



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

**Síntesis y caracterización espectroscópica del
 $Ca_3(VO_4)_2$ activado con Sm^{3+} para aplicaciones
fotoluminiscentes.**

T E S I S

como requisito para la obtención del grado de

Licenciada en Física Aplicada

presenta

Andrea Sánchez Sánchez

Asesores:

Dr. Omar Soriano Romero

M.C. Andrés Alfonso Saavedra Romero

Puebla, Puebla, México

Marzo, 2026

Síntesis y caracterización espectroscópica del $Ca_3(VO_4)_2$ activado con Sm^{3+} para aplicaciones fotoluminiscentes.

Andrea Sánchez Sánchez

Comité

Dr. Salvador Carmona Téllez
Presidente

Dra. Laura Elvira Serrano de
La Rosa
Secretario

Dr. Roberto Ramírez Sánchez
Vocal

M.C. Rosario Libertad Cruz
Flores
Suplente

Dr. Omar Soriano Romero
M.C. Andrés A. Saavedra
Romero
Asesores

A mi, que no me rendi
aunque sentía que ya no podía.

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Rosendo L. Lozada Morales por el apoyo, tanto como permitirme trabajar en sus instalaciones como el apoyo que me otorgo en la inscripcion al programa 'Beca Proyectos VIEP' con el folio BPV/404 que impulsó el termino de esta tesis.

A mis asesores él Dr. Omar Soriano Romero y al M.C. Andrés A. Saavedra Romero por tenerme paciencia para terminar esta tesis y guiarme en cada paso de este escrito.

A los sinodales que se tomaron el tiempo para leer esta tesis, y estar presentes en la parte final de mi licenciatura.

A mis padres y hermanos por que fueron un pilar para terminar mis estudios de licenciatura y a quien les debo mucho.

A mis amigos que estuvieron ahi cada vez que sentía que no podía.

A Andrea Corona, Jimena González y Esmeralda González por ser mis grandes y mejores amigas, que me vieron en mi mejor y peor momento.

A Ivan Campa por demostrarme que aunque este en una montaña rusa de emociones, puedo seguir adelante.

Esta tesis esta especialmente escrita para dedicarse a Caterin; a ella, a los que estan y a los que ya no estan. Los amo mis bebes.

Índice general

Resumen	v
Objetivos	vi
Introducción	vii
1 Marco Teórico	1
1.1 Estado sólido	1
1.2 Espectroscopia Raman	3
1.3 Reflectancia difusa	5
1.4 Espectro de excitación y emisión	7
1.4.1 Fotometría	9
1.4.2 Tiempos de vida media	10
1.4.3 Modelo de Inokuti-Hirayama	11
2 Metodología experimental	12
2.1 Técnica de reacción de estado sólido	12
2.2 Caracterización XRD	12
2.3 Caracterización de espectro Raman	13
2.4 Caracterización UV-Vis-NIR	15
2.5 Caracterización de espectroscopias de emisión y excitación	16
3 Resultados y Discusiones	17
3.1 Difracción de rayos X	17
3.2 Espectroscopia Raman	19
3.3 Reflectancia difusa	21
3.4 Espectroscopia de excitación y emisión	23
3.4.1 Fotometría	26
3.4.2 Aplicación en iluminación de cultivos	28
3.4.3 Tiempos de vida media	29
4 Conclusiones	31
5 Anexos	32
Bibliografías	34

Resumen

Un conjunto de siete muestras de $Ca_3(VO_4)_2$ dopadas con diferentes concentraciones de Sm fueron sintetizadas por reacción de estado sólido a 1100°C. Los patrones de difracción de todas las muestras revelan una fase trigonal con el grupo espacial R_{3C} (161). La espectroscopia Raman reveló la presencia de modos vibración $\omega(O - Ca - O)$, $\beta(V - O - V)$ y $\nu_s(V - O)$ asociados a los enlaces del compuesto $Ca_3(VO_4)_2$. El espectro de reflectancia difusa presenta las bandas de absorción pertenecientes a las transiciones del Sm^{3+} : ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$, ${}^6P_{5/2}$, ${}^6F_{11/2}$, ${}^6F_{9/2}$, ${}^6F_{7/2}$, ${}^6F_{5/2}$, ${}^6F_{3/2}$, ${}^6H_{15/2}$ y ${}^6F_{1/2}$, respectivamente. Se determinó mediante la teoría de Kubelka-Munk la energía de band gap indirecto de la cual se observa un incremento de energía del 3.0 a 3.7 eV, para las muestras $Ca_3(VO_4)_2$ a $Ca_3(VO_4)_2:6.0Sm$, respectivamente. El espectro de excitación de la muestra de $Ca_3(VO_4)_2:1.5 Sm$ obtenido al monitorear la emisión en 647 nm, presenta bandas de excitación relacionadas a las transiciones ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4D_{3/2}$, ${}^4D_{1/2}$, ${}^6P_{7/2}$, ${}^6P_{3/2}$, ${}^6P_{5/2}$, ${}^4M_{19/2}$, ${}^4G_{9/2}$, ${}^4M_{17/2}$, ${}^4F_{5/2}$, ${}^4I_{13/2}$, ${}^4M_{15/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{9/2}$ y ${}^4G_{7/2}$. A partir del espectro de excitación se determina que las longitudes de onda de 350 y 406 nm permitirán activar al sistema $Ca_3(VO_4)_2:xSm$ de forma indirecta (por transferencia de energía $[VO_4]^{3-} \rightarrow Sm^{3+}$) y directa ($Sm^{3+}: {}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$), respectivamente. Los espectros de emisión bajo las longitudes de onda de excitación 312 y 406 nm, presentan las cuatro bandas de emisión características de Sm^{3+} : ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, ${}^6H_{7/2}$, ${}^6H_{8/2}$ y ${}^6H_{11/2}$. A partir de los espectros de emisión obtenidos para las longitudes de onda de excitación 312 y 406 nm se obtienen emisiones de tonalidad naranja con una pureza de color en el intervalo de 90.8 a 99.5 %. Los tiempos promedio obtenidos de los perfiles de vida media decrecen en el intervalo de 810.10 - 326.80 μs , en función del incremento en la concentración de Sm, lo cual confirma la parencia de transferencia de energía entre iones de Sm, y a través del modelo de Inokuti-Hirayama se determina que los mecanismos de transferencia de energía, se encuentran mediados por una interacción eléctrica de tipo dipolo-dipolo. La correlación de los resultados obtenidos indican que el $Ca_3(VO_4)_2$ es adecuado para aplicaciones en diodos emisores de estado sólido de luz naranja.

Objetivos

Objetivo general

- Sintetizar el $Ca_3(VO_4)_2$ con diferentes concentraciones de Sm^{3+} mediante la técnica de reacción de estado sólido, para estudiar sus propiedades estructurales y fotoluminiscentes.

Objetivos particulares

- Determinar las condiciones óptimas de síntesis por reacción de estado sólido del compuesto $Ca_3(VO_4)_2$ con diferentes concentraciones de Sm^{3+}
- Caracterizar la estructura del compuesto $Ca_3(VO_4)_2$ con diferentes concentraciones de Sm^{3+} mediante difracción de rayos X y determinar el límite de solubilidad
- Resolver los espectros Raman para identificar los principales modos de vibración y su variación en función del contenido de Sm^{3+} .
- Determinar el borde de absorción y la energía de brecha prohibida indirecta, mediante los espectros de reflectancia difusa y la teoría de Kubelka-Munk.
- Establecer las longitudes de onda de excitación principales a través de la espectroscopia de excitación.
- Registrar los espectros de emisión bajo las principales longitudes de onda de excitación.
- Determinar el tiempo de vida luminiscente en función del contenido de Sm^{3+} .
- Presentación y defensa de la tesis.

Introducción

La estructura del vanadato ha sido objeto de estudio desde el siglo XIX. Fue descubierto en 1801 por el hispano-mexicano Andrés Manuel del Río [1]. Sin embargo, fue en 1831 cuando el químico sueco Nils Gabriel Sefström lo nombró "vanadio", en honor a Vanadis, la diosa nórdica [2]. Durante el siglo XX, el descubrimiento de sus propiedades luminiscentes impulsó una gran cantidad de estudios, en los que se destaca la resolución de su estructura por rayos X, así como también, se comenzaron a postular teorías sobre sus propiedades fotoluminiscentes [3] [4]. Con el paso del tiempo, los resultados de diferentes investigaciones han sentado las bases para su estudio, caracterización y aplicación.

En la actualidad, el estudio de vanadatos ha generado gran interés en la investigación en materiales fotoluminiscentes, ya que la transferencia de carga del orbital 2p del O^{2-} al orbital 3d del V^{5+} en unidades tetraédricas $[VO_4]^{3-}$, promueve recombinaciones electrónicas de los estados excitados ${}^3T_2 + {}^3T_1$ a el estado base 1A_1 . Esta transición origina una amplia banda de emisión desde 400 a 800 nm. Esta banda de emisión varía en función del sistema cristalino, el metal estabilizante (M^{2+}) y los posibles dopantes [5] [6].

En investigaciones recientes sobre materiales emisores de luz se ha destacado el uso de vanadatos, ya que, por su estructura electrónica, presentan una amplia banda de excitación de 250 a 390 nm [7], la cual puede activarse con chips comerciales de AlGaIn con emisión ultravioleta (365 nm) [8].

Un caso particular es el vanadato de calcio ($Ca_3(VO_4)_2$), el cual presenta una estructura cristalina trigonal [4]. En el $Ca_3(VO_4)_2$, el ion Ca presenta una carga 2+ y se encuentra en cinco sitios con poliedros de diferentes números de coordinación, los sitios Ca_1 y Ca_3 son poliedros de coordinación ocho, el sitio Ca_2 es un poliedro de coordinación siete y los sitios Ca_4 y Ca_5 son poliedros de coordinación seis. Estos poliedros son agrupados en dos grupos diferentes de simetría puntual $C_3(Ca_1, Ca_2$ y $Ca_3)$ y $C_1(Ca_4$ y $Ca_5)$ [9]. Por otro lado, el ion de V presenta una carga 5+ y se ubica en un poliedro de coordinación cuatro, que presenta un grupo de simetría puntual T_d [10].

El ($Ca_3(VO_4)_2$) es una matriz versátil, ya que ha presentado la capacidad para estabilizar iones de tierras raras. Debido a que los iones lantánidos trivalentes (Ln^{3+}) se pueden incorporar en los sitios de coordinación asociados al ion Ca^{2+} . Esto es posible ya que, presentan gran similitud en su radio iónico, número de coordinación y carga, según las reglas de Hume-Rothery [11]. La incorporación de lantánidos en la estructura del ($Ca_3(VO_4)_2$) modifica las propiedades electrónicas y ópticas del material, permitiendo sintonizar sus características fotoluminiscentes para diferentes aplicaciones [12]. Entre los lantánidos viables para su incorporación en el ($Ca_3(VO_4)_2$) se encuentran: el europio (Eu^{+3}), que proporciona una emisión roja estrecha e intensa alrededor de 612 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), útil para mejorar el índice de reproducción cromática y obtener emisiones de tonalidad cálida en LEDs recubiertos con fósforos [13]; terbio (Tb^{+3}) cuyos iones como centros emisores de tonalidad verdosa, con una longitud de onda alrededor de 550 nm (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) cuando se exponen a diferentes radiaciones, lo que permite su uso en dosimetría [14]; neodimio (Nd^{+3}), se caracteriza por presentar tres bandas de emisión infrarroja alrededor de 880,

1060 y 1350 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$), bandas de emisión típicamente utilizadas en láseres de estado sólido y fibra óptica [15]; disprosio (Dy^{+3}), este lantánido presenta dos emisiones características de tonalidad azul y amarilla, ubicadas en 450 y 575 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$), lo cual, lo hace útil como coadyuvante en la generación de luz blanca [16]; y samario (Sm^{+3}), ion lantánido que se caracteriza por presentar una intensa banda de excitación en 406 nm resonante con diodos de emisión azul comerciales (AlGaIn y AlGa) y dos intensas bandas de emisión en 600 y 650 nm aplicable en modulación de luz blanca y crecimiento de cultivos. En particular, el Sm^{+3} es un candidato adecuado para incorporarse en el $Ca_3(VO_4)_2$ debido a que su radio iónico es similar al de Ca^{2+} , lo que permite una sustitución de forma sencilla en la red cristalina sin alterar significativamente el orden a largo alcance. De igual modo, los grupos de $[VO_4]^{3-}$ pueden transmitir energía al Sm^{+3} mejorando la eficiencia fotoluminiscente [17].

Activando, algunas transiciones electrónicas del Sm^{3+} $H_{5/2} \rightarrow ^6P_{3/2}, ^6P_{5/2}, ^4M_{19/2}, ^4G_{9/2}, ^4M_{17/2}, ^4F_{5/2}, ^4I_{13/2}, ^4M_{15/2}, ^4I_{11/2}, ^4I_{9/2}$ y $^4G_{7/2}$ [18], ya que se superponen con la amplia emisión de la unidad $[VO_4]^{3-}$ ($^1T_2, ^1T_1 \rightarrow ^1A_1$, 400-800 nm) lo que promueve dos canales de activación de ion Sm^{3+} : i) forma indirecta por transferencia de energía $[VO_4]^{3-} \rightarrow Sm^{3+}$ y ii) forma directa a los iones de Sm^{3+} ubicados en los dos tipos de grupos de simetría disponibles en la celda C_3 y C_1 de forma directa mediante la emisión característica del $Ca_3(VO_4)_2$, ya que algunas de sus transiciones electrónicas suelen ocurrir aproximadamente en el intervalo 300-500 nm [19].

Por lo explicado previamente, la presente tesis de licenciatura pretende ampliar el conocimiento sobre el $Ca_3(VO_4)_2$ activado con Sm^{+3} . Para este fin, se empleará la técnica de síntesis por reacción de estado sólido para la fabricación de las muestras. Posteriormente, las muestras que se obtengan serán caracterizadas estructuralmente mediante difracción de rayos X. Los modos vibracionales de la red se determinan mediante espectroscopia Raman. Se determinará la naturaleza de la energía de brecha prohibida a través de la espectroscopia de reflectancia difusa y la teoría de Kubelka-Munk. Finalmente, se abordarán de manera minuciosa las características fotoluminiscentes mediante la espectroscopia de excitación, emisión, fotometría y tiempos de vida media.

Marco Teórico

1.1 Estado sólido

Los sólidos son materiales que se caracterizan por tener volumen y forma definidos, debido a que sus partículas (átomos, moléculas o iones) se encuentran organizadas [20]. De manera general, los sólidos se clasifican en dos tipos:

- Sólidos amorfos: carecen de un orden a larga distancia, aunque ciertas regiones pueden estar ordenadas (orden a corto alcance). Su punto de fusión es gradual, al aumentar la temperatura se ablandan. Son materiales isotrópicos, y se fracturan en forma irregular.
- Sólidos cristalinos: presentan un ordenamiento geométrico a corto y largo alcance, distribuido en celdas unitarias formando redes simétricas, poseen un punto de fusión definido debido a su estructura uniforme y son materiales anisotrópicos [20].

En este caso en particular, se estudiarán los sólidos cristalinos. La formulación teórica para el estudio de sólidos cristalinos comienza al considerar un arreglo infinito de puntos en el espacio, llamado red, descrito matemáticamente como:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (1.1.1)$$

donde, $\vec{R}$ es el vector posición de los puntos en la red; $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ son los vectores unitarios y n_1, n_2, n_3 son números enteros. A cada punto de la red se le asocia un conjunto de partículas (átomos o moléculas) llamado base. De tal modo, que la estructura cristalina es la suma de la red y la base [20] [21][22]:

$$\text{Estructura cristalina} = \text{red} + \text{base} \quad (1.1.2)$$

La porción mínima de la red es llamada celda. La celda es representada mediante un paralelepípedo con seis parámetros (tres ángulos y tres lados), que al repetirse sobre las tres direcciones genera toda la estructura cristalina. Existen dos tipos de celda [20][21] [22]:

- Celda primitiva: contiene un solo punto en la red.
- Celda unitaria o no primitiva: contiene más de un punto en la red.

Para ambas celdas, el volumen V está dado por el producto escalar de los vectores unitarios $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ [20] [21][22]:

$$V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad (1.1.3)$$

en tres dimensiones se requieren catorce tipos de redes diferentes para describir los diferentes grupos de simetría puntual (ver el Cuadro 1.1) [20]:

Sistema	Simbolo	Nombre completo	Puntos por celda convencional
Cúbico	SC(P)	Cúbica simple	1
	BCC(I)	Cúbica centrada en el cuerpo	2
	FCC(F)	Cúbica centrada en las caras	4
Trigonal	P	Tetragonal simple	1
	I	Tetragonal centrada en el cuerpo	2
Ortorrómbico	P	Ortorrómbica simple	1
	C	Ortorrómbica centrada en bases	2
	I	Ortorrómbica centrada en el cuerpo	2
	F	Ortorrómbica centrada en las caras	4
Hexagonal	P	Hexagonal	1 (pero con base de 2 átomos)
Trigonal	R	Romboédrica	1
Monoclínico	P	Monoclínica simple	1
	C	Monoclínica centrada en bases	2
Triclínico	P	Triclínica	1

Cuadro 1.1: Clasificación de los siete sistemas cristalinos [20].

Para indagar en la estructura cristalina de un compuesto es necesario entender la interacción de la radiación de rayos X con los planos cristalinos que forman al cristal. La difracción de un haz de rayos X ocurre debido a que los cristales se disponen en planos de átomos separados por una distancia d del orden de la longitud de onda de la radiación de rayos X ($1.54 \text{ \AA}$). Cuando un haz incide sobre uno de los planos, este se difracta en todas las direcciones, si las ondas dispersadas se encuentran en fase, se produce interferencia constructiva, en caso contrario, se produce interferencia destructiva. Este comportamiento esta descrito por la ecuación (1.1.4), conocida como ley de Bragg [20]:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1.1.4)$$

donde, n es el número de orden de la difracción, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es la distancia entre los planos atómicos del cristal y θ es el ángulo de incidencia y reflexión de los rayos X.

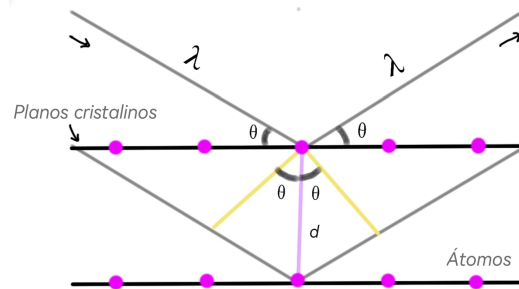


Figura 1.1: Representación de la ley de Bragg, adaptada de la referencia [20].

1.2 Espectroscopia Raman

Todo espectro de luz se clasifica como radiación electromagnética, la cual consiste en campos eléctricos y magnéticos oscilantes. Más aún, la luz muestra un comportamiento de partícula, ya que, los fotones pueden considerarse como el conjunto de cuantos de energía, y pueden ser caracterizados por su longitud de onda, frecuencia o energía, según lo describe la ecuación de Planck [22]:

$$E_p = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (1.2.1)$$

donde E_p es la energía del fotón, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia, λ la longitud de onda y c la velocidad de la luz. Tomando esto en consideración, imaginemos que hacemos incidir un haz de fotones sobre un conjunto de moléculas que se encuentran en un estado de vibración base E_n , posterior a esta perturbación observaremos diferentes formas de recombinación en la energía vibracional de las moléculas.

- Dispersión elástica (Rayleigh): la energía de los fotones es absorbida por las moléculas, incrementando su energía de vibración a un estado excitado E_m y posteriormente liberando esa energía para que las moléculas regresan a su estado vibracional fundamental E_n .
- Dispersión Raman o dispersión inelástica: la energía de los fotones es absorbida por las moléculas incrementando los estados de vibración a energías superiores, que posteriormente se recombinaran a un nivel E_{n+1} por encima del estado base E_n (dispersión Stokes) o un nivel E_{n-1} por debajo del estado base E_n (dispersión anti-Stokes) [23].

En la Figura 1.2, se esquematiza los diferentes tipos de dispersión. Por lo tanto, el fenómeno Raman describe colisiones inelásticas entre fotones y moléculas, en las cuales, parte de la energía de lo fotones incidentes se transfiere a las moléculas, o viceversa. Como resultado, las moléculas cambian su estado de energía vibracional y el fotón dispersado presenta un cambio en su energía y, por ende, en su frecuencia [24][23].

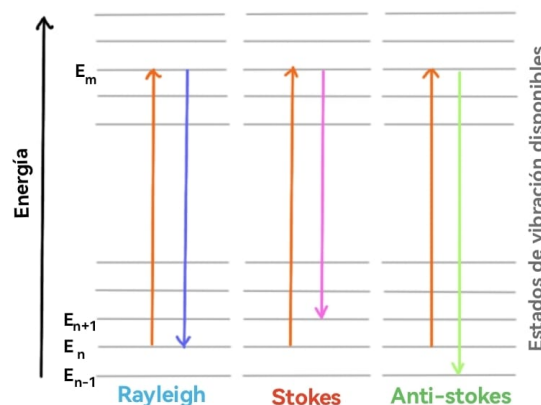


Figura 1.2: Tipos de dispersión.

Para la espectroscopia Raman, las reglas de selección indican que una vibración es activa en Raman, si existe un cambio en la polarizabilidad de la molécula durante la colisión [23]. En esta dirección las moléculas pueden ser vistas como un conjunto de átomos unidos por resortes, que representa a sus enlaces químicos. Cuando se presenta la colisión entre los fotones y las moléculas, los enlaces empezarán a vibrar para los cuales identificamos dos tipos:

- Vibración de tensión ν : ocurre cuando cambia su distancia y los átomos se mueven sobre el mismo plano. A su vez, pueden ser simétricas cuando los movimientos son coordinados, o asimétricos que son movimientos que tienden a ser opuestos (ver Figura 1.3).
- Vibración de deformación: este tipo de movimiento permite a los enlaces cambiar la distancia y ángulos entre los enlaces de los átomos, haciendo posible movimiento fuera del plano. Dichos movimientos son, tijereo (scissoring, δ), balanceo (rocking, ρ), aleteo (wagging, ω), o torsión (twisting, τ) [24] (ver Figura 1.3).

Cada vibración molecular tiene una frecuencia característica que depende de sus átomos y de la fuerza de cada enlace, que definirá los grados de libertad vibracionales de una molécula y que será proporcional al número de bandas observables en su espectro [23].

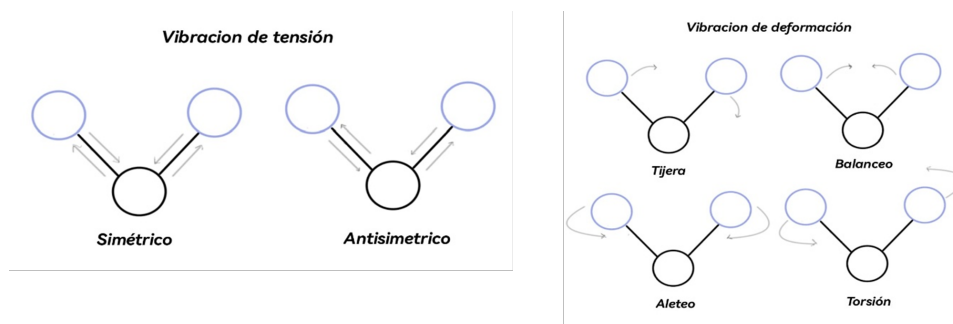


Figura 1.3: Representación de los modos vibracionales moleculares por flexión y deformación.

1.3 Reflectancia difusa

En la teoría de radiación electromagnética existe una distribución de frecuencias que se extiende desde las ondas de radio de baja frecuencia hasta los rayos gamma [25]. Esta radiación es clasificada según su longitud de onda o su frecuencia, tal y como se muestra en la Figura 1.4.

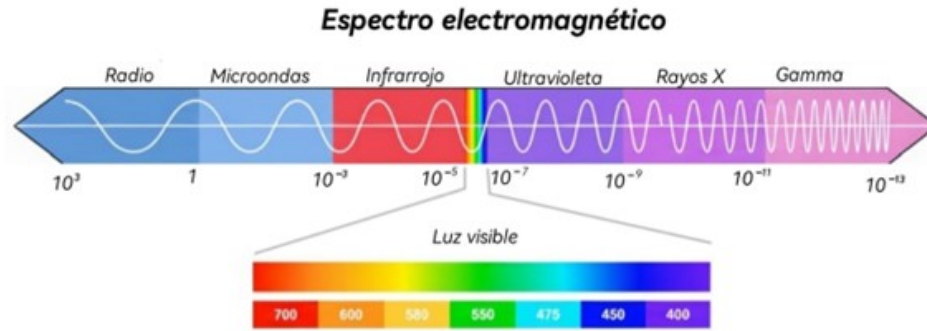


Figura 1.4: Imagen ilustrativa del espectro electromagnético con sus respectivos rangos de longitud de onda, adaptado de la referencia [26].

Cuando la radiación del espectro electromagnético incide sobre algún material, la energía de dicha radiación produce en la materia diferentes respuestas. Estas pueden ocurrir simultáneamente, como son:

- **Absorción:** en este proceso, la materia captura la energía de los fotones incidentes. Dicha energía puede ser absorbida por los diferentes niveles electrónicos de los átomos que constituyen el material promoviendo transiciones electrónicas de estado base a estados excitados.
- **Reflexión:** en este proceso, la luz se refleja al incidir sobre una superficie. Existen dos tipos principales, y la clave es la rugosidad de la superficie:
 - **Reflexión especular:** ocurre cuando la luz rebota en una superficie lisa y pulida, donde su ángulo de incidencia es igual que el ángulo de reflexión.
 - **Reflexión difusa:** ocurre cuando la luz incide sobre una superficie rugosa o irregular, donde los rayos paralelos se reflejan en diferentes direcciones.
- **Transmisión:** en este fenómeno, la luz atraviesa el material sin que su energía sea absorbida. Esto ocurre cuando los fotones pasan a través de los espacios entre los átomos/moléculas sin interactuar con ellos.
- **Dispersión (scattering):** en este tipo de interacción, la luz cambia su dirección de propagación al colisionar con partículas o irregularidades del material [25].

La espectroscopia de reflectancia difusa (Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS) ocurre cuando la luz incide sobre un material y se dispersa en múltiples direcciones debido a las interacciones repetidas con partículas o irregularidades en la superficie [25][27]. Esta

técnica permite revelar las bandas de absorción características de un material, manifestándose como sumideros en el espectro, y puede proporcionar información indirecta acerca del borde de absorción y su energía de brecha prohibida. [27]. Es importante destacar que la reflectancia difusa no mide directamente la absorbancia del material; se requiere una transformación matemática para relacionarla con la absorbancia. Además, dicha relación no es lineal con la concentración, por lo que se necesitan modelos como el de Kubelka–Munk. Este modelo permite relacionar las propiedades ópticas de absorción y dispersión del material con su reflectancia difusa, caracterizando el material mediante dos parámetros:

- El coeficiente de absorción (K).
- El coeficiente de dispersión (S).

La ecuación Kubelka-Munk (KM) permite convertir el valor de la reflectancia difusa R medido de manera experimental, en una función que es directamente proporcional a la razón entre el coeficiente de absorción y el de dispersión, como se describe en la ecuación (1.3.1) [27] [28]:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (1.3.1)$$

donde $F(R)$ es la reflectancia difusa a partir del modelo de KM; R es la reflectancia difusa, K es el coeficiente de absorción y S es el coeficiente de dispersión.

Cuando los átomos se juntan para formar sólidos los niveles atómicos discretos se desdobl原因a la interacción de átomos vecinos, y por el principio de Pauli que nos indica que los electrones idénticos no pueden ocupar el mismo estado cuántico, los niveles se ensanchan formando bandas de energía. De entre estas se distinguirán la banda de valencia y la banda de conducción. La banda de valencia es el nivel de mayor energía que pueden ocupar los electrones. Mientras que la banda de conducción es la banda consecutiva en energía generalmente vacía a la cual pueden transitar los electrones después de un estímulo energético. Al espacio entre la banda de valencia y conducción la denotaremos como energía de brecha prohibida (band gap E_g), la figura 1.5 presenta las bandas de valencia, conducción y E_g . El band gap (E_g) puede ser estimado a través de la ecuación (1.3.1) [28][29]:

$$A(h\nu - E_g) = (F(R) \times h\nu)^n \quad (1.3.2)$$

donde $F(R)$ es la reflectancia difusa obtenida por el modelo de KM. A es una constante; h es la constante de Planck, ν es la frecuencia; y n toma el valor de $n = 1/2$ si es band gap indirecto y $n = 2$ si es band gap directo [29].

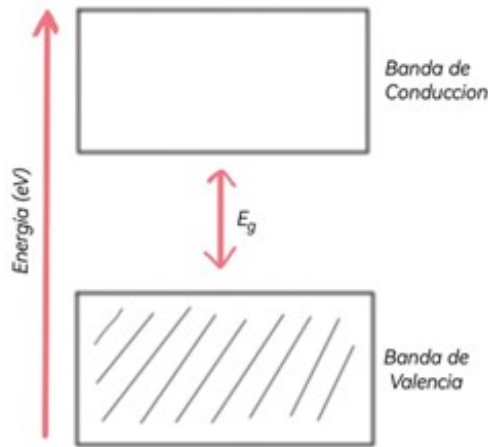


Figura 1.5: Representación a la banda de valencia, la banda de conducción y la energía de band gap. Adaptado de la referencia [29].

1.4 Espectro de excitación y emisión

Como se discutió previamente, los niveles de energía asociados a los electrones de los átomos que componen un sistema material definen las bandas de valencia y conducción. Además, el espacio entre estas bandas denotado como energía de brecha prohibida (Band gap, E_g) puede en función de su valor energético ser de utilidad para alojar niveles electrónicos asociados a átomos dopantes/activadores. En esta dirección consideremos un modelo simplificado para un átomo dopante. Este modelo constara de tres niveles de energía E_0, E_1, E_2 como presenta en la figura 1.6. Ahora bien, supongamos que un haz de fotones incide sobre el medio del material dopado con algún ion en específico. Asumamos que la energía de los fotones incidentes corresponde a la energía $E_2 - E_0$, a partir de aquí pueden ocurrir los siguientes mecanismos de transiciones electrónicas. Primeramente, los electrones absorberán la energía de los fotones para transitar del estado E_0 al estado E_2 , y debido a que el flujo de fotones no es continuo, parte de los electrones se recombinarán de forma radiativa y no radiativa. Algunos electrones se recombinarán de manera no radiativa al estado E_1 para posteriormente recombinarse de forma radiativa al estado E_0 liberando fotones de menor energía que los utilizados para activar el sistema (mecanismos downshifting). A medida del incremento en la concentración de ion activador además de la disipación no radiativa $E_2 \rightarrow E_1$ parte de la energía será disipada por mecanismos de transferencia entre átomos vecinos.

Con la finalidad de establecer la mejor manera de activar al material y cuantificar su fotoluminiscencia, es necesario hacer uso de la espectroscopia de excitación y emisión. La espectroscopia de excitación consiste en medir la intensidad de la emisión fotoluminiscente de una muestra en función de la longitud de onda de excitación, monitoreando la emisión en una longitud de onda fija. Esta técnica permite identificar las principales energías de activación para estimular el fenómeno de la fotoluminiscencia, revelando así, las energías de los diferentes niveles electrónicos excitados [30][31]. Por otra parte, la espectroscopia de emisión registra la intensidad de la radiación fotoluminiscente emitida por un material

en un intervalo de energía, mientras se mantiene constante la longitud de onda de excitación. Este método proporciona información directa sobre las recombinaciones radiativas de los estados excitados a niveles intermedios y estado base [30][31]. El análisis conjunto de ambos espectros excitación y emisión ofrece una visión completa de las transiciones electrónicas presentes, la forma en que se recombinan los electrones en los diferentes niveles de energía definidos en el material, además de dar una idea de la eficiencia luminiscente de los materiales. Por ello, son herramientas fundamentales en el estudio de compuestos orgánicos, inorgánicos y de sistemas dopados con iones de tierras raras.

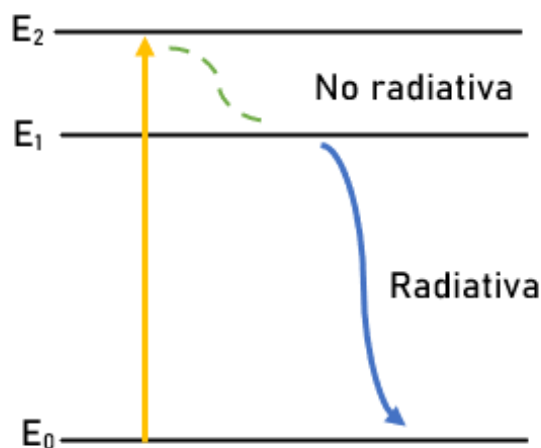


Figura 1.6: Niveles energéticos.

1.4.1 Fotometría

La colorimetría CIE surge como un método para estandarizar la percepción del color, utilizando un observador normalizado y fuentes de luz definidas, que permiten describir el color de manera cuantitativa y reproducible. Las bases de la medición de color en el espectro visible se centran en cuantificar la intensidad de las emisiones primarias, azul, verde y rojo en una fuente de iluminación sujeta a estudio, para después de su análisis asociar una coordenada, temperatura y tonalidad de color. En 1931, la Comisión Internacional de Iluminación (CIE) creó un espacio de color que permite representar cualquier tonalidad visible por el ojo humano usando coordenadas numéricas. Este sistema se define a partir de tres medidas arbitrarias X, Y y Z, como estímulos de color de referencia, con los cuales se pueden representar todos los colores reales. Este sistema se conoce como el espacio de color CIE XYZ [32] [33].

Para realizar la clasificación de color se necesita obtener la distribución de la radiación de la fuente de luz ($E(\lambda)$), el grado de reflexión del objeto ($R(\lambda)$) y la función colorimétrica del observador. La radiación espectral ($S(\lambda)$) que llega al observador se expresa como:

$$S(\lambda) = E(\lambda)R(\lambda) \quad (1.4.1)$$

La radiación de la fuente de luz que ilumina el objeto se reduce un cierto porcentaje para cada longitud de onda ($\Delta\lambda$). Por lo que para calcular los valores triestímulo XYZ se utiliza la ecuación (1.4.2) :

$$X = \sum_{400}^{700} E(\lambda)R(\lambda)\bar{x}(\lambda)\Delta\lambda \quad (1.4.2)$$

donde $E(\lambda)$ es la radiación de la fuente de luz, $R(\lambda)$ el grado de reflexión del objeto, y $\bar{x}$ la función colorimétrica del observador estándar [32] [33]. Con los valores triestímulo XYZ, se pueden determinar las coordenadas de color según las ecuaciones :

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (1.4.3)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (1.4.4)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} = 1 - x - y \quad (1.4.5)$$

donde x es la proporción relativa de rojo, y la proporción de verde y z es la resta de 1 menos los dos anteriores, la figura 1.7, presenta un ejemplo del diagrama CIE1931.

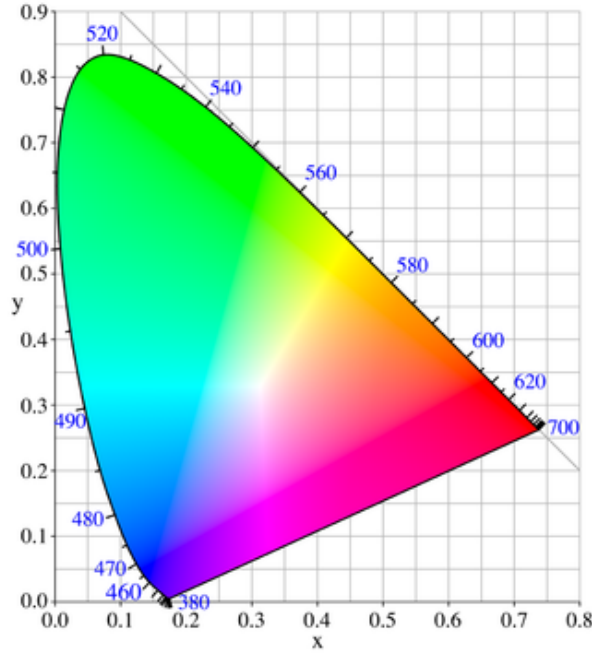


Figura 1.7: Ejemplo de colorimetría CIE1931, tomado de [34].

1.4.2 Tiempos de vida media

El tiempo de vida media τ de una transición electrónica describe el tiempo promedio en que un electrón excitado permanece en dicho estado antes de regresar al estado fundamental. Este tiempo corresponde al intervalo durante el cual la intensidad de la luminiscencia decae tras cesar la fuente de excitación [35]. El proceso decaimiento ocurre debido a que los electrones excitados no regresan simultáneamente a su nivel fundamental, sino que siguen una distribución exponencial del tipo:

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad (1.4.6)$$

donde $I(t)$ es la intensidad de emisión en el tiempo t , I_0 es la intensidad inicial y τ es el tiempo de vida media del estado excitado. El valor de τ depende de la naturaleza del material, de los mecanismos de desexcitación radiativos y no radiativos, así como del entorno químico o cristalino donde se encuentre el emisor [30][35]. Además, puede ser estimado a partir de datos de perfiles de vida media experimentales según la ecuación:

$$\tau = \frac{\int I(t) t dt}{\int I(t) dt} \quad (1.4.7)$$

En general el valor del tiempo de vida media τ disminuye en función del incremento en la concentración de los centros luminiscentes, lo que es una evidencia de transferencia de energía entre los centros luminiscentes [35]

1.4.3 Modelo de Inokuti-Hirayama

Una herramienta de mucha utilidad para el estudio de los mecanismos de transferencia de energía por resonancia según Forster/Dexter para sólidos activados con iones dopantes es el modelo de Inokuti-Hirayama (IH). El modelo de IH toma en consideración la existencia de transferencia de energía no radiativa entre un donador (D) y un aceptor (A), sin tomar en consideración efectos de transferencia de energía inversa. Este mecanismo de transferencia de energía es promovido por interacciones eléctricas [36]. Asume tres condiciones para poder ser aplicable, las cuales son:

- Los aceptores se distribuyen aleatoriamente alrededor del donador.
- No hay migración de energía entre donadores, es decir la transferencia de energía es unidireccional ($D \rightarrow A$).
- Se asume que el tiempo de vida intrínseco (τ_D) es el relacionado a la muestra activada solo con donadores (sin aceptores).

El modelo de IH se encuentra descrito por la ecuación (1.4.8)

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_D} - \Upsilon_s \left(\frac{t}{\tau_D}\right)^{3/s}\right) \quad (1.4.8)$$

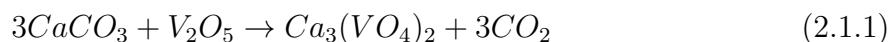
donde I es la intensidad de emisión como función del tiempo, I_0 es la intensidad inicial, Υ_s es un parámetro que mide la tasa de transferencias de energía, s es un parámetro que toma los valores 6, 8 y 10, para las interacciones dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo, respectivamente. Si se determinan los valores de Υ_s para diferentes densidades de aceptores (ρ_a) es posible determinar la distancia de interacción crítica a través la ecuación (1.4.9) [36] [30]:

$$\Upsilon_s = \frac{2\pi}{3} \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) \rho_a R_C^3 \quad (1.4.9)$$

Metodología experimental

2.1 Técnica de reacción de estado sólido

Un conjunto de siete muestras se prepararon por reacción de estado sólido. Las sales metálicas de grado reactivo empleadas son carbonato de calcio ($CaCO_3$), pentóxido de vanadio (V_2O_5) y óxido de samario Sm_2O_3 . Para la elaboración de la matriz se toma en consideración la siguiente reacción:



El Sm se agrega de forma excedente en concentraciones de 0.1 a 6.0 %mol respecto del peso molecular del $Ca_3(VO_4)_2$. Todos los precursores serán pesados cuidadosamente en una báscula digital y enseguida dispuestos en una molienda mecánica por una hora a 400 rpm. Al término del proceso de homogenización la solución sólida obtenida es colocada en un crisol de alta alúmina y llevada a una rampa de temperatura que comienza de temperatura ambiente (25°C) incrementando la temperatura a razón de 9.2 °C por minuto hasta 1100 °C, donde se mantendrá por veinticuatro horas. Finalmente, el horno se enfría de forma natural a temperatura ambiente. Las muestras obtenidas serán caracterizadas por difracción de rayos X y técnicas espectroscópicas.

2.2 Caracterización XRD

Para la caracterización de rayos, se utilizó un difractómetro de rayos X Bruker D8, el cual es un sistema modular flexible para adaptarse a múltiples configuraciones y aplicaciones. Los componentes de dispositivo son descritos en el cuadro 2.1 y figura 2.1.

Componente	Descripción
Fuente de rayos X	Dispositivo de alto voltaje en donde un cátodo de tungsteno que acelera electrones sobre un ánodo de cobre, para la generación de radiación $\text{CuK}\alpha$ (1.54 Å)
Filtro de Ni o monocromador de cristal	Filtro utilizado para eliminar las componentes $\text{K}\alpha_2$ y de orden mayor
Goniómetro	Sistema de alta precisión para controlar los ángulos de incidencia (θ) y detección (2θ)
Soporte de muestra	Soporte para contener muestras en polvo.
Detector	En general contadores de centelleo, que convierte la intensidad de los rayos X difractados en señales eléctricas.
Sistema de control	Computadora con software especializado. (D8 Advance)
Error experimental	$2\theta \leq 0.01^\circ$ [37]

Cuadro 2.1: Componentes del difractómetro de rayos X.

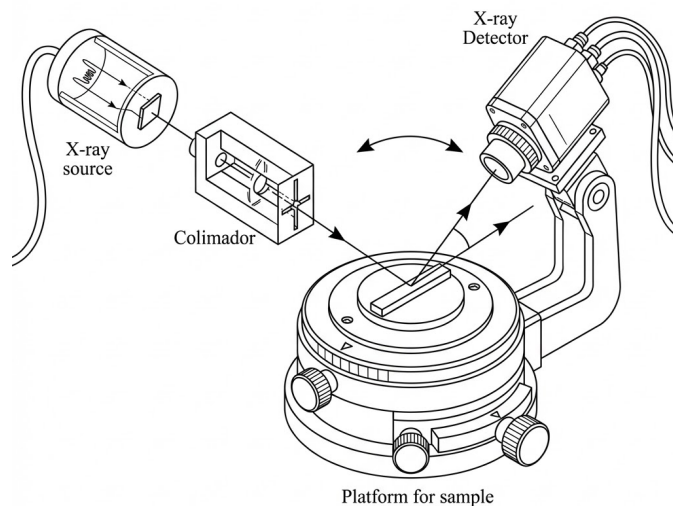


Figura 2.1: Diagrama de configuración de un difractómetro de rayos X, adaptado de la referencia [38].

2.3 Caracterización de espectro Raman

El espectro Raman es el resultado de la interacción entre un fotón y una molécula, en el cual se gana o pierde energía debido a las vibraciones moleculares de la muestra, proporcionando así información como la identificación de los modos de vibración. Para la caracterización

de esta espectroscopia, se utilizó el espectrómetro Horiba HR Evolution, los componentes del dispositivo son descritos en el cuadro 2.2 y figura 2.2.

Componente	Descripción
Fuente de excitación (láser)	Dispositivo láser con una longitud de onda de 633 nm (rango rojo visible) con el cual se excita la muestra.
Microscopio óptico	Utilizado para la eliminación de luz fuera del foco.
Espectrómetro	Es la base del sistema, compuesto por difracción y filtros que bloquean la intensidad de la luz no deseada.
Detector	De tipo CCD (Charge-Coupled Device), el cual detecta fotones de alta sensibilidad convirtiendo la luz en señales eléctricas.
Sistema de control	Computadora con software especializado. (LabSpec 6.0)
Error experimental	$\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ [39]

Cuadro 2.2: Componentes del espectrómetro de caracterización Raman.

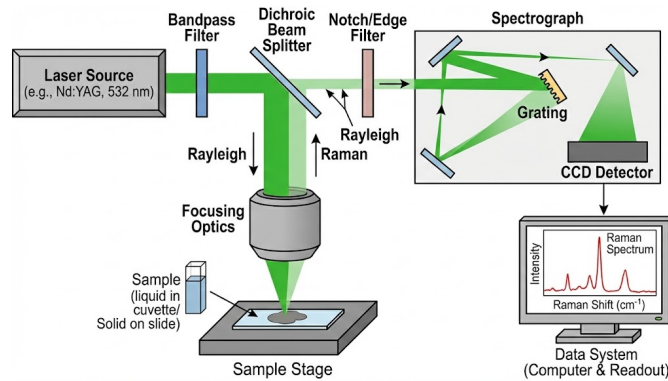


Figura 2.2: Diagrama del espectrómetro Horiba HR Evolution Raman, adaptado de la referencia [40].

2.4 Caracterización UV-Vis-NIR

La espectroscopia UV-Vis-NIR analiza la interacción de la luz entre el rango ultravioleta (UV), el visible (Vis) y el infrarrojo cercano (NIR) con un material, mediante la medición de la reflectancia. En esta técnica la luz incide sobre el material, los electrones de las moléculas se excitan, pasando de un estado superior de energía. El espectrómetro que se utilizó para realizar las mediciones UV-Vis-NIR es el Cary 5000 con los componentes descritos en el cuadro 2.3 y figura 2.3.

Componente	Descripción
Fuente de luz	Emite en un intervalo que abarca desde 175 nm hasta 3300 nm, suelen ser lámparas de deuterio (UV) y lámparas de tungsteno-halógeno (Vis-NIR).
Monocromador	Se utiliza para separar las longitudes de onda específicas mediante rejillas de difracción.
Porta muestra	Soporte donde se colocan las muestras.
Esfera integradora	Permite realizar mediciones de transmitancia o reflectancia.
Detector	Utiliza un detector del tipo PbSmart NIR que reducir la luz no deseada y ampliar el rango fotométrico.
Sistema de control	Computadora con software especializado. (Cary WinUV)
Error experimental	$\pm 0,08$ nm en UV-Vis (190-900 nm) y $\pm 0,4$ nm en NIR (760-3000 nm).[41]

Cuadro 2.3: Componentes de espectrómetro UV-Vis-NIR.

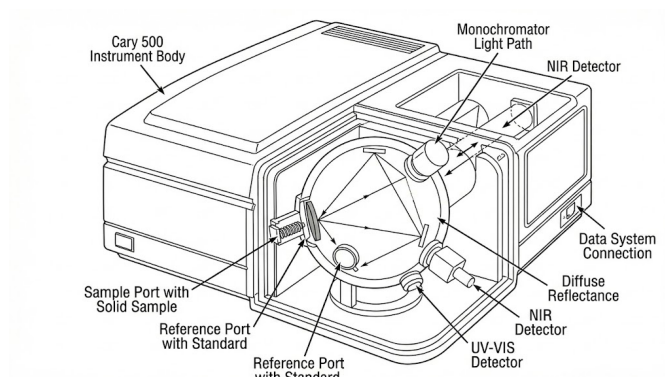


Figura 2.3: Diagrama de espectrómetro UV-Vis-NIR Cary 5000. Adaptado de la referencia [42].

2.5 Caracterización de espectroscopias de emisión y excitación

Esta caracterización se basa en el fenómeno de fotoluminiscencia, en el cuándo una muestra absorbe fotones (excitación) y posteriormente emite fotones de menor energía (emisión). Esta técnica mide las intensidades de emisión en función a la longitud de onda, generando un espectro de fluorescencia. Para esta técnica de caracterización se utilizó un espectrofluorímetro FLS 1000 de Edinburg Intruments, el cual se compone de los siguiente componentes descritos en el cuadro 2.4 y figura 2.4.

Componente	Descripción
Fuente de excitación	Un lámparas de xenón como fuente en el rango UV-Vis, utilizando una longitud de onda de 200 a 800 nm.
Monocromador	Separa la luz para seleccionar la longitud de onda deseada.
Porta muestra	Soporte donde se colocan las muestras.
Detector	En general fotomultiplicadores que convierte los estímulos de luz en señales eléctricas para después procesar la señal con electronica especializada.
Sistema de control	Computadora con software especializado.(Software Fluoracle)
Error experimental	± 0.2 nm dependiendo de la rejilla seleccionada. [43]

Cuadro 2.4: Componentes del espectrofluorímetro.

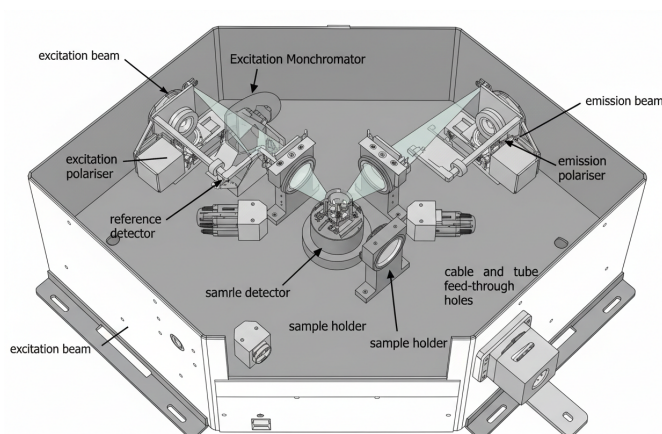


Figura 2.4: Diagrama del espectrofluorímetro de emisión, excitación y tiempos de vida. Adaptado de la referencia [44].

Resultados y Discusiones

Las muestras de $Ca_3(VO_4)_2$ activadas con diferentes concentraciones molares de Sm^{3+} fueron caracterizadas mediante diversas técnicas analíticas, las cuales se discuten en profundidad en las siguientes secciones de este capítulo.

3.1 Difracción de rayos X

La figura 3.1 muestra la estructura del $Ca_3(VO_4)_2$, representada mediante una celda unitaria modelada utilizando el software VESTA (versión 3.4.7). Este sistema cristalino es una estructura trigonal con el grupo espacial R_{3C} (161), y parámetros de celda unitaria $a = 10.8090$ Å, $b = 10.8090$ Å, $c = 38.0280$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$ [45]. Además, en el $Ca_3(VO_4)_2$, el ion Ca se encuentra en cinco sitios con poliedros de diferentes números de coordinación, los sitios Ca_1 y Ca_3 son poliedros de coordinación ocho, el sitio Ca_2 es un poliedro de coordinación siete y los sitios Ca_4 y Ca_5 son poliedros de coordinación seis y estos se observan marcados en la figura 3.1. Estos poliedros son agrupados en dos grupos de simetría puntual $C_3(Ca_1, Ca_2$ y $Ca_3)$ y $C_1(Ca_4$ y $Ca_5)$ [9]. Los poliedros del Ca^{2+} se muestran en azul y los tetraedros del $[VO_4]^{3-}$ se muestran en rojo en la figura 3.1. Este tipo de entornos de simetría puntual baja son ideales para la incorporación de iones lantánidos, ya que el alto grado de asimetría que proporcionan rompe la simetría de los orbitales $4f^n$, relajando las reglas de selección de Laporte y permitiendo así transiciones de dipolo eléctrico entre los niveles electrónicos $4f^n$ [46].

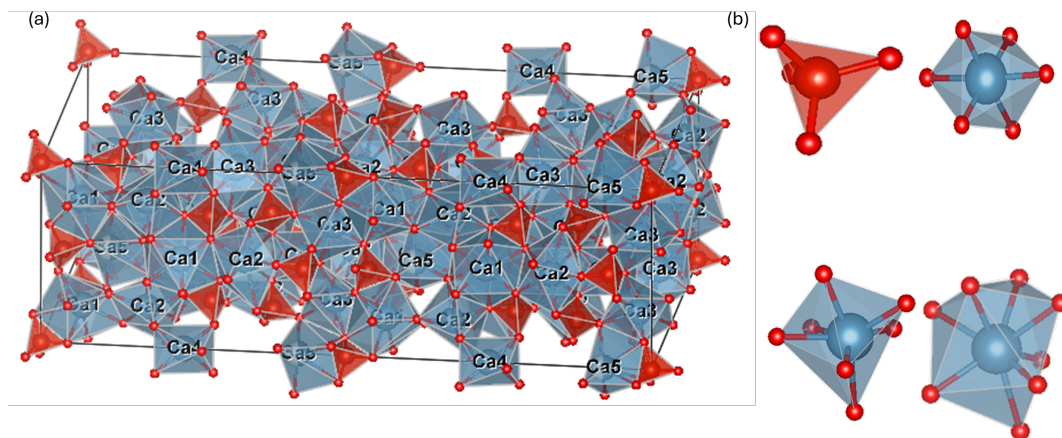


Figura 3.1: Estructura Cristalina del $Ca_3(VO_4)_2$ obtenida de la carta CIF #8103617.

La naturaleza cristalina de las muestras fue determinada mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD), utilizando una fuente de radiación de Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.54$ Å). Esta técnica se realizó para verificar la pureza y fase cristalina de las muestras sintetizadas.

Como se logra apreciar en la figura 3.2, los patrones de XRD muestran una correspondencia con los picos reportados en la carta cristalográfica del compuesto $Ca_3(VO_4)_2$ (COD-8103617), una comparación de los picos más representativos obtenidos para las muestras seleccionadas $Ca_3(VO_4)_2$: 0, 0.1, 1.5 y 6.0 Sm^{3+} mol%, y los reportados en la carta del sistema $Ca_3(VO_4)_2$, así como los índices de miller relacionados, son presentado en el cuadro 3.1. Es importante mencionar que, en el intervalo comprendido entre 10° y $35^\circ(2\theta)$, se observa una banda ancha, que se aprecia para todos los perfiles de difracción. Lo cual sugiere la presencia de una fracción amorfa, relacionada a material no procesado, más un artefacto instrumental relacionada a la posición de la muestra y uso prolongado de la fuente de $Cu(k\alpha)$.

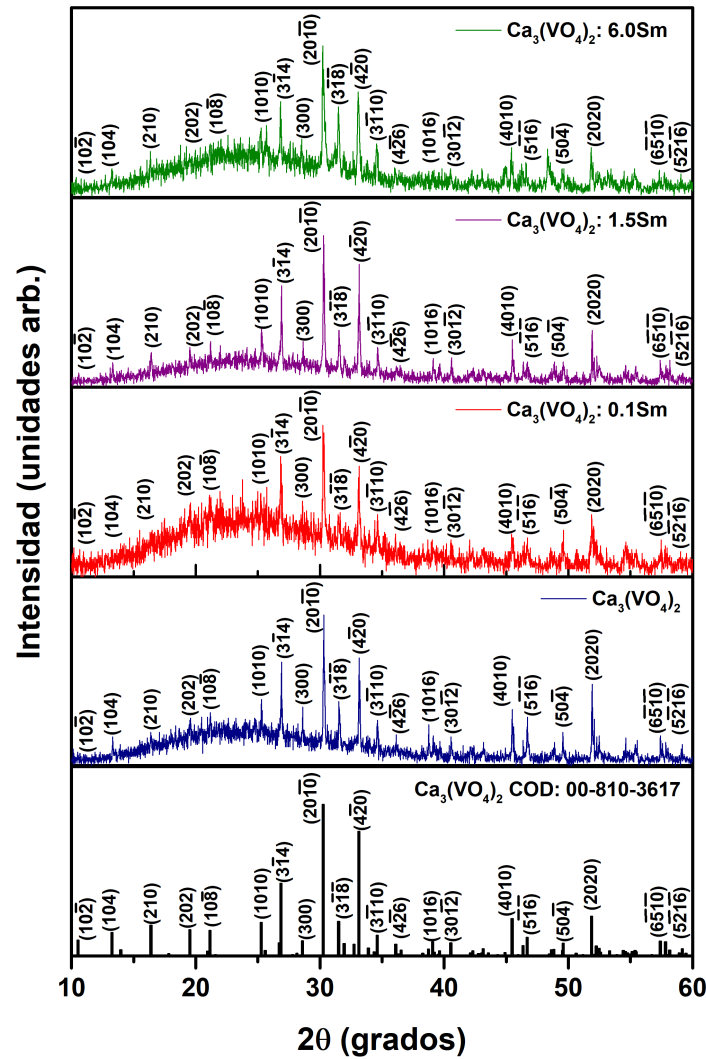


Figura 3.2: Patrones de difracción de rayos X de las muestras $Ca_3(VO_4)_2$ dopadas con diferentes concentraciones de Sm^{3+} .

2θ Carta CIF	2θ Datos experimentales	Índices de miller
10.52	10.55	1,0,-2
13.26	13.34	1,0,4
16.38	16.46	2,-1,0
19.51	19.64	2,0,2
21.14	21.14	1,0,-8
25.25	25.30	1,0,10
26.86	26.91	3,-1,4
28.58	28.63	3,0,0
30.25	30.28	2,0,-10
31.49	31.50	3,-1,-8
33.12	33.17	4,-2,0
34.59	34.63	3,-1,10
36.10	36.14	4,-2,6
39.06	39.08	1,0,16
40.53	40.54	3,0,-12
45.40	45.52	4,0,10
46.68	46.74	5,-1,-6
49.58	49.63	5,0,-4
51.85	51.87	2,0,20
57.40	57.35	6,-2,-10
57.81	57.84	5,-2,-16

Cuadro 3.1: Picos de alta intensidad de los patrones de difracción con sus respectivos índices de Miller.

3.2 Espectroscopia Raman

En la figura 3.3 se muestran los espectros Raman de las muestras de $Ca_3(VO_4)_2$ activadas con diferentes concentraciones de Sm^{3+} . Los espectros fueron registrados en un intervalo de 80-1000 cm^{-1} , utilizando una excitación láser de helio-neón (He-Ne) con una longitud de onda de 633 nm. Se identifican tres bandas centradas en 350, 403 y 862 cm^{-1} respectivamente. Estas se asocian a los modos de vibración wagging $\omega(O-Ca-O)$, deformación $\delta(V-O-V)$, y estiramiento simétrico $\nu_s(V-O)$, respectivamente. Se puede observar que al incrementar el contenido de Sm^{3+} se define mejor la forma de línea de la banda centrada en 403 cm^{-1} , lo que sugiere una mejora en el orden de corto alcance en las unidades $[VO_4]^{3-}$. Esta mejora en la localidad de la unidad $[VO_4]^{3-}$ como función del contenido de Sm^{3+} , puede explicarse ya que el ion Sm^{3+} presenta un radio iónico menor que el del Ca^{2+} para todos los sitios de coordinación presentes en la unidad $Ca_3(VO_4)_2$. Por lo que, permite a los enlaces V-O de la unidad $[VO_4]^{3-}$ relajarse y en el proceso homogenizar sus distancias de enlace y por ende las bandas se observan más definidas debido a una homologación de sus enlaces. [47][48][49].

Ion	Carga	Coordinacion	Radio Iónico ($\text{\AA}$)
Ca	2	VI	1
		VII	1.06
		VIII	1.12
Sm	3	VI	0.95
		VII	1.02
		VIII	1.07

Cuadro 3.2: Comparación de radios iónicos y número de coordinación.

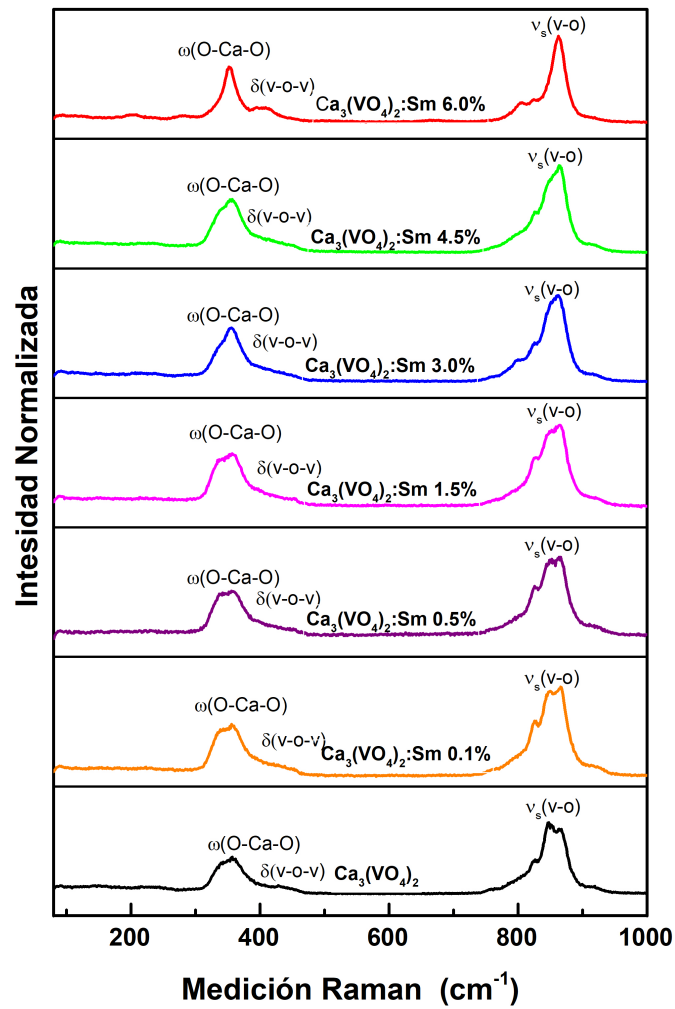


Figura 3.3: Espectroscopias Raman del $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ con diferentes concentraciones molares de Sm^{3+} .

3.3 Reflectancia difusa

El espectro de reflectancia difusa se muestra en la figura 3.4, fue registrado en el intervalo de 200 a 2100 nm (región UV-Vis-NIR). Para este estudio se analizaron muestras seleccionadas del $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ activadas con las concentraciones molares de 0.0, 0.1, 3.0 y 6.0 %mol de Sm^{3+} . Se observa que la matriz presenta una banda de absorción en el rango de 200 a 400 nm, debido a la transición de transferencia de carga en unidades de $[\text{VO}_4]^{3-}$. Además, las muestras dopadas con Sm^{3+} se comienzan a presentar bandas de absorción correspondientes a las transiciones electrónicas de absorción del Sm^{3+} : $^6H_{5/2} \rightarrow ^6P_{3/2}$, $^6P_{5/2}$, $^6F_{11/2}$, $^6F_{9/2}$, $^6F_{7/2}$, $^6F_{5/2}$, $^6F_{3/2}$, $^6H_{15/2}$ y $^6F_{1/2}$, centradas en 407, 481, 950, 1087, 1240, 1384, 1461, 1489 y 1605 nm. También, en la figura 3.4 se observa que el borde de absorción del $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ se encuentra alrededor de 450 nm, y en función del incremento de Sm^{3+} el borde de absorción sufre un desplazamiento longitudes de onda menores (mayores energías) ubicándose alrededor de 375 nm. Este desplazamiento del borde de absorción a mayores energías sugiere un incremento en las distancias de los enlaces V-O que conforman las unidades $[\text{VO}_4]^{3-}$ (fenómeno previamente observado en las espectroscopia Raman), lo que reduce el solapamiento entre los orbitales 2p del O^{2-} y 3p del V^{5+} , que definen las bandas de valencia y conducción respectivamente. El efecto global en la separación entre la banda de valencia y conducción explican el desplazamiento del borde de absorción a mayores energías y un incremento en E_g , como se discutirá a continuación[50][51].

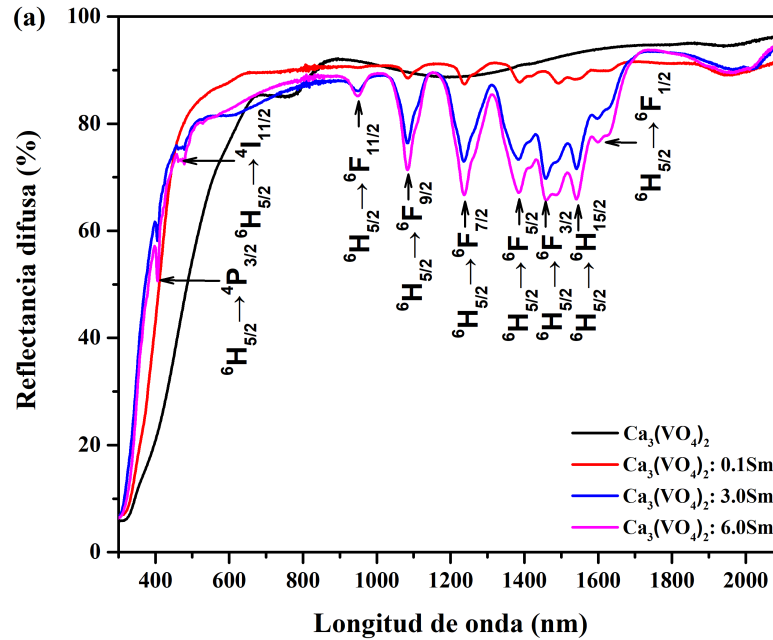


Figura 3.4: Espectro de reflectancia difusa del $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ activado con Sm^{3+} , con las concentraciones de 0.1, 3.0 y 6.0 %mol.

A partir de los datos de reflectancia difusa, se determino la energía de band gap mediante el modelo de KM ecuacion (1.3.1) y la metodología de Tauc ecuación (1.3.2). En este caso se determino si su banda de valencia y su banda de coconducción estaba alineadas una de la otra (band gap directo) o desfasadas (band gap indirecto), a lo cual mediante el diagrama de banda reportado de [52] determinamos un band gap indirecto. Para la muestra $Ca_3(VO_4)_2$ se obtiene un valor de $E_g^i = 3,00$ eV, el cual incremento a 3.10, 3.47 y 3.27, para las muestras $Ca_3(VO_4)_2$: 0.1, 3.0 y 6.0 Sm. El incremento en los valores de E_g^i se encuentran relacionados con un incremento en la distancia en la hibridación (solapamiento) de los orbitales 2p del O^{2-} y 3d del V^{5+} , es decir, sus orbitales se sobreponen menos, como se ha discutido en el cambio de la posición del borde de absorción.

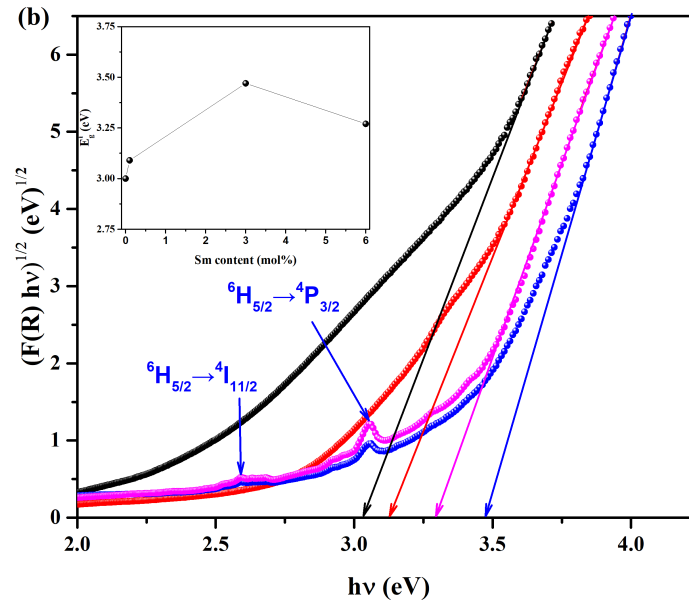


Figura 3.5: Energía de band gap de acuerdo con los modelos de Kubelka-Munk y Tauc.

3.4 Espectroscopia de excitación y emisión

La figura 3.6 presenta el espectro de excitación de la muestra de $Ca_3(VO_4)_2 : 1.5 \text{ Sm}$. El espectro se registro en el intervalo de 200 a 550 nm, monitoreado la emisión en 647 nm. El espectro de excitación de la muestra $Ca_3(VO_4)_2$ presenta una amplia banda en el intervalo de 200 a 350 nm, racionada a la superposición de las transiciones electrónicas de transferencia de carga $o^2 \rightarrow Sm^{3+}$ y $^1T_2 + ^1T_1 \rightarrow ^1A_1$ de la unidad $[VO_4]^{3-}$. Además, se observa la presencia de 14 bandas centradas en 364, 378, 393, 406, 419, 425, 441, 445, 451, 461, 466, 471, 478, 501 nm, relacionadas a las transiciones electrónicas $^6H_{5/2} \rightarrow ^4D_{3/2}, ^4D_{1/2}, ^6P_{7/2}, ^6P_{3/2}, ^6P_{5/2}, ^4M_{19/2}, ^4G_{9/2}, ^4M_{17/2}, ^4F_{5/2}, ^4I_{13/2}, ^4M_{15/2}, ^4I_{11/2}, ^4I_{9/2}$ y $^4G_{7/2}$, respectivamente. Claramente las bandas centradas en 312 y 406 nm son las bandas que presentan mayor intensidad y además permiten activar el ión Sm de forma indirecta $[VO_4]^{3-} \rightarrow Sm$ (por transferencia de energía) o de forma directa a través del nivel $^6H_{5/2} \rightarrow ^6P_{3/2}$. Tomando esto en constatación, nos permite justificar el uso de las longitudes de onda 312 y 406 nm, para el registro de los espectros de emisión[53][54][55].

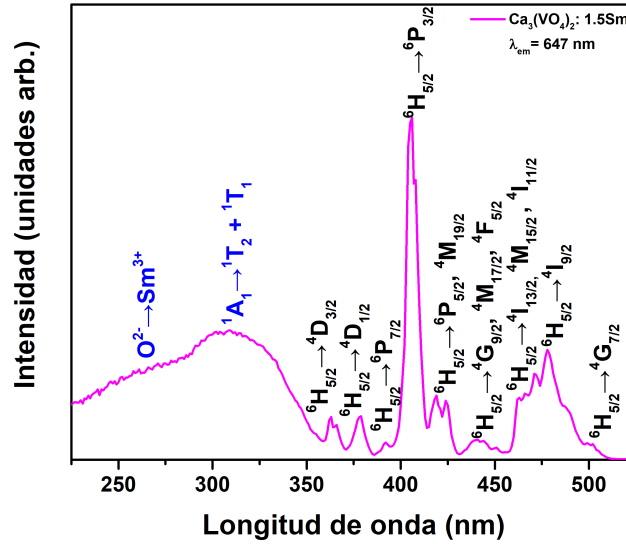


Figura 3.6: Espectro de excitación monitoreado a una emisión en 647 nm de la muestra de $Ca_3(VO_4)_2$ activada con la concentración de 1.5 %mol de Sm^{3+} .

Las figuras 3.7 y 3.8 muestran los espectros de emisión bajo una excitación de 312 y 406 nm respectivamente. Los espectros de la figura 3.7 se midieron en un intervalo de 450 a 800 nm, mientras que los espectros de la figura 3.8 se midieron desde 400 a 800 nm relacionadas a las transiciones electrónicas ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, ${}^6H_{7/2}$, ${}^6H_{8/2}$ y ${}^6H_{11/2}$, respectivamente. El inset (b) de la figura 3.7 muestra el espectro de emisión de la muestra matriz de $Ca_3(VO_4)_2$, en el cual se observa que la intensidad de emisión es despreciable a las emisiones de las muestras con Sm. Para ambas longitudes de excitación (312 y 406 nm), la intensidad de las bandas de emisión sigue el siguiente orden ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2} < {}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2} < {}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2} < {}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$. Este comportamiento sugiere que los iones de Sm^{3+} ocupan sitios correspondientes a los distintos poliedros de coordinación del Ca^{2+} , los cuales presentan una alta asimetría (ausencia de centro de inversión). Dichos sitios presentan grupos de simetría puntual C_1 (caracterizado únicamente por el elemento identidad, E) y C_3 (caracterizado por la identidad, E, y un eje de rotación de orden 3). En este contexto, se sabe que las transiciones de naturaleza dipolar eléctrica se ven favorecidas por la asimetría del entorno local del Sm^{3+} , mientras que las transiciones dipolares magnéticas y las eléctricas cuadrupolar se ven poco influenciadas por el entorno. Recordando la naturaleza de las transiciones electrónicas ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ cuadrupolar eléctrica ($\Delta J = 3$), ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ dipolar magnético ($\Delta J = 0$), ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ dipolar magnética y eléctrica ($\Delta J = 1$), y ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ dipolar eléctrica e hipersensible ($\Delta J = 2$), queda claro que la emisión centrada en 649 nm, asociada a la transición ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$, dominara sobre las demás. En otro orden de ideas, para ambas longitudes de onda de excitación se observa que la intensidad de emisión de la banda ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$, incrementa en intensidad de la muestra $Ca_3(VO_4)_2:0.1$ Sm hasta obtener un máximo de emisión para la muestra $Ca_3(VO_4)_2:2.0$ Sm, donde se asume se ha alcanzado el quenching (que se define como el proceso que disminuye la intensidad de la fluorescencia de un fluoróforo, como resultado de diversas interacciones moleculares, como reacciones de estado excitado, transferencia de energía e interacciones colisionales [56]) por concentración. Posteriormente la intensidad de emisión comenzará a atenuarse gradualmente hasta la muestra $Ca_3(VO_4)_2:6.0$ Sm. Esta atenuación sugiere que la tasa de relajaciones cruzadas y mecanismos de transferencia de energía incrementan en función de la concentración de samario [53] [54] [55].

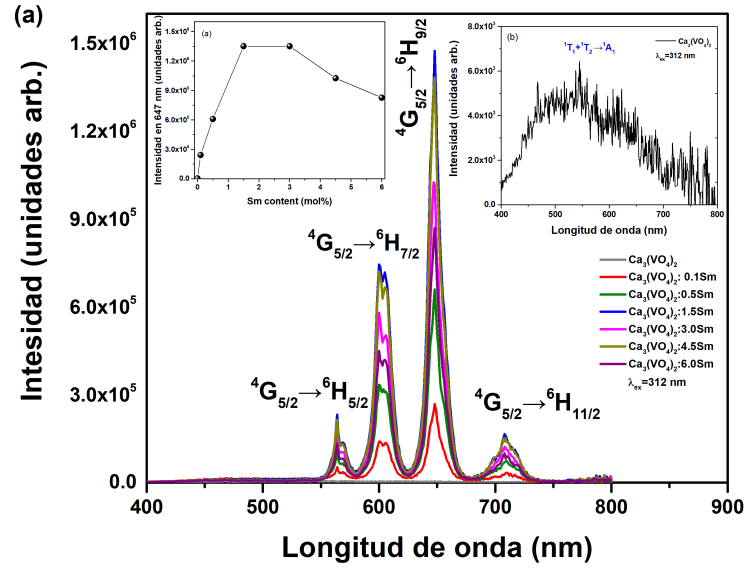


Figura 3.7: Espectro de emisión de las muestras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ activadas con diferentes concentraciones de Sm^{3+} bajo una excitación de 312 nm.

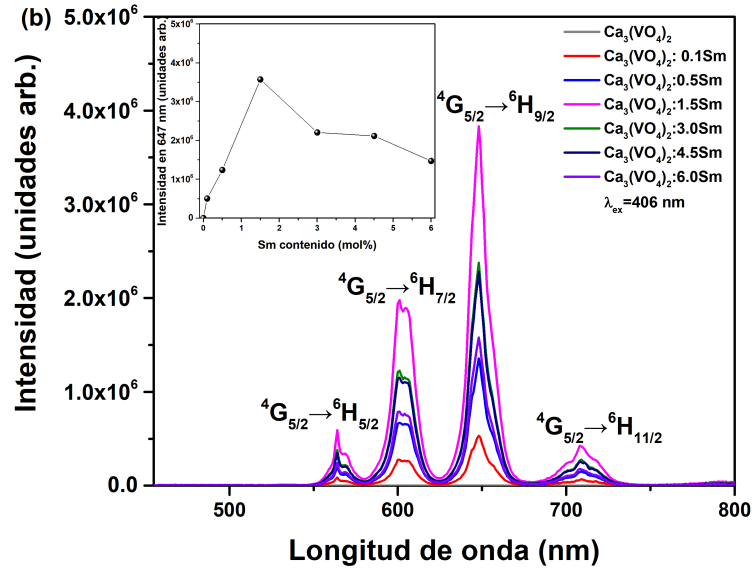
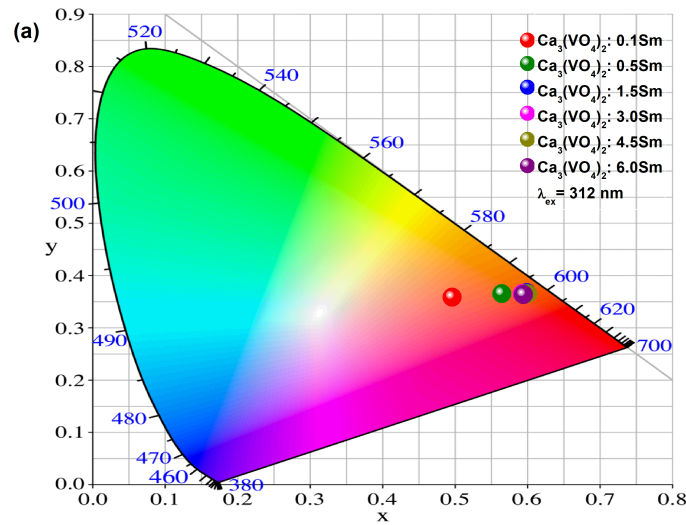


Figura 3.8: Espectro de emisión de las muestras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ activadas con diferentes concentraciones de Sm^{3+} bajo una excitación de 406 nm.

3.4.1 Fotometría

La figura 3.9 (a) y (b), presenta las coordenadas de color para las muestras del sistema $Ca_3(VO_4)_2$ con diferentes contenidos de Sm^{3+} , bajo las longitudes de onda de excitación (a) 312 nm y (b) 406 nm. Bajo una longitud de onda de excitación de 312 nm (activación indirecta, $[VO_4]^{3-} \rightarrow Sm^{3+}$) se puede observar que las coordenadas de color puede ser modulada de (0.496, 0.358) a (0.594, 0.363), con temperaturas de color en el intervalo de 1831 a 1686 K, con una longitud de onda dominante (λ_d) promedio de 600 nm. Además, la pureza de color incrementa de 61.9 a 91.9 %, en función del contenido de Sm^{3+} . Ahora bien, bajo una longitud de onda de excitación de 406 nm las coordenadas de color se encuentran en el intervalo (0.604, 0.371) a (0.627, 0.369), con temperaturas de color correlacionada en el intervalo de 1680 a 1776 K, con una longitud de onda dominante (λ_d) promedio de 601 nm, alcanzando una pureza de color de hasta 99.5 % [53][57]. Comparando ambas fotometrías, se identifica un corrimiento en las coordenadas de color de lo que nos indica que al momento de excitar al ion de Sm de manera indirecta, también se llega a apreciar un poco de la emisión de $[VO_4]^{3-}$ [58] [59].



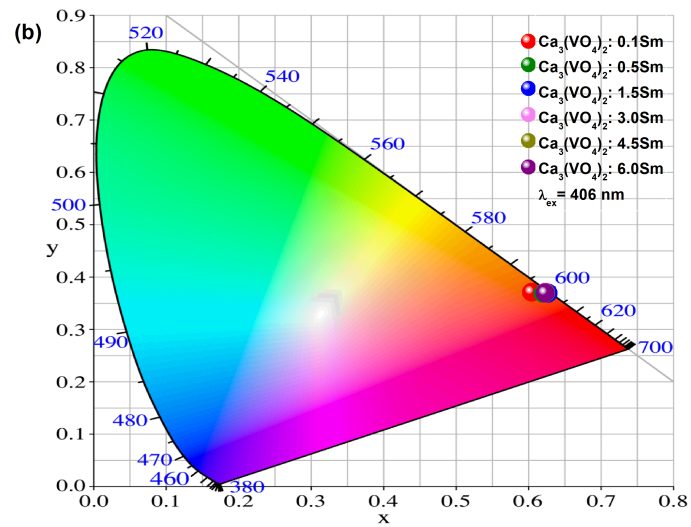


Figura 3.9: Fotometría en el diagrama CIE 1931 de las muestras $Ca_3(VO_4)_2$ activadas con diferentes concentraciones de Sm^{3+} bajo la excitación de (a) 312nm y (b) 406nm.

Muestras	(x,y)	CCT(K)	λ_d (nm)	CP(%)
$\lambda_{ex} = 312nm$				
$Ca_3(VO_4)_2 : 0,1Sm$	(0.496,0.358)	1831	597	61.9
$Ca_3(VO_4)_2 : 0,5Sm$	(0.564,0.365)	1621	600	80.1
$Ca_3(VO_4)_2 : 1,5Sm$	(0.599,0.367)	1683	601	90.8
$Ca_3(VO_4)_2 : 3,0Sm$	(0.593,0.365)	1673	601	88.9
$Ca_3(VO_4)_2 : 4,5Sm$	(0.600,0.365)	1698	601	91.0
$Ca_3(VO_4)_2 : 6,0Sm$	(0.594,0.363)	1686	601	89.1
$\lambda_{ex} = 406nm$				
$Ca_3(VO_4)_2 : 0,1Sm$	(0.604,0.371)	1680	600	97.1
$Ca_3(VO_4)_2 : 0,5Sm$	(0.620,0.369)	1761	601	97.4
$Ca_3(VO_4)_2 : 1,5Sm$	(0.627,0.369)	1798	601	99.5
$Ca_3(VO_4)_2 : 3,0Sm$	(0.623,0.370)	1768	601	98.3
$Ca_3(VO_4)_2 : 4,5Sm$	(0.624,0.369)	1789	601	98.6
$Ca_3(VO_4)_2 : 6,0Sm$	(0.623,0.369)	1776	601	98.3

Cuadro 3.3: Coordenadas de color, temperatura de color correlacionada, longitud de onda dominante y pureza de color de las muestras $Ca_3(VO_4)_2$ con diferentes contenidos de Sm bajo las longitudes de onda de excitación de 312 y 406 nm.

3.4.2 Aplicación en iluminación de cultivos

La figura 3.10 presenta el espectro de absorción de luz de la clorofila a en metanol sobrepuesto con el espectro de emisión de la muestra de $Ca_3(VO_4)_2:1.5Sm$ bajo una longitud de excitación de 406 nm, se observa que los picos de mayor intensidad del espectro de emisión de la muestra de $Ca_3(VO_4)_2:1.5Sm$ se sobreponen con las bandas de absorción Q_x y Q_y por lo que el material puede aplicarse para iluminación de cultivos [60][61].

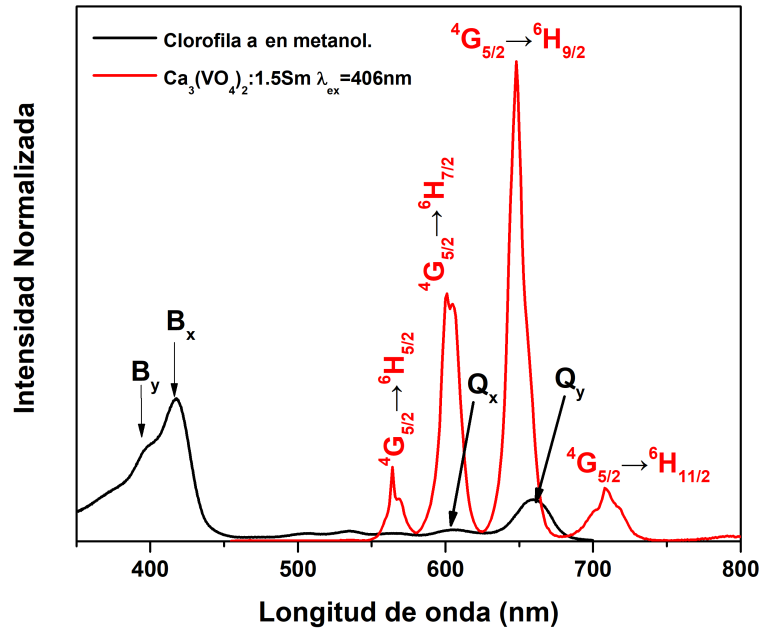


Figura 3.10: Sobreposición de la absorción de la clorofila a en metanol, con el espectro de emisión bajo una excitación de 406 nm de la muestra de $Ca_3(VO_4)_2:1.5Sm$.

3.4.3 Tiempos de vida media

La figura 3.11 presenta los tiempos de decaimiento de las muestras de $Ca_3(VO_4)_2$ activadas con diferentes concentraciones de Sm^{3+} bajo una longitud de onda de excitación de 312 nm ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$) y monitoreando una emisión en 647 nm ($^6H_{5/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$) en un intervalo de 0 a 10 ms. A través de la ecuación (1.4.7) se determinan los tiempos promedios asociados a cada muestra los cuales decrecen de 0.81001 a 0.3268 ms, en función de la concentración de Sm^{3+} . La tendencia del acortamiento en el tiempo de vida media es presentado en la figura insertada en la figura 3.11[55][57].

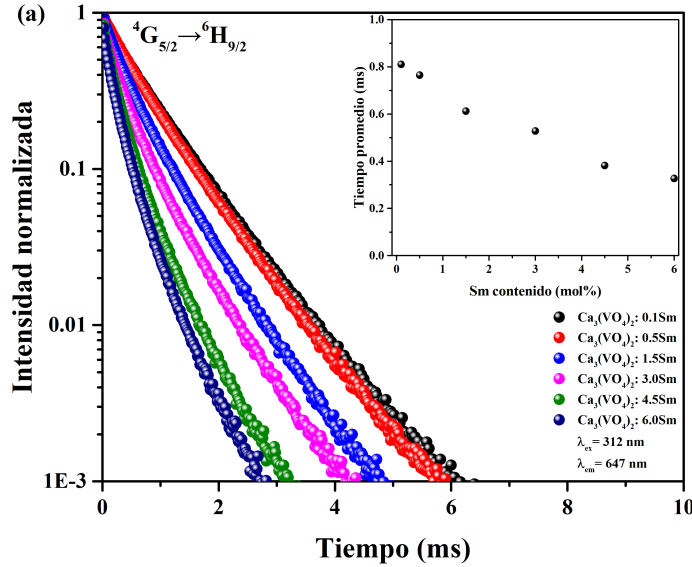


Figura 3.11: Tiempos de vida de las muestras de $Ca_3(VO_4)_2$ con diferentes concentraciones de Sm^{3+} bajo una excitación de 312 nm y la emisión de 647 nm.

Tomando en consideración los tiempos de vida media se determina la eficiencia de transferencia de energía (η) $Sm^{3+} \rightarrow Sm^{3+}$, según la ecuación (3.4.1):

$$\eta = 1 - \tau_{xSm} / \tau_{0,01Sm} \quad (3.4.1)$$

donde $\tau_{0,01Sm}$ es el tiempo promedio de la muestra con mínima concentración, muestra en la cual se asume no existen interacción entre vecinos cercanos. $\tau_{xSm} /$ es el tiempo promedio para las muestras con diferentes tiempos de vida media excluyendo la muestra de mínima concentración. Se determina que η incrementa de del catorce porciento para la muestra $Ca_3(VO_4)_2:0.5Sm$ hasta sesenta y tres porciento para la muestra $Ca_3(VO_4)_2:6.0Sm$. el incremento gradual en la eficiencia de trasferencia de energía demuestra la existencia de transferencia de energía entre iones de Sm^{3+} . En esta dirección a través del modelo IH ecuación (1.4.8) se determina la naturaleza eléctrica de los mecanismos de transferencia de energía. La figura 3.12 presenta el perfil de tiempo e vida media de la muestra $Ca_3(VO_4)_2:1.5Sm$ el cual es valorado a través del modelo de IH, se puede observar que el mejor ajuste es alcanzado considerando un modelo de tipo dipolo-dipolo $s = 6$, ya que para

este tipo de interacción se alcanza un coeficiente de determinación $R^2 = 0,998$. A través del modelo de IH se determina que el valor del parámetro que mide la tasa de transferencia de energía para la una interacción dipolo-dipolo γ_6 incrementa de 0.242 a 1.89, a partir de este se determina una distancia de interacción crítica que disminuye de 6.3 a 5.5 Å para el cual se produce la transferencia de energía según el esquema de Dexter (es un proceso no radiativo de corto alcance que ocurre por intercambio electrónico doble entre moléculas donante-aceptor[62]). Un resumen de los valores obtenidos del análisis de los perfiles de vida media es presentado en el cuadro 3.4[55][63].

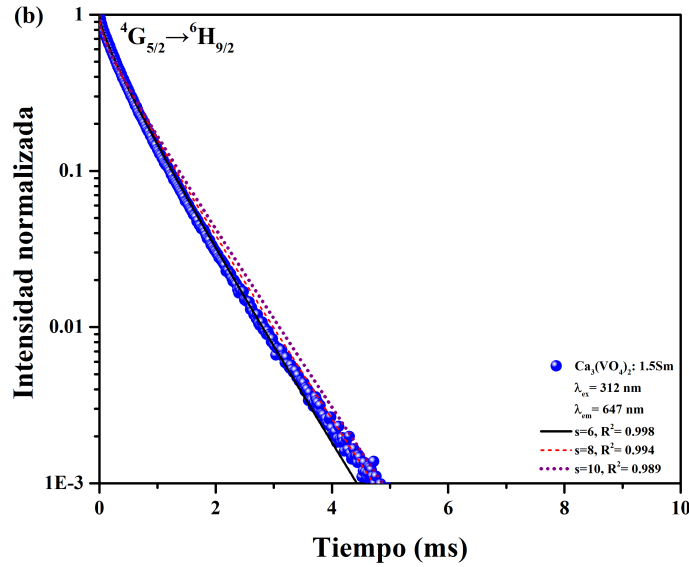


Figura 3.12: Implementación del modelo de Inokuti-Hirayama para las muestras del $Ca_3(VO_4)_2$ activados con diferentes concentraciones de Sm^{3+} .

Sm contenido (mol %)	Tiempo promedio (ms)	η	γ_6 (unidades arb.)	No (ion/cm^3)	Rc (Å)
0.1	0.81001			$2,60 \times 10^{19}$	
0.5	0.76443	0.14	0.242	$1,30 \times 10^{20}$	6.3
1.5	0.1253	0.31	0.619	$3,90 \times 10^{20}$	6.0
3	0.52786	0.41	1.1	$7,81 \times 10^{21}$	5.7
4.5	0.38195	0.57	1.58	$1,17 \times 10^{21}$	5.7
6	0.3268	0.63	1.89	$1,56 \times 10^{21}$	5.5

Cuadro 3.4: Valores del análisis de tiempos de vida media.

Conclusiones

Acorde a los objetivos planteados para este trabajo de tesis se destacan las siguientes conclusiones. En primera instancia se obtuvo la ruta de síntesis óptima para obtener el $Ca_3(VO_4)_2$ activado con diferentes concentraciones molares de Sm^{3+} (0.5, 1.0, 1.5, 3.0, 4.5 y 6.0 %mol) mediante la técnica de reacción de estado sólido. La cristalinidad del sistema y la fase fueron caracterizadas mediante los patrones de difracción de rayos X y la espectroscopia Raman, presentando una estructura trigonal de simetría R_{3C} y modos vibracionales centrados en 350 cm^{-1} $\omega(O - Ca - O)$, 403 cm^{-1} $\delta(V - O - V)$ y en 862 cm^{-1} $\nu_s(V - O)$. Mediante la técnica de reflectancia difusa y la técnica de Kubelka-Munk se determinó que el sistema presenta un band gap indirecto que incrementa en el intervalo de 3.00 a 3.27 eV, efecto atribuido a cambios en la distancia los enlaces V-O por la inclusión de Sm^{3+} . También, a través de las espectroscopías de excitación y emisión se determinó que la muestra óptima es la dopada con 1.5 % de Sm^{3+} con un óptimo de emisión centrado en 649 nm. La caracterización de la fotometría del material permite clasificar la tonalidad de la emisión como naranja, consiguiendo una pureza de color del 90.8 % y de 99.5 % bajo las longitudes de excitación de 312 y 406 nm, respectivamente. Por último, mediante la medición y análisis de los tiempos de vida media de las muestras fue posible aplicar el modelo de Inokuti-Hirayama obteniendo que la interacción que predomina es del tipo dipolo – dipolo. En resumen el sistema $Ca_3(VO_4)_2$ activado con Sm^{3+} presenta propiedades fotoluminiscentes adecuadas para su implementación en diodos emisores de estado sólido de tonalidad naranja.

Anexos

El trabajo de tesis fue presentado en los siguientes congresos, proyectos y eventos de divulgación:

- Trabajo presentado en el programa "Haciendo Ciencia en la BUAP" primavera 2024.
- Congreso de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales con sede en Ensenada, Baja California (International Conference of Surface, Materials and Vacuum 2024).
- Congreso de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales con sede en Puebla, Puebla (International Conference of Surface, Materials and Vacuum 2025).
- Evento de divulgación 'Vanadatos de Chilchotla para el mundo' en el municipio de Chilchotla.
- Evento del Encuentro Estatal del Capítulo Estudiantil de la Sociedad Mexicana de Materiales (SMM).
- Evento de divulgación 'Ciencia para todos, futuro para siempre' en centro escolar comunitario de sur.

Del cual me siento agradecida con mis asesores y el laboratorio de luminiscencia para impulsarme a realizar todas estas actividades.

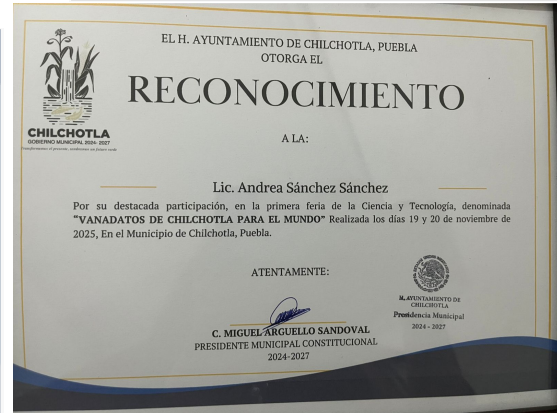


Figura 5.1: Constancias

Bibliografía

- [1] J. E. B. Garcia, “La historia del descubrimiento del vanadio (elemento 23).” <http://repositorio.ugto.mx/handle/20.500.12059/6384>, 2019. Accedido: 26 enero 2026. [vii](#)
- [2] J. Huerta, “Vanadio, el valioso elemento que México descubrió pero que Suecia registró.” <https://www.mexicodesconocido.com.mx/vanadio-el-valioso-elemento-que-mexico-descubrio-pero-que-suecia-registro.html>. Accedido: 26 enero 2026. [vii](#)
- [3] A. D. R. A. J. P. . L. M. S. Ribeiro, C. M., “Effects of isostatic oxygen pressure on the crystal growth and optical properties of undoped and Er^{3+} -doped $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ single-crystal fibres,” *Advanced Materials for Optics and Electronics*, 10(1), 9-15., 2000. [vii](#)
- [4] A. Grzechnik, “Crystal structure of $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ synthesized at 11 GPa and 1373 K,” *Solid state sciences*, 4(4), 523-527, 2002. [vii](#)
- [5] I. M. T. T. U. Y. . M. T. Nakajima, T., “Correlation between luminescence quantum efficiency and structural properties of vanadate phosphors with chained, dimerized, and isolated VO_4 tetrahedra,” *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(11), 5160-5167., 2010. [vii](#)
- [6] S. A. K. M. K. H. . H. K. Matsushima, Y., “The determining factor of the luminescence energies of vanadate phosphors,” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 127(9), 627-635., 2019. [vii](#)
- [7] I. M. T. T. U. Y. . K. T. Nakajima, T., “A revisit of photoluminescence property for vanadate oxides AVO_3 (A: K, Rb and Cs) and $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (M: Mg and Zn),” *Journal of Luminescence*, 129(12), 1598-1601., 2009. [vii](#)
- [8] L. Z. L. Z. S. Y. Z. Z. S. K. . . Z. S. Liu, X., “Highly efficient AlGaIn-based deep-ultraviolet light-emitting diodes: from bandgap engineering to device craft,” *Microsystems Nanoengineering*, 10(1), 110., 2024. [vii](#)
- [9] R. M. C. M. M. K. O. C. S. N. H.S.R. Mosafer, W. Paszkowicz, “Crystal structure, thermal expansion and luminescence of $\text{Ca}_{10}\text{S}_2\text{N}_2(\text{VO}_4)_7$,” *Crystals*, 13(5) (2023) 853., 2023. [vii](#), [17](#)
- [10] G. Bolívar, “Vanadio.” [Lifeder.https://www.lifeder.com/vanadio/](https://www.lifeder.com/vanadio/). Accedido: 26 enero 2026. [vii](#)
- [11] U. Mizutani, *Hume-Rothery Rules for Structurally Complex Alloy Phases*. Taylor Francis Group, 2019. [vii](#)

- [12] . F. P. A. Brixner, L. H., “Calcium orthovanadate $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ —a new laser host crystal,” *Journal of the Electrochemical Society*, 112(3), 303., 1965. [vii](#)
- [13] K. R. G. C. . W. H. Petry, J., “Simple one pot synthesis of luminescent europium doped yttrium oxide $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ nanodiscs for phosphor converted warm white leds.,” *Nanoscale Advances*, 4(3), 858-864., 2022. [vii](#)
- [14] S. P. . C. J. F. B. Gasiorowski, A., “Use of terbium doped phosphate glasses for high dose radiation dosimetry—thermoluminescence characteristics, dose response and optimization of readout method.,” *Applied Sciences*, 11(16), 7221., 2021. [vii](#)
- [15] K. Washio, “Neodymium-doped solid-state lasers and their applications to materials processing.,” *Materials Chemistry And Physics*, 31(1-2), 57-66., 1992. [viii](#)
- [16] . R. A. Kashif, I., “Judd–ofelt and luminescence study of dysprosium-doped lithium borosilicate glasses for lasers and w-leds.,” *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 61(6), 622-633., 2021. [viii](#)
- [17] D. B. V. R. D. P. . H. X. Guo, H., “A novel Sm^{3+} singly doped $\text{LiCa}_3\text{ZnV}_3\text{O}_{12}$ phosphor: a potential luminescent material for multifunctional applications.,” *RSC Advances*, 8(58), 33403-33413., 2021. [viii](#)
- [18] L. X. S. R. X. S. Z. X. C. L. . . C. B. Wang, X., “Optical transition and luminescence properties of Sm^{3+} -doped YbO_4 powder phosphors.,” *Journal of the American Ceramic Society*, 103(2), 1037-1045., 2020. [viii](#)
- [19] S. M. P. M. S. . S. N. Singh, V., “ Sm^{3+} doped calcium orthovanadate $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ —a spectral study.,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 217, 315-321., 2019. [viii](#)
- [20] C. Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido (3ª ed.)*. Editorial Reverté, 2003. [1](#), [2](#)
- [21] F. Hoffmann, *Introduction to Crystallography*. Cham, Switzerland: Springer International Publishing., 2020. [1](#)
- [22] N. W. Ashcroft, *Solid state physics*. Holt, Rinehart and Winston, 1976. [1](#), [3](#)
- [23] N. K. Ferraro J. R., “Introductory raman spectroscopy. primera edición.,” *Academic Press.*, 1994. [3](#), [4](#)
- [24] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation. 1st ed.* Boston: Elsevier, 2011. [3](#), [4](#)
- [25] E. Hecht, *Óptica (5ª ed.)*. Pearson Educación., 2017. [5](#)
- [26] edgecreative01, “Espectro electromagnético infográfico física cartel educativo diagrama de la estructura de la onda de la onda.” Imagen vectorial en Freepik, 2025. Accedido: 27 enero 2026. [5](#)

- [27] G. Kortüm, *Regular and Diffuse Reflection*, pp. 5–71. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1969. [5](#), [6](#)
- [28] S. I. R. F. E. V. M. C. J. . T. C. J. Landi Jr, S., “Use and misuse of the kubelka-munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements.,” *Solid state communications*, *341*, 114573., 2022. [6](#)
- [29] Thermo Fisher Scientific, “Band gap analysis through uv-visible spectroscopy,” Application Note AN54685, Thermo Fisher Scientific, 2023. Accedido: 27 enero 2026. [6](#), [7](#)
- [30] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy (3rd ed.)*. Springer., 2006. [7](#), [8](#), [10](#), [11](#)
- [31] J. M. Hollas, *Modern spectroscopy (4th ed.)*. John Wiley Sons., 2004. [7](#), [8](#)
- [32] Datacolor, *Gestión del color – Libro 3: Color y medición del color*. Datacolor, 2022. Accedido: 27 enero 2026. [9](#)
- [33] ITOHI, “Color science snippets,” Dec. 2024. Publicado: 12 diciembre 2024; Accedido: 27 enero 2026. [9](#)
- [34] PAR, “Cie 1931 xy chromaticity diagram [imagen],” 2005. Imagen en dominio público; Accedido: 27 enero 2026. [10](#)
- [35] L. S. O. SEMICONDUCTORS, *IVAN PELANT, JAN VALENTA*. Oxford University Press Inc., New York, 2012. [10](#)
- [36] M. Inokuti and F. Hirayama, “Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 43, no. 6, pp. 1978–1989, 1965. [11](#)
- [37] Bruker AXS GmbH, “D8 ADVANCE X-Ray Diffractometer.” <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/diffractometers-and-x-ray-microscopes/x-ray-diffractometers/d8-advance-family/d8-advance.html>, 2026. Accedido: 20 de febrero de 2026. [13](#)
- [38] Bruker, “D8 advance family | difractómetros de rayos x,” 2026. Accedido: 27 enero 2026. [13](#)
- [39] HORIBA Scientific, *LabRAM HR Evolution: High Resolution Raman Microscope*. HORIBA Instruments Inc., 2020. Technical brochure and specifications, 800 mm focal length spectrometer. [14](#)
- [40] carloserp-2000, “Espectroscopia raman/ componentes de un espectrómetro.” <https://steemit.com/stemespanol/@carloserp-2000/espectroscopia-raman-componentes-de-un-espectrometro>, 2019. Accesat: 20 februarie 2026. [14](#)

- [41] Agilent Technologies, *Agilent Cary 4000/5000/6000i UV-Vis-NIR Spectrophotometers: User's Guide*. Agilent Technologies, Inc., 2020. Publication Number 5990-8041EN. [15](#)
- [42] Agilent Technologies, "Cary 5000 uv-vis-nir systems | molecular spectroscopy," 2026. Accedido: 27 enero 2026. [15](#)
- [43] Edinburgh Instruments Ltd, *FLS1000 Photoluminescence Spectrometer: Technical Data and Specifications*. Edinburgh Instruments, Livingston, UK, 05 2023. Wavelength Accuracy: +/- 0.2 nm; Step Size: 0.01 nm. [16](#)
- [44] Edinburgh Instruments, "Fls1000 photoluminescence spectrometer," 2026. Accedido: 27 enero 2026. [16](#)
- [45] K. E. P. Groth, "Zeitschrift für kristallographie, kristallgeometrie, kristallphysik, kristallchemie," *Vol. 1. Akademische verlagsgesellschaft mbh*, 1915. [17](#)
- [46] B. Walsh, "Judd-ofelt theory: principles and practices, advances in spectroscopy for lasers and sensing," *Dordrecht: Springer Netherlands, (2006) 403-433.*, 2006. [17](#)
- [47] A. Grzechnik, "High-temperature transformations in calcium orthovanadate studied with raman scattering," *Chemistry of Materials*, vol. 10, no. 4, pp. 1034–1040, 1998. Published April 1, 1998. [19](#)
- [48] J. Sánchez-Martín, D. Errandonea, H. S. R. Mosafer, W. Paszkowicz, R. Minikayev, R. Turnbull, M. Berkowski, J. Ibáñez-Insa, C. Popescu, A. Fitch, P. Rodríguez-Hernández, and A. Muñoz, "The pressure and temperature evolution of the $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ crystal structure using powder x-ray diffraction," *CrystEngComm*, vol. 25, no. 8, pp. 1240–1251, 2023. [19](#)
- [49] I. S. Voronina, E. E. Dunaeva, V. V. Voronov, V. E. Shukshin, S. N. Smetanin, and L. I. Ivleva, "Growth and characterization of $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_3(\text{VO}_4)_2$ solid solutions: A search for the new materials for ultrafast raman lasers," *Optical Materials*, vol. 111, p. 110642, 2021. [19](#)
- [50] I. Kindrat, B. Padlyak, and A. Drzewiecki, "Luminescence properties of the sm-doped borate glasses," *Journal of Luminescence*, vol. 166, pp. 264–275, 2015. [21](#)
- [51] P. Parhi, V. Manivannan, S. Kohli, and P. McCurdy, "Synthesis and characterization of $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ and Ba) by a solid-state metathesis approach," *Bulletin of Materials Science*, vol. 31, no. 6, pp. 885–890, 2008. [21](#)
- [52] X. Jin, X. Ding, G. Pei, S. Li, X. Dong, X. Yang, R. Wang, P. Yu, and X. Lü, "Exploring the optoelectronic properties of calcium vanadate semiconductors: A combined experimental and dft study," *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 32, no. 6, pp. 1417–1426, 2025. [22](#)
- [53] V. Singh, M. Seshadri, M. S. Pathak, and N. Singh, " Sm^{3+} doped calcium orthovanadate $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ — a spectral study," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 217, pp. 315–321, 2019. [23](#), [24](#), [26](#)

- [54] M. D. Dramićanin, Ž. Antić, S. Čulubrk, S. P. Ahrenkiel, and J. M. Nedeljković, “Self-referenced luminescence thermometry with sm^{3+} doped tio_2 nanoparticles,” *Nanotechnology*, vol. 25, no. 48, p. 485501, 2014. [23](#), [24](#)
- [55] J. Grigorjevaitė, E. Ezerskytė, J. Páterek, S. Saitzek, A. Zabaliūtė-Karaliūnė, P. Vitta, and A. Katelnikovas, “Luminescence and luminescence quenching of $\text{k}_2\text{bi}(\text{po}_4)(\text{moo}_4)$: Sm^{3+} phosphors for horticultural and general lighting applications,” *Materials Advances*, vol. 1, no. 5, pp. 1427–1438, 2020. [23](#), [24](#), [29](#), [30](#)
- [56] Elsevier, “Quenching (fluorescence) - an overview.” <https://www.sciencedirect.com/topics/biochemistry-genetics-and-molecular-biology/quenching-fluorescence>, 2026. Accedido: 20 de febrero de 2026. [24](#)
- [57] K. S. Rudramamba, D. K. Reddy, T. S. Rao, S. K. Taherunnisa, N. Veeraiah, and M. R. Reddy, “Optical properties of sm^{3+} doped strontium bismuth borosilicate glasses for laser applications,” *Optical Materials*, vol. 89, pp. 68–79, 2019. [26](#), [29](#)
- [58] A. Meza-Rocha, I. Camarillo, R. Lozada-Morales, and U. Caldiño, “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*, vol. 183, pp. 341–347, 2017. [26](#)
- [59] E. Huerta, A. Meza-Rocha, R. Lozada-Morales, A. Speghini, S. Bordignon, and U. Caldiño, “White, yellow and reddish-orange light generation in lithium-aluminum-zinc phosphate glasses co-doped with $\text{dy}^{3+}/\text{tb}^{3+}$ and tri-doped with $\text{dy}^{3+}/\text{tb}^{3+}/\text{eu}^{3+}$,” *Journal of Luminescence*, vol. 219, p. 116882, 2020. [26](#)
- [60] S. Prahl, “Optical spectra of rhodamine b.” <https://omlc.org/spectra/PhotochemCAD/html/122.html>, 2017. Datos de PhotochemCAD. Accedido: 25 de febrero de 2026. [28](#)
- [61] R.-Y. Gao, J.-W. Zou, Y.-P. Shi, D.-H. Li, J. Zheng, and J.-P. Zhang, “The q-band energetics and relaxation of chlorophylls a and b as revealed by visible-to-near infrared time-resolved absorption spectroscopy,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 16, no. 3, pp. 789–794, 2025. Publicado en línea el 13 de enero de 2025. [28](#)
- [62] Elsevier, “Nonradiative energy transfer - an overview.” <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/nonradiative-energy-transfer>, 2026. Accedido: 24 de febrero de 2026. [30](#)
- [63] V. Venkatramu, P. Babu, C. Jayasankar, T. Tröster, W. Sievers, and G. Wortmann, “Optical spectroscopy of sm^{3+} ions in phosphate and fluorophosphate glasses,” *Optical Materials*, vol. 29, no. 11, pp. 1429–1439, 2007. [30](#)