



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Síntesis y caracterización del $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ activado con Mn^{5+}

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA

por

Sharon Andrea Pérez Ramírez

Asesorada por

Dr. Rosendo Leovigildo Lozada Morales

Dr. Omar Soriano Romero

Puebla Pue.
Julio 2025



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Síntesis y caracterización del $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ activado con Mn^{5+}

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA

por

Sharon Andrea Pérez Ramírez

Asesorada por

Dr. Rosendo Leovigildo Lozada Morales

Dr. Omar Soriano Romero

Puebla Pue.
Julio 2025

Título: Síntesis y caracterización del $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ activado con Mn^{5+}
Estudiante: SHARON ANDREA PÉREZ RAMÍREZ

COMITÉ

Dr. Abraham Nehemías Meza Rocha
Presidente

Dra. Laura Elvira Serrano de la Rosa
Secretario

Dr. Ricardo Agustín Serrano
Vocal

Dra. Roxana Liconá Ibarra
Vocal

Dr. Rosendo Leovigildo Lozada Morales
Dr. Omar Soriano Romero
Asesores

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a mis asesores de tesis, los doctores Omar Soriano Romero y Rosendo Lozada Morales, por su invaluable guía, paciencia y compromiso durante el desarrollo de este trabajo. Su acompañamiento constante y sus atinadas observaciones fueron fundamentales para la culminación de esta etapa. Agradezco también el respaldo económico brindado por SECIHTI a través del apoyo de ayudantía SNII III, el cual facilitó mi dedicación a esta investigación. Extiendo mi gratitud a los sinodales por su generosidad al dedicar tiempo y disposición para evaluar esta defensa de tesis, así como a los superiores y compañeros del Laboratorio de Síntesis de Materiales Avanzados, quienes con sus consejos y apoyo hicieron de este proceso una experiencia amena y enriquecedora. Finalmente, agradezco con profundo cariño a mi familia y amigos por su comprensión y aliento incondicional a lo largo de este camino.

OBJETIVOS

Objetivo general

Sintetizar y analizar las propiedades luminiscentes, ópticas y estructurales del compuesto $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ para distintas concentraciones de Mn^{5+} .

Objetivos específicos

1. Determinar las condiciones óptimas para la síntesis del $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ con distintas concentraciones de Mn^{5+} .
2. Estudiar las propiedades estructurales del sistema cristalino $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ en función del contenido del dopante (Mn^{5+}) mediante difracción de Rayos X.
3. Determinar los modos vibracionales del $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ mediante espectroscopía Raman.
4. Analizar las propiedades ópticas del material a partir de un análisis de reflectancia difusa y la teoría de Kubelka–Munk.
5. Determinar teórica y experimentalmente el band gap del $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ y discutir los efectos del dopaje con Mn^{5+} sobre su estructura electrónica.
6. Obtener experimentalmente los espectros de excitación y emisión del $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ para distintas concentraciones de Mn^{5+} e identificar las transiciones electrónicas presentes.
7. Determinar los parámetros del campo cristalino.
8. Explicar el origen de las transiciones electrónicas del Mn^{5+} en los espectros de emisión y excitación mediante los diagramas de Tanabe-Sugano.
9. Proponer posibles aplicaciones del material sintetizado en función a la correlación de los datos en la información obtenida.
10. Redacción y defensa del tema de tesis.

RESUMEN

Se aborda la síntesis y caracterización de muestras cristalinas de $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ dopadas con distintas concentraciones de Mn^{5+} . Las muestras fueron elaboradas mediante una reacción en estado sólido a 900°C durante 12 horas. La pureza estructural de las muestras fue verificada utilizando difracción de rayos X y los resultados se compararon con la estructura del sistema cristalino $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ previamente reportado en la carta (ICSD No. 073258). Para evaluar las propiedades luminiscentes, se realizaron análisis detallados de los espectros de excitación (200-800 nm) y emisión (1000-1350 nm), identificando experimentalmente las longitudes de onda óptimas de excitación ($\lambda_{ex\ 1} = 330$ y $\lambda_{ex\ 2} = 630$ nm) y la óptima de emisión ($\lambda_{em} = 1169$ nm), hallando que la concentración de dopaje que maximiza la eficiencia de emisión luminiscente corresponde al 4% mol de Mn^{5+} en función de la masa total de la matriz cristalina. En este contexto se observa que los iones Mn^{5+} sustituyen a V^{5+} en las unidades tetraédricas $[\text{VO}_4]^{3-}$, lo que podría aprovecharse para activar tanto la matriz $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ como los iones de Mn^{5+} . Utilizando el diagrama de Tanabe-Sugano para el ion Mn^{5+} en una configuración $3d^2$ dentro de un entorno tetraédrico, se determinarán las transiciones electrónicas presentes, a fin de comprender las propiedades espectroscópicas del material, las cuales son cruciales para el entendimiento de las propiedades luminiscentes del compuesto y su potencial en aplicaciones tecnológicas.

INTRODUCCIÓN

El campo de estudio de los materiales luminiscentes ha experimentado un crecimiento significativo en las últimas décadas, impulsado por el desarrollo de tecnologías avanzadas en áreas como la optoelectrónica, la iluminación eficiente y la conversión de energía [1-6]. Los compuestos dopados con iones de metales de transición han emergido como una clase prometedora de materiales debido a su capacidad para modificar las propiedades ópticas y estructurales de las matrices cristalinas, abriendo nuevas posibilidades para diversas aplicaciones tecnológicas. En este contexto, la investigación del $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ dopado con Mn^{5+} ofrece un enfoque novedoso para explorar las características luminiscentes en el infrarrojo cercano. Por otra parte, aunque la matriz cristalina $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ ha sido extensamente investigada y activada con iones de tierras raras [7-10], el estudio detallado de su dopaje con metales de transición, como el Mn^{5+} , aún representa un área de investigación poco explorada. Este vacío es particularmente relevante dado el interés creciente en materiales que puedan elaborarse para aplicaciones ópticas específicas, como láseres de estado sólido con emisiones en el infrarrojo cercano [11]. Así pues, el propósito general de esta tesis es sintetizar y caracterizar las propiedades estructurales, ópticas y luminiscentes del compuesto $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ dopado con concentraciones variables de Mn^{5+} , evaluando así su potencial para aplicaciones futuras. Esta investigación pretende profundizar en los mecanismos que rigen el comportamiento óptico del material dopado, utilizando como marco teórico los diagramas de Tanabe-Sugano para describir las transiciones electrónicas del Mn^{5+} . El entendimiento de estas transiciones permitirá establecer correlaciones entre la estructura electrónica y las emisiones luminiscentes del material. De este modo, los resultados esperados de este trabajo no solo contribuirán al avance en la comprensión de las propiedades de este material en específico, sino que también podrían ser el punto de partida para el desarrollo de nuevas aplicaciones tecnológicas. Entre ellas, dispositivos luminiscentes eficientes, láseres de estado sólido que operen en la región del infrarrojo y sensores ópticos de alta precisión, posicionando así al $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Mn}^{5+}$ como un material de interés estratégico en el desarrollo de tecnologías avanzadas [7, 10-12].

ÍNDICE DE FIGURAS

[1.1] Diagrama estructural de un sólido amorfo (SiO_2). (Fotografía tomada de la web, *Amorph silica*, Public domain.)

[1.2] Celdas primitivas, base y estructura cristalina.

[1.3] Celda unitaria del $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$. Figura obtenida del CIF-ICSD No. 073258.

[1.4] Comportamiento de los orbitales d para distintos tipos de campos ligandos (tomada del artículo de Bakhtin & Gorobets, 1992).

[3.1] Matriz sintetizada en proceso de homogenización después del tratamiento térmico.

[3.2] Emisión fluorescente de la matriz $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ en el rango visible del espectro electromagnético, bajo la excitación de una lámpara UV con $\lambda = 365\text{nm}$.

[3.3] Pastillas de las muestras sintetizadas, ordenadas de menor a mayor concentración de Mn^{5+} (de derecha a izquierda).

[3.4] Pastillas de las muestras sintetizadas ordenadas de menor a mayor concentración de Mn^{5+} (de derecha a izquierda), iluminadas con luz UV de 360 nm.

[4.1] (De abajo hacia arriba) Carta XRD ICSD (073258) y posteriormente los perfiles XRD de las muestras $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{xMn}^{5+}$, $\text{x}=0.0, 1.0, 4.0, 10.0$ %mol

[4.2] Espectrogramas Raman para las muestras sintetizadas en el laboratorio, $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{xMn}^{5+}$, $\text{x}=0.0, 1.0, 4.0, 10.0$ %mol. Se presenta también el espectro de referencia de la matriz, reportado por Grzechnik A. *et al.* [42]

[4.3] Brillouin zone of HEX lattice. Path: $\Gamma\text{-M-K-}\Gamma\text{-A-L-H}$. Imagen tomada de *High-throughput electronic band structure calculations, Computational Materials Science* [52].

[4.4] Diagrama de bandas para el $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$, trayectoria en primera zona de Brillouin y valor indirecto del band gap.

[4.5] Representación gráfica de los orbitales HOMO dentro de la estructura cristalina del $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$. Estos orbitales están asociados a las contribuciones p de los

átomos de Oxígeno (esferas rojas), y en el diagrama se representan por las nubes electrónicas violetas. Modelo obtenido a partir de una simulación computacional en el programa de software CASTEP con tolerancia SCF media, valores de k-point $1 \times 1 \times 1$, pseudo potenciales conservados en la norma y tratamiento relativista de las ecuaciones de Schrödinger.

[4.6] Representación gráfica de los orbitales LUMO dentro de la estructura cristalina del $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$. Estos orbitales están asociados a las contribuciones d de los átomos de Vanadio (esferas grises), y en el diagrama se representan por las nubes electrónicas azules. Modelo obtenido a partir de una simulación computacional en el programa de software CASTEP con tolerancia SCF media, valores de k-point $1 \times 1 \times 1$, pseudo potenciales conservados en la norma y tratamiento relativista de las ecuaciones de Schrödinger.

[4.7] Diagrama de densidad de estados para la matriz cristalina $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ en donde se observan las contribuciones energéticas de cada uno de los elementos presentes en el compuesto. En este gráfico, la línea punteada indica la posición del nivel de Fermi.

[4.8] Gráficas para la función indirecta de Kubelka-Munk descritas en función de la energía para las muestras $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{xMn}^{5+}$, $\text{x}=0.0, 1.0, 4.0, 10.0$ %mol y sus respectivos valores de band gap para cada muestra.

[4.9] Tendencia en la energía del band gap respecto al incremento de Mn^{5+} .

[4.10] Espectro PLE para las muestras $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{xMn}^{5+}$, $\text{x}=0.0, 1.0, 4.0, 10.0$ %mol con un pico óptimo de excitación en $\lambda_{ex} = 342$ nm, monitoreando el comportamiento del anión $[\text{VO}_4]^{3-}$.

[4.11] Espectro PL de emisión en el rango visible para las muestras $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{xMn}^{5+}$, $\text{x}=0.0, 1.0, 4.0, 10.0$ %mol con un pico óptimo de emisión en $\lambda_{em} = 541$ nm, monitoreando el comportamiento del anión $[\text{VO}_4]^{3-}$.

[4.13] Espectros de emisión de las muestras $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{xMn}^{5+}$, $\text{x}=1.0, 4.0, 10.0$ % mol bajo una excitación $\lambda_{ex1} = 330$ nm.

[4.14] Espectros de emisión de las muestras $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{xMn}^{5+}$, $\text{x}=1.0, 4.0, 10.0$ % mol bajo una excitación $\lambda_{ex2} = 638$ nm.

[4.16] Perfiles de decaimiento de emisión luminiscente en $\lambda_{em} = 525$ nm para las muestras $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{xMn}^{5+}$, $\text{x}=0.0, 1.0, 4.0, 10.0$ %mol, monitoreadas con una

excitación $\lambda_{ex} = 375$ nm.

[4.17] Diagrama de Tanabe-Sugano para un sistema de simetría tetraédrica y configuración $3d^2$. A modo de referencia se presentan los puntos de intersección en los niveles de energía ${}^3T_1 -^1 E$ y ${}^3T_2 -^1 E$ así como la línea Dq/B correspondiente al compuesto $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Mn}^{5+}$.

[4.18] Diagrama de niveles energía para el anión $[\text{VO}_4]^{3-}$ y para el ion Mn^{5+} en entorno tetraédrico $3d^2$ de acuerdo con el diagrama de energía de Tanabe-Sugano y los mecanismos de transferencia de energía hallados a partir del análisis de decaimiento y vida media de emisión luminiscente.

ÍNDICE DE TABLAS

[1.1] Parámetros de los átomos presentes en el $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ y posiciones relativas de los átomos expresadas en términos de las coordenadas \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} .

[2.1] Fluorescencia y fosforescencia.

[3.1] Reactivos utilizados para la síntesis del $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:x\text{Mn}^{5+}$.

[3.2] Equipos utilizados para la síntesis y caracterización de los fósforos.

[4.1] Cambio en la posición de los modos ν_i en los compuestos $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:x\text{Mn}^{5+}$, $x=0.0, 1.0, 4.0, 10.0$ %mol, expresados en cm^{-1} .

[4.2] Distancia interatómica R de los enlaces V–O en virtud de sus modos vibracionales para los compuestos $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:x\text{Mn}^{5+}$, $x=0.0, 1.0, 4.0, 10.0$ %mol, expresados en Å .

[4.3] Comparación de radios iónicos y electronegatividad de los iones V^{5+} y Mn^{5+} .

[4.5] Ancho de banda para espectros de emisión luminiscente del $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$.

[4.6] Datos para el parámetro de vida media τ obtenidos mediante un ajuste monoexponencial.

[4.7] Parámetros de campo cristalino para los iones de Mn^{5+} en coordinación tetraédrica incorporados en la matriz $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ y comparación de las relaciones C/B y Dq/B respecto a otros trabajos publicados.

Índice general

Agradecimientos	IV
Objetivos	V
Resumen	VI
Introducción	VII
Índice de figuras	VIII
Índice de tablas	XI
1. Fundamentos teóricos	1
1.1. Sólidos cristalinos	1
1.2. Vanadatos	3
1.3. $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$	4
1.4. Soluciones Sólidas	5
1.4.1. Modelo de Hume-Rothery	6
1.5. Mn^{5+}	7
1.6. Modelo de Tanabe-Sugano	7
2. Técnicas de Caracterización	11
2.1. Interacción de radiación con la materia	11
2.2. Caracterización estructural	12
2.2.1. Difracción de rayos-X en sólidos cristalinos (XRD)	12
2.2.2. Espectroscopía Raman (RS)	13
2.3. Caracterización óptica	15
2.3.1. Luminiscencia	15
2.3.2. Espectroscopía de emisión y excitación	16
2.3.3. Espectroscopía por reflectancia difusa y el modelo de Kubelka-Munk	17
2.3.4. Tiempo de vida media	17

3. Desarrollo experimental	19
3.1. Reactivos y dispositivos de caracterización	19
3.2. Metodología del experimento	20
3.3. Muestras	21
4. Resultados y discusión	23
4.1. XRD	23
4.2. Espectroscopía Raman	26
4.2.1. Regla de Franklin-Wachs para enlaces V–O	29
4.2.2. Regla de Franck-Condon	30
4.3. Análisis del modelo de Hume-Rothery	31
4.4. Estructura electrónica de bandas y densidad de estados	32
4.5. Reflectancia difusa	37
4.6. Propiedades luminiscentes: Espectroscopía de excitación y emisión . .	40
4.7. Tiempo de vida media	48
4.8. Análisis de la teoría de Tanabe-Sugano	51
5. Conclusiones	57
Bibliografía	59

Capítulo 1

Fundamentos teóricos

1.1. Sólidos cristalinos

Las propiedades físicas de los sólidos han sido objeto de investigación científica durante siglos. A diferencia de otros estados de la materia, como los gases o los líquidos, los sólidos presentan una organización altamente ordenada y estable, lo que facilita el estudio de sus propiedades y su manipulación para aplicaciones tecnológicas. Esta estabilidad y orden interno, permiten que los sólidos posean características únicas y sean capaces de exhibir fenómenos que no pueden ser observados en otras condiciones [4]. Estos atributos, están determinados por tres factores principales, a saber, las características intrínsecas de los átomos que los componen, las interacciones mutuas entre los átomos dentro del sólido y el arreglo o estructura microscópica que adoptan dichos átomos. Este último factor, da lugar una de las clasificaciones más importantes de la física del estado sólido, la distinción entre los *sólidos cristalinos* y los *sólidos amorfos*. En el caso de los amorfos, los átomos están enlazados firmemente entre sí, pero poseen poca o ninguna periodicidad geométrica en la forma en la que éstos están dispuestos (ver Fig. 1.1). Por otra parte, los cristales se caracterizan por una periodicidad cuasiperfecta en su estructura atómica. Esta regularidad, proporciona un panorama claro de los cristales y facilita el análisis y comprensión de sus propiedades físicas [13, 14]. En el contexto de este trabajo, los sólidos cristalinos resultan particularmente relevantes y las secciones siguientes se enfocarán en estos. Para definirlos de manera más precisa, es necesario introducir algunos conceptos previos, como se expone a continuación.

Se introduce en primer lugar el concepto de **red**. Una red es un conjunto periódico

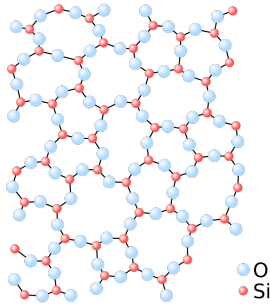


Figura 1.1: Diagrama estructural de un sólido amorfo SiO_2 . (Fotografía tomada de la web, *Amorph silica*, Public domain.)

de puntos en el espacio, que idealmente se extiende de manera infinita. Una manera conveniente de definirla es en términos de un conjunto de vectores de traslación, los cuales pueden ser utilizados para generar los puntos de la red. Un vector de traslación \vec{R} es expresado como combinación lineal del conjunto de vectores linealmente independientes \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y \vec{a}_3 que generan un sistema coordenado no necesariamente ortogonal ($\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$, donde α , β y γ son los ángulos generados entre los vectores \hat{a}_1 , \hat{a}_2 y \hat{a}_3), de este modo, la relación 1.1 se satisface para $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$ y en general, $n_1 \neq n_2 \neq n_3$ [13].

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (1.1)$$

En particular, cualquier par de puntos definidos por los vectores \vec{r} y \vec{r}' , son equivalentes y pueden conectarse mediante un vector de traslación \vec{R} , de manera que 1.2 se cumple. Así, se encuentra que los puntos generados por la ecuación 1.2, definen una **red de Bravais** [13].

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{R} \quad (1.2)$$

Por otra parte, se define a la **celda unitaria primitiva (CUP)** como el volumen mínimo capaz de generar toda la red cristalina, mientras que su volumen V está determinado por los vectores primitivos \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 , y se expresa mediante la ecuación (1.3) [15].

$$V = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (1.3)$$

Finalmente, una **base** es el conjunto de átomos que ocupan los puntos asociados con cada celda unitaria primitiva, y es su distribución en la red lo que define la estructura y propiedades del cristal. En la figura 1.2, se muestran los elementos

anteriormente definidos y su construcción final [15].

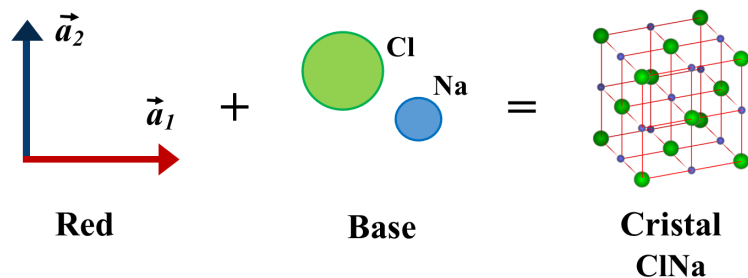


Figura 1.2: Las celdas primitivas forman redes de Bravais, y al introducir las bases de átomos, surgen las estructuras cristalinas.

1.2. Vanadatos

Los vanadatos son compuestos que contienen al anión $[\text{VO}_4]^{3-}$ en su estructura [4, 16]. Este grupo está conformado por el ion metálico central V coordinado por cuatro oxígenos ligandos acoplados en una simetría tetraédrica (T_d) [4]. Esta simetría surge debido a la disposición de los enlaces químicos y la hibridación de los orbitales involucrados. En principio, cuando el vanadio ($Z=23$, $\text{V}:[\text{Ar}]3d^34s^2$) se encuentra en un estado de oxidación 5+ ($\text{V}^{5+}:[\text{Ar}]$), actúa como un fuerte aceptor de electrones, por lo que suele formar enlaces σ con átomos de oxígeno, los cuales contribuyen con electrones desde sus orbitales $2p$, mientras que V interactúa desde la capa $n = 3$ (en particular $3d$, $3p$ y $3s$) [17, 18]. En este proceso, se produce una hibridación sp^3 y los cuatro enlaces V–O adoptan una disposición tetraédrica para minimizar las repulsiones electrónicas entre ellos (de acuerdo con la teoría VSEPR¹), formando así al anión $[\text{VO}_4]^{3-}$ [19].

Cuando el anión $[\text{VO}_4]^{3-}$ es acompañado por un catión afín (metal alcalinotérreo o lantánido), surge un compuesto de vanadato [4]. Aunado a las propiedades específicas del catión que les acompaña, estos compuestos son ampliamente conocidos por las excepcionales propiedades ópticas que manifiesta su anión $[\text{VO}_4]^{3-}$, particularmente su fluorescencia, cuya emisión suele originarse a partir de las transiciones de los estados excitados ${}^1A_1({}^1E)$ y ${}^1E({}^1T_2)$ que decaen hacia el estado fundamental

¹La teoría VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion es un modelo que permite predecir la geometría molecular de un compuesto a partir de la repulsión electrostática entre los pares de electrones ubicados alrededor de un átomo central.)

$^1A_2(^1T_1)$, generando una banda de emisión típica con longitudes de onda entre los 400 – 800 nm [20].

Por otra parte, debido a su adaptabilidad estructural e interacciones electrónicas, los vanadatos son excelentes materiales anfitriones de algunos metales de transición M (M:($n-1$) $d^{1-10}ns^{0-2}$) [14] y tierras raras N (N:[Xe]4 $f^{1-14}5d^{0-1}6s^2$) [9], los cuales modifican el entorno local del anión [VO₄]³⁻ y alteran las propiedades optoelectrónicas de la matriz debido a la sustitución parcial de uno de los iones, comúnmente favoreciendo la transferencia de energía excitada del grupo [VO₄]³⁻ hacia los centros emisores, resultando en la emisión luminosa característica del dopante y mejorando la eficiencia de emisión de este último al aprovechar las propiedades del entorno [4, 14].

1.3. Sr₃(VO₄)₂

Debido a sus sus notables propiedades luminiscentes y su versatilidad como matrices cristalinas estables, en los últimos años los ortovanadatos de metales alcali-notérreos han captado un creciente y notable interés en el campo de la ciencia de materiales [7-10, 21]. Entre ellos, el ortovanadato de estroncio (Sr₃(VO₄)₂) se destaca por su intensa actividad fotoluminiscente, con una amplia banda de excitación de 200-400 nm, en particular con una longitud de excitación óptima $\lambda_{ex} = 340$ nm y un pico de emisión en $\lambda_{ex} = 510$ nm de acuerdo con los resultados previamente reportados por Xin Min *et al.* [21]. Aunado a esto, la estabilidad cromática del material, así como su vida media luminiscente y el bajo coste de producción, lo convierten en un excelente fósforo y candidato para el desarrollo de tecnología LED [22]. No obstante, su enorme potencial aún no ha sido explorado por completo, pues como se infiere de §1.2 y principalmente de la gran cantidad de trabajos reportados en la literatura [9, 21], el Sr₃(VO₄)₂ es un prometedor anfitrión para el dopaje con iones que prosperen en los entornos que esta matriz ofrece [10, 21]. Esta capacidad lo posiciona como un potencial luminóforo y un material de interés para posibles aplicaciones en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos [22].

A fin de comprender más a fondo este material, la figura (1.3) muestra un esquema de la celda unitaria del Sr₃(VO₄)₂ (ICSD No. 073258), la cual describe un sistema cristalino romboédrico con grupo espacial R $\bar{3}m$ (No. 166) y con parámetros de red $a=5.6214$ Å, $b=5.6214$ Å, $c=20.0997$ Å, $c/a = 3.5755$, $V=550.059$ Å³, $\alpha = 90^\circ$,

$\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ y $\rho = 4,462 \text{ g/cm}^3$. La estructura cristalina del compuesto, por su parte, consta de un arreglo de tetraedros $[\text{VO}_4]^{3-}$, icosaedros $[\text{Sr}(1)\text{O}_{12}]$ y poliedros $[\text{Sr}(2)\text{O}_{10}]$. Asimismo, se observa la existencia de una estructura formada a partir de la unión de los tetraedros $[\text{VO}_4]^{3-}$, mientras que los poliedros $[\text{Sr}(2)\text{O}_{10}]$ quedan descritos como una combinación de medio cuboctaedro y una pirámide hexagonal [23].

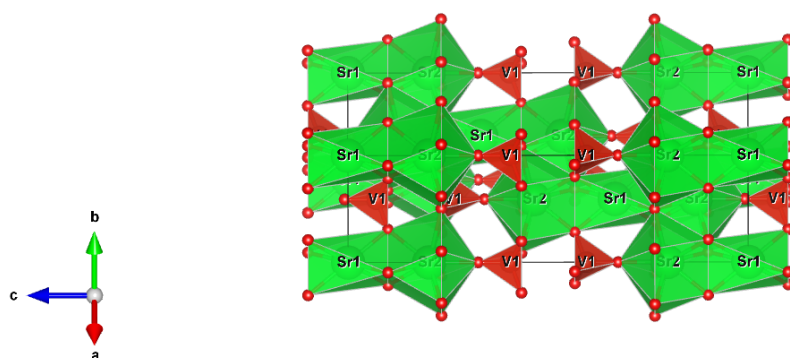


Figura 1.3: Celda unitaria del $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$. Figura obtenida del CIF-ICSD No. 073258.

La tabla 1.1 proporciona algunas de las características más importantes de los átomos que conforman la estructura cristalina $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$, así como las posiciones atómicas (a, b, c) de dichos elementos.

Átomo	Carga	No. de Coordinación	Radio Iónico (Å)	\vec{a} (Å)	\vec{b} (Å)	\vec{c} (Å)
Sr(1)	2+	6	1.18	0.00	0.00	0.00
Sr(2)	2+	10	1.36	0.00	0.00	0.79
V	5+	4	0.35	0.00	0.00	0.59
O(1)	2-	2	1.35	0.00	0.00	0.67
O(2)	2-	4	1.38	0.49	0.50	0.23

Tabla 1.1: Parámetros de los átomos presentes en el $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ y posiciones relativas de los átomos expresadas en términos de las coordenadas \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} .

1.4. Soluciones Sólidas

En las secciones anteriores se ha discutido sobre cómo los dopajes con iones metálicos pueden modificar las propiedades de las matrices en las que se incorporan. Sin embargo, para que estos cambios se materialicen, es fundamental discutir el método

mediante el cual se introduce el dopante huésped en la matriz formada. Aunque existen diversos enfoques ampliamente utilizados para modificar las propiedades ópticas, eléctricas o estructurales de los materiales, en este trabajo se hará énfasis en un método específico, las soluciones sólidas. Un aspecto clave de éstas, es su estabilidad termodinámica, que depende de factores como la diferencia de radio iónico entre los componentes y sus afinidades químicas, así, cuando los átomos de soluto y solvente tienen tamaños y valencias similares, es más probable que se formen soluciones sólidas estables [24].

1.4.1. Modelo de Hume-Rothery

William Hume-Rothery formuló un conjunto de tres reglas empíricas para ayudar a identificar si las soluciones sólidas serían probables de ocurrir y de ser así, cuándo ocurrirían. **La primera regla**, involucra el tamaño relativo de los átomos. Si el radio atómico de los elementos involucrados difiere en su tamaño por un factor $\Delta r > 15\%$, las soluciones sólidas no tienen buenas probabilidades de formación debido a la energía de tensión de la red, lo cual resulta en una incompatibilidad, impidiendo que la aleación se forme. De acuerdo con esta primera regla, para determinar la efectividad y compatibilidad estructural de un ion huésped en una matriz para una sustitución efectiva y sin distorsión significativa en la red cristalina, Δr debe ser menor al 15%. La ecuación (1.4) se emplea para determinar dicho porcentaje, donde $R_h(CN)$ es el radio iónico del ion a sustituir y $R_d(CN)$ el del nuevo ion introducido [25].

$$\Delta r = \frac{R_h(CN) - R_d(CN)}{R_h(CN)} \times 100\% \quad (1.4)$$

La segunda regla, por su parte, involucra la diferencia de electronegatividades de los átomos de la aleación. De este modo, si un soluto tiene una gran diferencia en electronegatividad (o electropositividad) en comparación con el solvente, entonces es más probable que se forme un compuesto; es decir, indica una tendencia a formar compuestos químicos intermedios estables. Por tanto, de esta regla se extrae que la solubilidad en el soluto es limitada y afecta de forma directa a la formación y estabilidad de la aleación. Finalmente, **la tercera regla** se relaciona con la concentración de electrones de valencia (n) en el metal, la cual en esencia asevera que es más probable que un metal de baja valencia se disuelva en uno de valencia más alta pero no lo a la inversa [14].

1.5. Mn⁵⁺

Anteriormente se han abordado las bondades y características del cristal Sr₃(VO₄)₂, así como los principios básicos de la teoría de Hume-Rothery, por tanto, es pertinente discutir ahora sobre el ion que se propone como dopante en la matriz establecida. Se trata del manganeso en su estado de oxidación 5+ con configuración electrónica [Ar]3d². Ahora bien, la elección del Mn⁵⁺ como dopante en este estudio, no es trivial. Alrededor de 1992, Larry D. Merkle *et al.* [11], observaron por primera vez las emisiones del Mn⁵⁺ en cristales A₃(VO₄)₂ para A={Ba, Ca, Sr} e YVO₄ dopados con este ion. En dicho trabajo, se mostró que el Mn⁵⁺ exhibe propiedades ópticas y electrónicas únicas cuando se encuentra en un entorno cristalino tetraédrico. Particularmente, se reportó por única vez la observación de una banda de emisión luminiscente en $\lambda_{em} = 1168$ nm para el Sr₃(VO₄)₂:Mn⁵⁺. Ahora bien, aunque no se reportaron más hallazgos sobre esta configuración particular, en años recientes sí se ha estudiado el dopaje de Mn⁵⁺ en otras matrices cristalinas como fosfatos [PO₄]³⁻ [12, 26] o silicatos [SiO₄]⁴⁻ [27], los cuales son oxoaniones altamente electropositivos, tal como los vanadatos [VO₄]³⁻ [23]. No obstante, pese a las propiedades prometedoras del Mn⁵⁺, su investigación ha sido limitada en comparación con otros estados de excitación del manganeso (Mn²⁺ o Mn⁴⁺). Como se mencionó anteriormente, la matriz debe ofrecer un entorno tetraédrico adecuado para el ion, además de estabilizar eficazmente el estado de oxidación del Mn⁵⁺ y poseer un gap de energía suficientemente amplio en comparación con el del ion manganeso [12]. Esta baja versatilidad del Mn⁵⁺ como dopante en comparación con otros estados de oxidación más comunes como el +2 o +4, han contribuido a su limitada exploración. Sin embargo, dadas las prometedoras expectativas de los estudios previos y el potencial de aplicaciones que estas ofrecen, se desea retomar el análisis del Sr₃(VO₄)₂:Mn⁵⁺ y determinar las condiciones de síntesis idóneas así como la concentración óptima de Mn⁵⁺ para extraer el máximo potencial de este material.

1.6. Modelo de Tanabe-Sugano

Los diagramas de Tanabe-Sugano son utilizados en química de coordinación para predecir los espectros electrónicos de complejos de metales de transición. Estos diagramas grafican los niveles de energía en términos de transiciones electrónicas y en función del parámetro de desdoblamiento del campo cristalino (Dq) normalizado

por el parámetro de Racah B . El parámetro Dq es una constante que representa la intensidad del campo cristalino ejercido por los ligantes sobre los orbitales de tipo d de un ion metálico en un complejo de coordinación y se usa para expresar su desdoblamiento energético. En el caso de los diagramas de T-S, estos dependen de la configuración electrónica d de un metal y de la geometría de su entorno de coordinación, por ello, en estos diagramas las energías relativas se expresan en función del Dq correspondiente [28].

A fin de describir los estados electrónicos de los iones de metales de transición bajo un campo cristalino, es pertinente considerar la repulsión entre electrones d . Los términos espectroscópicos que surgen se clasifican utilizando la notación termodinámica de Russell-Saunders (o acoplamiento LS), donde los estados están caracterizados por los números cuánticos de momento angular total (L), espín total (S) y momento angular total (J). Los parámetros de Racah (A , B y C) se emplean para describir la repulsión entre los electrones dentro del mismo conjunto de orbitales d . De estos, el parámetro B es el más relevante, ya que mide la repulsión interelectrónica y se emplea directamente en los diagramas de Tanabe-Sugano [29, 30]. Estos diagramas son representaciones gráficas que relacionan la energía de los estados electrónicos de un ion metálico con la intensidad del campo cristalino, expresada como el cociente Dq/B . A medida que el valor de Dq aumenta, las energías relativas de los estados electrónicos cambian, lo que permite identificar las transiciones electrónicas y, por lo tanto, predecir los espectros de absorción de los complejos de coordinación. Para un ion metálico con una configuración electrónica particular, el diagrama de Tanabe-Sugano muestra cómo los diferentes términos espectroscópicos varían en energía a medida que el campo cristalino se fortalece. Los estados más bajos en energía corresponden al estado fundamental, mientras que los niveles superiores corresponden a estados excitados que pueden ser accesibles mediante absorción de radiación [28-30].

Para incorporar este modelo al estudio del $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Mn}^{5+}$, donde el Mn^{5+} sustituye al V^{5+} en un entorno tetraédrico, deben ser tomados en cuenta algunos aspectos que son mencionados a continuación.

La teoría de Tanabe-Sugano modela las transiciones electrónicas considerando los parámetros de campo cristalino (Δ) que corresponden al desdoblamiento energético de los orbitales d debido a su interacción con los ligandos. En el caso de la matriz $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$, ésta contiene al anión $[\text{VO}_4]^{3-}$, el cual se encuentra en una coordinación tetraédrica, por lo tanto, cuando el Mn^{5+} sustituye parcialmente al V^{5+} ,

ocupa un sitio de ese mismo entorno pero acompañado de su configuración propia $3d^2$ [28]. Para tal caso, el desdoblamiento del campo cristalino (Δ_T) es equivalente a $4/9$ del que sería el valor octaédrico (Δ_O) para el mismo ion y ligando. Esta relación $\Delta_T = 4\Delta_O/9$, surge de las diferencias geométricas y electrostáticas entre los campos cristalinos octaédricos y tetraédricos. En la teoría del campo cristalino, el desdoblamiento de los orbitales d depende de la geometría del campo creado por los ligandos. Para un ion metálico en un entorno octaédrico, hay seis ligandos ubicados a lo largo de los ejes cartesianos ($\pm x, \pm y, \pm z$), generando un desdoblamiento Δ_O . Por otro lado, en un entorno tetraédrico, hay cuatro ligandos ubicados en los vértices del tetraedro molecular, los cuales generan un desdoblamiento Δ_T . Ahora bien, el potencial electrostático generado por los ligandos en cada geometría se calcula mediante una expansión en armónicos esféricos. Para un octaedro, el potencial tiene un término dominante proporcional a $r^4 Y_{40}(\theta, \varphi)$, (donde r es la distancia metal-ligando), mientras que en un tetraedro, el término equivalente es proporcional a $r^4(Y_3^4 + Y_{-3}^4)$, lo que modifica la magnitud del desdoblamiento. Entonces, en el caso del campo octaédrico, el desdoblamiento energético entre los orbitales $e_g(d_z^2, d_x^2 - d_y^2)$ y $t_{2g}(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ es $\Delta_O = 10 Dq$, por otro lado, en un campo tetraédrico, el desdoblamiento se invierte, ya que los orbitales $e(d_z^2, d_x^2 - d_y^2)$ tienen menor energía que los $t_2(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$. A partir de esto, surge la relación, ya que la proporción del número de ligandos en un tetraedro respecto a un octaedro es $4/6$, que es igual a $2/3$. Por otro lado, la orientación de los ligandos en un tetraedro reduce aún más la repulsión electrostática efectiva, lo que conduce a un factor adicional de $2/3$. Finalmente, al multiplicar ambos factores, se llega a la ecuación (1.5) [28].

$$\Delta_T = \left(\frac{2}{3}\Delta_O\right) \frac{2}{3} = \frac{4}{9}\Delta_O \quad (1.5)$$

En virtud de lo anterior, determinamos que en principio, los diagramas de T-S originales para campos octaédricos pueden ser adaptados a tetraédricos considerando el desdoblamiento del campo y los parámetros de Racah, para esto, es necesario establecer otras similitudes. Primero, está la **simetría electrónica de huecos** [33]. Observamos que un ion d en un campo de simetría octaédrica tiene una configuración de huecos equivalente a un ion d^2 en un campo de simetría tetraédrica. En el caso de un complejo d octaédrico, los dos huecos residen en los orbitales e_g (alta energía), mientras que en un complejo d^2 tetraédrico, los dos electrones ocupan los orbitales e (baja energía). Esta analogía permite relacionar los diagramas de Tanabe-Sugano de

ambas simetrías, ya que los huecos de una simetría octaédrica se comportan como electrones bajo una simetría tetraédrica debido a la inversión del campo (1.5), esta relación entre simetrías de campos cristalinos puede observarse en mejor medida en la figura (1.4) [28, 29]. Profundizando más sobre lo anterior y en lo que concierne al desdoblamiento, observamos que en un campo octaédrico los orbitales d se dividen en t_{2g} (energía más baja) y e_g (energía más alta), mientras que en el campo tetraédrico, se invierte, e es entonces más bajo y t_2 más alto². No obstante, dado que el llenado de electrones depende del desdoblamiento, para un ion d^2 en un campo tetraédrico con Δ_T , los primeros dos electrones irían a los orbitales e más bajos. Entonces, para d^2 , ambos electrones estarían en los orbitales e con espines opuestos, lo que llevaría a una configuración de alto espín. Por lo tanto, en el caso del Mn^{5+} para su configuración tetraédrica, la secuencia de llenado de electrones se verá invertida respecto a la configuración octaédrica y los orbitales e ($d_z^2, d_x^2 - y^2$) estarán más bajos en energía que los t_2 (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) [28]. Aunado a esto, dado que la matriz de interés es un vanadato, los ligandos aquí son los oxígenos del anión $[VO_4]^{3-}$, por lo que la fuerza del campo de ligando está determinada por el oxígeno, y ya que es un ligando de campo débil en la serie espectroquímica, se obtendrá consecuentemente un valor Δ relativamente pequeño [29].

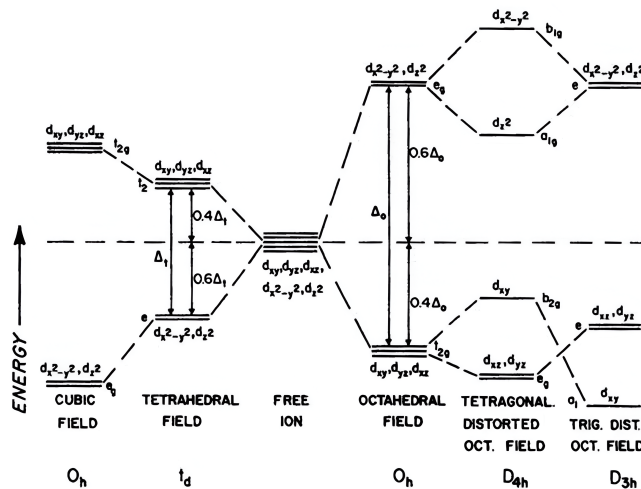


Figura 1.4: Comportamiento de los orbitales d para distintos tipos de campos ligandos (Bakhtin & Gorobets, 1992).

²La notación con subíndices g (gerade) y u (ungerade) proviene de la teoría de grupos y es exclusivamente empleada para simetrías que poseen un centro de inversión, tal como es el caso de una simetría octaédrica. No obstante, en cuanto a las simetrías tetraédricas T_d o distorsiones que no poseen dicho centro de inversión, esta clasificación pierde sentido físico y matemático, y por tanto no se usa en esos casos.

Capítulo 2

Técnicas de Caracterización

2.1. Interacción de radiación con la materia

Existe un gran número de técnicas de caracterización utilizadas para escudriñar las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de los materiales, no obstante, todas ellas comprenden un análisis a partir del comportamiento de la muestra ante distintos tipos de radiación electromagnética (EM), la cual está constituida por campos eléctricos y magnéticos oscilantes perpendiculares entre sí, los cuales se propagan en el vacío a una velocidad $c = 3.0 \times 10^8$ m/s [31].

Existe una gran variedad de clases de radiación EM, las cuales se clasifican en el **espectro electromagnético** en virtud de su longitud de onda λ , frecuencia ν y energía E asociada. Cada rango del espectro tiene características específicas y su interacción con la materia varía en función de la energía de sus fotones. Por su parte, de acuerdo con el modelo cuántico propuesto por Max Planck, la energía de un fotón se describe mediante la ecuación 2.1 [31, 32].

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

Ahora bien, dependiendo de la naturaleza de la radiación incidente sobre un material, la interacción puede involucrar procesos como absorción, dispersión elástica e inelástica, difracción, o emisión. Estas interacciones generan señales características, como desplazamientos en frecuencia, emisión de fotones o patrones de difracción, que contienen información clave sobre las propiedades estructurales, químicas y electrónicas del material [32, 33].

2.2. Caracterización estructural

La caracterización estructural no solo permite identificar la composición y organización de las fases presentes en un material, sino también detectar defectos, dislocaciones y posibles estados amorfos [15, 33]. Entre las técnicas discutidas en esta sección, se incluyen la difracción de rayos X (XRD) y la espectroscopía Raman. La primera es fundamental para identificar estructuras cristalinas, mientras que la segunda proporciona información sobre la dinámica vibracional de los enlaces [15].

2.2.1. Difracción de rayos-X en sólidos cristalinos (XRD)

La difracción de rayos X (XRD) es una poderosa herramienta en el estudio de materiales, que permite estudiar la estructura cristalina y los parámetros de celda unitaria. La técnica XRD opera a partir de la **Ley de Bragg** (2.2) [13], la cual describe la distancia interplanar (d) del cristal cuando un haz de rayos X con longitud de onda λ incide sobre sus planos atómicos en un ángulo θ . De este modo, se produce una diferencia de camino óptico que genera un patrón de interferencia constructiva de n -ésimo orden cuando se cumple la relación descrita por esta ley [3, 15].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

Por otro lado, al graficar la intensidad de los rayos dispersados en función del ángulo 2θ para un conjunto de planos cristalográficos (hkl) que satisfacen la ley de Bragg, se crea un difractograma de rayos X. A partir de estos diagramas es posible obtener información sobre los **índices de Miller**, mismos que definen los planos del cristal a partir de las **ecuaciones de Von Laue**, las cuales proporcionan una descripción matemática de la difracción de rayos X a partir de la condición de interferencia constructiva en tres dimensiones [15, 33]. Para un cristal tridimensional, los rayos X incidentes generarán difracción en direcciones específicas dadas por las ecuaciones (2.3-2.5) [15], donde a , b y c son las longitudes de los vectores de la celda unitaria y h , k , l son los índices de Miller, con m , n , $p \in \mathbb{Z}^+$ que representan el orden de difracción en cada dirección [13, 15].

$$a(h - h') = m\lambda \quad (2.3)$$

$$b(k - k') = n\lambda \quad (2.4)$$

$$c(l - l') = p\lambda \quad (2.5)$$

En un experimento típico de difracción de rayos X, cada pico en el difractograma corresponde a la interferencia constructiva de los rayos X en un conjunto particular de planos atómicos, identificados por sus índices de Miller. A su vez, la posición e intensidad de los picos son características del arreglo atómico y permiten la identificación de fases cristalinas [15].

2.2.2. Espectroscopía Raman (RS)

Cuando un fotón interactúa con una molécula, puede excitarla a un estado vibracional más alto o descender a uno más bajo, dando lugar a la dispersión Stokes y anti-Stokes¹ [34, 35]. Matemáticamente, el campo eléctrico de la radiación incidente en función del tiempo se puede describir como:

$$E(t) = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.6)$$

donde E_0 es la amplitud de campo eléctrico y ν_0 es la frecuencia de la onda incidente. Para que una vibración sea Raman activa, la polarizabilidad de la molécula debe cambiar durante la interacción molecular con el campo eléctrico inducido [34]. Esta polarizabilidad α , puede expresarse en función de los modos resultantes Q , cuyo desarrollo en serie de Taylor a primer orden se expresa como:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dQ} \right) Q \quad (2.7)$$

donde α_0 es la polarizabilidad en el estado vibracional de equilibrio y $\left(\frac{d\alpha}{dQ} \right)$ es el cambio en los modos respecto al desplazamiento vibracional [34].

Este es el fenómeno Raman y cuando un dispositivo de caracterización analiza un material, los espectros que se obtienen muestran representaciones gráficas de la intensidad de la radiación dispersada en función del desplazamiento de frecuencia (número de onda). El eje horizontal se expresa típicamente en las unidades de número de onda (cm^{-1}) y el eje vertical muestra la intensidad de la señal, la cual es proporcional al número de fotones dispersados a una frecuencia específica. Estos espectros presentan picos ubicados en posiciones específicas del espectro, los cua-

¹La dispersión Stokes ocurre cuando el fotón pierde energía y la molécula se excita a un nivel vibracional más alto, por lo tanto, el fotón dispersado tiene menor energía que el incidente. Por otra parte, la dispersión anti-Stokes, ocurre cuando la molécula ya está en un estado vibracional excitado y transfiere energía al fotón, por lo que el fotón dispersado tiene mayor energía que el incidente [34].

les dependen de la naturaleza de los átomos, los enlaces entre ellos y la geometría molecular, es decir, estos picos están relacionados con modos vibracionales específicos y al interpretarlos se observará que corresponden a estiramientos (stretching), flexiones (bending), torsiones (twist) y otros [34, 35]. Por su parte, el ancho de los picos Raman proporciona información sobre el estado físico y la dinámica interna de la molécula o el material. Un pico estrecho indica un material altamente ordenado, mientras que los picos anchos pueden sugerir desorden estructural o interacciones vibracionales complejas [4, 33, 35]. Por último, los cambios en la intensidad relativa de los picos también puede ser indicativo de variaciones en la concentración de componentes u otros factores relacionados con el entorno [35].

Regla de Franck-Condon y aproximación de Born-Oppenheimer

La regla de Franck-Condon surge a partir de la aproximación de Born-Oppenheimer [36-38]. Matemáticamente, la función de onda total Ψ se factoriza en una parte electrónica (\mathbf{r}) y una nuclear (\mathbf{R}), así, la forma hamiltoniana de la ecuación de Schrödinger para una molécula, se expresa mediante la ecuación (2.8), donde \mathbf{r} son las coordenadas electrónicas y \mathbf{R} las nucleares [36]. Ahora bien, bajo la aproximación de Born-Oppenheimer, se asume que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, por lo que los movimientos electrónicos se adaptan instantáneamente a los nucleares, esto permite separar la función de onda total en una parte electrónica ψ_e y una parte vibracional χ_v , donde ψ_e se resuelve para una posición nuclear fija, generando una superficie de energía potencial, dando lugar a una nueva forma de la ecuación (2.8) [36-38], lo cual conduce a la expresión (2.9) [37].

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.8)$$

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi_v(\mathbf{R}) \quad (2.9)$$

Ahora bien, cuando una molécula experimenta una transición electrónica (como en dispersión Raman resonante), los núcleos se consideran estáticos debido a la gran diferencia de masa entre el núcleo y los electrones. En este punto, la función de onda vibracional se superpone entre los estados inicial y final, lo cual implica que la probabilidad de transición depende del solapamiento de las funciones de onda en los estados electrónicos inicial ($|a\rangle$) y final ($|b\rangle$). Esto entonces determina qué transiciones están permitidas o favorecidas de acuerdo al modelo de Franck-Condon

[36]. A su vez, la intensidad de un modo Raman I para una transición vibracional es proporcional al factor de Franck-Condon ($F_{v'v''}$), que cuantifica este solapamiento a partir de la regla de oro de Fermi, descrita en la ecuación (2.10), donde v' y v'' son los números cuánticos vibracionales en los estados electrónicos excitado y fundamental, respectivamente [33, 35].

$$F_{v'v''} = |\langle \chi_{v'} | \chi_{v''} \rangle|^2 \quad (2.10)$$

Por su parte, en la dispersión Raman resonante, la energía del fotón incidente ($h\nu_{\text{ex}}$) coincide con una transición electrónica del material ($E_b - E_a$), amplificando los modos Raman asociados a la distorsión de la red durante la transición. La intensidad del modo Raman se expresa entonces de acuerdo con la ecuación (2.11), donde μ es el operador dipolar, Γ el amortiguamiento, y $\langle \chi_{v'} | \chi_{v''} \rangle$ el factor de Franck-Condon. De este modo, la resonancia ocurre cuando $h\nu_{\text{ex}} \approx E_b - E_a$ [35].

$$I \approx \sum_{v',v''} \left| \frac{\langle e | \mu | g \rangle \langle \chi_{v'} | \chi_{v''} \rangle}{E_b - E_a - h\nu_{\text{ex}} + i\Gamma} \right|^2 \quad (2.11)$$

2.3. Caracterización óptica

Otro aspecto fundamental en la caracterización de materiales es el análisis óptico, el cual proporciona información sobre la absorción, emisión y dispersión de la radiación, permitiendo así la determinación de la estructura electrónica, la identificación de centros luminiscentes y la evaluación de la eficiencia en los procesos de transferencia de energía [3, 4]. En esta sección se abordan diversas técnicas de caracterización óptica. Entre ellas se encuentra la espectroscopía de excitación y emisión, que permite identificar los niveles electrónicos involucrados en la fotoluminiscencia y optimizar las condiciones de excitación para obtener una emisión controlada. Por otro lado, el análisis de reflectancia difusa, permite estimar el gap de banda prohibida (E_g) y la densidad de estados ópticos del material. Finalmente, la medición del tiempo de vida medio, proporciona información clave sobre los procesos de recombinación radiativa y no radiativa, permitiendo diferenciar entre fluorescencia y fosforescencia, además de revelar la influencia e interacción del dopante con la matriz [1, 5].

2.3.1. Luminiscencia

La luminiscencia es la emisión radiativa de un material como repuesta a una absorción energética previa, ya sea por excitación electrónica (fotoluminiscencia),

química (quimioluminiscencia), biológica (bioluminiscencia), mecánica (triboluminiscencia), etc. En trabajo, se analizará el fenómeno de la fotoluminiscencia en entornos cristalinos, y en particular, la fluorescencia [4].

La fotoluminiscencia comienza con la absorción de energía de excitación, donde un fotón promueve a un electrón desde un estado de baja energía (banda de valencia) a uno de alta energía (banda de conducción). Tras la excitación, el electrón puede retornar al estado base mediante la emisión de fotones. Este retorno radiativo define la fotoluminiscencia y se clasifica a su vez en varios modelos, tal como se indica en la tabla (2.1) [3, 4].

Tipo de fotoluminiscencia	Tiempo de retorno al estado base (s)	Alteración del espín
Fluorescencia	$\leq 10^{-8}$	No
Fosforescencia	$> 10^{-8}$	Sí

Tabla 2.1: Fluorescencia y fosforescencia.

2.3.2. Espectroscopía de emisión y excitación

El **espectro de excitación** de un material fotoluminiscente se obtiene midiendo la intensidad luminiscente de una muestra para una longitud de onda de emisión fija λ_{em} , mientras se varía la longitud de onda de excitación λ_{ex} para un rango menor a λ_{em} , el cual es conocido como banda de excitación [1, 4]. Esta técnica proporciona información sobre los estados electrónicos excitados, lo que permite identificarlos con precisión. Además, facilita la selección de longitudes de onda de excitación óptimas para generar espectros de emisión específicos y eficientes [1, 28]. Por otro lado, el **espectro de emisión** se registra fijando una longitud de onda de excitación λ_{ex} y monitoreando la emisión λ_{em} en un intervalo que cumple con la condición $\lambda_{ex} < \lambda_{em}$, dando lugar así al espectro de emisión. Ahora bien, a diferencia del espectro de excitación, el espectro de emisión revela detalles sobre la recombinación electrónica de los estados excitados al estado fundamental a través de la emisión radiativa, además de identificar las transiciones involucradas [3, 28]. Finalmente, la diferencia entre las longitudes de onda de excitación y emisión se denomina desplazamiento de Stokes y está definido por la ecuación 2.12, donde $\Delta\lambda$ indica la pérdida de energía interna durante el retorno al estado base [4].

$$\Delta\lambda = \lambda_{em} - \lambda_{ex} \tag{2.12}$$

2.3.3. Espectroscopía por reflectancia difusa y el modelo de Kubelka-Munk

A diferencia de la reflectancia especular, donde la luz refleja en un ángulo definido, en la reflectancia difusa la radiación se dispersa en múltiples direcciones debido a la interacción de la luz con la naturaleza heterogénea del material. Mediante este tipo de espectroscopía es posible determinar el band gap indirecto y el monitoreo de cambios estructurales de un material en función de la longitud de onda de la radiación incidente [39].

La teoría detrás de la reflectancia difusa se basa en el **modelo de Kubelka-Munk**, el cual considera un material como un medio de dispersión y absorción. Este modelo se expresa a través de la función (2.13), donde R_∞ corresponde al coeficiente de reflectancia difusa de una capa infinitamente gruesa del material, K al coeficiente de absorción del material y S al coeficiente de dispersión [41].

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (2.13)$$

El análisis espectral de la reflectancia difusa se realiza a menudo en términos de la **energía de band gap**. Los materiales con propiedades de absorción bien definidas mostrarán bandas específicas en el espectro de reflectancia, asociadas con transiciones electrónicas en los estados de energía. Para materiales con transiciones de band gap indirecto, la dependencia entre $F(R)$ y la energía se ajusta de manera lineal en función de la raíz cuadrada de la energía de excitación, tal como se muestra en la ecuación (2.14), donde $h\nu$ es la energía del fotón y E_g es el band gap indirecto [40]. Por otra parte, para band gaps directos, se aplica una dependencia cuadrática, y de forma similar a la ecuación (2.14), se tiene la expresión dada por la ecuación (2.15) [39, 40].

$$[F(R_\infty) \cdot h\nu]^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (2.14)$$

$$[F(R_\infty) \cdot h\nu]^2 = A(h\nu - E_g) \quad (2.15)$$

2.3.4. Tiempo de vida media

El tiempo de vida media luminiscente hace alusión al intervalo durante el cual ocurre la recombinación electrónica desde los estados excitados, considerando tanto los procesos radiativos como los no radiativos. La medición de este parámetro se

realiza irradiando la muestra con pulsos de radiación coherente. Pues bien, una vez que la muestra ha sido irradiada, se asume la existencia de una población inicial (N_0) de electrones en el estado excitado [4]. El proceso de decaimiento de esta población quedará descrito entonces por la ecuación (2.16), que corresponde al modelo clásico de una ecuación diferencial de Lotka-Volterra donde $N(t)$ es el número de moléculas en el estado excitado en un tiempo t , γ representa la tasa de decaimiento radiativo, y κ la tasa de decaimiento no radiativo [4, 28].

$$\frac{dN}{dt} = -(\gamma + \kappa)N \quad (2.16)$$

Ahora bien, resolviendo la ecuación (2.16) bajo la condición inicial $N(0) = N_0$, se obtiene la expresión:

$$N(t) = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.17)$$

donde $\tau = (\gamma + \kappa)^{-1}$ es el tiempo de vida promedio en el estado excitado, parámetro que describe cuánto tiempo permanece la población en dicho estado antes de relajarse y volver a su estado base [28]. Este análisis, es útil para describir la diferencia entre fluorescencia y fosforescencia de acuerdo con el tiempo de decaimiento de la fotoluminiscencia observada en el material [3].

Capítulo 3

Desarrollo experimental

3.1. Reactivos y dispositivos de caracterización

En la tabla 3.1 se presentan los reactivos utilizados para la síntesis del $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Mn}^{5+}$ y algunas de sus especificaciones. Todos ellos fueron adquiridos a partir de la empresa Sigma Aldrich y poseen una pureza $\leq 99\%$.

Compuesto	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)
Carbonato de Estroncio	SrCO_3	147.63	1768.5
Metavanadato de Amonio	NH_4VO_3	116.98	200.0
Óxido de Manganeso (II)	MnO	70.94	1945.0

Tabla 3.1: Reactivos utilizados para la síntesis del $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:x\text{Mn}^{5+}$.

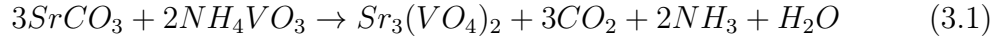
La tabla 3.2 muestra una breve descripción de los equipos empleados para la fabricación de las muestras y su caracterización estructural y óptica.

Equipo	Modelo	Empresa
Báscula de precisión	USS-DBS	U.S. Solid
Molienda mecánica	MRD-400	Sev-Prendo
Horno de mufla	Across CF1700 1700C 40-Segment Muffle Furnace	Across International
X-Ray Diffractometer	Empyrean	Malver Panalytical
Espectrómetro Raman	LabRAM HR Evolution	Horiba Scientific
Reflectancia difusa	5000 UV-Visible-NIR Spectrometer	Varian Carey
Espectrofluorímetro	FLS1000 Photoluminescence Spectrometer	Edinburgh Instruments

Tabla 3.2: Equipos utilizados para la síntesis y caracterización de los fósforos.

3.2. Metodología del experimento

Los dos primeros reactivos mencionados en la tabla 3.1 se utilizaron para la síntesis de la matriz $Sr_3(VO_4)_2$, obtenida a partir de la reacción química mostrada en la ecuación (3.1) [17].



Para la incorporación del dopante, se empleó el tercer reactivo de la tabla 3.1 como fuente de Mn^{2+} , el cual se oxidó a Mn^{5+} mediante una reacción redox en la que el Mn^{2+} actuó como reductor y el anión vanadato $[VO_4]^{3-}$ como oxidante. El dopaje se realizó en exceso, con concentraciones de $x = 1.0, 4.0, 10.0\%$ mol, en función del peso molecular de la matriz, siguiendo la fórmula $Sr_3(VO_4)_2:xMn^{5+}$.

El proceso de síntesis se desarrolló de la siguiente manera: a fin de optimizar el experimento, se realizaron los cálculos estequiométricos para la elaboración de muestras de aproximadamente 1 g. Luego, los reactivos fueron pesados con precisión utilizando una báscula de cuatro cifras significativas. Tras el pesaje, los reactivos fueron inicialmente homogeneizados en un mortero de ágata y posteriormente sometidos a una molienda mecánica en recipientes cilíndricos de ágata, con esferas de 5 mm de diámetro, durante una hora a 400 rpm. Una vez completada la homogeneización, las muestras se transfirieron a crisoles tipo copela de $SiO_2-Al_2O_3$ y se sometieron a tratamiento térmico en una mufla eléctrica. Considerando los puntos de fusión de los reactivos (tabla 3.1) y tratamientos térmicos previamente reportados en la literatura científica para la matriz $Sr_3(VO_4)_2$, se diseñó una rampa de temperatura que consistió en un calentamiento gradual desde $\sim 25^\circ C$ (temperatura ambiente) hasta $900^\circ C$ en el transcurso de una hora, manteniéndose a $900^\circ C$ durante 12 horas [7-10, 23]. Finalmente, las muestras llegaron al equilibrio térmico con el ambiente en un período aproximado de 24 horas, después de lo cual fueron recuperadas, homogenizadas, empastilladas y etiquetadas.

3.3. Muestras

Después del tratamiento térmico, las muestras sintetizadas presentaron un aspecto fino y pulverulento (Fig. 3.1). En el rango visible del espectro electromagnético, se observó una matriz completamente blanca, mientras que las muestras dopadas con Mn^{5+} exhibieron una peculiar coloración celeste-turquesa, cuya intensidad aumentó de manera notable con la concentración del dopante (Fig. 3.2).

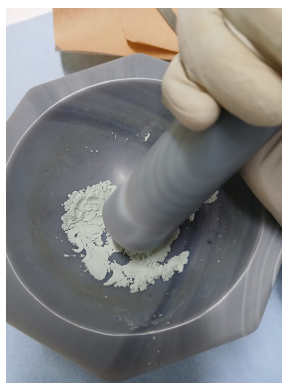


Figura 3.1: Matriz sintetizada en proceso de homogenización después del tratamiento térmico.

Para facilitar el manejo y la posterior caracterización de las muestras, se prepararon pastillas homogéneas de los fósforos utilizando una base de KBr en una proporción del 3:7 a favor del KBr. El proceso de prensado se llevó a cabo mediante una empastilladora mecánica, obteniendo pastillas con un diámetro aproximado de 14 mm. La figura 3.3 muestra estas pastillas bajo iluminación natural, mientras que la figura 3.4 presenta su aspecto al ser irradiadas con luz UV de $\lambda = 360$ nm.

Ahora bien, es evidente que el aspecto visual de los fósforos sintetizados no constituye la faceta más relevante de los mismos. Como se muestra en la figura 3.4, al iluminar las muestras con luz UV, se observa una interesante fluorescencia, cuya intensidad máxima corresponde a la matriz $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$. Asimismo, es evidente que la emisión en el rango visible de las muestras dopadas disminuye a medida que aumenta la concentración de Mn^{5+} . *A priori*, estas observaciones permiten formular la hipótesis de que, a mayor cantidad de Mn^{5+} en la muestra, mayor es la energía de excitación que se reemite en longitudes de onda no visibles. Estas observaciones serán analizadas con mayor profundidad a lo largo del capítulo §4.

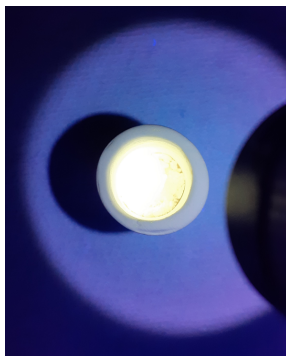


Figura 3.2: Emisión fluorescente de la matriz $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ en el rango visible del espectro electromagnético, bajo la excitación de una lámpara UV con $\lambda = 365\text{nm}$.

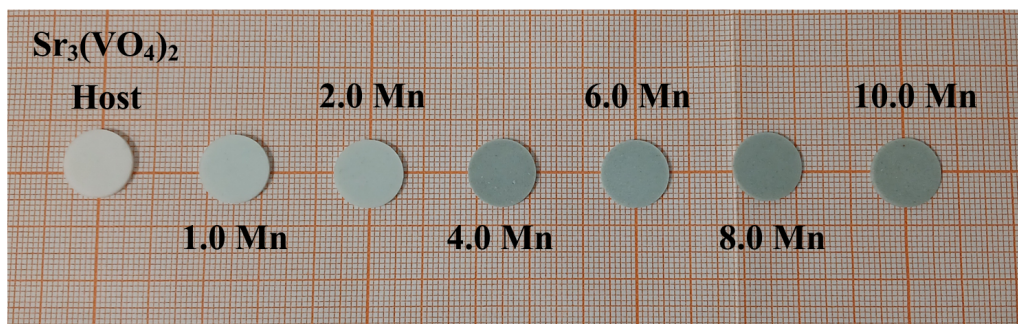


Figura 3.3: Pastillas de las muestras sintetizadas, ordenadas de menor a mayor concentración de Mn^{5+} (de derecha a izquierda).

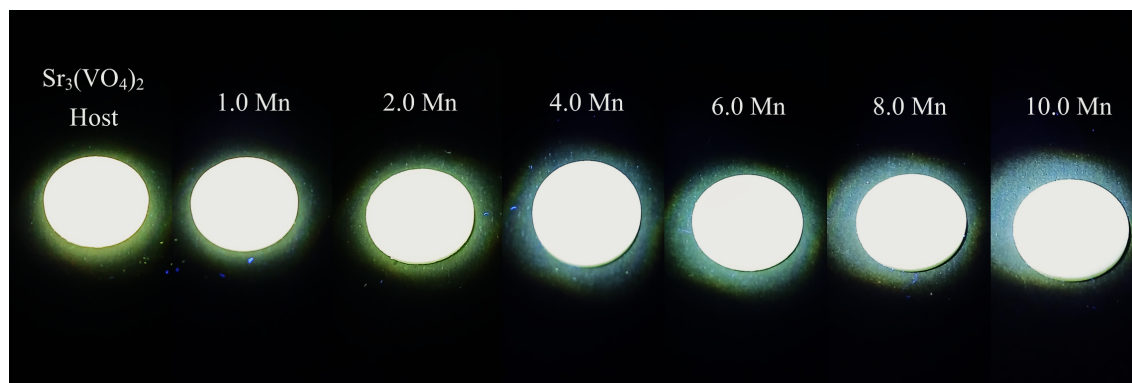


Figura 3.4: Pastillas de las muestras sintetizadas ordenadas de menor a mayor concentración de Mn^{5+} (de derecha a izquierda), iluminadas con luz UV de 360 nm.

Capítulo 4

Resultados y discusión

Los resultados presentados en este capítulo corresponden a los datos de cuatro muestras seleccionadas de la serie. Estas son, la matriz $(\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2)$ y tres muestras dopadas con Mn^{5+} ($\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{xMn}^{5+}$ para $\text{x}=1.0, 4.0, 10.0\%$ mol).

4.1. XRD

En la figura 4.1 se muestra el conjunto de difractogramas de rayos X, con patrones correspondientes a las cuatro muestras seleccionadas, junto con el patrón de referencia del compuesto puro y las posiciones de los picos provenientes de la base de datos ICSD (073258).

Al comparar las posiciones de los picos etiquetados de acuerdo con sus índices de Miller, se observa que la matriz sintetizada presenta una excelente concordancia con los datos de la carta, confirmando que la muestra se cristalizó en la fase esperada. Por otra parte, al dopar con Mn^{5+} , los patrones de difracción no mostraron fases secundarias dentro del límite de detección ni se hallaron picos adicionales que pudiesen ser atribuibles a óxidos de Mn (MnO_2 , Mn_2O_3) u otras fases, lo que sugiere que el Mn^{5+} se incorpora eficientemente en la red del $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ hasta $\text{x}=10.0\%$ mol sin inducir segregación de fases.

Se observa también que ante el incremento en la concentración de Mn^{5+} , se generan ligeros desplazamientos en las posiciones de los picos hacia ángulos 2θ mayores. Estos desplazamientos pueden atribuirse a cambios en los parámetros de la celda unitaria ocasionados por la sustitución de iones dentro de la estructura cristalina. En particular, debido a la ligera diferencia en el radio iónico del manganeso

($r_{i,Mn} = 0.33 \text{ \AA}$) respecto al vanadio ($r_{i,V} = 0.35 \text{ \AA}$), lo cual genera una distorsión local casi imperceptible. A su vez, esta disminución en las distancias interplanares debido a la incorporación del Mn, junto con una compresión de la celda unitaria, resulta en el desplazamiento observado. Esto es consistente con una reducción del volumen de la celda unitaria, lo que también se ha reportado en sistemas similares con dopaje iónico [7].

Adicionalmente, es notoria la presencia de ligeras variaciones en las intensidades relativas de los picos en función del aumento de la concentración de Mn^{5+} . Esto podría deberse a la redistribución de electrones en la red cristalina o a anisotropías inducidas por el dopaje. Sin embargo, la ausencia de cambios significativos en el patrón sugiere que estas variaciones no alteran sustancialmente la simetría cristalina de la fase base.

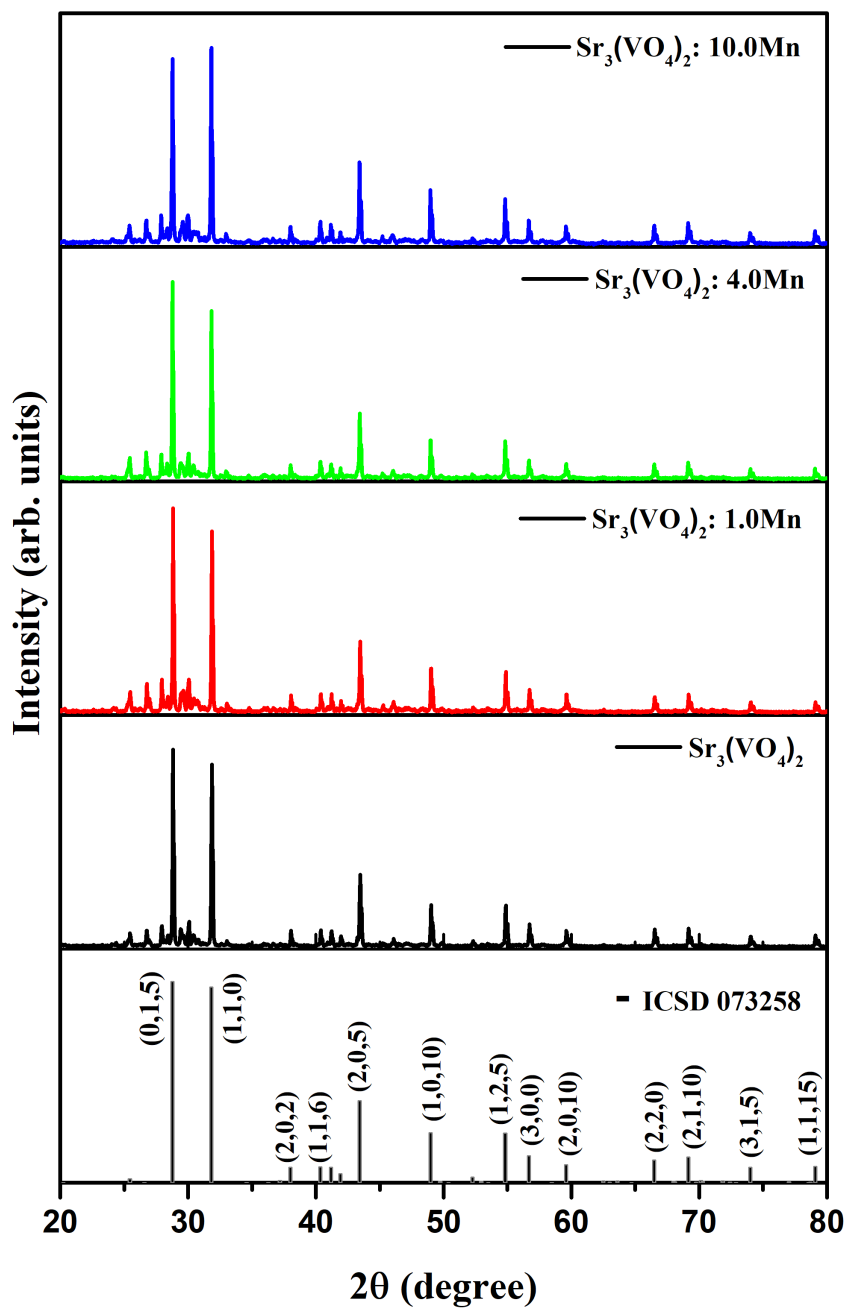


Figura 4.1: (De abajo hacia arriba) Carta XRD ICSD (073258) y posteriormente los perfiles XRD de las muestras Sr₃(VO₄)₂:xMn⁵⁺, x=0.0, 1.0, 4.0, 10.0 %mol.

4.2. Espectroscopía Raman

La caracterización vibracional de los fósforos, se llevó a cabo mediante espectroscopía Raman, permitiendo identificar los principales modos vibracionales de la matriz cristalina y las modificaciones estructurales asociadas al dopaje. La imagen 4.2 muestra los espectrogramas Raman obtenidos para las muestras y el espectro de referencia (ICSD 073258 obtenido a partir de los datos reportados por Mc Millan *et al.* [43]) para la comparación de la matriz.

En primera instancia, se observa una comparativa entre el espectro de referencia con el obtenido para la matriz sintetizada en el laboratorio y los de sus versiones dopadas, encontrando que estos coinciden de forma sustancial con los espectros previamente reportados, validando la integridad estructural del material sintetizado. En particular, las bandas características ($\nu_1 = 853 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 783 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_4 = 330 \text{ cm}^{-1}$) aparecen con la misma intensidad relativa y posición, corroborando que la fase inicial corresponde exclusivamente al $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$. Asimismo, se observa que, aunque en las muestras dopadas, los espectros exhiben algunas modificaciones en la intensidad, la matriz mantiene su estructura global, a pesar de los cambios locales esperados debido a la presencia del Mn^{5+} .

Como se ha mencionado en §1, el $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ se cristaliza en el sistema romboédrico (grupo espacial $3\bar{R}m$) y presenta modos vibracionales característicos que corresponden a las oscilaciones internas y externas de los tetraedros $[\text{VO}_4]^{3-}$, los cuales dominan el espectro Raman. Las posiciones de las bandas observadas coinciden con las reportadas para esta fase [43] y se pueden clasificar de acuerdo con el tipo de oscilación de los modos. Así, las bandas de **vibraciones externas** corresponden a *modos traslacionales* (T) del Sr^{2+} y del $[\text{VO}_4]^{3-}$ en la red cristalina. Estas vibraciones corresponden al pico observado en los 129 cm^{-1} [43]. A su vez, su relativa invariabilidad respecto al dopaje sugiere que el Mn^{5+} no induce distorsiones significativas en las posiciones de los iones Sr^{2+} ni en la interacción de los tetraedros $[\text{VO}_4]^{3-}$ con la matriz [11]. Por otra parte, en cuando a las **vibraciones internas** del $[\text{VO}_4]^{3-}$, se encuentra el modo está asociado a las *vibraciones de flexión simétrica* (ν_4) de los tetraedros $[\text{VO}_4]^{3-}$ y se localiza en los 330 cm^{-1} . Mientras tanto, las *vibraciones de flexión antisimétrica* (ν_2) se localizan en los 394 y 440 cm^{-1} . La intensidad relativa de estas bandas presenta cambios con el incremento en la concentración de Mn^{5+} , lo que sugiere un impacto en la rigidez de los enlaces V–O. En esta categoría también se encuentran la *vibración de estiramiento antisimétrica*

del enlace V–O (ν_3), ubicada en los 783 cm^{-1} . Finalmente, el último modo de esta categoría corresponde a una *vibración de estiramiento simétrico* (ν_1), localizada en la banda de 853 cm^{-1} y constituye la banda de mayor intensidad debido a la alta polarizabilidad de los enlaces V–O [17, 44, 45].

En cuanto a los efectos del dopaje con Mn^{5+} sobre los modos vibracionales, hay un aspecto principal a considerar. El primero consiste en los *cambios en la intensidad*. Conforme aumenta la concentración de Mn^{5+} , se observa una disminución en la intensidad relativa de las bandas ν_1 , ν_3 y ν_4 (330 y 853 cm^{-1}), lo cual se asume que se debe a una reducción en la simetría de los tetraedros $[\text{VO}_4]^{3-}$ causada por la sustitución parcial de V^{5+} por Mn^{5+} . En particular, para altas concentraciones de dopaje (10.0%), esta disminución es más pronunciada, indicando la formación de defectos estructurales o posibles interacciones electrónicas entre los sitios Mn^{5+} y el entorno cristalino [35].

De acuerdo con los hallazgos mencionados anteriormente, notamos que la matriz $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ puede tolerar concentraciones moderadas de Mn^{5+} (hasta 10.0% mol) sin alterar significativamente la simetría de los tetraedros $[\text{VO}_4]^{3-}$ ni la red cristalina. Sin embargo, se especula que a concentraciones más altas ($\geq 10.0\%$), las interacciones electrónicas y las posibles distorsiones locales inducidas por el dopaje podrían afectar la polarizabilidad de los enlaces V–O, disminuyendo la intensidad de los modos de estiramiento y activando modos vibracionales adicionales. Estos hallazgos sugieren que el Mn^{5+} puede ser incorporado exitosamente de manera controlada en la matriz, no obstante, se vislumbran ya otros cambios en las propiedades ópticas de estos fósforos, los cuales no pueden ser descubiertos mediante un análisis estructural, pues podrían correlacionarse con cambios en las propiedades electrónicas y la luminiscencia del material, estos aspectos serán discutidos en las secciones posteriores.

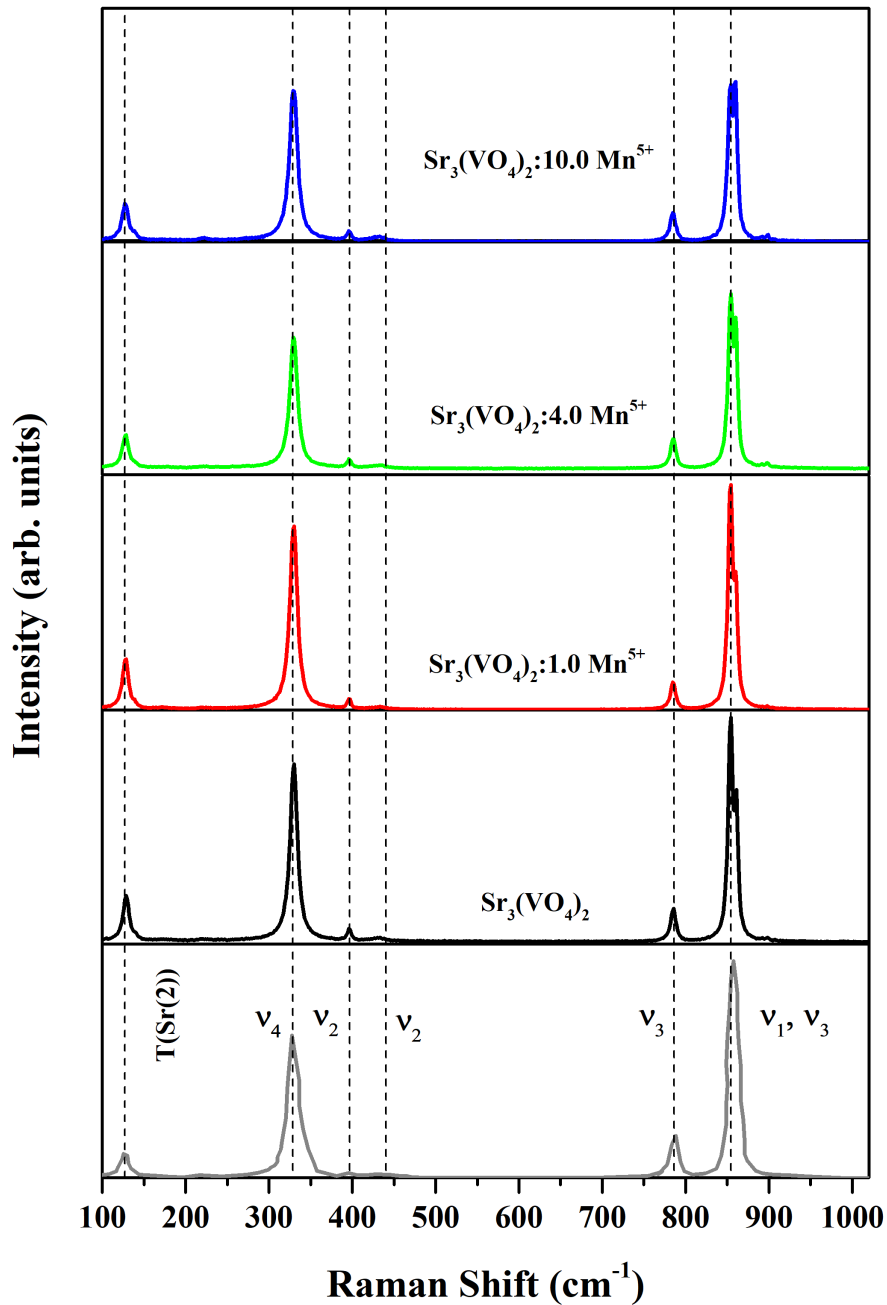


Figura 4.2: Espectrogramas Raman para las muestras sintetizadas en el laboratorio, $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:x\text{Mn}^{5+}$, $x=0.0, 1.0, 4.0, 10.0$ %mol. Se presenta también el espectro de referencia de la matriz, reportado por Grzechnik A. *et al.* [42]

4.2.1. Regla de Franklin-Wachs para enlaces V–O

En el artículo *Determination of vanadium-oxygen bond distances and bond orders by raman spectroscopy* [47], Franklin D. Hardcastle e Israel E. Wachs proponen un método empírico para estimar la distancia de enlace R entre el vanadio y el oxígeno en estructuras basadas en óxidos de vanadio utilizando espectroscopía Raman. Esto es particularmente útil cuando no se dispone de datos cristalográficos directos. No obstante, aunque en este trabajo ya se han presentado los difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras sintetizadas, este método se aborda desde una perspectiva de verificación [46].

$$\nu = 21349 \exp(-1.9176R) \quad (4.1)$$

La regla matemática de Franklin-Wachs está dada por la ecuación (4.1) [47]. Como se observa, su comportamiento corresponde al de una relación exponencial inversa entre la frecuencia Raman (ν) y la distancia interatómica (R). Cabe resaltar que esta relación es un resultado empírico basado en mediciones experimentales y un ajuste de mínimos cuadrados. No obstante, su forma es principalmente consistente con dos modelos teóricos de enlaces químicos, a saber, el **modelo de la aproximación diatómica**¹, y el **modelo de Badger**² [47].

Ahora bien, una forma de emplear esta regla en el marco de este estudio, es determinando la distancia interatómica R a partir de las frecuencias ν de los espectros Raman obtenidos experimentalmente. De este modo, la ecuación puede presentarse en términos de un logaritmo para poder calcular R . Despejamos entonces R en función de ν y se obtiene la ecuación (4.2), donde ν es la frecuencia vibracional Raman y R es la distancia del enlace expresada en Å [46].

$$R = -\frac{1}{1.9176} \ln\left(\frac{\nu}{21349}\right) \quad (4.2)$$

Para el análisis particular de los espectros Raman presentados en esta sección, se obtuvieron los valores registrados en las tablas (4.1) y (4.2).

A partir de los datos obtenidos, se observa que la incorporación de Mn^{5+} no genera

¹En este modelo, un enlace V–O puede modelarse como un oscilador armónico cuántico, donde la frecuencia de vibración depende de la constante de fuerza k y la masa reducida μ del sistema mediante la relación: $\nu \approx \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, donde la constante de fuerza k a su vez depende de la distancia de enlace R , lo que lleva a una relación exponencial.

²En lo que respecta al modelo de Franklin-Wachs respecto al de de Badger, se han reportado relaciones similares en otros sistemas de enlaces covalentes, donde la frecuencia vibracional de estiramiento disminuye con el incremento de R debido a la menor rigidez del enlace.

Muestra	ν_1 (cm ⁻¹)	ν_2 (cm ⁻¹)	ν_3 (cm ⁻¹)	ν_4 (cm ⁻¹)
H	853	394	783	330
1.0 Mn	855	392	780	332
4.0 Mn	855	393	782	332
10.0 Mn	853	392	780	334

Tabla 4.1: Cambio en la posición de los modos ν_i en los compuestos $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{xMn}^{5+}$, $\text{x}=0.0, 1.0, 4.0, 10.0$ %mol, expresados en cm⁻¹.

Muestra	$\delta\nu_1$ (Å)	$\delta\nu_2$ (Å)	$\delta\nu_3$ (Å)	$\delta\nu_4$ (Å)
H	1.67	2.08	1.72	2.17
1.0 Mn	1.68	2.08	1.71	2.17
4.0 Mn	1.68	2.08	1.72	2.17
10.0 Mn	1.67	2.08	1.71	2.17

Tabla 4.2: Distancia interatómica R de los enlaces V–O en virtud de sus modos vibracionales para los compuestos $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{xMn}^{5+}$, $\text{x}=0.0, 1.0, 4.0, 10.0$ %mol, expresados en Å.

cambios significativos en la posición de los modos vibracionales ni en la longitud de los enlaces V–O, lo que refleja que no se encuentran modificaciones estructurales dentro de la matriz cristalina. Por otra parte, aplicando la regla de Franklin-Wachs, se observa que las distancias de los enlaces V–O calculadas a partir de los valores de Raman refuerzan las anteriores observaciones. Desde un punto de vista estructural, estos resultados indican que el Mn^{5+} se incorpora en la red cristalina del $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ sin afectar a los enlaces V–O y sin inducir modificaciones en la distribución de fuerzas de la red.

4.2.2. Regla de Franck-Condon

Debido a la incorporación de Mn^{5+} y la consecuente sustitución parcial del V^{5+} , nuevos estados electrónicos surgen, modificando la estructura electrónica y vibracional del material, alterando también las coordenadas nucleares de equilibrio (\mathbf{R}_e) en el estado excitado debido a diferencias en radio iónico y polarización. Esto se modela mediante el parámetro de desplazamiento de Huang-Rhys (S), dado por la ecuación (4.3), donde ω es la frecuencia vibracional y ΔQ el desplazamiento en coordenadas normales. En cuanto a esta ecuación, un parámetro S elevado indica una fuerte interacción electrón-fonón, lo que reduce el solapamiento $\langle \chi_{v'} | \chi_{v''} \rangle$ para $v' \neq v''$ [37].

$$S = \frac{1}{2}\omega\Delta Q^2, \quad (4.3)$$

En la muestra con mayor dopaje (10.0 Mn), se observó una mayor distorsión

de la red debido al aumento del factor ΔQ , lo que provoca un incremento en S y una reducción en $F_{v'v''}$ para transiciones con $v' \neq v''$. No obstante, en resonancia, la amplificación de la intensidad compensa parcialmente este efecto, explicando los picos intensos observados para $x=10.0$ (4.2) [36].

Como ya se ha comentado anteriormente, los modos Raman ν_1 y ν_3 corresponden a vibraciones de estiramiento V-O y Mn-O. En la muestra pura, estos modos tienen intensidad moderada debido a valores bajos de S , no obstante, al dopar con Mn^{5+} , se observa un aumento de intensidad en ν_3 , particularmente para las muestras con 4.0 y 10.0 Mn. Esto indica resonancia con transiciones electrónicas del Mn^{5+} , donde el solapamiento $\langle \chi_{v'} | \chi_{v''} \rangle$ es máximo para $v' = v''$, es decir, la transición vertical de Franck-Condon. A su vez, en lo que respecta al ensanchamiento de picos, una S mayor implica una distribución más amplia de $\langle \chi_{v'} | \chi_{v''} \rangle$, coherente con la interacción electrón-fonón fortalecida [36].

La intensidad de un modo Raman en resonancia se puede aproximar mediante la función (4.4), con ω_{eg} para la frecuencia de la transición electrónica.

$$I(\omega) = \frac{S \cdot \omega \cdot \Gamma}{(\omega_{\text{laser}} - \omega_{eg})^2 + \Gamma^2} \quad (4.4)$$

Con esto, se observa que hay una notable resonancia en la muestra de 10.0 Mn ($\omega_{\text{ex}} \approx \omega_{eg}$) que amplifica los modos Raman asociados a las vibraciones acopladas a las transiciones electrónicas del Mn^{5+} , maximizando $I(\omega)$. Esto explica los picos dominantes en esta muestra y resalta que la incorporación de Mn^{5+} no solo modifica las propiedades electrónicas de $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$, sino que también redefine su comportamiento vibracional, cuyas implicaciones luminiscentes se analizarán más adelante [37].

4.3. Análisis del modelo de Hume-Rothery

Átomo	Carga	No. de Coordinación	Radio Iónico (Å)	Configuración electrónica
V	5+	4	0.355	[Ar]
Mn	5+	4	0.330	[Ar]3d ²

Tabla 4.3: Comparación de radios iónicos y electronegatividad de los iones V^{5+} y Mn^{5+} .

En la tabla (4.3) se presentan los radios iónicos, números de coordinación y electronegatividad de los iones V^{5+} y Mn^{5+} . De acuerdo con la teoría presentada en

§ 1.6, los datos exhiben una diferencia del 5.71 % en el radio iónico r_i de ambos elementos y un valor $\Delta = 5.71$ % al aplicar los datos de V^{5+} y Mn^{5+} en la ecuación (1.4), tal como se muestra en (4.5).

$$\Delta r = \frac{0,355 - 0,330}{0,355} \times 100 \% = \frac{0,025}{0,355} \times 100 \% = 7,04 \% \quad (4.5)$$

Con base en los criterios expuestos en la sección teórica, se determina que ambos iones son fuertemente compatibles para una sustitución parcial homogénea de V^{5+} por Mn^{5+} en el entorno cristalino del $Sr_3(VO_4)_2$. No obstante, debido a la ligera diferencia de tamaño entre los iones Mn^{5+} y V^{5+} , se espera una leve contracción de la red cristalina con el dopaje de Mn^{5+} , lo cual ya ha sido confirmado en los estudios de XRD y Raman presentados. Por otra parte, se espera que la menor electronegatividad del Mn^{5+} respecto al V^{5+} influya en la hibridación de los orbitales y modifique las propiedades electrónicas del material, lo cual también será confirmado en los análisis de reflectancia difusa a través de la disminución del band gap ante el aumento de Mn^{5+} .

4.4. Estructura electrónica de bandas y densidad de estados

En la sección §1.1, se abordaron las características estructurales del cristal $Sr_3(VO_4)_2$, identificando un grupo espacial $R\bar{3}m$ (No. 166) y de sistema cristalino trigonal [23]. Ahora bien, debido a su simetría, un sistema trigonal puede representarse de forma parcial en una celda hexagonal equivalente, pues además de facilitar la representación e identificación de los puntos de alta simetría en la zona de Brillouin, simplifica enormemente los cálculos computacionales y por ende optimiza el proceso de análisis [52]. La versión simplificada de los puntos de alta simetría para la representación hexagonal se presenta en la figura 4.3.

Con base en los criterios expuestos, se presenta el diagrama de bandas electrónicas del $Sr_3(VO_4)_2$ (Figura 4.4), el cual muestra la dispersión de los niveles energéticos en función del vector de onda k a lo largo de una ruta de alta simetría en el espacio recíproco. Así, en esta primera zona de Brillouin se encuentran los puntos de alta simetría que se describen a continuación.

- $\Gamma(0, 0, 0) \rightarrow$ Centro de la zona de Brillouin.
- $M(\frac{1}{2}, 0, 0) \rightarrow$ Punto en el borde de la base hexagonal.

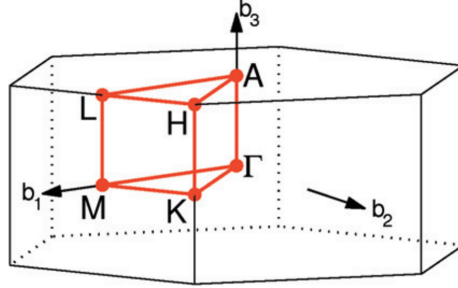


Figura 4.3: Brillouin zone of HEX lattice. Path: Γ -M-K- Γ -A-L-H. Imagen tomada de *High-throughput electronic band structure calculations*, *Computational Materials Science* [52].

- $K(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0) \rightarrow$ Esquina de la base hexagonal.
- $A(0, 0, \frac{1}{2}) \rightarrow$ Punto en la parte superior de la zona de Brillouin.
- $L(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) \rightarrow$ Punto en la cara lateral en el borde superior.
- $H(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}) \rightarrow$ Punto en la cara inclinada de la zona de Brillouin.

A partir de esta secuencia de puntos de alta simetría se lleva a cabo la traza de dispersión de bandas a lo largo de la zona de Brillouin. La trayectoria se describe como sigue en (4.6) [49].

$$\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma \rightarrow A \rightarrow L \rightarrow H \rightarrow A \quad (4.6)$$

Tal como se aprecia en la imagen 4.4, el $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ presenta un band gap determinado por la diferencia entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, es decir, los puntos HOMO y LUMO³ [13, 15, 48]. De acuerdo con el diagrama de estructura electrónica de bandas, el HOMO se encuentra en el punto H = -0.01 eV, mientras que el LUMO corresponde a L = 4.28 eV e implica un gap indirecto de 4.27 eV de acuerdo con la ecuación (4.7) [15]. Este band gap sugiere que el material $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ es de naturaleza semiconductor de acuerdo con el **criterio de Mott**⁴.

³Los términos **HOMO** y **LUMO** son los acrónimos utilizados en Química cuántica para *Highest Occupied Molecular Orbital* y *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* respectivamente.

⁴Este criterio fue propuesto por Sir Nevill Mott y establece que la transición entre un semiconductor y un aislante ocurre cuando el bandgap es lo suficientemente grande como para evitar la generación térmica de portadores de carga a temperatura ambiente. Basado en el bandgap energético (E_g), si $E_g < 3,5 - 4,0$ eV, se trata de un material semiconductor, mientras que si $E_g > 4,0$ eV, será un dieléctrico. Este límite, sin embargo, no es absoluto, ya que

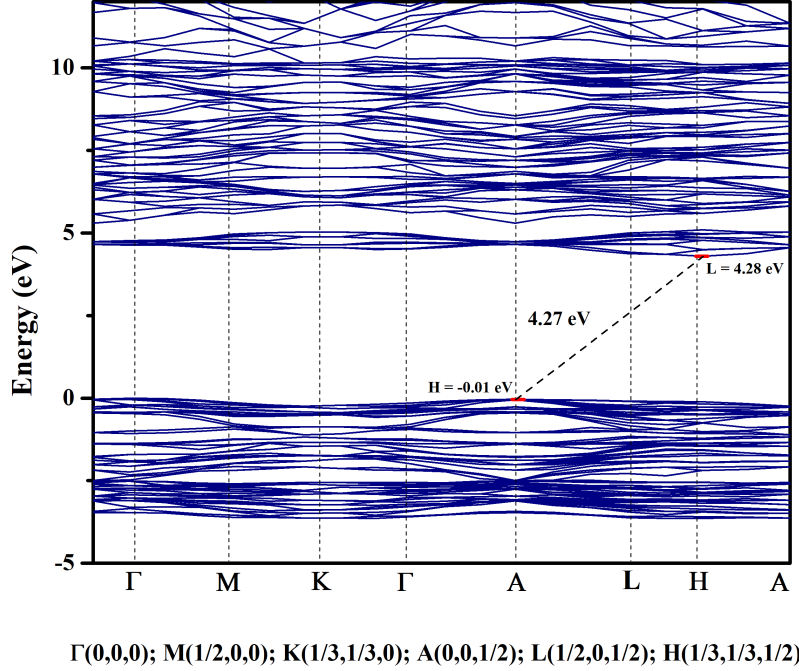


Figura 4.4: Diagrama de bandas para el $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ y valor indirecto del band gap.

$$E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} = 4,28 \text{ eV} - (-0,01 \text{ eV}) = 4,27 \text{ eV} \quad (4.7)$$

En las figuras 4.5 y 4.6 se presenta una representación gráfica de las regiones HOMO y LUMO dentro de la estructura del $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$. La primera de estas imágenes representa la distribución del orbital más alto ocupado. En este caso se observa que la densidad electrónica se localiza principalmente en los átomos de oxígeno dentro de los grupos $[\text{VO}_4]^{3-}$ lo que sugiere una fuerte contribución de los estados p del oxígeno en el borde de la banda de valencia. Esto resulta consistente con resultados previamente reportados sobre fosfatos y vanadatos, donde los oxígenos tienden a tener una contribución dominante en la parte superior de la banda de valencia [53]. Por su parte, la segunda imagen representa al LUMO, aquí, la densidad electrónica se encuentra principalmente en los átomos de vanadio, lo que indica que la banda de conducción está dominada por sus orbitales d , esto es igualmente esperado debido a la naturaleza de los iones metálicos de transición y sus interacciones con

algunos materiales con bandgaps cercanos a 4 eV pueden presentar comportamiento semiconductor bajo ciertas condiciones, por ejemplo, mediante excitación radiativa. [15]

los oxígenos circundantes en la estructura [13]. Por otro lado, la localización espacial de los orbitales HOMO y LUMO sugiere que la transición electrónica principal en el $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ ocurre principalmente por excitación de los electrones desde los orbitales p del oxígeno a los orbitales d del vanadio. Esto tiene mucho sentido respecto a la estructura de bandas previamente analizada, donde el gap de energía indirecto (4.27 eV) posiciona en este caso al $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ como un semiconductor de gap amplio.

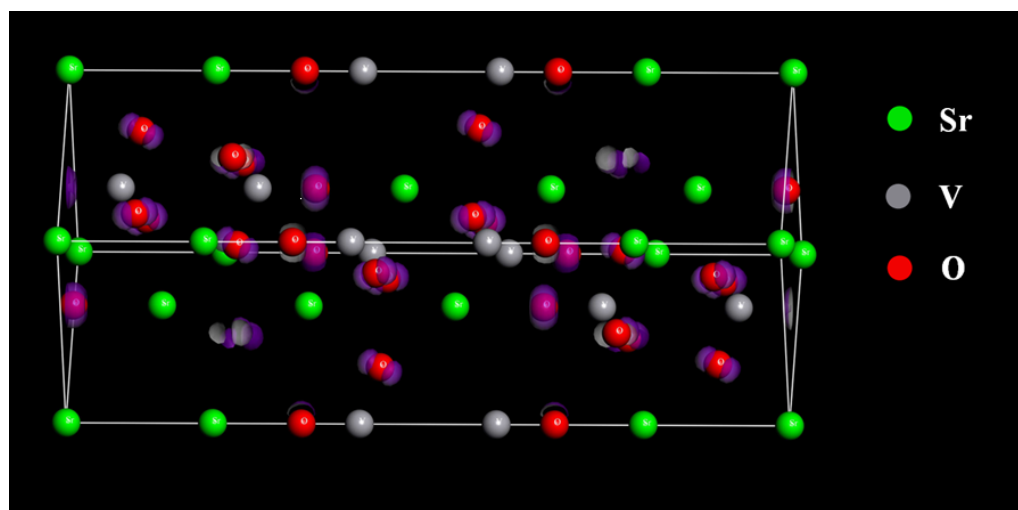


Figura 4.5: Representación gráfica de los orbitales HOMO dentro de la estructura cristalina del $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$. Estos orbitales están asociados a las contribuciones p de los átomos de Oxígeno (esferas rojas), y en el diagrama se representan por las nubes electrónicas violetas. Modelo obtenido a partir de una simulación computacional en el programa de software CASTEP con tolerancia SCF media, valores de k-point $1 \times 1 \times 1$, pseudo potenciales conservados en la norma y tratamiento relativista de las ecuaciones de Schrödinger.

Ahora bien, en cuanto al diagrama de la densidad de estados (4.7), éste proporciona información complementaria al del diagrama de bandas y es útil para rectificar los puntos antes discutidos y mejorar la comprensión de los orbitales frontera HOMO y LUMO.

En las gráficas 4.7 se observan estados de valencia ($E < 0$) dominados por los orbitales p de los oxígenos y escasamente contribuciones $3d$ del Vanadio. Esto, indica una fuerte hibridación entre estos orbitales en la formación de la banda de valencia. Por su parte, en cuanto a los estados de conducción ($E > 0$), las contribuciones son significativas de parte de los orbitales $4s$ del Vanadio, p del Oxígeno y d del Estroncio. Luego, respecto al band gap observado, la brecha sin estados energéticos de un valor estimado de 4.27 eV confirma el ancho de banda prohibida identificado en el diagrama de bandas.

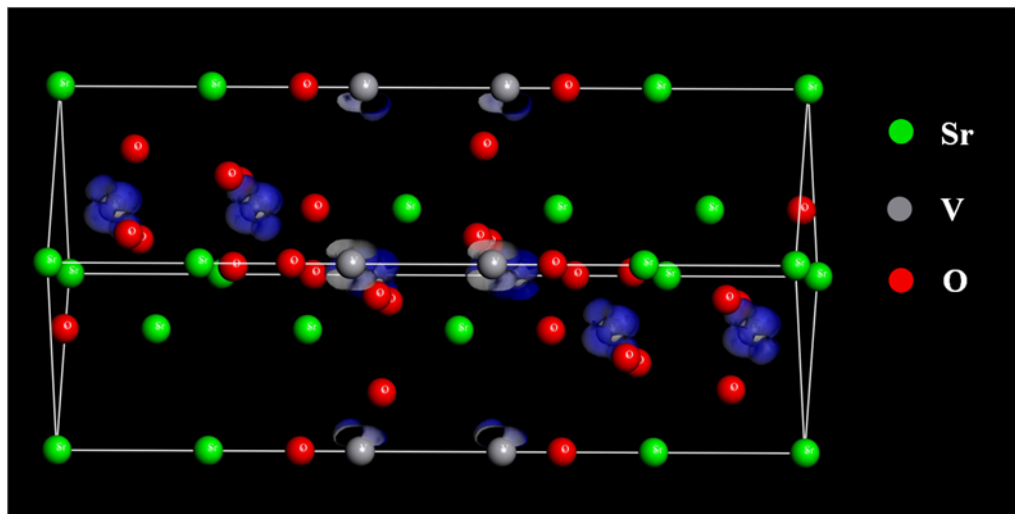


Figura 4.6: Representación gráfica de los orbitales LUMO dentro de la estructura cristalina del $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$. Estos orbitales están asociados a las contribuciones d de los átomos de Vanadio (esferas grises), y en el diagrama se representan por las nubes electrónicas azules. Modelo obtenido a partir de una simulación computacional en el programa de software CASTEP con tolerancia SCF media, valores de k-point $1 \times 1 \times 1$, pseudo potenciales conservados en la norma y tratamiento relativista de las ecuaciones de Schrödinger.

Con base en el análisis anterior, se encuentra que el band gap del $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ tiene su origen a partir de la hibridación $\text{V}(3d)$ y $\text{O}(2p)$ en la banda de valencia, que crea estados localizados superficiales, mientras que los orbitales $\text{V}(3s)$ y $\text{Sr}(4d)$ en la conducción son más deslocalizados. En cuanto a los orbitales p del O están fuertemente involucrados en la formación de la banda de valencia, típico en óxidos metálicos, donde el oxígeno estabiliza los estados electrónicos. Particularizando el análisis de la gráfica (4.7), la contribución de $\text{O}(2p)$ en la banda de conducción cerca del nivel de Fermi, sugiere que en este caso, el oxígeno participa activamente en estados superficiales o defectos, lo que ineludiblemente influye en propiedades como la conductividad en condiciones de no equilibrio, como es el caso de una excitación radiativa. Por otra parte, dado que los orbitales d del vanadio contribuyen significativamente en las fronteras del gap de energía, un dopaje que sustituya parcialmente al vanadio y presente una contribución electrónica de tipo d , puede modificar la estructura electrónica del material, reduciendo el band gap y favoreciendo la conducción de electrones en el compuesto. En la sección §4.4 se discutirán los efectos del Mn^{5+} sobre la energía del band gap y cómo su presencia puede favorecer la naturaleza semiconductor del $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$.

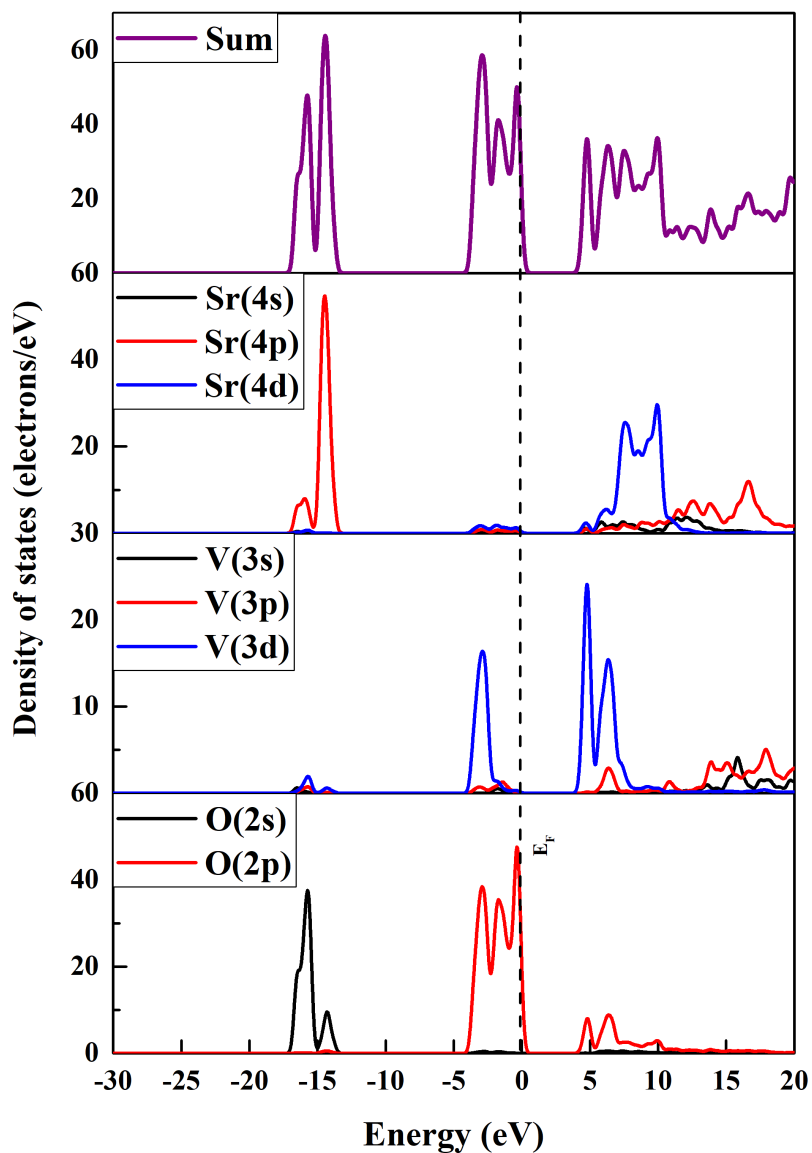


Figura 4.7: Diagrama de densidad de estados para la matriz cristalina $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ en donde se observan las contribuciones energéticas de cada uno de los elementos presentes en el compuesto. En este gráfico, la línea punteada indica la posición del nivel de Fermi.

4.5. Reflectancia difusa

En la figura 4.8 se encuentran las curvas de la función indirecta de Kubelka-Munk en función de la energía para las cuatro muestras seleccionadas. Como se

puede observar, existe una disminución en la energía de band gap de las muestras de $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ dopadas con Mn^{5+} , esto se correlaciona estrechamente con cambios estructurales en la red cristalina y modificaciones químicas inducidas por la incorporación del dopante (Fig. 4.9). La sustitución parcial de vanadios V^{5+} por centros Mn^{5+} , que poseen configuraciones electrónicas distintas, genera una distorsión en los tetraedros $[\text{VO}_4]^{3-}$. Esto se debe a las diferencias en radios iónicos y a la coordinación preferencial del Mn^{5+} , que introduce tensiones locales en la red cristalina y modifica los ángulos y distancias de enlace entre los átomos de oxígeno y los cationes centrales. Estas distorsiones alteran tanto los orbitales electrónicos como la densidad de estados cercana al nivel de Fermi. Este fenómeno óptico se relaciona con la transición de electrones desde la banda de valencia, predominantemente formada por orbitales $2p$ del oxígeno, hacia la banda de conducción, que incluye contribuciones de los orbitales d de los cationes metálicos. La presencia de Mn^{5+} introduce nuevos niveles electrónicos intermedios entre las bandas, asociados a los orbitales d del dopante, los cuales están parcialmente deslocalizados debido a la interacción con los orbitales del oxígeno. Estos niveles electrónicos adicionales reducen la energía requerida para las transiciones ópticas, disminuyendo el band gap efectivo.

Químicamente, la incorporación de Mn^{5+} también altera el entorno local de los átomos de oxígeno, lo que puede influir en la polarización de los enlaces y en la capacidad del material para interactuar con la radiación electromagnética. Adicionalmente, el incremento de la concentración de Mn^{5+} introduce desorden químico y estructural, incrementando la probabilidad de defectos como vacantes de oxígeno o distorsiones no homogéneas en la red. Estos defectos contribuyen al ensanchamiento de los niveles electrónicos y fomentan transiciones ópticas indirectas. Esto radica en la relación entre el índice de absorción del material y la energía de la radiación incidente, descrita por la función de Kubelka-Munk, $F(R)$, que permite calcular el band gap a partir de la dependencia de $[F(R)h\nu]^2$ con la energía $h\nu$. En este caso, la relación observada en el gráfico confirma una creciente contribución de transiciones ópticas indirectas conforme aumenta la cantidad del dopante, lo cual se relaciona con el desorden estructural y la interacción entre los defectos y los niveles electrónicos.

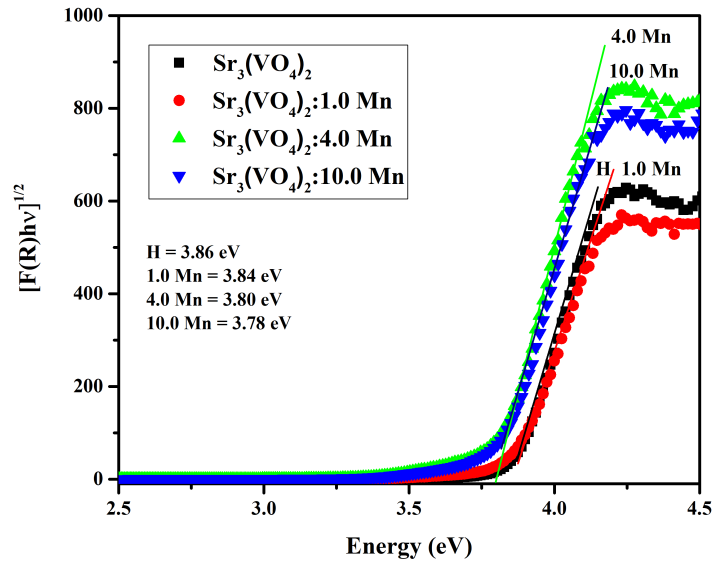


Figura 4.8: Gráficas para la función indirecta de Kubelka-Munk descritas en función de la energía para las muestras $Sr_3(VO_4)_2:xMn^{5+}$, $x=0.0, 1.0, 4.0, 10.0$ %mol y sus respectivos valores de band gap para cada muestra.

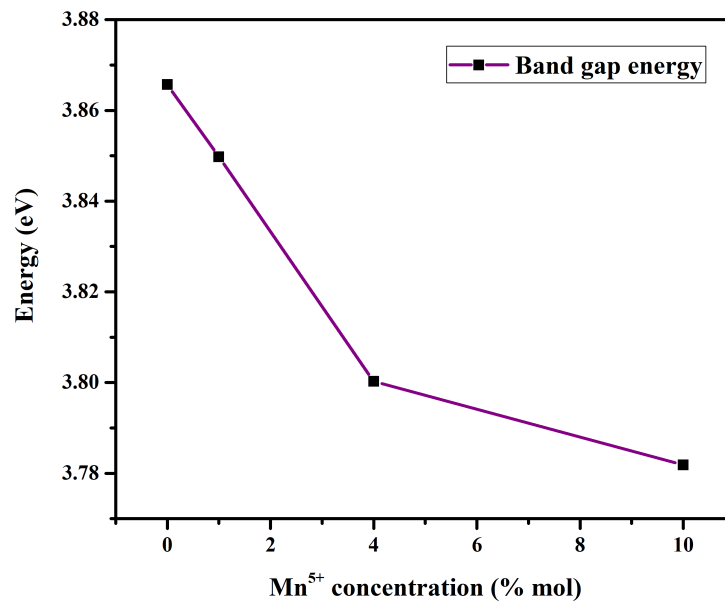


Figura 4.9: Tendencia en la energía del band gap respecto al incremento de Mn^{5+} .

4.6. Propiedades luminiscentes: Espectroscopía de excitación y emisión

En las figuras 4.10 y 4.11 se presentan los espectros de excitación y emisión fotoluminiscente (PLE y PL respectivamente) correspondientes a las cuatro muestras ($\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{x Mn}^{5+}$, $\text{x}=0.0, 1.0, 4.0, 10.0$ % mol). Como es bien sabido, se desea optimizar la emisión luminiscente del material en la región NIR-II. De acuerdo con las gráficas presentadas y particularmente a partir del espectro de excitación fotoluminiscente (PLE) para $\lambda_{em} = 541$ nm, se confirma que la absorción principal del sistema se mantiene de forma casi fija en los 342 nm, correspondiente a la transición de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{V}^{5+}$ para los tetraedros $[\text{VO}_4]^{3-}$, y permanece prácticamente invariante en posición pese al dopaje, lo cual denota la estabilidad estructural de la matriz anfitriona. Sin embargo, justo como era de esperar, al agregar un 1.0 % mol de Mn^{5+} se observa ya una reducción significativa de la intensidad en esta banda de excitación, que se acentúa significativamente en la muestra de concentración 4 % mol y especialmente a 10.0 % mol, indicando que una fracción creciente de fotones absorbidos por los tetraedros $[\text{VO}_4]^{3-}$ es transferida eficazmente a los centros Mn^{5+} y no reemitida dentro de la región visible.

El análisis paralelo de los espectros de emisión dentro de la región VIS (PL bajo excitación a 342 nm) muestra exactamente la misma tendencia, la intensidad decrece con el dopaje, sin un desplazamiento considerable del pico ni cambio en su anchura, lo que sugiere que el Mn^{5+} no genera nuevos centros emisores visibles, sino que compete por la energía del anfitrión. Este comportamiento es precisamente el que sustenta la estrategia de reconversión desde el rango de emisión visible en la matriz pura hacia las emisiones deseadas fuera de esta región. De este modo, al promover la transferencia de energía a los niveles d del Mn^{5+} , se favorece la emisión en longitudes de onda mayores como NIR-I o NIR-II, cuya eficiencia relativa debe maximizarse antes de que la concentración de dopante induzca el efecto quenching.

Finalmente, es posible añadir que el descenso pronunciado de ambas señales (PLE y PL) entre 1.0 % y 4.0 % confirma que la ruta $[\text{VO}_4]^{3-} \rightarrow \text{Mn}^{5+}$ es probable. En particular, con los datos de estos espectros se estima que bajo una concentración del 4.0 % mol se alcance un equilibrio óptimo, ya la mayoría de la energía absorbida por 342 nm debería ser capturada y reemitida por el Mn^{5+} antes de ser atrapada no radiativamente. La razón principal detrás de esta aseveración es el umbral de

quenching, a concentraciones del 10.0 % o superiores de Mn^{5+} , se espera que la acumulación de centros vecinos promueva una transferencia de energía entre iones Mn^{5+} conductor-conductor y genere así una desactivación no emisiva, lo cual en principio complicaría la obtención de una emisión nítida en la región NIR. Adicionalmente, aunque las muestras exhiben un comportamiento estructuralmente estable inferido debido al mantenimiento de la posición de los picos como ya se mencionó anteriormente, el ensanchamiento progresivo del FWHM que se percibe en los espectros PL y PLE, evidencia una ligera pero significativa heterogeneidad creciente que, aunque tolerable hasta un 4.0 %, degrada la calidad espectral al dopar en exceso. De este modo, de forma previa a la discusión de los espectros de emisión en la regiones de interés (NIR), ya se deduce que para maximizar las emisiones deseadas, el dopaje óptimo debe situarse por debajo del umbral del 4.0 % mol, a fin de garantizar así un balance favorable entre eficiencia de transferencia de energía desde los centros emisores y a la vez una minimización de quenching por concentración y defectos no radiativos.

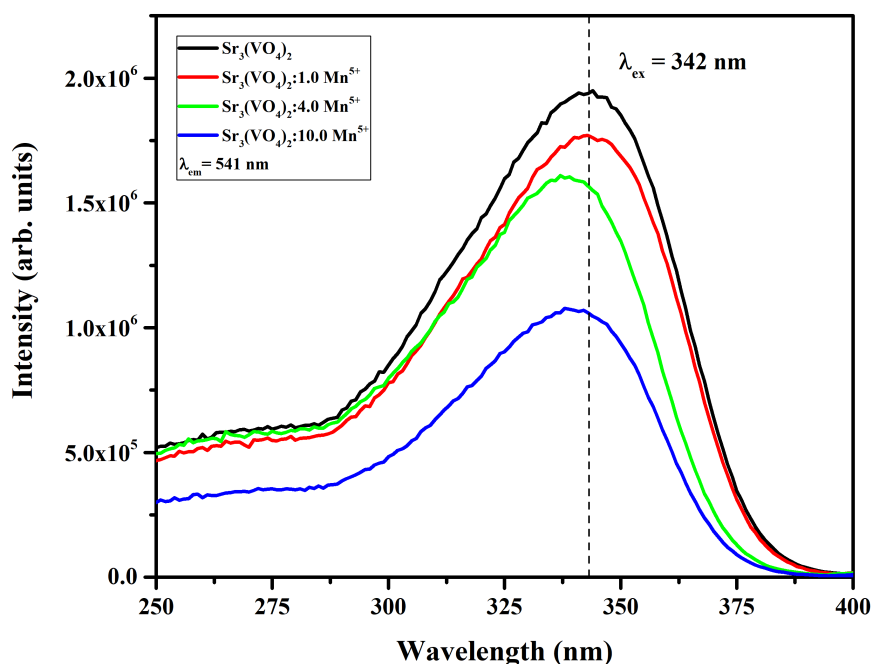


Figura 4.10: Espectro PLE para las muestras $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{xMn}^{5+}$, $\text{x}=0.0, 1.0, 4.0, 10.0$ %mol con un pico óptimo de excitación en $\lambda_{\text{ex}} = 342 \text{ nm}$, monitoreando el comportamiento del anión $[\text{VO}_4]^{3-}$.

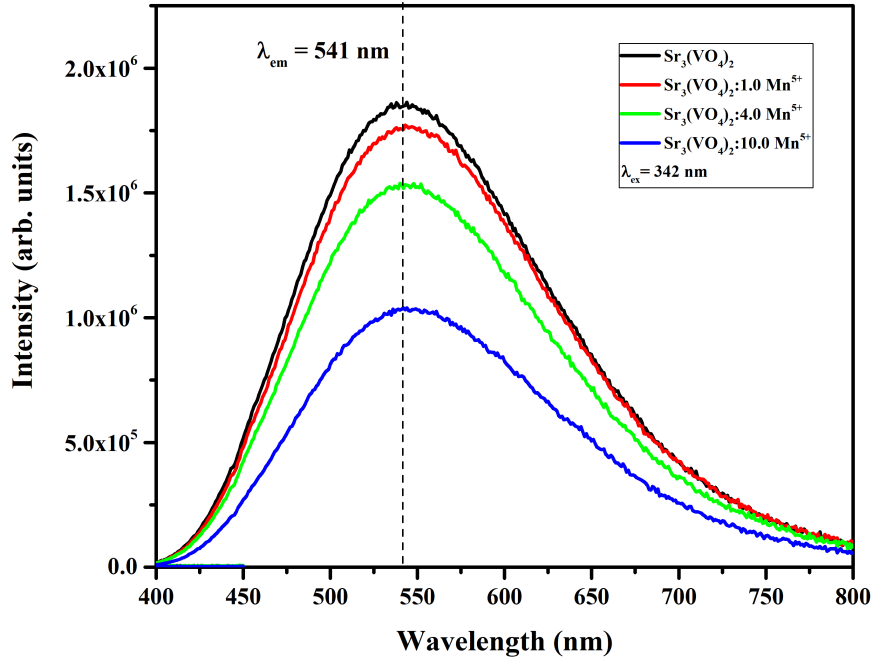


Figura 4.11: Espectro PL de emisión en el rango visible para las muestras $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:x\text{Mn}^{5+}$, $x=0.0, 1.0, 4.0, 10.0$ %mol con un pico óptimo de emisión en $\lambda_{ex} = 541$ nm, monitoreando el comportamiento del anión $[\text{VO}_4]^{3-}$.

En adición al análisis anterior sobre los espectros de excitación y emisión de las unidades $[\text{VO}_4]^{3-}$ respecto al incremento del dopante, finalmente se presentan los espectros PLE y PL para el monitoreo del Mn^{5+} en el entorno tetraédrico del anión $[\text{VO}_4]^{3-}$. Anteriormente, se presentaron los espectros asociados directamente a las emisiones de la matriz, obteniendo a partir de estos las longitudes de excitación óptimas para el $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$, no obstante, dado que una parte esencial de este trabajo es el análisis del Mn^{5+} , en la figura 4.12 se presenta su propio espectro de excitación luminiscente. En dicha figura se muestran dos picos de excitación principales para el Mn^{5+} en la matriz $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$, los cuales son presentados en la tabla 4.4. El primer pico (330 nm) corresponde a la absorción intrínseca de la matriz $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$, donde los electrones del oxígeno (O^{2-}) en los tetraedros $[\text{VO}_4]^{3-}$ son promovidos a estados del vanadio. Esta energía es a su vez transferida a un ion Mn^{5+} cercano mediante transferencia de energía, activando sus estados d . La matriz entonces captura fotones y transfiere parte de su energía al Mn^{5+} sin requerir una excitación directa del

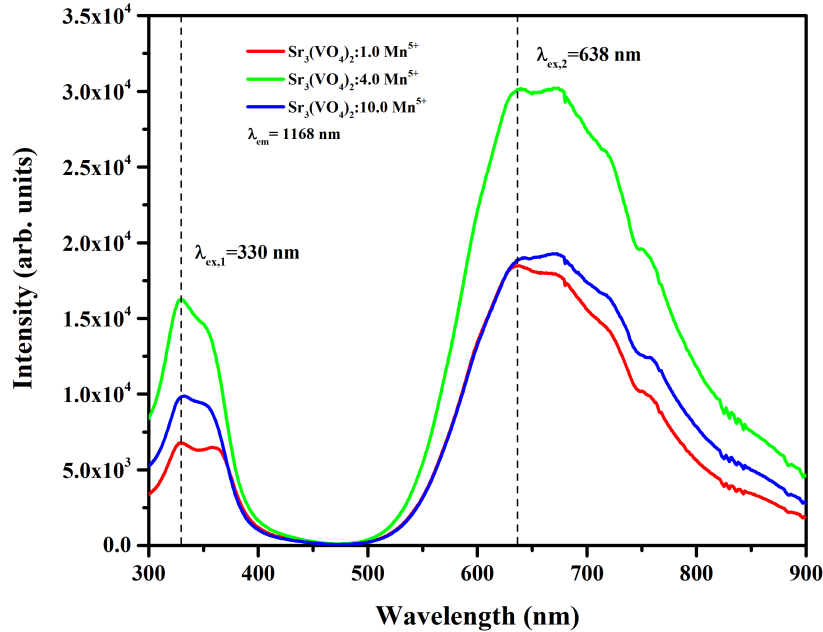


Figura 4.12: Espectro PLE en el rango UV-Vis para las muestras $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{xMn}^{5+}$, $\text{x}=1.0, 4.0, 10.0$ %mol con dos picos óptimos de excitación en $\lambda_{ex,1} = 541$ y $\lambda_{ex,2}$ nm, monitoreando el comportamiento del ion Mn^{5+} en el entorno tetraédrico del $[\text{VO}_4]^{3-}$.

dopante para que éste emita. Por otra parte, el pico ubicado en los 638 nm refleja las transiciones $d - d$ directas del Mn^{5+} , pues corresponde a transiciones electrónicas en el interior de los orbitales $3d^2$ del Mn^{5+} . Por otra parte, la disminución de la intensidad en las curvas en función de una mayor concentración de Mn^{5+} , refleja una competencia por la energía, en donde, a mayor dopaje, más centros Mn^{5+} capturan la energía de la matriz antes de que esta se reemita en el visible, no obstante, de acuerdo con los resultados de este trabajo, esto se cumple sólo para concentraciones de Mn^{5+} menores al 4.0 %, pues a concentraciones altas ($\geq 10\%$ Mn^{5+}), la proximidad entre iones Mn^{5+} promueve transferencias de energía no radiativas, reduciendo así la intensidad de emisión. Finalmente, y como se constatará en el análisis de los espectros de emisión del Mn^{5+} bajo los óptimos de excitación encontrados en el espectro PLE de la figura 4.12, la transferencia de energía desde la matriz al Mn^{5+} vía $\lambda_{ex,1}$ es más eficiente que la excitación directa del Mn^{5+} mediante $\lambda_{ex,2}$, justo como se encuentra a partir de la comparación energética de los picos en 330 y 638 nm expuesta en la tabla 4.4.

λ_{ex_i}	Posición (nm)	Energía (eV)	Rango
1	330	3.76	UV
2	638	1.94	Vis

Tabla 4.4: Posición y energía de los picos observados en el espectro PLE monitoreado para el Mn^{5+} incorporado sustitucionalmente en la matriz cristalina $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$.

Continuando con el análisis, en las gráficas (4.13) y (4.14) se observan los espectros de emisión correspondientes a las muestras $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{xMn}^{5+}$ para $\text{x}=1.0, 4.0, 10.0$, con un monitoreo individual para $\lambda_{ex_1} = 330$ nm y $\lambda_{ex_2} = 638$ nm en un rango de emisión de 1000 a 1350 nm. Ambos espectros de emisión revelaron picos dominantes en el rango del infrarrojo cercano, atribuidos a transiciones electrónicas $d-d$ del ion Mn^{5+} en un entorno de campo cristalino tetraédrico distorsionado, lo cual genera un desdoblamiento de los niveles electrónicos d^2 en los términos de alto espín, favoreciendo los estados excitados 1E , 3T_1 y 3T_2 [28].

Tanto en la excitación λ_{ex_1} como λ_{ex_2} , el pico principal se localizó en 1169 nm, y corresponde a una energía de transición de 1.6 eV de acuerdo con la ecuación 2.1. Este pico en la región del infrarrojo visible NIR-II corresponde a la transición ${}^1E \rightarrow {}^3A_2$ propia del Mn^{5+} . Adicionalmente, además del pico principal, es posible apreciar dos picos secundarios en 1220 y 1275 nm, estos picos sugieren contribuciones de modos vibracionales acoplados del entorno de coordinación del Mn^{5+} y se asocian a una combinación de las transiciones ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$, ${}^3A_2 \rightarrow {}^1A_1$ y ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$, las cuales efectivamente son debido al entorno tetraédrico y coordinación del ion Mn^{5+} ($3d^2$), donde 3T_1 es el estado fundamental de energía. Por otro lado, la separación energética entre los niveles indica la influencia de un campo cristalino débil del entorno tetraédrico sobre el Mn^{5+} , lo que explica las transiciones en el rango del NIR-II [55].

Como ya se ha mencionado anteriormente, los iones Mn^{5+} sustituyen a un porcentaje de los iones V^{5+} en el entorno tetraédrico de la estructura $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$. No obstante, aunque los radios iónicos de Mn^{5+} (0.330 \AA) y V^{5+} (0.355 \AA) son similares, se esperaría que la sustitución generase una contracción local y distorsión de la red cristalina debido a la diferencia química y electrostática entre los dos cationes. Sin embargo, dicha distorsión pasó inadvertida ante las espectroscopías XRD y Raman, por lo que se supone que es despreciable para ser identificada. Por otra parte, la sustitución de V^{5+} por Mn^{5+} no requiere compensación adicional de carga debido a que ambos tienen el mismo estado de oxidación (+5). Sin embargo, las ligeras dife-

rencias en radios iónicos y polarizabilidad crean tensiones locales. Estas distorsiones impactan el campo cristalino alrededor del Mn^{5+} , modulando los niveles electrónicos y favoreciendo la aparición de otras transiciones permitidas [4, 15, 28, 55].

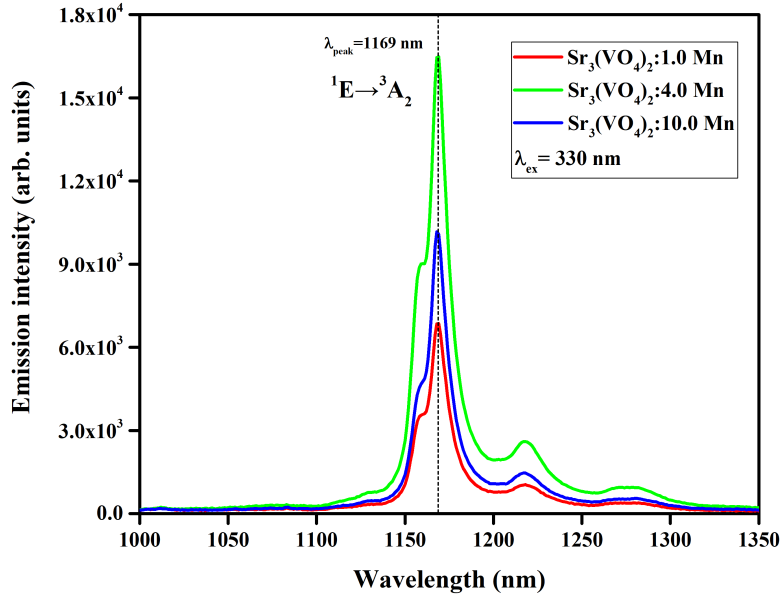


Figura 4.13: Espectro de emisión de las muestras $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{xMn}^{5+}$ con $\text{x}=1.0, 4.0, 10.0$ % mol bajo una excitación $\lambda_{ex_1} = 330$ nm.

En cuanto al ancho de banda (FWHM), se encontró una dependencia creciente directa con la concentración de Mn^{5+} , lo cual se expone en la tabla (4.5). Esto refleja un mayor acoplamiento electrón-fonón y desorden estructural, originado por la distorsión progresiva de los tetraedros $[\text{VO}_4]^{3-}$ al incorporar Mn^{5+} . Este fenómeno sugiere que altas concentraciones del dopante (>10 % mol), se promueven relajaciones no radiativas.

Mn (% mol)	FWHM (330 nm)	FWHM (638 nm)
1.0	70 ± 2 nm	85 ± 2 nm
4.0	75 ± 2 nm	90 ± 2 nm
10.0	80 ± 2 nm	95 ± 2 nm

Tabla 4.5: Ancho de banda para espectros de emisión luminiscente del $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$.

Adicionalmente, la ampliación del ancho de banda en muestras con mayores concentraciones de Mn puede asociarse a tres factores principales, en primer lugar, las distorsiones locales ocasionadas debido a la sustitución de V^{5+} por Mn^{5+} generan

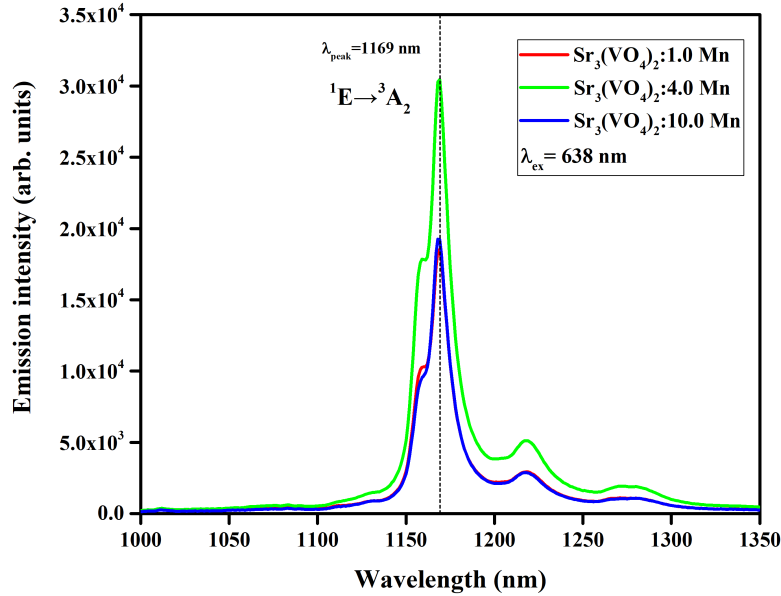


Figura 4.14: Espectro de emisión de las muestras $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{xMn}^{5+}$ con $\text{x}=1.0, 4.0, 10.0$ % mol bajo una excitación $\lambda_{\text{ex}2} = 638$ nm.

tensiones en la red, modificando el campo cristalino. En segundo lugar, están las vibraciones de red, pues el aumento de defectos y fronteras de fase incrementa la densidad de modos fonónicos, facilitando la disipación de energía. Finalmente, se considera la transferencia de energía entre los centros emisores de Mn^{5+} , ya que a concentraciones elevadas, la proximidad entre iones de manganeso favorece las interacciones $d-d$, reduciendo así la vida media de los estados excitados.

Por último, a fin de completar el análisis teórico a partir de los resultados anteriormente discutidos, en la figura 4.15 se presenta la superposición de los espectros PLE del Mn^{5+} y PL de la unidad $[\text{VO}_4]^{3-}$ para las muestras que se han estado analizando durante este trabajo. Como ya se discutió anteriormente, los espectros de emisión obtenidos bajo excitación en $\lambda_{\text{ex}} = 342$ nm muestran una banda ancha centrada en los 541 nm correspondiente a una transición del oxoanión $[\text{VO}_4]^{3-}$ desde su estado base hacia sus niveles excitados. Sin embargo, como se mostró, al aumentar la concentración de Mn^{5+} , dicha emisión disminuye de forma significativa, mientras que la intensidad de la emisión en el infrarrojo cercano (NIR), característica del Mn^{5+} (1168 nm), se incrementa, aun cuando la excitación se realiza en las bandas de absorción del oxoanión. De esto se deduce que surge una transferencia de energía

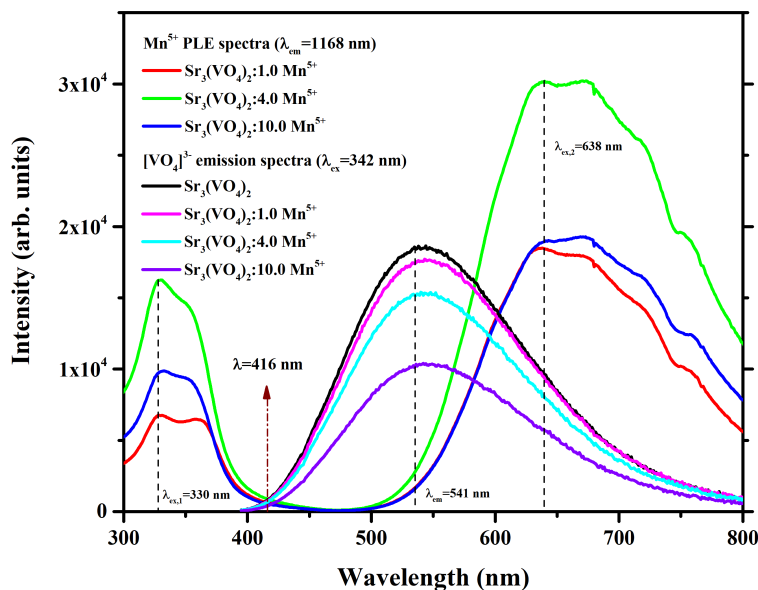


Figura 4.15: Superposición de los espectros PLE para el monitoreo del dopante Mn^{5+} y PL para el monitoreo del anión $[\text{VO}_4]^{3-}$ en las muestras $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:x\text{Mn}^{5+}$, $x = 0.0, 1.0, 4.0, 10.0$ % mol. El punto medio de la superposición de ambos espectros, yace en $\lambda = 416$ nm.

no radiativa desde los niveles excitados del anión hacia los estados electrónicos del Mn^{5+} . Esto se sustenta fuertemente a partir de la superposición espectral claramente notoria entre la banda de emisión del $[\text{VO}_4]^{3-}$ y la banda de excitación del Mn^{5+} , lo cual es una condición necesaria para que ocurra un mecanismo de **transferencia de energía tipo Förster (FRET)**. En este tipo de interacción, la energía se transfiere de manera no radiativa mediante un acoplamiento dipolo-dipolo, dependiente de la distancia entre donador y aceptor. En adición a esto, la sustitución iónica del Mn^{5+} en la red cristalina de la matriz anfitriona, garantiza que dicha separación se mantenga dentro del rango de 1–10 nm, de modo que la orientación favorable de los dipolos de transición se ve favorecida por la estructura ordenada del sistema. Dicho esto, si en efecto hay ocurrencia del mecanismo Förster, esto será confirmado mediante la espectroscopía de vida media luminiscente, donde deberá observarse una reducción del tiempo de vida de la emisión del $[\text{VO}_4]^{3-}$ al incrementar la concentración del Mn^{5+} , donde dicha reducción implicaría la existencia de un canal de desactivación no radiativa adicional, atribuible a la transferencia de energía desde el donador hacia el aceptor.

4.7. Tiempo de vida media

En la figura 4.16 se presentan las cuatro curvas correspondientes a los perfiles de decaimiento para las muestras seleccionadas que se han estudiado anteriormente. Para las condiciones experimentales de este análisis, las muestras fueron analizadas en el espectrofluorímetro FLS1000 Photoluminescence Spectrometer de Edimburgh Instruments bajo una excitación $\lambda_{ex} = 375$ nm y emisión $\lambda_{em} = 525$ nm. En cuanto a la presentación de los datos, se muestran las intensidades normalizadas dentro de una escala logarítmica y para un intervalo de decaimiento de 0.0-20.0 μ s.

A continuación, en las curvas de la figura 4.16 se observa que las muestras exhiben una caída aproximadamente exponencial de la intensidad de luminiscencia en el rango de 0-20 μ s. A partir del análisis computacional de las gráficas y de acuerdo con la ecuación 2.16, se han identificado los valores aproximados para el parámetro τ , los cuales están expuestos en la tabla 4.6.

Muestra	$\tau(\mu$ s)
Host	9.52
1.0 Mn	8.64
4.0 Mn	6.62
10.0 Mn	7.35

Tabla 4.6: Datos para el parámetro de vida media τ obtenidos mediante un ajuste monoexponencial.

Los perfiles de decaimiento muestran una tendencia de disminución en el tiempo de vida media al aumentar la concentración de Mn^{5+} , justo como se ha especulado en la sección anterior. Este comportamiento dependiente de la concentración del Mn^{5+} , podría ser explicado por la transición ${}^1\text{E} \rightarrow {}^3\text{A}_2$, así, al llegar a un estado metaestable del Mn^{5+} , se proporciona un canal para la transferencia de energía desde el $[\text{VO}_4]^{3-}$ excitado hacia el Mn^{5+} . De este modo, a mayores concentraciones de Mn^{5+} , la probabilidad de que un estado excitado del $[\text{VO}_4]^{3-}$ encuentre un ion Mn^{5+} cercano, aumenta, acelerando así la relajación no radiativa y reduciendo el tiempo de vida observado. Como se discutió anteriormente, este fenómeno se sustenta inicialmente a través de la superposición espectral entre la emisión del $[\text{VO}_4]^{3-}$ y la excitación del Mn^{5+} , condición necesaria para la transferencia de energía por medio del mecanismo Förster. A su vez, desglosando las observaciones sobre los espectros de la imagen 4.15, se identifica que bajo excitación en el rango UV (330–416 nm), la energía absorbida por el $[\text{VO}_4]^{3-}$ no se emite directamente como fotones visibles, sino que es transferida a los iones Mn^{5+} , los cuales a su vez la emiten en el infrarrojo

cercano. Para confirmar esta transferencia, volvemos a centrarnos en la imagen 4.16, donde notamos que las curvas obtenidas muestran que la muestra sin dopar presenta el mayor tiempo de vida luminiscente, mientras que las muestras con Mn^{5+} exhiben un decaimiento cada vez más rápido conforme se incrementa la concentración del dopante. Esta disminución sistemática del tiempo de vida con el aumento de la concentración de aceptores para concentraciones de $\text{Mn}^{5+} \leq 4.0\%$ mol, es una característica distintiva del mecanismo Förster, el cual depende de la sexta potencia inversa de la distancia donador-aceptor y no requiere contacto directo ni traslape de orbitales, como sí lo exige el mecanismo Dexter [62-65].

De acuerdo con los datos de la tabla 4.6, el cambio en τ no es estrictamente monótono, ya que el tiempo de vida inicialmente disminuye ante el aumento de Mn^{5+} (desde 1.0% hasta 4.0%) y luego aumenta súbitamente en la muestra con 10.0%. Esto sugiere una posible combinación de dos efectos, en primer lugar, una disminución por **transferencia de energía no radiativa** (quenching por concentración). Esto estaría ocurriendo a bajas concentraciones (1.0%), y podría deberse a que los iones Mn^{5+} están lo suficientemente alejados entre sí para minimizar la interacción, por lo que el decaimiento radiactivo predomina. Asimismo, para concentraciones moderadas (4.0%), las distancias interiónicas disminuyen, favoreciendo procesos de relajación cruzada o bien transferencia de energía no radiativa hacia sitios de quenching, lo que acorta el tiempo de vida. Por otra parte, a 10.0% puede haber formación de dominios ricos en Mn^{5+} , defectos, o clustering que pudiesen interrumpir el camino de migración de energía, saturando la eficiencia del quenching y resultando en una leve recuperación de τ . También podría existir un cambio en los caminos de desexcitación o en el acoplamiento con fonones, ligeramente modificando la probabilidad de emisión.

En cuanto a lo que a mecanismos de transferencia de energía se refiere, se observa la absorción de fotones del rango UV-Vis ($\lambda_{ex} = 375$ nm) donde el ion Mn^{5+} con configuración $3d^2$ se excita a los estados superiores 3T_1 y 3T_2 . Es evidente también un proceso de relajación no radiativa hacia el estado 1E (nivel emisivo), el cual ocurre a través de interacción fonónica, sin emisión de fotones. Otra emisión que tiene lugar es la que se presenta desde el estado ${}^1E \rightarrow {}^3A_2$. Esta transición permitida debido a la mezcla de espines y distorsiones del campo cristalino, resulta en su característica fotoluminiscencia infrarroja inducida por el entorno tetraédrico local y evidentemente, la reemisión del Mn^{5+} . En cuanto a esto, si hay suficiente proximidad

entre iones (como en 4.0–10.0 mol%), puede haber transferencia excitónica de un Mn^{5+} excitado a otro Mn^{5+} en estado fundamental. Este proceso puede terminar en defecto o sitio no radiactivo, lo cual acorta el tiempo de vida, induciendo así el proceso de quenching.

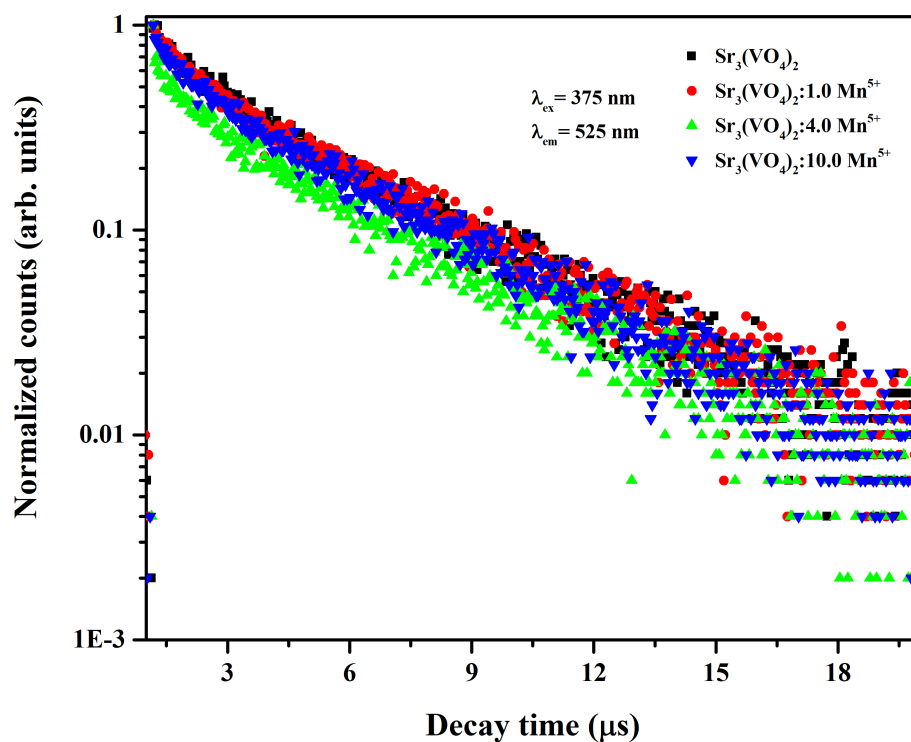


Figura 4.16: Perfiles de decaimiento de emisión luminiscente en $\lambda_{em} = 525 \text{ nm}$ para las muestras $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:x\text{Mn}^{5+}$, $x=0.0, 1.0, 4.0, 10.0 \text{ \%mol}$, monitoreadas con una excitación $\lambda_{ex} = 375 \text{ nm}$.

4.8. Análisis de la teoría de Tanabe-Sugano

Una vez que las implicaciones teóricas han sido discutidas, a continuación se presenta el proceso que se realizó para llevar a cabo la conversión del diagrama de Tanabe-Sugano para una simetría octaédrica d^8 a uno para el complejo tetraédrico $3d^2$. Recapitulando la discusión teórica presentada en la sección §1.6, el anión $[\text{VO}_4]^{3-}$ contenido en la matriz $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$, posee una coordinación tetraédrica, por lo tanto, cuando el Mn^{5+} sustituye al V^{5+} , ocupa los mismos sitios del entorno, justo en el centro del tetraedro. Por tanto, dado que la configuración electrónica del Mn^{5+} es de tipo $3d^2$, el desdoblamiento del campo cristalino y sus parámetros, sufren una modificación, la cual, como ya se analizó, corresponde a $\Delta_T = 4\Delta_O/9$. Esta relación es importante, ya que el diagrama de Tanabe que modelará las transiciones energéticas, está dado en términos de la energía E normalizada por el parámetro de Racah B , expresada en función del cociente Dq/B , el cual es directamente proporcional al parámetro de desdoblamiento de campo cristalino, Δ_T . A fin de hacer la modificación pertinente del diagrama para complejos d^8 a $3d^2$, se procederá como sigue a continuación.

En primer lugar, el eje horizontal fue sustituido del factor Δ_O/B por $\Delta_T/B = 4\Delta_O/9B$, mientras que el vertical corresponde a energías normalizadas E/B ajustadas a los términos del ion Mn^{5+} . En términos de una simetría tetraédrica, los términos del estado libre (3F , 3P , 1D) se desdoblan tal que:

$${}^3F \rightarrow {}^3A_2 + {}^3T_2 + {}^3T_1$$

$${}^3P \rightarrow {}^3T_1$$

En este contexto es posible apreciar el **efecto del campo cristalino débil**, pues para factores $\Delta_T/B < 5$ (típico de entornos tetraédricos), las transiciones entre términos de misma multiplicidad (tripleto-tripleto) dominan el espectro [53, 55].

Al volver al análisis espectroscópico de acuerdo con los datos obtenidos, se observa que las bandas de emisión corresponden a transiciones entre términos desdoblados por el campo cristalino. En cuanto a la estimación de parámetros, se sabe que Δ_T puede calcularse mediante los espectros de absorción y resolviendo las ecuaciones de Tanabe-Sugano, así, de la relación C/B para el Mn^{5+} se infiere la posición relativa

de las bandas. Pues bien, en este caso, la transición fundamental corresponde a

$${}^1E \rightarrow {}^3A_2$$

esta transición observada en el espectro de emisión se encuentra centrada en 1169 nm, lo que, de acuerdo con la ecuación (4.8) [15], corresponde a una energía en cm^{-1} equivalente a la descrita en la ecuación (4.9)

$$E[\text{cm}^{-1}] = \frac{10^7}{\lambda[\text{nm}]} \quad (4.8)$$

$$E = \frac{10^7}{1169} \approx 8554 \text{ cm}^{-1} \quad (4.9)$$

De acuerdo con el análisis anterior, en un entorno tetraédrico, el desdoblamiento del campo cristalino está relacionado con el octaédrico mediante la expresión (1.5) [28]. A continuación, dado que $\Delta_{\text{O}} = 10Dq$, reescribimos Δ_{tetra} como sigue:

$$\Delta_{\text{T}} = \frac{40}{9}Dq \quad (4.10)$$

$$\Delta = E[{}^3T_1] - E[{}^1E] = \frac{40}{9}Dq \quad (4.11)$$

$$Dq = \frac{\left(-480 + 135\frac{\Delta}{Dq}\right)}{\left(\frac{\Delta}{Dq}\right)\left(-40 + 9\frac{\Delta}{Dq}\right)} \quad (4.12)$$

Utilizando ahora las ecuaciones de Tanabe-Sugano (4.11) y (4.12) [53] para el cálculo de la relación Dq/B y sustituyendo con los datos obtenidos a partir de los PLS de emisión, se obtiene que $Dq/B = 2.78$. De acuerdo con los criterios de Hund y de Tanabe-Sugano, el valor de la relación Dq/B determina el régimen espectroscópico del complejo en cuestión, esto es, para $Dq/B < 5$ el campo es débil y predomina el acoplamiento interelectrónico, lo que favorece estados de alto espín. Para $Dq/B \in (5-10)$, se considera un campo intermedio donde se presentan cruces de niveles y transiciones entre estados de alto y bajo espín, mientras que para $Dq/B \in 8 - 10$, el campo es fuerte y el sistema adopta configuraciones de bajo espín. En este caso, debido al valor obtenido se ha encontrado que el campo es débil, esto implica que el desdoblamiento energético (Dq) es pequeño en comparación con la repulsión interelectrónica (B), lo que favorece configuraciones de alto espín con

mayor número de electrones desapareados, dando como resultado que los electrones ocupen orbitales de mayor energía antes de aparearse. Además, en este tipo de campos, se observa una mayor cantidad de transiciones de baja energía, lo cual coincide con los resultados observados en los espectros de fotoluminiscencia [53-60].

Finalmente, la figura 4.17 presenta el diagrama de Tanabe para un complejo de coordinación tetraédrica en la configuración electrónica $3d^2$. En este diagrama, los puntos de intersección de ${}^3T_1-{}^1E$ y de ${}^3T_2-{}^1E$, los cuales indican los umbrales para campo cristalino débil y fuerte, se encuentran ubicados en los valores 2.22 y 3.51, que son coincidentes con los valores previamente reportados para los diagramas de T-S en el mismo entorno y configuración, lo que ratifica la aseveración anterior sobre la naturaleza de campo cristalino del $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ y proporciona confianza sobre los hallazgos discutidos. Dicho esto, los parámetros que fueron obtenidos, son mostrados en la tabla 4.7, que se presenta a continuación. A su vez, se muestra la comparación entre los parámetros obtenidos en el presente trabajo y los reportados en la literatura para iones de Mn^{5+} en matrices similares. De acuerdo con estos datos, los resultados obtenidos durante la realización de este trabajo son considerados válidos, pues se hayan en el rango de los valores reportados para el Mn^{5+} en otros artículos de investigación. A fin de garantizar la exactitud de los parámetros reportados en este trabajo, se propone sintetizar el material de nuevo, realizar la espectroscopía de emisión correspondiente y replicar los cálculos.

Muestra	Racah parameter B	Racah parameter C	C/B	Dq/B	Referencia
$\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Mn}^{5+}$	1069	4489	4.19	2.78	Este trabajo
$\text{Ba}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}:\text{Mn}^{5+}$	-	-	4.17	5.923	[55]
$\text{Ca}_6\text{Ba}(\text{PO}_4)_4\text{O}:\text{Mn}^{5+}$	-	-	4.20	1.95	[12]

Tabla 4.7: Parámetros de campo cristalino para los iones de Mn^{5+} en coordinación tetraédrica incorporados en la matriz $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ y comparación de las relaciones C/B y Dq/B respecto a otros trabajos publicados.

En última instancia, la figura 4.18 muestra la correlación entre los niveles de energía del grupo $[\text{VO}_4]^{3-}$ y del ion Mn^{5+} (con configuración electrónica $3d^2$) en un entorno tetraédrico, representado mediante la simetría T_d . A partir de este gráfico se observa que el grupo $[\text{VO}_4]^{3-}$ presenta una absorción intensa en la región ultravioleta ($\sim 30,000 \text{ cm}^{-1}$), correspondiente a la transición de carga ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$. Desde este estado excitado, puede relajarse radiativamente hacia el estado base 1A_1 , dando lugar a la emisión visible observada (flechas verdes y azules) o bien de forma no radiativa hacia estados inferiores como 1T_1 , con subsecuente desactivación, o bien,

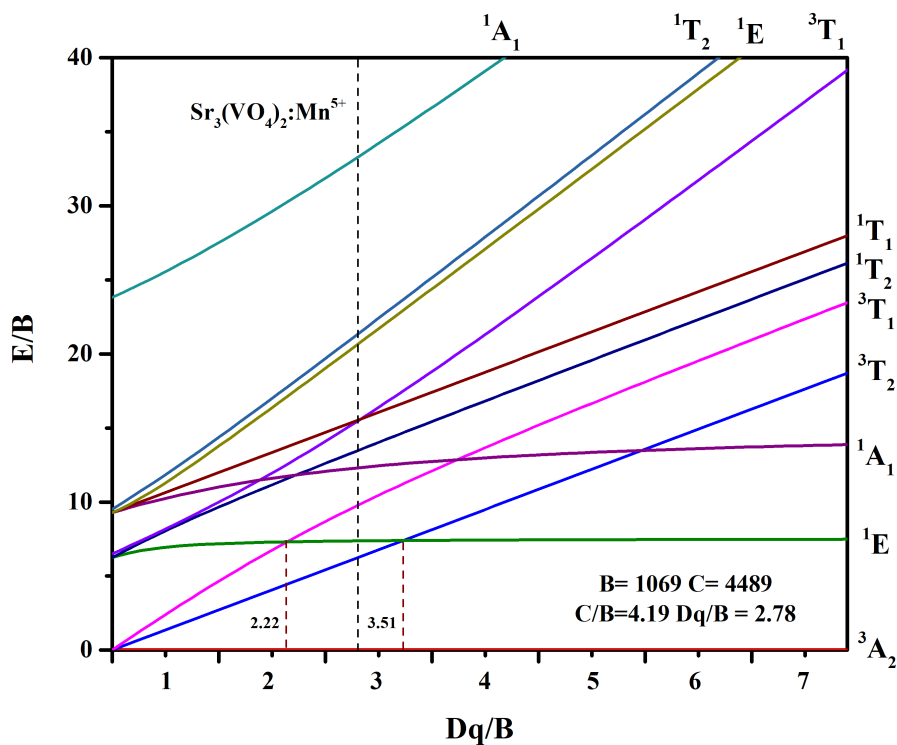


Figura 4.17: Diagrama de Tanabe-Sugano para un sistema de simetría tetraédrica y configuración $3d^2$. A modo de referencia se presentan los puntos de intersección en los niveles de energía $^3T_1 - ^1E$ y $^3T_2 - ^1E$ así como la línea Dq/B correspondiente al compuesto $Sr_3(VO_4)_2:Mn^{5+}$.

puede participar en procesos de transferencia de energía hacia niveles electrónicos del Mn^{5+} .

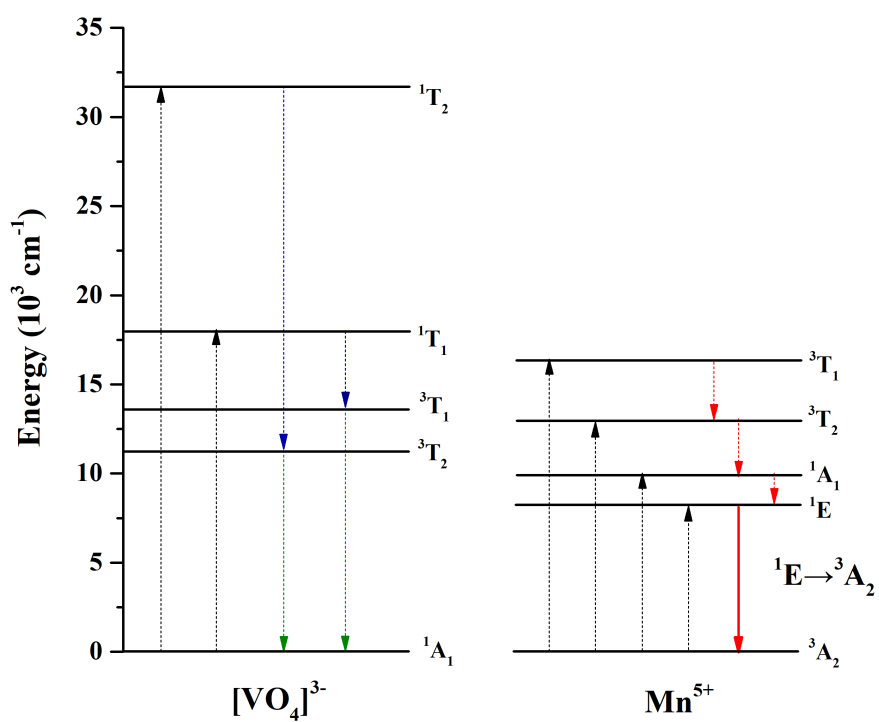


Figura 4.18: Diagrama de niveles energía para el anión [VO₄]³⁻ y para el ion Mn⁵⁺ en entorno tetraédrico 3d² de acuerdo con el diagrama de energía de Tanabe-Sugano y los mecanismos de transferencia de energía hallados a partir del análisis de decaimiento y vida media de emisión luminiscente.

Capítulo 5

Conclusiones

De acuerdo con los objetivos propuestos, se establecieron las condiciones óptimas para la síntesis del sistema $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ con distintas concentraciones de Mn^{5+} . En cuanto a caracterización, se realizaron los análisis espectroscópicos XRD y Raman, mostrando que las muestras dopadas no presentaron segregaciones de fases debido al Mn^{5+} ni alteraciones sustanciales en su estructura. Adicionalmente, mediante espectroscopía de reflectancia difusa, se confirmó una tendencia de reducción no lineal en el band gap de los fósforos, obteniendo un mínimo de 3.78 eV para el band gap de la muestra de máximo dopaje. Respecto a las propiedades luminiscentes, mediante el monitoreo en $\lambda_{ex1} = 330$ y $\lambda_{ex2} = 638$ nm, se obtuvieron dos espectros de emisión donde se identificó a la transición electrónica principal ${}^1E \rightarrow {}^3A_2$ debida al Mn^{5+} , ubicada en los 1169 nm en el rango NIR-II. A fin de explicar el origen de las transiciones, se identificaron los parámetros de campo cristalino a partir de los espectros PL y PLE y mediante los diagramas de Tanabe-Sugano, determinando también los parámetros de Racah B y C así como la relación Dq/B , a partir de lo cual se diseñó el diagrama de Tanabe-Sugano para la configuración $3d^2$ del Mn^{5+} en entorno tetraédrico, determinando así la naturaleza débil del campo cristalino y explicando la razón de las emisiones de baja energía previamente observadas.

Finalmente, con base en la observación de las emisiones nítidas, intensas y estables observadas en 1169, 1220 y 1275 nm, se propone al material sintetizado como precursor del diseño de láseres de estado sólido que operen en la región del infrarrojo cercano, en particular dentro de la segunda ventana biológica (NIR II, 1000-1350 nm), donde sus emisiones tienen lugar. Esta región espectral es especialmente valiosa en aplicaciones biomédicas, pues permite una mayor penetración tisular y menor

dispersión y autofluorescencia, idónea para imágenes de fluorescencia *in vivo*, terapia fototérmica o cirugías asistidas por láser. Aunado a esto, el bajo costo de producción del material y la facilidad de su manejo, perfilan al $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Mn}^{5+}$ como un candidato viable que podría tomarse en consideración para futuras aplicaciones en fotónica biomédica avanzada.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ronda, C. R. (Ed.). (2008). *Luminescence: From theory to applications* (1st ed.). Wiley-VCH Verlag.
- [2] Kitai, A. H. (Ed.). (1993). *Solid State Luminescence: Theory, materials and devices* (1993rd ed.). Chapman and Hall.
- [3] Kitai, A. (Ed.). (2008). *Luminescent Materials and Applications* (1st ed.). John Wiley & Sons.
- [4] Ropp, R. (2004). *Luminescence and the solid state* (2nd ed.). Elsevier Science & Technology.
- [5] Zhang, Y., & Hao, J. (2013). Metal-ion doped luminescent thin films for optoelectronic applications. *Journal of Materials Chemistry. C, Materials for Optical and Electronic Devices*, 1(36), 5607. <https://doi.org/10.1039/c3tc31024h>
- [6] Warutkar, Gopal and Ugemuge, Nilesh Suresh Rao and Mistry, Ashok and Selokar, Ashish Waman Rao and Dhoble, S. J. and Dhoble, S.J., *Advances in Synthesis Strategies for Vanadate-Based Phosphor Materials in Optoelectronic Applications: A Comprehensive Review*. <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4724665>
- [7] Cao, R., Peng, D., Xu, H., Luo, Z., Ao, H., Guo, S., & Fu, J. (2016). Synthesis and luminescence properties of Sr₃(VO₄)₂:Eu³⁺ phosphor and emission enhancement by co-doping Li⁺ ion. *Optik*, 127(19), 7896–7901. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.05.157>
- [8] Swartc, H. C. (Ed.). (n.d.). *Luminescence and surface properties of Tb³⁺ doped Sr₃(VO₄)₂ nanophosphors* AK Bedyala, Vinay Kumara,c,d, Vishal Sharmab.
- [9] Zhu, W. L., Ma, Y. Q., Zhai, C., Yang, K., Zhang, X., Wu, D. D., Li, G., & Zheng, G. H. (2011). Photoluminescence properties of Sr₃(VO₄)₂, Sr₂Y_{2/3-y}Eu_y(VO₄)₂ and Sr₂Y_{2/3-z}Sm_z(VO₄)₂. *Optical Materials*, 33(8), 1162–1166. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.01.019>
- [10] J.C. Zhou, F. Huang, J. Xu, H. Chen, Y.S. Wang, Luminescence study of a self-activated and rare earth activated Sr₃La(VO₄)₃ phosphor potentially applicable in W-LEDs, *J. Mater. Chem. C* 3 (2015) 3023–3028.
- [11] Merkle, L. D., Pinto, A., Verdún, H. R., & McIntosh, B. (1992). Laser action from Mn⁵⁺ in Ba₃(VO₄)₂. *Applied Physics Letters*, 61(20), 2386–2388. <https://doi.org/10.1063/1.108172>
- [12] Dramićanin, M. D., Marciniak, Ł., Kuzman, S., Piotrowski, W., Ristić, Z., Periša, J., Evans, I., Mitrić, J., Đorđević, V., Romčević, N., Brik, M. G., & Ma, C.-G. (2022). Mn⁵⁺-activated Ca₆Ba(PO₄)₄O near-infrared phosphor and its application in luminescence thermometry. *Light, Science & Applications*, 11(1), 279. <https://doi.org/10.1038/s41377-022-00958-7>
- [13] Kittel, C. (1996). *Introduction to solid state physics 7e im*. John Wiley & Sons.
- [14] Gersten, J. I., & Smith, F. W. (2008). *The physics and chemistry of materials*. Wiley-Interscience.
- [15] Ashcroft, N., & Mermin, N. (2021). *Solid state physics*. Brooks/Cole.
- [16] Marsch, J., & Claridge, J. B. (2005). *Vanadium Chemistry: Fundamentals and Applications*. Wiley.
- [17] Chang, R., & Raymond, (2000). *Química - 6b: Edición*. McGraw-Hill Companies.
- [18] Greenwood, N., Hughes, A., Fox, M., Dillon, K., & Wade, K. (2013). *Chemistry of the elements* (3rd ed.). Elsevier.
- [19] Gillespie, R. J., & Hargittai, I. (2013). *The vsepr model of molecular geometry*. Dover Publications.
- [20] Ronde, H., & Blasse, G. (1976). The nature of the luminescence transition of the vanadate group. *Journal of Solid State Chemistry*, 17(3), 339–341. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90142-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(76)90142-0)

- [21] Min, X., Huang, Z., Fang, M., Liu, Y., Tang, C., & Wu, X. (2016). Luminescence properties of self-activated $\text{mm}(\text{VO}_4)_2$ ($M = \text{Mg, Ca, Sr, and Ba}$) phosphors synthesized by solid-state reaction method. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(4), 3684–3689. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.11825>
- [22] Zhou, J., Huang, F., Xu, J., Chen, H., & Wang, Y. (2015). Luminescence study of a self-activated and rare earth activated $\text{Sr}_3\text{La}(\text{VO}_4)_3$ phosphor potentially applicable in W-LEDs. *Journal of Materials Chemistry. C, Materials for Optical and Electronic Devices*, 3(13), 3023–3028. <https://doi.org/10.1039/c4tc02783c>
- [23] Carrillo-Cabrera, W., & Schnering, H. G. von. (1993). Crystal structure refinement of strontium tetraoxo-vanadate(V), $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$. *Zeitschrift Fur Kristallographie. Crystalline Materials*, 205(1–2), 271–278. <https://doi.org/10.1524/zkri.1993.205.12.271>
- [24] Cottrell, A. (1997). *An Introduction to Metallurgy*. Maney Publishing.
- [25] Douzi, A., Slimi, S., Madirov, E., Turshatov, A., Richards, B. S., Solé, R. M., Aguiló, M., Díaz, F., Ben Salem, E., & Mateos, X. (2023). Structure and luminescence properties of Dy^{3+} doped quaternary tungstate $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{WO}_4)_8$ for application in wLEDs. *RSC Advances*, 13(34), 23772–23787. <https://doi.org/10.1039/d3ra02501b>
- [26] Zhao, H., Xin, X., Tian, L., Siritanon, T., Suthirakun, S., Kaewraung, W., Qi, M., Xiao, R., Ren, J., & Jiang, P. (2024). Novel Mn^{5+} -activated Ba_2TiO_4 phosphor emitting in the second near-infrared biological window. *Progress in Solid State Chemistry*, 76(100493), 100493. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2024.100493>
- [27] Verdún, H. R. (1993). Absorption and emission properties of the new laser-active center in Mn^{5+} in several crystalline hosts. *Advanced Solid State Lasers*.
- [28] Gaft, M., Reisfeld, R., & Panczer, G. (2010). *Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials*. Springer.
- [29] Tanabe, Y., & Sugano, S. (1954). On the absorption spectra of complex ions II. *Journal of the Physical Society of Japan*, 9(5), 766–779. <https://doi.org/10.1143/jpsj.9.766>
- [30] Cotton, F. A., & Wilkinson, G. (1988). *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley-Interscience.
- [31] Jackson, J. D. (2004). *Classical Electrodynamics* (3rd ed.). John Wiley & Sons.
- [32] Hecht, E. (2015). *Optics* (5th ed.). Pearson.
- [33] McKelvey, J. P. (1967). *Solid state and semiconductor physics*. Joanna Cotler Books.
- [34] Larkin, P. (2014). *Infrared and Raman spectroscopy; Principles and spectral interpretation*. Elsevier.
- [35] Ferraro, J. R. (2014). *Introductory Raman Spectroscopy* (2nd ed.). Academic Press.
- [36] *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*. (2000). Academic Press.
- [37] Franck, J., & Dymond, E. G. (1926). Elementary processes of photochemical reactions. *Transactions of the Faraday Society*, 21(February), 536. <https://doi.org/10.1039/tf9262100536>
- [38] Condon, E. U. (1991). A theory of intensity distribution in band systems. In *Selected Scientific Papers of E.U. Condon* (pp. 1–19). Springer New York.
- [39] Kubelka, P., & Munk, F. (1931). Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeitschrift Für Technische Physik*, 12, 593–601.
- [40] Wendlandt, W. W., & Hecht, H. G. (1966). *Reflectance Spectroscopy*. John Wiley & Sons.
- [41] Koukoulas, A. A., & Jordan, B. D. (1997). Effect of strong absorption on the Kubelka-Munk scattering coefficient. *Journal of Pulp and Paper Science*, 23(5), J215-J219.
- [42] Kitterson, J. B. (2016). *The physics of solids*. Oxford University Press.

- [43] Grzechnik, A., & McMillan, P. F. (1997). High pressure behavior of $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ and $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$. *Journal of Solid State Chemistry*, 132(1), 156–162. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7435>
- [44] Levine, I. N. (2001). *Química cuantica - 5 edición*. Prentice Hall.
- [45] Colthup, N. B., & etc. (1968). *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Academic Press.
- [46] Aquino-Meneses, L., Lozada-Morales, R., Lopez-Calzada, G., Jiménez-Sandoval, S., Zayas, M. E., Zelaya-Angel, O., Becerril, M., Carmona-Rodriguez, J., Sanchez-Mora, E., & Serrano, L. E. (2015). Composition dependence of the crystalline-to-amorphous phase transformation of vanadate compounds in the $\text{CdO-V}_2\text{O}_5$ binary system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 408, 26–31. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.10.008>
- [47] Hardcastle, F. D., & Wachs, I. E. (1991). Determination of vanadium-oxygen bond distances and bond orders by Raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(13), 5031–5041. <https://doi.org/10.1021/j100166a025>
- [48] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Jorio, A. (2008). *Group Theory: Application to the Physics of Condensed Matter*. Springer.
- [49] Setyawan, W., & Curtarolo, S. (2010). "High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools." *Computational Materials Science*, 49(2), 299–312.
- [50] Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). "Special points for Brillouin-zone integrations." *Physical Review B*, 13(12), 5188.
- [51] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). "Generalized Gradient Approximation Made Simple." *Physical Review Letters*, 77(18), 3865.
- [52] Setyawan, W., & Curtarolo, S. (2010). High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science*, 49(2), 299–312.
- [53] Mi, X., Shi, H., Wang, Z., Xie, L., Zhou, H., Su, J., & Lin, J. (2016). Luminescence properties of $\text{M}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) phosphors. *Journal of Materials Science*, 51(7), 3545–3554. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9674-9>
- [54] Andreici, E. L., Gruia, A. S., & Avram, N. M. (2012). The parameters of the free ions Mn^{5+} and Fe^{6+} . *Physica Scripta*, T149, 014060. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2012/t149/014060>
- [55] Huang, W., Zhang, J., Fan, J., Zhang, J., Huang, J., Chen, P., Zhou, L., & Zhang, X. (2024). Intense NIR-II luminescence through stabilization of tetrahedral (Mn^{5+}O_4) lumophore in apatites with high external quantum efficiency. *Acta Materialia*, 273(119981), 119981. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2024.119981>
- [56] Song, Zhen, & Liu, Q. (2022). Energy level diagram of 3d² configuration in tetrahedral crystal field and its applications to $\text{Cr}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$ -doped luminescent materials. *Advanced Theory and Simulations*, 5(11), 2200466. <https://doi.org/10.1002/adts.202200466>
- [57] Tanabe-Sugano diagrams. (2013, October 2). *Chemistry LibreTexts*; Libretexts.
- [58] Brik, M., Avram, N., & Avram, C. (2005). Crystal field analysis of the ground and excited state absorption of a Cr^{4+} ion in LiAlO_2 and LiGaO_2 crystals. *Open Physics*, 3(4), 508–524. <https://doi.org/10.2478/bf02475609>
- [59] Ballhausen, C. J. (1962). *Introduction to Ligand Field Theory*. McGraw-Hill.
- [60] Burns, R. G. (1970). *Cambridge earth science series: Mineralogical applications of crystal field theory*. Cambridge University Press.
- [61] (N.d.). *Wiley.com*. Retrieved April 3, 2025, from <https://onlinelibrary.wiley.com>
- [62] Espinosa-Cerón, M. Y., Meza-Rocha, A. N., Carmona-Téllez, S., Chacón, C., Soriano-Romero, O., & Lozada-Morales, R. (2021). Effect of radiative energy transfer and direct excitation on the up-conversion

and down-shifting emission properties of Er³⁺-doped Zn₃(VO₄)₂. *Journal of Luminescence*, 238(118239), 118239. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118239>

[63] Min, X., Huang, Z., Fang, M., Liu, Y., Tang, C., & Wu, X. (2016). Luminescence properties of self-activated mm(VO₄)₂ (M = Mg, Ca, Sr, and Ba) phosphors synthesized by solid-state reaction method. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(4), 3684–3689. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.11825>

[64] Su, J., Mi, X., Sun, J., Yang, L., Hui, C., Lu, L., Bai, Z., & Zhang, X. (2017). Tunable luminescence and energy transfer properties in YVO₄:Bi³⁺, Eu³⁺ phosphors. *Journal of Materials Science*, 52(2), 782–792. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0375-9>

[65] Dardenne, K., Vivien, D., & Huguenin, D. (1999). Color of Mn(V)-substituted apatites A₁₀((B, Mn)O₄)₆F₂, A=Ba, Sr, Ca; B=P, V. *Journal of Solid State Chemistry*, 146(2), 464–472. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8394>