



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

**GENERACIÓN DE LUZ BLANCA  
MODULABLE EN EL SISTEMA VÍTREO  
FOSFATO DE ZINC ACTIVADO  
CON  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Sm}^{3+}$**

T E S I S

PRESENTADA AL  
**COLEGIO DE FÍSICA**

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE

**LICENCIATURA EN FÍSICA APLICADA**

PRESENTA

**ROSARIO LIBERTAD CRUZ FLORES**

ASESORES

**DR. ABRAHAM NEHEMÍAS MEZA ROCHA**

**M.C. OMAR SORIANO ROMERO**

OCTUBRE 2020



# Índice general

<b>Dedicatoria</b>	<b>I</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>II</b>
<b>Objetivos</b>	<b>III</b>
<b>Introducción</b>	<b>IV</b>
<b>1. Métodos teóricos de la espectroscopia</b>	<b>1</b>
1.1. Espectro electromagnético . . . . .	1
1.2. Aproximación Born-Oppenheimer . . . . .	3
1.3. Interacción de la radiación con la materia . . . . .	4
1.4. Difracción de rayos X . . . . .	8
1.5. Espectroscopia IR y Raman . . . . .	10
1.6. Espectroscopia UV-vis . . . . .	18
1.7. Espectroscopia de excitación y emisión . . . . .	20
1.8. Modelo de Inokuti-Hirayama . . . . .	24
<b>2. Instrumentación y metodología de la investigación</b>	<b>26</b>
2.1. Reactivos . . . . .	26
2.2. Equipos . . . . .	26
2.3. Metodología . . . . .	27
<b>3. Resultados y discusión</b>	<b>29</b>
3.1. Difracción de Rayos X . . . . .	29
3.2. FTIR y Raman . . . . .	29

---

3.3. UV-Vis . . . . .	32
3.4. Espectroscopia fotoluminiscente . . . . .	34
<b>4. Conclusiones</b>	<b>51</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>53</b>

## **Dedicatoria**

*A mis padres, por ser mi ejemplo de constancia y dedicación.*

## **Agradecimientos**

Quedo agradecida con mis profesores de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, por los años de enseñanza y apoyo brindado en diversos proyectos que sin duda, han motivado el inicio de mi trayectoria científica.

A mis dos directores de tesis, que me han apoyado en todo momento, además me dieron la oportunidad de participar en varios congresos, en uno de los cuales pude obtener el premio de primer lugar en exposición de póster. Al Dr. Abraham Nehemías Meza Rocha le agradezco su dirección, sus sugerencias y correcciones con las que he podido terminar satisfactoriamente el trabajo, mi mayor admiración para él por su calidad científica y humana. Al M.C. Omar Soriano Romero, por brindarme su confianza, paciencia, apoyo y enseñanza, sin duda me llevo un gran aprendizaje.

Mi más sincero agradecimiento al Dr. Rosendo Lozada Morales, al Dr. Salvador Carmona Téllez y al Dr. Miller Toledo Solano; por revisar y corregir minuciosamente éste trabajo, dando la posibilidad de mejorarlo.

A la Sociedad Mexicana de Materiales A.C. por otorgarme el premio de primer lugar en la exposición de ésta tesis en modalidad de póster en el Encuentro de estudiantes de Ciencia e Ingeniería de Materiales.

Gracias a la aportación financiera por parte de CONACYT (CB-2016-01, subvención 286218).

Expreso un profundo agradecimiento a mi familia y amigos, he tenido su cariño, comprensión y apoyo incondicional para seguir avanzando hacia mis objetivos.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo general**

Se pretende analizar a nivel laboratorio las características espectrales del sistema vítreo fosfato de zinc codopado con  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Sm}^{3+}$  y además de complementar tales estudios con análisis de procesos de transferencia de energía entre  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Sm}^{3+}$ .

### **Objetivos específicos**

1. Determinar las condiciones de síntesis apropiadas para la generación de una matriz vítrea a partir de los reactivos  $\text{ZnO}$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$ .
2. Establecer el dopaje óptimo de  $\text{Sm}^{3+}$ , en términos de sus propiedades luminiscentes.
3. Establecer las propiedades estructurales del sistema vítreo  $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ , así como los posibles efectos inducidos por la incorporación de  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Sm}^{3+}$ .
4. Establecer la pureza y temperatura de color de las emisiones luminiscentes a partir de los espectros de emisión.
5. Analizar el proceso de transferencia de energía de  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Sm}^{3+}$ , mediante el modelo de Inokuti-Hirayama, a partir de los perfiles de decaimiento.

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años, científicos de diversas áreas se han dedicado a innovar y optimizar tecnología sustentable con el fin de disminuir el índice de contaminación para tener una mejor calidad de vida. La tecnología de iluminación, basada en dispositivos incandescentes y fluorescentes convencionales muestran un impacto negativo en el medio ambiente, es por esta razón que ha surgido el interés de su reemplazo por diodos emisores de luz blanca (WLEDs), debido a que ofrece bajo consumo de energía y contaminación, alta productividad luminosa y larga vida útil [1,2]. Sin embargo, los WLEDs comerciales poseen el inconveniente de no tener un color óptimo, aunado a la situación es importante explorar ampliamente nuevas alternativas de iones activadores [3].

Los vidrios dopados con iones de tierras raras se consideran una nueva generación de dispositivos de iluminación, donde sus propiedades fotoluminiscentes dependen del método de preparación del vidrio. Es decir, cambiando la composición de los materiales de la matriz vítrea y la concentración de iones tierras raras y metales de transición inmersos en estos, se puede mejorar la eficiencia de la emisión [3-6], así surgen una amplia gama de posibles aplicaciones, tales como; el desarrollo de láseres de estado sólido, displays, dispositivos optoelectrónicos, entre otros [7,8]. En esta tesis se desea obtener un sistema vítreo idóneo que presente excelentes características estructurales, índice de refracción y solubilidad, que nos permita incorporar grandes cantidades de metales de transición y tierras raras.

Los vidrios de fosfato han sido investigados ampliamente, ya que tienen una energía de fonón más grande que los fluoruros, sulfuros y telurios [10], además son adecuados para alojar altas cantidades de metales de transición y tierras raras, sin formar subproductos de coordinación (fosfato de plata, fosfato de samario, etc) [9]. En comparación a los vidrios de silicato, los vidrios de fosfato han demostrado tener características únicas e importantes, tales como alta transparencia en la región ultravioleta (UV), su biocompatibilidad, bajas temperaturas de procesamiento, altos coeficientes de expansión térmica, bajas temperaturas de fusión y ablandamiento, alta conductividad eléctrica, e interesantes propiedades ópticas, así como una estructura versátil que acepta varios intercambios iónicos. Sin embargo, muestran escasa durabili-

dad química y son inestables a temperaturas elevadas, además, es un desafío obtener fósforos con emisiones naranjas y rojizas con una alta estabilidad y brillo [4,11-13].

La durabilidad química de los vidrios de fosfato-alcálinos y fosfato alcalinotérreos se optimiza mediante la adición de uno o más de los óxidos multivalentes:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , etc. Ha quedado demostrado que los vidrios de óxido que contienen iones de metales de transición exhiben interesantes propiedades espectroscópicas y eléctricas [13]. Particularmente, al usar  $\text{ZnO}$  como óxido modificador en un vidrio de fosfato resulta idóneo debido a que presenta una resistencia mecánica adicional, durabilidad química, además de reducir el coeficiente de expansión térmica, la naturaleza higroscópica y es atractiva por sus buenas propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas [8,14].

La luminiscencia de iones de  $\text{Ag}^+$ , por su confinamiento cuántico ha atraído atención debido a su gran potencial para novedosas aplicaciones tales como sensores nanométricos, lámparas luminiscentes, corrimientos a bajas energías del espectro solar para mejorar la eficiencia en celdas solares, y particularmente en la generación de luz blanca [15]. Sin embargo cabe resaltar que los iones de  $\text{Ag}^+$  tienden a generar clusters, y nanopartículas, que influyen directamente en sus propiedades luminiscentes. En investigaciones previas se resalta que la forma más eficiente para altas intensidades luminiscentes, son debidas a monómeros, dímeros y clusters de iones de  $\text{Ag}^+$  [52]. A partir de los espectros luminiscentes reportados se establece un rango de emisión de 370-800 nm. Así, el vidrio dopado con plata obtiene una emisión de luz blanca fría, que lo hace un gran candidato como ion activador para otro tipo de iones (lantánidos trivalentes).

Para lograr que un vidrio de fosfato emita en las tonalidades rojizas, naranja-rojiza y blanco cálido, es dopando con iones de europio  $\text{Eu}^{3+}$  o samario  $\text{Sm}^{3+}$ , no obstante al ser dopado con  $\text{Eu}^{3+}$  se muestra una luminiscencia eficiente solo bajo la excitación UV, lo que limita su aplicación en los WLEDs, mientras que al doparlos con  $\text{Sm}^{3+}$  ha demostrado que pueden ser estimulados fácilmente por una radiación de la región azul, así como emisiones en la región visible del espectro. En consecuencia, el samario trivalente es una opción idónea como ion coactivador para nuevos materiales luminiscentes modulables [3,11]. Los vidrios que contienen iones de samario los hace candidatos

para aplicaciones de láser de alta ganancia [12]. Asimismo los subniveles del samario le permiten su aplicación en diferentes matrices de vidrio con una baja energía de fonon (matriz de fosfato de zinc) [10].

En virtud a lo descrito anteriormente, en la presente tesis de licenciatura se estudiará sistemáticamente las propiedades luminiscentes del sistema vítreo ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> codopado con Ag<sup>+</sup> y Sm<sup>3+</sup>. Se interpretará lo que sucede en la mejora del vidrio, como resultado de dos procesos que ocurren simultáneamente analizando su absorción y emisión bajo excitación en la región ultravioleta. Posteriormente se recurrirá al modelo Inokuti-Hiramaya para estimar la eficiencia y la probabilidad de transición a partir de los perfiles de decaimiento a fin de analizar el proceso de transferencia de energía. Las propiedades estructurales y ópticas se interpretarán con difracción de rayos-X, espectroscopia FTIR y Raman, absorción UV-Vis.

# Capítulo 1

## Métodos teóricos de la espectroscopia

La espectroscopia es una rama de la física cuyo objetivo es el estudio de la materia desde el análisis del espectro de absorción y/o emisión. En este capítulo se muestran los fundamentos básicos de la espectroscopia para comprender las transiciones que se producen entre los estados cuánticos de un sistema material inducidas por la radiación electromagnética.

### 1.1. Espectro electromagnético

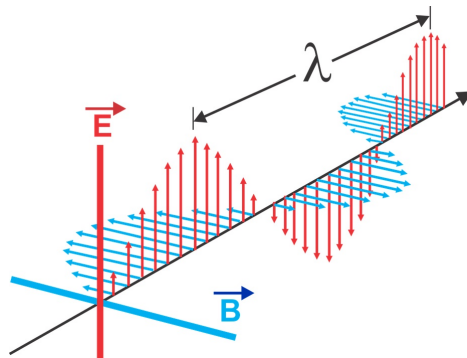


Figura 1.1: Onda electromagnética.

La onda electromagnética (Figura 1.1) se caracteriza por su longitud de onda  $\lambda$  y frecuencia  $\nu$ , relacionadas por la expresión (1.1)

$$\frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} \quad (1.1)$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío y  $\tilde{\nu}$  el número de onda [17]. Las ondas transportan energía y para una frecuencia  $\nu$  se tiene la ecuación de Bohr

$$E = h\nu \quad (1.2)$$

El espectro electromagnético es una representación continua para los diferentes regímenes energéticos de las ondas electromagnéticas (Figura 1.2). Entre las regiones más representativas del espectro, se encuentran los rayos gamma, siendo la zona de altas energías, continuando los rayos X, ultravioleta, en seguida la luz visible, infrarrojo, microondas y terminando con radio frecuencia, la región de bajas energías.

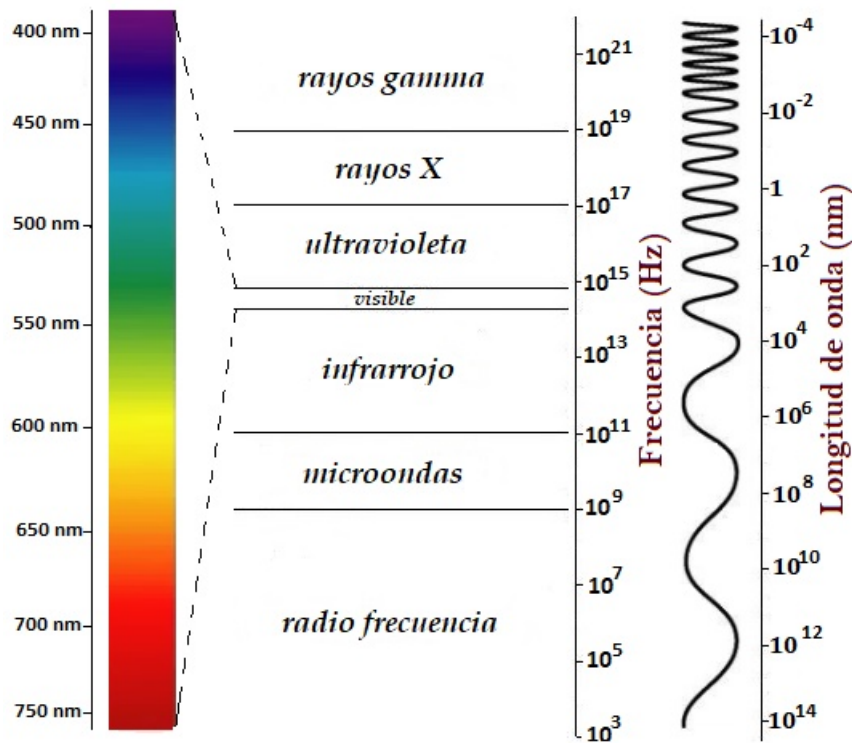


Figura 1.2: Espectro electromagnético.

En la Figura 1.2 se muestran los intervalos que subdivide la región de luz visible (390-780 nm) asociados a los colores que percibimos, los cuales al combinarse uniformemente provoca lo que llamamos luz blanca. En la región infrarroja (IR) del espectro electromagnético (780- 15,000 nm), es en la que emiten los cuerpos en forma de calor. Cabe mencionar que una bombilla común genera más radiación infrarroja que luz en el espectro visible. La energía de los fotones ultravioleta (UV) va aproximadamente desde 3.2 eV hasta 10.6 eV, es lo suficientemente elevada para producir reacciones químicas. En particular nos enfocaremos en la región UV-Vis NIR como objetivo de estudio.

## 1.2. Aproximación Born-Oppenheimer

Las funciones de onda y las energías de una molécula se obtienen a partir de la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}\psi(q, Q) = E\psi(q, Q) \quad (1.3)$$

donde  $q$  y  $Q$  son las coordenadas electrónicas y nucleares, respectivamente [20]. Para resolver el Hamiltoniano molecular de la ecuación (1.3) se recurren a aproximaciones muy precisas que lo simplifican. Uno de los hechos más importantes de la Física-Química es la aproximación Born-Oppenheimer, que considera mayor a la masa del núcleo comparada a la masa de sus electrones, los cuales, debido a su velocidad se asume que los núcleos se mantienen fijos respecto a los electrones, mientras que respecto a los núcleos, los electrones se ven como una densidad electrónica. Parece evidente que el comportamiento de las variables rápidas no estará significativamente influenciado por la velocidad de cambio de las variables lentas, dando paso al desacoplamiento entre las variables.

Por este hecho, la función de onda total  $\Psi$  de la ecuación(1.3) puede factorizarse de la siguiente manera

$$\Psi = \Psi_e(q, Q)\Psi_n(q, Q) \quad (1.4)$$

donde  $\Psi_e(q, Q)$  y  $\Psi_n(q, Q)$  son las funciones de onda electrónica y nuclear, respectivamente [17]. Nótese que para cada estado, debemos resolver una ecuación de Schrödinger diferente, ya que la energía es distinta para cada

estado.

La energía total por la ecuación (1.4) es

$$E = E_e + E_n \quad (1.5)$$

Así mismo, la función de onda nuclear  $\Psi_n$  puede ser factorizada en partes vibracional  $\Psi_v$  y espín  $\Psi_s$ , la cual se puede expresar como

$$\Psi_n = \Psi_v \Psi_s \quad (1.6)$$

y la energía del núcleo como [19]

$$E_n = E_v + E_s \quad (1.7)$$

De tal manera que la función de onda total y la energía total están dadas por las siguientes ecuaciones

$$\Psi = \Psi_e(q, Q) \Psi_v(q, Q) \Psi_s(q, Q) \quad (1.8)$$

$$E_n = E_e + E_v + E_s \quad (1.9)$$

Se deduce que la espectroscopia electrónica, vibracional y espín se tratan por separado.

### 1.3. Interacción de la radiación con la materia

Una de las características esenciales de la radiación electromagnética es su capacidad de penetrar en la materia e interactuar con ella. Los campos eléctrico y magnético de la radiación interactúan con las cargas de un sistema de partículas cuando la atraviesan, generando una perturbación dependiente del tiempo que puede inducir transiciones entre los diferentes estados cuánticos del sistema. Las transiciones van a depender de la energía de radiación y las propiedades del material.

Consideremos  $\hat{H}^0(x)$  como el operador Hamiltoniano de un determinado átomo o molécula, independiente del tiempo, dado por

$$\hat{H}^0(x) \psi_n^0(x) = E_n^0 \psi_n^0(x) \quad (1.10)$$

---

CAPÍTULO 1. MÉTODOS TEÓRICOS DE LA ESPECTROSCOPIA

---

donde  $\psi_n^0(x)$  y  $E_n^0$  son las funciones propias y valores propios de la energía respectivamente. Por el Hamiltoniano dependiente del tiempo,  $\hat{H}'(x, t)$ , podemos escribir el Hamiltoniano completo del sistema como [19]

$$\hat{H}(x, t) = \hat{H}^0(x) + \hat{H}'(x, t) \quad (1.11)$$

Supongamos que el átomo está inicialmente en el estado estacionario  $\psi_n^0(x)$ . Por el efecto de la perturbación la función de onda  $\Psi(x, t)$  evoluciona con el tiempo a partir del estado inicial, y existe cierta probabilidad de que después de aplicar la radiación, el átomo se encuentre en un estado estacionario final diferente  $\psi_m^0(x)$ .

La probabilidad de transición para pasar de  $\psi_n^0(x)$  al estado  $\psi_m^0(x)$ , dado por  $P_{n \rightarrow m}(t)$ , se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H}(x, t) \Psi(x, t) \quad (1.12)$$

Sustituyendo la ecuación (1.11) en (1.12), obtenemos

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = [\hat{H}^0(x) + \hat{H}'(x, t)] \Psi(x, t) \quad (1.13)$$

Para resolver la ecuación (1.13) comenzamos expresando la función de onda  $\Psi(x, t)$  como una combinación lineal de los estados estacionarios sin perturbar  $\psi_n^0(x)e^{-iE_n^0 t/\hbar}$ , obteniéndose de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo del sistema sin perturbar, mostrando

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n(t) \psi_n^0(x) e^{-iE_n^0 t/\hbar} \quad (1.14)$$

donde los coeficientes  $c_n(t)$  varían con el tiempo. Sustituyendo la ecuación (1.14) en (1.13) y desarrollando de ambos lados, obtenemos

$$i\hbar \sum_n \frac{dc_n(t)}{dt} \psi_n^0(x) e^{-iE_n^0 t/\hbar} = \sum_n c_n(t) \hat{H}'(x, t) \psi_n^0(x) e^{-iE_n^0 t/\hbar} \quad (1.15)$$

Multiplicando el lado izquierdo por  $\psi_m^{0*}(x)$ , integrando sobre todo el espacio y utilizando la ecuación de ortogonalidad  $\langle \psi_m^{0*}(x) | \psi_n^0(x) \rangle = \delta_{mn}$ , obtenemos

$$i\hbar \sum_n \frac{dc_n(t)}{dt} e^{-iE_n^0 t/\hbar} \delta_{mn} = \sum_n c_n(t) e^{-iE_n^0 t/\hbar} \langle \psi_m^{0*}(x) | \hat{H}' | \psi_n^0(x) \rangle \quad (1.16)$$

---

CAPÍTULO 1. MÉTODOS TEÓRICOS DE LA ESPECTROSCOPIA

---

Por el factor  $\delta_{mn}$ , todos los términos de la suma de la izquierda valen cero salvo uno, entonces

$$\frac{dc_m(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_n c_n(t) e^{i(E_m^0 - E_n^0)t/\hbar} \langle \psi_m^{0*}(x) | \hat{H}' | \psi_n^0(x) \rangle \quad (1.17)$$

con  $m=1,2,3,\dots$

Nombremos a

$$\omega_{mn} = \frac{E_m^0 - E_n^0}{\hbar} \quad (1.18)$$

y

$$H'_{mn}(t) = \langle \psi_m^{0*} | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle \quad (1.19)$$

entonces

$$\frac{dc_m(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_n c_n(t) H'_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} \quad (1.20)$$

Hasta ahora no hemos hecho ninguna aproximación, así que el sistema de ecuaciones diferenciales (1.20) es completamente equivalente a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

Al tiempo  $t=0$  el estado  $\psi_n^0(x)$  debe cumplir

$$\Psi(x, 0) = \psi_n^0(x) \quad (1.21)$$

lo que implica que los valores iniciales de los coeficientes del desarrollo (1.14) para la función de onda valen

$$\begin{aligned} c_n(0) &= 1 \\ c_m(0) &= 0 \quad m \neq n \end{aligned} \quad (1.22)$$

Cuando la perturbación  $\hat{H}'$  es suficientemente pequeña, se espera que los coeficientes  $c_m(t)$  cambien muy poco con respecto a sus valores iniciales. Para simplificar el sistema de ecuaciones (1.20), podemos aproximar los coeficientes del lado derecho de la igualdad por sus valores iniciales, así que

$$\frac{dc_m(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} H'_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} \quad (1.23)$$

---

## CAPÍTULO 1. MÉTODOS TEÓRICOS DE LA ESPECTROSCOPIA

---

Esto es equivalente a realizar un tratamiento perturbativo de primer orden de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Integrando (1.23) obtenemos

$$c_m(t) = c_m(0) - \frac{i}{\hbar} \int H'_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} dt' \quad (1.24)$$

y para  $m \neq n$ , tenemos  $c_m(0) = 0$  y la ecuación anterior se reduce a

$$c_m(t) = -\frac{i}{\hbar} \int H'_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} dt' \quad (1.25)$$

Así, la probabilidad de transición de un estado estacionario inicial  $\psi_n^0$  a un estado estacionario final  $\psi_m^0$ , debido a una perturbación por la radiación electromagnética después de un tiempo  $t$  es

$$P_{n \rightarrow m}(t) = |c_m(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t H'_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} dt' \right|^2 \quad (1.26)$$

Al ser la fuerza eléctrica 137 veces más intensa que la fuerza magnética [19], podemos despreciar la interacción de las partículas con el campo magnético. Se usa la radiación ultravioleta- visible (UV-Vis) para provocar las transiciones entre diferentes estados electrónicos atómicos y moleculares. Las transiciones vibracionales y rotacionales requieren de longitudes de onda mayores que  $\lambda \approx 10^3 \text{ \AA}$ .

Por otro lado, la energía potencial de interacción entre un sistema de partículas cargadas y un campo eléctrico viene dada por

$$V = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E} \quad (1.27)$$

donde  $\boldsymbol{\mu}$  es el momento dipolar eléctrico del sistema que se define de la forma

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i \quad (1.28)$$

donde  $\mathbf{r}_i$  y  $q_i$  son los vectores de posición y las cargas de las partículas. Sustituyendo el campo eléctrico dado por  $\mathbf{E} = \mathbf{i}E_x = \mathbf{i}E_{0x} \sin \omega t$  en la ecuación (1.27) se tiene

$$V = -\mu_x E_{0x} \sin \omega t \quad (1.29)$$

El operador mecánico cuántico correspondiente a la energía potencial  $V$  es el término dependiente del tiempo  $\hat{H}'$ , que hemos de añadir al Hamiltoniano del sistema para estudiar el efecto de la radiación, dado por la expresión

$$\hat{H}'(t) = -\mu_x E_{0x} \sin \omega t \quad (1.30)$$

Entonces sustituyendo (1.30) en (1.19) y el resultado en (1.25) es

$$c_m(t) = -\frac{iE_{0x}}{\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{mn}t'} \langle \psi_m^{0*} | \mu_x \sin\omega t | \psi_n^0 \rangle dt' \quad (1.31)$$

Usando la identidad  $\sin\omega t = \frac{e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}}{2i}$  tenemos que (1.31) se reescribe como

$$c_m(t) = -\frac{E_{0x}}{2\hbar} \langle \psi_m^{0*} | \mu_x | \psi_n^0 \rangle \int_0^t (e^{i(\omega_{mn}+\omega)t'} - e^{i(\omega_{mn}-\omega)t'}) dt' \quad (1.32)$$

Entonces la probabilidad de transición es [21]

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{|E_{0x}|^2 \langle \psi_m^{0*} | \mu_x | \psi_n^0 \rangle}{4\hbar^2} \left| \frac{e^{i(\omega_{mn}+\omega)t} - 1}{\omega_{mn} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right|^2 \quad (1.33)$$

Para que la probabilidad de transición sea diferente de cero, deben serlo también todos los factores que aparecen en la misma. Al no anularse  $E_{0x}$ , tampoco puede anularse la integral del momento dipolar de transición  $\langle \psi_m^{0*} | \mu_x | \psi_n^0 \rangle$ , para ello es necesario que  $\mu_x \neq 0$ .

La probabilidad de transición del estado  $\psi_n^0$  al estado  $\psi_m^0$  tiene dos casos en la que esta probabilidad alcanza un valor singular, si  $\omega_{mn} = \omega$  o  $\omega_{mn} = -\omega$  para los cuales la fracción entre valor absoluto de la ecuación (1.32) vale cero, considerando primero  $\omega_{mn} = \omega$  de la ecuación (1.18) vemos que  $E_m^0 - E_n^0 = h\nu$ , la cual dice que la radiación con frecuencia  $\nu$ , que incide sobre un átomo o molécula lleva al sistema de un estado  $\psi_n^0$  al estado  $\psi_m^0$  de mayor energía. De la misma manera para  $\omega_{mn} = -\omega$ , vemos que  $E_n^0 - E_m^0 = h\nu$ , nos dice que la radiación con frecuencia  $\nu$ , que incide sobre un átomo o molécula lleva el sistema de un estado  $\psi_m^0$  al estado  $\psi_n^0$  de menor energía, emitido un fotón con energía  $h\nu$ , así mismo, debe cumplir con la Regla de oro de Fermi, la cual describe la condición para que suceda una transición, la energía del fotón incidente tiene que ser igual a la diferencia de energía existente entre el estado inicial y final.

## 1.4. Difracción de rayos X

Una estructura cristalina es un arreglo periódico altamente ordenado de átomos, iones y/o moléculas que se origina por su naturaleza intrínseca de sus

componentes para formar patrones simétricos. Cada estructura cristalina tiene dos redes asociadas, la red cristalina y la red recíproca. Existen 14 maneras de distribuir los átomos en las redes cristalinas, conocidas como redes de Bravais, las cuales se agrupan en 7 sistemas cristalinos en función a los vectores de traslación  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  y los ángulos interfaciales  $\alpha, \beta, \gamma$  entre los vectores. Por otra parte, un patrón de difracción de un cristal es un mapa de la red recíproca del cristal, es decir, una red en el espacio de Fourier asociada con el cristal [22].

La técnica de difracción de rayos X analiza e identifica la estructura cristalina de una muestra sólida, es decir, por medio de la ubicación de los picos del difractograma se obtiene información del tamaño y forma de la celda unitaria del cristal, además exhibe las intensidades de los rayos difractados que muestran las posiciones de los átomos en la red cristalina.

El procedimiento consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre la muestra sujeta a estudio, en tal sentido, un cristal se comporta como una rejilla de difracción tridimensional para los rayos X debido a que los espaciamientos típicos entre los electrones son del orden de 2-3 Å mientras que los rayos X tienen un orden de longitud de onda en las líneas espectrales de 1 Å [23]. Además, por los caminos ópticos recorridos existirá una diferencia de fases entre los frentes de onda resultantes del haz de rayos X.

Notemos que por la estructura periódica del sistema cristalino sucede la dispersión elástica en ciertas direcciones logrando interferencia constructiva o destructiva produciendo un patrón de difracción. Como paso final, el detector mide la intensidad y posición de los rayos X difractados.

La ley de Bragg explica el fenómeno de difracción que presentan las ondas incidentes se reflejan especularmente desde los planos atómicos paralelos separados por distancias iguales  $d$ , reflejando una fracción muy pequeña de la radiación. Cabe mencionar que la energía de los rayos X no cambia con la reflexión, así mismo se muestra un ángulo de incidencia igual al ángulo de reflexión.

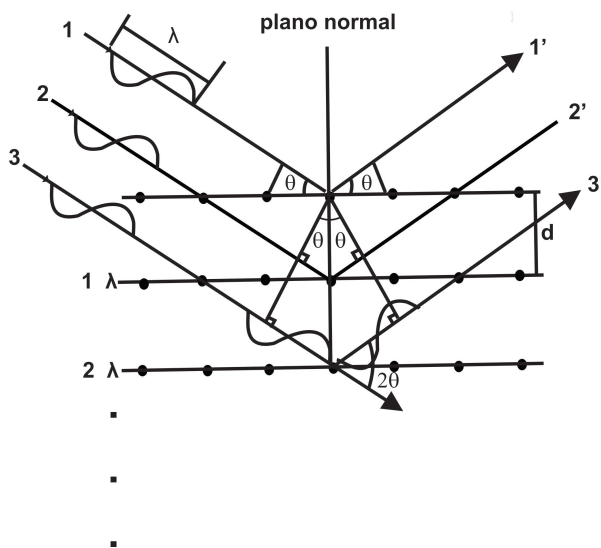


Figura 1.3: Difracción de rayos-X por un cristal [55].

La diferencia de caminos ópticos para los rayos reflejados desde planos adyacentes es  $2d\text{sen}\theta$ , donde  $\theta$  se mide desde el plano. La difracción de los haces aparecen únicamente cuando las reflexiones en los planos atómicos paralelos interfieren constructivamente y ocurre cuando la diferencia de trayectoria es un número entero  $n$  de longitud de onda  $\lambda$ , de modo que

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda \quad (1.34)$$

Esto es la ley de Bragg, la cual ocurre solo para longitudes de ondas  $\lambda \leq 2d$  [22], demostrando que no puede usarse luz visible. A pesar de que se admite la reflexión en cada plano especular, solo para ciertos valores de  $\theta$  las reflexiones de todos los planos paralelos periódicos se sumarán en fase para dar un haz reflejado intenso. Si cada plano se reflejara perfectamente, solo el primero podría ver la radiación y reflejaría cualquier longitud de onda. La ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de la red y no se refiere a la composición de la base de los átomos asociados con cada punto de la red.

## 1.5. Espectroscopia IR y Raman

Una molécula se compone del movimiento de vibración, rotación y traslación, que por aproximación de Born-Oppenheimer es conveniente tratar a los

movimientos como independientes.

La espectroscopia vibracional comprende dos tipos de espectroscopias, infrarrojo FTIR y Raman, ambas técnicas nos proporcionan información acerca de los grupos funcionales del sistema material bajo estudio, basado en sus vibraciones moleculares.

La espectroscopia FTIR estudia los espectros vibracionales originados por la absorción de energía radiante de la interacción entre la radiación infrarroja y la materia, dando a conocer los grupos funcionales presentes en la estructura de las moléculas, así como sus tipos de enlaces. Mientras que el método Raman mide la intensidad y frecuencia de fotones dispersados al irradiar el material con luz monocromática de alta intensidad.

Para interpretar las vibraciones moleculares es importante tomar como modelo el oscilador armónico para una molécula diatómica desde el criterio de la mecánica cuántica resolviendo la ecuación de Schrödinger.

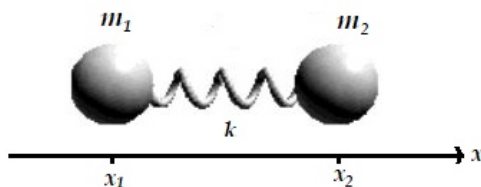


Figura 1.4: Modelo oscilador armónico.

En el tratamiento clásico, se consideran dos partículas puntuales de masas  $m_1$  y  $m_2$ , unidas entre sí por un muelle sin masa que representa el enlace de una molécula diatómica, con posiciones  $x_1$  y  $x_2$  respectivamente a lo largo del eje molecular (Fig.1.4) cuya fuerza de estiramiento y compresión es equivalente al desplazamiento de la partícula con respecto al mismo

$$F_x = -kx \quad (1.35)$$

donde  $k$  es la constante de fuerza y  $x = x_1 - x_2$ , la variación de longitud del muelle respecto de la longitud original. Los átomos de una molécula están unidos entre sí por fuerzas de origen electrostático, que semejan uniones elásticas, por consiguiente sus movimientos son periódicos o cuasiperiódicos.

Para cada uno de los dos átomos, por la segunda ley de Newton se tiene que

$$-kx_1 = m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} \quad (1.36)$$

$$-kx_2 = m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} \quad (1.37)$$

$$(1.38)$$

Resolviendo la ecuación diferencial para  $x_1$  y  $x_2$  se encuentra

$$x_1 = A_1 \sin(2\pi\nu t + \phi) \quad (1.39)$$

$$x_2 = A_2 \sin(2\pi\nu t + \phi) \quad (1.40)$$

Siendo  $A_1$  y  $A_2$  las amplitudes de la vibración de las masas  $m_1$  y  $m_2$ , respectivamente; notando que en las soluciones periódicas la frecuencia de vibración es igual, así que diferenciando (1.39) y (1.40) dos veces y resolviendo se tiene

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{k}{m} \right)^{1/2} \quad (1.41)$$

Integrando la ecuación (1.35) se encuentra la definición de energía potencial

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad (1.42)$$

En el tratamiento cuántico se tiene el operador Hamiltoniano para el oscilador armónico, dado por [17]

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 x}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (1.43)$$

siendo  $\mu$  la masa reducida del sistema

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.44)$$

De (1.43), la ecuación de Schrödinger para el sistema diatómico es

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \left( \frac{2\mu E_n}{\hbar^2} + \frac{\mu k x^2}{\hbar^2} \right) \psi_n = 0 \quad (1.45)$$

---

## CAPÍTULO 1. MÉTODOS TEÓRICOS DE LA ESPECTROSCOPIA

---

Por (1.45), se encuentran los niveles de energía estacionarios del oscilador armónico dados por la siguiente ecuación

$$E_n = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (1.46)$$

donde  $h$  es la constante de Planck y  $n$  el número cuántico asociado a las vibraciones que va de  $n=0,1,2,\dots$ . Además, de (1.41) tenemos la relación entre la fuerza de enlace entre los átomos de la molécula diatómica y la frecuencia de resonancia dado por

$$k = 4\pi^2 \mu \nu^2 \quad (1.47)$$

Por la ecuación de Schrödinger se encuentra que cuando una molécula diatómica se expone a la radiación electromagnética, las transiciones vibracionales más probables son aquellas en las que su momento dipolar se define como

$$\boldsymbol{\mu} = \int \psi_{vib}^* \hat{\boldsymbol{\mu}} \psi_{vib} d\tau_{vib} \quad (1.48)$$

Tenemos que si  $\boldsymbol{\mu} = \mathbf{0}$  la transición está prohibida y si  $\boldsymbol{\mu} \neq \mathbf{0}$  la transición está permitida [17,24]. Para que se produzca una vibración en una molécula al incidir sobre ella un haz infrarrojo, es necesario que el momento dipolar interactúe con el campo eléctrico de la radiación incidente y absorba la energía [25].

Por otra parte, en el espectro Raman, la fuente de radiación láser perturba al sistema sin ser el fotón absorbido, produciendo una transición virtual sin alcanzar un estado excitado como situación intermedia, siendo caso contrario de la fluorescencia.

El efecto Raman involucra una dispersión inelástica de luz donde las moléculas o átomos ganan o pierden energía, de forma que la frecuencia de la luz incidente sobre la muestra difiere de la dispersada, en caso contrario a la dispersión Rayleigh, donde el fotón dispersado resulta con la misma frecuencia del fotón incidente debido a una colisión elástica, así la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes choque.

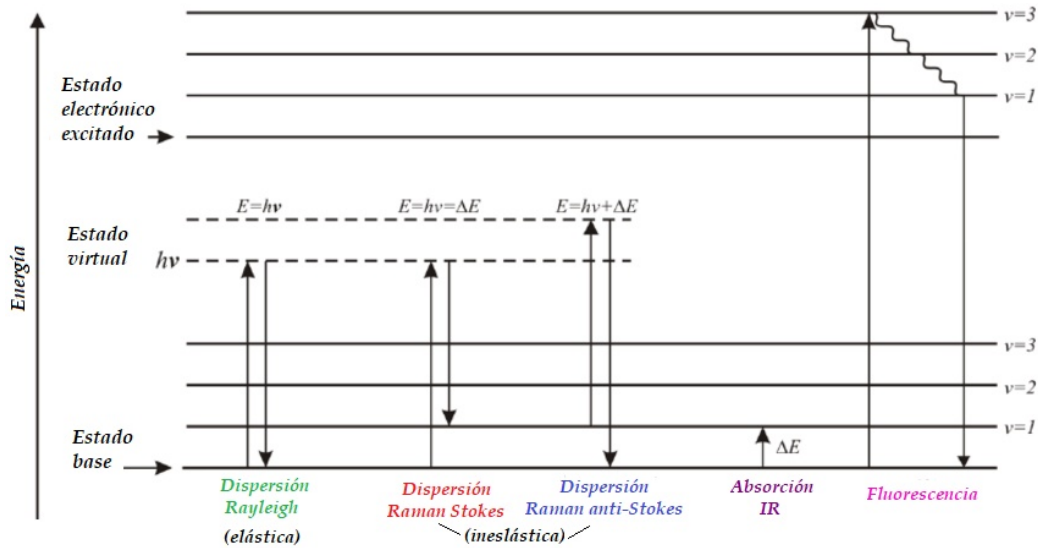


Figura 1.5: Diagrama que representa los distintos estados vibracionales y las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones de luz con la materia.

Se propone una radiación incidente que provoca transición de  $n \rightarrow m$  de frecuencia  $\nu_{ex}$ , la cual da lugar a una nueva frecuencia  $\nu_{raman}$ . Consideremos que se ha llegado a una transición virtual, es preciso considerarla como paso intermedio del proceso, por consiguiente tiene lugar otro que parte del estado virtual a un estado descrito por las mismas coordenadas electrónicas que el estado inicial, pero las coordenadas vibracionales son diferentes y el número de cuantos vibracionales lo designamos por  $\nu'$ . De tal manera, se consideran dos casos, uno de ellos es cuando la energía vibrónica final es superior a la del estado inicial, llamado proceso Raman-Stokes, así que en Raman anti-Stokes el proceso termina en un estado de energía inferior a la del estado inicial, es decir la molécula pasa a un estado energético menor al inicial.

La probabilidad de transición viene dada por [19]

$$\frac{P_{n \rightarrow m}}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{m \in \Omega} \delta(E_m - E_n) \left| \frac{\langle m | \hat{H}'(r, t_1) | j \rangle \langle j | \hat{H}'(r, t_2) | n \rangle}{E_j - E_n} \right|^2 \quad (1.49)$$

la cual representa la suma extendida a todos los estados finales que se pueden llevar a cabo sumando los vectores de onda contenidos en un elemento

---

CAPÍTULO 1. MÉTODOS TEÓRICOS DE LA ESPECTROSCOPIA

---

de ángulo sólido  $\Omega$ . Las funciones de onda de los estados inicial  $\psi_n$ , intermedio virtual  $\psi_j$  y final  $\psi_m$ , en función de las coordenadas electrónicas y coordenadas nucleares, correspondientes a un proceso Raman, obtenemos

$$\psi_n(q, Q) = \psi_n(q; Q)\chi_v^n(Q) \quad (1.50)$$

$$\psi_j(q, Q) = \psi_j(q; Q)\chi_{v''}^j(Q) \quad (1.51)$$

$$\psi_m(q, Q) = \psi_m(q; Q)\chi_{v'}^m(Q) \quad (1.52)$$

Los números cuánticos vibracionales  $v, v'$  y  $v''$  concretan el nivel de excitación vibrónica alcanzada, con energías dadas por

$$E_n = E_n^{el} + E_v^n \quad (1.53)$$

$$E_j = E_j^{el} + E_{v''}^j \quad (1.54)$$

$$E_m = E_m^{el} + E_{v'}^m \quad (1.55)$$

designamos mediante  $E_i$  a la energía total de la molécula,  $E_i^{el}$  es la energía electrónica y  $E_{v'}^i$  la energía vibracional.

Al implementar aproximaciones de que la diferencia de energía entre los niveles vibrónicos implicados es mucho menor que la diferencia entre los estados electrónicos y que las funciones de onda forman una serie completa podemos simplificar la probabilidad de transición introduciendo un tensor de polarizabilidad  $\alpha$ , que representa el efecto que el campo eléctrico tiene sobre la nube electrónica de un átomo o molécula, es decir supone la generación de un momento eléctrico dipolar como consecuencia del desplazamiento que provoca en las nubes electrónicas.

$$\mu_{inducido} = \alpha \cdot \mathbf{E} \quad (1.56)$$

Identificando al tensor de polarizabilidad como

$$\hat{\alpha} = 2 \sum_{j \neq n} \frac{\langle \psi_n^0 | \hat{\mu} | \psi_n^0 \rangle \langle \psi_n^0 | \hat{\mu} | \psi_j^0 \rangle}{E_n^0 - E_j^0} \quad (1.57)$$

La regla de selección es

$$v'_i = v_i \pm 2 \quad (1.58)$$

para un proceso bifotónico y  $v'_i = 0$  si no hay proceso Raman.

## CAPÍTULO 1. MÉTODOS TEÓRICOS DE LA ESPECTROSCOPIA

Los modos normales como combinaciones lineales del producto de coordenadas correspondientes a cada una de las componentes del tensor de polarizabilidad ocasionan las transiciones Raman, es decir, están asociadas a los modos normales que cambian la polarizabilidad molecular.

Los movimientos relativos de los átomos en una molécula son la superposición de los modos normales de vibración, donde todos los átomos se mueven con la misma fase y tienen una frecuencia característica. Los movimientos vibracionales de una molécula poliatómica pueden parecer complejos e irregulares, sin embargo existen vibraciones básicas que llevan a la molécula a oscilaciones periódicas en las cuales todos sus núcleos se mueven en fase.

De este modo, el espectro vibracional de cada molécula esta determinado por el número de modos normales de vibración, asimismo de las masas de los átomos involucrados, su arreglo geométrico dentro de la molécula y la fuerza de los enlaces químicos.

Para describir el movimiento de una molécula es necesario saber sus grados de libertad, así que para una molécula de  $N$  átomos tiene  $3N$  grados de libertad, existiendo 3 de traslación, 3 de rotación (2 en el caso de moléculas lineales) y  $3N-6$  de vibración [24].

Un modo normal de vibración se representa dibujando los vectores de desplazamiento que indican la dirección y la amplitud relativa del movimiento vibracional de cada núcleo.

Los tipos de vibración que pueden tener de las moléculas son:

- Tensión  $\nu$  (moléculas lineales y no lineales): se identifica esta vibración cuando los átomos unidos por enlaces simples, dobles o triples se acercan y alejan siguiendo la dirección del enlace.
- Deformación  $\delta$  (moléculas lineales) y  $\gamma$  (moléculas no lineales): los átomos vibran de manera que cambian los ángulos entre los enlaces, pero no sus longitudes. En el caso de moléculas lineales ocurren en el plano, mientras que fuera del plano para moléculas no lineales.

Además, las vibraciones se clasifican por su simetría como sigue [26]

- Simétrica ( $s$ ): se producen sin modificar la simetría molecular.

CAPÍTULO 1. MÉTODOS TEÓRICOS DE LA ESPECTROSCOPIA

- Antisimétrica (*as*): Se pierde la simetría molecular.
- Degenerados (*e*): Vibraciones que debido al contenido energético, absorben a la misma frecuencia y conducen a una única banda de absorción.

En relación con lo anterior, a pesar de que las transiciones activas en el infrarrojo están asociadas por el momento dipolar y en Raman la propiedad determinante es la polarizabilidad, los espectros infrarrojo y Raman son complementarios.

vibración molecular					
cambio de $\alpha$ con $Q$					
$\frac{d\alpha}{dQ}$	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	$= 0$	$= 0$
espectroscopia Raman	si	si	si	no	no
cambio de $\mu$ con $Q$					
$\frac{d\mu}{dQ}$	$= 0$	$\neq 0$	$= 0$	$\neq 0$	$\neq 0$
espectroscopia FTIR	no	si	no	si	si

Figura 1.6: Reglas de selección de vibración para espectroscopia FTIR y Raman [25]

En la Figura 1.6 se muestran las vibraciones correspondientes que involucran a un cambio de polarizabilidad  $\alpha$  y momento dipolar  $\mu$  en moléculas diatómicas simétricas (columna 2), diatómicas antisimétricas (columna 3) y triatómicas (columna 4).

Por la simetría de las vibraciones presentadas en la columna 2, 3, y la vibración simétrica de la columna 4, la polarizabilidad es modificada por el

desplazamiento de los átomos, es decir, conducen a un efecto Raman. Esto es contrario para las vibraciones asimétricas de las moléculas triatómicas.

En Raman, la intensidad de una banda depende de la variación de la polarizabilidad con respecto a la coordenada normal  $Q$  del modo de vibración ( $d\alpha/dQ$ ), así que cuando esta diferencia es cero en  $Q = 0$  se trata de Raman inactivo. Mientras que la intensidad en una banda del espectro infrarrojo depende de la variación del momento dipolar con la coordenada normal del modo de vibración ( $d\mu/dQ$ ).

## **1.6. Espectroscopia UV-Vis**

La espectroscopia UV-Vis es una técnica que analiza la cantidad de radiación ultravioleta visible (160-780 nm) que puede absorber o transmitir un material en función de la concentración de la sustancia presente, asociado a frecuencias que producen saltos electrónicos entre niveles cuánticos.

Por medio de este método es posible identificar grupos funcionales de moléculas, medidas de color y concentración de una sustancia. Es importante mencionar que es complicado obtener información directa sobre la estructura molecular, puesto que las bandas del espectro UV-Vis son anchas por la superposición de transiciones electrónicas. De tal manera que para caracterizar las bandas de absorción se recurre a la ley de Lambert-Beer.

Al incidir luz monocromática de intensidad  $I_0$  sobre un medio homogéneo se produce absorción  $A$  de un fotón que tiene frecuencia  $\nu$ , debido a que el medio absorbente es excitado a un nivel con energía  $h\nu$  sobre el nivel inicial.

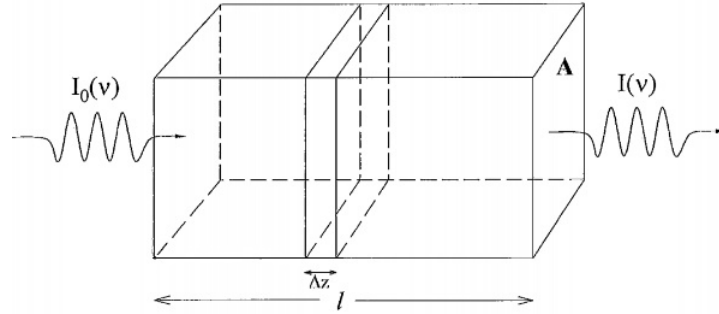


Figura 1.7: Sistema a irradiar.

El grado de absorción de un material está dado por su sección transversal de absorción  $\sigma_{ab}(\nu)$ , o equivalentemente, por su coeficiente de absorción  $\alpha_{ab}(\nu)$ . La cual,  $\sigma_{ab}(\nu)$  es definida por la relación de cambio de la intensidad de la luz bajo la misma frecuencia, con longitud de propagación  $l$  en dirección  $z$ , es decir [27]

$$\frac{dI}{dz} = -\sigma_{ab}(\nu)NI \quad (1.59)$$

donde  $N$  es la densidad numérica o concentración de los absorbentes en el medio (átomos o moléculas). La intensidad de la luz  $I$  está dada en términos de la intensidad inicial  $I_0$  con frecuencia  $\nu$ , como sigue

$$I(l) = I_0 e^{-\sigma_{ab}(\nu)Nl} \quad (1.60)$$

Sea  $\alpha_{ab}(\nu) = N\sigma_{ab}(\nu)$ , por lo tanto

$$I(l) = I_0 e^{-\alpha_{ab}(\nu)l} \quad (1.61)$$

La expresión (1.61) es equivalente a la versión decimal de la ley de Lambert-Beer. Para el caso de disoluciones diluidas, en las que absorbe exclusivamente el soluto de concentración  $c$ , se define la absorbancia como

$$A = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon cl \quad (1.62)$$

Esta ley expresa la proporcionalidad entre absorbancia de la radiación y la concentración de la sustancia absorbente, es decir, a mayor número de moléculas mayor interacción de la luz con ellas, además depende de la distancia que recorre la luz a través de la solución a igual concentración, cuanto

mayor distancia recorre la luz por la muestra más moléculas se encontrará; y por último, depende de  $\varepsilon$ , una constante de proporcionalidad denominada coeficiente de extinción molar.

Como  $A$  es adimensional, las dimensiones de  $\varepsilon$  dependen de  $c$  y  $l$ . La magnitud  $l$  se expresa siempre en  $cm$  mientras que  $c$  generalmente en  $M$ , con lo que las dimensiones de  $\varepsilon$  resultan ser  $cm^{-1}$ .

La absorción de radiación UV-Vis por las moléculas se debe a las transiciones electrónicas de conjuntos de átomos responsables de su color, denominados cromóforos, ya que tienen gran cantidad de electrones [28].

Los espectros UV-Vis de los cromóforos son generalmente complejos por la superposición de bandas de absorción para las diferentes transiciones electrónicas.

A partir del tipo de transiciones electrónicas se pueden clasificar las especies absorbentes, además es posible correlacionar el comportamiento espectral de una determinada especie con sus características químicas.

## 1.7. Espectroscopia de excitación y emisión

La luminiscencia es la capacidad de un material de emitir radiación electromagnética después de absorber energía extra de una fuente externa, que desde el punto de vista de la termodinámica, es una radiación no equilibrada. La señal luminiscente puede medirse por medio de dos tipos de espectros, emisión y excitación, debido a que la energía de la luz emitida está relacionada por la diferencia de energía entre los niveles implicados en el proceso de transición, que se lleva a cabo entre los estados excitados y los estados en equilibrio.

El espectro de emisión provee datos sobre la distribución espectral de la luz emitida por una muestra a través de la intensidad como una función de la longitud de onda de la emisión, manteniendo fija la longitud de onda de excitación. La emisión espontánea de luminiscencia emerge de la muestra en todas direcciones, Una de las técnicas experimentales que se usa es geometría de transmisión, donde los ejes ópticos de los rayos de excitación y

emisión coinciden. Así, la luminiscencia se detecta por el lado no excitado de la muestra. La desventaja de este arreglo es que la señal luminiscente podría reducirse significativamente por la dispersión de la luz y especialmente por la reabsorción en la muestra, distorsionando el espectro.

Por este motivo es que típicamente se recurre a la geometría de reflexión donde la luminiscencia se recoge del mismo lugar en el que se enfoca la radiación excitante por un lente. Sin embargo, al mostrar también inconvenientes se siguen analizando más sistemas como el de geometría back-reflection con dos lentes o el sistema de recolección que combina lentes y dos espejos parabólicos.

Por otro lado, el espectro de excitación proporciona información de la posición de estados excitados por medio de la intensidad  $I_{PL}$  como función de la energía del fotón excitado  $h\nu_{ex}$ , manteniendo una frecuencia de emisión fija  $\nu_{em} = c/\lambda_{em}$ , es decir

$$I_{PL}(\nu_{em}) = f(h\nu_{ex}) \quad (1.63)$$

Supongamos que una muestra en forma de una placa paralela plana con espesor  $d$  se incide una intensidad de excitación  $I_0(h\nu_{ex})$ , por ley de Lambert-Beer la intensidad de excitación transmitida es [29]

$$I(h\nu_{ex}) = I_0(h\nu_{ex})exp[-\alpha(h\nu_{ex})d] \quad (1.64)$$

Considerando la corrección para la reflectividad  $R$  en la cara frontal de la muestra, donde la intensidad de excitación absorbida es  $I_0(h\nu_{ex})(1 - R)(1 - exp[-\alpha(h\nu_{ex})d])$ . De esta manera, la intensidad de fotoluminiscencia es

$$I_{PL}(\nu_{em}) \cong \eta I_0(h\nu_{ex})exp[-\alpha(h\nu_{ex})d] \quad (1.65)$$

donde  $\eta \leq 1$  es la eficiencia cuántica de luminiscencia. Ante esto, se analizan dos casos extremos, en el primero se considera que la muestra absorbe débilmente es decir  $\alpha(h\nu_{ex})d \ll 1$ , se encuentra

$$\frac{I_{PL}(\nu_{em})}{I_0(h\nu_{ex})} \sim (h\nu_{ex}) \quad (1.66)$$

Mostrando que el espectro de excitación reproduce la forma del espectro de absorción, pudiendo aplicarse para las muestras en el que falla la espectroscopía de transmisión estándar. En el caso de una muestra fuertemente absorbente, cuando  $\alpha(h\nu_{ex})d \gg 1$ , la ecuación 1.65 se reduce a

$$I_{PL}(\nu_{em}) \approx \eta I_0(h\nu_{ex}) \quad (1.67)$$

---

## CAPÍTULO 1. MÉTODOS TEÓRICOS DE LA ESPECTROSCOPIA

---

En el cual se prueba que el espectro de excitación se parece a la forma del espectro de emisión de la fuente de excitación, mientras se pierde información sobre la muestra bajo estudio.

Ahora bien, la excitación de onda pulsada promueve una densidad no estacionaria de centros  $N$  en el estado excitado, los cuales pueden decaer al estado fundamental mediante procesos radiativos y no radiativos, mostrando una señal de intensidad de tiempo de decaimiento. De este modo, se obtiene una expresión para la evolución temporal de un electrón residiendo en un nivel de energía excitado siguiendo

$$\frac{dN(t)}{dt} = -A_T N(t) \quad (1.68)$$

donde  $A_T$  es la probabilidad de decaimiento total, que se puede escribir como

$$A_T = A + A_{nr} \quad (1.69)$$

Sea  $A$  la tasa radiativa, llamada así debido a que coincide con el coeficiente de emisión espontánea de Einstein, y  $A_{nr}$  es la tasa no radiativa. Resolviendo la ecuación 1.68 obtenemos

$$N(t) = N_0 e^{-A_T t} \quad (1.70)$$

La ecuación anterior muestra la densidad de los centros excitados a un tiempo  $t$  donde  $N_0$  es la densidad de los centros excitados a  $t = 0$ , que es después de que el pulso de luz fue absorbido. El proceso de desexcitación, es decir cuando pierde su energía de excitación electrónica puede observarse experimentalmente analizando el desvanecimiento temporal de la luz emitida, relacionada con una intensidad en un tiempo  $t$   $I_{em}(t)$ , la cual es proporcional a la densidad de centros desexcitados por unidad de tiempo,

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{radiative} = AN(t) \quad (1.71)$$

reescribiendo como

$$I_{em}(t) = C \times AN(t) = I_0 e^{-A_T t} \quad (1.72)$$

donde  $C$  es una constante de proporcionalidad y entonces  $I_0 = C \times AN_0$  es la intensidad en  $t = 0$ , ésta ecuación indica la disminución exponencial

de la intensidad emitida, con una vida útil dada por  $\tau = 1/A_T$  [30]. Puede ocurrir que la energía de excitación irradia un fotón después de un tiempo de vida radiativa  $\tau_r$ , o un mecanismo diferente a la emisión de fotones, como la liberación de energía en forma de calor a la red cristalina después de un tiempo no radiativo  $\tau_{nr}$ . Cuyos valores inversos representan la probabilidad de las transiciones correspondientes por unidad de tiempo. Así la probabilidad total de transición al estado fundamental esta dado por

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (1.73)$$

En el caso general  $\tau < \tau_0$ , ya que la tasa no radiativa difiere de cero. Además de la emisión radiativa y no radiativa, un estado excitado puede volver al estado fundamental por medio de transferencia de energía a un segundo centro cercano. Para entender el proceso se propone un centro donante S, el cual absorbe una energía de excitación  $h\nu_D$ , enseguida cambia a un estado excitado  $S^*$ , luego decae a su estado fundamental transfiriendo su energía a un segundo centro A, llamado aceptor. Es importante mencionar que el donante S no emite fotones por lo que se conoce como transferencia de energía no radiativa, continuando cambia a un estado excitado  $A^*$ . Finalmente el centro receptor se relaja a su estado fundamental emitiendo su propia energía  $h\nu_A$ , ocurriendo una transferencia de energía no radiativa. Cabe mencionar que la transferencia de energía radiativa, no es de interés para aplicaciones prácticas, sin embargo la transferencia de energía no radiativa se usa para mejorar la eficiencia de los fósforos y los láseres.

La transferencia entre los dos centros puede deberse a la interacción de intercambio, es decir, por superposición de las funciones de onda, o una interacción multipolar eléctrica o magnética. Los trabajos más destacados para analizar la transferencia de energía son lo de Förster, Dexter, Inokuti y Hirayama.

La expresión de Dexter para la probabilidad de transferencia es [31]

$$P_{SA} = \frac{2\pi}{h} |\langle D, A^* | H_{SA} | S^*, A \rangle|^2 \int g_S(E) g_A(E) dE \quad (1.74)$$

donde  $H_{AS}$  es la interacción Hamiltoniana,  $g_S(E)$  y  $g_A(E)$  son la función de forma normalizada de las bandas de emisión S y absorción A. En este análisis, la distancia R que hay entre el donador y el aceptor juega un papel clave en

el proceso de transferencia de energía, en este sentido las distancias deben ser inferiores a los 10 Å, lo que supone una gran aproximidad, además la velocidad de transferencia de energía decae rápidamente cuando se incrementa la distancia R.

## 1.8. Modelo de Inokuti-Hirayama

Ahora, la transferencia de energía en materiales de estado sólido doblemente dopado, existe una gran variedad de probabilidades de donantes y aceptores, además de una distribución de distancias, debido a esto es necesario recurrir a la ecuación de Inokuti-Hirayama, dada por [32]

$$\phi(t) = A \exp \left[ -\frac{t}{\tau} - \alpha \left( \frac{t}{\tau} \right)^{3/S} \right] \quad (1.75)$$

donde  $\phi$  es la intensidad de emisión después de la excitación pulsada, A es la intensidad de la emisión en  $t = 0$ ,  $\tau$  es la vida útil del donante aislado,  $\alpha$  es un parámetro que contiene la probabilidad de transferencia de energía y S toma el valor de 6 para el caso de dipolo–dipolo (D – D), 8 para interacción dipolo–cuadrupolo (D – Q) y 10 para cuadrupolo–cuadrupolo (Q – Q). En este análisis, inmediatamente después del pulso, la transferencia de energía SA, es decir del donante al receptor es mucho más rápido que en la ausencia de A, cuando la transferencia es entre los donantes. A un tiempo muy grande, la desintegración se vuelve exponencial con la tasa de radiación como pendiente, debido a que la descomposición de los iones S no tienen iones A en los alrededores.

El parámetro  $\alpha$  esta definido como

$$\alpha = \frac{4}{3} \pi \Gamma \left( 1 - \frac{3}{S} \right) N_a R_0^3 \quad (1.76)$$

siendo  $\Gamma$  la función gamma,  $N_a$  la concentración del aceptor expresado como *iones/cm<sup>3</sup>* y  $R_0$  es la distancia crítica para la tranferencia. En conjunto con las definiciones para encontrar la eficiencia y probabilidad de transición

$$\eta_{01} = 1 - \frac{\tau_1}{\tau_0} \quad (1.77)$$

$$P_{01} = \frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_0} \quad (1.78)$$

permiten calcular la producción y el tiempo de decaimiento de los donadores luminiscentes en términos de la concentración de aceptores por un mecanismo de intercambio de transferencia de energía. Por último otro parámetro importante para el estudio de las distancias críticas a través del modelo de Inokuti-Hirayama es

$$D_{ran} = 2 \left( \frac{3}{4\pi N_a} \right)^{1/3} \quad (1.79)$$

que es la distancia promedio entre iones asumiendo una distribución aleatoria dentro de una esfera, y al comparar  $D_{ran}$  con  $R_c$  se puede discernir si la interacción es ( $R_c < D_{ran}$ ) o entre clusters de iones ( $R_c > D_{ran}$ ).

## Capítulo 2

# Instrumentación y metodología de la investigación

A continuación se presentan los reactivos que se usaron para la fabricación de los vidrios, así como lo equipos que fueron utilizados para la caracterización del sistema. Se describe la metodología de trabajo experimental, así como las condiciones óptimas de fabricación e impurificación de los vidrios.

### 2.1. Reactivos

Los reactivos, óxido de samario (99.9%),  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , fosfato de amonio monobásico ( $\geq 98\%$ ),  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , óxido de zinc ( $\geq 99\%$ ),  $\text{ZnO}$ , y cloruro de plata (99%), ( $\text{AgCl}$ ), fueron adquiridos de Sigma-ALDRICH. Cabe mencionar que se emplean sin ningún tratamiento previo.

### 2.2. Equipos

En la elaboración de las muestras se usó la mufla, modelo CF1700 Across International, posteriormente con el fin de conocer las dimensiones de los vidrios se utilizó un vernier electrónico Mitutoyo con 0.01 mm de margen de error. En el proceso de caracterización se emplearon las técnicas de Difracción de Rayos X haciendo uso del Difractómetro Bruker Advanced D-8 usando una línea de  $\text{Cu } k\alpha$  en un rango de  $2\theta = 20 - 55$  grados. Raman a través de un espectrómetro LabRam HR Jobin-Yvon-Horiba usando la línea laser de He-Ne con longitud de onda de 632.8 nm en un intervalo espectral

$\hat{\nu} = 200 - 1500\text{cm}^{-1}$ . FTIR fue adquirido en un Bruker optik GmbH modelo vertex 70. Para sus propiedades ópticas es utilizó; emisión, excitación y tiempo de decaimiento en un espectrómetro FLS1000 Edinburg. UV-Vis en un espectrómetro Cary 5000 Variant. Índice de refracción, en un elipsómetro espectral Horiba UVISEL en un intervalo espectral de 1-4 eV.

### 2.3. Metodología

Al establecer las condiciones óptimas de fabricación, se elabora el vidrio en las proporciones molares  $40\text{ZnO}-60\text{P}_2\text{O}_5$ , la cual se fija como matriz con un contenido neto de 76 mmol. Posteriormente los dopantes se incorporan en las cantidades mostradas en la Tabla 2.1. Los dopantes Ag y Sm se obtienen a partir de los reactivos AgCl y  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , respectivamente. Los reactivos se mezclan en un mortero de ágata hasta obtener un polvo homogéneo, para cada uno de los vidrios fabricados, la composición se funde en un crisol tipo copela durante una hora a  $1200^\circ\text{C}$ . Seguidamente, al sacar la muestra del horno, se deposita rápidamente en un molde en forma de disco que es cubierto entre dos placas de acero inoxidable a temperatura ambiente con el fin de garantizar los estados de oxidación de  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Sm}^{3+}$ . Después de unos minutos, el vidrio alcanza estabilidad térmica y estructural, presentando aspecto transparente y homogéneo. Este procedimiento se realiza de igual forma para todas las muestras. Se enfatiza que el proceso de elaboración de todas las muestras se reproduce al menos 3 veces. Al término, se miden las dimensiones de los vidrios en forma de disco cuyo promedio son 22.81 mm de diámetro y 3.40 mm de espesor.

*CAPÍTULO 2. INSTRUMENTACIÓN Y METODOLOGÍA DE LA  
INVESTIGACIÓN*

---

Muestra	ZnO % mol	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> % mol	Ag % mol	Sm % mol
Host	40	60	0.0	0.0
3.0 Ag/0.0 Sm	40	60	3.0	0.0
3.0 Ag/0.2 Sm	40	60	0.0	0.2
3.0 Ag/0.4 Sm	40	60	3.0	0.4
3.0 Ag/0.6 Sm	40	60	0.0	0.6
3.0 Ag/0.8 Sm	40	60	3.0	0.8
3.0 Ag/1.0 Sm	40	60	3.0	1.0

Tabla 2.1: Composiciones nominales de las muestras.

# Capítulo 3

## Resultados y discusión

### 3.1. Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción obtenidos para la serie de muestras dopadas con  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Sm}^{3+}$  se exhiben en la Figura 3.1, los cuales no presentan picos de difracción, tal característica indica que no tienen orden de largo alcance, típico de una estructura amorfa. La banda ancha centrada alrededor de  $2\theta = 22^\circ$  se debe a que hay dispersión difusa correlacionado a unidades tetraédricas de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Asimismo, la estructura vítrea para la concentración de  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Sm}^{3+}$  hasta 3.0 % y 1.0 %mol, respectivamente, demuestra una excelente solubilidad iónica de la matriz vítrea de vidrio de fosfato de zinc.

### 3.2. FTIR y Raman

Los espectros FTIR son mostrados en la Figura 3.2 a). Se observa que la banda localizada en  $706\text{ cm}^{-1}$  es atribuida a vibraciones simétricas de anillos P-O-P, así como la banda en  $767\text{ cm}^{-1}$ . La banda de alta intensidad en  $911\text{ cm}^{-1}$  es asociada con vibraciones asimétricas del grupo P-O-P, los cuales se ligan para formar cadenas de unidades metafosfáticas. La banda localizada en  $1091\text{ cm}^{-1}$  pertenece a vibraciones asimétricas en cadenas del grupo  $(\text{PO}_4)^3$ . Por último, la banda centrada en  $1250\text{ cm}^{-1}$  es descrita a vibraciones antisimétricas del grupo P=O [33,34].

La posición de las bandas y grupos funcionales de los espectros Raman se exhiben en la Figura 3.2b). La banda localizada en  $350\text{ cm}^{-1}$  es atribuida

a vibraciones de deformación del grupo P-O-P. Posteriormente, la banda de  $702\text{ cm}^{-1}$  es relacionada con vibraciones simétricas de anillos P-O-P, es decir, estas vibraciones de estiramiento de simetría son de dos puentes de oxígeno ligados a dos fósforos dentro del tetraedro de fosfato. Asimismo, se expone la banda de alta intensidad en  $1206\text{ cm}^{-1}$ , asociada con vibraciones simétricas del grupo  $\text{PO}_2$  ligados en cadenas lineales de unidades de metafosfato, donde  $\text{Q}^2$  hace referencia a unidades tetraédricas ligadas por dos oxígenos, dejando disponibles dos oxígenos, los cuales forman enlaces covalentes con los átomos de zinc como se ha mostrado en la sección anterior. La banda de baja intensidad localizada en  $1252\text{ cm}^{-1}$  pertenece a vibraciones asimétricas en cadenas del grupo  $\text{PO}_2$ ,  $\text{Q}^2$  [33,35].

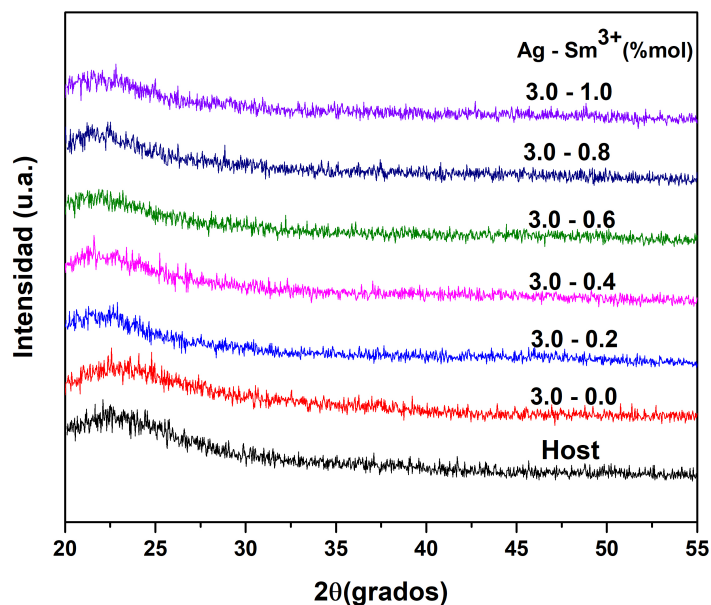
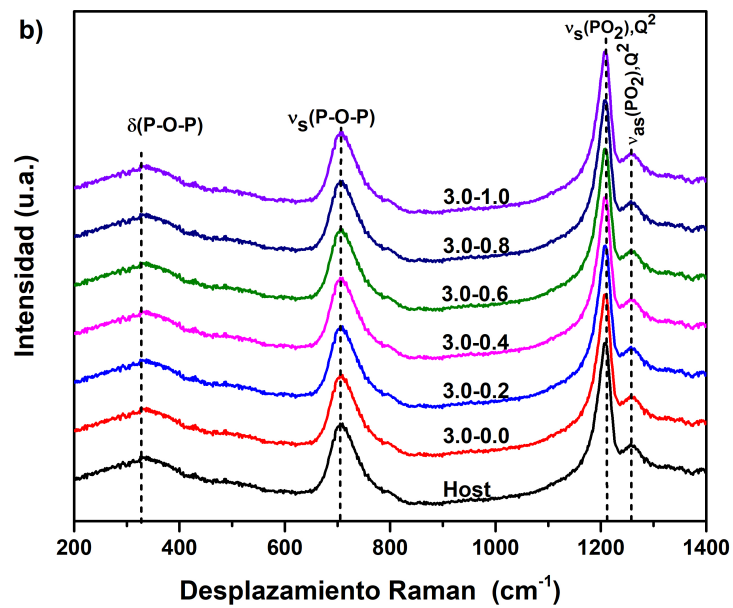
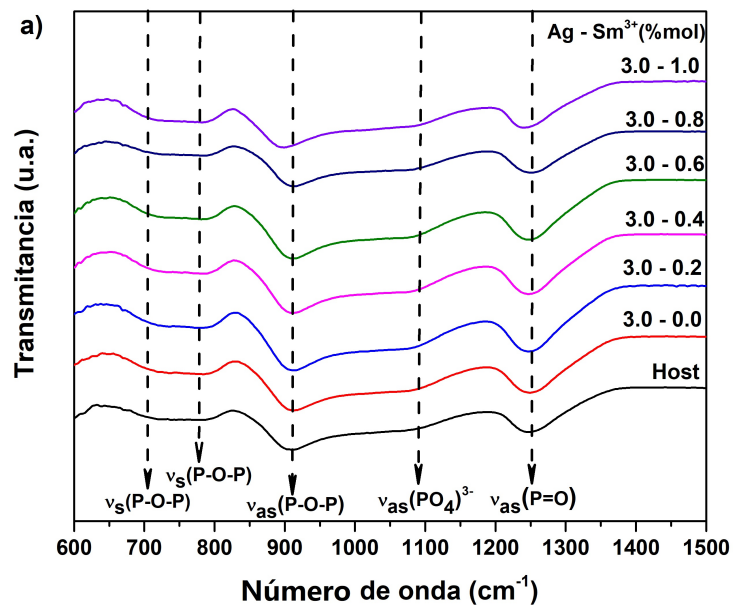


Figura 3.1: Patrones de difracción de Rayos X del vidrio host y dopado con 0% y 3%mol de  $\text{Ag}^+$  y diferentes cantidades de  $\text{Sm}^{3+}$ , en el intervalo  $2\theta=20$ - $55^\circ$ .



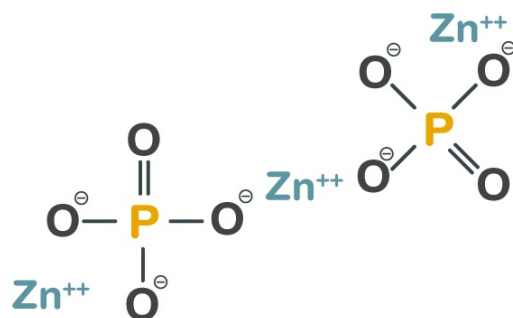


Figura 3.2: Espectros de (a)FTIR y (b) Raman del vidrio host y dopado con y 3%mol de  $Ag^+$  y diferentes cantidades de  $Sm^{3+}$ . (c) Estructura de fosfato de zinc

Los sistemas vítreos dopados con plata y samario, con sus respectivos niveles energéticos,  $Ag$  (4d) y  $Sm$  (4f), son degenerados y no se encuentran igualmente ocupados, por lo que son inestables energéticamente. En este caso el teorema de Janner- Teller predice que el sistema presentará una distorsión, debido a la presencia de los iones vecinos intrínsecos de la matriz, estableciendo un entorno de campo cristalino los cuales romperá la degeneración de los 4d y 4f. Se puede apreciar de los resultados de la espectroscopia Raman y FTIR presenta una distorsión estructural tipo tetraédrica al no encontrarse equidistantes los átomos de la matriz respecto a los iones dopantes.

### 3.3. UV-Vis

En la Figura 3.3 se muestra el espectro de absorción óptica en el rango de 290 a 550 nm. El borde de absorción del host está localizado alrededor de 300 nm, manifestando transparencia en la región NUV. Con la presencia de  $Ag$  se aprecia una banda prominente. Esta banda se asocia a la absorción de clusters de  $Ag_m^{n+}$  [36,37]. Cabe mencionar que el vidrio dopado con  $Ag$  no muestra una banda de absorción en 400 nm [38], relacionada con la absorción de plasmón en los vidrios de fosfato, por lo cual se descarta la posibilidad de formación de agrupaciones no luminiscentes, dentro de la resolución del espectrómetro de absorción.

Posteriormente, las bandas observadas en: 343 nm, 360 nm, 374 nm, 401 nm, 415 nm, 438 nm, 465 nm y 477 nm, son asociadas a las transiciones de

$\text{Sm}^{3+}$ :  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{7/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{3/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{17/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ , y  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ , respectivamente. Se aprecia que a medida que incrementa  $\text{Sm}^{3+}$  tienes mayor intensidad.

En la Figura 3.3 (b) se presenta el área integrada del coeficiente de absorción en función de la concentración de  $\text{Sm}^{3+}$ . Se puede observar que la absorción de los clusters de  $\text{Ag}_m^{n+}$  aumenta hasta 0.4 % en moles de  $\text{Sm}^{3+}$ , lo que sugiere que los clusters de  $\text{Ag}_m^{n+}$  se incrementan. En las referencias [37,51] se muestra este hecho en vidrios de oxifluoruro dopado con  $\text{Sm}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ , atribuido a procesos de oxidación-reducción entre  $\text{Eu}^{2+,3+}/\text{Sm}^{2+,3+}$  y  $\text{Ag}^{+,0}$ . Aunque la presencia de  $\text{Sm}^{2+}$  no es evidente dentro de la resolución del espectrómetro de absorción, es posible suponer que se está produciendo un proceso similar en este sistema vítreo. Para contenidos de  $\text{Sm}^{3+}$  superiores al 0.4 % mol, la absorción de los clusters de  $\text{Ag}_m^{n+}$  se reduce gradualmente. Tal hecho podría estar asociado con la forma en que los clusters de  $\text{Ag}_m^{n+}$  están sujetos en los sistemas vítreos. En las referencias [10,12] se muestran que los clusters de  $\text{Ag}_m^{n+}$  tienden a situarse en cavidades de grupos aniónicos para compensar la carga [36, 52]. En los vidrios de fosfato de zinc, los clusters de  $\text{Ag}_m^{n+}$  podrían ocupar cavidades de grupos  $\text{Q}^2$  (aniones tetraédricos de fosfato) [35], que también podrían contener iones de  $\text{Sm}^{3+}$ . De esta manera, para un contenido superior al 0,4 % en moles de  $\text{Sm}^{3+}$ , se reduce la disponibilidad de cavidades aniónicas, lo que podría afectar el anclaje de los clusters de  $\text{Ag}_m^{n+}$  e inhibir su formación.

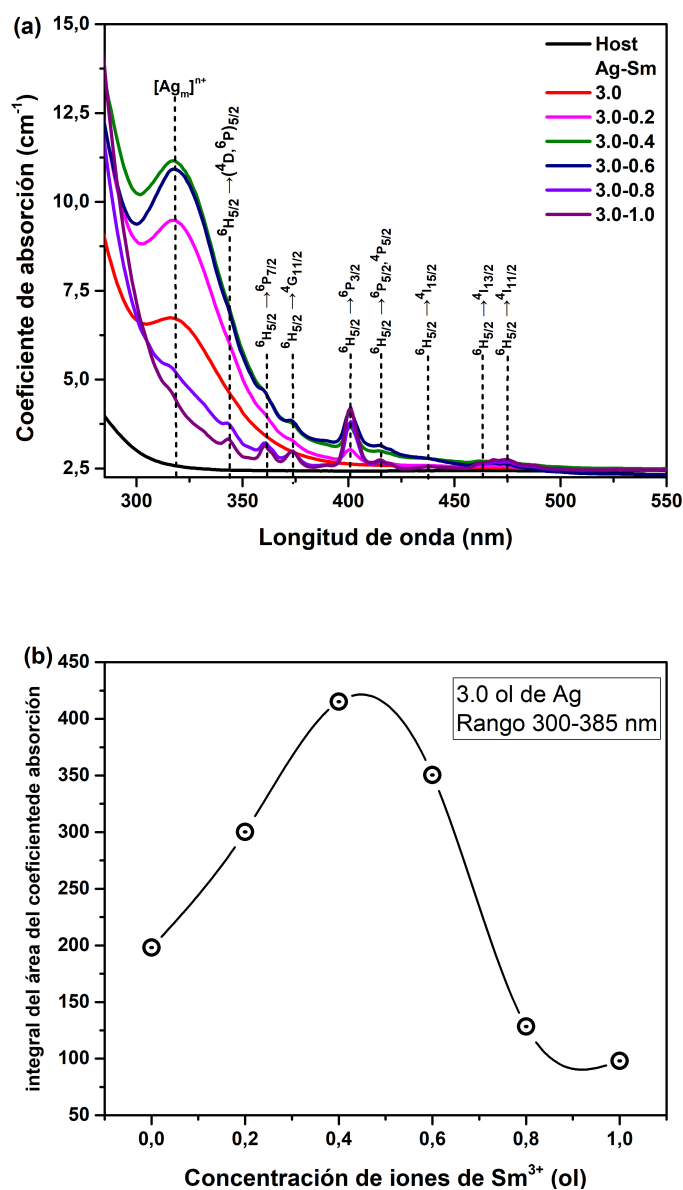


Figura 3.3: a) Espectros de absorción de los vidrios host y dopado con 0% y 3% mol de Ag<sup>+</sup> y diferentes cantidades de Sm<sup>3+</sup>. b) área integrada del coeficiente de absorción en el rango de 300–385 nm del vidrio host y dopado con 3,0% en moles de Ag y diferentes cantidades de Sm<sup>3+</sup> (% en moles).

### 3.4. Espectroscopia fotoluminiscente

En las figuras 3.4 se muestran los espectros de (a) excitación y (b) emisión en escala de energía, monitoreando la emisión en 460 nm y excitando a 350 nm, respectivamente, para una muestra dopada con 3.0%mol de Ag.

Es importante mencionar que para tener un análisis más preciso se recurre a representar los datos en escala de energía, debido a que estudiar la intensidad en función de la longitud de onda es deficiente en espectroscopia fotoluminiscente porque los valores registrados desde un espectrómetro son una señal por unidad de longitud de onda o señal por unidad de energía y los intervalos  $d\lambda$  en el espectro de longitud de onda no tienen un tamaño uniforme en todo el espectro de energía.

Por este motivo, los espectros a) y b) de la Figura 3.4 se sometieron a un proceso de conversión de longitud de onda a unidades de energía usando la transformación jacobiana, siguiendo la metodología descrita en la referencia [39].

Consideramos a la función  $f(\lambda)$  como la señal registrada, entonces por la conservación de energía podemos escribir

$$f(E)dE = f(\lambda)d\lambda$$

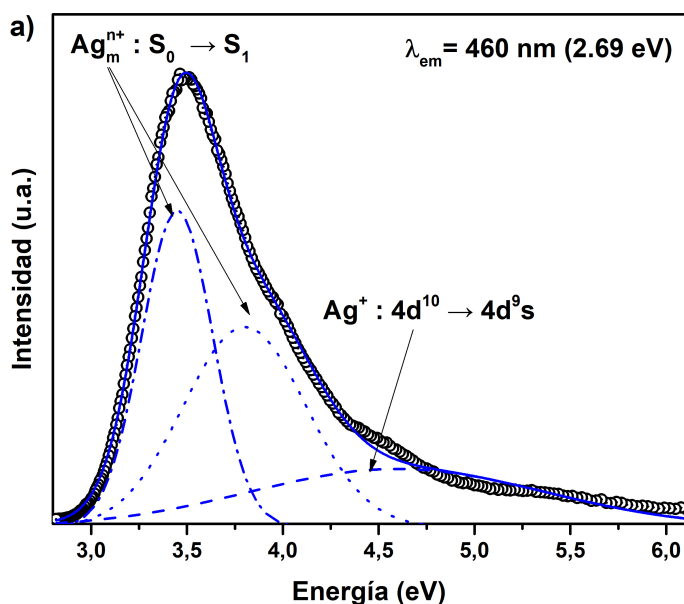
Al ser  $E$  la energía de Planck, entonces

$$f(E) = -f(\lambda) \frac{hc}{E^2} \quad (3.1)$$

El signo negativo puede ignorarse ya que es un reflejo de las direcciones de integración en longitud de onda y energía. El resultado (3.1) nos dice que los valores de la señal deben escalarse por un factor  $hc/E^2$ , llamado como transformación jacobiana, mostrando que cuando se presentan múltiples picos en el espectro se perciben diferencias significativas, especialmente en un amplio rango de energía.

El espectro de excitación señalado en la Figura 3.4(a), se compone por tres curvas gaussianas, de las cuales, las que se encuentran centradas a 3.45 eV y 3.80 eV, están asociadas a la superposición de clusters de  $Ag_m^{n+}$  [36,40]. Cabe mencionar que la banda de excitación de clusters debida a la transición  $S_0 \rightarrow S_1$  [36], es atractiva para posibles aplicaciones WLEDs, en vista de que

coinciden con las emisiones de los LEDs (NUV) comerciales [41]. La banda centrada en 4.6 eV (269 nm) está relacionada con la transición  $\text{Ag}^+ : 4d_{10} \rightarrow 4d_9 5s$ , debida a especies aisladas de  $\text{Ag}^+$ . El espectro de emisión bajo una excitación de 350 nm presentado en la Figura 3.4 (b), está compuesto por tres curvas gaussianas cuyos máximos están a 2.87 eV, 1.55 eV y 2.01 eV, con longitudes de onda en 432 nm, 486 nm y 616 nm respectivamente. Estas bandas están asociadas con las transiciones  $S_1 \rightarrow S_0$ ,  $T_2 \rightarrow S_0$  y  $T_1 \rightarrow S_0$  de los clusters  $\text{Ag}_m^{n+}$  [36,41]. Cabe señalar que la contribución de la emisión de  $\text{Ag}^+$  se ha omitido debido a que aparece a una longitud de onda más corta que 390 nm, equivalente a 3.18 eV [43].



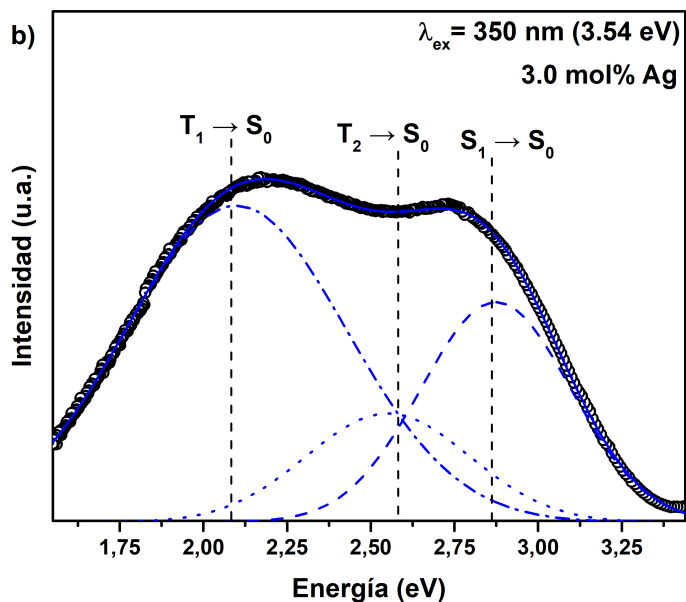
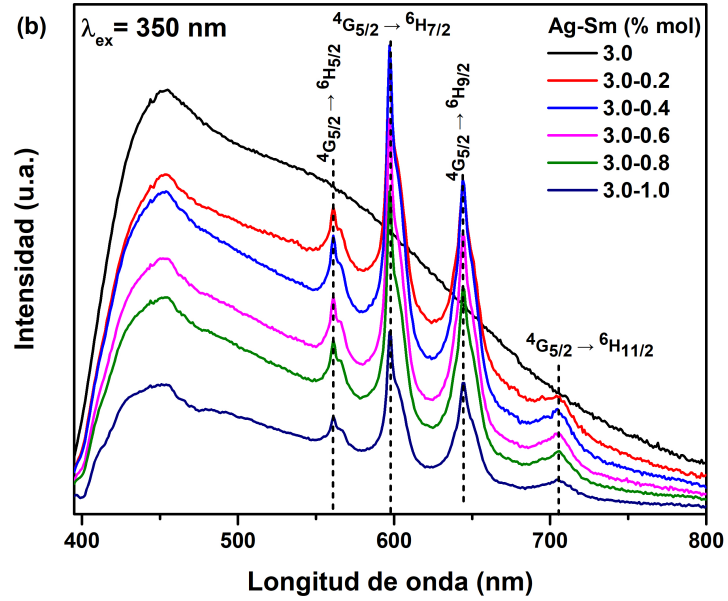
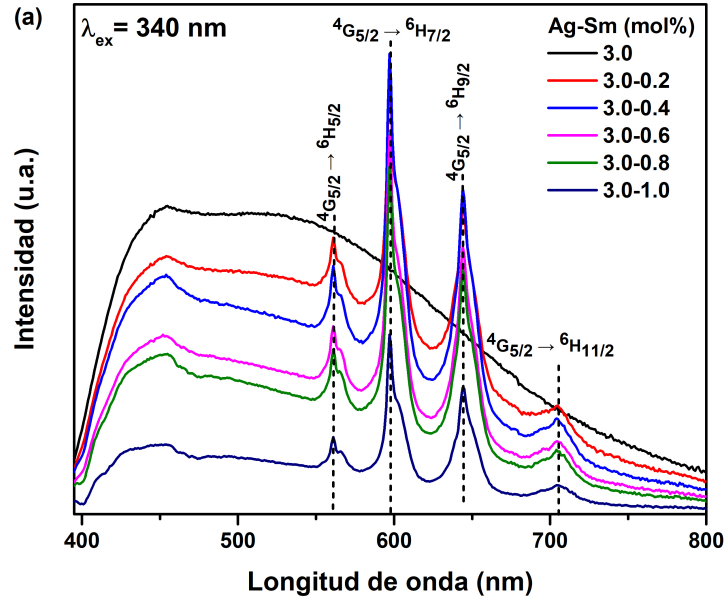


Figura 3.4: Espectros de a) excitación y b) emisión de una muestra de vidrio dopada con 3,0%mol de Ag, controlado a una emisión de 460 nm y bajo una excitación de 350 nm, respectivamente. Las líneas continuas y de puntos ilustran respectivamente los ajustes acumulativos e individuales.

Los espectros de emisión de las muestras de vidrio dopadas con 3.0% mol de Ag y diferentes cantidades de  $\text{Sm}^{3+}$ , bajo excitaciones de 340, 350 y 360 nm se muestra en las Figuras 3.5 (a), (b) y (c), respectivamente. En estos espectros se observan bandas de emisión a 560, 598, 644 y 705 nm correspondientes a transiciones  $\text{Sm}^{3+}$ :  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{7/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{9/2}$  y  ${}^6\text{H}_{11/2}$ .



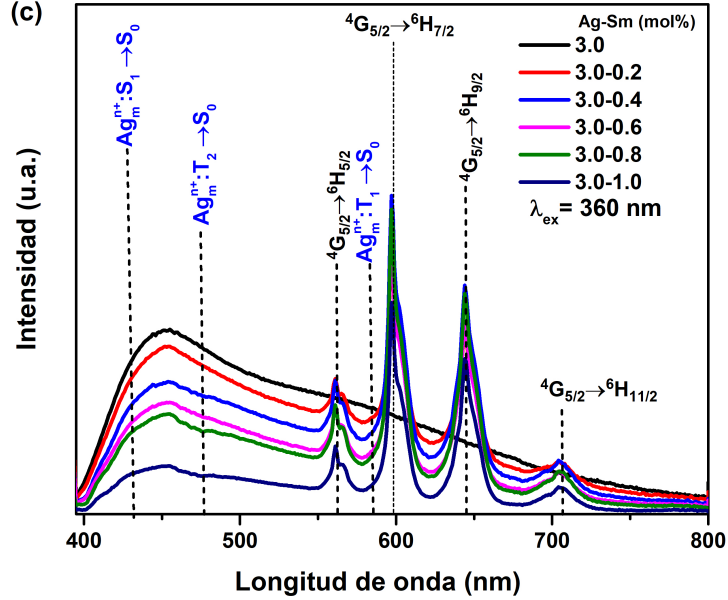


Figura 3.5: Espectros de emisión de las muestras de vidrio dopadas con 3.0 % mol de Ag y diferentes cantidades de  $\text{Sm}^{3+}$ , bajo excitaciones de a)340, b)350 y c)360 nm.

Con el fin de cuantificar la tonalidad de las emisiones, se recurre al sistema de cromaticidad CIE 1931 para analizar el color detectado por el ojo humano, correspondientes a las emisiones globales de los vidrios bajo estudio. Para ello, se calculan los valores de color de las triestímulas dadas por las siguientes ecuaciones [44]

$$X = \int_{\lambda}^f \bar{x}(\lambda)P(\lambda)d\lambda \quad (3.2)$$

$$Y = \int_{\lambda}^f \bar{y}(\lambda)P(\lambda)d\lambda \quad (3.3)$$

$$Z = \int_{\lambda}^{\lambda_f} \bar{z}(\lambda)P(\lambda)d\lambda \quad (3.4)$$

donde  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  y  $\bar{z}(\lambda)$  son las funciones que sintonizan con el color detectado por los ojos y  $P(\lambda)$  es la densidad espectral de potencia. Luego, las

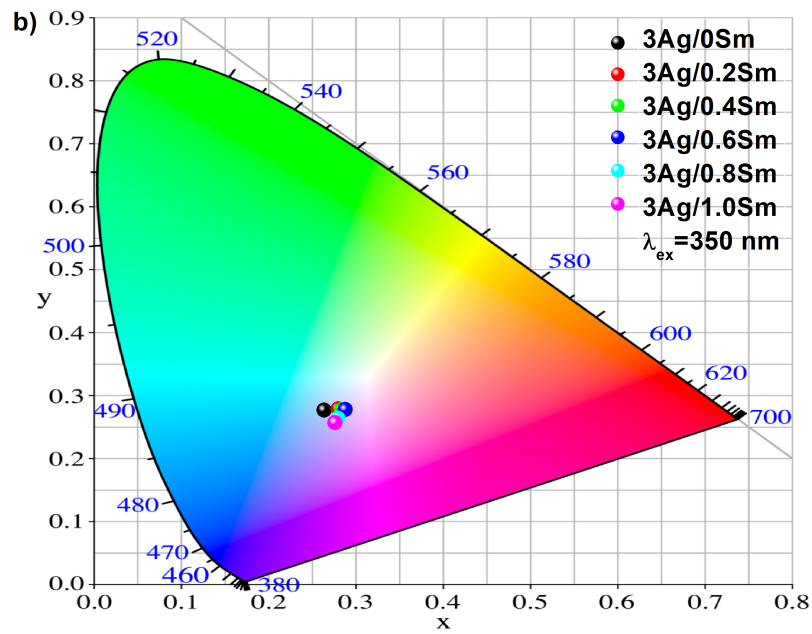
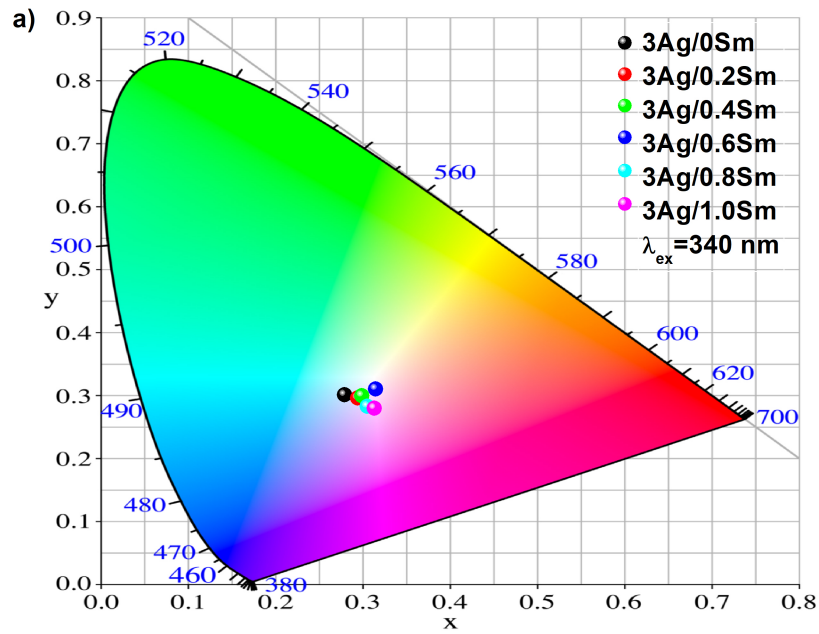
coordenadas de cromaticidad ( $x, y, z$ ) se evalúan de de la siguiente manera

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (3.5)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (3.6)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (3.7)$$

De acuerdo con los espectros de emisión de las Figuras 3.5, se presentan las tonalidades de emisión global de los vidrios dopados con 3 %mol de Ag y diferentes cantidades de Sm, en las Figuras 3.6. Bajo una excitación a 340 nm se observa que el vidrio dopado con Ag tiene coordenadas de cromaticidad CIE 1931 (0.279, 0.300), resultando en la zona de color blanco frío. Por otro lado, bajo excitaciones a 350 y 360 nm, se tienen coordenadas de cromaticidad CIE 1931 de (0.264, 0.276) y (0.259, 0.270), respectivamente, localizadas en el color blanco azulado, como se ilustra en b) y c). En general, la emisión global se desplaza hacia la región de tonos rojos, conforme la longitud de onda de excitación se acorta.



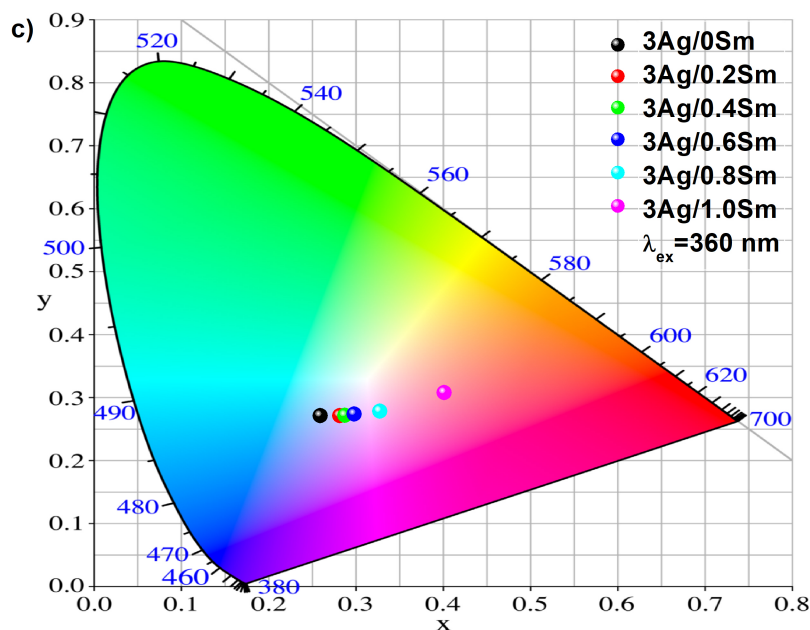


Figura 3.6: Diagramas de cromaticidad CIE 1931 que ilustra la tonalidad de emisión para muestras de vidrio dopadas con 3.0% en moles de Ag y diferentes cantidades de  $\text{Sm}^{3+}$  bajo excitaciones de a) 340 nm, b) 350 nm y c) 360 nm.

A partir de las coordenadas de cromaticidad CIE 1931, se proporciona una ecuación para calcular la temperatura de color correlacionada (CCT), viniendo de la suposición de que las líneas de isotemperatura convergen en un punto del diagrama de cromaticidad, de esta manera CCT puede estar representado por una función de tercer orden del recíproco de la pendiente de la línea a partir las coordenadas de cromaticidad dada por [45]

$$T = an^3 + bn^2 + cn + d \quad (3.8)$$

con

$$n = \frac{x - x_e}{y - y_e} \quad (3.9)$$

usando las coordenadas del epicentro encontradas para minimizar los errores son  $x_e = 0.3320$ ,  $y_e = 0.1858$ ,  $a = 437$ ,  $b = 3601$ ,  $c = 6861$  y  $d = 5514.31$

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla siguiente se despliegan las coordenadas de cromacidad CIE 1931 con el CCT correspondiente a cada espectro de emisión de las muestras. Se puede ver el efecto de la incorporación de  $\text{Sm}^{3+}$  en la tonalidad de emisión global.

Muestra	x	y	CCT(K)	Tonalidad de color
3.0 Ag/0.0 Sm	0.279	0.301	9453	Blanco frío
3.0 Ag/0.2 Sm	0.294	0.295	8301	Blanco frío
3.0 Ag/0.4 Sm	0.299	0.299	7798	Blanco frío
3.0 Ag/0.6 Sm	0.315	0.310	6526	Blanco frío
3.0 Ag/0.8Sm	0.305	0.282	7680	Blanco frío
3.0 Ag/1.0 Sm	0.313	0.279	7028	Blanco frío
3.0 Ag/0.0 Sm	0.264	0.276	12901	Blanco azulado
3.0 Ag/0.2 Sm	0.280	0.278	10584	Blanco azulado
3.0 Ag/0.4 Sm	0.284	0.277	10147	Blanco azulado
3.0 Ag/0.6 Sm	0.288	0.277	9680	Blanco frío
3.0 Ag/0.8Sm	0.279	0.264	11858	Blanco azulado
3.0 Ag/1.0 Sm	0.276	0.256	13389	Blanco azulado
3.0 Ag/0.0 Sm	0.259	0.271	14201	Blanco azulado
3.0 Ag/0.2 Sm	0.282	0.271	10901	Blanco azulado
3.0 Ag/0.4 Sm	0.288	0.271	10087	Blanco azulado
3.0 Ag/0.6 Sm	0.298	0.273	8677	Blanco frío
3.0 Ag/0.8Sm	0.327	0.278	5852	Blanco frío
3.0 Ag/1.0 Sm	0.401	0.307	2691	Blanco cálido

Tabla 3.1: Coordenadas de cromaticidad CIE 1931, valores de CCT y tonalidad de emisión global para muestras dopadas con 3.0% en moles de Ag y diferentes cantidades de  $\text{Sm}^{3+}$ , con excitaciones de 340, 350 y 360 nm.

Tras excitaciones a 340 y 350 nm,  $\text{Sm}^{3+}$  está excitado bastante débil (baja absorción, ver Figura 3.8). Por lo tanto, las emisiones globales de las muestras de vidrio codopado de Ag y  $\text{Sm}^{3+}$  excitadas a 350 nm son blanco azulado (10147–13389 K) y blanco frío (9680 K). Los valores de CCT más bajos (6526–8301 K) se obtienen a 340 nm, de la misma manera que en el vidrio dopado individualmente Ag. Sobre  $\text{Sm}^{3+}$ :  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{3/2}$ , coexcitado a 360 nm, la emisión global se desplaza gradualmente de blanco azulado a blanco cálido con el aumento de concentración de  $\text{Sm}^{3+}$ , como lo revela la reducción

drástica de los valores de CCT de 10901 a 2691 K, especialmente para contenidos de  $\text{Sm}^{3+}$  superiores a 0.4 % mol .

Los gráficos que se muestran en la Figura 7, son la intensidad de emisión de la transición principal  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$  en 598 nm, contra el porcentaje molar de Sm, para las excitaciones de 340,350 y 360 nm, donde se observa que la intensidad de emisión aumenta hasta 0.4 % en moles de  $\text{Sm}^{3+}$ . Más allá de estos contenidos de dopaje, tiene lugar el enfriamiento de la concentración de luminiscencia, como se puede apreciar en la Figura 3.7. Al mismo tiempo, se experimenta una reducción gradual de las emisiones de los clusters de  $\text{Ag}_m^{n+}$  y la formación de sumideros en 401 y 415 nm, como se muestra en la Figura 3.8, cuyas posiciones coinciden con las transiciones de absorción  $\text{Sm}^{3+}$ :  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$ ,  ${}^4\text{L}_{15/2}$  y  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2}$ ,  ${}^4\text{M}_{15/2}$ , lo que sugiere que hay transferencia de energía radiativa [46], desde clusters de  $\text{Ag}_m^{n+}$  hasta  $\text{Sm}^{3+}$ . A pesar de la formación del cluster de  $\text{Ag}_m^{n+}$  mejora para 0.2 y 0.4 % mol de  $\text{Sm}^{3+}$ , la reducción total de las emisiones de los clousters de  $\text{Ag}_m^{n+}$  podría estar parcialmente asociada con la energía transferencia y un proceso de enfriamiento, inducido a través de relajaciones cruzadas entre los clousters de  $\text{Ag}_m^{n+}$  [53]. Más allá del 0,4 mol % de  $\text{Sm}^{3+}$ , la reducción de las emisiones de los clousters de  $\text{Ag}_m^{n+}$  se promueve mediante la inhibición de la formación de los clousters de  $\text{Ag}_m^{n+}$  y / o la transferencia de energía de los clousters de  $\text{Ag}_m^{n+}$  a  $\text{Sm}^{3+}$ .

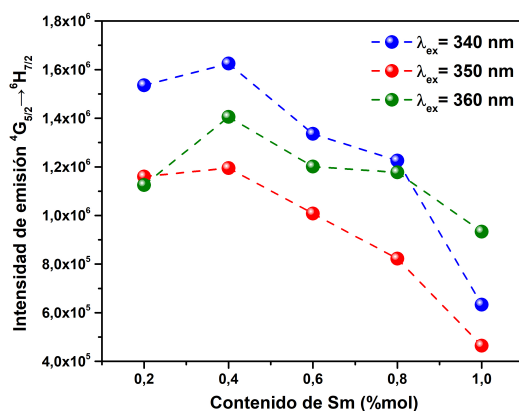


Figura 3.7: Intensidad de emisión  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$  contra el contenido en % de moles de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  tras excitaciones de 340, 350 y 360 nm.

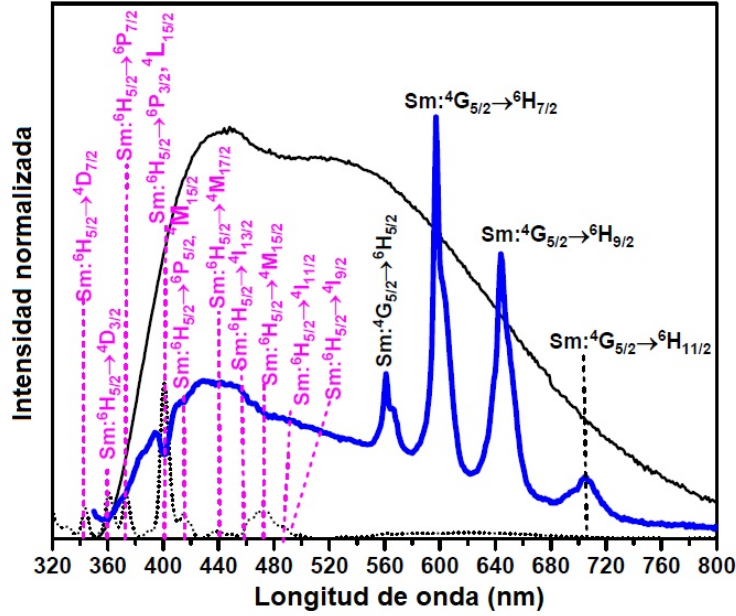


Figura 3.8: Espectros de absorción y emisión de  $\text{Sm}^{3+}$  de las muestras de vidrio dopadas con 3.0% en moles de Ag y 3.0 y 1.0% en moles de Ag y  $\text{Sm}^{3+}$ , respectivamente, ilustran la superposición espectral entre las bandas de emisión de Ag y  $\text{Sm}^{3+}$ .

La sensibilización de  $\text{Sm}^{3+}$  mediante los clusteres  $\text{Ag}_m^{n+}$  y la reducción gradual de la intensidad de la emisión de  $\text{Ag}_m^{n+}$  clusteres, sugiere que la existencia de otro mecanismo de transferencia de energía. Por consiguiente, se hace un análisis más detallado para verificar si existe otro proceso de transferencia de energía, para ello se registraron los perfiles de decaimiento de la emisión de clusteres de  $\text{Ag}_m^{n+}$  en 460 nm, bajo excitación pulsada de 340 nm. Es importante mencionar que los datos de descomposición sin procesar se cambiaron para fijar la intensidad máxima en  $t = 0$ , para realizar un ajuste preciso mediante una doble exponencial (ilustrado en el recuadro de la Fig. 9 (a)), a través de la siguiente ecuación:

$$I(t) = I_0 + Ae^{-t/\tau_1} + Ae^{-t/\tau_2} \quad (3.10)$$

donde  $I(t)$  es la intensidad de emisión en el tiempo ( $t$ ),  $A$  y  $B$  son amplitudes constantes,  $I_0$  es la intensidad inicial,  $\tau_1$  y  $\tau_2$  son los componentes del tiempo de vida rápido y lento, respectivamente. Como se observa en la Figura

10, se presenta una tabla de las vidas rápidas y lentas se acortan gradualmente, a medida que aumenta el contenido de  $\text{Sm}^{3+}$ . Por lo tanto, despreciando las relajaciones no radiativas entre los clusters de  $\text{Ag}_m^{n+}$ , se puede suponer que, además de la transferencia de energía radiativa, existe una transferencia simultánea de energía no radiativa desde los clusters de  $\text{Ag}_m^{n+}$  a  $\text{Sm}^{3+}$ . El tiempo de vida media  $\tau$  se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{A\tau_1^2 + B\tau_2^2}{A\tau_1 + B\tau_2} \quad (3.11)$$

Se encuentra que los valores de  $\tau$  disminuyen de 3.78 a 2.16 ns, a medida que aumenta el contenido de dopaje  $\text{Sm}^{3+}$ . Se han observado valores de tiempo de vida cortos similares en vidrios de silicato [36,54], lo que se debe a la transición permitida de rotación  $S_0 \rightarrow S_1$  [54]. La transferencia de energía no radiativa ( $\eta_{ET}$ ) aumenta de 0.05 a 0.42 con el contenido de  $\text{Sm}^{3+}$ .  $\eta_{ET}$  se calculó por

$$\eta_{ET} = 1 - \frac{\tau_1}{\tau_0} \quad (3.12)$$

en donde  $\tau_0$  y  $\tau_1$  son las vidas medias de la emisión de los clusters  $\text{Ag}_m^{n+}$  a 460 nm en ausencia y presencia de  $\text{Sm}^{3+}$ , respectivamente. El incremento de  $\eta_{ET}$  puede atribuirse a una reducción en la distancia entre los clousters de  $\text{Sm}^{3+}$  y  $\text{Ag}_m^{n+}$ , lo que favorece la transferencia de energía no radiativa. El mecanismo electrostático involucrado en la transferencia de energía no radiativa (relajación cruzada del cluster de  $\text{Ag}_m^{n+}$  y / o transferencia de energía a  $\text{Sm}^{3+}$ ), considerando la excitación a corto plazo y la migración de energía entre los donantes, se infiere al ajustar los decaimientos experimentales con el modelo de Burstein dado por el siguiente ecuación [47,48]

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - \gamma_S t^{3/S} - K_D t\right) \quad (3.13)$$

donde  $I_0$  es la intensidad inicial en  $t = 0$ ,  $\tau_0$  es la vida media promedio de los clústeres  $\text{Ag}_m^{n+}$  a 460 nm en ausencia de  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\gamma_S$  mide la transferencia directa energía de  $\text{Ag}_m^{n+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ ,  $K_D$  es la tasa de migración y  $S$  es un parámetro capaz de tomar valores de 6, 8 y 10 para las interacciones dipolo-dipolo (dd), dipolo-cuadrupolo (dq) y cuadrupolo-cuadrupolo (qq), respectivamente.

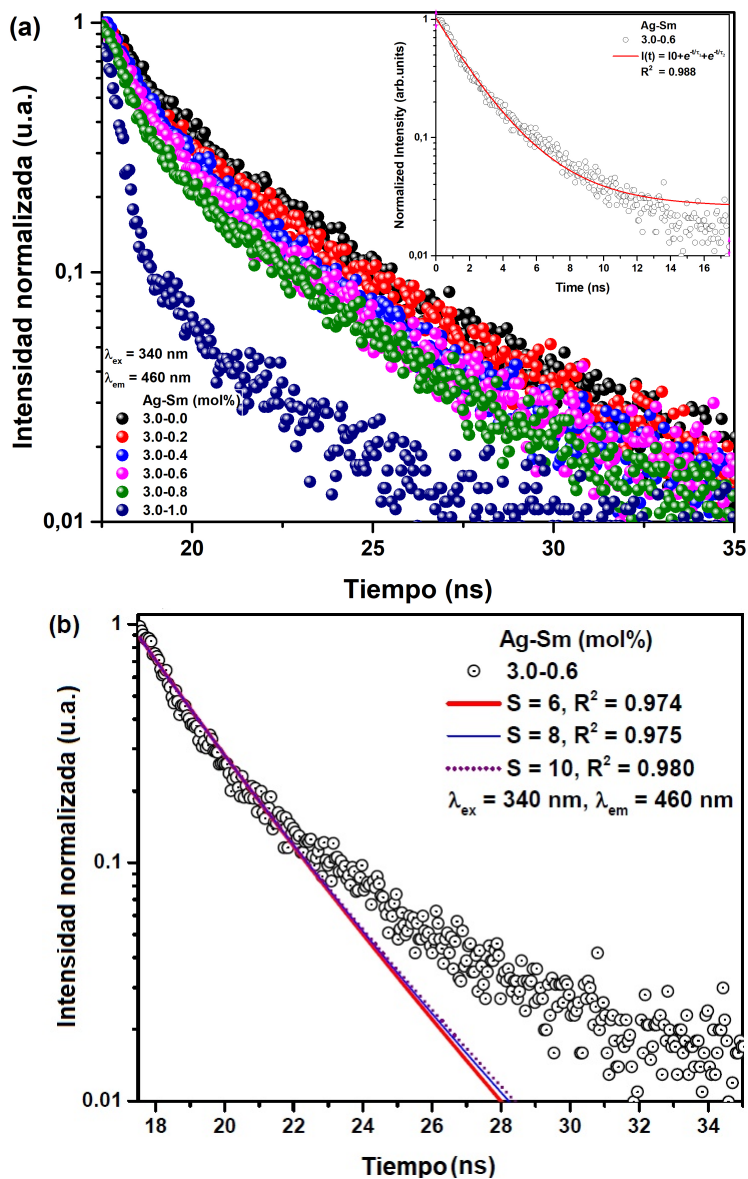


Figura 3.9: a) La emisión decae a 460 nm, tras una excitación pulsada de 340 nm, para muestras de vidrio dopadas con 3.0 % en moles de  $Ag^+$  y diferentes cantidades de  $Sm^{3+}$  y (b) ajuste para una muestra dopada con 3.0 y 0.6 %mol de  $Ag^+$  y  $Sm^{3+}$ , respectivamente. Las líneas gruesa, delgada y de puntos representan respectivamente las interacciones d-d, d-q y q-q

Contenido de Sm <sup>3+</sup> (% mol)	I <sub>0</sub>	A	B	τ <sub>1</sub> (ns)	τ <sub>2</sub> (ns)	τ <sub>ave</sub> (ns)	η <sub>ET</sub>
0.0	0.007	0.54	0.45	1.39	4.64	3.78	–
0.2	0.013	0.54	0.45	1.04	4.30	3.56	0.05
0.4	0.011	0.46	0.53	0.71	3.26	2.85	0.24
0.6	0.026	0.74	0.25	1.64	3.20	2.57	0.31
0.8	0.019	0.77	0.22	1.15	4.0	2.25	0.40
1.0	0.016	0.98	0.10	0.77	4.5	2.16	0.42

Figura 3.10: Tiempo de vida rápido, lento y promedio obtenida de las ecuaciones (3.10) y (3.11) y la eficiencia de transferencia de energía ( $\eta_{ET}$ ) en función del contenido de Sm<sup>3+</sup>

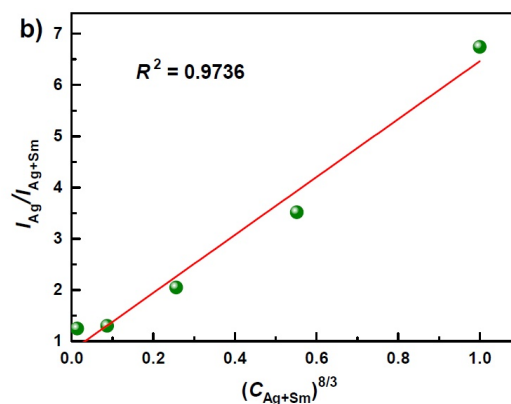
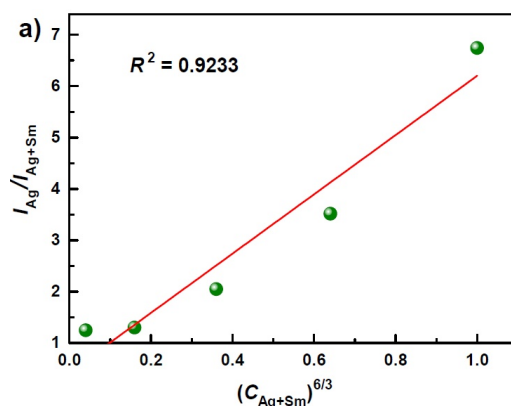
La figura 9 b) ilustra el ajuste del decaimiento de la emisión en 460 nm con la ecuación 3.12 de una muestra dopada con 3.0 %mol de Ag y 0,6 %mol de Sm<sup>3+</sup> tras una excitación de 340 nm. El mejor ajuste se obtiene para  $S = 10$ , con valores de  $R^2$  superiores a 0,97. Por lo tanto, una interacción eléctrica cuadrupolo-cuadrupolo podría dominar el proceso de transferencia de energía no radiactiva.

El incremento del parámetro  $\gamma_{10}$  sugiere una mejora de la tasa de transferencia de energía no radiativa, mientras que la reducción de  $K_D$  señala una reducción de la migración de energía entre los donantes, a medida que aumenta el contenido de dopaje Sm<sup>3+</sup>. Para corroborar si el mecanismo electrostático dominante involucrado en los grupos  $Ag_m^{n+} \rightarrow Sm^{3+}$  la transferencia de energía es predominantemente a través de una interacción eléctrica cuadrupolo-cuadrupolo, se realizó un análisis detallado aplicando la relación de transferencia de energía de Dexter para la interacción multipolar y la aproximación de Reisfeld. La relación de eficiencia cuántica de luminiscencia de los clústeres de  $Ag_m^{n+}$  donantes en ausencia y presencia del activador Sm<sup>3+</sup>,  $\eta_{Ag}/\eta_{Ag+Sm}$ , es directamente proporcional a  $C^{n/3}$ , siendo  $C^{n/3}$  la suma de los contenidos de Ag y Sm, y  $n = 6, 8$  y  $10$  para interacciones eléctricas dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo, respectivamente [49,50]. La relación  $I_{Ag}/I_{Ag+Sm}$  se puede aproximar a la relación de intensidad de luminiscencia de Ag en ausencia y presencia de Sm<sup>3+</sup>,  $I_{Ag}/I_{Ag+Sm}$ , de modo que:

$$\frac{I_{Ag}}{I_{Ag+Sm}} \propto C^{n/3} \quad (3.14)$$

La figura 11 muestra las gráficas de la dependencia de  $\eta_{Ag}/\eta_{Ag+Sm}$  contra (a)  $C^{6/3}$ , (b)  $C^{8/3}$  y (c)  $C^{10/3}$ . Los valores de ajuste  $R^2$  en las tres líneas ajustadas

también se muestran en la Fig.10. Una relación lineal es notoriamente mejor ajustada con  $n = 10$ . Por lo tanto, la transferencia de energía de los clústeres de  $Ag_{Sm}^{n+}$  hacia  $Sm^{3+}$  podrían ser principalmente a través de una interacción eléctrica cuadrupolo-cuadrupolo. De acuerdo con el diagrama de nivel de energía de los clústeres  $Ag_{Sm}^{n+}$  (obtenido de la deconvolución de la banda de excitación y emisión) y el ion  $Sm^{3+}$ , representado en la figura 11, los procesos de transferencia de energía, ya sean radiativos o no radiativos, tienen lugar desde los clústeres  $Ag_{Sm}^{n+}$  a  $Sm^{3+}$  a través de  $Sm^{3+}$ :  $^4D_{3/2}$ ,  $^6P_{7/2}$ ,  $^4L_{15/2}$ ,  $^6P_{3/2}$ ,  $^6P_{5/2}$ ,  $^4M_{19/2}$ ,  $^4M_{17/2}$ ,  $^4I_{13/2}$ ,  $^4M_{15/2}$ ,  $^4I_{11/2}$  y  $^4I_{9/2}$  estados, a partir del cual, se logran las transiciones de emisión  $Sm^{3+}$ :  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ ,  $^6H_{7/2}$ ,  $^6H_{9/2}$  y  $^6H_{11/2}$ , después de relajaciones no radiativas.



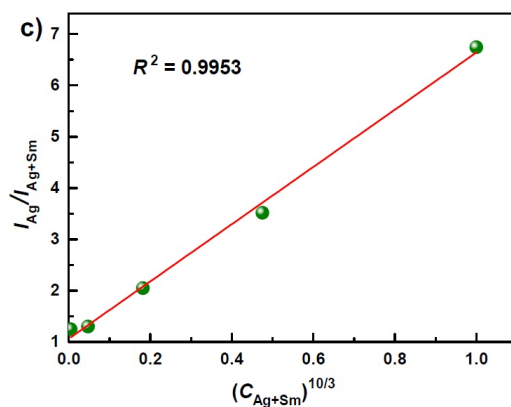


Figura 3.11: Dependencia de  $I_{Ag}/I_{Ag+Sm}$  de clusters de  $Ag_m^{n+}$  en (a)  $C^{6/3}$ , (b)  $C^{8/3}$  y (c)  $C^{10/3}$ .

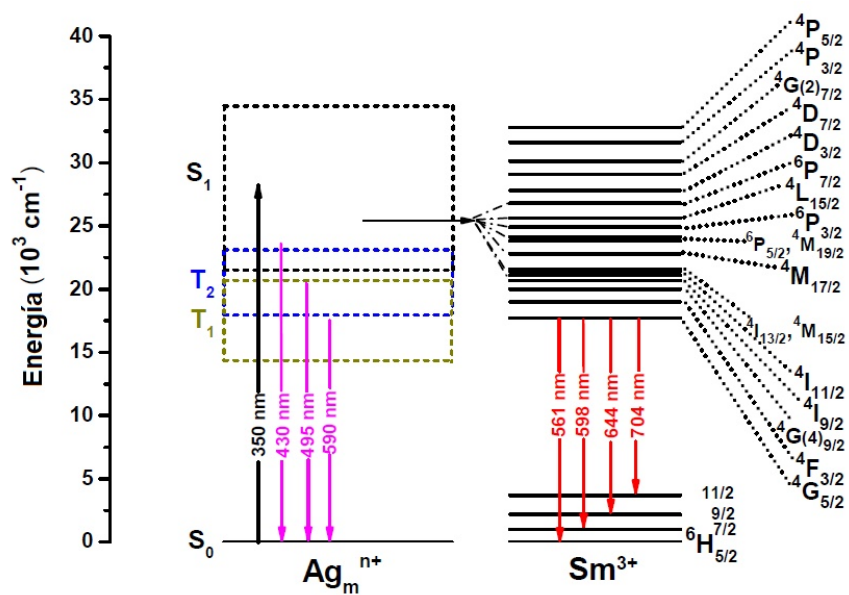


Figura 3.12: Diagrama del nivel de energía de los grupos  $Ag_m^{n+}$  y  $Sm^{3+}$  que ilustran las vías de excitación, emisión y transferencia de energía.

# Capítulo 4

## Conclusiones

Se determinaron las condiciones de síntesis apropiadas para la generación de una matriz vítrea a partir de los reactivos ZnO y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Además, se estableció el dopaje óptimo de Sm<sup>3+</sup>, en términos de la razón relativa de ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y sus propiedades luminiscentes.

Los vidrios de fosfato de zinc dopado con Ag y Sm<sup>3+</sup> preparados mediante la técnica de fundido y enfriamiento rápido, se estudiaron en detalle, usando difracción de rayos X, FTIR, Raman, absorción óptica en el UV-VIS y fotoluminiscencia, concluyendo:

- Las muestras en forma de disco presentan dimensiones promedio de 22.81 mm de diámetro y 3.40 mm de espesor, con concentraciones iónicas de Sm<sup>3+</sup> en el intervalo de 0.32 a 1.56  $\times 10^{21}$  ion/cm<sup>3</sup>.
- Los difractogramas de rayos X exhibieron que la matriz 40ZnO-60P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y la serie de muestras dopadas con Ag<sup>+</sup> y Sm<sup>3+</sup>, son amorfas.
- Los espectros FTIR y Raman de la matriz 40ZnO-60P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y la serie de muestras dopadas con Ag<sup>+</sup> y Sm<sup>3+</sup>, mostraron las vibraciones atribuidas a una estructura tetraédrica de fosfato de Zinc.
- Los espectros de excitación y emisión del vidrio dopado con Ag revelaron la presencia de clústeres de Ag<sub>m</sub><sup>n+</sup>. Dichas especies generan tonalidades de emisión en la región blanca azulada y fría (14201-9453 K) con longitudes de onda de excitación compatibles con LEDs NUV comerciales. Conforme Sm<sup>3+</sup> es gradualmente incorporada, la emisión

global, relacionada con los grupos  $\text{Ag}_m^{n+}$  y  $\text{Sm}^{3+}$ , se puede sintonizar desde regiones de color blanco azulado a blanco cálido (14201-2691 K).

- Las emisiones de la banda  $\text{Sm}^{3+}$  se logran mediante procesos simultáneos de transferencia de energía radiativa y no radiativa de los clústeres  $\text{Ag}_m^{n+}$ , bajo excitaciones de 340-350 nm.
- El análisis de los perfiles de decaimiento de emisiones de clusters de  $\text{Ag}_m^{n+}$  y la intensidad de emisión con los modelos de Burstein y Dexter sugiere que el proceso de transferencia de energía no radiativa podría surgir predominantemente por una interacción eléctrica cuadrupolo-cuadrupolo.
- Las características espectrales señalan que los vidrios bajo estudio son atractivos para aplicaciones W-LED.

## Bibliografía

- [1] MEZA-ROCHA, A. N., SPEGHINI, A., BETTINELLI, M., and CALDIÑO, U., *Orange and reddish-orange light emitting phosphors:  $Sm^{3+}$  and  $Sm^{3+}/Eu^{3+}$  doped zinc phosphate glasses*, Journal of Luminescence, **167**, 305-309, 2015.
- [2] SHARMA, S., BRAHME, N., BISEN, D. P. and DEWANGAN, P., *Luminescence properties of near-UV excitable yellow-orange light emitting warm  $CaSrAl_2SiO_7: Sm^{3+}$  phosphors*; Journal of Rare Earths, 2018.
- [3] HALAPPA, P., RAJASHEKAR, H. M. and SHIVAKUMARA, C., *Synthesis and structural characterization of orange red light emitting  $Sm^{3+}$  activated  $BiOCl$  phosphor for WLEDs applications*; Journal of Alloys and Compounds, **785**, 169-177, 2019.
- [4] MAHRAZ, Z. A. S., SAZALI, E. S., SAHAR, M. R., AMRAN, N. U., YAACOB, S. N. S., AZIZ, S. M. and HARUN, A. N., *Spectroscopic investigations of near-infrared emission from  $Nd^{3+}$  doped zinc-phosphate glasses: Judd-Ofelt evaluation*; Journal of Non-Crystalline Solids, **509**, 106-114, 2019.
- [5] YUAN-YI XU, PENG CHEN, TING GAO, HONG-FENG LI and PENG-FEI YAN, *White-light emission based on a single component  $Sm(iii)$  complex and enhanced optical properties by doping methods*; Journal CrystEngComm, **21**, 964-970, 2019.
- [6] MA, B., MA, X., XU, T., SU, K. and ZHANG, Q., *Crystal structure and luminescence properties of a novel single-phase orange-red emitting*

- phosphor Ca 9 La (PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>: Sm<sup>3+</sup>*; JRSC Advances, **8(26)**, 14164-14170, 2018.
- [7] DAMODARAIAH, S and RATNAKARAM, Y. C., *Energy transfer studies and neutral to warm white light generation in Dy<sup>3+</sup>-Sm<sup>3+</sup> co-doped bismuth phosphate glasses for lighting applications.* ;Journal of Luminescence, **207**, 553-560, 2019.
- [8] JAYASIMHADRI, M., CHO, E. J., JANG, K. W., LEE, H. S. and KIM, S. I., *Spectroscopic properties and Judd-Ofelt analysis of Sm<sup>3+</sup> doped lead-germanate-tellurite glasses*, Journal of Physics D: Applied Physics, **41(17)**, 175101, 2008.
- [9] FLETCHER, L. B., WITCHER, J. J., TROY, N., REIS, S. T., BROW, R. K., VAZQUEZ, R. M. and KROL, D. M., *Femtosecond laser writing of waveguides in zinc phosphate glasses*; Optical Materials Express, **1(5)**, 845-855, 2011.
- [10] DOUSTI, M. R., GHOSHAL, S. K., AMJAD, R. J., SAHAR, M. R., NAWAZ, F. and ARIFIN, R., *Structural and optical study of samarium doped lead zinc phosphate glasses.*, Journal of Physics D: Applied Physics, Optics Communications, **300**, 204-209, 2013.
- [11] FHOULA, M. and DAMMAK, M., *Optical spectroscopy of thermal stable Na<sub>2</sub>ZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Sm<sup>3+</sup>/(Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) phosphors*, Journal of Luminescence, **210**, 1-6, 2019.
- [12] RAMTEKE, D. D., BALAKRISHNA, A., KUMAR, V. and SWART, H. C., *Luminescence dynamics and investigation of Judd-Ofelt intensity parameters of Sm<sup>3+</sup> ion containing glasses*; Optical Materials, **64**, 171-178, 2017.
- [13] ELBATAL, H. A., ABDELGHANY, A. M., ELBATAL, F. H., ELBADRY, K. M. and MOUSTAFA, F. A., *UV-visible and infrared absorption spectra of gamma irradiated CuO-doped lithium phosphate, lead phosphate and zinc phosphate glasses: a comparative study*; Physica B: Condensed Matter, **406(19)**, 3694-3703, 2011.
- [14] SESHADRI, M., RADHA, M., RAJESH, D., BARBOSA, L. C., CORDEIRO, C. M. B. and RATNAKARAM, Y. C., *Effect of ZnO on spectroscopic*

- properties of Sm<sup>3+</sup> doped zinc phosphate glasses*; Physica B: Condensed Matter, **459**, 79-87, 2015.
- [15] FARES, H., CASTRO, T., ORIVES, J. R., FRANCO, D. F. and NALIN, M., *White light and multicolor emission tuning in Ag nanocluster doped fluorophosphate glasses*; RSC Advances, **7(70)**, 44356-44365, 2017.
- [16] CHEN, X., ZHAO, J., XU, X., REN, K., LUO, X., SUN, X. and HAN, G., *Phase separation strategy to facilyly form fluorescent [Ag<sup>2+</sup>]<sup>2</sup>/[Ag m]<sup>n+</sup> quantum clusters in boro-alumino-silicate multiphase glasses*; Physical Chemistry Chemical Physics, **20(37)**, 23942-23947, 2018.
- [17] J. MICHAEL HOLLAS, *Modern spectroscopy*, Fourth Edition, John Wiley & Sons, 2004.
- [18] SOLIVÉREZ, C. E., *Análisis de un objeto tecnológico: lámpara eléctrica incandescente*, Recuperado de <https://cytar.com.ar/cytar/images/c/c7/L%C3%A1mparael%C3%A9ctrica%C3%A1lisis.pdf>.
- [19] ALBERTO REQUENA y JOSÉ ZÚÑIGA, *Espectroscopía*, Pearson Prentice Hall, 2004.
- [20] IRAN N. LEVINE *Química Cuántica*, Pearson Prentice Hall, 2001.
- [21] LEONARD I. SCHIFF, *Quantum mechanics*, Internaional Student Edition, 1968.
- [22] CHARLES KITTEL, *Introduction to Solid State Physics.*, Eighth Edition, Wiley, 2004.
- [23] J.R. HOOK and H.E. HALL, *Solid State Physics*, 2nd Edition, Manchester Physics Series, John Wiley & Sons, 2010.
- [24] R. S. DRAGO, *Physical Methods for Chemists.*, Second Edition, Saunders College Publishing, 1992.
- [25] HANS KUZMANY, *Solid-State Spectroscopy*, An Introduction, Springer, 1998.

- [26] MANFRED HESSE, HERBERT MEIER and BERND ZEEH, *Métodos Espectroscópicos en Química Orgánica.*, 2nd Edition, Síntesis S. A., España, 1999.
- [27] YEHUDA B. BAND., *Light and matter: electromagnetism, optics, spectroscopy and lasers*, Chichester ; Hoboken, NJ:John Wiley, 2006
- [28] BHUPINDER MEHTA and MANJU MEHTA, *Organic Chemistry.*, PHI Learning Pvt, Ltd, 2005.
- [29] IVAN PELANT and BERND JAN VALENTA, *Luminescence of spectroscopy of semiconductors*, Oxford, University Press, 2012.
- [30] J. GARCÍA SOLÉ, L.E. BAUSÁ and D. JAQUE, *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*, Wiley, Madrid, Spain, 2005.
- [31] CLAPP, A. R., MEDINTZ, I. L., MAURO, J. M., FISHER, B. R., BAWENDI, M. G. and MATTOUSSI, H., *Fluorescence resonance energy transfer between quantum dot donors and dye-labeled protein acceptors.*, Journal of the American Chemical Society, 126(1), 301-310, 2004.
- [32] INOKUTI, M. and HIRAYAMA, F., *Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence*, The journal of chemical physics, 43(6), 1978-1989, 1965.
- [33] HUSSIN, R., SALIM, M. A., ALIAS, N. S., ABDULLAH, M. S., ABDULLAH, S., FUZI, S. A. A., ... and YUSUF, M., *Vibrational Studies of Calcium Magnesium Ultraphosphate Glasses*, Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences, 5(1), 2009.
- [34] PASCUTA, P., BORODI, G., JUMATE, N., VIDA-SIMITI, I., VIOREL, D., and CULEA, E., *The structural role of manganese ions in some zinc phosphate glasses and glass ceramics.*, Journal of Alloys and Compounds, 504(2), 479-483, 2010.
- [35] R.K. BROW, D.R. TALLANT, S.T. MYERS and C.C. PHIFER., *The short-range structure of zinc polyphosphate glass*, J. Non-Cryst. Solids. 191, 45, 1995.
- [36] XU, X., ZHAO, J., LUO, X., MA, R., QIAN, J., QIAO, X., ... and FAN, X., *Stabilization of Fluorescent [Agm] n+ Quantum Clusters in*

- Multi-phase Inorganic Glass-ceramics for White LEDs.*, ACS Applied Nano Materials, 2019.
- [37] MA, R., GAO, J., XU, Q., CUI, S., QIAO, X., DU, J., and FAN, X., *Eu<sup>2+</sup> promoted formation of molecule-like Ag and enhanced white luminescence of Ag/Eu-codoped oxyfluoride glasses.*, Journal of Non-Crystalline Solids, 432, 2016.
- [38] SOLTANI, I., HRAIECH, S., HORCHANI-NAIFER, K., ELHOUCHEH, H., and FÉRID, M., *Effect of silver nanoparticles on spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup> doped phosphate glass.*, Optical Materials, 46, 454-460, 2015
- [39] MOONEY, J., and KAMBHAMPATI, P., *Get the basics right: Jacobian conversion of wavelength and energy scales for quantitative analysis of emission spectra.*, J. Phys. Chem. Lett. 4, 3316, 2013.
- [40] LIU, X. Y., GUO, H., YE, S., PENG, M. Y., and ZHANG, Q. Y., *Enhanced tunable color emission in transparent Ag/Mn<sup>2+</sup> codoped zinc borate glasses for broad band light source.*, Journal of Materials Chemistry C, 3(20), 5183-5191, 2015.
- [41] XIN, M., TU, D., ZHU, H., LUO, W., LIU, Z., HUANG, P., ... and CHEN, X., *Single-composition white-emitting NaSrBO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> phosphors for NUV light-emitting diodes.*, Journal of Materials Chemistry C, 3(28), 7286-7293, 2015.
- [42] VELÁZQUEZ, J. J., TIKHOMIROV, V. K., CHIBOTARU, L. F., CUONG, N. T., KUZNETSOV, A. S., RODRÍGUEZ, V. D., ... and MOSHCHALOV, V. V., *Energy level diagram and kinetics of luminescence of Ag nanoclusters dispersed in a glass host.*, Optics express, 20(12), 13582-13591, 2012.
- [43] S.E. PAJE, J. LLOPIS, M.A. VILLEGAS, and J.M. FERNÁNDEZ NAVARRO., *Photoluminescence of a silver-doped glass.*, Appl. Phys. A 63, 431, 1996.
- [44] KAEWNUAM, E., WANTANA, N., KIM, H. J., and KAEWKHAO, J., *Development of lithium yttrium borate glass doped with Dy<sup>3+</sup> for laser medium, W-LEDs and scintillation materials applications.*, Journal of Non-Crystalline Solids, 464, 96-103, 2017

- [45] MCCAMY, C. S., *Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates*, Color Research and Application, 17(2), 142-144, 1992
- [46] CALDIÑO, U., LIRA, A., MEZA-ROCHA, A. N., PASQUINI, E., PELLI, S., SPEGHINI, A., ... and RIGHINI, G. C., *White light generation in  $Dy^{3+}$ - and  $Ce^{3+}/Dy^{3+}$ -doped zinc-sodium-aluminosilicate glasses.*, Journal of Luminescence, 167, 327-332, 2015.
- [47] CALDIÑO, U., ÁLVAREZ, E., SPEGHINI, A., and BETTINELLI, M., *New greenish-yellow and yellowish-green emitting glass phosphors:  $Tb^{3+}/Eu^{3+}$  and  $Ce^{3+}/Tb^{3+}/Eu^{3+}$  in zinc phosphate glasses.*, Journal of Luminescence, 135, 216-220, 2013.
- [48] MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, R., ÁLVAREZ, E., SPEGHINI, A., FALCONY, C., and CALDIÑO, U., *NWhite light generation in  $Al_2O_3$ :  $Ce^{3+}$ :  $Tb^{3+}$ :  $Mn^{2+}$  films deposited by ultrasonic spray pyrolysis.*, Thin Solid Films, 518(20), 5724-5730, 2010.
- [49] DEXTER, D. L., and SCHULMAN, J. H., *Theory of concentration quenching in inorganic phosphors.*, The Journal of Chemical Physics, 22(6), 1063-1070, 1954.
- [50] REISFELD, R., GREENBERG, E., VELAPOLDI, R., and BARNETT, B., *Luminescence quantum efficiency of Gd and Tb in borate glasses and the mechanism of energy transfer between them.*, The Journal of Chemical Physics, 56(4), 1698-1705, 1972.
- [51] Z. GUO, S. YE, T. LIU, S. LI, D. WANG,  *$SmF_3$  doping and heat treatment manipulated Ag species evaluation and efficient energy transfer from Ag nanoclusters to  $Sm^{3+}$  ions in oxyfluoride glass.*, J. Non-Cryst. Solids, 458 (2017) 80.
- [52] X. CHEN, J. ZHAO, X. XU, KAI REN, X. LUO, X. SUN, X. QIAO, X. FAN, G. QIAN and G. HAN., *Phase separation strategy to facilitate form fluorescent  $[Ag_2]_2/[Ag_m]$  quantum clusters in boro-alumino-silicate multiphase glasses*, Phys. Chem. Chem. Phys. 20 (2018) 23942.
- [53] X.Y. LIU, H. GUO, S. YE, M.Y. PENG and Q.Y. ZHANG, *Enhanced tunable color emission in transparent Ag/ $Mn^{2+}$  codoped zinc borate glasses for broad band light source*, J. Mater. Chem. C 3 (2015) 5183.

- 
- [54] J.J. VELAZQUEZ, V.K. TIKHOMIROV, L.F. CHIBOTARU, N.T. CUONG, A.S. KUZNETSOV, V. D. RODRÍGUEZ, M.T. NGUYEN and V.V. MOSHCHALOV, *Energy level diagram and kinetics of luminescence of Ag nanoclusters dispersed in a glass host*, Optic Express 20 (2012) 13583.
- [55] KATHLEEN OOLMAN, SUBASH KATTEL, KATHERINE P. RICE and WILLIAM D. RICE, *Magneto-Optical properties of iron oxide nanoparticles for use in medical imaging*, University of Wyoming, Spring (2017) 5-12.



# Tunable white light emission in zinc phosphate glasses activated with $\text{Ag}_m^{n+}$ clusters and $\text{Sm}^{3+}$

O. Soriano-Romero<sup>a</sup>, R.L. Flores-Cruz<sup>b</sup>, R. Lozada-Morales<sup>a</sup>, U. Caldiño<sup>c</sup>, C. Falcony<sup>d</sup>,  
S. Cármona-Téllez<sup>e</sup>, I. Camarillo<sup>c</sup>, A. Méndez-Blas<sup>f</sup>, A.N. Meza-Rocha<sup>e,\*</sup>

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

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

<sup>c</sup> Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, P.O. Box 55-534, D.F. 09340, Mexico

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

<sup>e</sup> CONACYT- Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Postgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. 14 sur y Av. San Claudio, Col. San Manuel, Puebla, Mexico

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

## ARTICLE INFO

### Keywords:

$\text{Ag}_m^{n+}$  cluster emission

$\text{Sm}^{3+}$  emission

Radiative and non-radiative energy transfers

Bluish

Cold and warm white emissions

W-LEDs

## ABSTRACT

Zinc phosphate glasses, activated with  $\text{Ag}_m^{n+}$  clusters and  $\text{Sm}^{3+}$ , were prepared by the conventional melt-quenching method. The X-ray diffraction patterns revealed that the samples remain amorphous for Ag and  $\text{Sm}^{3+}$  contents up to 3.0 and 1.0 mol%, respectively. The Raman and FTIR spectra showed that the main vibrational modes are associated with P–O bonds. The absorption coefficient spectrum of the Ag singly doped glass sample displayed a broad band centered at 318 nm, related to  $\text{Ag}_m^{n+}$  clusters, whereas those co-doped with  $\text{Sm}^{3+}$  showed, in addition to the  $\text{Ag}_m^{n+}$  cluster absorption, the well-known  $\text{Sm}^{3+}$  absorptions at 343, 360, 374, 401, 415, 438, 465 and 477 nm. The photoluminescence excitation spectrum of the Ag singly doped glass sample exhibited a broadband from 3 to 6 eV (207–413 nm), assigned to superposition of the  $\text{Ag}^+$ :  $4d^{10} \rightarrow 4d^95s$  and  $\text{Ag}_m^{n+}$  cluster:  $S_0 \rightarrow S_1$  transitions, being the excitation into the  $\text{Ag}_m^{n+}$  clusters attractive for W-LEDs applications. The photoluminescence emission spectra of the Ag singly doped glass sample, upon  $\text{Ag}_m^{n+}$  cluster excitations at 340, 350 and 360 nm, displayed cold white light tonality, with (0.279, 0.300) CIE1931 chromaticity coordinates of 9453 K and bluish-white light tonality with (0.264, 0.276) and (0.259, 0.270) CIE1931 chromaticity coordinates and correlated color temperature values of 12901 and 14201 K, respectively. The global emission of the Ag and  $\text{Sm}^{3+}$  co-doped glass samples was, upon 340, 350 and 360 nm excitations, gradually tuned from the bluish and cold white region to the warm white one, as the  $\text{Sm}^{3+}$  content was increased, with correlated color temperatures in the 14201–2691 K range. The  $\text{Sm}^{3+}$  emission bands, under excitations at 340 and 350 nm, were attained at expense of radiative and non-radiative energy transfer from the  $\text{Ag}_m^{n+}$  clusters, as revealed respectively by the sinks mounted on the  $\text{Ag}_m^{n+}$  cluster emission bands and the emission decay profile shortening in presence of  $\text{Sm}^{3+}$ . Analysis of the  $\text{Ag}_m^{n+}$  cluster emission intensity and decay profiles, with the Dexter and Burstein models, showed that  $\text{Ag}_m^{n+}$  cluster cross-relaxation and/or non-radiative energy transfer to  $\text{Sm}^{3+}$  might be dominated by an electric quadrupole-quadrupole interaction.

## 1. Introduction

W-LEDs technology has emerged as an environment-friendly solution to replace the incandescent and Hg-based lighting devices. For this reason, there has been a growing interest in searching red, green and

blue (RGB) phosphors able to be excited with near-ultraviolet (NUV) light [1]. Such phosphors integrated in a W-LED device offer better color rendering index and tunable correlated color temperature (CCT) in comparison with that fabricated with yellow phosphors (YAG:  $\text{Ce}^{3+}$ ) [1, 2]. RGB phosphors are frequently obtained by incorporating

\* Corresponding author.

E-mail address: [anehemiasme@conacyt.mx](mailto:anehemiasme@conacyt.mx) (A.N. Meza-Rocha).

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117104>

Received 19 August 2019; Received in revised form 6 February 2020; Accepted 7 February 2020

Available online 13 February 2020

0022-2313/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.