



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Síntesis y caracterización espectroscópica del vidrio
invertido borato sodio aluminio activado con lantánidos con
emisión en el infrarrojo

Tesis presentada al

Posgrado en Física Aplicada

como requisito parcial para la obtención del grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

por

Daniel Morales Tepayotl

Asesorado por

Dr. Abraham Nehemías Meza Rocha

Dr. Omar Romero Soriano

Puebla Pue.
6 de Enero del 2026



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Síntesis y caracterización espectroscópica del vidrio
invertido borato sodio aluminio activado con lantánidos con
emisión en el infrarrojo

Tesis presentada al

Posgrado en Física Aplicada

como requisito parcial para la obtención del grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

por

Daniel Morales Tepayotl

Asesorado por

Dr. Abraham Nehemías Meza Rocha

Dr. Omar Romero Soriano

Puebla Pue.
6 de Enero del 2026

Título: Síntesis y caracterización espectroscópica del vidrio invertido borato sodio aluminio activado con lantánidos con emisión en el infrarrojo

Estudiante: DANIEL MORALES TEPAYOTL

COMITÉ

Dr. Miller Toledo Solano
Presidente

Dr. Antonio Méndez Blas
Secretario

Dra. Laura Elvira Serrano de la Rosa
Vocal

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

Agradecimientos

Estos dos años de maestría han sido de gran aprendizaje, me enseñaron que las cosas no salen como planeas y eso está bien. Que se cometen errores, que hay disgustos y que hay desesperanza, pero, también, que se cumplen sueños, deseos y anhelos. Y como dice Humberto Ramos, *"por los sueños se suspira, por la metas se trabaja."*

Agradezco a las personas que siempre me han escuchado en mis crisis al realizar esta tesis, gracias por estar ahí, que sepan, que yo también siempre estaré ahí.

A la Dra. Lesly y al Dr. Dominik, por toda la paciencia y comprensión en la estancia de investigación.

A los sinodales por tomarse el tiempo estos dos años por darme recomendaciones. Para que este trabajo de tesis fuera mejor.

A todas las personas que les seguí negando un café por realizar esta tesis, el futuro dirá que tanto valió la pena.

Agradezco al Dr. Abraham y Dr. Omar, por siempre confiar en mí y permitirme seguir avanzado en esto llamado, hacer ciencia.

A mis padres y hermanos que soportan como soy.

Índice general

Agradecimientos	V
Resumen	XIII
Introducción	XV
Objetivos	XVII
1. Marco teórico	1
1.1. Vidrios convencionales y vidrios invertidos	1
1.2. Lantánidos	2
1.3. Difracción de rayos X	3
1.4. Espectroscopia Raman	3
1.5. Espectroscopía de absorción óptica	3
1.6. Fotoluminiscencia	4
1.7. Espectroscopia de excitación y emisión	5
1.7.1. Upconversion	6
1.8. Tiempo de vida media	6
1.8.1. Modelo de Inokuti-Hirayama	7
2. Metodología experimental	9
2.1. Metodología de síntesis	9
2.2. Instrumentación	10
2.2.1. Difracción de Rayos X	10
2.2.2. Espectrómetro Raman	12
2.2.3. Espectrofotómetro UV-Vis	12
2.2.4. Espectrofotómetro de Fotoluminiscencia	13
3. Resultados y discusión	15
3.1. Difracción de rayos X	15
3.2. Espectroscopía Raman para los vidrios ANB	16
3.3. Espectros de absorción óptica para los vidrios ANB	20
3.4. Energías de band gap	22
3.5. Propiedades luminiscentes de vidrios ANB dopados con Nd^{3+} - Yb^{3+} , Er^{3+} y Er^{3+} - Yb^{3+}	24
3.5.1. Espectro de emisión para los vidrios ANB: Nd^{3+} - Yb^{3+}	24
3.5.2. Tiempo de vida para los vidrios ANB: 2.0Nd^{3+} - xYb^{3+}	26
3.5.3. Análisis de Inokuti-Hirayama para los vidrios ANB: 2.0Nd^{3+} - xYb^{3+}	27
3.5.4. Transferencia de energía entre los iones Nd^{3+} - Yb^{3+}	28
3.6. Espectros de excitación y emisión de los vidrios ANB: Er^{3+}	29
3.6.1. Espectro de excitación	29

3.6.2.	Espectro de emisión	30
3.6.3.	Espectros de emisión upconversion	33
3.7.	Tiempo de vida para los vidrios ANB:x Er ³⁺ y el modelo del ajuste IH	34
3.7.1.	Análisis de Inokuti–Hirayama para los vidrios ANB:xEr ³⁺	35
3.7.2.	Mecanismos de transferencia de energía en Er ³⁺	36
3.8.	Espectros de emisión y transferencia de energía en vidrios ANB:2.0Er ³⁺ -xYb ³⁺	38
3.8.1.	Espectro de emisión para los vidrios ANB:2.0Er ³⁺ -xYb ³⁺	38
3.9.	Emisión upconversion de los sistemas ANB:2.0Er ³⁺ -xYb ³⁺	40
3.9.1.	Análisis de un sistema de tres niveles	40
3.10.	Canales de transferencia de Yb ³⁺ → Er ³⁺	41
4.	Conclusiones	43
	Bibliografía	45

Índice de figuras

1.1. Representación esquemática de la configuración electrónica de los iones de tierras raras, adaptada de [22].	2
1.2. Diagrama de niveles de energía que ilustra los procesos de dispersión de luz: (izquierda) Raman Anti-Stokes, (centro) Rayleigh, y (derecha) Raman Stokes, tomada de [14].	4
1.3. Diagrama del band gap directo e indirecto, tomado de [34].	5
1.4. Espectro de absorción del sistema vitreo ANB dopado con Nd^{3+} , tomado de [25]. .	5
1.5. (a) Espectro de excitación monitoreando la emisión en 1060 nm y (b) espectro de emisión bajo excitación de 808 nm, para los sistemas ANB con diferentes contenidos de Nd^{3+} , tomadas de [25].	6
2.1. Conjunto de los vidrios: (a) $\text{ANB:2.0Nd}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$, (b) ANB:xEr^{3+} , (c) $\text{ANB:2.0Er}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$	10
2.2. Equipo de medición de rayos X del CINVESTAV.	11
2.3. Equipo de medición Raman del laboratorio central del IFUAP-BUAP	12
2.4. Equipo de medición absorción UV-VIS del laboratorio central del IFUAP-BUAP .	13
2.5. Equipo de medición fotoluminiscencia del laboratorio área de caracterización en la FCFM-BUAP.	14
3.1. Difractogramas de los vidrios ANB con diferentes concentraciones de lantánidos. .	16
3.2. Espectros Raman para los vidrios (a) $\text{ANB:2.0Nd}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$, (b) ANB: xEr^{3+} , (c) $\text{ANB:2.0 Er}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$ y (d-f) deconvolución de los espectros Raman para muestras seleccionadas para identificar las unidades vibraciones en los vidrios ANB.	19
3.3. Coeficientes de absorción para los vidrios $\text{ANB:2.0Nd}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$, (b) ANB: xEr^{3+} , (c) $\text{ANB:2.0Er}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$	21
3.4. Gráficos de Tauc para el cálculo de band gap directo (a-c) e indirecto (d-f) para muestras seleccionadas de los vidrios $\text{ANB:2.0Nd}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$, xEr^{3+} , $\text{2.0Er}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$. .	23
3.5. (a) Espectro de emisión para los vidrios ANB con un contenido fijo de Nd^{3+} y diferentes contenidos de Yb^{3+} y (b) espectro de emisión de la muestra $\text{ANB:2.0 Nd}^{3+}\text{-4.0 Yb}^{3+}$ bajo excitación de 808 nm.	25
3.6. Tiempo de vida para los vidrios ANB con un contenido fijo de 2.0 mol % de Nd^{3+} variando la concentración de Yb^{3+} bajo excitación de 808 nm, monitoreando la emisión del nivel $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	26
3.7. Ajuste del modelo de Inokuti-Hirayama para los vidrios $\text{ANB:2.0Nd}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$, mostrando predominio de interacciones dipolo-dipolo.	28
3.8. Diagrama de transferencia de energía para los vidrios $\text{ANB:2.0Nd}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$ mostrando los posibles canales ET_1 y ET_2	29
3.9. Espectro de excitación para los vidrios ANB con diferentes contenidos de Er^{3+} , monitoreando la emisión en 1536 nm.	30

3.10. Espectro de emisión para los vidrios ANB con diferentes contenidos de Er^{3+} bajo excitación a (a) 378 nm y (b) 980 nm.	32
3.11. Espectro de upconversion para el sistema ANB con diferentes contenidos de Er^{3+} bajo excitación a 980 nm (1230 mW).	33
3.12. Tiempo de vida para los vidrios ANB: xEr^{3+} con una longitud de onda de 980 nm y monitoreando la emisión en 1534 nm ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$).	34
3.13. Ajuste del modelo de Inokuti–Hirayama para los vidrios ANB: xEr^{3+} , mostrando predominio de interacciones dipolo–dipolo.	36
3.14. Diagrama de niveles de energía del ion Er^{3+} ilustrando los mecanismos propuestos para: (izquierda) emisión visible por excitación a 378 nm; (centro) emisión por <i>up-conversion</i> (GSA, ESA, ETU) y (derecha) emisión infrarroja por excitación a 980 nm.	37
3.15. (a) Espectros de emisión infrarroja de los vidrios ANB con un contenido fijo de Er^{3+} con diferentes concentraciones de Yb^{3+} y (b) Deconvolución de la banda de emisión centrada en 1534 nm.	39
3.16. (a) Espectro de emisión upconversion en los vidrios ANB: $2.0\text{Er}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$ con una longitud de onda de 980 nm, (b-d) Espectro de emisión upconversion con bajo diferentes potencias para las muestras ANB: $2.0\text{Er}^{3+}\text{-0.5, 3.0 y 6.0 Yb}^{3+}$, respectivamente.	41
3.17. Diagrama de niveles de energía propuesto para los mecanismos de transferencia y procesos de Upconversion (GSA, ESA) en el sistema codopado ANB: $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ bajo excitación de 980 nm.	42

Índice de tablas

3.1. Resumen de unidades vibraciones del vidrio ANB.	17
3.2. Parámetros de la bandas gaussianas en la deconvolución de los sistemas ANB seleccionados.	18
3.3. Parámetros de concentración, tiempo de vida promedio (τ_{exp}) eficiencia de transferencia de energía, parámetro γ_6 , radio crítico (R_c) y distancia aleatoria (D_{ran}) para los vidrios ANB:2.0Nd ³⁺ -xYb ³⁺	27
3.4. Parámetros de concentración, tiempo de vida promedio (τ_{exp}) eficiencia de transferencia de energía, parámetro γ_6 , radio crítico (R_c) y distancia aleatoria (D_{ran}) para los vidrios ANB:xEr ³⁺	35

Resumen

En el presente trabajo de tesis se sintetizó y caracterizó el sistema vítreo invertido de boro sodio aluminio (ANB), activado con iones lantánidos de Nd^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} mediante la técnica de melt-quenching. El análisis estructural mediante difracción de rayos X confirmó la naturaleza amorfa de los materiales, mientras que la espectroscopía Raman reveló una red vítrea constituida por unidades de borato trigonal ($[BO_3]^{3-}$) y tetraédrico ($[BO_4]^{5-}$), estabilizadas por grupos octaédricos de aluminio ($[AlO_6]^{9-}$). El estudio de las propiedades de fotoluminiscencia bajo excitación de 808 nm para el sistema Nd^{3+} - Yb^{3+} mostró bandas de emisión en 880, 1060 y 1330 nm, correspondientes a las transiciones del Nd^{3+} . Se observó una disminución sistemática en la intensidad y en los tiempos de vida media del Nd^{3+} al incrementar la concentración de Yb^{3+} , evidenciando una eficiente transferencia de energía no radiativa $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ dominada por interacciones dipolo-dipolo ($s = 6$), según el modelo de Inokuti-Hirayama. Por otro lado, los vidrios dopados con Er^{3+} presentaron, bajo excitación de 378 nm, emisiones en la región verde (521 y 557 nm); y bajo excitación de 980 nm, una intensa banda en el infrarrojo a 1536 nm ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), de gran interés para la ventana C de telecomunicaciones. La incorporación de Yb^{3+} en el sistema Er^{3+} - Yb^{3+} potenció significativamente esta emisión infrarroja. Adicionalmente, el análisis de upconversion con excitación a 980 nm reveló procesos de absorción de dos fotones, donde la emisión dominante cambió de la región verde (en muestras solo con Er^{3+}) a la región roja (~ 660 nm, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) al codopar con Yb^{3+} . Estos resultados muestran que los vidrios ANB son materiales prometedores para el desarrollo de amplificadores ópticos y dispositivos fotónicos.

Palabra clave: Vidrio invertido, neodimio, erbio, iterbio, fotoluminiscencia, estructura, tiempo de vida.

Introducción

Los vidrios son materiales en su mayoría son inorgánicos, con una estructura molecular amorfa conocida como retículo vítreo. Están compuestos principalmente por óxidos metálicos, clasificados en tres grupos: óxidos formadores (SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 , etc.), que constituyen la estructura básica del retículo vítreo [1], óxidos modificadores (Li_2O , Na_2O , K_2O , CaO , SrO , BaO , etc.), que mejoran propiedades físicas como la estabilidad química y mecánica sin alterar significativamente la estructura local [2] y óxidos estabilizantes (Al_2O_3 , PbO), que incrementan la estabilidad química y contribuyen a la transparencia del material [3].

En la década de 1960, los científicos H. Trap y J. Stevels [1] introdujeron el concepto de “vidrio invertido”, proponiendo una composición química no convencional. Este término surgió a partir de dos observaciones principales: (1) cuando la cantidad de óxidos modificadores supera a la de los formadores y, (2) el punto de inversión en las propiedades geométricas, que depende del promedio de oxígenos puente (BOs) y oxígenos no puente (NBOs) [4].

En particular, los vidrios de borato tienen una estructura conformada por estructuras trigonales de borato ($[\text{BO}_3]^{2-}$). Al añadir progresivamente óxidos modificadores al retículo vítreo, esta estructura se transforma en tetraedros de borato ($[\text{BO}_4]^{5-}$) [1]. Este proceso es conocido como anomalía bórica [4]. Si la concentración molar de óxidos modificadores supera el 50 %, la estructura se vuelve más desordenada debido a la formación de NBOs. Para algunos sistemas como los vidrios de fosfato [5] o boro [6], se observa una mejoras físicas y químicas, como un coeficiente de expansión térmico alto [1], transparencia [3], estabilidad química [4] lo cual conduce a una menor densidad de energía de fonón, es decir que las frecuencias de vibración son más bajas que en materiales cristalinos que disipan la energía por medios no radiativos [7]. Debido a las características que presentan, los vidrios invertidos, en años recientes, han incrementando su interés, ya que permiten explorar diferentes fenómenos de la física del estado sólido o en el desarrollo de nuevas aplicaciones tecnológicas [8]. Uno de los principales enfoques es activar los vidrios con tierras raras, debido a que su bajo índice de refracción. Permite estimular las emisiones de los iones lantánidos en diferentes regiones espectrales y promover procesos como: downshifting, downconversion, y upconversion [9].

Uno de los iones más utilizados para aplicaciones en el infrarrojo es el Nd^{3+} el cual ha sido incorporado en diversos vidrios de borato como los presentados por K. Udaya Kumar [10], O. Aljewaw [11] o M. Deepa [12] centrando su estudio en la emisión en $1.06 \mu\text{m}$ que corresponde a la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, sugiriendo una posible aplicación láser, bajo una excitación de $0.8 \mu\text{m}$, correspondientes a diodos comerciales

Otro ion muy utilizado en aplicaciones en el infrarrojo es el Er^{3+} , el cual presenta emisiones de interés en amplificadores ópticos, como lo han explorado K. Kirdsiri [13], N. Prabhu [14] y J. Rajagukguk [15]. Estas investigaciones resaltan la utilidad de la banda de emisión centrada alrededor de $1.53 \mu\text{m}$ correspondiente a la transición ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

Para estudiar la viabilidad en aplicaciones tales como detección de radiación [17], amplificadores ópticos [18] y diodos en el infrarrojo cercano [19].

Además, es posible estudiar dos lantánidos en un mismo sistema, por la facilidad de modular las emisiones y comprender los mecanismos de transferencia entre las tierras raras [20]. Las emisiones antes mencionadas, pueden ser mejoradas a través de la incorporación de Yb^{3+} , aprovechando su único nivel de absorción de emisión centrado en $0.97 \mu\text{m}$ que corresponde a la transición ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2$

$F_{7/2}$ [21]. Se puede observar que muchas investigaciones centran su estudio en la región infrarrojo cercano (NIR), buscando la aplicación en dispositivos fotónicos como: amplificadores de fibra óptica [22], sensores de temperatura [23] y láseres de estado sólido [24]. A partir del creciente interés en los sistemas vítreos no convencionales el presente trabajo de tesis tiene como objetivo explorar las propiedades estructurales, fotoluminiscentes, y transferencias de energía para el sistema vítreo invertido $10\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}70\text{Na}_2\text{O--}20\text{B}_2\text{O}_3$, activado con $\text{Nd}^{3+}\text{--Yb}^{3+}$, Er^{3+} , $\text{Er}^{3+}\text{--Yb}^{3+}$. Este estudio se fundamenta en el trabajo realizado durante la licenciatura [25] y busca contribuir al desarrollo de sistemas vítreos para aplicaciones en amplificadores ópticos, sensores de temperatura, láseres y fibras ópticas. El presente trabajo se fundamenta en lo desarrollado durante la tesis de licenciatura, constituyendo una continuación de ese trabajo [25].

Objetivos

Objetivo General

Desarrollar a nivel laboratorio el sistema vítreo $10\text{Al}_2\text{O}_3$ - $70\text{Na}_2\text{O}$ - $20\text{B}_2\text{O}_3$ activado Nd^{3+} - Yb^{3+} , Er^{3+} , Er^{3+} - Yb^{3+} .

Objetivos específicos

- Realizar la síntesis de los vidrios $10\text{Al}_2\text{O}_3$ - $70\text{Na}_2\text{O}$ - $20\text{B}_2\text{O}_3$ activado con Nd^{3+} - Yb^{3+} , Er^{3+} y Er^{3+} - Yb^{3+} mediante la metodología melt quenching.
- Estudiar las propiedades estructurales del sistema $10\text{Al}_2\text{O}_3$ - $70\text{Na}_2\text{O}$ - $20\text{B}_2\text{O}_3$ en función al contenido de los lantánidos, a través de la difracción de rayos X, así como obtener sus principales modos de vibración mediante la espectroscopia Raman.
- Determinar las características ópticas como transiciones electrónicas presentes a través de la espectroscopía UV-Vis, coeficiente de absorción, band gap directo e indirecto.
- Obtener los espectros de excitación y emisión para los vidrios $10\text{Al}_2\text{O}_3$ - $70\text{Na}_2\text{O}$ - $20\text{B}_2\text{O}_3$ con diferentes contenidos de los lantánidos y explicar el origen de las emisiones.
- Estudiar emisiones upconversion de los vidrios ANB con diferentes contenidos de Er^{3+} y Er^{3+} - Yb^{3+} .
- Estudiar las emisiones upconversion variando la potencia del láser para los vidrios ANB: 2.0Er^{3+} - $x\text{Yb}^{3+}$.
- Analizar procesos de transferencia de energía Nd^{3+} - Yb^{3+} , Er^{3+} - Er^{3+} , Er^{3+} - Yb^{3+} .
- Medir los perfiles de vida media, además de analizar la información mediante el modelo de Inokuti-Hirayama para determinar los tiempos de vida promedio (τ_{ave}).

Capítulo 1

Marco teórico

En este capítulo, se abordará el marco teórico para realizar el estudio de las características estructurales, ópticas y luminiscentes.

1.1. Vidrios convencionales y vidrios invertidos

Los vidrios se definen como *“un material amorfo inorgánico que se enfría a una condición rígida sin cristalización”* [20]. Estos materiales se crean a partir de diferentes tipos de óxidos metálicos que se clasifican en diferentes grupos. Los primeros son los óxidos formadores, que constituyen al retículo vítreo del material, siendo la red atómica desordenada que exhibe orden a corto pero carece de periodicidad a largo alcance, los óxidos modificadores y óxidos estabilizadores [1].

Los vidrios convencionales son aquellos en los cuales el retículo vítreo está conformando en su mayoría por óxidos formadores, con contenido superior al 50 % mol. En general, presentan un orden local relacionado al óxido formador, que interactúa de forma iónica o covalente con los óxidos modificadores presentes. En el caso de vidrios multicomponente se generan fases miscibles de diferentes componentes vítreas, como está descrito en la literatura [21].

En un vidrio invertido, los óxidos formadores son menores al 50 % mol. Por lo que sus propiedades son dominadas por los óxidos modificadores [1]. Tomando en consideración esta razón de óxidos formadores y modificadores, la naturaleza del orden local se verá modificada en forma mínima, es decir, la simetría local seguirá definida según el grupo puntual de simetría del óxido formador utilizado. Los efectos del óxido modificador para este tipo de vidrio se manifestarán en la formación de estados localizados como oxígenos no puente.

Para puntualizar el régimen de vidrio convencional e invertido, a continuación, se describe de forma general el retículo de vidrios de boratos para ambas configuraciones.

En un vidrio de borato convencional, el retículo vítreo está constituido por unidades trigonales BO_3 , que tienden a organizarse en anillos de boroxol [20]. Cuando se incorporan óxidos modificadores, como el Na_2O se añaden cargas positivas al retículo vítreo, provocando que la conectividad covalente se interrumpa, a partir de la generación de NBOs. Cuando la concentración del Na_2O (>50 %mol) excede al B_2O_3 , se denominará un vidrio invertido de borato. Con el incremento progresivo del óxido modificador, se promueve la conversión de unidades BO_3 a unidades BO_4 , a este fenómeno es conocido como anomalía bórica.

Por otra parte, los óxidos estabilizantes, como Al_2O_3 , incrementa la conectividad estructural y contribuye a la estabilidad química y térmica del material [20].

1.2. Lantánidos

Los lantánidos son elementos de la tabla periódica, caracterizados por el llenado progresivo del subnivel $4f$ [22]. A medida que aumenta el número atómico, se agregan electrones a estos orbitales, los cuales presenta una fuerte localización espacial y se encuentran apantallados por los orbitales $5s$ y $5p$, como se ve en la figura (1.1). [4]. Esta configuración electrónica permite a los iones lantánidos transiciones ópticas intraconfiguracionales del tipo $4f-4f$ con líneas espectrales y energías bien definidas [22], siendo de gran interés en la física de estado sólido. En particular, el ion neodimio (Nd^{3+}), erbio (Er^{3+}) e iterbio (Yb^{3+}) son ampliamente estudiados de forma individual o en conjunto, debido a sus propiedades espectroscópicas y aplicaciones tecnológicas [23].

El ion Nd^{3+} presenta un estado base que corresponde a la configuración $^4\text{I}_{9/2}$. Una de las transiciones más relevantes es la que ocurre del estado base ($^4\text{I}_{9/2}$) hacia los niveles excitados $^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$, alrededor de 585 nm. Siendo una transición intensa debido a la interacción del entorno local y a las reglas de selección $|\Delta S| = 0$, $|\Delta L| \leq 2$, $|\Delta J| \leq 2$ [11].

Adicionalmente, el Nd^{3+} presenta una banda de absorción en 808 nm, correspondiente a la transición $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$, la cual es útil para el bombeo óptico mediante diodos láser comerciales. A partir de este bombeo, es posible poblar el estado $^4\text{F}_{3/2}$, permitiendo activar transiciones radiativas de los niveles $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2,11/2,13/2}$, alrededor de 880, 1060 y 1330 nm, respectivamente. Estas emisiones pueden ser aplicadas en tecnologías como láseres de estado sólido [23] y dispositivos fotónicos [11].

El ion Er^{3+} tiene el estado base que corresponde a la configuración $^4\text{I}_{15/2}$. En el espectro de absorción destacan dos transiciones importantes que ocurre del estado base $^4\text{I}_{15/2}$ a los estados excitados $^2\text{G}_{11/2}$ y $^4\text{H}_{11/2}$, centrados alrededor de 380 y 520 nm, respectivamente [17]. Además, en la región infrarroja, el Er^{3+} exhibe una emisión asociada a la transición $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, alrededor de 1530 nm. Esta transición es importante debido a que coincide con el ventana C. Este hecho es fundamental para el desarrollo de amplificadores ópticos de fibra (EDFA, por sus siglas en inglés) [18].

Por otra parte, el ion Yb^{3+} . Está compuesto por el estado base $^2\text{F}_{7/2}$ y el estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$, contando con una amplia banda de absorción y emisión centrada alrededor de 980 nm. Esta característica lo convierte en un buen candidato para codopar con Nd^{3+} o Er^{3+} en una matriz vítrea, permitiendo que los procesos de transferencia se vuelven más eficientes, mejorando las posibles aplicaciones en láseres de estado sólido o en los EDFAs [24].

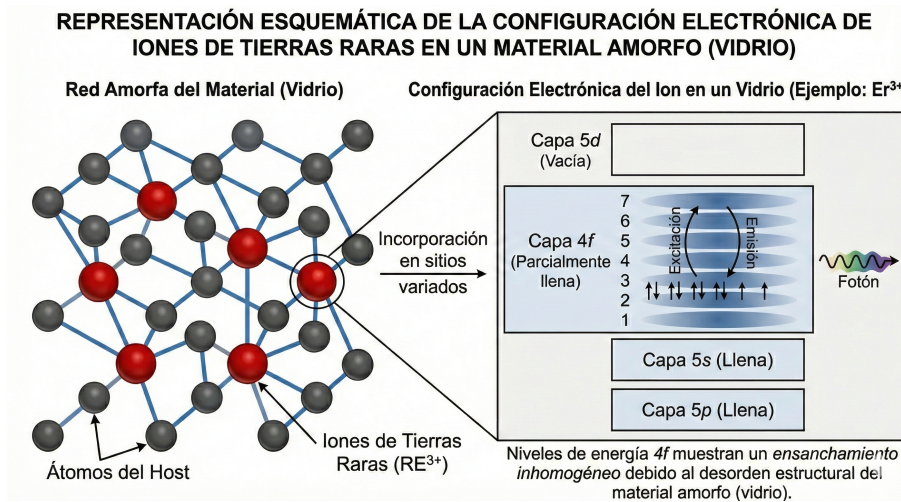


Figura 1.1: Representación esquemática de la configuración electrónica de los iones de tierras raras, adaptada de [22].

1.3. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es el fenómeno en el que los rayos X son dispersados coherentemente por la distribución electrónica de un material, generando un patrón de interferencia característico, mostrando la disposición atómica [26].

Para obtener la difracción de rayos X, se usa la ley de Bragg descrita por la ecuación (1.1):

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

que describe la distancia interplanar (d) en función de la longitud de onda incidente $\lambda = 1,54$ Å, el número de plano n (generalmente $n = 1$) y el ángulo de difracción θ .

A través de esta ley, es posible identificar la estructura de un material diferenciando su naturaleza cristalina o amorfa. Mientras que los sólidos cristalinos exhiben picos de difracción agudos, estrechos y de alta intensidad debido a su ordenamiento periódico de largo alcance, los vidrios, siendo materiales amorfos que carecen de esta periodicidad, muestran en los difractogramas una banda amplia y difusa, típicamente con un centro en el intervalo de 20° a 30° [26]. Este tipo de difractograma presenta información que refleja una distribución estadística y su anchura está relacionada con el grado de orden local en el retículo vítreo [27].

La difracción de polvos es el método más convencional para obtener los difractogramas de Intensidad vs 2θ a través del difractómetro; en el capítulo 2 se abordará la instrumentación utilizada.

1.4. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica que sondea los modos vibracionales y excitaciones de baja frecuencia en un material [28]. Este fenómeno surge a partir de un haz de luz monocromática que incide sobre una muestra, la mayor parte es dispersada con la misma energía que la luz incidente. Este proceso es conocido como dispersión Rayleigh [29]. Por otra parte, una fracción muy pequeña de la luz interactúa directamente con los modos vibracionales del material, a través de esta interacción, el fotón puede ganar o perder una cantidad discreta de energía, siendo un proceso inelástico que se conoce como dispersión Raman [30].

En particular tenemos la dispersión Stokes, que ocurre cuando el fotón incidente cede parte de su energía a la molécula, excitándola a un nivel vibracional superior. La luz dispersada emerge con una energía menor que la luz incidente [30]. Su contraparte es la dispersión Anti-Stokes, que ocurre si la molécula ya se encuentra en un estado vibracional excitado y cede su energía al fotón, por lo que la luz emerge con una mayor energía [27].

Este proceso lo podemos comprender físicamente a través de un diagrama de niveles de energía. El fotón incidente promueve a la molécula a un estado virtual de corta duración. Desde este estado no cuantizado, la molécula puede relajarse, emitiendo un fotón de la misma energía (dispersión Rayleigh), con menos energía (dispersión Stokes) y más energía (dispersión Anti-Stokes) [29]. El espectro Raman grafica la intensidad de esta luz dispersada en función de su desplazamiento en energía respecto a la fuente láser, medido en números de onda (cm^{-1}) [29]. Este desplazamiento corresponde directamente a las energías de las vibraciones moleculares, proporcionando un espectro específico de la estructura del material [28], ver figura 1.2

1.5. Espectroscopia de absorción óptica

La absorción óptica es el proceso mediante el cual los fotones incidentes transfieren su energía a los electrones de un material, promoviendo transiciones electrónicas entre bandas de energía [31]. Para describir este fenómeno, se considera la ecuación (1.2), donde I representa la intensidad de luz a una distancia x dentro de un medio, y α es el coeficiente de absorción. Al integrar la ecuación, se obtiene la relación de Beer-Lambert, que expresa la relación entre la luz incidente I_0 y el espesor

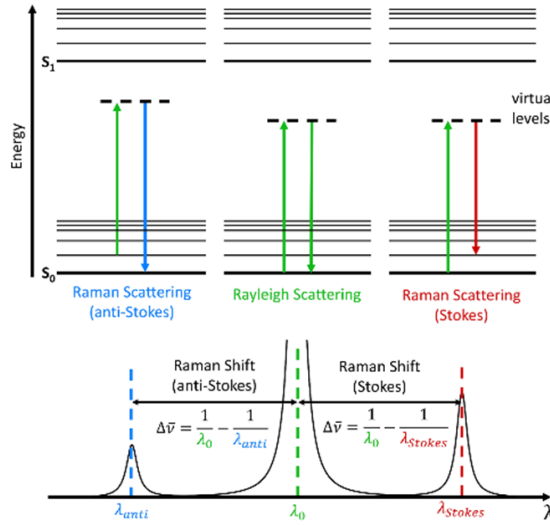


Figura 1.2: Diagrama de niveles de energía que ilustra los procesos de dispersión de luz: (izquierda) Raman Anti-Stokes, (centro) Rayleigh, y (derecha) Raman Stokes, tomada de [14].

x del material (ecuación 1.3) [31]. Los materiales presentan una banda de valencia y una banda de conducción. Si un fotón tiene una energía $h\nu$, donde h es la constante de Planck y ν la frecuencia, puede excitar un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, siempre que su energía sea mayor que la de la brecha band gap del material [33]. El band gap se clasifica en directo (E_g^d) e indirecto (E_g^i). En un band gap directo, el electrón puede absorber el fotón sin necesidad de interacción con fonones; en un band gap indirecto, se requiere la participación de un fonón para conservar el momento del electrón [33]. Estos procesos se ilustran en la Figura 1.3. Para calcular el band gap a partir del espectro de absorción, se utiliza la ecuación (1.4), donde $n=2$ corresponde al band gap directo y $n=1/2$ al band gap indirecto [33].

Los espectros de absorción abarcan las regiones ultravioletas (UV) (200–380 nm), visible (UV-Vis) e infrarrojo cercano (NIR) (780–2000 nm). En el caso de vidrios dopados con RE^{3+} , los espectros de absorción presentan bandas muy específicas y bien definidas, dependiendo de los lantánidos utilizados [34]. La Figura 1.4 ilustra un ejemplo de un espectro de absorción de un vidrio dopado con Nd^{3+} .

Para obtener estos espectros de intensidad en función de la longitud de onda, se emplean equipos especializados llamados espectrofotómetros. El equipo utilizado para esta medición se describe en detalle en el capítulo 2.

$$dI = \alpha I dx \quad (1.2)$$

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (1.3)$$

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (1.4)$$

1.6. Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia es la emisión de luz por un material después de absorber energía. Este proceso ocurre cuando los electrones del material son excitados a un nivel de energía superior. Parte de la energía absorbida se disipa de manera no radiativa, mientras que el excedente se libera en forma de radiación electromagnética cuando los electrones regresan a su estado fundamental [35]. La fotoluminiscencia se clasifica según el mecanismo de excitación y el tiempo de emisión

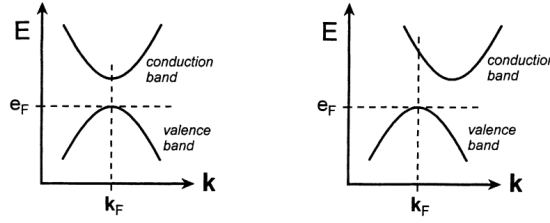


Figura 1.3: Diagrama del band gap directo e indirecto, tomado de [34].

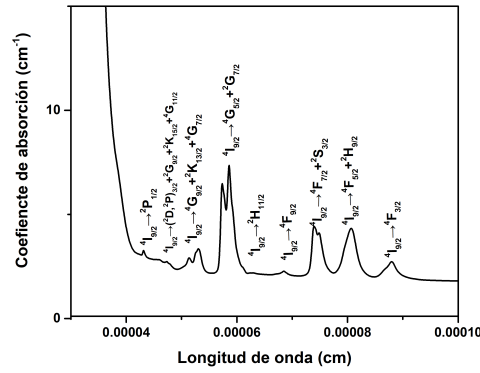


Figura 1.4: Espectro de absorción del sistema vitreo ANB dopado con Nd^{3+} , tomado de [25].

del material en dos tipos principales: fluorescencia, que ocurre en una escala de tiempo corta, con una vida media en el intervalo de 10^{-9} - 10^{-6} segundos. Fosforescencia, un proceso menos probable que implica tiempos de emisión más prolongados, en el rango de 10^{-3} -100 segundos [36]. Para analizar este fenómeno se utiliza la espectroscopia de fotoluminiscencia que estudia la emisión de luz y permite caracterizar los materiales luminiscentes al medir su comportamiento espectral a lo largo de distintas fuentes de excitación. En el estudio de estos procesos, los espectros de emisión y excitación son fundamentales para comprender la estructura electrónica de un material dopado con un RE^{3+} [37].

1.7. Espectroscopia de excitación y emisión

El espectro de emisión muestra como la energía absorbida por el material se libera en forma de luz, la forma de línea y las características del espectro dependerán de la RE^{3+} que se esté analizado. Además, permite obtener los centros de luminiscentes del material, así como sus niveles de energía del estado excitado al estado base [42]. Por otro lado, el espectro de emisión muestra la eficiencia para absorber la luz en función a la longitud onda de excitación, proporcionando información sobre los niveles de energía del estado base al estado excitado, además, con el espectro es posible identificar que longitudes de onda son más efectivas para inducir la emisión de un material activado con un lantánido [43]. En la figura 1.5, se muestran ejemplos de graficas de un espectro de (a) emisión y de (b) excitación. La forma de obtener estos espectros es a través de equipos especializados llamados espectrofluorímetros y su proceso de medición y componentes son discutidos en el capítulo 2 de este trabajo de tesis.

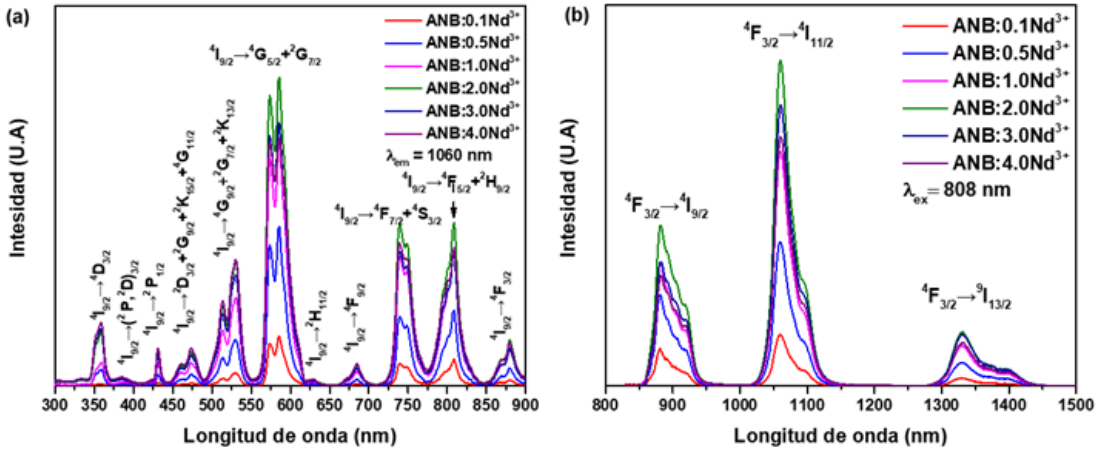


Figura 1.5: (a) Espectro de excitación monitoreando la emisión en 1060 nm y (b) espectro de emisión bajo excitación de 808 nm, para los sistemas ANB con diferentes contenidos de Nd^{3+} , tomadas de [25].

1.7.1. Upconversion

Un proceso importante en la fotoluminiscencia de las RE^{3+} es el fenómeno upconversion que se define como *“la absorción secuencial de dos o más fotones de baja energía que promueven a los electrones del ion a niveles excitados superiores, desde los cuales se emite luz de mayor energía”* [38]. Este fenómeno es posible explicarlo a través de diferentes mecanismos físicos: Ground State Absorption (GSA), en este proceso, un electrón en el estado fundamental absorbe un fotón y es promovido a un nivel intermedio de energía [38]. Posteriormente, si el electrón absorbe un segundo fotón cuando aún está en el estado metaestable, alcanza un nivel energético superior, este proceso se conoce como Excited State Absorption (ESA) [40]. Otro mecanismo es el Energy Transfer Upconversion (ETU), que ocurre de manera similar al ESA, pero con la diferencia que intervienen dos iones, uno actúa como donador de energía y el otro como aceptor. El ion donador transfiere su energía al aceptor, permitiendo que alcance un nivel excitado más alto y, en consecuencia, emita un fotón de mayor energía [40].

Un análisis para identificar los mecanismos en la emisiones upconversion y determinar el número de fotones involucrados consiste en la dependencia de intensidad de emisión (I) con respecto a la potencia de excitación (P), que se relaciona a través de la siguiente proporcionalidad: [41]

$$I \propto P^n \quad (1.5)$$

donde n es el número de fotones implicados en los procesos upconversion. En la práctica, el valor experimental de n no suele tener un valor entero, debido a factores como variaciones de potencia, saturación de niveles intermedio o presencia de procesos no radiativos [41]. Para determinar n , se realiza un análisis gráfico de $\log(I_{UC})$ en función de $\log(P)$, de tal forma que la pendiente de la recta obtenida a partir de un justo línea corresponde al número efectivo de fotones presentes en el proceso upconversion.

1.8. Tiempo de vida media

El tiempo de vida es uno de los parámetros fundamentales para la caracterización de los materiales luminiscentes dopados con iones lantánidos. El cual se refiere al tiempo en el que los iones

lantánidos se encuentran en su estado excitado antes de emitir un fotón y regresar al estado base [43]. Experimentalmente, la intensidad de la fotoluminiscencia (I) después de una excitación pulsada decae a través del tiempo (t), que está dada por la ecuación:

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad (1.6)$$

Donde I_0 es la intensidad inicial en $t=0$. El tiempo de vida (τ) es, por tanto, el tiempo en el que la intensidad de la emisión decae a veces de su valor inicial. Como ya se había discutido, los lantánidos poseen configuraciones electrónicas $4f$ parcialmente llenas, las cuales están apantalladas por las capas $5s$ y $5p$. Este apantallamiento provoca que los niveles de energía $4f$ sean relativamente insensibles al tipo de entorno en el que se encuentra el ion, resultando en espectros de emisión bien definidos y poco afectados por el material donde se encuentren [22]. Cuando los iones lantánidos son llevados a un estado excitado, regresan al estado fundamental mediante distintos mecanismos de decaimiento, que se clasifican en dos categorías. La primera son los procesos radiativos, que es cuando la energía almacenada en el ion se libera mediante un fotón. La velocidad de decaimiento radiativo (W_r) constituye una propiedad intrínseca del ion y depende de la naturaleza de la transición electrónica involucrada según Judd [22]. La segunda categoría corresponde a los procesos no radiativos, en los cuales la energía de excitación no se emite como luz, sino que se transfiere al entorno del ion. Esta transferencia ocurre principalmente a través de vibraciones del material, disipando la energía en forma de calor. Como consecuencia, se reduce la fotoluminiscencia y el tiempo que el ion permanece en el estado excitado. Para relacionar ambos procesos, es posible expresarlo con la ecuación (1.7). Donde W_{nr} representa la velocidad de decaimiento no radiativo, por lo que si se cuenta con un material con baja energía de fonón muestran tiempos de vida más largos y mayor eficiencia luminiscente [41].

$$\frac{1}{\tau_{exp}} = W_r + W_{nr} \quad (1.7)$$

1.8.1. Modelo de Inokuti-Hirayama

El modelo de Inokuti-Hirayama (IH) describe los procesos de transferencia de energía no radiativa en materiales dopados con tierras raras, que es propuesto para explicar los decaimientos no exponenciales observados en experimentos luminiscentes en sistemas donde los iones donadores y aceptores se encuentran aleatoriamente distribuidos dentro de una matriz sólida o vítrea [44]. El modelo se fundamenta a través del análisis del tiempo de vida de los donadores en presencia de aceptores, lo que permite determinar la eficiencia del proceso de transferencia de energía y del tipo de interacción predominante. Es decir, que la energía del donador excitado se transfiere a los aceptores a través de las interacciones multipolares, que son del tipo $s=6, 8$ y 10 que corresponde a dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo, respectivamente [45]. Este modelo se aplica en función de diferentes condiciones, la primera condición asume que el movimiento de traslación browniano de todas las moléculas es lo suficientemente lento como para considerar una distancia definida entre el donante y el aceptor. La segunda condición dice que la constante de velocidad de transferencia es independiente de la orientación molecular y la tercera que la interacción puede ocurrir entre un único donador [44]. Con esta información, se describe el modelo con la probabilidad $\rho(t)$ de un ion donador permanezca excitado a lo largo del tiempo τ , considerando que puede transferir energía a N aceptores ubicados en diferentes distancias R_k que está dada por la ecuación (1.8). Considerando una distribución espacial aleatoria de los aceptores, la intensidad de la fotoluminiscencia $I(t)$ es proporcional al promedio estadístico $\rho(t)$ que, al promediar sobre todas las configuraciones espaciales, se obtiene la ecuación (1.9). Esta ecuación describe un decaimiento no exponencial, característico de los procesos de transferencia de energía.

Mediante la ecuación (1.10) se calcula el parámetro de transferencia γ_s , donde ρ_a representa las concentraciones de aceptores, R_c la distancia crítica de transferencia y $\Gamma(1-3/s)$ es la función gamma con $s=6, 8$ o 10 . La ecuación (1.11) estima la eficiencia de recombinación de un ion donador

a un ion donador y la ecuación (1.12) la distancia entre iones para una distribución homogénea, donde ρ_a es la suma de la densidad de iones de aceptores y donadores [45].

$$\rho = \exp\left(\frac{-t}{\tau_0}\right) \prod_{k=1}^N \exp[-tn(R_k)] \quad (1.8)$$

$$I(t) = I_o \exp\left(\frac{t}{\tau} - \gamma_s t^{3/s}\right) \quad (1.9)$$

$$\gamma_s = \frac{4\pi}{3} \Gamma(1 - 3/s) \rho_a \frac{R_c^3}{\tau^{3/s}} \quad (1.10)$$

$$\eta = 1 - \frac{\tau_1}{\tau_0} \quad (1.11)$$

$$D_{ran} = 2 \left(\frac{3}{4\pi\rho_a} \right)^{1/3} \quad (1.12)$$

Capítulo 2

Metodología experimental

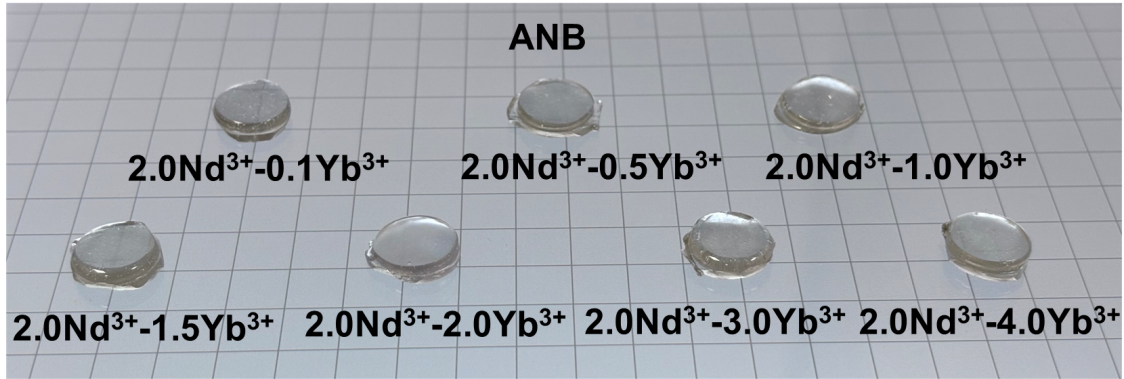
En este capítulo se abordará la metodología de síntesis para la elaboración de los vidrios invertidos activado con diferentes lantánidos, así como la instrumentación utilizada para realizar las caracterizaciones mencionadas en el Capítulo 1.

2.1. Metodología de síntesis

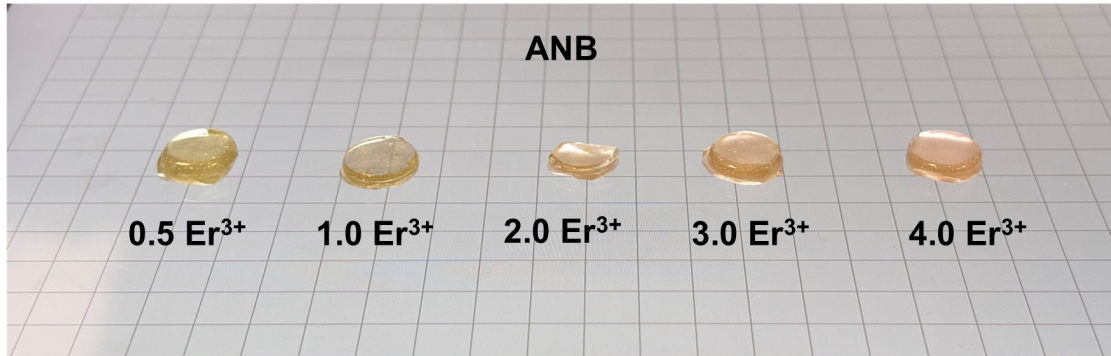
Los reactivos empleados para la fabricación del vidrio fueron: óxido de aluminio (Al_2O_3 , $T_f \approx 2072^\circ\text{C}$), carbonato de sodio (Na_2CO_3 , $T_f \approx 851^\circ\text{C}$) y ácido bórico (H_3BO_3 , $T_f \approx 171^\circ\text{C}$); así como las tierras raras dopantes en forma de nitratos hidratados: $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($T_f \approx 69\text{--}71^\circ\text{C}$), $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($T_f \approx 85^\circ\text{C}$) y $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($T_f \approx 60\text{--}70^\circ\text{C}$). Todos los reactivos fueron adquiridos a la empresa SIGMA-ALDRICH con una pureza del 98 %.

La razón molar propuesta para la síntesis de los vidrios invertidos fue 10-70-20 %, para los compuestos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$, respectivamente. La muestra matriz es etiquetada como ANB. Posteriormente se define el sistema ANB: $2.0\text{Nd}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$. Para este propósito se deja fijo el contenido de Nd^{3+} al 2.0 mol %. Este valor fue obtenido en una investigación previa [25]. Posteriormente, se varió el contenido de Yb^{3+} de 0.1 a 4.0 % mol. De forma similar se sintetiza el sistema ANB: xEr^{3+} , donde se varió el contenido de Er^{3+} de 0.1 a 4.0 %, para posteriormente dejar fijo el contenido de Er^{3+} con mayor intensidad luminiscente y variar la concentración de Yb^{3+} de 0.1 a 6.0 % mol.

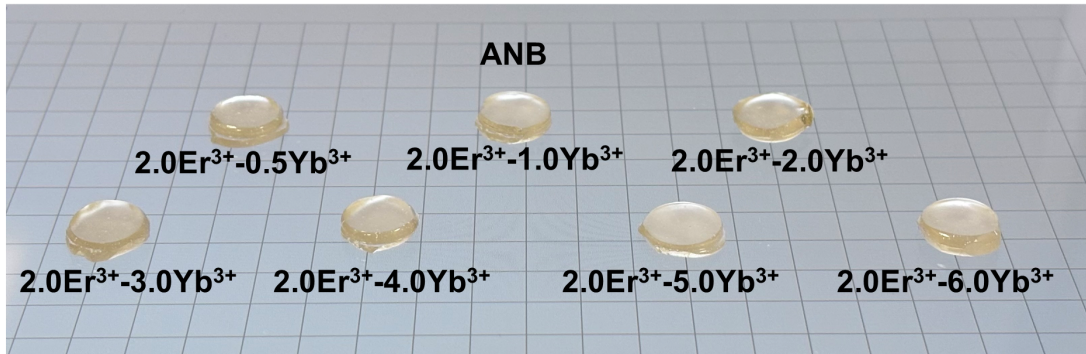
Los vidrios fueron fabricados mediante la técnica de “melt-quenching”. Esta técnica consiste en pesar los reactivos en una balanza digital, homogenizarlos en un mortero de ágata para posteriormente trasladar la mezcla homogénea a un crisol tipo copela de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, el cual se lleva a fundir en un horno eléctrico a 1200°C por dos horas. La mezcla fundida se deposita en un molde en forma de disco (diámetro = 1.0 cm, altura = 0.3 cm) y presionar rápidamente con una herramienta de acero inoxidable. Finalmente, se obtienen los vidrios que presentan una alta transparencia, con una ligera coloración en azul (ANB: $2.0\text{Nd}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$), amarilla (ANB: xEr^{3+}) y ambar (ANB: $2.0\text{Er}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$). Todos los vidrios realizados para este trabajo son presentados en la figura 2.1, dando un total de 19 muestras realizadas para este trabajo de tesis. En la figura 2.1 (a) se muestran los vidrios ANB dopados con un contenido fijo de 2.0 % molar de Nd^{3+} y variando la concentración de Yb^{3+} de 0.1 % a 4.0 % molar, en la figura 2.1 (b) muestra los vidrios ANB dopados únicamente con Er variando la concentración de 0.5 % a 4.0 % molar y en la figura 2.1 (c) los vidrios ANB manteniendo fijo la concentración de 2.0 % molar de Er^{3+} y variando la concentración Yb^{3+} de 0.5 % a 6.0 % molar.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.1: Conjunto de los vidrios: (a) $\text{ANB}:2.0\text{Nd}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$, (b) $\text{ANB}:x\text{Er}^{3+}$, (c) $\text{ANB}:2.0\text{Er}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$.

2.2. Instrumentación

2.2.1. Difracción de Rayos X

Para la difracción de rayos X se utiliza un difractómetro modelo D8 ADVANCE de la marca Bruker, ubicado en el departamento de física del CINVESTAV Zacatenco. La medición comienza con la generación de haces de rayos X mediante una fuente de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Los haces

resultantes son colimados con espejos de Göbel y atraviesan un monocromador tipo Johansson, el cual prioriza la información de $K\alpha$ y elimina la de $K\beta$. A la salida, los haces son dirigidos en un ángulo θ hacia la muestra, ubicada en el centro de un goniómetro con configuración Bragg-Brentano. Los haces difractados son recolectados por un detector de centelleo, ubicado en un brazo del goniómetro en una posición angular 2θ para cumplir con la ley de Bragg [46].

Finalmente, el haz difractado que llega al detector, se registra en función del ángulo de difracción y los datos obtenidos se procesan en un sistema de cómputo para generar los difractogramas. En la figura 2.2 se muestra una fotografía del equipo utilizado para la obtención de los difractogramas.



Figura 2.2: Equipo de medición de rayos X del CINVESTAV.

2.2.2. Espectrómetro Raman

Para obtener los espectros Raman, se utiliza el espectrómetro LabRAM HR Evolution de HORIBA Scientific con láser de 633 nm, ubicado en el edificio EMA 1, en el laboratorio central del IFUAP-BUAP. En la figura 2.3 se muestra una fotografía del equipo utilizado. El proceso comienza con la focalización del haz láser sobre la muestra a través del objetivo microscopio confocal. La luz dispersada se recolecta por el mismo objetivo y dirigida hacia el espectrómetro. La apertura confocal del sistema permite discriminar la luz proveniente de planos fuera de foco, con la finalidad de enfocar la señal de interés. Dentro del espectrómetro, la luz pasa por un doble monocromador doble y finalmente a un detector, el cual registra la intensidad en función del desplazamiento Raman[47].

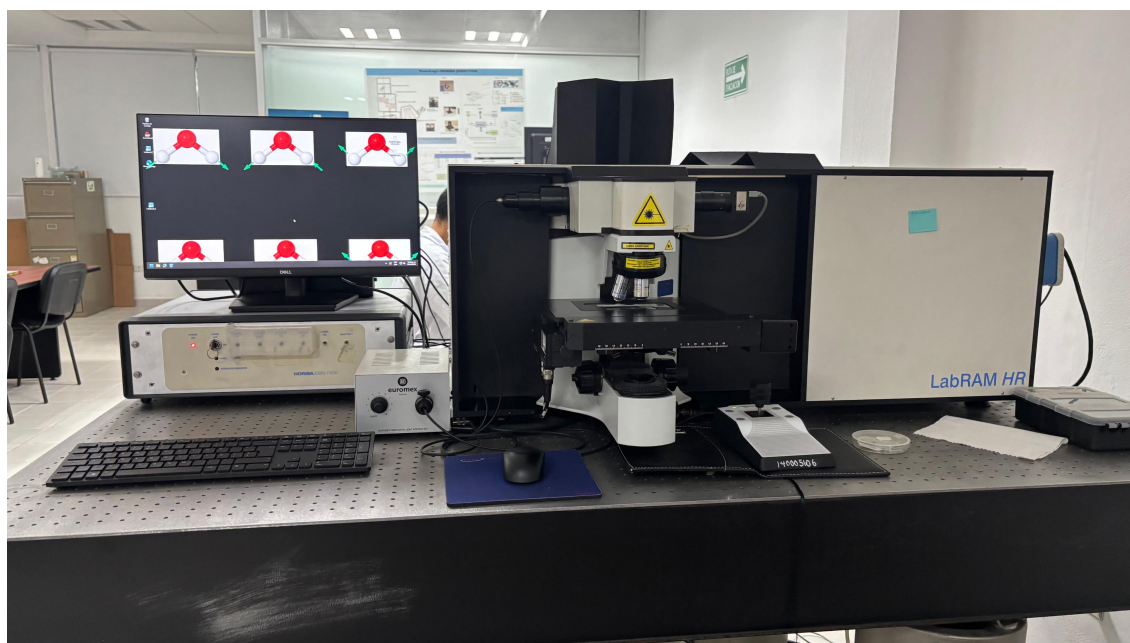


Figura 2.3: Equipo de medición Raman del laboratorio central del IFUAP-BUAP .

2.2.3. Espectrofotómetro UV-Vis

Para la obtención de espectros de absorción, se emplea el espectrómetro Cary 5000 de la marca Agilent, ubicado en el edificio EMA 1, en el laboratorio central del IFUAP-BUAP. La medición comienza con dos fuentes de luz: una lámpara de deuterio para la región ultravioleta (UV, 200–350 nm) y una lámpara de tungsteno-halógeno para la región visible e infrarroja cercana (Vis-NIR, 380–2500 nm). La luz generada es dirigida a un sistema de espejos y lentes que la enfocan y dividen en dos haces: uno de referencia y otro que atraviesa la muestra. A continuación, el haz de luz se dirige al monocromador de doble Littrow, donde las rejillas de difracción dispersan la luz para seleccionar una longitud de onda específica. Posteriormente, el haz monocromático atraviesa la muestra situada en el portamuestras, y la luz transmitida es detectada por sensores de InGaAs, como se ve en la figura 2.4. Finalmente, la señal detectada se convierte en datos, los cuales son procesados mediante un sistema informático para generar los espectros de absorbancia, de acuerdo con la ley de Beer-Lambert [48].



Figura 2.4: Equipo de medición absorción UV-VIS del laboratorio central del IFUAP-BUAP .

2.2.4. Espectrofotómetro de Fotoluminiscencia

Para la obtención de espectros de emisión, excitación y tiempos de vida, se utiliza el espectrofotómetro FLS1000 de la marca Edinburgh Instruments, ubicado en el edificio FM6-303, en el laboratorio área de caracterización de la FCFM-BUAP, en la figura 2.5 se muestra una fotografía del equipo utilizado. La medición de los espectros de excitación y emisión comienza con una fuente de luz, generalmente una lámpara de xenón (240–950 nm). El haz de luz generado pasa a través de monocromadores Czerny-Turner, que incluyen una rendija de entrada por donde la luz ingresa. Dentro del monocromador, un espejo dirige el haz hacia una rejilla de difracción, que dispersa la luz en diferentes longitudes de onda. Luego, un espejo de salida enfoca el haz dispersado hacia una rendija de salida, permitiendo la selección de una longitud de onda específica [49].

Para obtener el espectro de excitación, el monocromador de excitación escanea diferentes longitudes de onda de excitación, mientras se mide la intensidad de emisión en una longitud de onda fija. En el caso del espectro de emisión, la muestra es excitada con una longitud de onda fija, y el monocromador de emisión escanea la luz emitida en un rango de longitudes de onda.

En ambos casos, la luz emitida por el material es procesada por el monocromador de emisión, que filtra la longitud de onda de detección para obtener el espectro deseado. Finalmente, la luz seleccionada llega a un detector fotomultiplicador (PMT), que registra la intensidad en función de la longitud de onda, generando los espectros de excitación y emisión.

Para las mediciones de tiempo de vida, se utiliza una fuente pulsada, como un diodo láser de picosegundos, para tiempos de vida cortos (ps a μ s), o un lámpara de nanosegundos μ F2/nF920 para tiempos de vida más largos (ns a segundos). Un detector, como una fotomultiplicadora, captura la llegada de los fotones y genera un histograma de los tiempos de emisión. Los datos se procesan mediante el software del equipo y se analizan utilizando modelos matemáticos, como el modelo de Inokuti-Hirayama, discutido en el capítulo 1. De este modo, es posible obtener los perfiles de tiempo de vida [49].



Figura 2.5: Equipo de medición fotoluminiscencia del laboratorio área de caracterización en la FCFM-BUAP.

Capítulo 3

Resultados y discusión

En este capítulo se analizará y discutirá los resultados obtenidos para los sistemas ANB: $2.0\text{Nd}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$, ANB: xEr^{3+} y ANB: $2.0\text{Er}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$.

3.1. Difracción de rayos X

En la Figura 3.1 se presentan los patrones de difracción de rayos X correspondientes a las muestras de vidrio ANB dopadas con $\text{Nd}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, Er^{3+} y $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$. Los difractogramas se registraron en el intervalo de $2\theta = 10^\circ\text{--}70^\circ$ utilizando radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

En todos los casos se observa un halo amorfo amplio, centrado aproximadamente entre $2\theta \approx 20^\circ$ y 35° , sin presencia de picos bien definidos o de fases cristalinas. Esta ausencia, indica que las muestras carecen de un ordenamiento periódico a largo alcance, lo cual confirma la naturaleza amorfa de los vidrios ANB apesar de las altas concentraciones de los lantánidos [12].

Es importante destacar que tanto la posición como la forma del halo amorfo no muestran una alteración significativa al variar la concentración y el tipo de dopante. Esta invariancia sugiere que los iones Nd^{3+} , Er^{3+} y Yb^{3+} se incorporan en el retículo vítreo sin inducir cristalización ni provocar alteraciones significativas en el orden estructural de corto alcance característico de la matriz ANB.

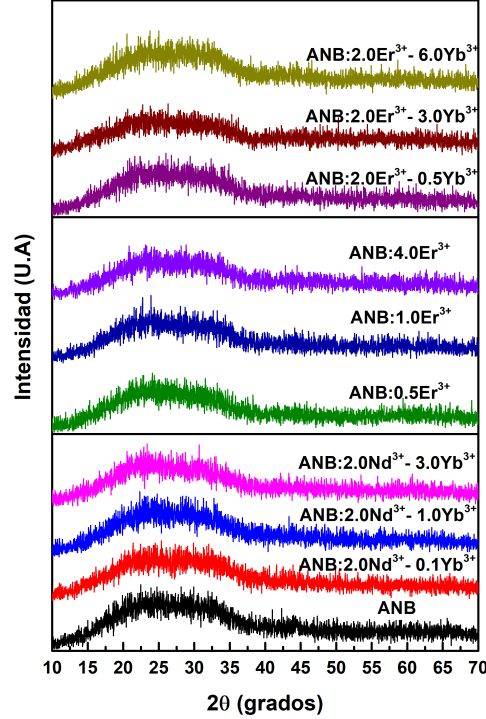


Figura 3.1: Difractogramas de los vidrios ANB con diferentes concentraciones de lantánidos.

3.2. Espectroscopía Raman para los vidrios ANB

En las figuras 3.2 (a) (b) y (c) se presentan los espectros Raman para vidrios ANB:2.0Nd³⁺-xYb, ANB: x Er³⁺ y ANB:2.0Er³⁺- xYb³⁺, respectivamente. Los espectros se obtuvieron con un láser de 663 nm, en el intervalo de 300 a 1000 cm⁻¹. Mostrando bandas con una línea espectral similares, sin presentar cambios significativos a pesar de los altos contenidos de los lantánidos.

Se realizó un análisis de deconvolución para los espectros ANB: 2.0Nd³⁺-4.0Er³⁺, ANB:1.0Er³⁺, ANB:2.0Er³⁺-3.0Yb³⁺ para asignar los grupos funcionales, como se observa en la figura 3.2 (d) (e) y (f), en las cuales se exhiben bandas de características de los vidrios de borato. Los espectros fueron seccionados en seis regiones para delimitar los grupos funcionales, que se relacionan con lo siguiente:

- En la región I de 300 a 427 cm⁻¹, se atribuye a flexiones de la molécula O-B-O [50].
- En la región II de 427 a 554 cm⁻¹, se atribuye a unidad octaédrica [AlO₆]⁹⁻, que actúa como estabilizante del vidrio [51].
- En la región III de 554 a 611 cm⁻¹, se atribuye a las unidades tetraédricas [BO₄]⁵⁻ [50].
- En la región IV de 611 a 810 cm⁻¹ es atribuida a cadenas de metaborato [BO]²⁻ [50,51].
- En la región V de 810 a 900 cm⁻¹ se atribuye a unidades de piroborato de [B₂O₅]⁴⁻ [50,51].
- En la región de 900 a 1000 cm⁻¹ corresponde a unidades de ortoborato [BO₃]³⁻ [50].

En la tabla 3.1, se muestra un resumen general con las unidades reportadas, y en la tabla 3.2 se presentan los centros de las bandas, los FWHM y áreas para los vidrios ANB seleccionados.

La presencia de la banda de 500 cm^{-1} , muestra una alta intensidad, lo cual indica que la unidades de octaédricas de aluminio actúan como formadores de red vítrea, generando una mayor estabilidad química y térmica a los vidrios ANB. Además, cabe destacar que no hay presencia de bandas atribuidas al Na_2O debido a que el Na^+ actúa como modificador en el retículo vítreo, generando NBOs. Sin embargo, la presencia de Na^+ se puede inferir de manera indirecta debido a que en el espectro se observa el fenómeno de anomalía bórica. Es decir, que los oxígenos no puentes permite la conversión de unidades $[\text{BO}_3]$ a $[\text{BO}_4]$ como se evidencia en la banda alrededor de 700 cm^{-1} .

Además, los espectros Raman confirman que los vidrios ANB poseen una máxima energía de fonón de 950 cm^{-1} , debido a unidades de ortoboratos, lo cual muestra una menor energía de fonón en comparación con otros vidrios de borato convencionales contando energías de fonón de 1300 cm^{-1} [52] o 1500 cm^{-1} [53]. Este hecho puede inhibir pérdidas no radiativas multifonónica en la región infrarroja.

Tabla 3.1: Resumen de unidades vibraciones del vidrio ANB.

Región	Asignación	Referencia
Región I	Vibraciones de flexión de la molécula O-B-O	[42]
Región II	Unidad octaédrica $[\text{AlO}_6]^{9-}$	[43]
Región III	Unidades tetraédricas $[\text{BO}_4]^{5-}$	[42]
Región IV	Cadenas de metaborato $[\text{BO}]^{2-}$	[42][43]
Región V	Unidades de piroborato $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$	[42][43]
Región VI	Unidas de ortoborato $[\text{BO}_3]^{3-}$	[42]

Tabla 3.2: Parámetros de la bandas gaussianas en la deconvolución de los sistemas ANB seleccionados.

ANB:2.0 Nd ³⁺ -2.0Yb ³⁺		
Centro (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	Área
327.22	49.73	2750.21
395.47	45.09	3358.26
495.90	101.54	19022.12
584.75	34.45	1414.94
736.22	164.35	15603.98
875.83	47.81	1733.05
956.18	95.69	8626.53
ANB:1.0Er ³⁺		
325.00	31.38	1525.22
397.93	90.00	8614.13
499.00	84.44	84.44
580.00	38.11	2031.48
748.52	120.09	11100.48
887.46	83.90	5962.65
957.24	100.76	6903.13
ANB:2.0 Er ³⁺ -3.0Yb ³⁺		
325.00	52.97	1655.05
397.00	32.98	560.92
499.00	105.73	4853.20
580.00	30.31	517.68
748.00	154.17	4281.77
872.00	79.83	1610.87
957.45	105.12	2542.91

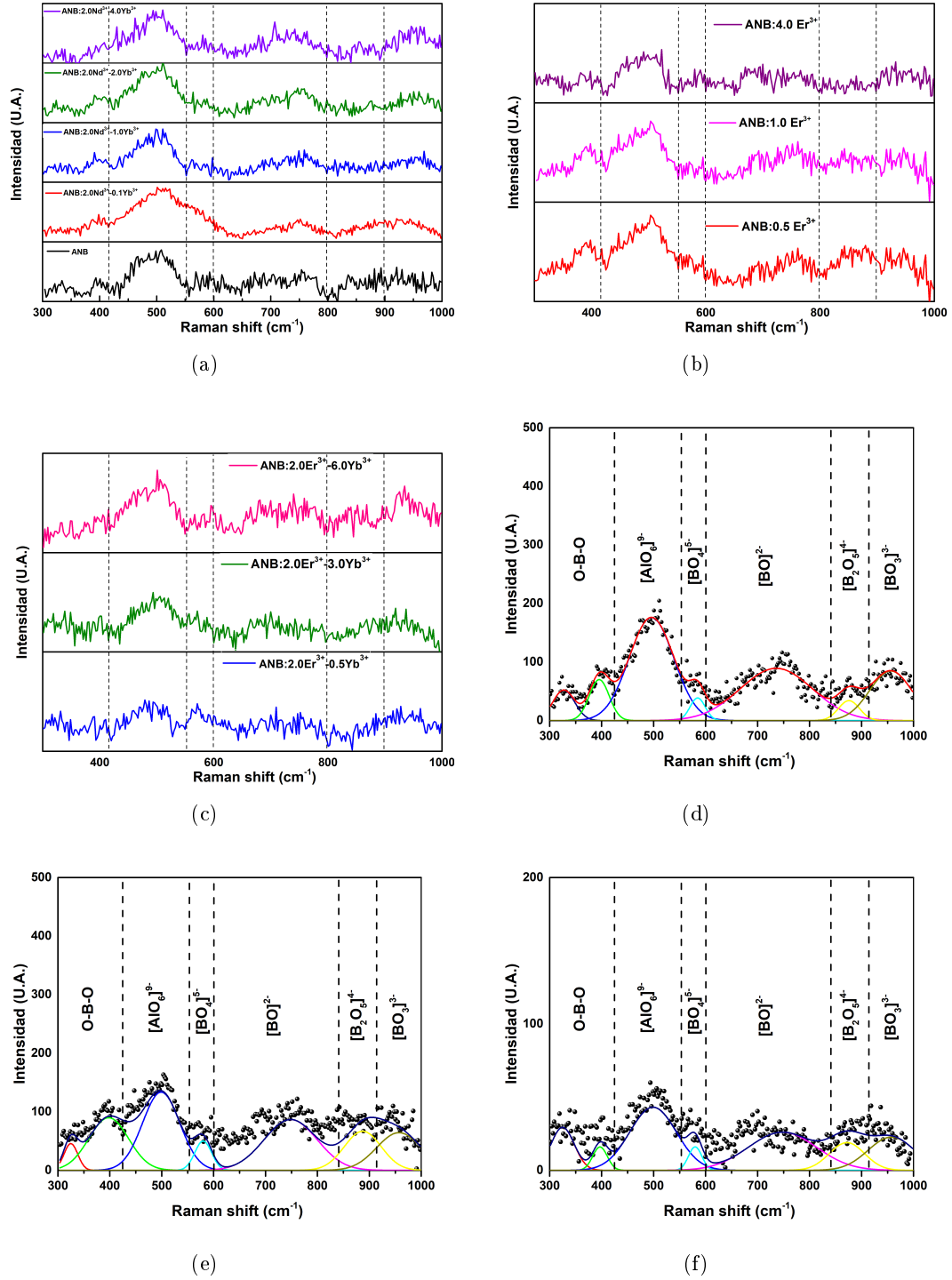


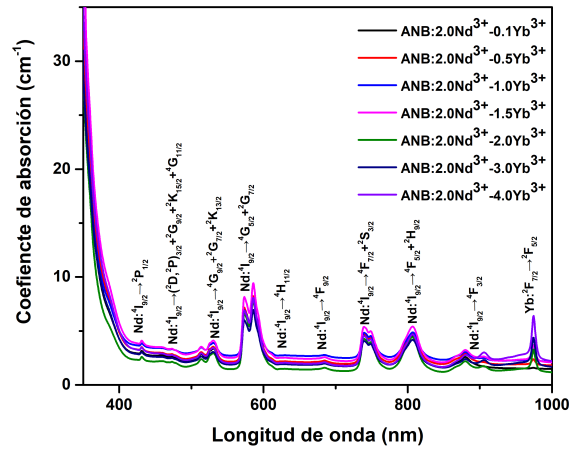
Figura 3.2: Espectros Raman para los vidrios (a) ANB:2.0Nd³⁺-xYb³⁺, (b) ANB: xEr³⁺, (c) ANB:2.0 Er³⁺-xYb³⁺ y (d-f) deconvolución de los espectros Raman para muestras seleccionadas para identificar las unidades vibraciones en los vidrios ANB.

3.3. Espectros de absorción óptica para los vidrios ANB

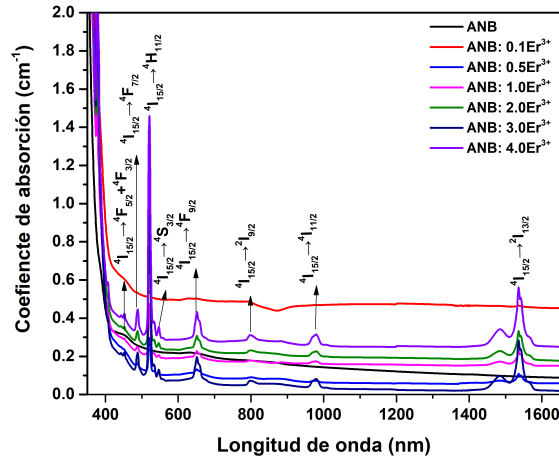
En la figura 3.3 (a) se observa el espectro de absorción para los sistemas ANB:2.0Nd³⁺-xYb³⁺ ($x=0.1, 0.5, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0$ % mol) registrado en un intervalo de 350 a 1000 nm a temperatura ambiente. Todos los espectros presentan un borde de absorción cercano a 400 nm, el cual no presenta un cambio significativo debido a la concentración de Nd³⁺ e Yb³⁺. Se identifican nueve picos de absorción centrados aproximadamente en 432, 462, 530, 585, 620, 680, 740, 808 y 880 nm, correspondientes a las siguientes transiciones electrónicas del Nd³⁺: $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}, (^2D, ^2P)_{3/2} + ^2G_{9/2} + ^2K_{15/2} + ^4G_{11/2}, ^2D_{3/2} + ^2G_{9/2} + ^4G_{11/2}, ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}, ^2H_{11/2}, ^4F_{9/2}, ^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}, ^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$ y $^4F_{3/2}$, respectivamente [46]. En 980 nm se encuentra la transición electrónica del Yb³⁺: $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ [47]. Se observa que la intensidad de las bandas de Nd³⁺ cuentan con una amplitud similar, mientras que la de Yb³⁺ crece en función a su contenido, como se ha reportado en otros trabajos [54,55,56].

En la figura 3.3 (b), se presenta el coeficiente de absorción para las muestras ANB con diferentes contenidos de Er³⁺ (ANB: xEr³⁺, $x=0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0$ % mol). El espectro es obtenido en un intervalo de 250 a 1600 nm, se puede observar que alrededor de 350 nm se encuentra el borde de absorción, además de no verse afectado a pesar del alto contenido de Er³⁺. Se presentan 10 bandas relacionadas a la absorción centradas en 337, 392, 450, 489, 520, 548, 650, 805, 976 y 1536 nm, relacionadas a las transiciones electrónicas del Er³⁺: $^4I_{15/2} \rightarrow ^2G_{11/2}, ^2G_{9/2}, ^4F_{5/2} + ^4F_{3/2}, ^4F_{7/2}, ^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}, ^4F_{9/2}, ^4I_{9/2}, ^4I_{11/2}, ^4I_{13/2}$, respectivamente [57].

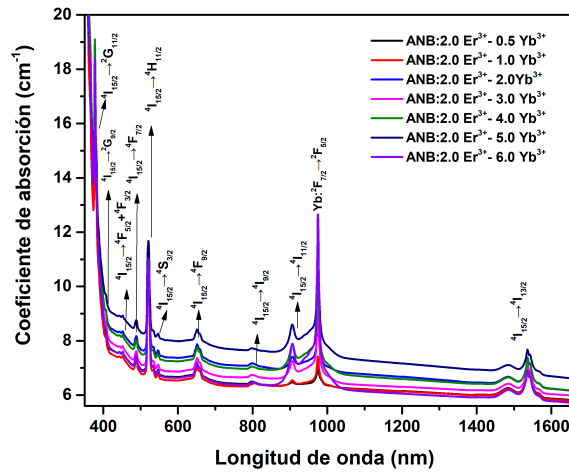
En la figura 3.3 (c) se muestra los espectros de coeficiente de absorción del vidrio ANB dopado con una concentración fija de 2.0 Er³⁺, debido a que presenta la mayor intensidad los vidrios dopados solamente con Er³⁺, variando la concentración de Yb³⁺ de 0.5 a 6.0 % mol. El borde de absorción es similar al desplegado por los vidrios ANB dopados únicamente con Er³⁺. Es de notarse que la banda de absorción del Yb³⁺ correspondiente a la transición $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ centrada en 980 nm [58], se encuentra en la misma región que la transición $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ del Er³⁺. Debido a esto, los vidrios ANB: 2.0 Er³⁺ - x Yb³⁺ ($x = 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0$ mol %) presentan una banda de absorción amplia en el intervalo de 860 a 1060 nm, lo que indica que estos vidrios pueden absorber de forma eficaz la radiación en 980 nm, esto tendrá implicaciones en los análisis posteriores [58].



(a)



(b)



(c)

Figura 3.3: Coeficientes de absorción para los vidrios ANB:2.0Nd³⁺-xYb³⁺, (b) ANB: xEr³⁺, (c) ANB:2.0Er³⁺-xYb³⁺.

3.4. Energías de band gap

A partir de los espectros del coeficiente de absorción mostrados previamente en la Figura 3.3, se aplicó la metodología de Tauc para determinar los valores de band gap tanto directa como indirecta de los vidrios estudiados. En las Figuras 3.4 (a), (b) y (c) se presentan las gráficas de $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía del fotón ($h\nu$), correspondientes a los vidrios ANB:2.0Nd³⁺-xYb³⁺, ANB: xEr³⁺ y ANB:2.0Er³⁺-xYb³⁺, respectivamente. Para la serie de vidrios ANB:2.0Nd³⁺-xYb³⁺, los valores del band gap directo (E_{dg}) presentan una variación mínima, oscilando entre 3.36 a 3.35 eV. En el caso de los vidrios ANB: xEr³⁺, los valores de E_{dg} se encuentran en el intervalo de 3.41 a 3.44 eV, mientras que para los vidrios ANB:2.0Er³⁺-xYb³⁺, el band gap directo varía ligeramente entre 3.40 y 3.38 eV.

Por otro lado, en las figuras 3.4 (d), (e) y (f) se muestran las gráficas de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en función de ($h\nu$), correspondientes a los vidrios ANB:2.0Nd³⁺-xYb³⁺, ANB: xEr³⁺ y ANB:2.0Er³⁺-xYb³⁺, respectivamente. El vidrio ANB sin dopar presenta un band gap indirecto de 3.34 eV. Para la serie ANB:2.0Nd³⁺-xYb³⁺, los valores del band gap indirecto (E_{ig}) muestran energías entre 3.26 a 3.21 eV, mientras que los vidrios ANB: xEr³⁺ presentan valores que fluctúan entre 3.28 a 3.33 eV. De forma similar, los vidrios codopados con Er³⁺-Yb³⁺ muestran valores en un rango de 3.26 a 3.21 eV.

Se puede observar que los vidrios ANB codopados muestran una estabilidad estructural, debido a que los band gap directos e indirectos se mantienen prácticamente constantes a pesar de la incorporación del Yb³⁺. Esto sugiere que la matriz alcanza un equilibrio estructural con una alta concentración de un primer dopante, como se puede ver en los vidrios dopados con Er³⁺. Además, la presencia del Yb³⁺ no parece generar más NBOs [59].

En los vidrios ANB:x Er³⁺, se demuestra cómo la introducción del ion Er³⁺ en la matriz pura induce modificaciones significativas. La disminución del band gap se atribuye a la formación de NBOs y otros defectos, que introducen niveles de energía localizados dentro del band gap, reduciendo así la energía para obtener las transiciones electrónicas [56-59].

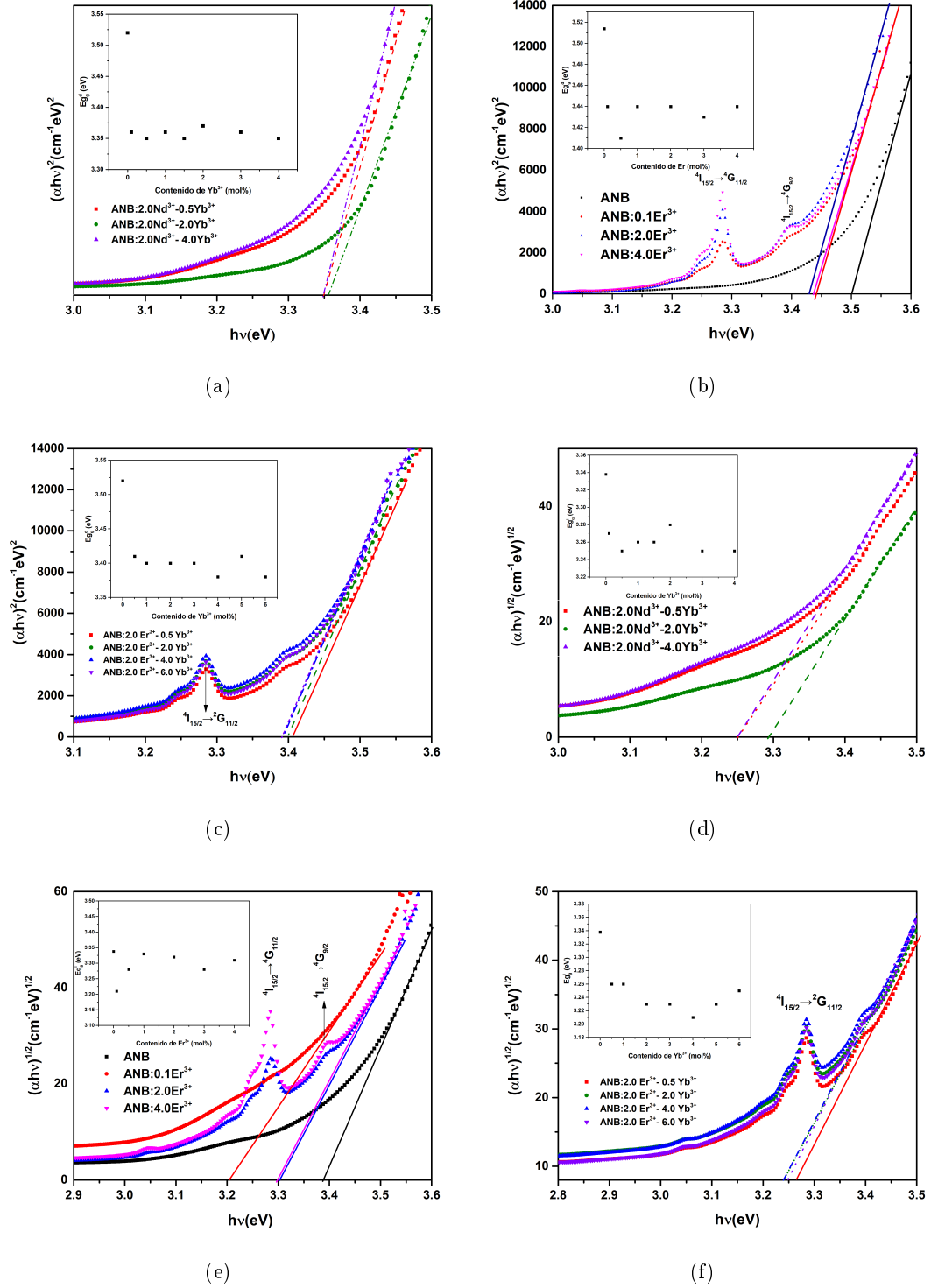


Figura 3.4: Gráficos de Tauc para el cálculo de band gap directo (a-c) e indirecto (d-f) para muestras seleccionadas de los vidrios ANB:2.0Nd³⁺-xYb³⁺, xEr³⁺, 2.0Er³⁺-xYb³⁺.

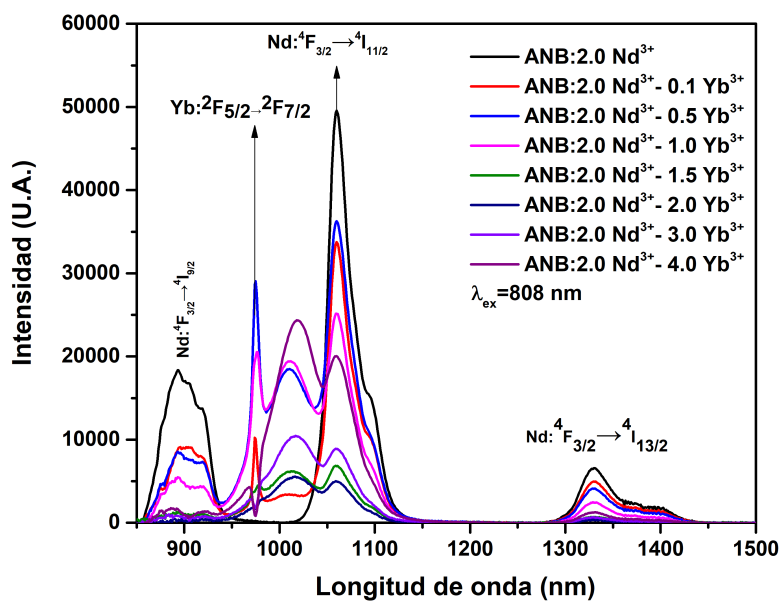
3.5. Propiedades luminiscentes de vidrios ANB dopados con Nd^{3+} - Yb^{3+} , Er^{3+} y Er^{3+} - Yb^{3+}

3.5.1. Espectro de emisión para los vidrios ANB: Nd^{3+} - Yb^{3+}

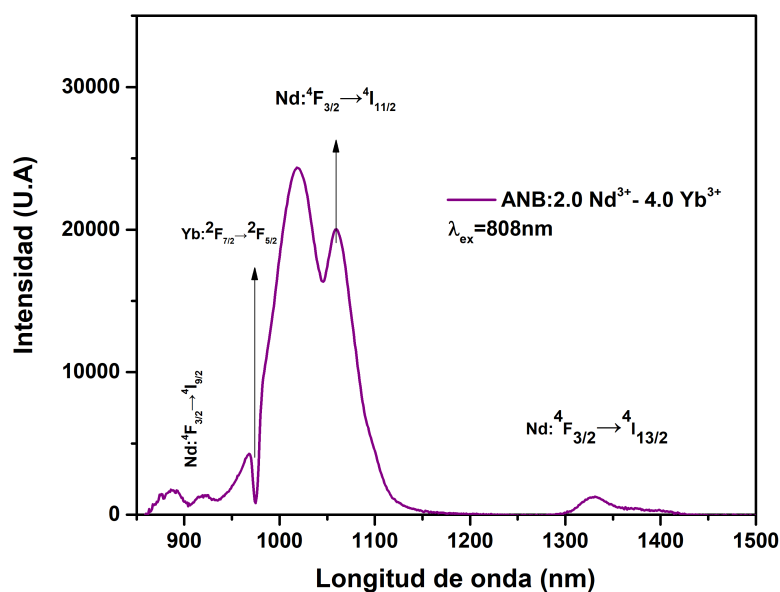
En la figura 3.5, se muestran los espectros de emisión en el intervalo 850–1500 nm de los vidrios ANB dopados con 2.0 mol % de Nd^{3+} y co-dopados con diferentes concentraciones de Yb^{3+} ($x = 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0$ y 4.0 mol %), bajo una excitación de 808 nm. En los espectros se identifican las bandas correspondientes a las transiciones del Nd^{3+} : $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ y $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, localizadas aproximadamente en 880 nm, 1060 nm y 1330 nm, respectivamente [55]. Además, alrededor de 1000 nm aparece una banda atribuida a la transición $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ del ion Yb^{3+} , la cual se encuentra en el rango de la transición $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ del Nd^{3+} .

Se observa que la muestra con 0.5 mol % de Yb^{3+} presenta la mayor intensidad de emisión, mientras que al aumentar la concentración de Yb^{3+} a 2.0, 3.0 y 4.0 mol %, la intensidad disminuye progresivamente. Esta disminución en la intensidad puede atribuirse a un proceso de *quenching*, originado por mecanismos de relajación cruzada entre iones Yb^{3+} - Yb^{3+} a altas concentraciones [58]. Además, se evidencia que, conforme incrementa la concentración de Yb^{3+} , también se reduce progresivamente la intensidad de emisión del Nd^{3+} . Este comportamiento sugiere la existencia de una transferencia de energía no radiativa de $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, lo cual contribuye al debilitamiento de las transiciones del Nd^{3+} [59].

Adicionalmente, en la figura 3.5 (b), se observa una deformación en el perfil espectral de la emisión del Yb^{3+} , particularmente un sumidero alrededor de 980 nm. Este efecto se intensifica con el aumento de la concentración de Yb^{3+} , lo cual puede deberse a un proceso de reabsorción resonante [60]. Los fotones emitidos a 980 nm por iones Yb^{3+} excitados son reabsorbidos por iones Yb^{3+} vecinos que se encuentran en su estado fundamental $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$, impidiendo que escapen de la muestra y sean detectados [61].



(a)



(b)

Figura 3.5: (a) Espectro de emisión para los vidrios ANB con un contenido fijo de Nd^{3+} y diferentes contenidos de Yb^{3+} y (b) espectro de emisión de la muestra ANB:2.0 Nd^{3+} -4.0 Yb^{3+} bajo excitación de 808 nm.

3.5.2. Tiempo de vida para los vidrios ANB: $2.0\text{Nd}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$

En la figura 3.6 se muestran los tiempos de decaimiento para los vidrios ANB con un contenido fijo de Nd^{3+} del 2.0 mol % y diferentes contenidos de Yb^{3+} , bajo una longitud de onda de excitación de 808 nm y monitoreando la emisión de 881 nm ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$), en un intervalo de 0 a 800 μs . Se observa claramente que el tiempo de vida disminuye conforme se incrementa la concentración de Yb^{3+} . Este comportamiento se puede ver en el inset de la figura 3.6, donde se muestra el tiempo de vida promedio en función del contenido de Yb^{3+} .

Para la muestra únicamente dopada con Nd^{3+} , se calculó un tiempo de vida de 188.7 μs (considerado intrínseco subsecuentemente). Conforme se agrega Yb^{3+} , los tiempos de vida media disminuyen hasta 81.7 μs . La reducción observada en el tiempo de vida de la emisión del Nd^{3+} es una consecuencia de la transferencia de energía no radiativa (ET) desde los iones Nd^{3+} (donadores) hacia los iones Yb^{3+} (aceptores) [60].

Un ion Nd^{3+} en el estado excitado $^4\text{F}_{3/2}$ puede transferir su energía a un ion Yb^{3+} cercano en su estado fundamental $^2\text{F}_{7/2}$, promoviendo este último al estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$. Por lo tanto, al aumentar la concentración de Yb^{3+} , la distancia promedio entre los iones Nd^{3+} y Yb^{3+} disminuye, provocando un incremento en la tasa de transferencia de energía [61]. Este aumento se traduce en una mayor tasa de decaimiento total y, consecuentemente, en una reducción del tiempo de vida promedio medido para la emisión del Nd^{3+} .

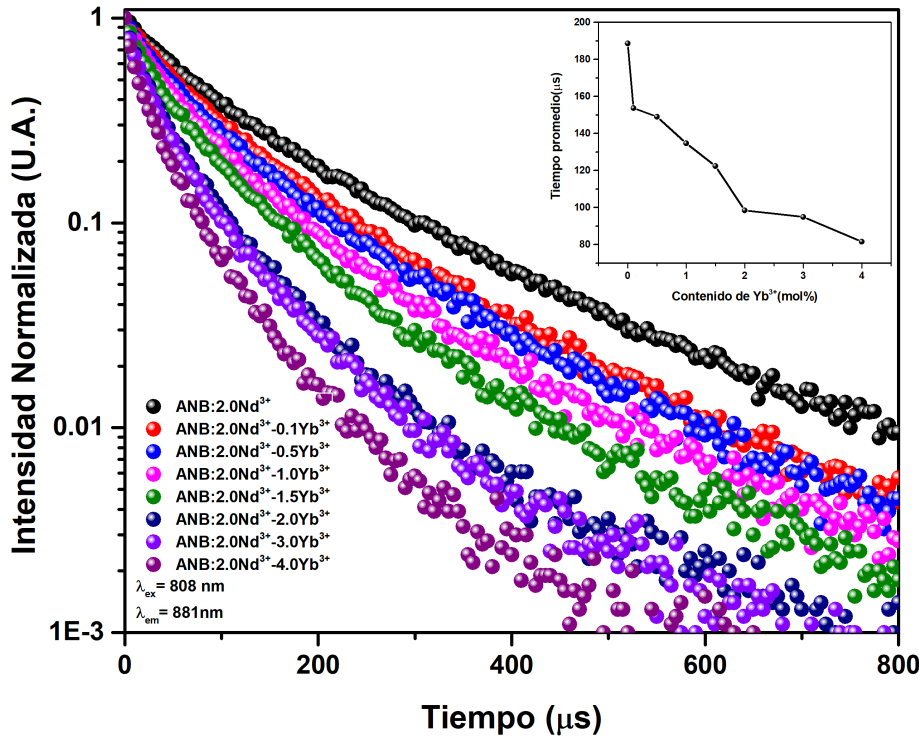


Figura 3.6: Tiempo de vida para los vidrios ANB con un contenido fijo de 2.0 mol % de Nd^{3+} variando la concentración de Yb^{3+} bajo excitación de 808 nm, monitoreando la emisión del nivel $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$.

3.5.3. Análisis de Inokuti–Hirayama para los vidrios ANB: $2.0\text{Nd}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$

La Figura 3.7 muestra los ajustes del modelo IH a los datos experimentales de las curvas de decaimiento del nivel $^4F_{3/2}$ del Nd^{3+} en los vidrios ANB: $2.0\text{Nd}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$ ($x=0.1-4.0$ mol %) monitoreadas entre 0 y 800 μ . En todos los casos, el mejor ajuste se obtuvo para $s = 6$, con coeficientes de determinación R^2 superior a 0.98 lo que sugiere que el proceso de transferencia de energía entre los iones Nd^{3+} (donador) y Yb^{3+} (aceptor) está gobernado principalmente por interacciones dipolo–dipolo. A medida que aumenta la concentración de Yb^{3+} , se observa una disminución sistemática del tiempo de vida experimental (τ_{exp}) del Nd^{3+} , indicando una transferencia de energía más eficiente hacia los aceptores. En la tabla 3.2, se resume el comportamiento del parámetro de interacción electrostática γ_6 , que crece de 62.72 a 191.11 $\text{s}^{-1/2}$. La eficiencia de transferencia incrementa de 18 % a 57 %. A partir de γ_6 se calculan las distancias críticas (R_c), a partir de la ecuación (1.10), así como las distancias promedio asumiendo una distribución esférica aleatoria (1.12). Los valores obtenidos de R_c decrecen de 17.5 a 8.4 Å y D_{ran} decrece de 16.4 a 12.3 Å para las muestras ANB: 2.0Nd^{3+} a ANB: $2.0\text{Nd}^{3+}-4.0\text{Yb}^{3+}$, respectivamente. En ambos casos se observa un descenso en las distancias, lo cual evidencia la reducción del espaciamiento medio entre iones y, por tanto, la mayor probabilidad de interacción resonante $\text{Nd}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$. Si comparamos R_c y D_{ran} , observamos que a bajas concentraciones de Yb^{3+} , $R_c > D_{\text{ran}}$, por lo que este comportamiento sugiere que el mecanismo de transferencia ocurre por pares aislados [62]. Sin embargo, al agregar una concentración mayor de Yb^{3+} , se observa que $R_c < D_{\text{ran}}$, por lo que los mecanismos de transferencia son en forma de clústeres de $\text{Nd}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ distribuidos aleatoriamente en el vidrio. A través de esta información es posible decir que los vidrios ANB: $2.0\text{Nd}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$ predominan los mecanismos de transferencia en forma de clústeres [62].

Tabla 3.3: Parámetros de concentración, tiempo de vida promedio (τ_{exp}) eficiencia de transferencia de energía, parámetro γ_6 , radio crítico (R_c) y distancia aleatoria (D_{ran}) para los vidrios ANB: $2.0\text{Nd}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$.

Muestra	N (Ion/ cm^3)	τ_{exp} (μs)	η_{ET} (%)	γ_6 ($\text{s}^{-1/2}$)	R_c (Å)	D_{ran} (Å)
ANB: 2.0Nd^{3+}	4.34×10^{20}	188.77	–	–	–	16.4
ANB: $2.0\text{Nd}^{3+}-0.1\text{Yb}^{3+}$	2.15×10^{20}	153.78	0.18	62.72	17.5	16.1
ANB: $2.0\text{Nd}^{3+}-0.5\text{Yb}^{3+}$	1.01×10^{20}	149.12	0.21	73.11	11.0	15.3
ANB: $2.0\text{Nd}^{3+}-1.0\text{Yb}^{3+}$	1.94×10^{20}	134.77	0.28	88.36	9.4	14.5
ANB: $2.0\text{Nd}^{3+}-1.5\text{Yb}^{3+}$	2.76×10^{20}	122.49	0.35	104.78	8.9	13.9
ANB: $2.0\text{Nd}^{3+}-2.0\text{Yb}^{3+}$	3.62×10^{20}	98.56	0.47	147.51	9.1	13.4
ANB: $2.0\text{Nd}^{3+}-3.0\text{Yb}^{3+}$	4.80×10^{20}	95.00	0.49	155.64	8.4	12.8
ANB: $2.0\text{Nd}^{3+}-4.0\text{Yb}^{3+}$	5.95×10^{20}	81.67	0.56	191.11	8.4	12.3

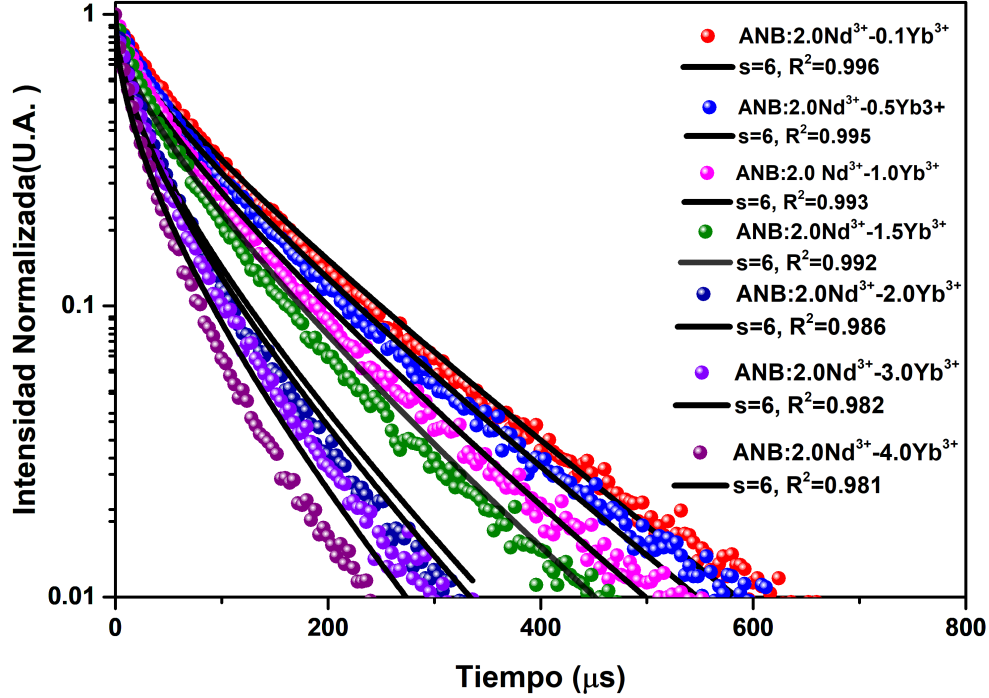
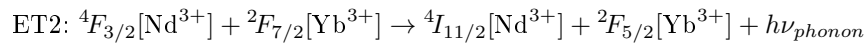
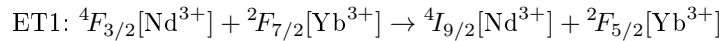


Figura 3.7: Ajuste del modelo de Inokuti-Hirayama para los vidrios $\text{ANB:2.0Nd}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$, mostrando predominio de interacciones dipolo-dipolo.

3.5.4. Transferencia de energía entre los iones Nd^{3+} - Yb^{3+}

En la figura 3.8, se observa el diagrama de los posibles mecanismos de transferencia de energía para los vidrios $\text{ANB:2.0Nd}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$. El ion Nd^{3+} se excita con una fuente de láser de 808 nm, promoviendo un electrón del estado base $^4\text{I}_{9/2}$ hacia el estado excitado $^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$. Después el electrón decae de forma no radiativa al nivel metaestable $^4\text{F}_{3/2}$, recombinándose de manera radiativa a los estados base $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ y $^4\text{I}_{13/2}$ en 895, 1060 y 1330 nm, respectivamente [58]. De manera simultánea, parte de la población del estado $^4\text{F}_{3/2}$ transfiere energía al ion Yb^{3+} , recombinándose de manera radiativa del estado base $^4\text{F}_{7/2}$ al estado excitado $^4\text{F}_{5/2}$, alrededor de 980 nm [58].

Por lo que un primer canal de transferencia de energía (ET_1) ocurre de forma directa del nivel $^4\text{F}_{3/2}$ al nivel $^2\text{F}_{5/2}$, mientras el ion Nd^{3+} desciende al nivel $^4\text{I}_{9/2}$ como se ve en el diagrama 3.8. El segundo proceso posible de transferencia de energía (ET_2) también parte del nivel $^4\text{F}_{3/2}$ pero con la desexcitación del Nd^{3+} al nivel $^4\text{I}_{11/2}$, siendo una transferencia de energía no resonante, en la cual existe un desajuste energético entre los niveles electrónicos involucrados entre el Nd^{3+} e Yb^{3+} [60], por lo que es necesaria la asistencia de un fonón para conservar la energía del sistema [61]. Por lo que los posibles canales de energía están dados por [58]:



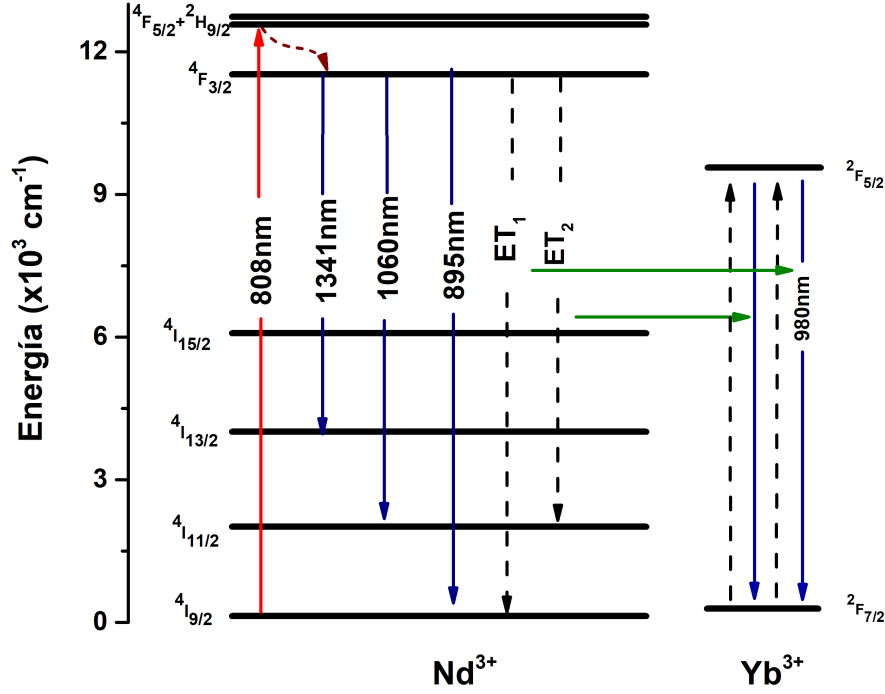


Figura 3.8: Diagrama de transferencia de energía para los vidrios ANB:2.0Nd³⁺-xYb³⁺ mostrando los posibles canales ET₁ y ET₂.

3.6. Espectros de excitación y emisión de los vidrios ANB:Er³⁺

3.6.1. Espectro de excitación

En la Figura 3.9 se presenta el espectro de excitación monitoreando la emisión en 1536 nm del vidrio ANB con diferentes contenidos de Er³⁺ (ANB:xEr³⁺, $x = 0.5, 1.0, 2.0, 3.0$ y 4.0 % mol) el espectro fue medido de 300 a 900 nm, identificándose diez bandas alrededor de 365, 378, 407, 442, 489, 520, 546, 587, 651 y 798 nm, correspondientes a las transiciones electrónicas $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ y $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, respectivamente [63].

Se observa que la intensidad de la fotoluminiscencia aumenta con la concentración de Er³⁺ hasta un máximo en torno a 1.0–2.0 % mol, para luego disminuir a concentraciones superiores (3.0 y 4.0 % mol). A este fenómeno se le conoce como quenching, Este fenómeno ocurre a altas concentraciones debido a que la distancia promedio entre iones Er³⁺ se reduce, incrementando la probabilidad de procesos de transferencia de energía no radiativa, como la relajación cruzada. Las bandas estrechas sugieren que el lantánido se incorpora de forma adecuada a la matriz, dependiendo del número de sitios disponibles.

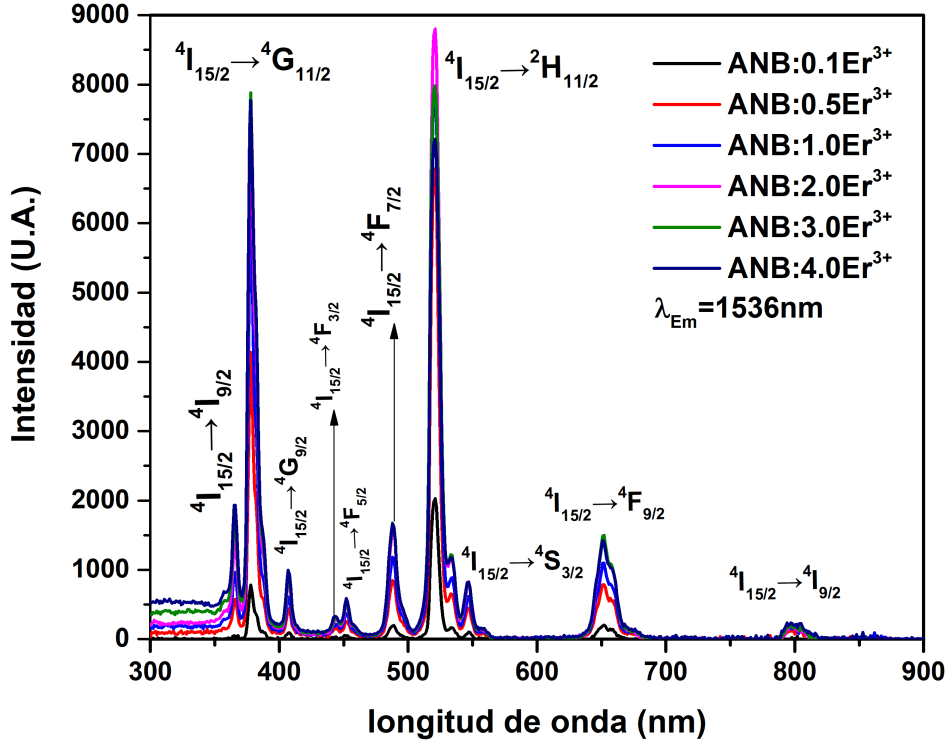


Figura 3.9: Espectro de excitación para los vidrios ANB con diferentes contenidos de Er³⁺, monitoreando la emisión en 1536 nm.

3.6.2. Espectro de emisión

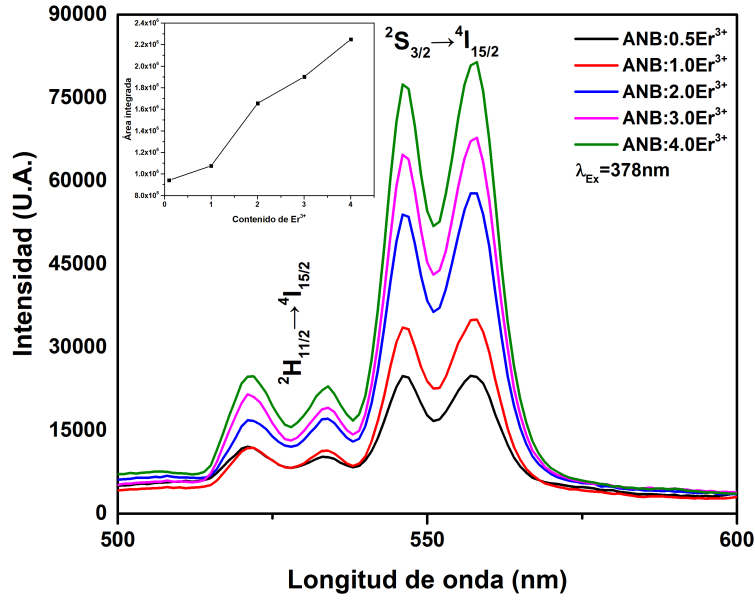
En la Figura 3.10 (a) se presentan los espectros de emisión de los vidrios ANB dopados con diferentes concentraciones de Er³⁺ (ANB:*x*Er³⁺, *x* = 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 y 4.0 % mol), bajo excitación a 378 nm en el rango de 500 a 700 nm. El espectro despliega dos bandas de emisión asociadas a las transiciones electrónicas $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ y $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, centradas aproximadamente en 521 y 557 nm, respectivamente [64]. Los perfiles espectrales mantienen una forma similar, pero con intensidades moduladas por la concentración de Er³⁺, sin evidencia de quenching, lo cual sugiere que los iones de Er³⁺ están lo suficientemente espaciados para inhibir procesos de relajación cruzada.

La Figura 3.10 (b) muestra los espectros de emisión bajo excitación láser de 980 nm, registrados en el intervalo de 1400–1650 nm. Se observa una única banda centrada en 1536 nm, correspondiente a la transición $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ [65]. La intensidad de esta banda aumenta con la concentración de Er³⁺ hasta un valor umbral de 2.0 % mol, a partir del cual se evidencia el fenómeno de *quenching*. Esta transición presenta carácter mixto de dipolo eléctrico y magnético [66], que puede analizarse mediante la teoría de Judd–Ofelt.

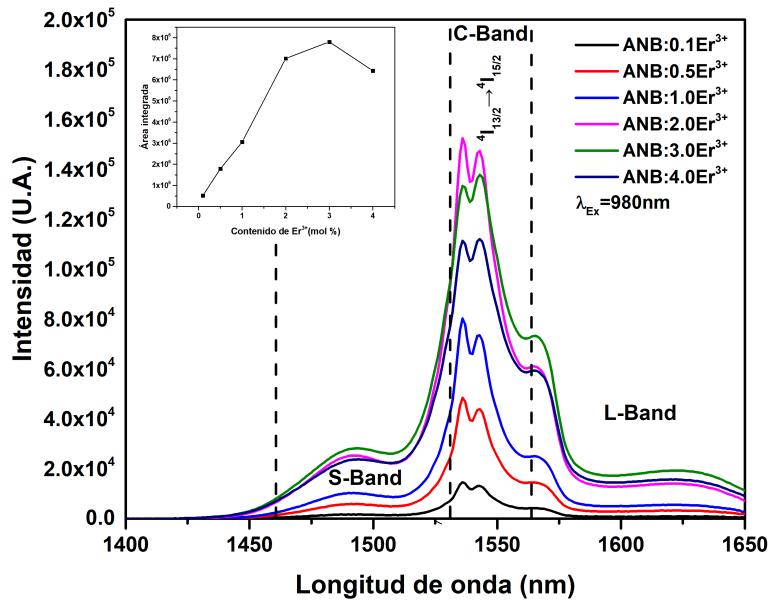
En la región visible, no se observa evidencia de quenching hasta un contenido de 4.0 % mol de Er³⁺. Esto puede atribuirse a la buena dispersión de los iones Er³⁺ en la matriz ANB, a la baja energía de la matriz (1000 cm⁻¹), que requiere alrededor de 18 fonones para disipar la energía de manera no radiativa, y a las distancias interiónicas que no favorecen relajaciones cruzadas para las emisiones verdes [66]. En contraste, la región infrarroja muestra *quenching* a partir de 2.0 % mol,

debido a la mayor población del nivel $^4I_{13/2}$, lo que favorece las interacciones ión-ión.

La emisión verde es relevante por sus aplicaciones en procesos de *up-conversion* y fotónica biosensible [67], mientras que la banda de 1536 nm —por su carácter mixto y ensanchamiento con la concentración— es de interés para amplificadores ópticos [63] y láseres de estado sólido [64]. El ensanchamiento espectral favorece la ganancia en un rango amplio, útil en EDFA [65], y puede optimizarse con concentraciones de 2.0 % mol mediante la incorporación de Yb³⁺, como se discutirá más adelante.



(a)



(b)

Figura 3.10: Espectro de emisión para los vidrios ANB con diferentes contenidos de Er³⁺ bajo excitación a (a) 378 nm y (b) 980 nm.

3.6.3. Espectros de emisión upconversion

En la Figura 3.11 se muestra el espectro de *upconversion* para los vidrios ANB con diferentes concentraciones de Er³⁺. El espectro fue obtenido en el intervalo de 500–700 nm, bajo excitación a 980 nm con una potencia de 1230 mW. Se observan tres transiciones localizadas en 532, 543 (emisión verde) y 667 nm (emisión roja), correspondientes a las transiciones $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ y $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, respectivamente. En todos los casos la emisión en verde domina, además, se observa que la muestra con una mayor emisión es la muestra con 0.5 % mol de Er³⁺, disminuyendo hasta 3.0 % mol y aumentando ligeramente en 4.0 % mol.

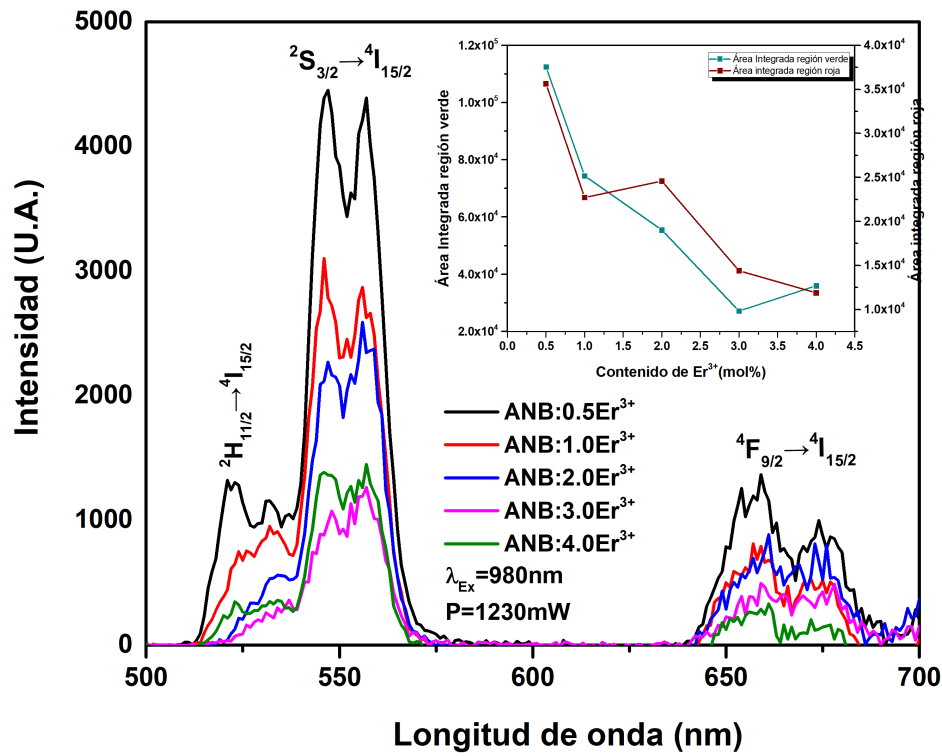


Figura 3.11: Espectro de upconversion para el sistema ANB con diferentes contenidos de Er³⁺ bajo excitación a 980 nm (1230 mW).

3.7. Tiempo de vida para los vidrios ANB:x Er³⁺ y el modelo del ajuste IH

En la figura 3.12, se muestran los tiempos de decaimiento para los vidrios ANB dopados con Er³⁺, bajo una longitud de excitación de 980 nm y monitoreado la emisión en 1535 nm ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), en un intervalo de 0 a 8 ms. Observando una disminución del tiempo en función al contenido de Er³⁺. De forma más clara se observa en el inset de la figura, donde el tiempo pasa de 1.97 ms a 1.47 ms. Además, se observa que los tiempos de vida promedio para las muestras con concentraciones altas de Er³⁺ (2.0 a 4.0 % mol) tienden a una saturación, a diferencia de las muestras con bajas concentraciones (0.5 a 1.0 % mol), lo que sugiere que los procesos de relajación cruzada entre Er³⁺-Er³⁺ se vuelven predominante, donde la transferencia de energía es más eficiente, generando así un comportamiento asintótico en las muestras con alto contenido de Er³⁺[65].

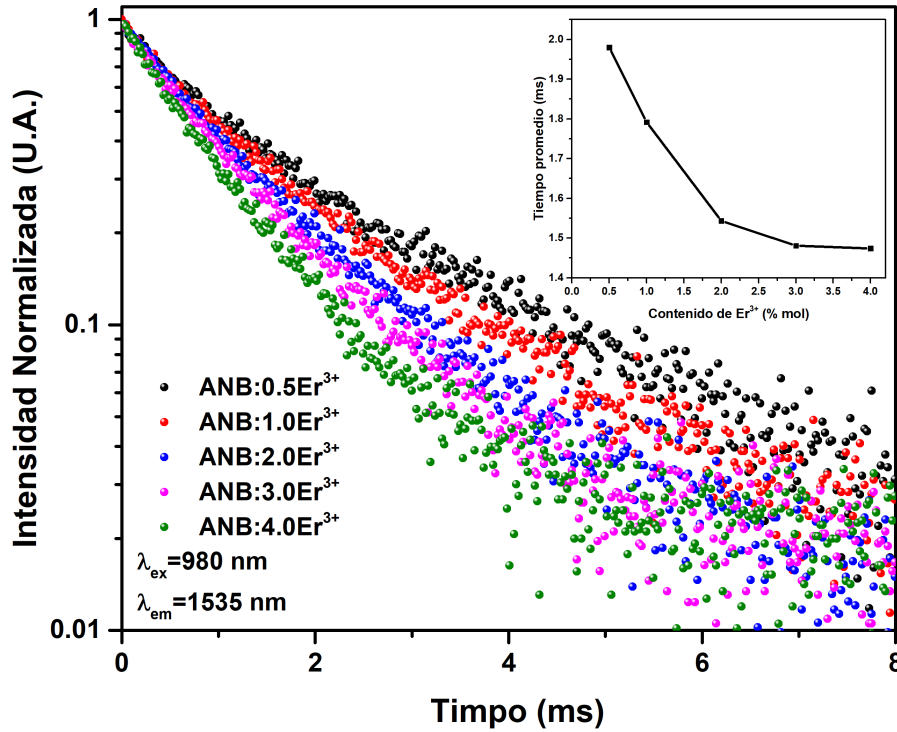


Figura 3.12: Tiempo de vida para los vidrios ANB:xEr³⁺ con una longitud de onda de 980 nm y monitoreando la emisión en 1534 nm ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$).

3.7.1. Análisis de Inokuti–Hirayama para los vidrios ANB:xEr³⁺

La Figura 3.13 muestra los ajustes del modelo de Inokuti-Hirayama (IH) a los datos experimentales de las curvas de decaimiento de la fotoluminiscencia del Er³⁺ en los vidrios ANB:xEr³⁺ ($x=1.0\%-4.0\%$ mol) con el ion Er³⁺ actuando como donador y aceptor, tomando como tiempo de intrínseco la muestra con menor contenido de Er³⁺. Los ajustes mostrados en la figura se realizaron para $s = 6$. En todos los casos, el ajuste presenta, coeficientes de determinación R^2 superiores a 0.98, lo que sugiere que el proceso de transferencia de energía entre los iones Er³⁺ está gobernado principalmente por interacciones dipolo–dipolo. A medida que aumenta la concentración de Er³⁺, se observa una disminución sistemática del tiempo de vida experimental (τ) de 1.79 ms a 1.47 ms, indicando una transferencia de energía más eficiente entre los iones de erbio. En la Tabla 3.3, se resume el comportamiento del parámetro de interacción electrostática γ_6 , que crece significativamente de 295.65 a 598.24 s^{-1/2}. Consecuentemente, la eficiencia de transferencia (η) incrementa de 9.5 % a 25.5 %. A partir de γ_6 se calcularon las distancias críticas (R_c), usando la ecuación (1.10), así como las distancias promedio asumiendo una distribución esférica aleatoria (D_{ran}), usando la ecuación (1.12). Los valores obtenidos de R_c decrecen de 20.65 a 17.29 Å y D_{ran} decrece de 21.16 a 14.01 Å para las muestras de ANB:1.0Er³⁺ a ANB:4.0Er³⁺, respectivamente. En ambos casos se observa un descenso en las distancias, lo cual evidencia la reducción del espaciamiento medio entre iones y, por tanto, la mayor probabilidad de interacción y transferencia de energía Er³⁺–Er³⁺. Al comparar R_c y D_{ran} , observamos que a la concentración más baja (1.0 mol %), $R_c < D_{\text{ran}}$ (20.65 Å < 21.16 Å), lo que sugiere que el mecanismo de transferencia podría ocurrir en forma de clústeres [62]. Sin embargo, al aumentar la concentración de Er³⁺ (de 2.0 a 4.0 mol %), se observa la tendencia opuesta, $R_c > D_{\text{ran}}$. Este comportamiento ($R_c > D_{\text{ran}}$) sugiere que, a mayores concentraciones, el mecanismo de transferencia ocurre predominantemente por pares aislados [62]. A través de esta información es posible decir que en los vidrios ANB:xEr³⁺ parece existir una transición en el mecanismo de transferencia dominante, pasando de una posible formación de clústeres a baja concentración (1.0 mol %) a un mecanismo dominado por pares aislados a concentraciones mayores (2.0-4.0 mol %).

Tabla 3.4: Parámetros de concentración, tiempo de vida promedio (τ_{exp}) eficiencia de transferencia de energía, parámetro γ_6 , radio crítico (R_c) y distancia aleatoria (D_{ran}) para los vidrios ANB:xEr³⁺.

Muestra	N (ion/cm ³)	τ (ms)	γ_6 (s ^{-1/2})	η (%)	R_c (Å)	D_{ran} (Å)
ANB:0.5 Er ³⁺	1.0324×10^{20}	1.97	—	—	—	—
ANB:1.0 Er ³⁺	2.01499×10^{20}	1.79	295.65	0.095	20.6	21.2
ANB:2.0 Er ³⁺	3.76563×10^{20}	1.54	377.21	0.220	18.2	17.2
ANB:3.0 Er ³⁺	5.37572×10^{20}	1.48	459.65	0.252	17.2	15.3
ANB:4.0 Er ³⁺	6.94907×10^{20}	1.47	598.24	0.255	17.3	14.0

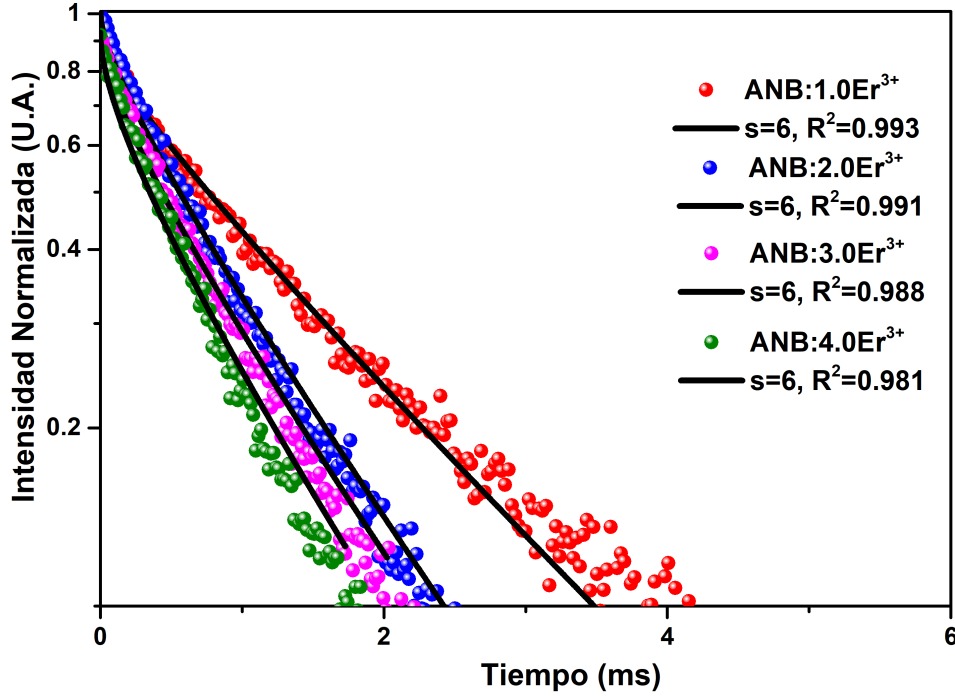


Figura 3.13: Ajuste del modelo de Inokuti–Hirayama para los vidrios ANB:xEr³⁺, mostrando predominio de interacciones dipolo–dipolo.

3.7.2. Mecanismos de transferencia de energía en Er³⁺

En la figura 3.14, se presentan los posibles mecanismos de transferencia para los vidrios ANB:xEr³⁺.

En la región visible, se observa que, bajo una longitud de onda de excitación de 378 nm, los iones de Er³⁺ son promovidos del estado base $^4I_{15/2}$ al estado excitado $^4G_{11/2}$. Desde este estado los iones se relajan a través de procesos no radiativos al nivel $^2H_{11/2}$. Debido a la pequeña diferencia entre los niveles $^2H_{11/2}$ y $^4S_{3/2}$, los iones de Er³⁺ se despoblan del $^4H_{11/2}$ y se transfieren al nivel $^4S_{3/2}$, por lo que los iones de Er³⁺ desde estos niveles se recombinarán al estado base $^4I_{15/2}$ con emisión en verde. [68].

Con una longitud de excitación de 980 nm, los iones de Er³⁺ son promovidos del estado base $^4I_{15/2}$ a estado excitado $^4I_{11/2}$, a través del proceso de absorción del estado base (GSA). Los iones que se encuentran en el estado $^4I_{11/2}$ absorben un segundo fotón, pasando los iones de Er³⁺ al nivel $^4F_{7/2}$, siendo el proceso de absorción en el estado excitado (ESA₁) y a su vez ocurre un proceso de transferencia de energía (ETU₁). Por lo que los iones del nivel $^4F_{7/2}$ se recombinan de manera rápida en forma no radiativa a los niveles $^2H_{11/2}$ y $^4S_{3/2}$. Como se ve en la figura 3.11, se muestra una emisión fuerte alrededor de 543 nm. Esto debido a que existe una brecha de energía amplia entre los estados $^4F_{7/2}$ a $^4S_{3/2}$ alrededor de 3000 cm⁻¹ por lo que los procesos de relajación multifonónicas serán muy bajas [68]. Este proceso genera una acumulación de población en el estado $^4S_{3/2}$ causando la emisión intensa alrededor de 543 nm [69]. La menor intensidad de la emisión de 532 nm se asocia a una pobre relajación del estado $^4S_{3/2}$ [68]. Para la emisión en rojo en 667 nm, es posible que parte de los iones que se encuentran en el estado $^4I_{13/2}$ decaigan al estado metaestable $^4I_{13/2}$ absorbiendo un fotón llevándolo al nivel $^4F_{9/2}$, teniendo un

segundo proceso de absorción en el estado excitado (ESA₂) y un segundo proceso de transferencia de energía (ETU₂) [68]. Los procesos de transferencia están propuestos en las ecuaciones (3.1 a 3.5). En la región infrarroja, con una longitud de onda de 980 nm, los iones de Er³⁺ que están en el nivel ⁴I_{15/2} se promueven al nivel ⁴I_{11/2}, donde los iones se recombinaran de manera no radiativa al nivel ⁴I_{13/2}, recambiándose de forma radiativa en la longitud de onda de 1532 nm [68].

$$\text{GSA: } {}^4I_{15/2} + h\nu \rightarrow {}^4I_{11/2} \quad (3.1)$$

$$\text{ESA}_1: {}^4I_{11/2} + h\nu \rightarrow {}^4F_{7/2} \quad (3.2)$$

$$\text{ETU}_1: {}^4I_{11/2} + {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2} + {}^4F_{7/2} \quad (3.3)$$

$$\text{ESA}_2: {}^4I_{13/2} + h\nu \rightarrow {}^4F_{9/2} \quad (3.4)$$

$$\text{ETU}_2: {}^4I_{11/2} + {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2} + {}^4F_{9/2} \quad (3.5)$$

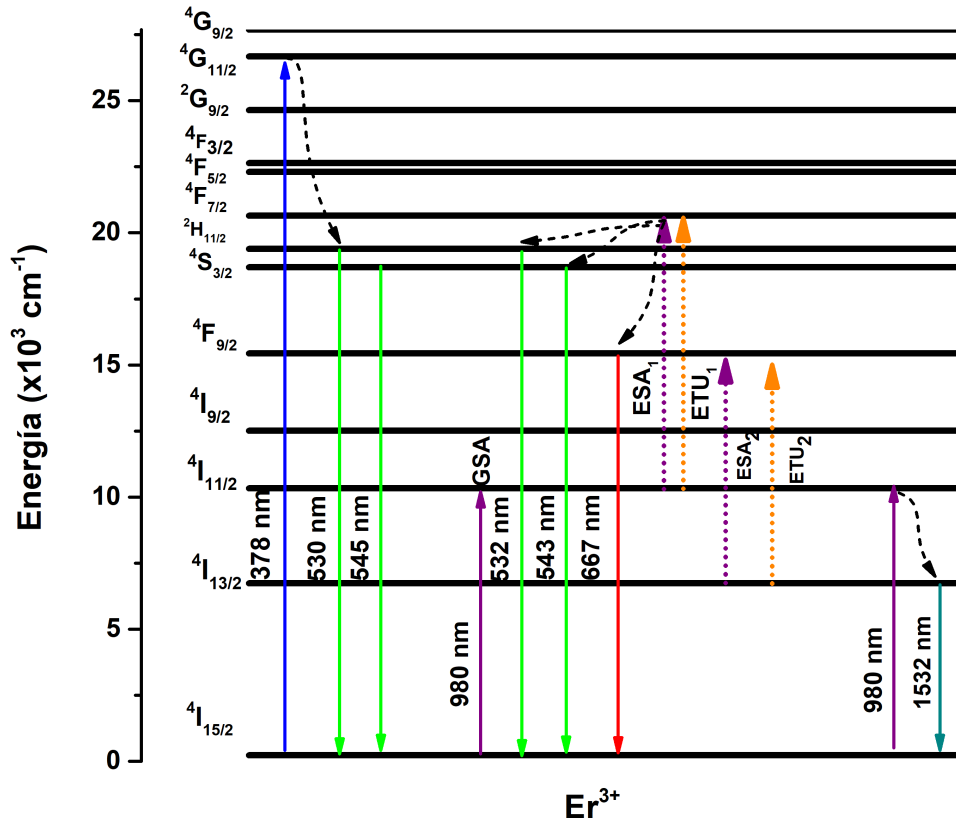


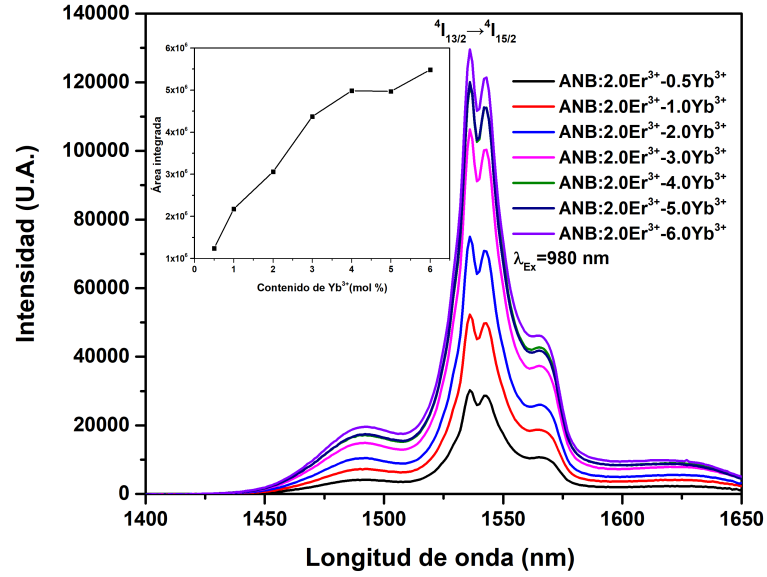
Figura 3.14: Diagrama de niveles de energía del ion Er³⁺ ilustrando los mecanismos propuestos para: (izquierda) emisión visible por excitación a 378 nm; (centro) emisión por *upconversion* (GSA, ESA, ETU) y (derecha) emisión infrarroja por excitación a 980 nm.

3.8. Espectros de emisión y transferencia de energía en vidrios ANB:2.0Er³⁺-xYb³⁺

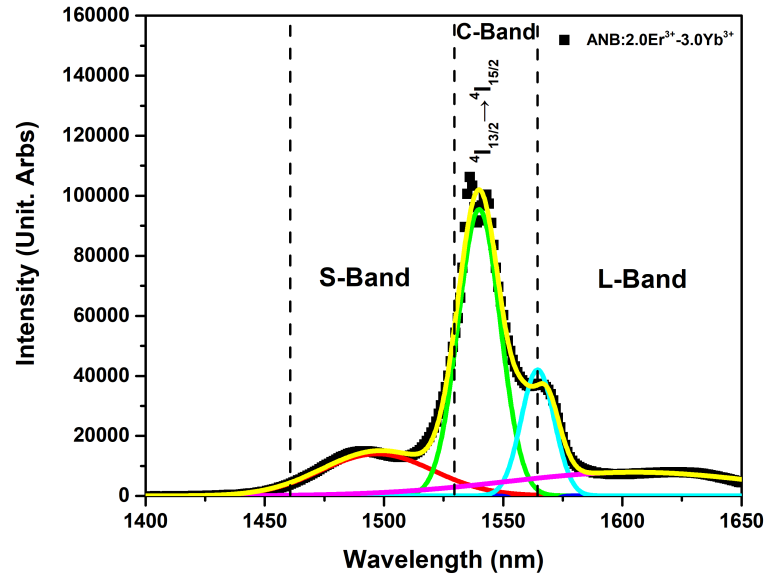
3.8.1. Espectro de emisión para los vidrios ANB:2.0Er³⁺-xYb³⁺

En la figura 3.15, se muestra el espectro de emisión para los vidrios ANB: 2.0Er³⁺- xYb³⁺ ($x=0.5\%-6.0\%$ mol), bajo una excitación de 980 nm en el intervalo de 1400 a 1650 nm. Se puede apreciar la banda característica de emisión de Er³⁺ centrada en 1536 nm relacionada con la transición $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Posteriormente se incorpora Yb³⁺ y se nota un incremento en la intensidad de emisión debido a que, el ion Yb³⁺ recombina la luz de 980 nm a través de la transición electrónica $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ que al ser resonante con la transición electrónica $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ del Er³⁺ lo que promueve transferencia de energía Yb³⁺ $\rightarrow$ Er³⁺. Cabe destacar que los espectros de emisión no muestran un proceso de quenching en función del contenido de Yb³⁺, sin embargo, se sugiere que los iones lantánidos alcanzan un límite mostrando un comportamiento asintótico a partir de los vidrios con un contenido de 4 a 6 mol % de Yb³⁺.

Se sabe que en la sección eficaz de la banda de emisión del Er³⁺ puede ser aprovechada en diferentes canales de telecomunicaciones como S-band, C-band y L-band [64]. En particular se reporta el uso de fibras ópticas dopadas con Er³⁺ (EDFA). Para demostrar las posibles aplicaciones se presenta la de convolución del espectro de la muestra con 2.0 mol % de Er³⁺ indicando los intervalos de las bandas de telecomunicaciones, se observa preferencia en aplicaciones de en la banda C, como se ve en la figura 3.15 (b) que puede ser aplicado en transmisión de televisión satelital y tecnología 5G [70].



(a)



(b)

Figura 3.15: (a) Espectros de emisión infrarroja de los vidrios ANB con un contenido fijo de Er³⁺ con diferentes concentraciones de Yb³⁺ y (b) Deconvolución de la banda de emisión centrada en 1534 nm.

3.9. Emisión upconversion de los sistemas ANB:2.0Er³⁺-xYb³⁺

En la figura 3.16 (a), se presenta el espectro emisión up-conversion para los vidrios con un contenido fijo del 2.0 mol % de Er³⁺ y con un contenido variable de Yb³⁺. El espectro fue obtenido en un intervalo de 500 a 700 nm, bajo una longitud de onda de excitación de 980 nm y una potencia de 370 mW. Para todos los espectros obtenidos se aprecian tres bandas centradas en 522, 550 nm y 660 nm correspondientes a las transiciones $^2H_{11/2}$, $^2S_{3/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, respectivamente. Se observa que la emisión dominante está centrada en 660 nm. También, es de resaltar que la intensidad de emisión no disminuye en función de contenido de Yb³⁺ debido a la alta solubilidad dopante del vidrio invertido ANB.

Esto sugiere que los vidrios favorecen la distribución homogénea en los iones lantánidos dentro del retículo vítreo, minimizando la formación de pares de Er-Er o Yb-Yb, generando que los procesos de transferencia de energía no radiativos no dominen a concentraciones altas de Yb³⁺ [71]. Debido a la estabilidad de la emisión upconversion, permite que los vidrios ANB sean materiales idóneos para aplicaciones fotónicas que requieran una eficiente absorción en 980 nm sin perder eficiencia radiativa [71].

3.9.1. Análisis de un sistema de tres niveles

En la figura 3.16 (b-d), se muestran los espectros de emisión por upconversion, que corresponden a los vidrios ANB:2.0 mol % de Er³⁺ con concentraciones de 0.5, 3.0 y 6.0 mol % de Yb³⁺, en el intervalo de 500 a 700 nm, bajo la excitación de 980 nm y variando la potencia de bombeo de 80 a 1550 mW. En todos los espectros se observan tres bandas centradas en 522, 550 nm y 660 nm correspondientes a las transiciones $^2H_{11/2}$, $^2S_{3/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, respectivamente. Se aprecia que, en todos los casos, la intensidad de las bandas crece en función a la concentración del Yb³⁺ y la potencia de bombeo, lo que evidencia una transferencia de energía eficiente de Yb³⁺ $\rightarrow$ Er³⁺.

Los valores de las pendientes S se obtienen del ajuste de ln(I) contra ln(P) mostrados en el inset de la figura 3.16 (a-c), siendo $S_{green} = 1,49 \pm 0,06$, $1,52 \pm 0,03$ y $1,56 \pm 0,03$ y $S_{red} = 1,46 \pm 0,01$, $1,41 \pm 0,02$ y $1,39 \pm 0,03$, correspondientes a las concentraciones 0.5, 3.0 y 6.0 de Yb³⁺, respectivamente. La tendencia sugiere que la emisión en verde necesita al menos dos fotones para poblar los niveles $^2H_{11/2}$ y $^2S_{3/2}$ [71], mientras que la emisión roja necesita un fotón, para generar una emisión en el nivel $^4F_{9/2}$, por lo que se puede atribuir a disminución de distancia entre el Er³⁺ e Yb³⁺ [70]. Se observa que, para ambos casos, los valores de S se encuentran en un intervalo de uno a dos. Considerando un esquema de tres niveles, las pendientes obtenidas se encuentran más cercanas a 1, por lo que los procesos upconversion dominan sobre los decaimientos lineales [72,73]. Además, la emisión upconversion no se degrada en función a la potencia, por lo que se descartan efectos de saturación térmica.

Debido a que los vidrios ANB mantienen una estabilidad estructural y óptica bajo una excitación de alta potencia, muestran ser idóneos para ser aplicados en dispositivos fotónicos, como láseres de estado sólido, convertidores ópticos y amplificadores de fibra óptica dopadas con Er³⁺ [74].

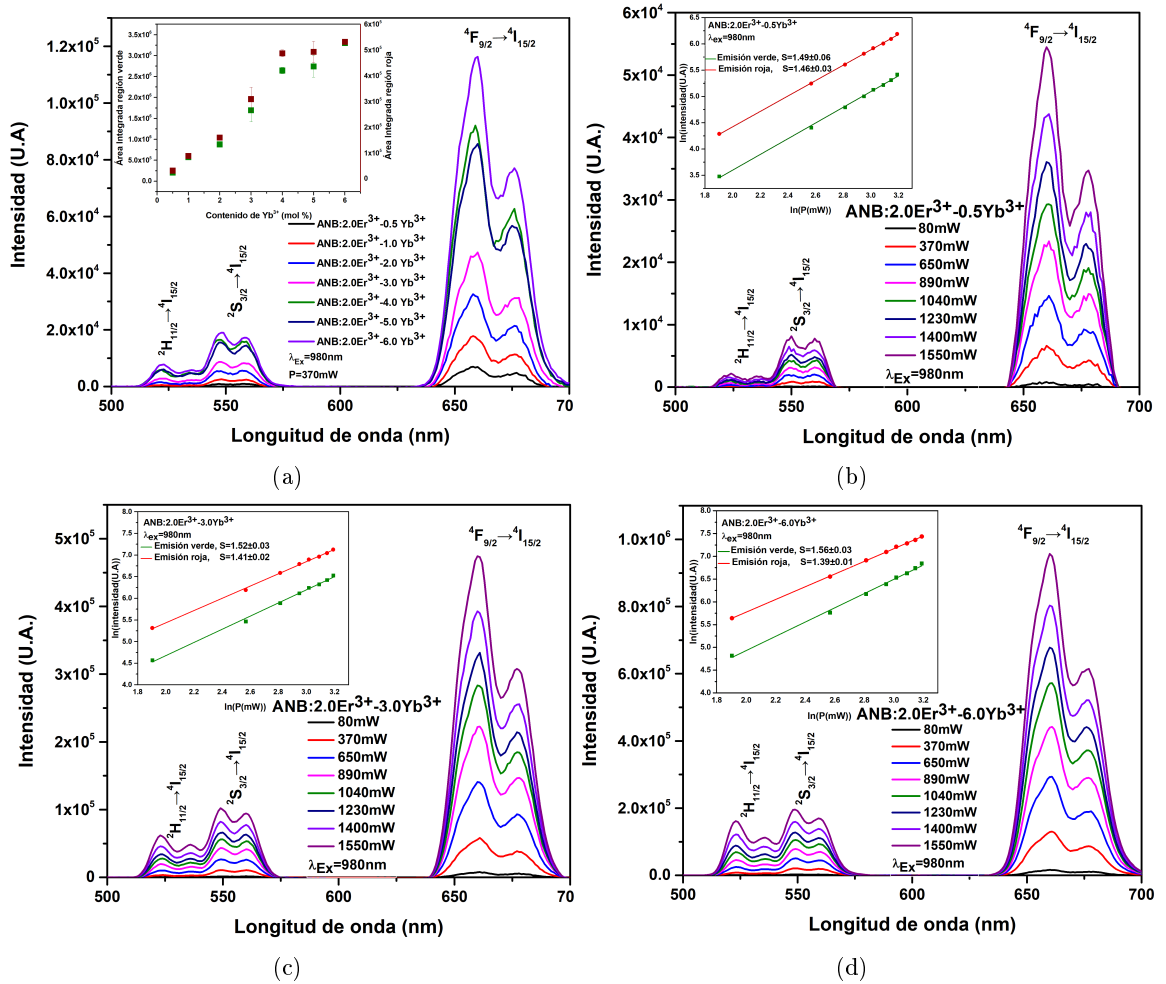


Figura 3.16: (a) Espectro de emisión upconversion en los vidrios ANB:2.0 Er^{3+} -x Yb^{3+} con una longitud de onda de 980 nm, (b-d) Espectro de emisión upconversion con bajo diferentes potencias para las muestras ANB:2.0 Er^{3+} -0.5, 3.0 y 6.0 Yb^{3+} , respectivamente.

3.10. Canales de transferencia de $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$

En la figura 3.17, se presenta los posibles canales de transferencia para los vidrios ANB:2.0 Er^{3+} -x Yb^{3+} para las emisiones upconversion y la emisión en el infrarrojo, bajo una excitación de 980 nm. El ion Yb^{3+} actúa como activador, transfiriendo parte de la energía absorbida al ion Er^{3+} , poblando los niveles excitados $4I_{11/2}$, $4F_{9/2}$, $2S_{3/2}$ y $2H_{11/2}$. Desde estos niveles se producen transiciones radiativas hacia el estado base $4I_{15/2}$, correspondientes a las emisiones en 1545, 667, 543 y 532 nm respectivamente.

Para este análisis se considera que los principales procesos upconversion son la transferencia de energía (ET), absorción del estado fundamental (GSA), absorción del estado excitado (ESA) y la relajación cruzada (CR) [65]. Para entender las posibles rutas se plantean los siguientes mecanismos, considerando como proceso principal la transferencia de energía [74]. Como primera ruta se propone que parte del nivel $4F_{5/2}$ del Yb^{3+} por la absorción en 980 nm, que transfiere parte de la energía al Er^{3+} , poblando el nivel metaestable $4I_{11/2}$. Al absorber un segundo fotón ocurre el proceso ESA_1 , que poblará el nivel $4F_{7/2}$ y se recombinará de manera no radiativa a los niveles $2H_{11/2}$, $4S_{3/2}$ y

$^4F_{9/2}$, que desde estos estados se producen procesos radiativos al estado base $^4I_{15/2}$, generando emisiones en la región verde centrada en 523, 543 y en la región roja centrada en 667 nm [64]. Un segundo proceso parte del $^2F_{5/2}$ del Yb^{3+} , que transfiere parte de la energía al Er^{3+} , poblando el nivel metaestable $^4I_{11/2}$ recombinándose de forma no radiativa al nivel $^4I_{13/2}$ y al absorber un segundo fotón mediante ESA_2 , se promoverá directamente al nivel $^4F_{9/2}$. Posteriormente, decaerá al estado base $^4I_{15/2}$ de manera radiativa, promoviendo una emisión en la región roja centrada en 667 nm [68]. Un tercer proceso parte del $^2F_{5/2}$ del Yb^{3+} , que transfiere parte de la energía al Er^{3+} , poblando el nivel metaestable $^4F_{9/2}$ recombinándose al nivel $^4F_{7/2}$, que a través de las relajaciones cruzadas (CR) se recombinarán al nivel $^4F_{9/2}$ para recombinarse de forma radiativa al estado base $^4I_{15/2}$, promoviendo una emisión dominante en la región roja centrada en 667 nm. Como se observa en los espectros de emisión y la variación de potencia, además a continuación se muestran los canales de transferencia de energía entre el Yb^{3+} a Er^{3+} [73].

$$\text{ET}_1: ^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4F_{7/2}(\text{Er}^{3+}) \quad (3.6)$$

$$\text{ET}_2: ^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+}) \quad (3.7)$$

$$\text{ET}_3: ^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4F_{7/2}(\text{Er}^{3+}) \quad (3.8)$$

$$\text{CR}_1: ^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+}) \quad (3.9)$$

$$\text{CR}_2: ^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+}) \quad (3.10)$$

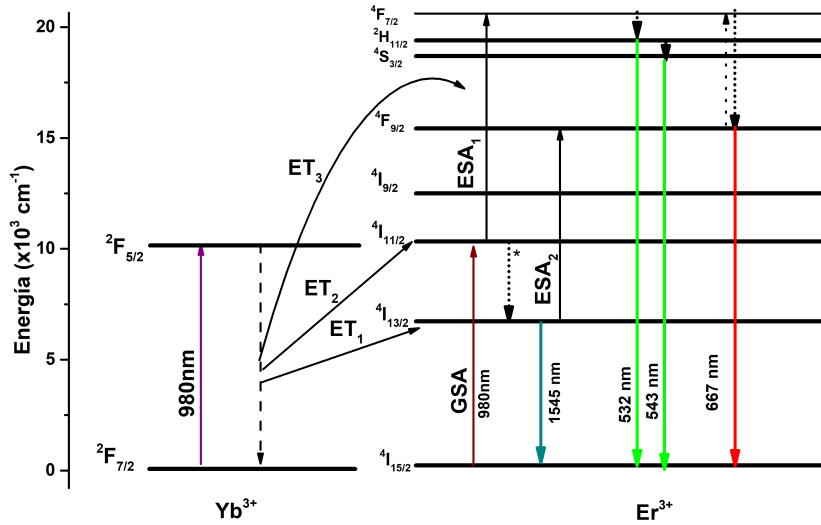


Figura 3.17: Diagrama de niveles de energía propuesto para los mecanismos de transferencia y procesos de Upconversion (GSA, ESA) en el sistema codopado ANB: Er^{3+} - Yb^{3+} bajo excitación de 980 nm.

Capítulo 4

Conclusiones

A partir de la síntesis y caracterización integral del sistema vítreo invertido ANB activado con lantánidos, se presentan las siguientes conclusiones:

- Se logró sintetizar el sistema vítreo invertido ANB dopado con $\text{Nd}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, Er^{3+} y $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, lo cual permitió el análisis de sus propiedades estructurales, ópticas y luminescentes, siendo estos materiales candidatos para potenciales aplicaciones fotónicas, además de ampliar el estudio sobre los vidrios invertidos de borato.
- El análisis por espectroscopía Raman confirmó la estabilidad estructural del retículo vítreo apesar de la incorporación de lantánidos. Se identificó que el retículo está constituido principalmente por unidades de borato trigonales $[\text{BO}_3]$ y tetraédricos $[\text{BO}_4]$, estabilizadas estructuralmente por grupos octaédricos $[\text{AlO}_6]^{9-}$, evidenciando el papel del aluminio como formador del retículo en el vidrio, además, se determinó que la energía de fonón máxima de la matriz ANB es de aproximadamente 950 cm^{-1} . Esta característica es fundamental ya que minimiza las tasas de relajación multifonónica, favoreciendo la eficiencia de las emisiones radiativas en el infrarrojo.
- La caracterización óptica permitió determinar los coeficientes de absorción y las energías de band gap directo e indirecto, mediante el análisis de Tauc, permitió determinar los coeficientes de absorción y las energías de *band gap* para las series dopadas (ANB:2.0 $\text{Nd}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$, ANB:x Er^{3+} y ANB:2.0 $\text{Er}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$). Los resultados revelaron valores de energía en el intervalo de 3.2 a 3.4 eV, evidenciando que la matriz vítrea mantiene su estabilidad estructural
- En el sistema co-dopado con $\text{Nd}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, se demostró una eficiente transferencia de energía no radiativa desde el Nd^{3+} hacia el Yb^{3+} . Esto se evidenció mediante la disminución sistemática de la emisión del Nd^{3+} y la reducción de sus tiempos de vida media conforme aumentó la concentración de Yb^{3+} , convirtiéndolo en un buen candidato a posibles aplicaciones de diodos láser con emisión en 980 y 1060 nm.
- El modelo de Inokuti-Hirayama a los perfiles de decaimiento del sistema $\text{Nd}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ determinó que el mecanismo de transferencia de energía predominante es la interacción dipolo-dipolo ($s = 6$). Asimismo, el análisis de las distancias críticas sugirió que la distribución de los iones evoluciona hacia la formación de clústeres de Nd-Yb a mayores concentraciones.
- Los vidrios dopados con Er^{3+} presentaron emisiones características en la región verde (excitación a 378 nm) y una intensa banda en el infrarrojo cercano a 1536 nm (excitación a 980 nm). Esta última coincide con la ventana C de telecomunicaciones, validando el potencial del material para amplificadores ópticos de fibra (EDFA).

- A través del modelo de Inokuti-Hirayama aplicado a los decaimientos del Er^{3+} , se determinó que la interacción iónica dominante es de tipo dipolo-dipolo ($s = 6$). Se observó una transición en la distribución espacial de los iones: a baja concentración (1.0 % mol) el mecanismo sugiere la formación de clústeres de Er-Er, mientras que a concentraciones mayores (2.0–4.0 % mol) predomina la interacción entre pares aislados de Er-Er.
- En el sistema co-dopado Er^{3+} - Yb^{3+} , el ion Yb^{3+} actuó eficazmente como sensibilizador, incrementando significativamente la emisión infrarroja a 1536 nm. Se observó un comportamiento asintótico en la intensidad sin evidencia de quenching, lo cual se atribuye a la alta solubilidad de los iones en la matriz ANB y a una dispersión homogénea.
- El estudio de upconversion reveló un cambio drástico en el mecanismo de emisión al co-dopar con Yb^{3+} . Mientras que el sistema con solo Er^{3+} emite predominantemente en el verde, la presencia de Yb^{3+} favorece la emisión roja (660 nm). Este fenómeno se atribuye a que la transferencia de energía y los procesos de relajación cruzada pueblan preferencialmente el nivel metaestable $^4\text{F}_{9/2}$ del Er^{3+} .
- Finalmente, el análisis de dependencia de potencia confirmó que los procesos de *upconversion* son de orden dos (absorción de dos fotones). La estabilidad estructural y óptica mantenida bajo excitación de alta potencia ratifica la idoneidad de los vidrios ANB para el desarrollo de dispositivos como láseres de estado sólido y sensores ópticos.

Bibliografía

- [1] Calahoo, C., & Wondraczek, L. (2020). Ionic glasses: Structure, properties and classification. *Journal of Non-Crystalline Solids*, X, 8, 100054.
- [2] Ojha, P. K., Rath, S. K., Chongdar, T. K., Gokhale, N. M., & Kulkarni, A. R. (2011). Structural Inversion and Behavioural Changes as a Function of Composition in Sr-La-Al-B-Si Based Glasses. *New Journal of Glass and Ceramics*, 1(02), 21.
- [3] Chuang, S. Y., Yeo, T. M., Swanson, R. K., Cano, C., Feller, S. A., McCormack, S. J., & Sen, S. (2025). Trends in calorimetric fragility of normal and invert borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 650, 123361.
- [4] Sasaki, S., Masuno, A., Yanaba, Y., Inoue, H., & Ohkubo, T. (2024). Survival of Fragmented BO₄ Units in Highly Modified Rare-Earth-Rich Borate Glasses. *Inorganic Chemistry*, 63(49), 23131-23140.
- [5] Taherunnisa, S. K., Reddy, D. K., SambasivaRao, T., Rudramamba, K. S., Zhydachevskyy, Y. A., Suchocki, A., ... & Reddy, M. R. (2019). Effect of up-conversion luminescence in Er³⁺ doped phosphate glasses for developing Erbium-Doped Fibre Amplifiers (EDFA) and G-LED's. *Optical Materials*, X, 3, 100034.
- [6] Kesavulu, C. R., Kim, H. J., Lee, S. W., Kaewkhao, J., Wantana, N., Kothan, S., & Kaewjaeng, S. (2016). Influence of Er³⁺ ion concentration on optical and photoluminescence properties of Er³⁺-doped gadolinium-calcium silica borate glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 683, 590-598.
- [7] Abdel-baki, M., Mostafa, A. M., Azooz, M. A., & Fayad, A. M. (2022). Magnesium fluoride borate glasses for low phonon energy. *Journal of Electronic Materials*, 51(9), 5042-5049.
- [8] Eckert, H. (1992). Structural characterization of noncrystalline solids and glasses using solid state NMR. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 24(3), 159-293.
- [9] Bahadur, A., Yadav, R. S., Yadav, R. V., & Rai, S. B. (2017). Multimodal emissions from Tb³⁺/Yb³⁺ co-doped lithium borate glass: Upconversion, downshifting and quantum cutting. *Journal of Solid-State Chemistry*, 246, 81-86.

- [10] Kumar, K. U., Babu, P., Basavapoornima, C., Praveena, R., Rani, D. S., & Jayasankar, C. K. (2022). Spectroscopic properties of Nd³⁺-doped boro-bismuth glasses for laser applications. *Physica B: Condensed Matter*, 646, 414327.
- [11] Aljewaw, O. B., Karim, M. K. A., Kamari, H. M., Zaid, M. H. M., Salim, A. A., & Mhareb, M. H. A. (2022). Physical and spectroscopic characteristics of lithium-aluminium-borate glass: Effects of varying Nd₂O₃ doping contents. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 575, 121214.
- [12] Deepa, M., Doddoji, R., Viswanath, C. D., & Chandrasekhar, A. V. (2019). Optical and NIR luminescence spectral studies: Nd³⁺-doped borosilicate glasses. *Journal of Luminescence*, 213, 191-196.
- [13] Kirdsiri, K., Rajaramakrishna, R., Damdee, B., Kim, H. J., Nuntawong, N., Horphathum, M., & Kaewkhao, J. (2019). Influence of alkaline earth oxides on Eu³⁺ doped lithium borate glasses for photonic, laser and radiation detection material applications. *Solid State Sciences*, 89, 57-66.
- [14] Prabhu, N. S., Meza-Rocha, A. N., Soriano-Romero, O., Caldiño, U., Huerta, E. F., Falcony, C., ... & Kamath, S. D. (2021). Spectroscopic study of Er³⁺ doped borate glass system for green emission device, NIR lasers, and optical amplifier applications. *Journal of Luminescence*, 238, 118216.
- [15] Rajagukguk, J., Sinaga, B., & Kaewkhao, J. (2019). Structural and spectroscopic properties of Er³⁺ doped sodium lithium borate glasses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 223, 117342.
- [16] Balaji, S., Biswas, K., Sontakke, A. D., Gupta, G., & Annapurna, K. (2014). Enhanced 1.8 μ m emission in Yb³⁺/Tm³⁺ co-doped tellurite glass: effects of Yb³⁺ Tm³⁺ energy transfer and back transfer. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 147, 112-120.
- [17] Chen, X i, M. S., Almarhaby, A. M., Hussein, K. I., AbouDeif, Y. M., Afifi, H., Zahran, H., ... & Yousef, E. (2021). Radiation attenuation and photoluminescence properties of host tellurite glasses doped with Er³⁺ ions. *Journal of Instrumentation*, 16(01), P01002.
- [18] Chen, X., Sun, T., & Wang, F. (2020). Lanthanide-Based Luminescent Materials for Waveguide and Lasing. *Chemistry—An Asian Journal*, 15(1), 21-33.
- [19] Zaman, F., Rooh, G., Srisittipokakun, N., Ruengsri, S., Kim, H. J., & Kaewkhao, J. (2016). Luminescence behavior of Nd³⁺-activated soda-lime-borate glasses for solid-state lasers applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 452, 307-311.
- [20] Saini, A., Khanna, A., Michaelis, V. K., Kroeker, S., González, F., & Hernández, D. (2009). Structure–property correlations in lead borate and borosilicate glasses doped with

aluminum oxide. *Journal of non-crystalline solids*, 355(45-47), 2323-2332.

[21] Navarro, J. M. F. (2003). *El vidrio* (No. 6). Editorial CSIC-CSIC Press.

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

[23] Bünzli, J. C. G., & Piguet, C. (2005). Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chemical Society Reviews*, 34(12), 1048-1077.

[24] Pisarski, W. A., Pisarska, J., Lisiecki, R., & Ryba-Romanowski, W. (2017). Er³⁺/Yb³⁺ co-doped lead silicate glasses and their optical temperature sensing ability. *Optics Express*, 25(23), 28501-28509.

[25] Morales Tepayotl, D. Síntesis y caracterización espectroscópica del vidrio invertido 10Al₂O₃-70Na₂O-20B₂O₃ activado con Nd³⁺. [26] Warren, B. E. (1990). *X-ray Diffraction*. Courier Corporation.

[27] Cullity, B. D. (1986). *Elements of X-ray Diffraction*. Hsin Yueh.

[28] Smith, E., & Dent, G. (2019). *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. John Wiley & Sons.

[29] Rostron, P., Gaber, S., & Gaber, D. (2016). Raman spectroscopy, review. *laser*, 21, 24.

[30] Moon, J., Li, M., Ramirez-Cuesta, A. J., & Wu, Z. (2023). Raman spectroscopy. In *Springer handbook of advanced catalyst characterization* (pp. 75-110). Cham: Springer International Publishing.

[31] Saleh, B. E. A., & Teich, M. C. (2007). *Fundamentals of Photonics* (2nd ed.). Wiley.

[32] Kittel, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics* (8th ed.). Wiley.

[33] Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A. (1966). Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica Status Solidi (b)*, 15(2), 627-637.

[34] Jain, H., & Zanotto, E. D. (2017). *Glass: Science and Technology of Glass Materials*. Wiley.

[35] Binnemans, K. (2015). Interpretation of europium (III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, 295, 1-45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015v>

[36] Bünzli, J.-C. G., & Eliseeva, S. V. (2011). Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion. *Journal of Rare Earths*, 29(9), 807-818. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60597-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60597-0)

[37] Lakowicz, J. R. (2006). *Principles of fluorescence spectroscopy* (3rd ed.). Springer.

[38] Zhou, J., Liu, Q., Feng, W., Sun, Y., & Li, F. (2015). Upconversion luminescent materials: advances and applications. *Chemical Reviews*, 115(1), 395-465.

[39] Nadort, A., Zhao, J., & Goldys, E. M. (2016). Lanthanide upconversion luminescence at the nanoscale: fundamentals and optical properties. *Nanoscale*, 8(27), 13099-13130.

- [40] Cheng, X., Zhou, J., Yue, J., Wei, Y., Gao, C., Xie, X., & Huang, L. (2022). Recent development in sensitizers for lanthanide-doped upconversion luminescence. *Chemical Reviews*, 122(21), 15998-16050.
- [41] Suyver, J. F., Aebischer, A., García-Revilla, S., Gerner, P., & Güdel, H. U. (2005). Anomalous power dependence of sensitized upconversion luminescence. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 71(12), 125123.
- [42] Valeur, B., & Berberan-Santos, M. N. (2012). *Molecular fluorescence: Principles and applications* (2nd ed.). Wiley-VCH.
- [43] Limpouchová, Z., & Procházka, K. (2016). Theoretical principles of fluorescence spectroscopy. In *Fluorescence studies of polymer containing systems* (pp. 91-149). Cham: Springer International Publishing.
- [44] 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.
- [45] Da Vila, L. D., Gomes, L., Tarelho, L. V. G., Ribeiro, S. J. L., & Messadeq, Y. (2003). Mechanism of the Yb–Er energy transfer in fluorozirconate glass. *Journal of Applied Physics*, 93(7), 3873-3880.
- [46] Bruker AXS GmbH. (2010). D8 ADVANCE / D8 DISCOVER: User Manual (Vol. 1, DOC-M88-ZXX153 V3). Bruker AXS GmbH.
- [47] HORIBA France SAS. (2019). LabRAM HR Evolution — Research Raman Made Easy! (brochure). HORIBA France SAS.
- [48] Agilent Technologies, Inc. (2021). Espectrofotómetros Cary 100/300/4000/5000/6000i/7000 — Guía del usuario (Ref. 8510197200, Ed. 12, junio 2021). Agilent Technologies.
- [49] Edinburgh Instruments Ltd. (2017). FLS1000 product brochure. Livingston, UK: Edinburgh Instruments.
- [50] Alderman, O. L., Tagiara, N. S., Slagle, I. T., Gabrielsson, R., Boggs, P., Wagner, M., ... & Feller, S. (2025). A review of the fraction of four-coordinated boron in binary borate glasses. *Reports on Progress in Physics*.
- [51] Ashok, K., Yuganand, N., Guntu, R. K., & Francis, E. D. (2024). Raman deconvolution, radiation shielding, TL effective and dielectric investigations of Dy³⁺ doped alumina lead borate glasses. *Radiation Physics and Chemistry*, 224, 112057.
- [52] Kaffle, A. P., McKeown, D., Wong-Ng, W., Alsubaie, M., Alenezi, M., Pegg, I. L., & Dutta, B. (2024). Raman Spectroscopy and Electrical Transport in 30Li₂O•(67-x) B₂O₃•(x) SiO₂• 3Al₂O₃ Glasses. *Electronic Materials*, 5(3), 166-188.
- [53] Mahraz, Z. A. S., Sahar, M. R., Ghoshal, S. K., & Dousti, M. R. (2013). Concentration

dependent luminescence quenching of Er^{3+} -doped zinc boro-tellurite glass. *Journal of Luminescence*, 144, 139-145.

[54] 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 $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{CdO-V}_2\text{O}_5$ glass system for 1 m laser application. *Journal of Alloys and Compounds*, 777, 886-893.

[55] Zhang, C., Han, K., Zhou, D., Xu, P., Cao, J., Song, C., ... & Qiang, S. (2022). Research on energy transfer mechanism and 1 m broadband luminescence properties in $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaF}_2$ glass. *Journal of Luminescence*, 249, 119055.

[56] Philipps, J. F., Töpfer, T., Ebendorff-Heidepriem, H., Ehrt, D., & Sauerbrey, R. (2001). Spectroscopic and lasing properties of Er^{3+} : Yb^{3+} -doped fluoride phosphate glasses. *Applied Physics B*, 72, 399-405.

[57] Hegde, V., Vighnesh, K. R., Kamath, S. D., Viswanath, C. D., Almuqrin, A. H., Sayyed, M. I., ... & Keshavamurthy, K. (2024). Near-infrared and green light emission spectroscopic characteristics of Er^{3+} doped alumina-phosphate glasses. *Applied Physics A*, 130(6), 411.

[58] Luo, F., Xing, J., Qin, Y., Zhong, Y., Shang, F., & Chen, G. (2022). Up-conversion luminescence, temperature sensitive and energy storage performance of lead-free transparent $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ glass-ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 910, 164859.

[59] Kochanowicz, M., Zmojda, J., & Dorosz, D. (2014). Fluorosilicate and fluorophosphate superfluorescent multicore optical fibers co-doped with $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. *Optical Fiber Technology*, 20(3), 245-249.

[60] Han, K., Yu, F., Guo, Y., Zhou, D., & Dong, W. (2016). Spectroscopic properties and energy transfer study of $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped in borosilicate glass for 1.0 m emission. *Journal of Luminescence*, 177, 361-365.

[61] Fuchi, S., Sakano, A., & Takeda, Y. (2008). Wideband infrared emission from Yb^{3+} -and Nd^{3+} -doped $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ glass phosphor for an optical coherence tomography light source. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(10R), 7932.

[62] Meza-Rocha, A. N., Camarillo, I., Lozada-Morales, R., & Caldiño, U. (2017). Reddish-orange and neutral/warm white light emitting phosphors: Eu^{3+} , Dy^{3+} and $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ in potassium-zinc phosphate glasses. *Journal of Luminescence*, 183, 341-347.

[63] Annapoorani, K., Murthy, N. S., Ravindran, T. R., & Marimuthu, K. (2016). Influence of Er^{3+} ion concentration on spectroscopic properties and luminescence behavior in Er^{3+} doped Strontium telluroborate glasses. *Journal of Luminescence*, 171, 19-26.

[64] Wantana, N., Khongchaiyaphum, F., Kaewnuam, E., Kirdsiri, K., Minh, P. H., Kothan,

- S., & Kaewkhao, J. (2024). New Er³⁺-doped gadolinium borogermanate glasses for optical telecommunication. *Radiation Physics and Chemistry*, 225, 112088.
- [65] Shi, D. M., Zhao, Y. G., & Wang, X. F. (2011). Enhanced 1.53- μ m and lowered upconversion luminescence in Er³⁺-doped Ga₂O₃-GeO₂-Bi₂O₃-Na₂O glass by codoping rare earths. *Physica B: Condensed Matter*, 406(13), 2588-2593.
- [66] Suthanthirakumar, P., Karthikeyan, P., Manimozhi, P. K., & Marimuthu, K. (2015). Structural and spectroscopic behavior of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped boro-tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 410, 26-34.
- [67] León-Luis, S. F., Rodríguez-Mendoza, U. R., Martín, I. R., Lalla, E., & Lavín, V. (2013). Effects of Er³⁺ concentration on thermal sensitivity in optical temperature fluorotellurite glass sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176, 1167-1175.
- [68] R. El-Mallawany, A. Patra, C.S. Friend, R. Kapoor, P.N. Prasad (2004). Study of luminescence properties of Er³⁺-ions in new tellurite glasses. *Optical Materials*, 26, 267-270.
- [69] Choi, Y. G., Kim, K. H., Park, S. H., & Heo, J. (2000). Comparative study of energy transfers from Er³⁺ to Ce³⁺ in tellurite and sulfide glasses under 980 nm excitation. *Journal of Applied Physics*, 88(7), 3832-3839.
- [70] Wantana, L., Wei, X., Bin, D., Shu-Feng, L., Jian-Hua, D., Yu-Qi, C., & Hai-Tao, Y. (2010). Up-conversion photoluminescence characteristics of Yb³⁺: Er³⁺: Tm³⁺ co-doped borosilicate glasses. *Chinese Physics B*, 19(4), 047801.
- [71] Soriano-Romero, O., Espinosa-Cerón, M. Y., Carmona-Téllez, S., Caldiño, U., Zayas, M. E., Falcony, C., ... & Meza-Rocha, A. N. (2025). Up-conversion and down-shifting emission traits of Er³⁺-doped CdO-V₂O₅-ZnO-B₂O₃ novel inverted glasses for photonic applications. *Optical Materials*, 163, 116970.
- [72] Li, Y., Zhang, J., Zhang, X., Luo, Y., Ren, X., Zhao, H., ... & Yan, C. (2009). Near-infrared to visible upconversion in Er³⁺ and Yb³⁺ codoped Lu₂O₃ nanocrystals: enhanced red color upconversion and three-photon process in green color upconversion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(11), 4413-4418.v,
- [73] Espinosa-Cerón, M. Y., Meza-Rocha, A. N., Carmona-Téllez, S., Chacón, C., Soriano-Romero, O., & Lozada-Morales, R. (2021). Effect of radiative energy transfer and direct excitation on the up-conversion and down-shifting emission properties of Er³⁺-doped Zn₃(VO₄)₂. *Journal of Luminescence*, 238, 118239.
- [74] Almulhem, N. K. (2025). Investigation of infrared to visible light upconversion in oxyfluorophosphate glass containing Yb³⁺/Er³⁺ ions: NK Almulhem. *Optical and Quantum Electronics*, 57(6), 342.