para el caso de la fotoluminiscencia, una molécula absorbe luz de longitud de onda λ_1 y decae a un estado electrónico excitado de menor energía y luego emite luz de longitud de onda λ_2 . Por lo regular, la longitud de onda de emisión, λ_2 , es más larga que la longitud de onda de excitación. Las bandas de luminiscencia pueden ser de fluorescencia o de fosforescencia, esto depende de la vida media del estado excitado, que es mucho más largo para la fosforescencia que para la fluorescencia [31].

Los materiales luminiscentes, también llamados fósforos, son en su mayoría materiales inorgánicos sólidos que consisten en una matriz, por lo general dopada intencionalmente con impurezas. Las concentraciones de impurezas son generalmente bajas en vista del hecho de que a concentraciones más altas la eficiencia del proceso de luminiscencia disminuye. Además, la mayoría de los fósforos son de color blanco o translucidos, esta es una característica importante para evitar la absorción de luz visible. La absorción de energía que se utiliza para favorecer la luminiscencia tiene lugar, ya sea por la red de la matriz o por las impurezas incorporadas intencionalmente. En la mayoría de los casos, la emisión se produce sobre los iones de las impurezas, denominados activadores. Cuando los iones activadores muestran una absorción muy débil, se puede agregar un segundo tipo de impurezas (sensibilizadores), que absorben la energía y después les transfieren. Frecuentemente, el color de emisión se puede ajustar eligiendo el ión de impureza adecuado, sin cambiar la red de la matriz en la que se incorporan los iones de impureza [32, 33].

1.3.1 Espectros de emisión y excitación.

Espectros de emisión.

Los espectros de emisión se obtienen fijando la longitud de onda de excitación (en la que la muestra tiene una absorción relevante) y monitoreando la intensidad de la luz emitida en un barrido de longitudes de onda mayores a la longitud de excitación. Con esto se obtiene información sobre las posiciones energéticas de las transiciones de energía que participan en la emisión de luz.

La emisión de luminiscencia es la generación de un fotón producto del decaimiento de un electrón hacia un estado de menor energía. Se muestra esquemáticamente en la Figura 1.6. La hipótesis básica es que la energía emitida es proporcional a la concentración de átomos o iones en la muestra. La emisión se sustenta en la excitación de átomos o moléculas en estados electrónicos de mayor energía por el impacto de electrones, absorción de fotones o la excitación térmica a altas temperaturas. La emisión que se produce tiene una menor energía que la absorbida, esto debido al proceso de relajación [26, 29, 34].

Espectros de excitación.

Del espectro de excitación se obtiene información de la posición energética de las bandas de absorción las cuales nos llevan a la emisión de la longitud de onda fija. Los átomos o moléculas inicialmente en el estado fundamental son irradiados mediante energía de una fuente externa provocando su movimiento a estados superiores de mayor energía, ver Figura 1.5. [29, 31, 35].

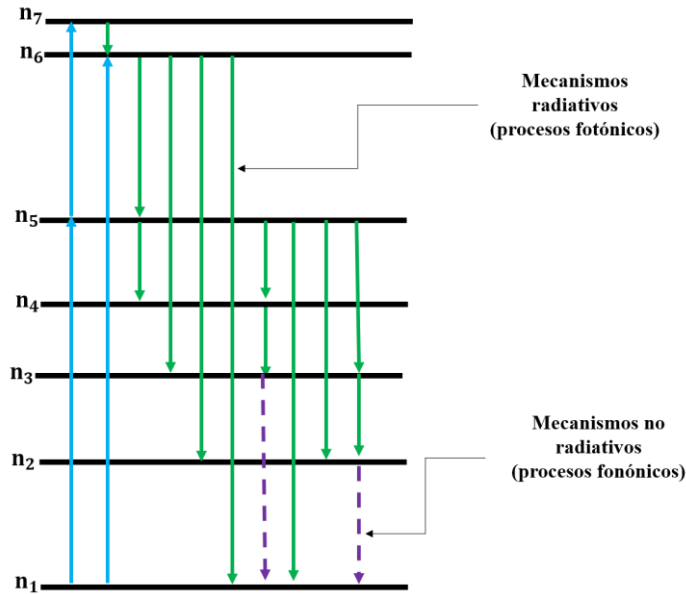


Figura 1.5: Procesos que intervienen en los espectros de excitación y emisión. Adaptada de [34].

1.3.2 Tiempos de vida media.

El tiempo de vida se refiere al intervalo de tiempo promedio que tardan los electrones en pasar del estado excitado al estado base.

Con base en experimentos con instrumentos de tiempo de vida se pueden determinar las contribuciones de cada componente en una muestra con una mezcla de moléculas, a través de espectros de emisiones en el tiempo [36].

Existen dos técnicas para la medición del tiempo de vida: el dominio del tiempo y el dominio de la frecuencia. Para el dominio del tiempo, un pulso corto de luz excita a la muestra y la evolución de la emisión es registrada en función del tiempo. Para el dominio de la frecuencia, la muestra se excita con una fuente de luz modulada y la fluorescencia emitida tiene una forma de onda similar, modulada y desfasada de la curva de excitación [36].

Para las mediciones en el dominio del tiempo se supone que, en el momento que se absorben fotones, las moléculas son capaces de excitarse en un instante muy breve. Esto se conoce como pulso δ . El concepto del pulso es utilizado al interpretar datos obtenidos con fuentes de luz pulsada con anchos de pulso medibles. En la práctica, el perfil dependiente del tiempo de pulso de luz reconvolucionado asume que los pulsos δ son funciones continuas, de manera que la desintegración percibida es la integral de convolución de las desintegraciones de todos los pulsos δ iniciados durante el ancho del pulso medible.

Existen diversas maneras de registrar datos en el dominio del tiempo, a pesar de esto, la mayoría concuerda en que el método de recuento de fotones individuales es mejor [36].

1.4 Modelos de transferencia de energía.

1.4.1. Modelo de Inokuti-Hirayama

El modelo de Inokuti-Hirayama justifica la transferencia de energía resonante de un sistema de mínima energía, el cual por lo general se desarrolla en estudios experimentales de las mediciones de luminiscencia. En este esquema los iones/moléculas son excitados por la presencia de aceptores, donde el rendimiento de luminiscencia del donante y/o aceptor junto con el tiempo de decaimiento de luminiscencia de los donadores son medidos en función de la concentración de los aceptores.

Empecemos tomando en cuenta un sistema con dos tipos diferentes de iones/moléculas, donantes, aceptores distribuidos al azar en un medio inerte. Aunado a esto se supone que el donante y el aceptor tienen sólo un estado excitado en una región de energía conveniente. Además, se toman en cuenta tres suposiciones [37]:

- I. El movimiento traslacional browniano de todas las moléculas es lo bastante lento como para que se considere que el proceso de transferencia de energía entre donante-aceptor ocurre a una distancia definida.
- II. La razón constante de velocidad para la transferencia de energía es tomada como independiente de la orientación del ión o de la molécula.
- III. La transferencia de energía sucede solamente de donador a aceptor, ya que la transferencia de donante a donante es despreciable.

Ahora, se supone que el donante está excitado a un tiempo $t=0$, en el tiempo que no hay aceptores presentes, entonces, la probabilidad $\rho(t)$ de encontrar al donante en el estado excitado a un tiempo t decrece exponencialmente como:

$$\rho(t) = \exp(-t/\tau_0) \quad (1.12)$$

donde τ_0 es el recíproco de la constante de velocidad para la desactivación espontánea, debido a la emisión de luz y extinción interna del donante. Si hay aceptores presentes, la probabilidad decrece más rápido, entonces:

$$\rho(t) = \exp\left(\frac{-t}{\tau_0}\right) \prod_{k=1}^N \exp[-tn(R_k)] \quad (1.13)$$

donde $n(R_k)$ es la tasa constante de transferencia de energía de un donante D a un aceptor A_k a una distancia R_k , N es el número total de aceptores en un volumen finito alrededor del donante. El modelo de decaimiento $\rho(t)$ depende del entorno del donante considerado. De manera macroscópica es el promedio $\phi(t)$ de $\rho(t)$ sobre un número infinitamente grande de

donantes. Si $\omega(R)$ es la distribución de probabilidad de la distancia R del donante-aceptor en el volumen V , podemos escribir [37]

$$\phi(t) = \exp\left(\frac{-t}{\tau_0}\right) \lim_{N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty} \left\{ \int_V \exp[-tn(R)] \omega(R) dV \right\}^N \quad (1.14)$$

El volumen V donde se realiza la integración se elige lo suficientemente grande para contener un número grande de aceptores, por lo tanto, el límite cuando $N \rightarrow \infty$ debe tomarse de manera que N/V , la concentración del aceptor, es finita. Considerando una distribución aleatoria de aceptores alrededor de los donantes, se puede tomar $\omega(R)dV = 4\pi R^2 dR/V$ y el volumen V como una esfera con radio R_V ($V = 4\pi R_V^3/3$), obteniendo:

$$\phi(t) = \exp\left(\frac{-t}{\tau_0}\right) \lim_{N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty} \left\{ \frac{4\pi}{V} \int_0^{R_V} \exp[-tn(R)] R^2 dR \right\}^N \quad (1.15)$$

Al ser $\phi(t)$ proporcional a la intensidad de la luminiscencia del donante, posteriormente se nombrará función de decaimiento de la luminiscencia del donante. Por utilidad se incluye un tiempo de decaimiento, el cual, representa el comportamiento de la función de decaimiento. Hay diversas formas de definir el tiempo de decaimiento, una de ellas es: la duración media, τ_m , de la luminiscencia del donante, definido como:

$$\tau_m = \frac{\int_0^{\infty} t\phi(t)dt}{\int_0^{\infty} \phi(t)dt} \quad (1.16)$$

El rendimiento relativo η/η_0 de luminiscencia de un donante es definido por la proporción entre el rendimiento de luminiscencia en presencia y ausencia de un aceptor, que puede ser expresado como

$$\eta/\eta_0 = \tau_0^{-1} \int_0^{\infty} \phi(t)dt \quad (1.17)$$

Por lo tanto, la eficiencia de la transferencia de energía está dada por $1 - \eta/\eta_0$.

Ahora se considera el caso donde la razón de transferencia de energía $n(R)$ es proporcional al inverso de la potencia de la distancia

$$n(R) = \frac{(R_0/R)^s}{\tau_0} \quad (1.18)$$

donde R es la distancia entre donante-aceptor, R_0 la distancia de transferencia crítica, τ_0 es el tiempo de vida media del donador en inexistencia de aceptor y s es un número positivo que indica la interacción dipolo-dipolo para $s = 6$, dipolo-cuadrupolo para $s = 8$ y cuadrupolo-cuadrupolo para $s = 10$.

Se define la ecuación (1.19) la cual es sustituida en la ecuación (1.18) y posteriormente en (1.15)

$$Z_v = (t/\tau_0) (R_0/R_v)^s \quad (1.19)$$

después se integra [37]:

$$\phi(t) = \exp\left(\frac{-t}{\tau_0}\right) \lim_{N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty} \left[\frac{3}{s} Z_v^{3/s} \int_{Z_v}^{\infty} Z^{-1-3/s} e^{-Z} dZ \right]^N \quad (1.20)$$

Llegando a

$$\phi(t) = \exp\left[\frac{-t}{\tau_0} - \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) \frac{c}{c_0} \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{3/s}\right] \quad (1.21)$$

Capítulo II: Desarrollo experimental.

2.1 Reactivos y equipos.

Las muestras se elaboraron con los reactivos presentados en la Tabla 2.1 Los cuales son obtenidos de Sigma-Aldrich.

<i>Reactivos</i>	<i>Pureza (%)</i>	<i>Punto de Fusión (°C)</i>	<i>Peso molecular (gr/mol)</i>
<i>ZnO</i>	99.99	1975	81.38
<i>(NH₄)H₂PO₄</i>	99.99	190	115.03
<i>AgCl</i>	99.99	455	143.32
<i>Nd(NO₃)₃ 6H₂O</i>	99.99	~ 40	438.348
<i>Yb(NO₃)₃ 5H₂O</i>	99.99	~ 40	449.145

Tabla 2.1: Reactivos

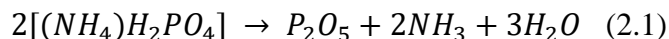
Los equipos que se usaron para la elaboración y medición de las muestras son los de la Tabla 2.2.

<i>Equipo</i>	<i>Marca</i>	<i>Modelo</i>
<i>Báscula</i>	U.S SOLID	USS-DBS8
<i>Horno</i>	Across international	Cf1200
<i>Difractómetro de Rayos-X</i>	Bruker	D8 Discover
<i>Espectrómetro Raman</i>	Horiba Lab Raman	HR
<i>Espectrómetro de Luminiscencia</i>	Edinburgh Instruments	FLS1000
<i>Tiempos de vida media</i>	Edinburgh Instruments	FLS1000

Tabla 2.2: Equipos

2.2 Metodología experimental.

El sistema vítreo ZnO-P₂O₅ dopado con Ag⁺ (Ag_mⁿ⁺), Ag_mⁿ⁺/Nd³⁺ y Ag_mⁿ⁺/Nd³⁺/Yb³⁺, se obtuvo por la técnica de fundido y enfriamiento rápido. Para la producción de la matriz con una proporción de 40/60 mol% (40ZnO-60P₂O₅) se inicia con los reactivos ZnO y (NH₄)H₂PO₄, siendo el fosfato de amonio monobásico la fuente del P₂O₅ según la ecuación 2.1



Para obtener la proporción mencionada anteriormente se realiza la estequiometría pertinente con el fin de conocer las cantidades a usar en gramos. Para este propósito se utilizan los pesos moleculares presentados en la Tabla 2.1. La integración del 3% de Ag⁺ a partir del AgCl se realiza en base al número total de moles de los elementos iniciales en la matriz. Teniendo el óptimo de concentración de Ag evitando su oxidación, se procede a la integración del Nd³⁺ a partir de Nd(NO₃)₃ 6H₂O que se realiza en base al número total de moles de los elementos iniciales en la matriz. Por último, establecido el óptimo de concentración de Nd³⁺ a partir de sus propiedades luminiscentes, se incorpora Yb³⁺ en función del número total de moles de los elementos iniciales en la matriz a partir de Yb(NO₃)₃ 5H₂O. Para futuras referencias sólo se hará mención de las cantidades de los dopantes.

Cada reacción se realiza al menos dos veces utilizando el siguiente procedimiento: En un crisol se ponen los reactivos ZnO y (NH₄)H₂PO₄, en la proporción molar 40/60 mol% de ZnO/P₂O₅ respectivamente. En función del número total de moles de la matriz se incorpora Ag⁺, Nd³⁺ e Yb³⁺ como dopantes, a partir de AgCl, Nd(NO₃)₃ 6H₂O y Yb(NO₃)₃ 5H₂O respectivamente, dando lugar a los sistemas 40ZnO-60P₂O₅-3Ag-xNd %mol, 40ZnO-60P₂O₅-3Ag-0.25Nd-xYb %mol y 40ZnO-60P₂O₅-3Ag-0.75Nd-xYb %mol. En cada muestra los reactivos están en polvo los cuales son mezclados hasta obtener una mezcla homogénea la cual posteriormente es llevada a un horno de fundición a 1200 °C durante una hora. Por último, la mezcla fundida es enfriada rápidamente por un choque térmico y se moldean utilizando dos placas de acero inoxidable en forma de discos.

En las Tablas 2.3 y 2.4, se presentan los grupos de las muestras con los porcentajes de los dopantes.

<i>Etiqueta</i>	<i>Ag (% mol)</i>	<i>Nd (% mol)</i>
3Ag	3.0	0.00
3Ag/0.25	3.0	0.25
3Ag/0.50	3.0	0.50
3Ag/0.75	3.0	0.75
3Ag/1.00	3.0	1.00
3Ag/1.25	3.0	1.25
3Ag/1.50	3.0	1.50

Tabla 2.3: Muestra dopada con 3Ag/xNd.

<i>Etiqueta</i>	<i>Ag (% mol)</i>	<i>Nd (% mol)</i>	<i>Yb (% mol)</i>
3Ag/0.75Nd	3.0	0.75	0.00
3Ag/0.75Nd/0.25Yb	3.0	0.75	0.25
3Ag/0.75Nd/0.50Yb	3.0	0.75	0.50
3Ag/0.75Nd/0.75Yb	3.0	0.75	0.75
3Ag/0.75Nd/1.0Yb	3.0	0.75	1.00
3Ag/0.75Nd/1.25Yb	3.0	0.75	1.25
3Ag/0.75Nd/1.5Yb	3.0	0.75	1.50

Tabla 2.4: Muestra dopada con 3Ag/0.75Nd/xYb.

Se obtienen muestras vítreas de color transparente y una simetría cilíndrica de espesor 0.3 cm, un diámetro de 2.5 cm y un volumen de 1.47 cm³, con las características presentadas en las Tablas 2.5 y 2.6.

<i>Etiqueta</i>	<i>Peso del vidrio (gr)</i>	<i>Densidad (gr/cm³)</i>	<i>Concentración (ión/cm³)</i>
3Ag	4.619	3.137	3.538×10 ²¹
3Ag/0.25Nd	4.471	3.036	2.258×10 ¹⁹
3Ag/0.50Nd	4.794	3.256	8.422×10 ¹⁹
3Ag/0.75Nd	4.721	3.206	1.924×10 ²⁰
3Ag/1.00Nd	4.405	2.991	3.667×10 ²⁰
3Ag/1.25Nd	4.414	2.997	5.718×10 ²⁰
3Ag/1.50Nd	4.469	3.035	8.131×10 ²⁰

Tabla 2.5: Peso, densidad y concentración de las muestras dopadas con 3Ag/xNd.

<i>Etiqueta</i>	<i>Peso del vidrio (gr)</i>	<i>Densidad (gr/cm³)</i>	<i>Concentración (ión/cm³)</i>
3Ag/0.75Nd	4.070	2.764	3.538×10 ²¹
3Ag/0.75Nd/0.25Yb	4.147	2.816	2.945×10 ²⁰
3Ag/0.75Nd/0.50Yb	4.664	3.167	5.889×10 ²⁰
3Ag/0.75Nd/0.75Yb	4.692	3.186	8.834×10 ²⁰
3Ag/0.75Nd/1.00Yb	4.782	3.247	1.178×10 ²¹
3Ag/0.75Nd/1.25Yb	4.585	3.113	1.467×10 ²¹
3Ag/0.75Nd/1.50Yb	4.393	2.983	1.767×10 ²¹

Tabla 2.6: Peso, densidad y concentración de las muestras dopadas con 3Ag/0.75Nd/xYb.

Para encontrar las concentraciones, C (mol/L), de Nd³⁺ e Yb³⁺, en cada muestra se hace uso de la siguiente relación [9]:

$$C = \frac{X}{Y} \frac{\rho}{M_w} \times 1000$$

donde Y es el peso total del vidrio, X y M_w son el peso y el peso molecular de los reactivos y Nd(NO₃)₃ 6H₂O y Yb(NO₃)₃ 5H₂O, según las muestras correspondientes, ρ (m/V) es la densidad de los vidrios. Por último, para encontrar la concentración iónica N (ion/cm³) se utiliza la relación [9]:

$$N = 2 \times \frac{C \times A_v}{1000}$$

donde C es la concentración obtenida anteriormente y A_v es el número de Avogadro.

2.3 Características físicas de las muestras.

En la Figura 2.1 se presentan cuatro vidrios, homogéneos satisfactoriamente, los cuales corresponden (de izquierda a derecha) a la matriz y la matriz dopada con 3Ag, 3Ag/0.75Nd y 3Ag/0.75Nd/0.75Yb. En la Figura 2.2 se observa una amplia transparencia en los vidrios. Se observa que la muestra dopada con Ag tiene un tono amarillo blanquecino mientras que las muestras con Nd e Yb presentan un tono morado característico. Cabe mencionar que las muestras obtenidas fueron sujetas a un control de calidad mediante una lámpara de mercurio con una longitud de onda de 250 y 360 nm, esto para verificar su homogeneidad.



Figura 2.1: Muestras expuestas a una lámpara bajo excitación de 360 nm.



Figura 2.2: Transparencia cualitativa.

Capítulo III: Resultados y discusión

3.1. Difracción de rayos-X

En la Figura 3.1 (a) se muestran los patrones de difracción de la matriz y las muestras dopadas con Ag_mⁿ⁺/xNd³⁺. Se puede observar que los patrones de difracción carecen de picos de alta intensidad lo que señala la ausencia de cristalinidad, indicando una estructura amorfa. La banda ancha que se presenta alrededor de $2\theta = 22.5^\circ$ indica un orden de corto alcance, característico de estructuras vítreas. La estructura vítrea para concentraciones de 3.0 % mol de Ag_mⁿ⁺ y hasta 1.5 % mol de Nd³⁺, evidencia una excelente solubilidad iónica por parte de la matriz ZnO-P₂O₅.

La Figura 3.1 (b) presenta los patrones de difracción para las muestras tridopadas con Ag_mⁿ⁺, Nd³⁺ e Yb³⁺. Se observa que los patrones de difracción de la muestra codopada con 1.5 % mol de Yb³⁺, además de la banda ancha centrada en $2\theta = 22.5$, presenta unos pequeños picos de difracción. Los picos de difracción se encuentran superpuestos en la amplia banda de la fracción amorfa, la cual se centra aproximadamente en $2\theta = 23$. Los picos de difracción corresponden a los planos cristalinos de plata metálica (210), (122), (111), (200), (231), (142), (241), (220) y (311) en estructura cúbica centrada en las caras (fcc), la cual se origina por la reducción de Ag⁺ → Ag⁰ durante el proceso de fundido y enfriamiento rápido [1, 42].

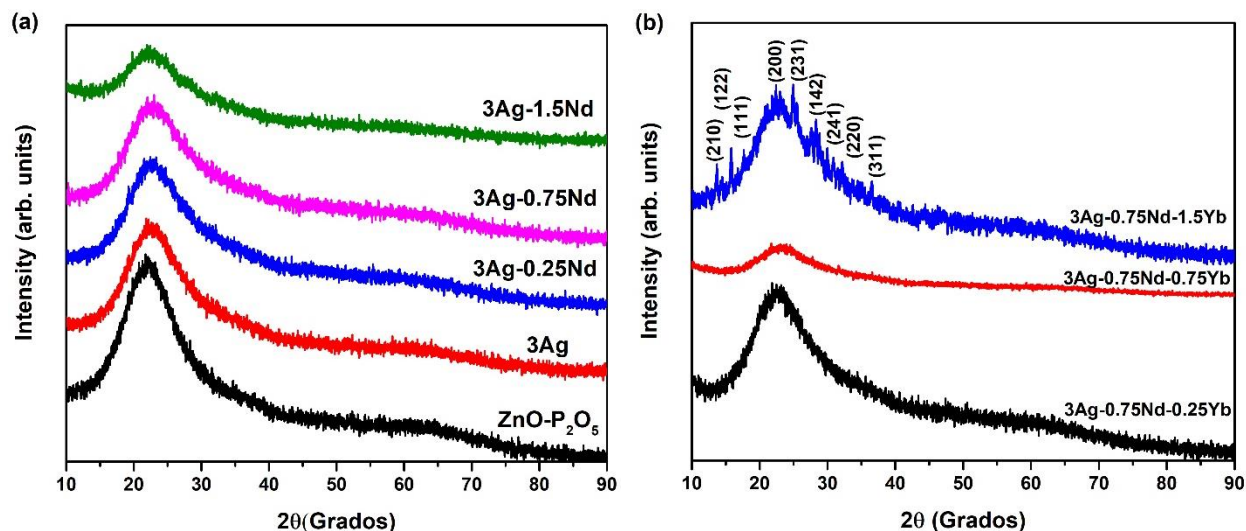


Figura 3.1: Patrones de difracción de rayos X para la serie (a) ZnO-P₂O₅: 3Ag/xNd y (b) serie ZnO-P₂O₅: 3Ag/0.75Nd/xYb.

3.2. Espectroscopia Raman.

Los espectros Raman pertenecientes a las muestras dopadas con diferentes cantidades de Nd³⁺ y Nd³⁺/Yb³⁺ se presentan en las Figuras 3.2 (a) y (b), respectivamente. En ambas Figuras se observan bandas en 348, 702, 1204 y 1253 cm⁻¹ correspondientes a los modos vibracionales de $\delta(P-O-P)$ en 349 cm⁻¹, $\nu_s(P-O-P)$ en 702 cm⁻¹ y PO_2 en 1204 y 1253 cm⁻¹ por las vibraciones de estiramientos simétricos y antisimétricos. Es de destacar que las variaciones relativas de Nd³⁺ e Yb³⁺ no modifican la posición de las bandas [16, 17].

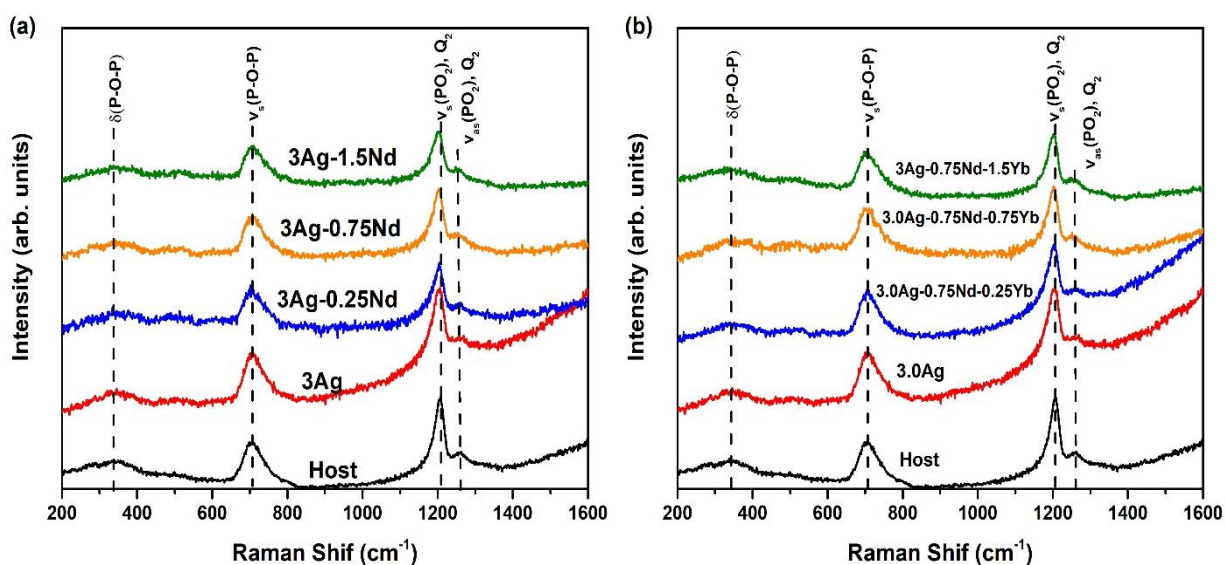


Figura 3.2: Espectros Raman para el sistema (a) ZnO-P₂O₅: 3Ag/xNd y (b) ZnO-P₂O₅: 3Ag/0.75Nd/xYb.

3.3. Espectroscopia UV-Vis-NIR.

En la Figura 3.3 se muestran los espectros de absorción que se obtuvieron para la matriz y de los sistemas ZnO-P₂O₅: 3Ag/xNd y ZnO-P₂O₅: 3Ag/0.75Nd/xYb. En (a) se pueden observar en el ultravioleta una banda ubicada en 318 nm, asociada a los clústeres de Ag, $Ag_m^{n+} : S_0 \rightarrow S_1$ [1, 17]. Para longitudes de onda largas, se distinguen bandas de Nd³⁺ en 350, 428, 472, 525, 582, 628, 688, 746, 802 y 873 nm, debidas a la absorción del estado base $^4I_{9/2}$ a los estados excitados $^2G_{9/2}+^2D_{3/2}+^4G_{11/2}+^2K_{15/2}$, $^2P_{1/2}$, $^2G_{9/2}+^2D_{3/2}+^4G_{11/2}+^2K_{15/2}$, $^4G_{7/2}+^4G_{9/2}+^2K_{13/2}$, $^4G_{5/2}+^2G_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4F_{7/2}+^4S_{3/2}$, $^4F_{5/2}$ y $^4F_{3/2}$, respectivamente [1, 13, 43]. La intensidad de las bandas de Nd³⁺ se incrementan con la concentración. En la Figura 3.3 (b) además de las bandas previamente mencionadas, se observa el surgimiento de bandas en 400 y 974 nm atribuidas a la absorción de plasmones de plata y a Yb³⁺ ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$), respectivamente [13, 43]. La absorción de plasmones de plata en sistemas vítreos por lo general se origina por la segregación de nanopartículas, lo cual es parcialmente evidenciado por los patrones de difracción de rayos X (Fig. 3.1 (b)). Este comportamiento se analizará posteriormente con la ayuda de microscopia electrónica de transmisión (TEM).

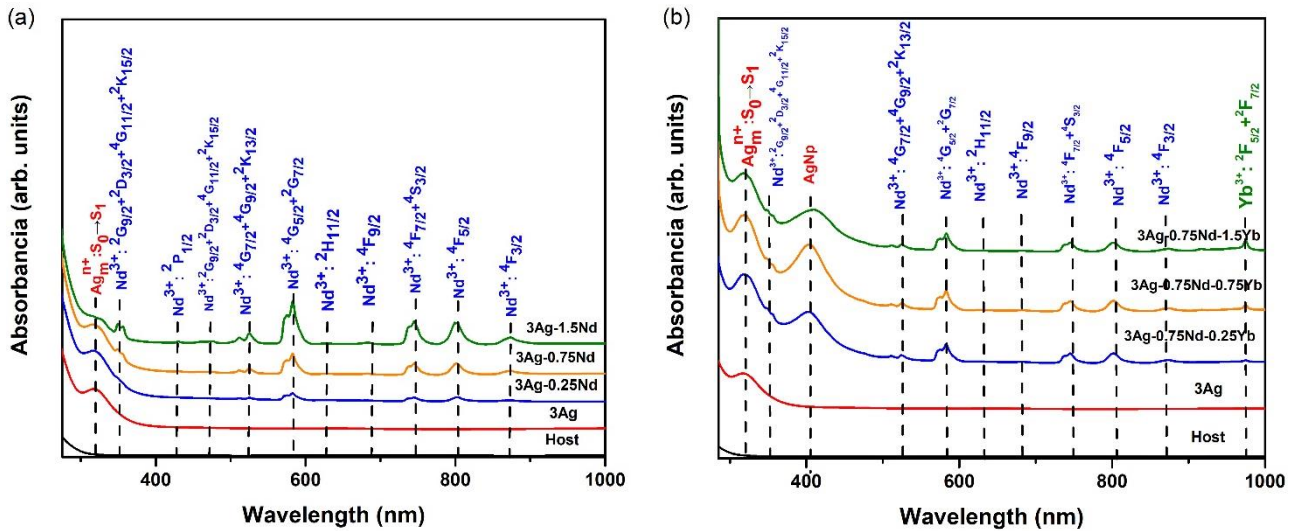


Figura 3.3: Espectros de absorción para el sistema (a) ZnO-P₂O₅: 3Ag/xNd y (b) ZnO-P₂O₅: 3Ag/0.75Nd/xYb.

3.4. Luminiscencia.

3.4.1. Sistema ZnO-P₂O₅-3Ag-xNd.

3.4.1.1. Espectros de excitación.

En la Figura 3.4 se muestra el espectro de excitación de las muestras vítreas dopadas con 0.75 %mol de Nd³⁺ y 3.0 %mol de Ag⁺, monitoreando su emisión en 1052 y 460 nm, respectivamente. La muestra dopada sólo con Ag presenta una banda ancha centrada en 352 nm, característica de clústeres de Ag (Ag_mⁿ⁺: S₀ → S₁) [1, 17], mientras que la muestra dopada con Nd³⁺ despliega una serie de bandas en 330, 349, 428, 474, 524, 582, 626, 683, 744 y 802 nm, las cuales se relacionan a las transiciones ²L_{17/2}+⁴D_{7/2}+²I_{13/2}+²L_{15/2}, ²G_{9/2}+²D_{3/2}+⁴G_{11/2}+²K_{15/2}, ²P_{1/2}, ²G_{9/2}+²D_{3/2}+⁴G_{11/2}+²K_{15/2}, ⁴G_{7/2}+⁴G_{9/2}+²K_{13/2}, ⁴G_{5/2}+²G_{7/2}, ²H_{11/2}, ⁴F_{9/2}, ⁴S_{3/2}+⁴F_{7/2} y ⁴F_{5/2}, respectivamente. A partir del traslape se puede notar que la presencia de clústeres de Ag y Nd³⁺ permiten aprovechar una amplia región espectral para ser aprovechada en la emisión de fotones alrededor de 1000 nm (Yb³⁺:²F_{5/2} → ²F_{7/2}), resonantes con la absorción de c-Si.

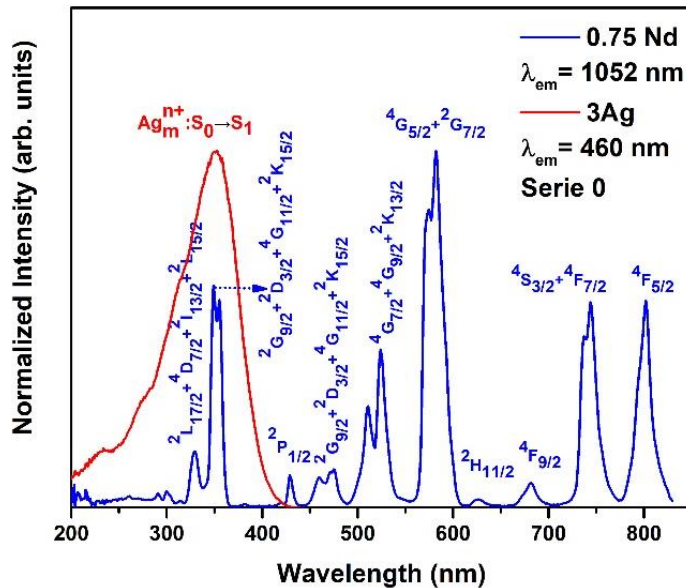


Figura 3.4: Espectro de excitación para los sistemas ZnO-P₂O₅: 0.75Nd y ZnO-P₂O₅: 3Ag, monitoreando la emisión en 1052 nm y 460 nm, respectivamente.

3.4.1.2. Espectros de emisión.

La Figura 3.5 despliega los espectros de emisión visible e infrarroja del sistema ZnO-P₂O₅: 3Ag/xNd, bajo excitación de 380 nm ($\text{Ag}_m^{n+}: S_0 \rightarrow S_1$). En la parte visible (a) se aprecia una banda ancha extendida desde 400 a 800 nm, con un máximo en 450 nm. Esta banda se origina por el traslape de las transiciones $\text{Ag}_m^{n+}: S_1 \rightarrow S_0$, $T_2 \rightarrow S_0$ y $T_1 \rightarrow S_0$ [1], proveniente de clústeres de Ag. Con el incremento gradual del contenido de Nd³⁺ la banda de emisión de clústeres de Ag reduce su intensidad y presenta sumideros, los cuales de acuerdo con los niveles de Nd³⁺ corresponden a absorciones de los niveles ${}^4G_{7/2}+{}^4G_{9/2}+{}^2K_{13/2}$ (525 nm), ${}^4G_{5/2}+{}^2G_{7/2}$ (582 nm) y ${}^4F_{7/2}+{}^4S_{3/2}$ (746 nm). La presencia de estos sumideros da evidencia de un proceso de transferencia radiativa de clústeres de Ag hacia Nd³⁺. En la región de infrarrojo Figura (b) se observan bandas localizadas en 880, 1052 y 1342 nm, relacionadas a las transiciones Nd³⁺: ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, respectivamente, las cuales alcanzan un óptimo para una concentración de 0.75 % mol de Nd³⁺. Para contenidos de Nd³⁺ mayores la intensidad de emisión cae, debido a relajaciones cruzadas entre Nd³⁺-Nd³⁺. Debido a que bajo excitación de 380 nm no se alcanza a excitar a Nd³⁺, su emisión sólo puede justificarse por un proceso de transferencia de energía.

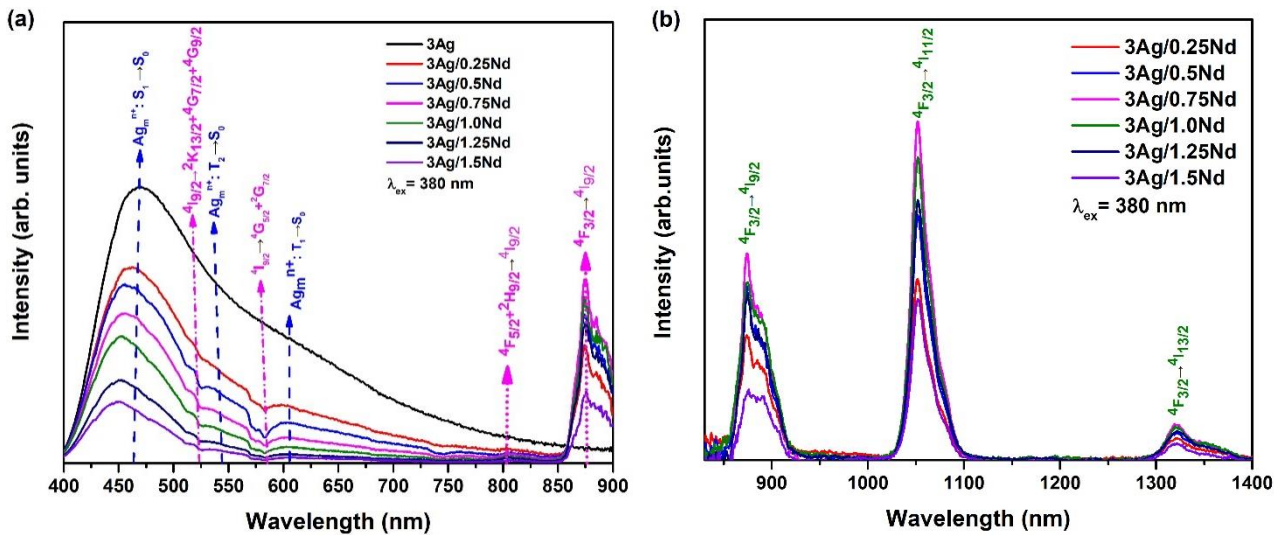


Figura 3.5: Espectros de emisión en la región (a) visible e (b) infrarroja ZnO-P₂O₅: 3Ag/xNd, bajo excitación de 380 nm.

3.4.1.3. Tiempos de decaimiento y procesos de transferencia de energía

En la Figura 3.6 (a) se presentan los perfiles de los tiempos de decaimiento en 524 nm para las muestras vítreas, con 3 mol% de Ag_mⁿ⁺ y diferentes concentraciones de Nd³⁺, bajo una excitación pulsada en picosegundos de 375 nm. Se observa que la evolución es no exponencial y se acortan con concentración de Nd³⁺, como consecuencia de un incremento en la tasa de recombinación no-radiativa. Este comportamiento está íntimamente ligado a procesos de transferencia de energía no radiativa. El hecho de que el decaimiento se encuentre en el orden de nanosegundos es consecuencia de una transición electrónica permitida por espín (Ag_mⁿ⁺: S₁ → S₀) [44].

Los tiempos de decaimiento para cada muestra vítrea son ajustados mediante una doble exponencial, donde se considera la suma de amplitudes $A_1 + A_2 = 1.0$, correspondiente al tiempo $t = 0$. Como muestran en la Tabla 3.1, los tiempos de vida largos y cortos disminuyen con el contenido de Nd³⁺, lo cual se refleja en una reducción de los tiempos de vida promedio de 4.43 hasta 2.57 ns. La eficiencia de transferencia de energía $\eta = 1 - \frac{\tau_{Ag+Nd}}{\tau_{Ag}}$ no radiativa se incrementa de 0.19 a 0.63. Tras el ajuste de Inokuti-Hirayama expuesto en la Figura 3.6 (c) y resumido en la Tabla 3.2, se toma el tiempo de vida media intrínseco, τ_0 , relacionado a la muestra de 3.0 mol% de Ag_mⁿ⁺. Para cada muestra se obtienen valores para el parámetro de transferencia de energía electrostático, γ_s , donde s hace alusión al tipo de interacción electrostática dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo, para $s = 6$, $s = 8$ y $s = 10$, respectivamente. Los valores hallados para la transferencia de energía γ_6 van de 8.46×10^3 a $25.20 \times 10^3 \text{ s}^{-1/2}$ (ver Tabla 3.2). Para todos los casos, el mejor ajuste para el decaimiento en 524 nm vinculado al nivel Ag_mⁿ⁺: S₁ → S₀ asociado con los clústeres de Ag se obtiene para interacción predominante dipolo-dipolo ($s = 6$) determinado por el coeficiente R^2 .

En la Figura 3.6 (b) se presentan los perfiles de los tiempos de decaimiento en 584 nm bajo excitación de lámpara pulsada de 380 nm. De nuevo los decaimientos no siguen una evolución exponencial sencilla y se acortan a medida que se incrementa el contenido de Nd³⁺, lo cual está relacionado con un proceso de transferencia de energía no radiativo. El rango de tiempo del decaimiento indica que la transición Ag_mⁿ⁺: T₂, T₁ → S₀ es prohibida por espín [44]. A partir del ajustado de doble exponencial ilustrado en la Figura 3.6 (d) y resumido en la Tabla 3.1, se encuentra que el tiempo promedio decrece de 0.15 a 0.05 ms, lo cual indica un incremento en la eficiencia de transferencia de energía no radiativa de 0.23 a 0.64 (ver Tabla 3.1).

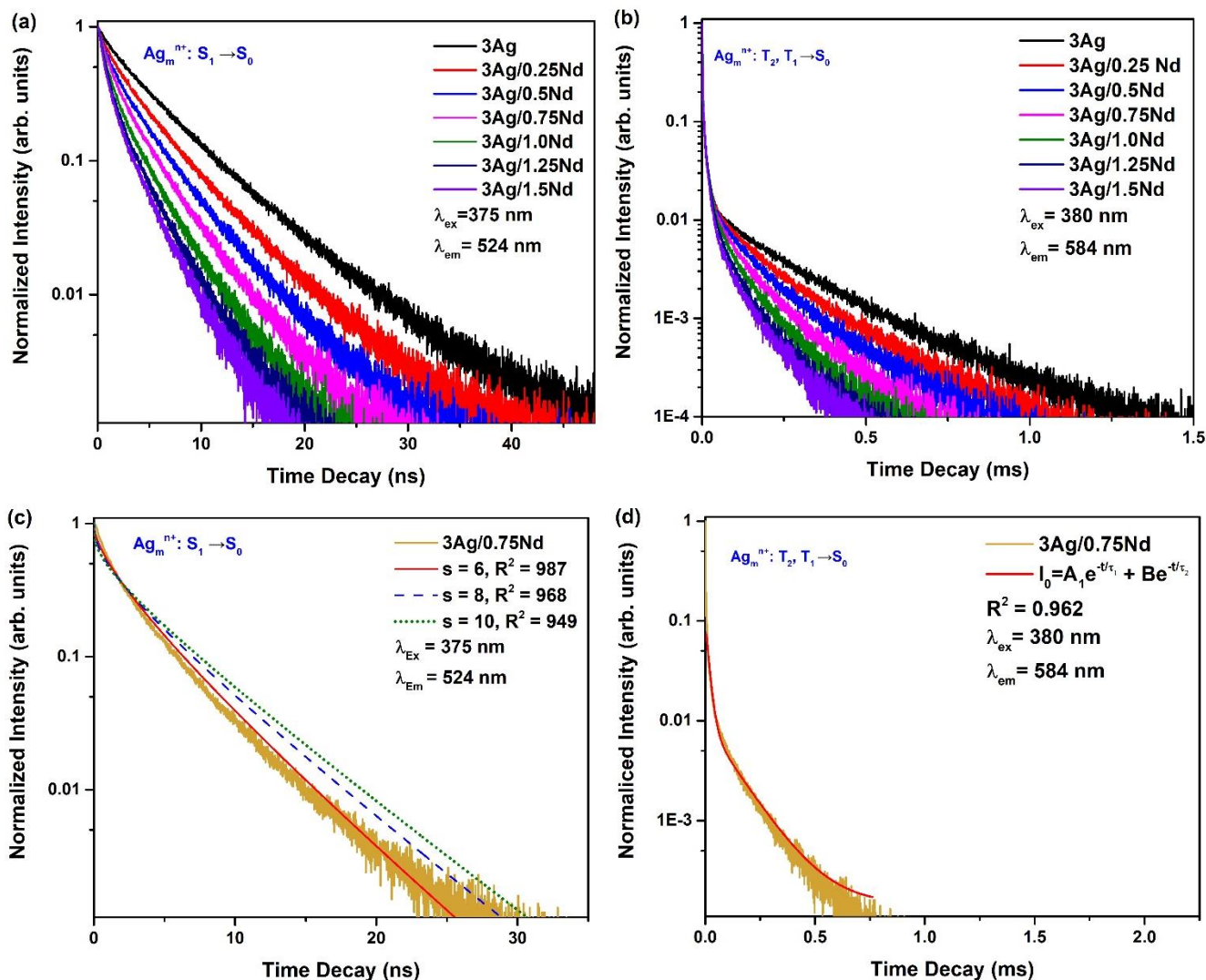


Figura 3.6: (a) Perfiles de los tiempos de decaimiento en 524 nm bajo una excitación pulsada en picosegundos de 375 nm, (b) perfiles de decaimiento en 584 nm bajo una excitación de lámpara en 380 nm, (c) ajuste mediante el modelo de Inokuti-Hirayama y (d) ajuste del decaimiento en 584 nm mediante un modelo de doble exponencial.

Vidrio	I_0	A	B	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_{ave} (ns)	η_{ET}
$\lambda_{ex} = 375 \text{ nm}$							
$\lambda_{em} = 524 \text{ nm}$							
3Ag-0.25Nd	0.002	0.35	0.65	$1.28 \pm 6 \times 10^{-2}$	$4.88 \pm 8 \times 10^{-2}$	$4.43 \pm 7 \times 10^{-2}$	0.19
3Ag-0.50Nd	0.002	0.41	0.59	$1.13 \pm 1 \times 10^{-1}$	$4.10 \pm 4 \times 10^{-2}$	$3.62 \pm 2 \times 10^{-2}$	0.34
3Ag-0.75Nd	0.002	0.46	0.54	$0.92 \pm 2 \times 10^{-2}$	$3.58 \pm 7 \times 10^{-3}$	$3.10 \pm 2 \times 10^{-2}$	0.44
3Ag-1.00Nd	0.002	0.54	0.46	$0.84 \pm 4 \times 10^{-2}$	$3.12 \pm 2 \times 10^{-1}$	$2.57 \pm 3 \times 10^{-1}$	0.53
3Ag-1.25Nd	0.002	0.58	0.42	$0.76 \pm 5 \times 10^{-2}$	$2.82 \pm 3 \times 10^{-2}$	$2.26 \pm 4 \times 10^{-1}$	0.59
3Ag-1.50Nd	0.001	0.61	0.39	$0.72 \pm 2 \times 10^{-2}$	$2.57 \pm 2 \times 10^{-1}$	$2.01 \pm 3 \times 10^{-1}$	0.63
$\lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$							
$\lambda_{em} = 584 \text{ nm}$							
				τ_1 (ms)	τ_2 (ms)	τ_{ave} (ms)	
3Ag	1×10^{-4}	0.09	0.01	$0.01 \pm 1 \times 10^{-4}$	$0.22 \pm 2 \times 10^{-2}$	$0.15 \pm 6 \times 10^{-2}$	
3Ag-0.25Nd	3×10^{-7}	0.09	0.01	$0.02 \pm 2 \times 10^{-4}$	$0.19 \pm 2 \times 10^{-3}$	$0.11 \pm 7 \times 10^{-2}$	0.23
3Ag-0.50Nd	6×10^{-5}	0.09	0.01	$0.02 \pm 4 \times 10^{-2}$	$0.15 \pm 4 \times 10^{-2}$	$0.09 \pm 2 \times 10^{-2}$	0.40
3Ag-0.75Nd	1×10^{-4}	0.09	0.01	$0.02 \pm 3 \times 10^{-2}$	$0.13 \pm 2 \times 10^{-2}$	$0.07 \pm 3 \times 10^{-1}$	0.52
3Ag-1.00Nd	1×10^{-4}	0.09	0.01	$0.02 \pm 2 \times 10^{-2}$	$0.13 \pm 4 \times 10^{-2}$	$0.07 \pm 3 \times 10^{-1}$	0.55
3Ag-1.25Nd	1×10^{-4}	0.09	0.01	$0.02 \pm 3 \times 10^{-4}$	$0.13 \pm 6 \times 10^{-3}$	$0.07 \pm 4 \times 10^{-1}$	0.54
3Ag-1.50Nd	7×10^{-4}	0.07	0.03	$0.06 \pm 3 \times 10^{-4}$	$0.02 \pm 4 \times 10^{-3}$	$0.05 \pm 3 \times 10^{-1}$	0.64

Tabla 3.1: Intensidad de la emisión I_0 , parámetros A y B, tiempos de vida cortos, largos y promedio, eficiencia de la energía de transferencia.

Vidrio	τ_{ave} (ns)	$\gamma_6 (\times 10^3 \text{ s}^{-\frac{1}{2}})$
$\lambda_{ex} = 375 \text{ nm}$		
$\lambda_{em} = 524 \text{ nm}$		
3Ag	5.85	
3Ag-0.25Nd	4.75	8.46
3Ag-0.50 Nd	4.00	12.18
3Ag-0.75 Nd	3.36	15.27
3Ag-1.00 Nd	2.79	19.67
3Ag-1.25 Nd	2.45	22.77
3Ag-1.50 Nd	2.21	25.20

Tabla 3.2: Tiempos de vida promedio y parámetros γ_6

Con el fin de evidenciar el rol sensibilizador de los clústeres de Ag sobre la emisión de Nd³⁺, en la Figura 3.7 se presenta un espectro de emisión de la muestra dopada con 3.0 % mol de Ag_mⁿ⁺ y 0.75 % mol de Nd³⁺ y una muestra dopada sólo con 0.75 % mol de Nd³⁺ bajo una excitación de 340 nm, longitud de onda con la cual se excita a los clústeres de Ag y los iones de Nd³⁺ (Figura 3.4). Con esto se puede observar que la presencia de clústeres de Ag (Ag_mⁿ⁺) aumenta considerablemente la intensidad de luminiscencia de Nd³⁺ por un factor de 18. Por lo tanto, se corrobora la transferencia de energía de energía de Ag_mⁿ⁺ → Nd³⁺.

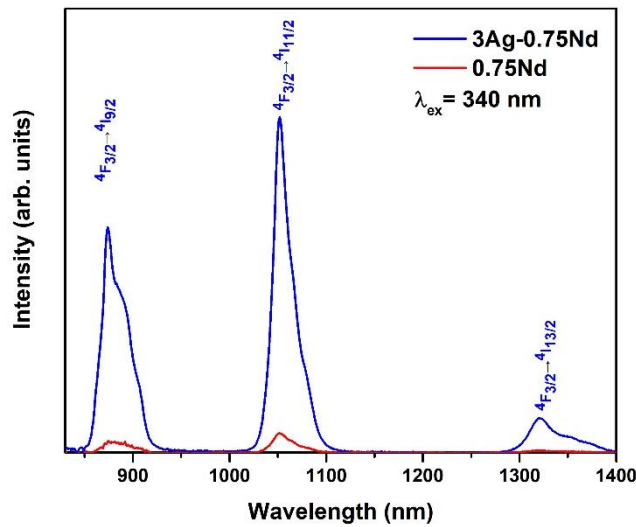


Figura 3.7: Espectro de emisión de la muestra ZnO-P₂O₅: 3Ag/0.75Nd y ZnO-P₂O₅: 0.75Nd.

A partir del traslape de las bandas de emisión de clústeres de Ag y de la excitación de Nd³⁺, se puede inferir que transferencia de energía de clústeres de Ag hacia Nd³⁺, se origina a partir de los siguientes canales, ilustrados en la Figura 3.8.

- i. $Ag_m^{n+}: S_1 + Nd^{3+}: 4I_{9/2} \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Nd^{3+}: 2P_{1/2}$
- ii. $Ag_m^{n+}: S_1 + Nd^{3+}: 4I_{9/2} \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Nd^{3+}: 2G_{9/2} + 2D_{3/2} + 4G_{11/2} + 2K_{15/2}$
- iii. $Ag_m^{n+}: S_1 + Nd^{3+}: 4I_{9/2} \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Nd^{3+}: 4G_{7/2} + 4G_{9/2} + 2K_{13/2}$
- iv. $Ag_m^{n+}: T_2, T_1 + Nd^{3+}: 4I_{9/2} \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Nd^{3+}: 4G_{5/2} + 2G_{7/2}$
- v. $Ag_m^{n+}: T_2, T_1 + Nd^{3+}: 4I_{9/2} \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Nd^{3+}: 2H_{11/2}$
- vi. $Ag_m^{n+}: T_1 + Nd^{3+}: 4I_{9/2} \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Nd^{3+}: 4F_{9/2}$
- vii. $Ag_m^{n+}: T_1 + Nd^{3+}: 4I_{9/2} \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Nd^{3+}: 4S_{3/2} + 4F_{7/2}$
- viii. $Ag_m^{n+}: T_1 + Nd^{3+}: 4I_{9/2} \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Nd^{3+}: 4F_{5/2}$

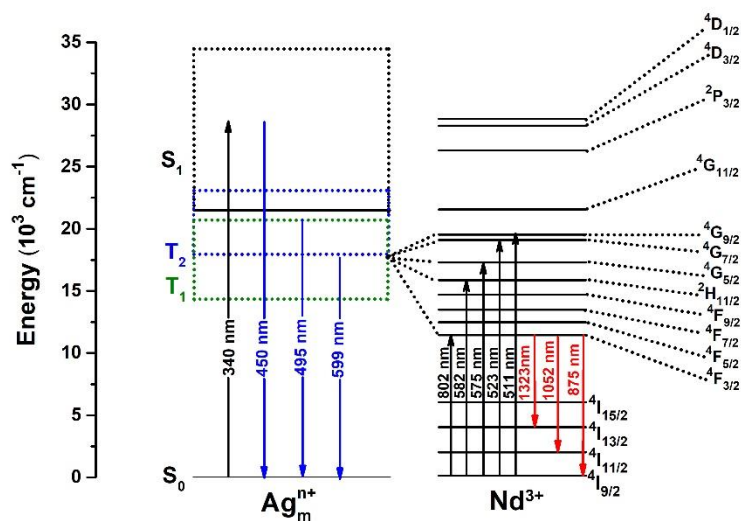


Figura 3.8: Diagrama de energía de un clúster de Ag y un ion de Nd^{3+} ilustrando las excitaciones, emisiones y rutas de transferencia de energía.

3.4.2. Sistema ZnO-P₂O₅-3Ag-0.75Nd-xYb.

3.4.2.1. Espectros de emisión.

La Figura 3.9 muestra los espectros de emisión infrarrojos del sistema ZnO-P₂O₅: 3Ag/0.75Nd/xYb, bajo una excitación de 585 nm (Nd³⁺: $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$) y 380 nm (Agⁿ⁺: $S_0 \rightarrow S_1$). En (a) se aprecian tres bandas correspondientes a Nd³⁺ con máximos en 875, 1052 y 1322 nm, adicionalmente, se observa que emerge una banda de Yb³⁺ ($^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$) con máximo en 975 nm. Debido a que Yb³⁺ no es excitado en 585 nm, su emisión sólo puede justificarse por transferencia de energía de Nd³⁺. Con el incremento gradual de Yb³⁺ las bandas de emisión de Nd³⁺ reducen su intensidad y se presenta una mayor intensidad en la banda de Yb³⁺, las cuales alcanzan un óptimo para una concentración de 0.75 %mol de Yb³⁺. Para contenidos mayores la intensidad de emisión cae, debido a relajaciones cruzadas entre Yb³⁺-Yb³⁺. En (b) se observan nuevamente bandas situadas en 873, 1052 y 1325 nm, atribuidas a las transiciones del Nd³⁺, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, respectivamente, las cuales también alcanzan un óptimo para una concentración de 0.75 %mol de Yb³⁺. Debido a que bajo excitación de 380 nm no se alcanza a excitar a Yb³⁺ ni a Nd³⁺, su emisión sólo puede justificarse por un proceso de transferencia de energía de clústeres de Ag (Agⁿ⁺) \rightarrow Nd³⁺ \rightarrow Yb³⁺.

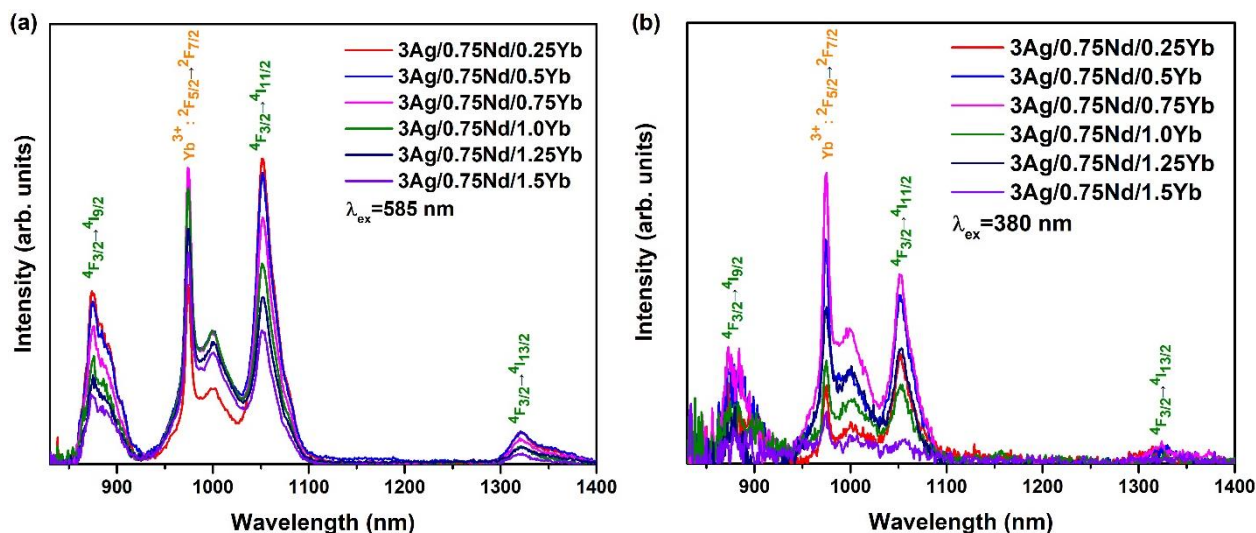


Figura 3.9: Espectros de emisión en la región infrarroja ZnO-P₂O₅: 3Ag/0.75Nd/xYb, bajo excitación de (a) 585 nm y (b) 380 nm.

3.4.2.2. Tiempos de decaimiento y procesos de transferencia de energía

Para deducir los procesos de transferencia de energía de Nd³⁺ a Yb³⁺ se presentan los perfiles de los tiempos de decaimiento en 880 nm (Nd³⁺: ⁴F_{3/2}→⁴I_{9/2}) (Figura 3.10 (a)) para las muestras vítreas dopadas con 3.0 mol% de Ag⁺ (Ag_mⁿ⁺), 0.75 mol% de Nd³⁺ y diferentes concentraciones de Yb³⁺, bajo una excitación de lámpara pulsada en 585 nm. Se observa que la evolución es no exponencial y se acortan con concentración de Yb³⁺, como consecuencia de un incremento en la tasa de recombinación no-radiativa. Este comportamiento está ligado a procesos de transferencia de energía no radiativa. Los tiempos de vida promedio se reducen de 190.2 a 102.4 μs, lo cual indica que la eficiencia de transferencia no radiativa se incrementa de 0.13 a 0.46 (ver Tabla 3.3).

Los tiempos de decaimiento para cada muestra vítrea son ajustados mediante el modelo de Inokuti-Hirayama, ecuación 1.21. Donde el tiempo de decaimiento de la muestra vítrea ZnO-P₂O₅: 3Ag/0.75Nd se toma como τ₀= 190.2 μs, se supone que los procesos de relajación cruzada son insignificantes. El mejor ajuste en todos los casos se obtiene para una interacción de dipolo-dipolo eléctrico. Los valores de las interacciones predominantes, γ₆, van de 15.94 a 86.85 s^{-1/2} y son presentados en la Tabla 3.3.

Vidrio	τ _{ave} (μs)	γ ₆ (s ^{-1/2})	η _{ET}
λ_{ex} = 585 nm			
λ_{em} = 880 nm			
3Ag-0.75Nd	190.23		
3Ag-0.75Nd-0.25Yb	166.02	15.94	0.13
3Ag-0.75Nd-0.50Yb	148.69	30.56	0.22
3Ag-0.75Nd-0.75Yb	138.53	42.14	0.27
3Ag-0.75Nd-1.00Yb	126.05	57.54	0.34
3Ag-0.75Nd-1.25Yb	108.68	77.28	0.43
3Ag-0.75Nd-1.50Yb	102.40	86.85	0.46

Tabla 3.3: Tiempos de vida promedio, eficiencia de la energía de transferencia y parámetros γ₆

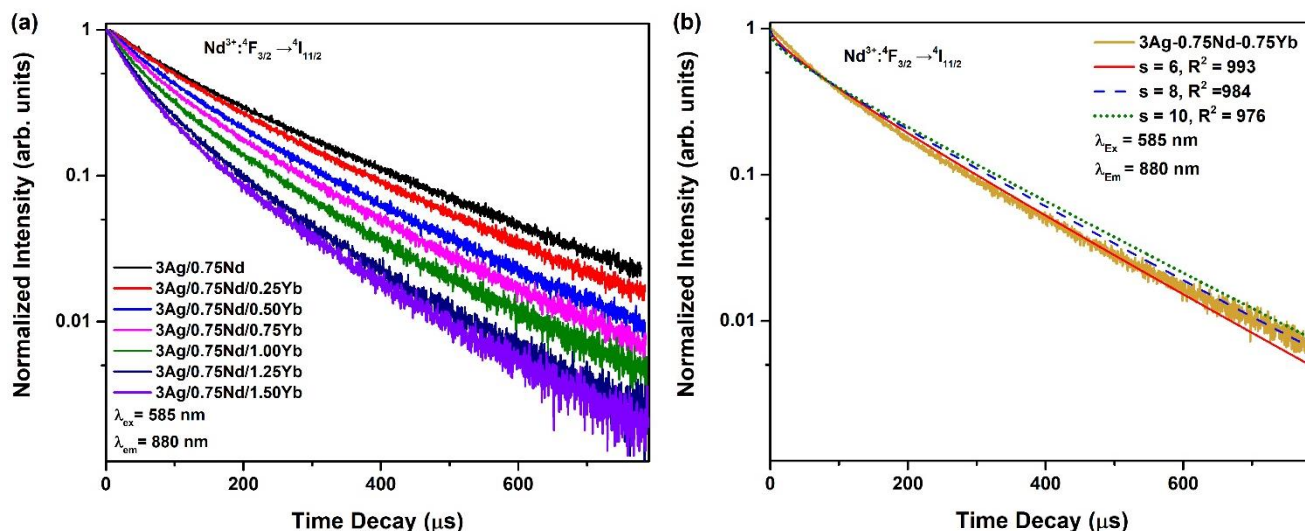


Figura 3.10 (a)-(b): (a) Perfiles de los tiempos de decaimiento en 880 nm bajo una excitación en 585 nm y (b) ajuste mediante el modelo de Inokuti-Hirayama.

Con el fin de evidenciar el efecto de clústeres de Ag y Nd^{3+} sobre la emisión de Yb, en la Figura 3.11 (a)-(c) se presentan espectros de emisión de vidrios dopados con Ag, Nd^{3+} e Yb^{3+} (3Ag/0.75Nd/0.75Yb), Nd^{3+} e Yb^{3+} (0.75Nd/0.75Yb), e Yb^{3+} (0.75Yb).

Bajo co-excitaciones de clústeres de Ag y Nd^{3+} en 340 nm, la emisión de Nd e Yb son insignificantes en ausencia de clústeres de Ag. Este comportamiento prevalece bajo excitación de clústeres de Ag en 380 nm, lo cual evidencia que la presencia de Ag es crucial para convertir fotones en el ultravioleta en fotones en el infrarrojo, a través de un mecanismo de transferencia de energía $\text{Ag}_m^{n+} \rightarrow \text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$. Bajo excitación de Nd^{3+} en 585 nm, se observa que la emisión de Yb^{3+} es mayormente favorecida por la presencia de Nd^{3+} , debido al traslape existente entre la emisión de Nd^{3+} y la absorción de Yb^{3+} .

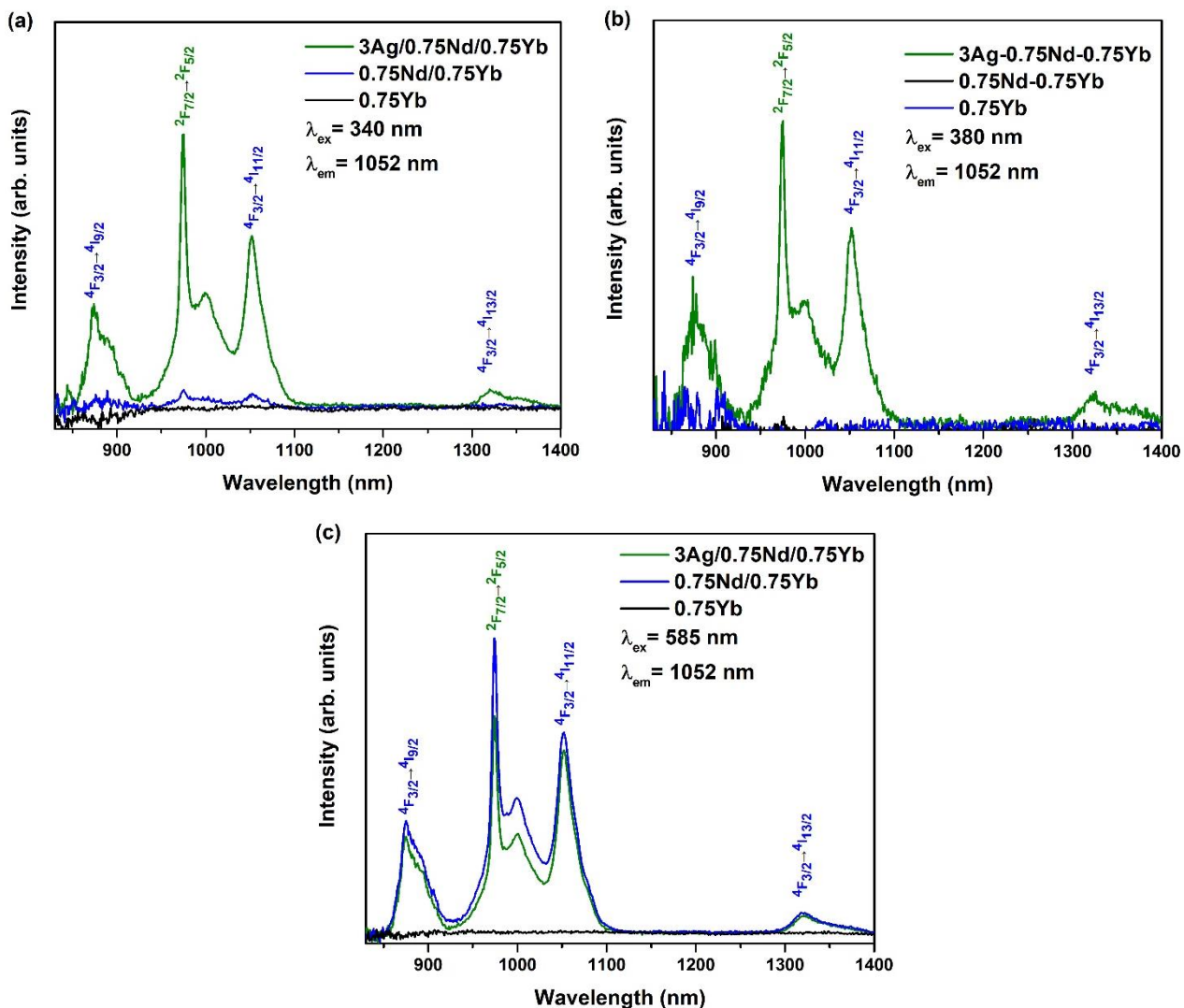


Figura 3.11 Espectro de emisión de la muestra (a) ZnO-P₂O₅: 3Ag/0.75Nd/0.75Yb, (b) ZnO-P₂O₅: 0.75Nd/0.75Yb y (c) ZnO-P₂O₅: 0.75Yb.

Se presentan los dos canales de transferencia de energía entre los Nd³⁺ y los de Yb³⁺, ilustrados en la Figura 3.12.

- i. Nd³⁺: ⁴F_{3/2} + Yb³⁺: ²F_{7/2} → Nd³⁺: ⁴I_{9/2} + Yb³⁺: ²F_{5/2}.
- ii. Nd³⁺: ⁴F_{3/2} + Yb³⁺: ²F_{7/2} → Nd³⁺: ⁴I_{11/2} + Yb³⁺: ²F_{5/2} + hν_{phonon}

En la Figura 3.12 se presenta el diagrama de energía de un Agⁿ⁺, un Nd³⁺ y un Yb³⁺ en el cual, como ya se mencionó, la Ag tiene unos niveles de energía muy extensos, los cuales se traslapan con los niveles de Nd³⁺: ⁴F_{3/2}, ⁴F_{5/2}, ⁴F_{7/2}, ⁴F_{9/2}, ²H_{11/2}, ⁴G_{5/2}, ⁴G_{7/2} y ⁴G_{9/2} a partir de los cuales se activa la emisión de Yb³⁺ mediante las rutas i y ii.

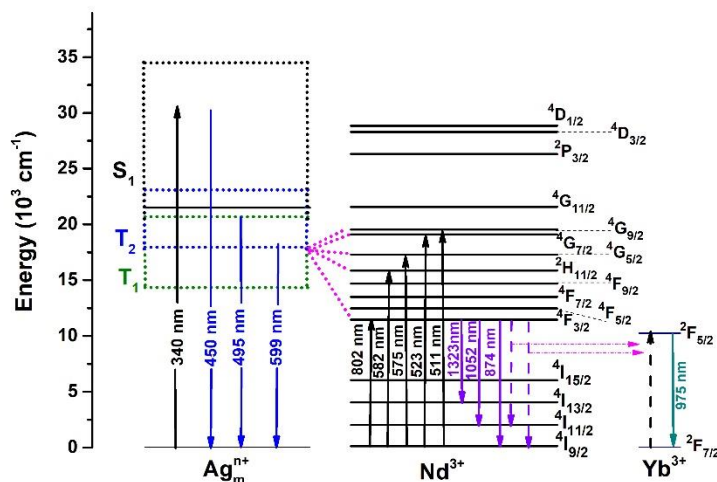


Figura 3.12: Diagrama de energía de un clúster de Ag, un ión de Nd y un ión de Yb ilustrando las excitaciones, emisiones y rutas de transferencia de energía.

Conclusiones

En base a los objetivos planteados al inicio, se lograron efectuar las condiciones idóneas para generar una matriz vítrea ZnO-P₂O₅, así como la concentración óptima de Nd³⁺ e Yb³⁺, donde el mejor resultado se obtuvo para muestras dopadas al 0.75 %mol de Nd³⁺ dentro del sistema ZnO-P₂O₅: 3Ag/xNd y muestras dopadas al 0.75 %mol de Yb³⁺ en los sistemas ZnO-P₂O₅: 3Ag/0.75Nd/xYb. Las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos-X, para el sistema ZnO-P₂O₅: 3Ag/xNd se comprobó que su naturaleza es amorfa ya que los patrones de difracción carecen de picos de alta intensidad, mientras que para el sistema ZnO-P₂O₅: 3Ag/0.75Nd/xYb con mayores concentraciones de Yb³⁺ se empiezan a presentar pequeños picos de difracción que corresponden a la formación de plata metálica. En la espectroscopia Raman se observan modos de vibración asociados a la estructura de un fosforo, corroborando la matriz utilizada, así como que con el aumento de Nd³⁺ e Yb³⁺ se mejoran los enlaces de tipo P=O. De los espectros de absorción se percibe la banda correspondiente a los clústeres de Ag, así como las bandas correspondientes al Nd³⁺ y la banda de Yb³⁺ con una mejor definición al aumentar su concentración, por otro lado, para el sistema ZnO-P₂O₅: 3Ag/0.75Nd/xYb se observa el surgimiento de una banda atribuida a la absorción de plasmones de Ag. Para la primera parte de luminiscencia, referente al sistema ZnO-P₂O₅: 3Ag/xNd, se obtienen espectros de emisión visible e infrarroja. Para la parte visible tenemos una banda ancha proveniente de los clústeres de Ag, donde con el aumento de Nd³⁺ reduce su intensidad por absorciones de los niveles en 525, 582 y 746 nm, dando lugar a procesos de transferencia de energía radiativa de Ag_mⁿ⁺ →Nd³⁺. En la parte Infrarroja, se observan bandas vinculadas a transiciones de Nd³⁺, las cuales alcanzan su óptimo para la concentración de 0.75 %mol de Nd³⁺. En la segunda parte de luminiscencia, referido al sistema ZnO-P₂O₅: 3Ag/0.75Nd/xYb, se tuvieron espectros de emisión infrarrojos donde se distinguen tres bandas correspondientes a Nd³⁺ y una cuarta banda perteneciente a Yb³⁺. Para una excitación de 585 nm, donde solo es excitado el Nd³⁺, la emisión de Yb³⁺ solo se explica por transferencia de energía de Nd³⁺ →Yb³⁺, mientras que, para una excitación de 380 nm donde solo son excitados los clústeres de Ag, las emisiones de Nd³⁺ e Yb³⁺ son justificadas por transferencia de energía de Ag_mⁿ⁺ →Nd³⁺ →Yb³⁺. También, se obtuvieron perfiles de tiempos de decaimiento rápidos y lentos para el sistema ZnO-P₂O₅: 3Ag/xNd donde se observa una tendencia no exponencial con acortamientos al incrementar la concentración de Nd³⁺, dando una recombinación no-radiativa. Mediante un ajuste por el modelo de Inokuti-Hirayama se llega a que la interacción predominante es dipolo-dipolo, con valores de parámetro γ_6 entre 8.46×10^3 a 25.20×10^3 s^{-1/2}. En los tiempos de decaimiento para el sistema ZnO-P₂O₅: 3Ag/0.75Nd/xYb nuevamente se observa una evolución no exponencial y un acortamiento conforme aumenta la concentración de Yb³⁺, lo que nos lleva a decir que hay una recombinación no-radiativa y con ajustes por el modelo de Inokuti-Hirayama se obtiene que la interacción predominante es dipolo-dipolo y los valores de γ_6 , van de 15.94 a 86.85 s^{-1/2}.

BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía

- [1] 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^{m+} clusters and Sm³⁺. *Journal of Luminescence*, 222, 117104.
- [2] Huerta, E. F., Meza-Rocha, A. N., Lozada-Morales, R., Speghini, A., Bordignon, S., & Caldiño, U. (2020). White, yellow and reddish-orange light generation in lithium-aluminum-zinc phosphate glasses co-doped with Dy³⁺/Tb³⁺ and tri-doped with Dy³⁺/Tb³⁺/Eu³⁺. *Journal of Luminescence*, 219, 116882.
- [3] Wang, X., Zhou, X., Cao, Y., Wei, Q., Zhao, Z., & Wang, Y. (2019). Insight into a novel rare-earth-free red-emitting phosphor Li₃Mg₂NbO₆: Mn⁴⁺: Structure and luminescence properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 102(11), 6724-6731.
- [4] 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.
- [5] 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 Tb³⁺ and Tb³⁺/Eu³⁺ for green laser medium, reddish-orange and white phosphor applications. *Optical Materials*, 79, 358-365.
- [6] Cervantes-Juárez, E., Meza-Rocha, A. N., Carmona-Téllez, S., Palomino-Ovando, M., Zelaya-Angel, O., Zayas, M. E., ... & Lozada-Morales, R. (2020). Burstein Moss effect in CdO–V₂O₅–P₂O₅: Er³⁺ glasses, and the Yb³⁺ concentration effect on up conversion and downshifting emissions. *Journal of Alloys and Compounds*, 834, 154966.
- [7] Meza-Rocha, A. N., Speghini, A., Lozada-Morales, R., & Caldino, U. (2016). Blue and white light emission in Tm³⁺ and Tm³⁺/Dy³⁺ doped zinc phosphate glasses upon UV light excitation. *Optical Materials*, 58, 183-187.
- [8] 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.
- [9] Sun, J., Sun, Y., Cao, C., Xia, Z., & Du, H. (2013). Near-infrared luminescence and quantum cutting mechanism in CaWO₄: Nd³⁺, Yb³⁺. *Applied Physics B*, 111(3), 367-371.
- [10] Wawrzynczyk, D., Bednarkiewicz, A., Nyk, M., Strek, W., & Samoc, M. (2012). Neodymium (III) doped fluoride nanoparticles as non-contact optical temperature sensors. *Nanoscale*, 4(22), 6959-6961.
- [11] Li, X., Wang, R., Zhang, F., Zhou, L., Shen, D., Yao, C., & Zhao, D. (2013). Nd³⁺ sensitized up/down converting dual-mode nanomaterials for efficient in-vitro and in-vivo bioimaging excited at 800 nm. *Scientific reports*, 3(1), 1-7.

BIBLIOGRAFÍA

- [12] Kindrat, I. I., Padlyak, B. V., Lisiecki, R., & Adamiv, V. T. (2021). Spectroscopic and luminescent properties of the lithium tetraborate glass co-doped with Nd and Ag. *Journal of Alloys and Compounds*, 853, 157321.
- [13] Soriano-Romero, O., Lozada-Morales, R., Caldiño, U., Méndez-Blas, A., Falcony, C., Álvarez, E., ... & Meza-Rocha, A. N. (2019). Spectroscopic evaluation a new and novel Nd³⁺/Yb³⁺ co-doped CdO-V₂O₅ glass system for 1 μm laser application. *Journal of Alloys and Compounds*, 777, 886-893.
- [14] Aouad, H., Maazaz, M., & Belharouak, I. (2000). Crystal structure and luminescence properties of silver (I) doped polyphosphate NaZn (PO₃)₃. *Materials research bulletin*, 35(14-15), 2457-2467.
- [15] Zhao, J., Yang, Z., Yu, C., Qiu, J., & Song, Z. (2018). Preparation of ultra-small molecule-like Ag nano-clusters in silicate glass based on ion-exchange process: energy transfer investigation from molecule-like Ag nano-clusters to Eu³⁺ ions. *Chemical Engineering Journal*, 341, 175-186.
- [16] Zhou, R., Calahoo, C., Ding, Y., Yang, X., Romao, C. P., & Wondraczek, L. (2021). Structural Origin of the Optical Properties of Ag-Doped Fluorophosphate and Sulfophosphate Glasses. *The Journal of Physical Chemistry B*, 125(2), 637-656.
- [17] 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 Eu³⁺ doped materials. *Journal of Luminescence*, 33(3), 261-272.
- [18] Solé, J., Bausa, L., & Jaque, D. (2005). *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. John Wiley & Sons.
- [19] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics.*, Eighth Edition, Wiley, 2004.
- [18] J.R. Hook and H.E. Hall, *Solid State Physics.*, 2nd Edition, Manchester Physics Series, John Wiley & Sons, 2010.
- [20] J. Michael Hollas, *Modern spectroscopy.*, Fourth Edition, John Wiley & Sons, 2004, 3-20.
- [21] Kuzmany, H. (2009). *Solid-state spectroscopy: an introduction*. Springer Science & Business Media.
- [22] Leng, Y. (2009). *Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods*. John Wiley & Sons.
- [23] Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (1976). *Solid state physics* (Vol. 2005). London: holt, rinehart and winston, new york.
- [24] Wartewig, S. (2006). *IR and Raman spectroscopy: fundamental processing*. John Wiley & Sons.

BIBLIOGRAFÍA

- [25] Lindon, J. C., Tranter, G. E., & Koppenaal, D. (2016). *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*. Academic Press.
- [26] Smith, E., & Dent, G. (2005). *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*.
- [27] Kaufmann, E. N. (2003). *Characterization of Materials, 2 Volume Set* (p. 1392).
- [28] Gaft, M., Reisfeld, R., & Panczer, G. (2015). *Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials*. Springer.
- [29] Bernath, P. F. (2020). *Spectra of atoms and molecules*. Oxford university press.
- [30] Omary, M. A., & Patterson, H. H. (2017). *Luminescence, theory*.
- [31] Curie, D. (1963). *Luminescence in crystals*.
- [32] Ronda, C. R. (Ed.). (2007). *Luminescence: from theory to applications*. John Wiley & Sons.
- [33] de la Cruz Laso, C. (1996). *Fundamentos atómicos de espectroscopía*. Universidad Veracruzana.
- [34] Harris, D. C., & Bertolucci, M. D. (1989). *Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy*. Courier Corporation.
- [35] Lifetimes, W. M. Which Fluorescence Lifetime System is Best for You?.
- [36] Inokuti, M., & Hirayama, F. (1965). Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence. *The journal of chemical physics*, 43(6), 1978-1989.
- [37] Dexter, D. L. (1953). A theory of sensitized luminescence in solids. *The journal of chemical physics*, 21(5), 836-850.
- [38] Medintz, I. L., & Hildebrandt, N. (Eds.). (2013). *FRET-Förster resonance energy transfer: from theory to applications*. John Wiley & Sons.
- [39] Reisfeld, R., Greenberg, E., Velapoldi, R., & Barnett, B. (1972). Luminescence quantum efficiency of Gd and Tb in borate glasses and the mechanism of energy transfer between them. *The Journal of Chemical Physics*, 56(4), 1698-1705.
- [40] Richard, K. B. (2000). Review: the structure of simple phosphate glasses. *J Non-Cryst Solids*, 263, 1-28.
- [41] Tischendorf, B., Otaigbe, J. U., Wiench, J. W., Pruski, M., & Sales, B. C. (2001). A study of short and intermediate range order in zinc phosphate glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 282(2-3), 147-158.
- [42] Meng, Y. (2015). A sustainable approach to fabricating Ag nanoparticles/PVA hybrid nanofiber and its catalytic activity. *Nanomaterials*, 5(2), 1124-1135.
- [43] Sontakke, A. D., & Annapurna, K. (2012). Energy transfer kinetics in oxy-fluoride glass and glass-ceramics doped with rare-earth ions. *Journal of Applied Physics*, 112(1), 013510.

BIBLIOGRAFÍA

[44] Velázquez, J. J., Tikhomirov, V. K., Chibotaru, L. F., Cuong, N. T., Kuznetsov, A. S., Rodríguez, V. D., ... & Moshchalkov, V. V. (2012). Energy level diagram and kinetics of luminescence of Ag nanoclusters dispersed in a glass host. *Optics express*, 20(12), 13582-13591.