



**Benemérita Universidad Autónoma de Puebla**

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

---

***Estudio de propiedades  
fotoluminiscentes del sistema  
 $\text{CdO-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}:\text{Ce}^{3+}$***

---

Tesis para obtener el grado de:

**Doctorado en Ciencias Física Aplicada**

Presenta:

**M. C. Erika Cervantes Juárez**

Asesor: **Dr. Rosendo L. Lozada Morales**

Asesor: **Dr. Abraham N. Meza Rocha**

---

Agosto, 2020

Tesis:

**ESTUDIO DE PROPIEDADES LUMINISCENTES DEL SISTEMA  
 $V_2O_5$ -CdO- $P_2O_5$ : $Er^{3+}$ : $Yb^{3+}$ : $Ce^{3+}$**

Presentada por: **M.C. Erika Cervantes Juárez**

COMITÉ

---

Dra. Martha A. Palomino  
Ovando  
*Presidente*

---

Dr. Eduardo Lugo Arce  
*Vocal Externo*

---

Dr. Benito Flores Desirena  
*Secretario*

---

Dr. Miller Toledo solano  
*Suplente*

---

Dra. Roxana Licon Ibarra  
*Vocal*

---

Dr. Rosendo L. Lozada Morales  
*Asesor*

---

Dr. Jorge A. Gaspar Armenta  
*Vocal Externo*

---

Dr. Abraham N. Meza Rocha  
*Asesor*

# Índice general

	Página
<b>Índice general</b>	<b>I</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>III</b>
<b>Índice de tablas</b>	<b>VII</b>
<b>Resumen</b>	<b>VIII</b>
<b>Objetivos</b>	<b>X</b>
<b>Introducción</b>	<b>XI</b>
<b>1. MARCO TEÓRICO</b>	<b>1</b>
1.1. Sistemas anfitriones . . . . .	1
1.1.1. Materiales vítreos . . . . .	2
1.1.1.1. Características y obtención de fases vítreas . . . . .	4
1.1.1.2. Triángulo de Gibbs . . . . .	6
1.2. Materiales luminiscentes . . . . .	7
1.3. Centros Ópticos . . . . .	9
1.4. Reglas de selección y transiciones permitidas.....	10
1.5. Diagramas de coordenada configuracional.....	11
1.5.1. Iones de Tierras Raras.....	14
1.5.2. Procesos de transferencia de energía.....	19
1.5.2.1. Fenómeno de extinción por concentración.....	23
1.6. Métodos ópticos de análisis.....	24
1.6.1. Absorción óptica	24
1.6.1.1. Ley de Beer-Lambert-Bouger.....	25
1.6.1.2. Estimación de Band Gap.....	26
1.6.1.3. Bordos de absorción y Ley de Urbach.....	27

---

1.6.1.4.	Efecto Burstein-Moss .....	28
1.6.2.	Espectroscopía Raman .....	29
1.6.3.	Espectroscopía de emisión: Fotoluminiscencia .....	31
1.6.3.1.	Estimación de tiempos de decaimiento.....	34
1.6.3.2.	Modelo de Inokuti-Hirayama.....	34
	1.6.3.3. Medida del color	35
1.6.4.	Difracción de Rayos-X.....	37
	1.6.4.1. Ley de Bragg	38
<b>2.</b>	<b>SÍNTESIS Y DETALLES EXPERIMENTALES</b>	<b>40</b>
2.1.	Fundido con enfriamiento rápido.....	40
2.1.1.	Detalles experimentales .....	41
2.2.	Técnicas de caracterización .....	45
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>46</b>
3.1.	Sistema I: $CdO-V_2O_5-P_2O_5: Er^{3+}$ .....	46
3.1.1.	Caracterización estructural y propiedades vibracionales.....	47
	3.1.1.1. Difracción de Rayos X	47
	3.1.1.2. Espectroscopía Raman	48
3.1.2.	Caracterización óptica.....	50
	3.1.2.1. Absorción óptica	50
	3.1.2.2. Propiedades fotoluminiscentes .....	52
3.2.	Sistema II: $CdO-V_2O_5-P_2O_5: Er^{3+}:Yb^{3+}$ .....	67
3.2.1.	Caracterización estructural y propiedades vibracionales.....	67
	3.2.1.1. Difracción de Rayos X	67
	3.2.1.2. Espectroscopía Raman	68
3.2.2.	Caracterización óptica.....	70
	3.2.2.1. Absorción óptica	70
	3.2.2.2. Propiedades fotoluminiscentes .....	73
3.3.	Sistema III: $V_2O_5-CdO-P_2O_5: Er^{3+}:Yb^{3+}:Ce^{3+}$ .....	84
3.3.1.	Caracterización estructural y propiedades vibracionales.....	84
	3.3.1.1. Difracción de Rayos X	84
	3.3.1.2. Espectroscopía Raman	85
3.3.2.	Caracterización óptica.....	87
	3.3.2.1. Absorción óptica	87
	3.3.2.2. Propiedades fotoluminiscentes .....	89
	<b>Conclusiones</b>	<b>99</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>103</b>

---

# Índice de figuras

1.1. Comparación entre una estructura cristalina y una amorfa. . . . .	2
1.2. Variación del Volumen específico en función de la temperatura en materiales vítreos. . . . .	5
1.3. Representación de un sistema ternario (Triángulo de Gibbs). . . . .	6
1.4. Celda unitaria del compuesto $Cd_2V_2O_7$ . . . . .	8
1.5. Isosuperficies HOMO y LUMO del compuesto $Cd_2V_2O_7$ en fase cristalina. . . . .	8
1.6. Espectros de emisión del compuesto $Cd_2V_2O_7$ en estado amorfo y cristalino. . . . .	9
1.7. Diagrama de coordenada configuracional. ....	12
1.8. Diagrama de coordenada configuracional para absorción y emisión. . . . .	13
1.9. Representación de la distribución radial de los orbitales atómicos $4f$ , $5s$ , $5p$ y $6s$ en función a la distancia del núcleo [44]. ....	15
1.10. Diagrama de Dieke, representación de los niveles electrónicos del grupo de elementos denominado tierras raras [44]. ....	16
1.11. Representación gráfica de los procesos no radiativos de transferencia de energía. ....	20
1.12. Representación esquemática de los procesos tipo <i>Down-conversion</i> . . . . .	22
1.13. Representación esquemática de los procesos tipo <i>Up-conversion</i> . . . . .	23
1.14. Representación gráfica de las Energías de Urbach. ....	27
1.15. Representación gráfica del efecto Burstein-Moss. ....	28
1.16. Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman Anti-Stokes. ....	30
1.17. Representación esquemática de los procesos involucrados en la emisión. ....	32
1.18. Diagrama cromático. ....	37
1.19. Reflexión de Bragg. ....	39

2.1. Triángulo de Gibbs, representación esquemática de las proporciones molares usadas en la fabricación de la muestra matriz.....	41
2.2. Proceso de síntesis.....	42
3.1. Difractogramas de Rayos X obtenidos para las muestras del <i>Sistema I</i> .....	47
3.2. Espectros Raman obtenidos para las muestras del <i>Sistema I</i> .....	49
3.3. Espectros de absorbancia obtenidos para las muestras del <i>Sistema I</i> .....	50
3.4. Estimación de $E_g$ mediante la <i>Ley de Tauc</i> para las muestras del <i>Sistema I</i> .....	51
3.5. Espectros <i>up-conversion</i> en la región de 500 nm a 700, obtenidos para las muestras del <i>Sistema I</i> .....	53
3.6. Intensidades de los espectros de emisión en la región visible para las muestras del <i>Sistema I</i> .....	54
3.7. Razón entre intensidades de las transiciones de los niveles $^4S_{3/2}$ y $^2H_{11/2}$ , ubicadas en 543 y 524 nm para las muestras del <i>Sistema I</i> .....	55
3.8. Razón entre intensidades de las transiciones de los niveles $^4S_{3/2}$ , $^2H_{11/2}$ y $^4F_{9/2}$ , para las muestras del <i>Sistema I</i> .....	55
3.9. Coordenadas de cromaticidad CIE 1931, obtenidas para las muestras del <i>Sistema I</i> .....	56
3.10. Perfiles de decaimientos de la transición $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ bajo excitación de 488 nm, obtenidos para las muestras del <i>Sistema I</i> .....	57
3.11. Perfiles de decaimientos de emisión para la transición $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ bajo excitación de 488 nm, obtenidos para las muestras del <i>Sistema I</i> .....	58
3.12. Perfiles de decaimientos de la transición $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ bajo excitación de 980 nm, obtenidos para las muestras del <i>Sistema I</i> .....	58
3.13. Perfiles de decaimientos de emisión para la transición $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ bajo excitación de 980nm. ....	59
3.14. Espectros <i>down-conversion</i> en la región de 1200 nm a 1600 nm, obtenidos para las muestras del <i>Sistema I</i> .....	60
3.15. Perfiles de decaimiento de la transición $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ obtenidos para las muestras del <i>Sistema I</i> .....	61

3.16. Ajustes de los perfiles de decaimiento de la transición $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ con el <i>Modelo de Inokuti-Hirayama</i> obtenidos para las muestras del <i>Sistema I</i> .....	62
3.17. Parámetros Gamma y $R_0$ obtenidos para las muestras del <i>Sistema I</i> .....	63
3.18. Diagrama de niveles de energía propuesto para el <i>Sistema I</i> .....	64
3.19. Difractogramas de Rayos X obtenidos para las muestras del <i>Sistema II</i> .....	68
3.20. Espectros Raman obtenidos para las muestras del <i>Sistema III</i> .....	69
3.21. Espectros de absorbancia obtenidos para las muestras del <i>Sistema II</i> .....	71
3.22. Estimación de $E_g$ mediante la <i>Ley de Tauc</i> para las muestras del <i>Sistema II</i> .....	71
3.23. Valores obtenidos de $E_g$ y $E_U$ para las muestras del <i>Sistema II</i> .....	72
3.24. Espectros <i>up-conversion</i> en la región de 500 nm a 700, obtenidos para las muestras del <i>Sistema II</i> .....	74
3.25. Intensidades de los espectros de emisión de los espectros de emisión de los niveles $^2H_{11/2}$ y $^4S_{3/2}$ , ubicadas en 543 y 524 nm para las muestras del <i>Sistema I</i> .....	75
3.26. Intensidades de las transición del nivel $^4F_{9/2}$ , ubicada en 658 nm para las muestras del <i>Sistema II</i> .....	76
3.27. Razón entre intensidades de las transiciones de los niveles $^4S_{3/2}$ , $^2H_{11/2}$ y $^4F_{9/2}$ , para las muestras del <i>Sistema II</i> .....	76
3.28. Coordenadas de cromaticidad CIE 1931, obtenidas para las muestras del <i>Sistema II</i> .....	77
3.29. Diagrama de energía propuesto para el <i>Sistema II</i> en la región visible.....	80
3.30. Diagrama de energía propuesto para el <i>Sistema II</i> en la región visible.....	80
3.31. Espectros <i>down-conversion</i> en la región de 1200 nm a 1600 nm, obtenidos para las muestras del <i>Sistema II</i> .....	81
3.32. Diagrama de energía propuesto para el <i>Sistema II</i> en la región del cercano infrarrojo.....	82
3.33. Difractogramas de Rayos X obtenidos para las muestras del <i>Sistema III</i> .....	85
3.34. Espectros Raman obtenidos para las muestras del <i>Sistema III</i> .....	86
3.35. Espectros de absorbancia obtenidos para las muestras del <i>Sistema III</i> .....	87
3.36. Estimación de $E_g$ mediante la <i>Ley de Tauc</i> para las muestras del <i>Sistema III</i> .....	88

3.37. Espectros <i>up-conversion</i> en la región de 500 nm a 700, obtenidos para las muestras del <i>Sistema III</i> .....	90
3.38. Intensidades de los espectros de emisión en la región visible para las muestras del <i>Sistema III</i> .....	91
3.39. Intensidades de los espectros de emisión de los espectros de emisión de los niveles $^2H_{11/2}$ y $^4S_{3/2}$ , ubicadas en 543 y 524 nm para las muestras del <i>Sistema III</i> .....	92
3.40. Intensidades de la transición del nivel $^4F_{9/2}$ , ubicada en 658 nm para las muestras del <i>Sistema III</i> .....	93
3.41. Razón entre intensidades de las transiciones de los niveles $^4S_{3/2}$ , $^2H_{11/2}$ y $^4F_{9/2}$ , para las muestras del <i>Sistema III</i> .....	94
3.42. Coordenadas de cromaticidad CIE 1931, obtenidas para las muestras del <i>Sistema III</i> .....	95
3.43. Espectros <i>down-conversion</i> en la región de 1200 nm a 1600 nm, obtenidos para las muestras del <i>Sistema III</i> .....	96
3.44. Diagrama de niveles de energía propuesto para el <i>Sistema III</i> .....	97

# Índice de tablas

1.1. Propiedades de los iones Erblio, Iterbio y Cerio .....	17
2.1. Tabla de proporciones del Sistema I: CdO-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : Er <sup>3+</sup> .....	43
2.2. Tabla de proporciones del Sistema II: CdO-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : Er <sup>3+</sup> :Yb <sup>3+</sup> .....	44
2.3. Tabla de proporciones del Sistema III: CdO-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : Er <sup>3+</sup> :Yb <sup>3+</sup> :Ce <sup>3+</sup> .....	44
3.1. Modos Raman identificados en los espectros del Sistema I. ....	49
3.2. Tiempos de decaimiento para las transiciones $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ y $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ bajo las líneas de excitacion de 488 y 980 nm.....	59

# RESUMEN

Se presenta una investigación basada en la síntesis y caracterización óptica y estructural del sistema CdO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en proporciones de 90-5-5 % molar respectivamente a cada compuesto, e impurificado con Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> y Ce<sup>3+</sup>. Mediante la técnica convencional de fundido y enfriamiento rápido, se sintetizaron un total de veintidós muestras clasificadas en tres grupos. El primero de ellos, tiene por dopante al ión Er<sup>3+</sup> en concentraciones desde 0.5 hasta 4.5 % molar, el segundo es co-dopado con 2.5 % molar de Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> desde 0.5 hasta 4.0 % molar y el último grupo fue impurificado simultáneamente con 2.5 % molar de Er<sup>3+</sup>, 2.5 % molar de Yb<sup>3+</sup> y Ce<sup>3+</sup> desde 0.1 hasta 0.5 % molar.

Por difracción de Rayos X y espectroscopía Raman, se obtuvo la evidencia de que los materiales se mantienen en estado amorfo a pesar del dopaje y se conforman principalmente por el compuesto Cd<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y algunas unidades PO<sub>4</sub>. Mediante los espectros de absorción óptica y aplicando la *Ley de Tauc* la estimación del valor del band gap ( $E_g$ ) en todos los casos se presentó en el rango de 2.44 a 2.63 eV. En particular en el segundo grupo se presenta el *Efecto Burstein Moss*, mientras que en el primer y tercer grupo se observa una tendencia decreciente en función al contenido de Er<sup>3+</sup> y Ce<sup>3+</sup>.

Los espectros de fotoluminiscencia obtenidos para los tres grupos de muestras permiten visualizar las transiciones (<sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>, <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>) → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> propias del Er<sup>3+</sup> en la región visible. En la zona del infrarrojo cercano, se identifica la transición <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>. Se determinan como concentraciones óptimas el 2.5 % molar de Er<sup>3+</sup>, 2.5 % molar de Yb<sup>3+</sup> y 0.3 % molar de Ce<sup>3+</sup> al evidenciar mayor amplificación de intensidad en los espectros en ambas regiones. Se estudian además para el primer grupo, los perfiles de decaimiento correspondientes a la transición <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> y mediante el *modelo de Inokuti-Hirayama*, se identificó la interacción tipo *dipolo-dipolo eléctrico* como mecanismo más probable de transferencia de energía. Se presenta además un análisis detallado de los procesos de transferencia de energía involucrados y se proponen los diagramas de energía correspondientes para cada sistema.

De esta manera, se propone el co-dopaje del sistema  $\text{CdO-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{:Er}^{3+}$ , con iones de  $\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$  como una vía óptima para disminuir la tasa de emisiones no radiativas y recuperar parte de estas posibles pérdidas de energía para emplearlas como nuevas fuentes de excitación y aumentar la amplificación de emisiones fotoluminiscentes.

**Palabras clave:** Materiales vítreos, fotoluminiscencia, lantánidos, mecanismos de transferencia de energía.

# OBJETIVOS

## Objetivo general

Desarrollar a nivel laboratorio sistemas vítreos de  $V_2O_5$ -CdO- $P_2O_5$  activados con  $Er^{3+}$  co-dopados con  $Yb^{3+}$  y  $Ce^{3+}$ .

## Objetivos particulares

1. Estudiar las propiedades estructurales del sistema  $V_2O_5$ -CdO- $P_2O_5$  en función al contenido de  $Er^{3+}$ .
2. Determinar la concentración óptima de  $Er^{3+}$  en términos de las emisiones up-conversion y down conversión.
3. Fijar la concentración óptima de  $Er^{3+}$  para estudiar el efecto de la incorporación de  $Yb^{3+}$  sobre las propiedades luminiscentes y estructurales.
4. Analizar el proceso de transferencia de energía de  $Yb^{3+}$  a  $Er^{3+}$  en función al contenido de  $Er^{3+}$ .
5. Fijar el contenido óptimo relativo de  $Yb^{3+}$  y  $Er^{3+}$  con el fin de estudiar el efecto en las emisiones tipo *up-conversion* y *down conversion*.
6. Analizar simultáneamente los procesos de transferencia de energía entre la siguiente secuencia de iones  $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$ .

# INTRODUCCIÓN

Generar emisiones de luz que sean sintonizables, eficientes y controladas, representa uno de los retos actuales más importantes tanto para la academia como para la industria. En la búsqueda de nuevos materiales para tales propósitos, uno de los grupos más estudiados han sido los sistemas vítreos [1]. Éstos, presentan gran estabilidad físico-química, dureza, resistencia a la corrosión, reproducibilidad aceptable, alta solubilidad a iones dopantes [1] y pueden obtenerse mediante métodos de síntesis relativamente económicos y fáciles (comparados con otros) [1, 2]. Han sido propuestos para la fabricación de paneles a color, diodos electroluminiscentes, baterías electroquímicas y dispositivos computacionales, fibras ópticas, láseres de seguridad, diodos emisores, W-LEDS, celdas solares y láseres [3–13].

Existen diversos mecanismos para la generación de luz. Por ejemplo, en materiales amorfos, se pueden obtener propiedades fotoluminiscentes intrínsecas y por dopaje. Particularmente, los compuestos de vanadio han manifestado propiedades fotoluminiscentes intrínsecas tanto en estado amorfo como cristalino. Algunas de las desventajas que presentan, es su baja transparencia debida a los saltos de los electrones entre iones de vanadio con diferentes valencias [14–17], problema que puede ser mejorado por medio de la combinación con óxidos modificadores tales como el ya mencionado CdO. El cual, al poseer valores de ancho de banda prohibido ( $E_g$ ) de alrededor de 2.68 eV e incorporarse en altas concentraciones (alrededor del 85 %) permite entre otras cosas, que el sistema binario CdO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, pueda ser usado en aplicaciones que manejan longitudes de onda superiores a los 470 nm [18]. Otro ejemplo es el compuesto Cd<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> que posee propiedades fotoluminiscentes atribuidas a procesos de transferencia de carga entre orbitales  $2p$  del oxígeno y  $3d$  del vanadio de las unidades tetraédricas VO<sub>4</sub> con distorsiones [19, 21]. Estas unidades, han sido encontradas en diversos sistemas y pueden presentarse de manera aislada y compartiendo aristas o vértices, dando así, la posibilidad de extender las emisiones de fotoluminiscencia en diversas regiones del espectromagnético [21, 22].

Algunas de las rutas más eficientes para la producción de luminiscencia, son aquellas generadas mediante transiciones electrónicas entre los niveles de los iones alojados como dopantes en una matriz. Especialmente, los materiales amorfos dopados con tierras raras y metales de transición han sido ampliamente estudiados demostrando excelentes resultados [23–27]. A diferencia de la mayoría de los lantánidos trivalentes, el  $\text{Er}^{3+}$  tiene una gran cantidad de niveles electrónicos en la región visible y del cercano infrarrojo [28, 29]. Esto permite la obtención de emisiones en ambas regiones mediante procesos de conversión ascendente (*up-conversion*) y descendente (*down-conversion*) respectivamente [30–32]. El proceso de emisión tipo *up-conversion* es llevado a cabo a partir de la absorción secuencial de dos o más fotones o, por procesos de transferencia de energía entre iones de la misma o diferente especie [33–35]. De esta manera, se logra la emisión de un fotón de mayor energía que la que poseen aquellos que son empleados como fuente de excitación [18, 29]. Debido a la naturaleza del mecanismo, resulta bastante atractivo para la mayoría de las aplicaciones mencionadas previamente. Las emisiones tipo *down-conversion* por el contrario, reciben un fotón de mayor energía para convertirse en la emisión de al menos dos de menor energía [28]. En particular, el  $\text{Er}^{3+}$  posee tres niveles  $^4\text{I}_{13/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$  y  $^4\text{I}_{9/2}$  espaciados simétricamente en el infrarrojo [28, 30–32] que coinciden con la emisión en 1534, 980 y 806 nm de diodos láser. Sin embargo, existen inconvenientes para que este tipo de emisiones sean eficientes. Uno de ellos, es la competencia entre procesos de transferencia de energía en función al contenido de  $\text{Er}^{3+}$  [30–32] ya que a pesar del tiempo de vida relativamente largo de este estado ( $\leq 1$  ms), la baja sección eficaz de absorción del nivel  $^4\text{I}_{11/2}$ , hace poco eficiente el mecanismo de excitación con una línea láser de bajo costo (como la de 980 nm).

La pareja de iones  $\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$  ha sido estudiada en diferentes matrices vítreas para mejorar las emisiones de tipo *up* y *down-conversion* en el  $\text{Er}^{3+}$  [33–35]. Esto, debido a que presentan un eficiente proceso de transferencia de energía, entre los niveles del  $\text{Yb}^{3+}$ :  $^2\text{F}_{5/2}$ ,  $^2\text{F}_{7/2}$  y  $^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$  del  $\text{Er}^{3+}$  [33] favoreciendo así, las emisiones tanto en la región visible como en la del infrarrojo cercano [36–38]. Por otro lado, el  $\text{Ce}^{3+}$  se ha empleado como oxidante para reducir la cristalización y el oscurecimiento de sistemas vítreos, así como para mejorar las eficiencias de bombeo del nivel  $^4\text{I}_{13/2}$  del  $\text{Er}^{3+}$  en vidrios, vitrocerámicos y cristales [39–41]. Finalmente, es importante mencionar que la combinación de  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$  como iones dopantes se emplea como estrategia para incrementar la población del nivel  $^4\text{I}_{13/2}$  del  $\text{Er}^{3+}$  mediante la aceleración del decaimiento no radiativo  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ , por un proceso de transferencia de energía asistido por fonones [38–40]. En consecuencia, la

contribución importante al incorporar el  $Ce^{3+}$  como tri-dopante se enfoca en la optimización de la emisión localizada en 1534 nm [40, 41].

Por esa razón, es necesario estudiar matrices con baja energía fonónica para minimizar las relajaciones no radiativas y con suficiente transparencia en la regiones de emisión y absorción del  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $Ce^{3+}$  respectivamente. De ser posible, se busca además estabilidad química y alta solubilidad iónica. A pesar de ello, si no se emplea una razón de proporción correcta entre tales iones, es posible llegar a comprometer las tasas de emisiones debido al aumento excesivo de procesos no radiativos.

Los sistemas vítreos a base de fosfatos y vanadatos, han demostrado ser interesantes propiedades relacionadas con su alta transparencia y baja energía de fonón, por lo tanto, su combinación se puede utilizar para obtener un sistema con las características ideales mencionadas anteriormente. En particular, la combinación en grandes proporciones de CdO (alrededor del 90 en % molar) con  $V_2O_5$  y  $P_2O_5$  forman un vidrio invertido estable y con la adecuada transparencia para poder ser impurificado [30].

Por ello, ha sido seleccionado como referencia en este proyecto de investigación, demostrando ser una excelente matriz para alojar hasta 2.5 mol % de  $Er^{3+}$ , 2.5 de  $Yb^{3+}$  y 0.5 % molar de  $Ce^{3+}$  sin presentar cambios estructurales [36] a diferencia de otros sistemas triplemente dopados [40]. Por lo tanto, basado en la alta solubilidad iónica del fosfato-vanadato seleccionado y las aplicaciones citadas con anterioridad, en este trabajo se estudian los procesos de transferencia de energía, la dependencia en la emisiones tipo *up* y *down-conversion* en función a la concentración relativa entre iones de  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $Ce^{3+}$ , así como del *efecto Burstein Moss* encontrado en el sistema [36]. Proponiendo además en cada caso, un análisis detallado de las rutas de transferencia de energía y los diagramas de energía correspondientes.

Así, esta investigación está enfocada en la resolución a las siguientes preguntas: ¿La impurificación de un sistema vítreo, genera cambios estructurales?, ¿Cuántos mecanismos diferentes de transferencia de energía existen?, ¿Es el co-dopaje una vía factible para la optimización de sistemas fotoluminiscentes?, si es así ¿cómo seleccionar los iones co-dopantes correctos? La presente tesis, está conformada por tres capítulos y la sección de conclusiones.

El primer capítulo contiene tanto los antecedentes previos de investigación como los conceptos básicos en la realización de esta investigación como son: sistemas anfitriones, materiales vítreos y lantánidos.

El segundo capítulo describe la técnica de síntesis de fundido con enfriamiento rápido y los detalles experimentales. Así como una breve descripción de las técnicas de caracterización empleadas.

En el capítulo tres, se presentan los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización y su correspondiente análisis.

Finalmente, se presenta una sección con las conclusiones principales y la bibliografía empleada.

# Capítulo 1

## MARCO TEÓRICO

La gran mayoría de los materiales que podemos obtener directamente de la naturaleza, poseen características particulares que no pueden ser manipuladas en su totalidad. De esta manera, la necesidad obligó al ser humano a lo largo de la historia a crear diversas combinaciones [1]. Actualmente, las ciencias físico-químicas han logrado proponer un gran número de técnicas de síntesis que permiten el diseño y manipulación de las características de ciertos materiales para mezclarlos con otros y en general están conformados dos componentes principales: la matriz y los dopantes o impurificantes.

En la siguiente sección, se profundiza en los conceptos involucrados en la descripción de materiales compuestos. Tales como iones lantánidos y matrices vítreas empleados como temas particulares del desarrollo del proyecto de investigación.

### 1.1. Sistemas anfitriones

Todo aquel material que sea impurificado mediante procesos sistemáticos y controlados para modificar sus propiedades, puede llamarse matriz o *material anfitrión*. Por lo general, es la fase continua en la que el dopante queda embebido y responsable del control principal de las propiedades físicas y químicas. Materiales metálicos, cerámicos, resinas orgánicas, polímeros y vidrios pueden cumplir con este papel.

La elección de estos sistemas depende del objetivo de investigación. Para aplicaciones, comúnmente se buscan propiedades tales como: bajo punto de fusión, resistencia mecánica y estabilidad química, baja conductividad térmica, transparentes en ciertas regiones del espectro electromagnético y baja energía fonónica [1]. Los sólidos no cristalinos y en particular los vidrios, son

considerados algunos de los materiales sintéticos que poseen la mayor cantidad de las características antes listadas.

### 1.1.1. Materiales vítreos

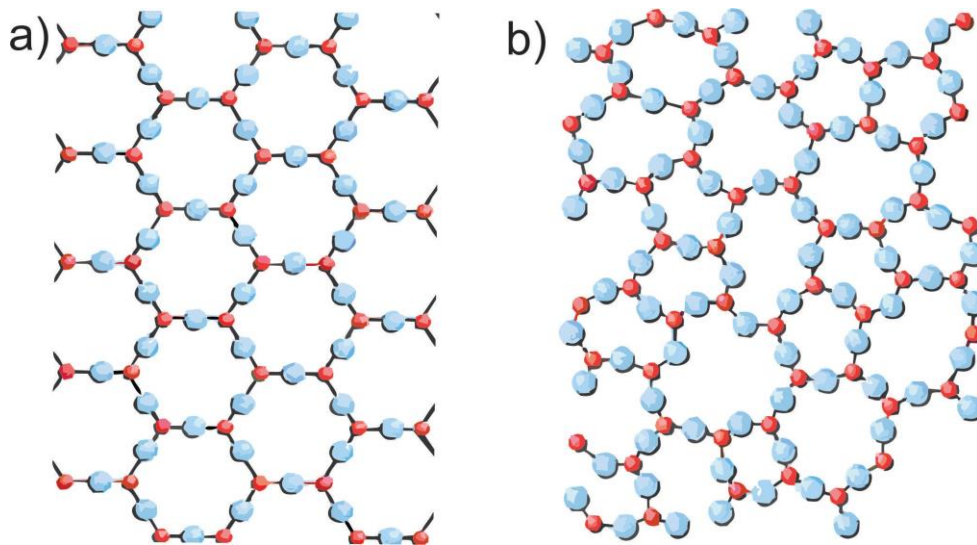


Figura 1.1: Comparación entre una estructura cristalina y una amorfa.

La mayor cantidad de vidrios naturales, son de origen volcánico. Usualmente constituidos a partir de magmas, que no lograron a cristalizar en especies minerales definidas debido a las condiciones de enfriamiento a las que fueron expuestas [1]. Entre este grupo, podemos distinguir la obsidiana. Se ha encontrado en zonas volcánicas en forma de bloques grandes redondeados, brillantes y de diferentes tonalidades que van desde el color gris oscuro hasta translúcido. Por otro lado, las tecticas son vidrios procedentes de meteoritos caídos sobre la tierra con edades geológicas de entre 750,000 y 30 millones de años. El último tipo de vidrios naturales, son aquellos que resultaron de la fusión accidental de terrenos arenosos desérticos, producidas por la caída de algún rayo. Éstos, presentan aspecto blanco opal y su composición es semejante a la de la sílice vítrea con impurezas [1]. En comparación, los vidrios sintéticos también se obtienen a partir de procesos de fundido a altas temperaturas y posterior enfriamiento. En esta última etapa, se solidifican sin formar una estructura ordenada asemejándose a un líquido sub-enfriado. Los átomos que

los constituyen no están colocados en un orden repetitivo de largo alcance como las redes cristalinas. No obstante, es posible encontrar también estructuras de corto alcance que cambian su orientación de manera aleatoria a lo largo de todo el sólido, tal como se muestra en la figura 1.1.

A partir de la composición química, los vidrios pueden ser clasificados en inorgánicos, orgánicos y orgánicos mixtos. Específicamente, los vidrios de óxidos se encuentran en el primer grupo y constituyen los de mayor interés técnico y científico. Entre los más empleados se pueden mencionar los formados a partir de óxidos tales como  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $V_2O_5$  y  $TeO_2$  [1]. Todos ellos, pueden formar vidrios por sí solos o mezclados con otros óxidos metálicos que por sí mismos no sean susceptibles a formar estados vítreos. La conformación de un material de este tipo, requiere en general de tres tipos reactivos precursores:

1. Formadores de vidrio (Óxidos formadores de red).
2. Fundentes (Óxidos modificadores de red)
3. Estabilizantes (Óxidos).
4. Componentes secundarios (Iones impurificantes, no contribuyen a la formación del vidrio).

Los *vitrificantes* o formadores, son aquellas sustancias que se encargan de construir la base estructural del vidrio. Proporcionan las características principales a partir del tipo de coordinación que adopten y determinan su denominación genérica (silicatos, fluoruros, fosfatos etc.). Mientras que los *fundentes*, favorecen la formación del vidrio disminuyendo la temperatura de fusión. Su adición se ve limitada por la estabilidad del vidrio, ya que determina la creación de iones oxígeno no puente. Como consecuencia, el vidrio puede perder resistencia mecánica, estabilidad química y presentar mayor tendencia a la desvitrificación.

En el caso de los *estabilizantes*, tienen como objetivo compensar los efectos negativos de los fundentes actuando como modificadores de red o como intermedios para generar mayor cohesión dentro del retículo. Por último, los *componentes secundarios* se incorporan minoritariamente respecto a los otros componentes y son aquellos que no determinan la formación del vidrio. Tienen funciones determinadas como opalizantes, colorantes, decolorantes o fluidificantes. En esta última clasificación, se encuentran los iones que se emplean para agregar características particulares a los vidrios. Por ejemplo, como centros luminiscentes [1].

Un caso particular son los *vidrios invertidos*, descubiertos por Trap y Stevels [42]. El sistema que estudiaron estaba conformado por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{BaO}$  en proporciones molares de 40, 15, 15, 15, 15 respectivamente. Este vidrio, demostraba que en algunos sistemas varios iones actúan como modificadores simultáneamente aunque teóricamente deban desempeñar el rol de formadores de red. Si éstos, poseen distinta carga y radio iónico, provocan una perturbación inducida en la estructura dificultando la formación de orden simétrico y estabilidad al sistema.

### 1.1.1.1. Características y obtención de fases vítreas

Los procedimientos más comunes para la preparación de vidrios, parten de sistemas en estado líquido. Normalmente, son mezclas de reactivos fundidos por reacción a altas temperaturas que se enfrían controladamente para evitar la cristalización. Otros métodos, inician con sustancias en fase líquida sometidas a procesos de hidrólisis, policondensación y posteriormente calentamiento (como el método Sol-Gel) [1]. Mientras que la obtención de vidrios a partir de sólidos cristalinos, técnicamente es un proceso de amorfización. Es decir, la estructura cristalina es sometida a fuertes impactos mecánicos, producidos por implantación iónica ó bombardeo de radiación específica con la finalidad de distorsionar o destruir la estructura cristalina.

Algunos autores, sugieren las matrices vítreas como materiales con amplias posibilidades para alojar iones de tierras raras ya que poseen características particulares entre las cuales se enlistan las siguientes:

- Gran estabilidad térmica y química (a temperatura ambiente).
- Baja viscosidad.
- Carecen de punto de fusión definido.
- Presentan ordenación estructural de corto alcance y desorden estructural remoto.
- Sus componentes no guardan relaciones estequiométricas.
- Poseen baja energía fonónica.
- Permiten su dopaje de manera homogénea.

El fenómeno de transición vítrea, se representa en la curva de volumen específico-temperatura de la figura 1.2. En ella, se puede apreciar la relación de volumen específico contra temperatura y los intervalos en los cuales es posible obtener materiales vítreos, líquidos y cristalinos [1]. Si se interpreta la gráfica de derecha a izquierda, podemos observar que al inicio (A) se tiene un líquido a alta temperatura, el cual se enfría progresivamente hasta provocar la contracción del material. Cuando éste alcanza la temperatura de fusión ( $T_2$ ) pueden ocurrir dos fenómenos. El primero de ellos es el representado del punto B al C, una discontinuidad por la contracción en el volumen del líquido y la eventual cristalización del mismo. Y el segundo hasta  $T_1$ , que el líquido pase al estado de líquido subenfriado (del punto B al E) sin pasar por el punto de fusión y consecuentemente evitando la cristalización. Durante el enfriamiento, los vidrios presentan una transición reversible del estado líquido al rígido sin la aparición de fases cristalinas. Por lo tanto, no existe variación en el número de grados de libertad del sistema. A diferencia por ejemplo, de la transición líquido-sólido.

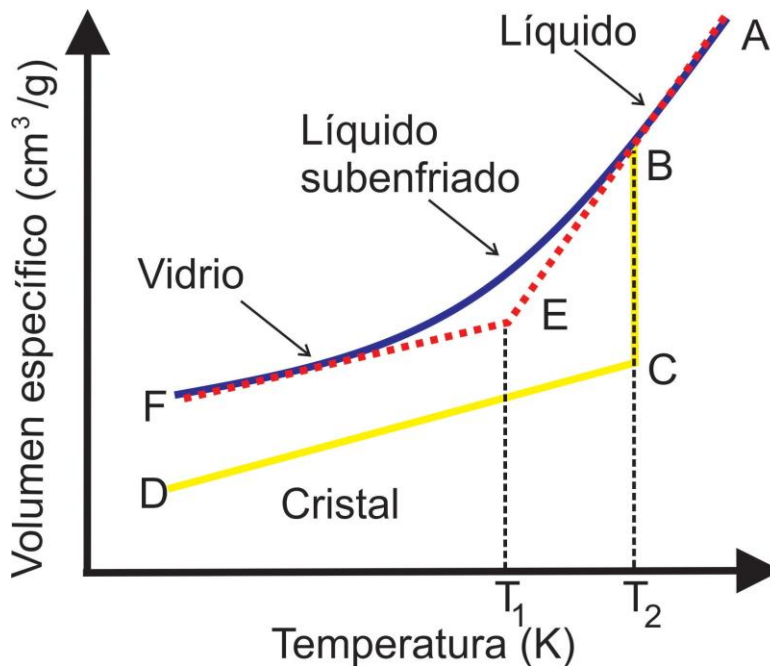


Figura 1.2: Variación del Volumen específico en función de la temperatura en materiales vítreos.

### 1.1.1.2. Triángulo de Gibbs

Para representar gráficamente las diferentes combinaciones en proporción (porcentaje molar o de masa) en una mezcla ternaria a temperatura constante, se puede utilizar un diagrama triangular. En éste tipo de gráficos, se emplean triángulos equiláteros y por consiguiente se asume que la suma de las distancias de un punto interior a los tres lados es constante e igual a 1 o bien al 100 % :

$$N_1 + N_2 + N_3 = 100 \% \quad (1.1)$$

De esta manera se pueden representar cualquier mezcla en el interior de un triángulo  $ABC$  (ver figura 1.3) en el cual los 3 lados del triángulo corresponden a los porcentajes de cada componente indicado en los vértices como reactivos puros y aumentando como se indica en la figura 1.3 donde también puede observarse que el punto de intersección  $abc$  determina una mezcla dada.

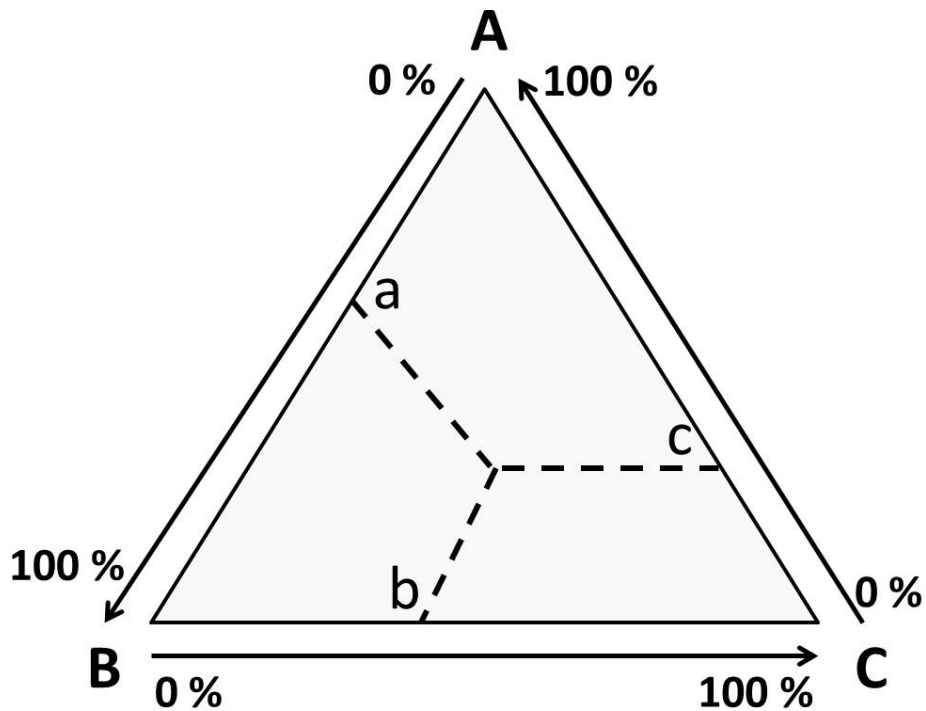


Figura 1.3: Representación de un sistema ternario (Triángulo de Gibbs).

Éstos diagramas son ampliamente utilizados en química física, petrología, mineralogía u otras ciencias para mostrar las composiciones de sistemas compuestos por tres reactivos diferentes, comúnmente se le denomina triángulo de Gibbs o un diagrama de Finetti [43].

## 1.2. Materiales luminiscentes

Un material es considerado luminiscente cuando tiene la capacidad de volver a emitir en forma de radiación luminosa, la energía que recibe mediante alguna fuente de excitación externa. Para que se considere un material luminiscente, la intensidad de la luz emitida debe ser mayor a la que podría obtenerse como radiación térmica de un cuerpo negro a la misma temperatura y se pueden observar tanto en materiales cristalinos como amorfos [1, 9].

La clasificación de los procesos de luminiscencia dependen del mecanismo de excitación, por ejemplo la bioluminiscencia depende de un proceso generado por organismos vivos, la quimioluminiscencia es el resultado de una reacción química, la electroluminiscencia es generada por medio de corrientes eléctricas aplicadas a un material y la fotoluminiscencia, donde la emisión es el resultado de la absorción de fotones. En los cristales, la luminiscencia es causada generalmente por la incorporación de compuestos o sustancias con esta propiedad o bien, por defectos estructurales que funcionan como centros ópticos activos. Por otro lado los materiales amorfos, al ser completamente desordenados es difícil atribuir las emisiones luminiscentes a imperfecciones de la red y casi siempre están asociadas a la presencia de iones y/o átomos metálicos creados a partir de la segregación (durante el proceso de síntesis) de algunos de los compuestos precursores, por la incorporación controlada de ciertos iones como tierras raras o bien, por procesos de transferencia de carga entre orbitales. Si las emisiones de luminiscencia son estudiadas sistemáticamente, es posible obtener información acerca del material, ya que este tipo de emisiones son altamente influenciadas por los entornos cercanos a los iones activos ópticamente.

Un ejemplo de materiales que poseen propiedades fotoluminiscentes en ambos estados (amorfo y cristalino), es el compuesto  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  [19]. Se ha encontrado que este efecto existe debido a procesos de transferencia de carga entre orbitales atómicos propios de la estructura. Tales son los tetraedros de unidades  $\text{VO}_4$  que poseen distorsiones en el tamaño de los enlaces (ver figura 1.4). Los espectros de emisión obtenidos para el compuesto en estado amorfo y cristalino se presentan en la figura 1.6.

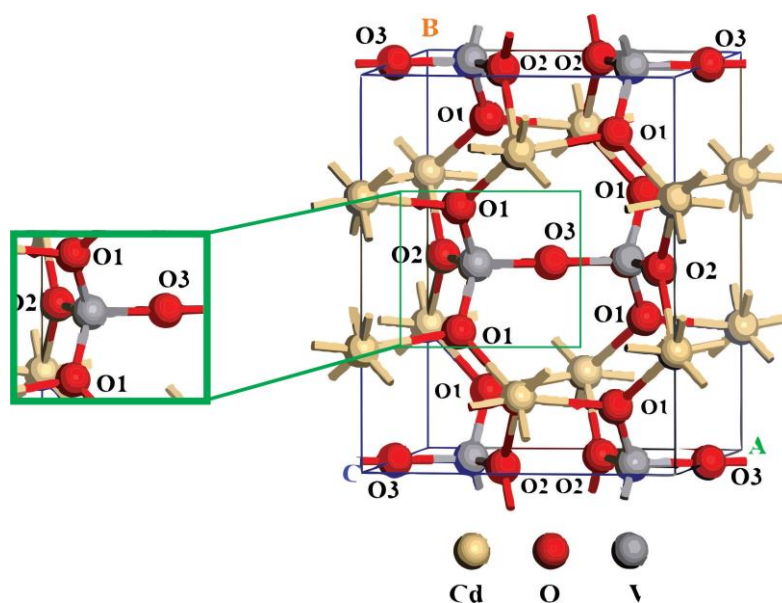


Figura 1.4: Celda unitaria del compuesto  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ .

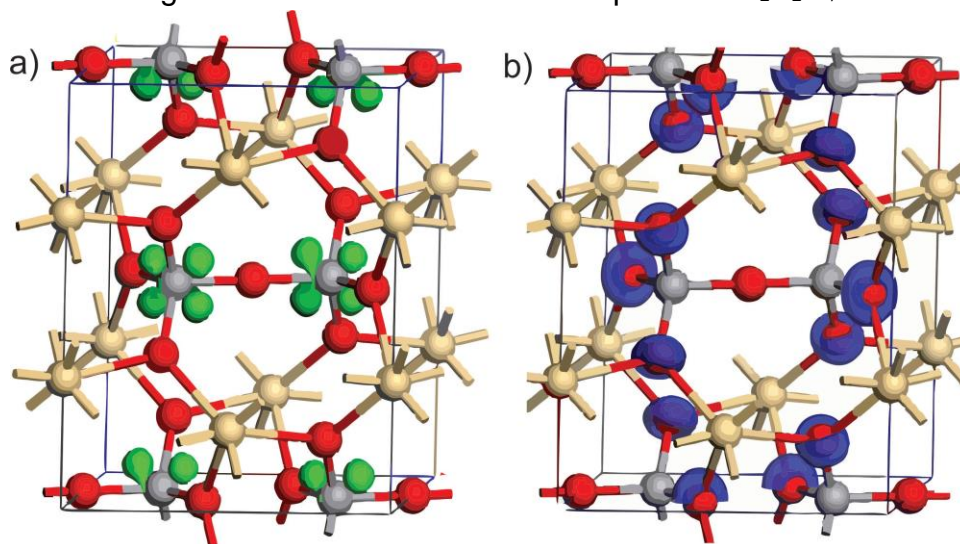


Figura 1.5: Isosuperficies HOMO y LUMO del compuesto  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  en fase cristalina.

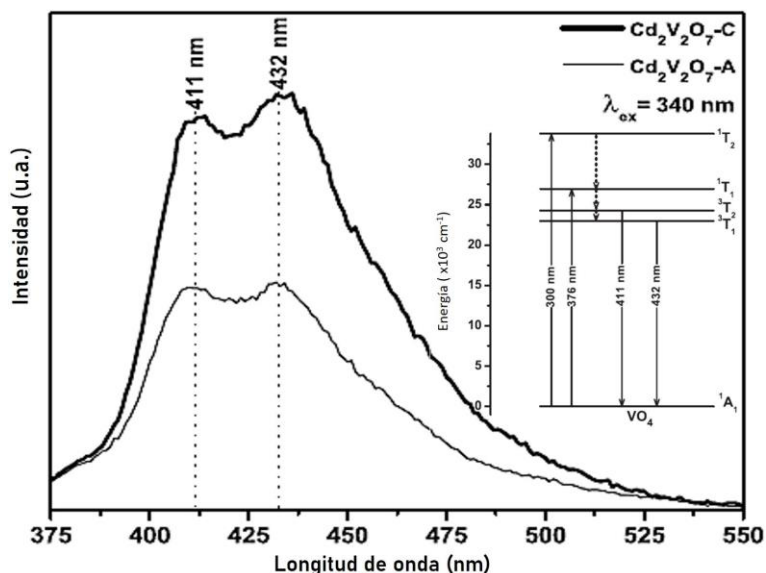


Figura 1.6: Espectros de emisión del compuesto  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  en estado amorfo y cristalino.

Ambos espectros se obtuvieron bajo la línea de excitación de 340 nm y en el rango de 375-525 nm. Presentan dos bandas anchas con máximos en 411 y 432 nm que se asocian con las transiciones ( ${}^3\text{T}_2$ ,  ${}^3\text{T}_1$ )  $\rightarrow$   ${}^1\text{A}_1$  del tetraedro  $\text{VO}_4$  y que se muestran en el recuadro de la figura 1.6. Ambas se encuentran en la tonalidad azul del espectro visible y se tienen su origen en procesos de transferencia de carga entre orbitales  $3d$  de oxígenos con coordinación cuatro y los orbitales  $2p$  de vanadios triplemente coordinados, ambos pertenecientes al tetraedro antes mencionado.

En la figura 1.5, se aprecian las isosuperficies de los orbitales moleculares de mayor energía HOMO, por la traducción al inglés *highest occupied molecular orbital* y LUMO (*lowest occupied molecular orbital*) que permiten visualizar los átomos que participan en los procesos de transferencia de carga. Esta transferencia se origina debido a la distorsión del tetraedro inducida por el enlace  $\text{V1-O3}$  cuya longitud es mayor a la de los otros enlaces (ver figura 1.4) [78].

### 1.3. Centros Ópticos

Para conocer las bandas de emisión y absorción que produce un centro óptico, es posible emplear la teoría de campo cristalino (que permite además

explicar las transiciones electrónicas de tierras raras) y algunas aproximaciones. Por ejemplo, para determinar los niveles energéticos del mismo, se puede iniciar resolviendo la ecuación de Schrodinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.2)$$

Donde  $H$  es el Hamiltoniano que incluye los diferentes tipo de interacción entre el centro óptico y los electrones, y  $\Psi$  representa las eigenfunciones del mismo. Se considera que los iones que rodean al centro óptico producen un campo electrostático en el punto donde éste se localiza y su carga no penetra en esta región, así:

$$H = H_F + H_C \quad (1.3)$$

Con  $H_F$  el Hamiltoniano del ión libre y  $H_C$  el producido por el campo cristalino. Además debe tomarse en cuenta que el  $H_F$  debe incluir las interacciones con el campo eléctrico ( $H_0$ ), perturbaciones de tipo Coulombianas ( $H_e$ ) y las interacciones espín-órbita ( $H_{SO}$ ).

$$H_F = H_0 + H_e + H_{SO} \quad (1.4)$$

Por otro lado, el  $H_C$  se establece mediante algunas consideraciones.

1. *Campo cristalino débil:* Los niveles de energía del ión se ven ligeramente perturbados y el  $H_C$  es el hamiltoniano de perturbación sobre los estados  $^{2S+1}L_J$ . Se utiliza para describir los niveles de energía de las tierras raras.
2. *Campo cristalino intermedio:*  $H_C$  es más grande que la interacción espín-órbita y se considera una perturbación de los términos  $^{2S+1}L_J$ . Es usualmente aplicado para metales de transición.
3. *Campo cristalino fuerte:* En este caso  $H_C$  domina sobre las interacciones espín-órbita y las de tipo coulombiano entre electrones. Es empleada para metales de transición.

## 1.4. Reglas de selección y transiciones permitidas

Las transiciones que son inducidas por interacciones entre el elemento de dipolo eléctrico ( $\vec{p} = \sum_{i=1}^N e\vec{r}_i$ ) y el campo eléctrico de la radiación incidente, se denominan transiciones dipolares eléctricas por lo que el hamiltoniano toma la forma:

$$H = \vec{p} \cdot \vec{E} \quad (1.5)$$

Para determinar la probabilidad de inducir una transición óptica desde un estado inicial (i) hasta un estado final (f), es necesario estimar:

$$|(\Psi_f|H|\Psi_i)|^2 \quad (1.6)$$

Con  $\vec{p}$  el momento dipolar eléctrico y  $\vec{E}$  el campo eléctrico de la radiación incidente. Suponemos que la radiación incidente posee longitud de onda mucho más grande en relación a las dimensiones del centro óptico, entonces el campo eléctrico no cambia dentro del volumen atómico y por consiguiente:

$$H_{i,f} = \vec{E}_0 \cdot \vec{\mu} \quad (1.7)$$

Donde  $\vec{\mu}$  es el elemento de matriz del momento dipolar eléctrico:

$$\vec{\mu} = (\Psi_f|e\vec{r}|\Psi_i) \quad (1.8)$$

Por lo tanto, las transiciones dipolares eléctricas son permitidas cuando  $\vec{\mu} \neq 0$ . Es decir, son permitidas cuando el estado inicial y final tienen paridad opuesta y son prohibidas cuando poseen la misma.

Esta regla, en ocasiones no se cumple para algunos centros ópticos embebidos en ciertos entornos cristalinos y pueden observarse bandas de emisión o absorción inducidas por transiciones dipolares magnéticas [49]. En este caso, las interacciones ocurren por la interacción entre el campo magnético de la radiación incidente y el centro óptico.

Es importante mencionar que las transiciones dipolares magnéticas son mucho más débiles que las dipolares eléctricas pero cuando una transición radiativa es prohibida por un proceso dipolar eléctrico, ésta puede ocurrir por un proceso dipolar magnético cuya función posee paridad par.

## 1.5. Diagramas de coordenada configuracional

Los centros ópticos activos o también conocidos como centros luminiscentes, cuando se encuentran embebidos en alguna red son partícipes de los procesos vibracionales. Bajo dos aproximaciones importantes, pueden representarse los cambios en las coordenadas del núcleo de todos los iones de la red que conforma el dicho centro y describir uno de sus modos de vibración. La primera aproximación es llamada adiabática y se asocia a Born y Oppenheimer. Ésta considera que el ión se mueve muy lentamente respecto a los electrones de valencia, asumiendo así que el movimiento electrónico tiene lugar cuando el núcleo tiene una posición fija. La segunda, permite la restricción a un solo

modo vibracional de todos los posibles en la red. De esta manera el modelo permite considerar que el ión activo ópticamente se encuentra acoplado a la red vibracional y los iones vecinos pueden afectar sus estados electrónicos mediante vibraciones.

La forma de línea de una banda de absorción óptica, puede ser representada y comprendida mediante un *diagrama de coordenadas configuracional*. Éstos, muestran las curvas de energía potencial de un centro absorbente como una función de las coordenadas configuracionales que describen algunos de los modos vibracionales simétricos (ver figura 1.7).

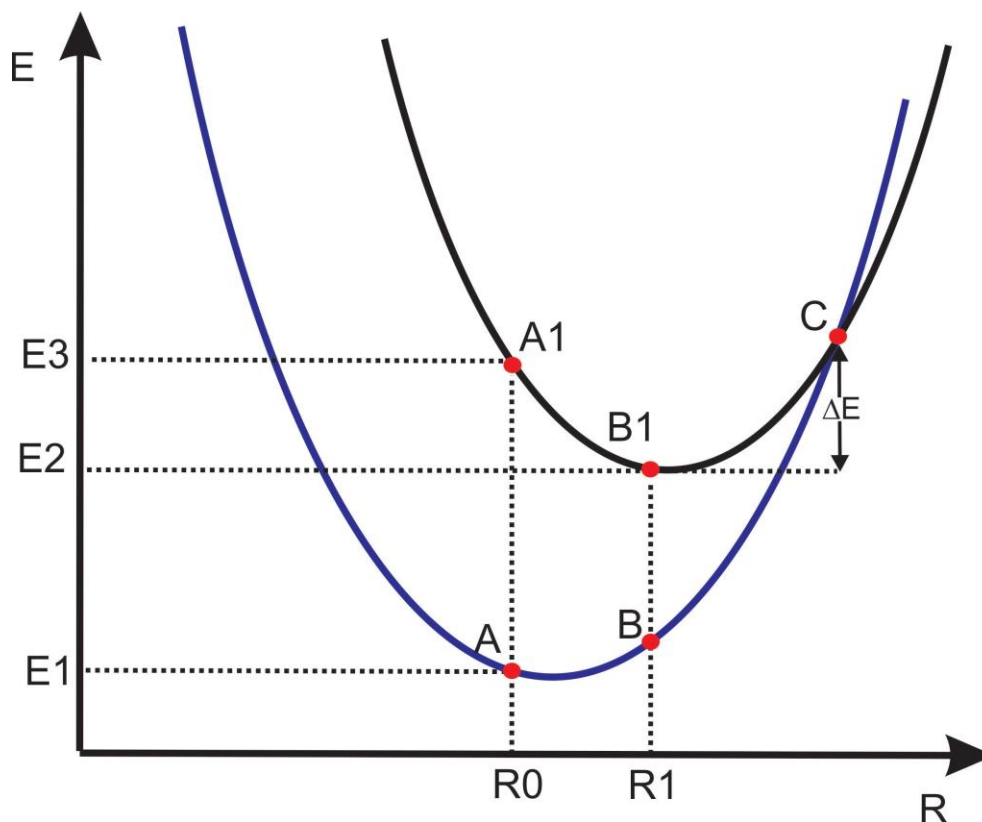


Figura 1.7: Diagrama de coordenada configuracional.

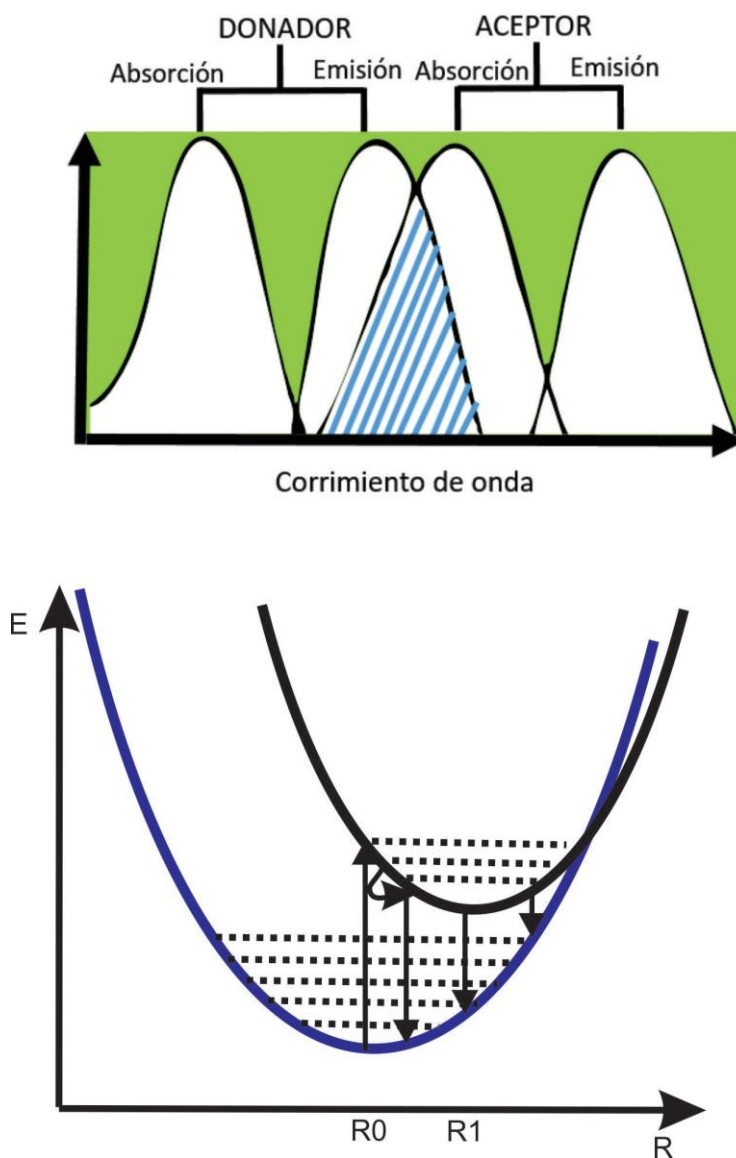


Figura 1.8: Diagrama de coordenada configuracional para absorción y emisión.

En general, están conformados por una gráfica de la energía  $E$  en función de la distancia  $R$  entre el metal-ligando. La curva que representa el estado base es de tipo parabólico, ya que se supone que los modos vibracionales de movimiento son de tipo armónicos y tiene mínimo en  $R_0$  cuyo valor que representa la

distancia de equilibrio en el estado base [49]. Desde el punto de vista mecánico cuántico, el sistema es un oscilador armónico descrito por la expresión:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 = E\Psi \quad (1.9)$$

Cuya solución permite obtener los niveles de energía:

$$E_v = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (1.10)$$

Con  $n=0, 1, 2, \dots$  y  $\nu$  la frecuencia del oscilador. La forma entonces del nivel excitado, es también una parábola pero con diferentes valores de distancia de equilibrio ( $R_0$ ) y constante  $k'$ . Tales diferencias, surgen del hecho de suponer que tanto en el estado base como excitado los enlaces químicos son diferentes y que el valor de  $R=R_1-R_0$  es únicamente una medición cualitativa de la diferencia de la interacción electrón-fonón en ambos estados pero que permite identificar las transiciones electrónicas entre los dos estados.

Así, una transición por absorción implica la excitación de un centro óptico activo desde su estado base hasta un estado de energía superior. Empleando la aproximación de *Franck-Condon* tal transición electrónica puede representarse mediante una transición vertical (por ejemplo desde A hasta A1 en la figura 1.7), debido a que la transición de un estado base a uno excitado es electrónica. Por otro lado, los desplazamientos horizontales son de tipo nuclear con R la distancia intranuclear.

Las transiciones de absorción óptica inician en el nivel vibracional más bajo con ( $\nu=0$ ) y en  $R_0$ , que es el valor donde la función de onda vibracional tiene un valor máximo. En el estado excitado, la única diferencia respecto al estado base es la distancia de equilibrio ( $R_1$ ) por lo que la parábola superior se encuentra desplazada.

El objetivo principal de la creación de centros ópticos en un sistema, radica en la posibilidad de crear niveles de energía dentro de la banda prohibida que consecuentemente produzcan nuevas bandas ópticas. Entre los centros ópticos con potenciales aplicaciones tecnológicas se encuentran los lantánidos y tierras raras.

### 1.5.1. Iones de Tierras Raras

El conjunto de elementos llamado *tierras raras*, refiere a la tabla periódica y a dos grupos de 14 elementos cada uno. El primer grupo los lantánidos, se caracterizan por poseer llena la capa *4f*. Inician con el Cerio (Ce) cuyo número

atómico ( $Z$ ) es el 58, y finaliza con el Lutecio ( $Z=71$ ). El segundo grupo está conformado por los actínidos, ellos poseen llena la capa  $5f$  y van desde el Torio ( $Z=90$ ) hasta el Lawrencio ( $Z=103$ ). Estos elementos poseen importantes características que los distinguen de otros iones ópticamente activos: pueden absorber y emitir con alta eficiencia en intervalos cortos alrededor de ciertas longitudes de onda. En particular, los lantánidos, poseen niveles electrónicos con tiempos de vida relativamente largos y sus eficiencias cuánticas pueden ser grandes.

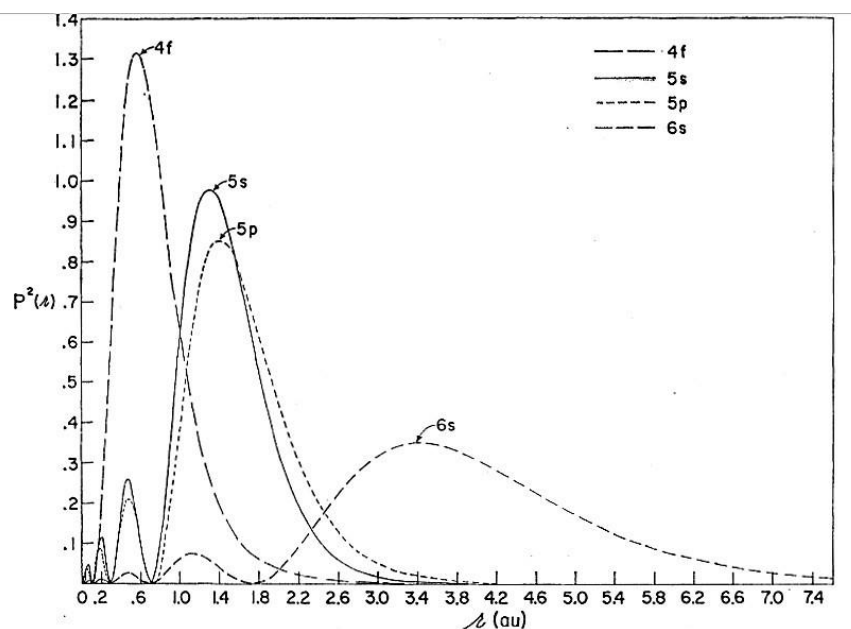


Figura 1.9: Representación de la distribución radial de los orbitales atómicos  $4f$ ,  $5s$ ,  $5p$  y  $6s$  en función a la distancia del núcleo [44].

Presentan radios iónicos y comportamientos químicos similares pero dependientes de su configuración electrónica, la cual es en general de la forma  $[Xe]6s^2 4f^n$  donde  $n$  toma valores entre 0 y 14. La mayoría presentan el estado de oxidación +3 como el más estable. Una de sus características principales es que los electrones de valencia pertenecientes a la capa  $4f$  se ven muy poco afectados (ver figura 1.9) por el medio ambiente ya que se encuentran apantallados por campos externos producidos por los electrones de las capas  $5s^2 5p^6$  [9, 28, 29]. En la figura 1.9, se puede observar la distribución radial de probabilidades para

el ión de Gd [44] el cual es muy similar a los obtenidos para los demás elementos de este grupo.

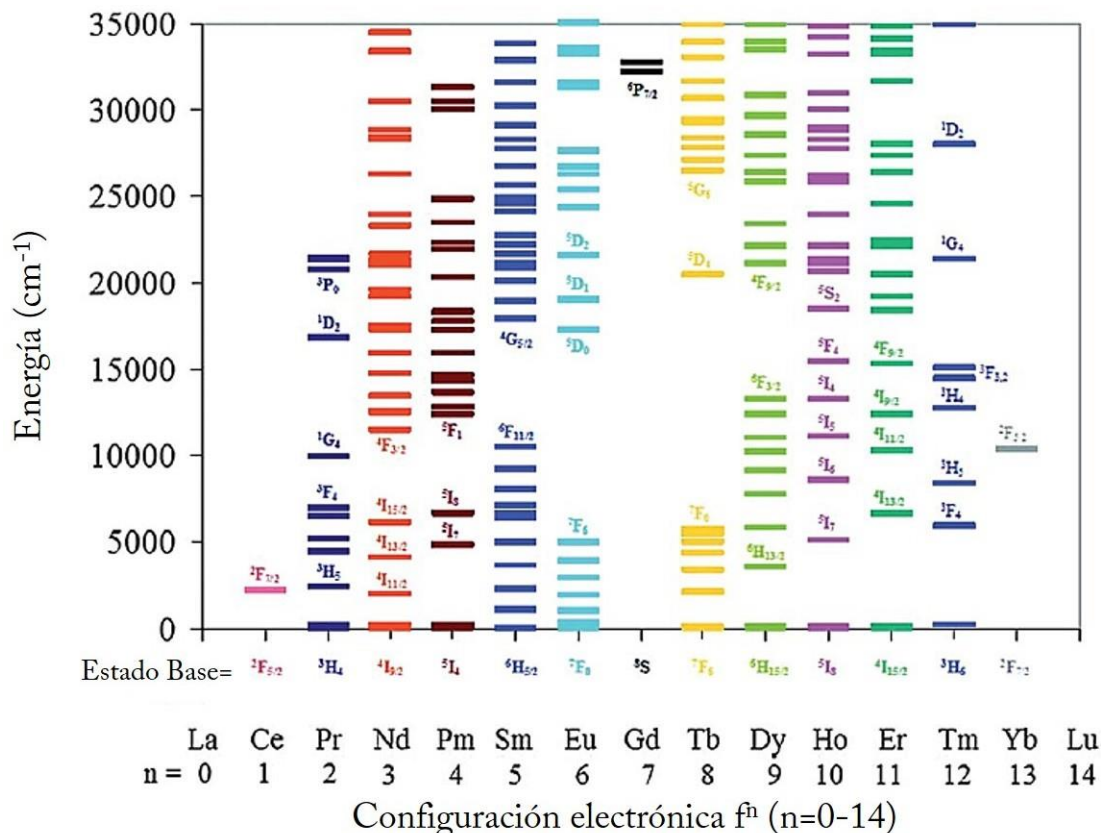


Figura 1.10: Diagrama de Dieke, representación de los niveles electrónicos del grupo de elementos denominado tierras raras [44].

La mayoría de este tipo de iones, tienen emisiones luminiscentes en las regiones visible e infrarroja del espectro debido a las transiciones  $4f$  de los electrones de valencia como se puede apreciar en el diagrama de Dieke presentado en la figura 1.10. Los iones (generadores del campo cristalino débil) de la matriz que aloja a los lantánidos provocan un ligero desplazamiento en la energía de los estados y el desdoblamiento de niveles adicionales provocando que el término  $H_{SO}$  para el ión libre domine sobre el término de  $H_C$  y el espectro óptico de los iones trivalentes es prácticamente igual al del ión libre.

En esta investigación se realizó la selección del erbio ( $\text{Er}^{3+}$ ), Iterbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ) y Cerio ( $\text{Ce}^{3+}$ ) como iones impurificantes. Varias características particulares se pueden predecir, tales como un menor número de estados excitados debido a un número reducido de componentes de campo cristalino de los niveles  $J$ ; transiciones  $f-f$  del tipo dipolo eléctrico prohibidas por restricciones de simetría; niveles de energía bien definidos y vidas medias de los estados excitados considerables, por ello, constituyen sistemas ideales para este tipo de estudios. A continuación, en la tabla 1.1 se presentan brevemente algunas de las características principales de los iones lantánidos seleccionados como dopantes para este proyecto de investigación.

Elemento	$\text{Er}^{3+}$	$\text{Yb}^{3+}$	$\text{Ce}^{3+}$
Propiedad			
Configuración electrónica	$[\text{Xe}]4f^7 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^1 6s^2$
Grupo	3	3	3
Periodo	6	6	3
Número atómico	68	70	58
Masa atómica (g/mol)	167.26	173.04	140.16
Radio atómico (Å)	1.73	1.94	1.82
Estados de oxidación	+3	+2,+3	+3,+4

Tabla 1.1: Propiedades de los iones Erblio, Iterbio y Cerio.

## Erbio ( $\text{Er}^{3+}$ )

El químico sueco Carl Gustav Mosander descubrió el erbio en 1843 en forma de óxido, pero hasta 1934 no se obtuvo el metal puro. La importancia técnica del metal se limita a aplicaciones especiales en la tecnología nuclear y la metalurgia. El tiempo de vida (1 ms) relativamente largo del estado  $^4I_{11/2}$ , hace relativamente fácil el bombeo de  $\text{Er}^{3+}$  con radiación láser de 980 nm, lo cual conduce a emisiones en el visible e infrarrojo mediante procesos up-conversion y down conversión, respectivamente. El  $\text{Er}^{3+}$ , ha sido ampliamente estudiado y enfocado para aplicaciones láseres en  $1.5 \mu\text{m}$  principalmente, debido a que la transición  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  posee tiempos de vida relativamente largos lo cual aumenta la probabilidad y la tasa de transiciones al ser bombeado con algunos tipos de fuentes [1, 9]. A pesar de ello, este ión, posee una sección transversal de absorción pequeña cuando se bombea con 970-980 nm.

## Iterbio ( $\text{Yb}^{3+}$ )

Se descubrió en 1878 en Ginebra por el químico suizo Jean Charles de Marignac quien le puso el nombre de Iterbio. Es un elemento metálico, blando, maleable y dúctil, con brillo plateado. El iterbio tiene aplicaciones potenciales en aleaciones, electrónica y materiales magnéticos. Es un elemento químico con el símbolo del elemento Yb. En la tabla periódica pertenece al grupo de los lantánidos y, por lo tanto, también pertenece a los metales de las tierras raras. La determinación de las propiedades físicas y químicas de este elemento solo se pudo lograr hacer hasta 1953, después de la producción del metal puro [1]. La incorporación del  $\text{Yb}^{3+}$ , permite nuevas rutas de procesos de transferencia de energía entre iones y como consecuencia directa se emplea como co-dopante para que los procesos luminiscentes sean más eficientes mediante diversos mecanismos de transferencia de energía.

## Cerio ( $\text{Ce}^{3+}$ )

Es uno de los lantánidos más abundantes, duro, de color gris acerado. Se descubrió, como óxido, en 1803 por los químicos suecos Jöns Jakob Berzelius y Wilhelm Hisinger, y en el mismo año e independientemente, por el químico alemán Martin Heinrich Klaproth. El cerio debe su nombre al asteroide Ceres. Se encuentra en muchos minerales como la arena de monacita y la cerita. Reacciona con los ácidos diluidos y con el agua (dando hidrógeno). Es inestable en el aire seco, pero se cubre de una capa de óxido en el aire húmedo. En presencia del oxígeno arde entre 150 °C y 180 °C. Los ácidos diluidos lo atacan con facilidad y aún el agua es descompuesto poco a poco. Su utilización mas común es en las piedras de los encendedores, debido a que da chispas con el eslabón cuando está presente en aleaciones con Fe. El óxido de cerio, se usa para el pulido de lentes. El sulfato cérico se utiliza como agente oxidante en química analítica, en fotografía y en hornos autolimpiables. Sus derivados se usan en pirotecnia y como materiales cerámicos. Los compuestos de cerio se emplean en la fabricación de vidrios, cerámicas, filamentos y células fotoeléctricas. En las aleaciones de los imanes permanentes. Todos los óxidos del cerio, calcinados al aire se convierten en óxido cérico, perdiendo o absorbiendo oxígeno del aire [1, 9].

## 1.5.2. Procesos de transferencia de energía

Existen dos rutas principales para la generación de materiales ópticamente activos mediante procesos fotoluminiscentes. La primera de ellas, se denomina *fotoluminiscencia intrínseca* y es aquella generada a partir de procesos de transferencia de energía dentro de elementos que conforman el material bajo estudio. Los cuales pueden ser por ejemplo, poliedros conformados por iones particulares de la composición química y posibles distorsiones entre ellos. Lo cual, induce la creación de degeneraciones de los niveles de energía dentro del  $E_g$ , que posteriormente funcionan como *trampas* para los electrones al ser excitados por una fuente externa que decaer de dichas trampas, pueden hacerlo de forma radiativa [9, 28]. La segunda ruta, es mediante el dopaje controlado y generando así el efecto conocido como *fotoluminiscencia extrínseca*. Los iones empleados como dopante se eligen de acuerdo a las propiedades ópticas del material que los alojará y a medida en que dichos iones se ven inmersos en diferentes matrices, sus efectos pueden o no, verse afectados por las mismas. Esto, depende en gran medida del tipo de iones empleados y la distribución de sus niveles electrónicos, comparados con los de la matriz huésped. Si la diferencia entre dos niveles electrónicos del ión dopante se encuentran dentro del  $E_g$  de la matriz, es posible comprender el nuevo material como un medio efectivo con estos nuevos niveles y generar emisiones radiativas a partir de ellos. Por otro lado, si existe afinidad en la diferencia de energía entre al menos dos niveles del ión dopante, se cumple una condición de resonancia que puede incluso dar lugar a procesos de transferencia de energía *matríz-ión*.

Si la luz incide sobre la materia, pueden ocurrir diferentes acontecimientos:

- El fotón pasa a través del material sin obstáculos y en la misma dirección (transmisión, por ejemplo: la luz incide sobre vidrio)
- El fotón incide sobre un átomo y se refleja de vuelta con la misma energía en una dirección diferente (reflexión, por ejemplo: la luz incide en un espejo)  
El fotón es absorbido por la materia y la energía del fotón se transfiere de ese modo a la materia y lleva a un aumento del contenido de energía. Esto puede ocurrir en forma de calor y/o estimulación eléctrica de la materia.

La luminiscencia es la emisión de fotones (luz) que se generan en el regreso de los electrones del estado excitado al estado energéticamente inferior. También es posible distinguir entre fluorescencia y fosforescencia. Se habla de fluorescencia cuando la emisión de fotones por el material excitado decae inmediatamente o dentro de unos pocos nanosegundos después del final de

la estimulación. De fosforescencia, por el contrario, cuando la emisión de luz continúa después del rango de nanosegundos hasta el rango de milisegundos, e incluso puede extenderse en el segundo. Si un electrón es excitado, es posible que al perder energía no decaiga a su nivel fundamental y quede atrapado en un nivel energético intermedio. Lo cual se puede observar si el fotón emitido tiene menos energía que la del fotón de excitación. Si la excitación se realiza por ejemplo con luz ultravioleta, la emisión se observa normalmente en el rango visible. La diferencia de energía entre el fotón absorbido y el fotón emitido es el desplazamiento de Stokes [49]. Partiendo de esta premisa, es posible observar diferentes fenómenos por ejemplo, que mediante algunos mecanismos dos fotones con energías comprendidas en el infrarrojo puedan producir un fotón de energía en el visible.

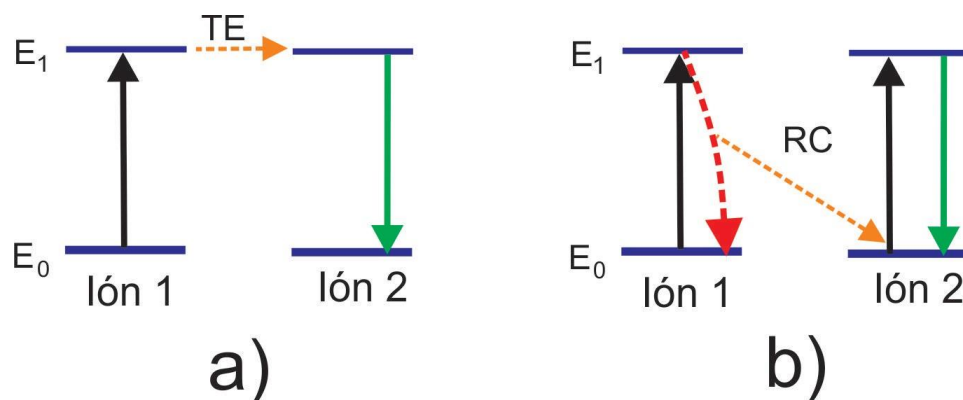


Figura 1.11: Representación gráfica de los procesos no radiativos de transferencia de energía.

Para excitar los electrones hacia niveles superiores existen numerosos mecanismos. A continuación se describen algunos de ellos:

- **Absorción en el estado fundamental (GSA) o absorción en el estado excitado (ESA):** Este proceso consiste en la absorción consecutiva de fotones en un ion, en el estado fundamental y acto seguido en un estado excitado de manera que en la desexcitación al nivel fundamental se emite un fotón de energía superior a cualquiera de los fotones inicialmente absorbidos.
- **Procesos cooperativos:** Dos iones excitados interactúan con un tercero para proporcionarle la energía de excitación o bien combinan su luminiscencia.

- **Procesos no radiativos (NRD):** Son aquellos en los que al regresar al estado base, no liberan su energía mediante emisiones de fotones. Esta energía puede ser transformada en fonones o vibraciones de la red, o calor.
- **Transferencia de energía (ET):** Este proceso ocurre cuando un ión excitado le transfiere energía a un ión vecino (si éste último ya se encontrase en un estado excitado, pasaría a un nivel excitado superior), el cual emitirá un fotón en su desexcitación. Este proceso puede ser descrito mediante la siguientes relaciones:



Donde  $D$  representa al ión donador de energía,  $A$  al ión aceptor y el asterisco indica que se encuentra en estado excitado.

- **Conversión descendente o down-conversion:** Se generan dos fotones de menor energía por cada fotón absorbido. En el proceso, se transforma el fotón inicial, cuya energía es  $n$  veces mayor al gap del material, en  $n$  fotones de energía menor. Existen diferentes procesos para llevar a cabo este mecanismo de conversión y se presentan en la figura 1.12. El inciso a), muestra a un solo ión participando en éste proceso como se menciona en la descripción inicial. El inciso b) involucra dos iones, de los cuales el que es excitado por la fuente externa libera parte de su energía en forma no radiativa y decae hacia el nivel E2. Esta energía se transfiere mediante el mecanismo de relajación cruzada a un tercer ión en el estado base, excitándolo para que se recombine desde el nivel E2 al igual que el primer ión. La tercera posibilidad es que el primer ión al relajarse del nivel E3 al E2 emita un fotón y la energía restante la transfiera a un ión vecino para que pase a un estado E2 y emita radiativamente también. Y el último proceso que involucra al menos a tres iones vecinos, requiere de un ión excitado hasta el nivel E3 que al relajarse no radiativamente transfiere parte de su energía mediante el proceso de relajación cruzada y seguido de otro de transferencia de energía hacia otro ión. Ambos iones receptores son los encargados de producir los dos fotones emitidos de menor energía.

Mecanismos de Conversión Descendente

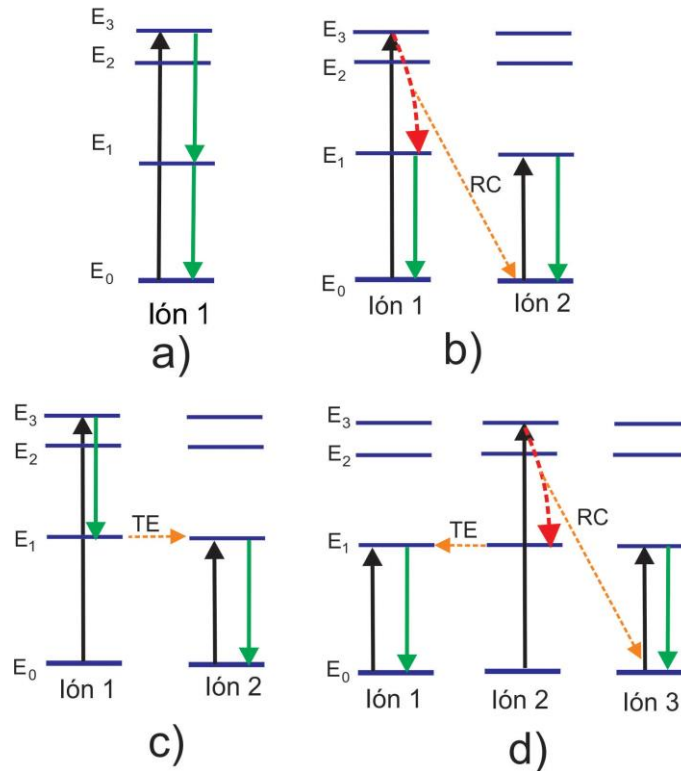


Figura 1.12: Representación esquemática de los procesos tipo *Down-conversion*.

- Conversión ascendente (up-conversion):** es un proceso en el cual la absorción de dos o más fotones conlleva la emisión de un fotón de longitud de onda menor a la longitud de onda de excitación, es decir, de mayor energía. Esta emisión es de tipo anti-Stokes. En la figura 1.13, puede verse un esquema de cada uno de ellos. En el caso a), un ión realiza todo el proceso mencionado para emitir un fotón de mayor energía. Requiere de tiempos de vida relativamente largos del nivel  $E_1$  para poder ser bombeado consecutivamente. En el esquema b), se involucra la transferencia entre dos iones diferentes que combinan la energía absorbida para reemitirla radiativamente. En el tercer esquema c), se ilustra la emisión de dos fotones a través de al menos tres iones. En este caso, dos absorben la energía proveniente de la fuente externa para pasar a un nivel excitado. Seguido de

un proceso de transferencia de energía a un tercer ión que emitirá desde el nivel  $E_3$ .

### Mecanismos de Conversión ascendente

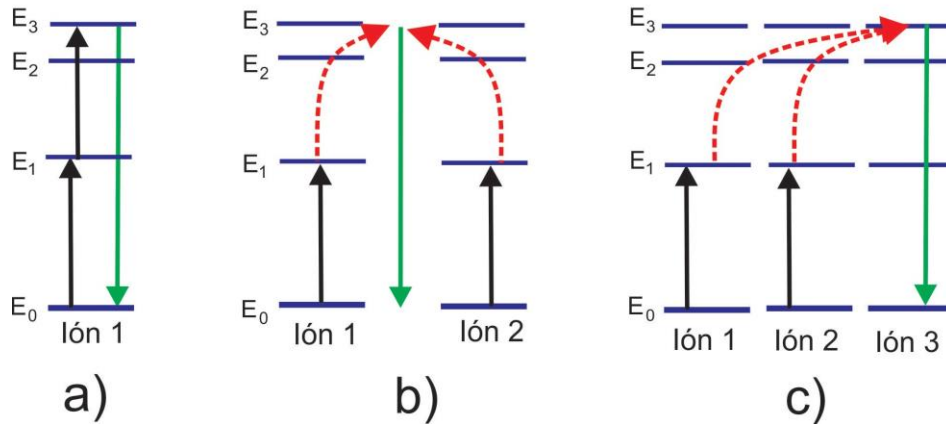


Figura 1.13: Representación esquemática de los procesos tipo *Up-conversion*.

#### 1.5.2.1. Fenómeno de extinción por concentración

Al introducir iones ópticamente activos dentro de un material, en principio se espera que la intensidad de la luminiscencia aumente a la par que la concentración de tales iones. Sin embargo, eso ocurre experimentalmente sólo hasta cierta concentración. Después de la cual la intensidad se ve parcial o casi totalmente atenuada respecto a las concentraciones previas. Este efecto es conocido como *extinción por concentración* o en inglés como "*quenching*". Este fenómeno, se vincula a la transferencia de energía efectiva entre centros luminiscentes que se encuentran alrededor de una distancia crítica. Esta distancia, es suficiente para favorecer en demasía los procesos de transferencia de energía a tal grado que la probabilidad de transferencia es mucho mayor que la de emisión de algún fotón. Se dice entonces, que predominan los siguientes dos mecanismos:

- Transferencia de energía entre centros ópticos activos (ET): Cuando la energía de excitación externa es absorbida y retransmitida entre una gran cantidad de iones o defectos antes de ser emitida. Es decir, siempre existe una cantidad de centros aceptores de tal manera que la energía es

transferida fácilmente. Esto provoca la creación de sumideros de energía y disminuye drásticamente la tasa de emisiones.

- Relajaciones cruzadas (CR): Este mecanismo de relajación no radiativa, se produce entre niveles energéticos resonantes de dos centros ópticos idénticos adyacentes. Uno de ellos actúa como donante y el otro como aceptor

## 1.6. Métodos ópticos de análisis

Se consideran métodos ópticos de análisis, todos aquellos que miden la radiación electromagnética que emana de la materia o que interacciona con ella mediante fenómenos tales como emisión, absorción, dispersión, refracción, interferencia y difracción [60]. Esto incluye todos los campos del espectro electromagnético y se estudia su interacción con la materia y cada método de análisis se basa en una región y los mecanismos mencionados. Usualmente, se realiza la clasificación en dos tipos generales de métodos ópticos, los espectroscópicos y los no espectroscópicos.

Los métodos espectroscópicos, se basan en la medida de la intensidad y la longitud de onda de la energía radiante. Miden espectros que son debidos a transiciones entre estados de energía característicos y se clasifican en tres tipos fundamentales de espectros: de emisión, absorción y Raman. Por otra parte, los métodos no espectroscópicos, se basan en la interacción de la radiación y la materia que produce un cambio en la dirección o en las propiedades físicas de la radiación electromagnética.

El proceso de caracterización de un material, conlleva el uso de diversas técnicas experimentales complementarias puesto que ninguna hasta hoy en día puede aportar al mismo tiempo, toda la información relevante que distinga al material bajo estudio. Es por ello que en este capítulo se abordarán los fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización empleadas a lo largo de esta tesis.

### 1.6.1. Absorción óptica

Cuando la radiación electromagnética interacciona con la materia, ocurre el fenómeno de absorción si la frecuencia de la radiación coincide con la energía necesaria para que el sistema pase a un nivel de energía superior y permitido [60]. Esta radiación, puede ser reemitida o bien transformarse en otro tipo

de energía, como calor o energía eléctrica. En general, todos los materiales absorben en algún rango de frecuencias. Aquellos que absorben en todo el rango de la luz visible son llamados materiales opacos, mientras que si dejan pasar dicho rango de frecuencias se les llama transparentes. Es precisamente este proceso de absorción y posterior reemisión de la luz visible lo que da color a la materia.

### 1.6.1.1. Ley de Beer-Lambert-Bouger

Existen fundamentalmente dos leyes que rigen el comportamiento de la radiación absorbida por la materia. La primera de ellas fue formulada por Pierre Bouger en 1729 y reestablecida por Johann Heinrich Lambert en 1768 [60]. Esta ley, predice el efecto que produce el espesor medio de la muestra sobre la radiación que absorbe. Por otro lado, la segunda ley formulada por August Beer en 1852 establece el efecto de la concentración y es conocida como Ley de Beer

Beer y Lambert propusieron que la absorbancia de una muestra a determinada longitud de onda depende de la cantidad de especie absorbente con la que se encuentra la luz al pasar por la muestra. La ley explica que hay una relación exponencial entre la transmisión de luz a través de una sustancia y la concentración de la sustancia, así como también entre la transmisión y la longitud del cuerpo que la luz atraviesa. Las unidades del coeficiente de absorción de un material sólido y de espesor conocido ( $a$ ) son inversas de la longitud (por ejemplo  $\text{cm}^{-1}$ ). El valor del coeficiente de absorción varía según los materiales absorbentes y con la longitud de onda para cada material en particular y se suele determinar experimentalmente. Tiende a no ser válida para concentraciones muy elevadas, especialmente si el material dispersa la luz. Para esos casos es posible emplear técnicas complementarias [60].

Mediante la espectroscopia óptica se puede identificar la respuesta de un material respecto a la incidencia de radiación electromagnética y es una técnica no destructiva ni invasiva. Entre las técnicas más utilizadas se encuentran la espectrometría de absorción óptica para muestras transparentes y reflectancia difusa para las muestras dispersivas. Se realiza la comparación entre dos haces, uno de referencia y otro que pasa a través de la muestra, detectando la diferencia de intensidades en función de la longitud de onda; con ello pueden identificarse las especies que absorben energía. Generalmente se pueden identificar dos tipos de transiciones ópticas que ocurren en el borde de absorción principal de materiales cristalinos y amorfos [60, 61]. Estas bandas de absorción corresponden a transiciones directas e indirectas respectivamente y en ambos casos las ondas electromagnéticas interactúan con los electrones de la banda

de valencia. En los materiales vítreos, la banda de conducción se ve influenciada por los aniones y los cationes comúnmente juegan un papel indirecto pero significativo.

### 1.6.1.2. Estimación de Band Gap

Tomando en cuenta la Ley de Beer-Lambert Bouguer; la absorción (A) está dada por:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = al \quad (1.14)$$

Donde A es la absorción del material en términos de la transmitancia denotada por  $I$  que corresponde a la del material, e  $I_0$  la de referencia,  $a$  el coeficiente de absorción y  $l$  el espesor del material. Entonces:

$$a = A/l \quad (1.15)$$

Por otro lado de la Ley de Tauc se tiene que:

$$(ah\nu)^n = h\nu - E_g \quad (1.16)$$

Con  $n= 2$  para transiciones directas permitidas y  $n=1/2$  para transiciones indirectas permitidas. Finalmente, comparando 1.16 con un ajuste lineal podemos encontrar el valor estimado para el band gap de nuestro material como:

$$E_g = -\frac{b}{m} \quad (1.17)$$

Es así, como se obtiene el valor estimado para el  $E_g$  a partir de un espectro de absorción óptica de muestras con espesores conocidos.

### 1.6.1.3. Bordes de absorción y Ley de Urbach

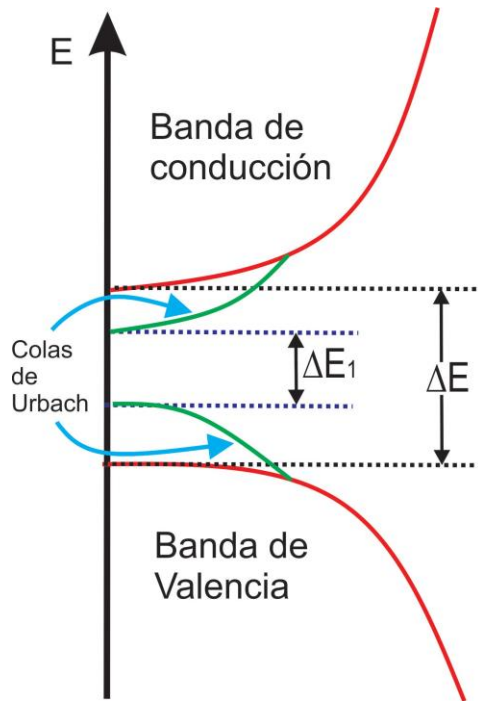


Figura 1.14: Representación gráfica de las Energías de Urbach.

A lo largo de la curva del coeficiente de absorción y cerca del borde de la banda óptica aparece una región exponencial llamada *borde de absorción de Urbach* (ver Figura 1.14). Este crecimiento exponencial aparece más pronunciado en los espectros de materiales poco cristalinos y amorfos. Debido a que tienen estados localizados que se extienden en el intervalo del ancho de banda prohibido. La dependencia espectral del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) y la energía fotónica ( $h\nu$ ) se conoce como la regla empírica de Urbach y se representa mediante la siguiente ecuación:

$$\alpha = a_0 e^{h\nu/E_U} \quad (1.18)$$

Donde  $a_0$  es una constante y  $E_U$  denota la energía de la *cola* de la banda o, a veces, llamada energía de Urbach. Depende débilmente de la temperatura y a menudo se relaciona con estados localizados en el intervalo de  $E_g$ . Tomando el

logaritmo de los dos lados de la última ecuación, por lo tanto, se puede obtener una ecuación de ajuste lineal de la siguiente manera:

$$\ln a = \ln a_0 + (hv/E_U) \quad (1.19)$$

Por lo tanto, la energía de Urbach se puede obtener de la pendiente de la línea recta de trazado  $\ln a$  contra la energía del fotón incidente ( $hv$ ).

### 1.6.1.4. Efecto Burstein-Moss

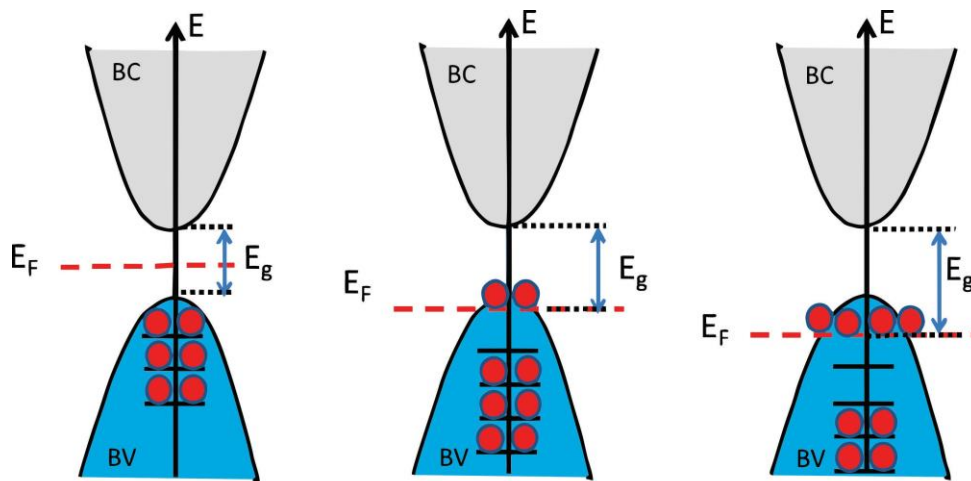


Figura 1.15: Representación gráfica del efecto Burstein-Moss.

El efecto Moss-Burstein, es el fenómeno en el cual el intervalo de  $E_g$  de un semiconductor aumenta a medida que el borde de absorción se mueve hacia energías más altas, como resultado de la generación de estados cercanos a la banda de conducción por efecto de la concentración de portadores excedente [62, 63]. En semiconductores altamente dopados, el nivel de Fermi se encuentra entre las bandas de conducción y valencia. Por ejemplo, en semiconductores *tipo n* dopados, a medida que aumenta la concentración de dopaje, los electrones comienzan a poblar estados dentro de la banda de conducción que desplazan el nivel de Fermi a una energía más alta. De esta manera el  $E_g$  medido de un semiconductor, se puede denominar como  $E_g$  *aparente*. En el caso de un semiconductor degenerado, un electrón de la parte superior de la banda de valencia solo puede excitarse en la banda de conducción por encima del nivel

de Fermi (que ahora se encuentra en la banda de conducción) ya que todos los estados por debajo del nivel de Fermi son estados ocupados. El principio de exclusión de Pauli prohíbe la excitación en estos estados ocupados. Por lo tanto, observamos un aumento en el intervalo de  $E_g$  aparente [62,65]. Este efecto puede observarse esquemáticamente en la Figura 1.15 y representado mediante la siguiente ecuación:

$$E_g = E_{g,real} + O E_{g,B-M} \quad (1.20)$$

Usualmente, los materiales semiconductores son clasificados por el tipo de portadores mayoritarios que poseen. Un semiconductor de tipo  $p$ , se puede obtener cuando una impureza trivalente se agrega al semiconductor puro mientras que al incorporar una impureza pentavalente, se obtiene un semiconductor de tipo  $n$ . En un material tipo  $p$ , los portadores mayoritarios (generados por las impurezas) son agujeros, y los portadores minoritarios son electrones. En el semiconductor de tipo  $n$ , ocurre la situación opuesta. Así, la densidad electrónica es mucho mayor que la densidad de huecos ( $n_h$ ) en el tipo  $n$ , mientras que en el tipo  $p$  la densidad del agujero es mucho mayor que la densidad de electrones ( $n_e$ ). En un semiconductor de tipo  $n$ , el nivel de energía del donante está cerca de la banda de conducción y lejos de la banda de valencia. Mientras que en el semiconductor de tipo  $p$ , el nivel de energía del receptor está cerca de la banda de valencia y lejos de la banda de conducción. El nivel de Fermi del semiconductor de tipo  $n$  se encuentra entre el nivel de energía del donante y la banda de conducción, mientras que el nivel de Fermi del semiconductor de tipo  $p$  se encuentra entre el nivel de energía del receptor y la banda de valencia. Los portadores mayoritarios se mueven de mayor a menor potencial en el tipo  $p$  mientras que, en el tipo  $n$ , los operadores mayoritarios se mueven de menor a mayor potencial.

## 1.6.2. Espectroscopía Raman

El efecto Raman fue descubierto en 1928 por el físico C. V. Raman. Proporciona información molecular, permite conocer la composición química y estructural de una muestra a partir de sus propiedades vibracionales. Puede emplearse como técnica complementaria a la espectroscopía infrarroja ya que presenta algunas ventajas respecto a ésta. Por ejemplo, la espectroscopía Raman permite emplear agua como disolvente, permite estudiar modos de vibración simétricos y la intensidad de una línea Raman es directamente proporcional a la concentración. Los espectros, suelen ser más sencillos debido

principalmente a que los armónicos y efectos de combinación son débiles en comparación con las frecuencias fundamentales [60].

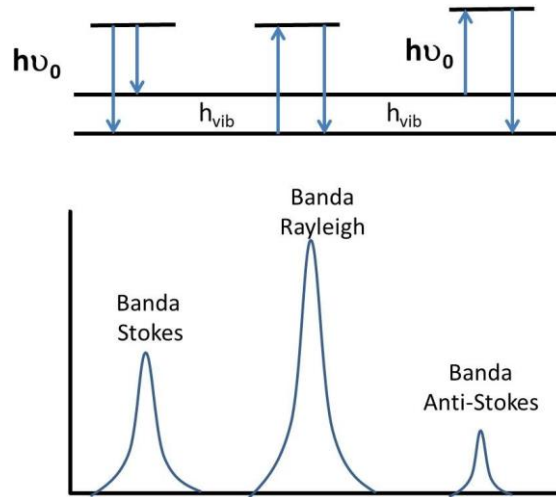


Figura 1.16: Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman Anti-Stokes.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de luz monocromática con frecuencia característica  $\nu_0$  sobre una muestra produciendo así, un proceso de dispersión inelástico en el que los fotones incidentes ganan o pierden energía debido a la creación o destrucción de fonones en el material. La mayor parte de la luz incidente que se mantiene en  $\nu_0$  se denomina dispersión Rayleigh y no proporciona información sobre la muestra mientras que, la luz dispersada con frecuencias distintas a la incidente (mayores o menores a  $\nu_0$ ), se denomina dispersión Raman y son características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra [60]. Este tipo de dispersión también se puede interpretar como un corrimiento de frecuencia de la luz dispersada que corresponde a una pérdida o ganancia de energía (proceso Stokes o anti-Stokes respectivamente) como se puede ver esquemáticamente en la Figura 1.16 donde cada estado de energía se representa por medio de una línea horizontal. En tal esquema se pueden distinguir los casos siguientes:

- Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético así, la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del

choque y el fotón dispersado tiene la frecuencia  $\nu_0$  incidente, dando lugar a la dispersión Rayleigh.

- Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta de  $\nu_0$ , se dice que el choque es inelástico (existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón). En este caso pueden darse dos fenómenos:
  1. Si el fotón dispersado tiene una frecuencia *menor* a la del incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que después de pasar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente de esta forma el fotón es dispersado con frecuencia  $\nu_0 - \nu_p$  y se produce la dispersión *Raman Stokes*.
  2. Si el fotón dispersado tiene una frecuencia *mayor* a la del incidente, la transferencia de energía se da de la molécula hacia el fotón lo cual significa que la molécula, antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después pasa a este estado. El fotón es dispersado con frecuencia  $\nu_0 + \nu_p$  y se produce la dispersión *Raman anti-Stokes*.

Cada material posee un conjunto de frecuencias  $\nu_r$  propias de su estructura poliatómica a partir del tipo de enlaces que lo conforman. En un espectro Raman estas propiedades son observadas a partir de los cambios en la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado con  $\nu_0$ .

Como se puede observar en la Figura 1.16 un espectro Raman se conforma por una banda principal (Rayleigh) y dos conjuntos de bandas secundarias (Raman Stokes y Raman Anti-Stokes).

### 1.6.3. Espectroscopía de emisión: Fotoluminiscencia

Fotoluminiscencia se refiere al fenómeno de absorción y emisión de fotones por un material que se encuentra bajo excitación óptica. Una vez que un ión ha alcanzado un estado excitado, su decaimiento hacia estados de menor energía ocurre a través de una serie de procesos competitivos que incluyen las vías radiativas, decaimientos no radiativos intra-ión y procesos de transferencia de energía entre un ión excitado (que suele denominarse donador de energía) y el conjunto de iones que lo rodea. Éstos últimos, actúan como aceptores y

normalmente se encuentran en el estado basal o algún estado excitado inferior [9].

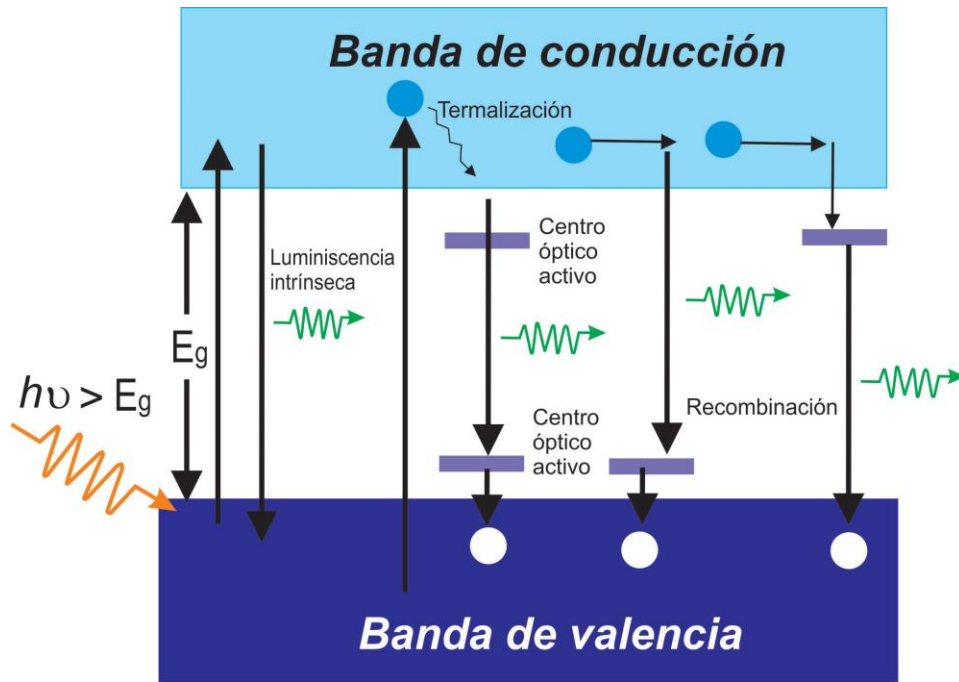


Figura 1.17: Representación esquemática de los procesos involucrados en la emisión.

Si se aplica radiación electromagnética a un objeto, una parte de ella es absorbida. Y otra parte se convierte en calor [1, 9, 60]. Por medio de esta energía adicional, las moléculas son incitadas a oscilar más rápido, lo que va de la mano con un aumento de la temperatura. En algunos materiales, la energía de los fotones se utiliza para excitar electrones que se mueven alrededor del núcleo en una banda de energía más baja pero más estable (órbita de electrones interna) hasta una banda de energía más alta, pero menos estable (órbita de electrones externa). Allí, los electrones permanecen poco tiempo, antes de regresar a través del desvío de órbitas intermedias, a su estado base estable [9, 28, 29]. Estos fenómenos se ejemplifican gráficamente en la figura 1.17.

La energía que se libera de esta manera se entrega a éstos en forma de radiación electromagnética (fotones), o en un cristal mediante fonones (vibraciones de la red). Los fotones emitidos desde el objeto (fotones secundarios) poseen, en comparación con el fotón primario, una energía inferior;

la longitud de onda de la luz emitida es así más larga. Si una longitud de onda emitida por un cuerpo irradiado es más larga que la longitud de onda utilizada para la irradiación, se produce el llamado *efecto stokes*. La emisión de radiación secundaria se lleva a cabo con retardo de tiempo, la longitud del retardo de tiempo depende del tiempo de permanencia de los electrones en las órbitas.

Algunos aspectos relevantes son los siguientes:

- Cada muestra tiene un patrón de excitación y emisión único.
- Comúnmente la emisión de una sustancia se presenta en longitudes de onda mayores a la empleada para excitar al material es decir, ocurre el fenómeno de corrimiento tipo Stokes.
- Es altamente sensible a los factores de medición por lo que las intensidades de las emisiones pueden variar e incluso desaparecer bajo condiciones diferentes.

En general, la energía de radiación luminosa emitida es de menor intensidad que la que recibe como fuente de excitación y por ello es común obtener espectros de emisión conformados por bandas alrededor de longitudes de onda mayores comparadas con los espectros de excitación. Para realizar este tipo de mediciones se emplea un espectrofotómetro. Es uno de los instrumentos más sofisticados ya que poseen monocromadores en lugar de filtros. Permiten el barrido continuo y selección de longitudes de onda en una zona amplia. Además posee un sistema de detección conformado por fotomultiplicadores, lo cual proporciona mayor sensibilidad [60].

Las características de los dispositivos luminiscentes se ven complementadas con el estudio de las propiedades ópticas de la combinación entre la matriz y el ión impurificante. Si es posible poseer la caracterización completa (espectros de absorción y emisión), se pueden predecir los comportamientos e incluso proponer correctamente los materiales para su uso.

Para dispositivos que proveen ganancias tales como son los láseres y amplificadores y que requieren bajas pérdidas por dispersión, las matrices alojantes pueden ser cristalinas o vítreas. Sin embargo, en el caso de la emisión de iones de tierras raras puede verse influenciada por los efectos de campo cristalino de los entornos locales en que se encuentren. De no encontrarse inmersas en alguna matriz, estos iones no presentan emisiones debido a las condiciones impuestas por la relación 1.8 respecto a la paridad de los estados inicial y final. Tal restricción sólo puede desaparecer gracias las condiciones de asimetría de los materiales amorfos alrededor del ión, lo cual convierte algunas

transiciones en permitidas. Otro aspecto importante es mencionar que los niveles de los iones lantánidos (ver figura 1.10) deben encontrarse dentro de los valores de  $E_g$  de la matriz donde se encuentren embebidos, de lo contrario su emisión puede verse comprometida por procesos de recombinación hacia la banda de conducción de la matriz.

### 1.6.3.1. Estimación de tiempos de decaimiento

Los perfiles de decaimiento puede o no, responder con tendencias de tipo exponenciales decreciente y permiten estimar los tiempos de decaimiento experimentales ( $\tau$ ). Estos valores se pueden estimar empleando diversos modelos de acuerdo a las consideraciones previas que requiera el sistema bajo estudio. En este caso se empleará la definición de promedio temporal mediante la siguiente fórmula:

$$\tau = \frac{\int_{t=0}^{\infty} t \cdot I(t) dt}{\int_{t=0}^{\infty} I(t) dt} \quad (1.21)$$

Donde  $I(t)$  representa la intensidad en función del tiempo y  $t$  el tiempo de integración.

### 1.6.3.2. Modelo de Inokuti-Hirayama

El estudio de diversos perfiles de decaimiento en tierras raras ha permitido avances importantes en diversos campos como son la física del estado sólido, química inorgánica, fuentes lumínicas y su ingeniería para la visión nocturna, para lámparas fluorescentes, pantallas y láseres entre muchas otras. Esto, también ha conllevado al desarrollo de una gran cantidad de modelos no exponenciales que describen físicamente los mecanismos que los provocan. Entre los modelos más conocidos para estudiar la evolución temporal de ciertos decaimientos de fotoluminiscencia, destacan los propuestos por Th. Förster y D. L. Dexter y el propuesto por M. Inokuti y F. Hirayama.

Inokuti e Hirayama comenzaron a atacar el problema de sistemas que mostraban perfiles de decaimiento (para ciertas transiciones) no correspondientes con una función exponencial simple, atribuyendo esto a decaimientos en los que era necesario considerar la interacción de intercambio de energía entre iones. Sin embargo, al igual que otros modelos como de Förster el modelo propuesto por Inokuti e Hirayama no pudo considerar más de una

interacción a la vez, es decir, la transferencia de energía entre iones dopantes solo puede generarse mediante un solo tipo de interacción llamada multipolar por Forster y Dexter y de intercambio por Inokuti e Hirayama. En este caso el modelo de Inokuti e Hirayama se describe por la siguiente ecuación:

$$I(t) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - \gamma \frac{t^{\sum_{3/s}}}{\tau_0}\right) \quad (1.22)$$

Esta expresión considera  $I_0$  como la intensidad al  $t=0$ ,  $\tau_0$  como el tiempo de decaimiento de la muestra con menor contenido de dopante (donante) suponiendo que en este caso cada ión actúa como un centro óptico activo independiente y sin interacción con los iones circundantes. Finalmente,  $s$  como el parámetro libre para ajuste que puede tomar valores de 6, 8, y 10. Dependiendo del valor de  $s$  que mejor se ajuste a cada perfil, es posible inferir el tipo de mecanismo de transferencia de energía predominante en cada muestra analizada. Estos procesos comúnmente son por mecanismos de interacción multipolar. Si el mejor ajuste es obtenido para un valor de  $s=6$  se relaciona con interacción tipo dipolo-dipolo, si  $s=8$  a dipolo-cuadrupolo y si  $s=10$  a cuadrupolo-cuadrupolo. A partir del parámetro  $\gamma$  es posible también obtener información sobre la probabilidad de los procesos de transferencia de energía entre iones y además relacionarla con la concentración de iones ( $N_A$  en iones/cm<sup>3</sup>), la función  $\Gamma$  y la distancia crítica de transferencia de energía ( $R_0$ ) mediante la expresión:

$$\gamma = \frac{4\pi}{3} \Gamma \left(1 - \frac{3}{s}\right) N_A R_0^3 \quad (1.23)$$

Suponiendo que los iones dopantes se encuentran distribuidos aleatoriamente dentro de la matriz, se puede estimar la distancia mínima entre dos iones mediante la ecuación siguiente:

$$D_r = \frac{3}{4\pi N_A} \sum_{1/3} \quad (1.24)$$

### 1.6.3.3. Medida del color

El fenómeno del color posee gran importancia debido al criterio elegido por el observador y las posibles aplicaciones. el color tiene bases físicas y fisiológicas pero además puede tener correlaciones matemáticas. Por otra parte la respuesta humana al color varía de una persona a otra. Se considera luz visible

para el ojo humano, es la comprendida entre 400 y 700 nm aproximadamente. Si el ojo recibe luz de todas las longitudes de onda que constituyen la región visible del espectro, el efecto es de luz blanca [60]. La colorimetría es el método óptico que se basa en la comparación del color usando el ojo humano como referencia. Experimentalmente, antes se empleaba un colorímetro o comparador de color pero actualmente se utiliza un espectrofotómetro que permite la detección y análisis de detalles más específicos.

De los diversos sistemas que se han propuesto para la medida del color [66, 67], el más utilizado es el que adoptó la Comisión Internacional de Iluminación (CIE). Se basa en la posibilidad de expresar cualquier color como una mezcla aditiva de tres fuentes primarias de cromaticidad conocida para expresar cualquier color mediante coeficientes numéricos denominados coordenadas tricromáticas [1]. La CIE definió tres patrones de iluminación cuya distribución espectral corresponde a las características de irradiancia de una lámpara incandescente de wolframio rellena de gas, luz solar a medio día y luz solar en condiciones de cielo cubierto y posteriormente añadió el patrón de iluminantes que se ajustan a distintos tipos de luces diurnas. Para expresar un color, además de tres colores primarios se requiere de la definición de un observador patrón colorimétrico que responda con la misma sensibilidad que el ojo humano. Así se propusieron diversas curvas espectrales y una combinación lineal de ellas permitió establecer curvas patrones de distribución espectral que se ajustan a tres funciones de sensibilidad espectral  $x_\lambda$ ,  $y_\lambda$  y  $z_\lambda$ .

Las proporciones de cada uno de estos colores para obtener una cromaticidad determinada reciben el nombre de valores triestímulos y se representan mediante  $X, Y, Z$ . Se pueden calcular mediante la integración a lo largo del intervalo visible del espectro, del producto de la distribución espectral  $E_\lambda$  para cada longitud de onda y la transmitancia espectral  $t_\lambda$ . Las expresiones son las siguientes:

$$X = k \int E_\lambda t_\lambda x_\lambda d\lambda \quad (1.25)$$

$$Y = k \int E_\lambda t_\lambda y_\lambda d\lambda \quad (1.26)$$

$$Z = k \int E_\lambda t_\lambda z_\lambda d\lambda \quad (1.27)$$

Estos valores, definen entonces las coordenadas cromáticas:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (1.28)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (1.29)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (1.30)$$

Estos resultados se pueden representar en un sistema de ejes coordenados mostrado en la figura 1.18. La línea que delimita el diagrama representa el lugar geométrico de todos los colores del espectro y la línea recta que une los extremos está formada por los puntos correspondientes a los colores púrpuras más saturados [1].

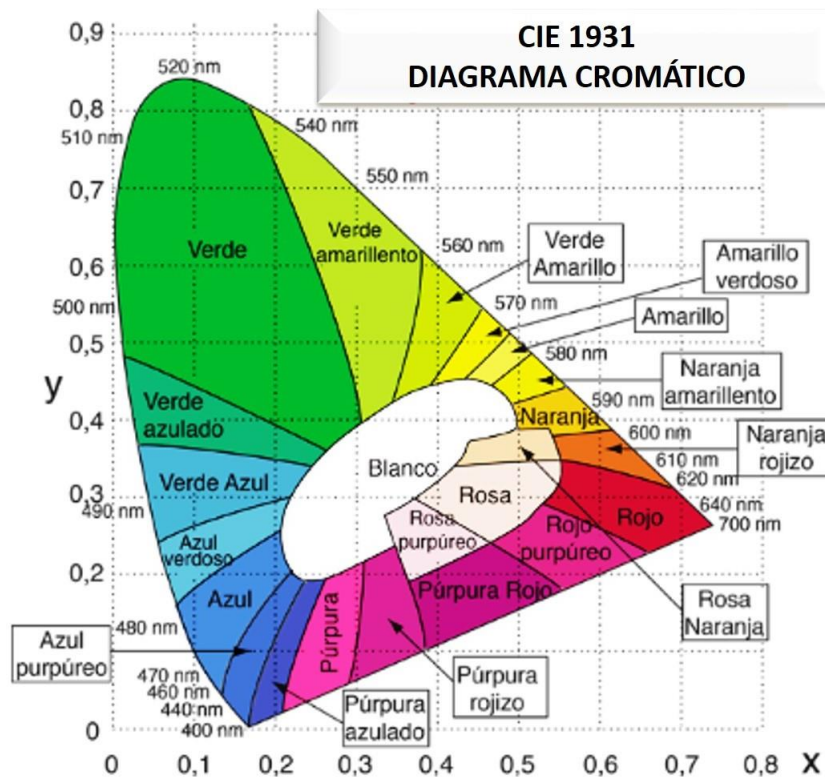


Figura 1.18: Diagrama cromático.

#### 1.6.4. Difracción de Rayos-X

La teoría de la difracción, puede aplicarse al estudio de la difracción de rayos X producida por cristales si éstos se consideran como centros de difracción

de un sistema de redes tridimensionales [60]. Puede emplearse con diferentes objetivos como son identificar la estructura reticular y composición química del cristal, de acuerdo a las intensidades y localización de los picos en el patrón de difracción obtenido a partir de los haces difractados por la muestra [60].

La técnica de difracción de Rayos-X es una de las más importantes para la caracterización de materiales cristalinos tales como metales, cerámicos, polímeros, intermetálicos, minerales u otros compuestos orgánicos e inorgánicos. Usualmente se emplea un haz monocromático de Rayos X para irradiar las muestras y los estudios se llevan a cabo bajo dos métodos: el método del cristal único y el del polvo cristalino. En el primero, se requiere un cristal relativamente grande (dimensiones de alrededor de 0.05 a 0.5 mm), que se hace girar alrededor de uno de sus ejes mientras es irradiado por el haz de Rayos X. En el segundo caso, la muestra es un material cristalino que se ha pulverizado, de tal modo que los cristales presentes se encuentran en todas las orientaciones posibles frente al haz y por lo tanto se obtienen conos continuos de rayos difractados. Por cada plano del cristal existe un ángulo que satisface la Ley de Bragg y mediante el análisis del patrón de difracción se puede estimar las distancias entre los planos y determinar el tipo de cristal.

### 1.6.4.1. Ley de Bragg

El fenómeno de dispersión ocurre cuando los electrones que se encuentran en el camino que recorre el haz de radiación de Rayos X se ven forzados a oscilar con la misma frecuencia que la radiación primaria y emiten la misma radiación en todas las direcciones. La suma de todas las ondas dispersadas que provienen de una estructura cristalina con sus electrones perfectamente ordenados produce unas ondas reforzadas que se mueven en unas direcciones determinadas y unos frentes de onda disminuidos en otras direcciones. Se dice entonces, que tales ondas han sido difractadas por los planos cristalinos. Toda sustancia cristalina dispersa los Rayos X y da lugar a una figura de difracción única de cada estructura atómica y molecular.

Las condiciones para que se produzca difracción, están dadas por la Ley de Bragg y se comprenden de la Figura 1.19. Se considera una red cristalina cuyos planos paralelos están separados una distancia  $d$ . Los haces que inciden con respecto a los planos paralelos forman un ángulo  $\theta$  por lo que la diferencia en el camino óptico (CO) es de  $2d\sin(\theta)$ . Esta diferencia de CO debe ser igual a múltiplos enteros de longitud de onda y para que la difracción de los haces sea constructiva se debe cumplir la siguiente ecuación:

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (1.31)$$

con  $\lambda$  la longitud de onda inicial y  $n$  un número entero correspondiente al orden de interferencia.

Los Rayos X pueden utilizarse en estudios de difracción de cristales ya que la magnitud de sus longitudes de onda es comparable con las distancias entre los planos cristalinos. y la ecuación 1.31 permite estimar las distancias interplanares  $d$ .

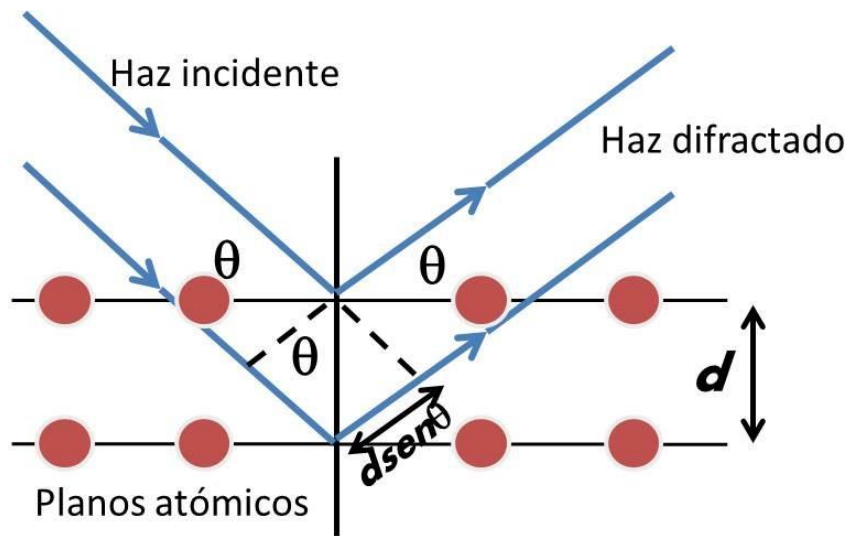


Figura 1.19: Reflexión de Bragg.

# Capítulo 2

## SÍNTESIS Y DETALLES EXPERIMENTALES

En esta sección, se describe el método de síntesis empleado, la selección de las muestras, la metodología y los detalles experimentales.

### 2.1. Fundido con enfriamiento rápido

En este trabajo de investigación, se emplea la técnica de fundido con enfriamiento rápido también conocida como "*melt-quenching*". Este tipo de síntesis se considera de bajo costo y eficiente comparada con otras. Salvo algunas variantes que permite la técnica, requiere de pocos elementos de laboratorio como son: una mufla, crisoles, balanza analítica y moldes de acero inoxidable; mientras que los pasos a seguir son: pesar los reactivos, mezclarlos y fundirlos. Una vez que la mezcla alcanza su punto de fusión se retira de la mufla y en estado líquido, se vacía rápidamente a un molde de acero inoxidable para esperar su enfriamiento y solidificación. El choque térmico a temperatura ambiente generalmente da lugar a la formación de materiales amorfos, sin embargo, es posible obtener materiales cristalinos variando las proporciones químicas relativas entre compuestos de un sistema o variando la temperatura del molde de enfriamiento. Así, la cantidad de materiales que se pueden sintetizar por este método es bastante amplia además de que permite el dopaje y, dependiendo de los reactivos y crisoles empleados, es posible obtener concentración de impurezas mínima respecto al porcentaje total lo que representa un material de buena calidad.

### 2.1.1. Detalles experimentales

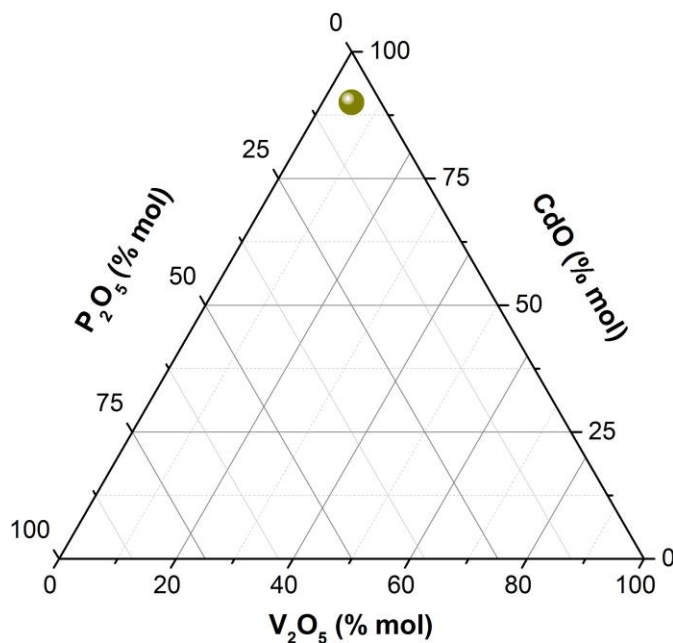


Figura 2.1: Triángulo de Gibbs, representación esquemática de las proporciones molares usadas en la fabricación de la muestra matriz.

Se emplearon los siguientes reactivos en polvo:  $CdO$  (Sigma-Aldrich 99.99 %),  $V_2O_5$  (Sigma-Aldrich 99.60 %) y  $NH_4 H_2 PO_5$  (como precursor de  $P_2O_5$ ), (Sigma-Aldrich 99.8 %). Cada uno fue pesado en una balanza analítica HR-202 cuyo error es de 0,001 gramos. Para llevar a cabo el proceso de fusión se emplearon crisoles tipo copela y un horno termoeléctrico modelo 4800. La fusión se llevó a cabo en atmósfera de aire durante dos horas a 1200 °C. Posteriormente, la muestra líquida se sometió a un choque térmico en un molde de acero inoxidable a temperatura ambiente. Finalmente, se presiona con otro molde de acero inoxidable para mejorar la homogeneidad (ver figura 2.2). Cabe mencionar, que se emplearon como precursores óxido de cadmio, pentóxido de vanadio y a partir del fosfato monoatómico se obtuvo el pentóxido de fósforo mediante la reacción:

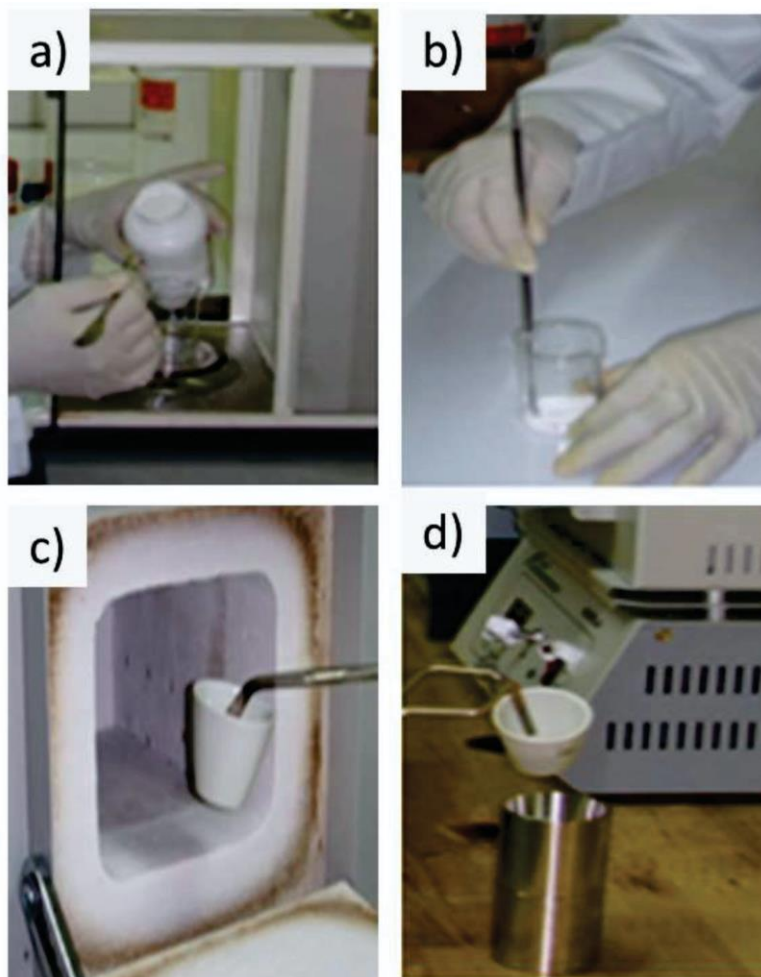
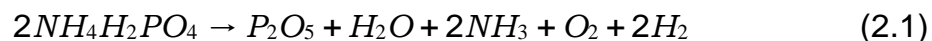


Figura 2.2: Proceso de síntesis.

Se eligió la proporción 5-90-5 % mol del sistema  $V_2O_5$ - $CdO$ - $P_2O_5$  como referencia (ver figura 2.1) y se etiqueta como *matriz*. Posteriormente, se realizó la variación del contenido de  $Er^{3+}$  con incrementos del 0.5 % mol como se puede ver en la tabla 2.1 con sus correspondientes etiquetas. En este caso el precursor de erbio empleado fue  $Er(N_3O_9)_5 \cdot H_2O$ , para iterbio  $Yb(N_3O_9)_5 \cdot H_2O$ . De esta manera, la metodología a emplear en la primera sección experimental es la siguiente:

## CAPÍTULO 2. SÍNTESIS Y DETALLES EXPERIMENTALES

---

- Sintetizar la matriz del sistema vítreo propuesto a partir del mezclado de los óxidos constituyentes  $V_2O_5$ ,  $CdO$ ,  $P_2O_5$  en una proporción de 5-90-5 mol %, respectivamente.
- Variar la incorporación de  $Er^{3+}$  de 0 hasta 4 mol % a través de nitrato de  $Er^{3+}$  según las concentraciones descritas en la tabla 2.1.
- Caracterizar el sistema  $V_2O_5$ - $CdO$ - $P_2O_5$ : $Er^{3+}$ , mediante las técnicas de fotoluminiscencia, espectroscopia Raman, absorción óptica en el UV-VIS-NIR, difracción de rayos X.
- Estudiar las propiedades estructurales y luminiscentes en función al contenido de  $Er^{3+}$ , mediante las técnicas de fotoluminiscencia, espectroscopia Raman, absorción óptica en el UV-VIS-NIR, difracción de rayos X.

Para la segunda parte experimental se realizó lo siguiente:

- Estudiar las propiedades luminiscentes y procesos de transferencia de energía entre iones de  $Yb^{3+}$  y  $Er^{3+}$  en el sistema  $V_2O_5$ - $CdO$ - $P_2O_5$ : $Er^{3+}$ :x  $Yb^{3+}$  donde x corresponde a la variación de  $Yb^{3+}$  según las proporciones mostradas en la tabla 2.2.
- Caracterizar el sistema  $V_2O_5$ - $CdO$ - $P_2O_5$ : $Er^{3+}$ :x  $Yb^{3+}$  mediante las técnicas de fotoluminiscencia, espectroscopia Raman, absorción óptica en el UV-VIS-NIR, difracción de rayos X.

Etiqueta	CdO	$V_2O_5$	$P_2O_5$	$Er^{3+}$
% (molar)	% (molar)	% (molar)	% (molar)	% (molar)
Matriz	90	5	5	–
0.5 Er	90	5	5	0.5
1.0 Er	90	5	5	1.0
1.5 Er	90	5	5	1.5
2.0 Er	90	5	5	2.0
2.5 Er	90	5	5	2.5
3.0 Er	90	5	5	3.0
3.5 Er	90	5	5	3.5
4.0 Er	90	5	5	4.0

Tabla 2.1: Tabla de proporciones del Sistema I:  $CdO$ - $V_2O_5$ - $P_2O_5$  :  $Er^{3+}$ .

**CAPÍTULO 2. SÍNTESIS Y DETALLES EXPERIMENTALES**

Etiqueta	CdO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Er <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>
% (molar)	% (molar)	% (molar)	% (molar)	% (molar)	% (molar)
2.5 Er	90	5	5	2.5	–
0.5 Yb	90	5	5	2.5	0.5
1.0 Yb	90	5	5	2.5	1.0
1.5 Yb	90	5	5	2.5	1.5
2.0 Yb	90	5	5	2.5	2.0
2.5 Yb	90	5	5	2.5	2.5
3.0 Yb	90	5	5	2.5	3.0
3.5 Yb	90	5	5	2.5	3.5
4.0 Yb	90	5	5	2.5	4.0

Tabla 2.2: Tabla de proporciones del Sistema II: CdO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Er<sup>3+</sup>:Yb<sup>3+</sup>.

Finalmente la etapa tres de este proyecto consiste en:

- Estudiar las propiedades luminiscentes y procesos de transferencia de energía Yb<sup>3+</sup> al Er<sup>3+</sup> y Ce<sup>3+</sup> del sistema V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CdO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>, xCe<sup>3+</sup> con x como la concentraciones de Ce<sup>3+</sup> presentadas en la tabla 2.3 .
- Estudiar las propiedades luminiscentes y procesos de transferencia de energía Yb<sup>3+</sup> al Er<sup>3+</sup> y al Ce<sup>3+</sup> del sistema V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CdO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>, xCe<sup>3+</sup> mediante las técnicas de fotoluminiscencia, espectroscopia Raman, absorción óptica en el UV-VIS-NIR y difracción de rayos X.

Etiqueta	CdO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Er <sup>3+</sup> Yb <sup>3+</sup>	/ Ce <sup>3+</sup>
% (molar)	% (molar)	% (molar)	% (molar)	% (molar)	% (molar)
2.5 Yb	90	5	5	2.5	–
0.1 Ce	90	5	5	2.5	0.1
0.2 Ce	90	5	5	2.5	0.2
0.3 Ce	90	5	5	2.5	0.3
0.4 Ce	90	5	5	2.5	0.4
0.5 Ce	90	5	5	2.5	05

Tabla 2.3: Tabla de proporciones del Sistema III: CdO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Er<sup>3+</sup>:Yb<sup>3+</sup>:Ce<sup>3+</sup>.

## 2.2. Técnicas de caracterización

En este caso, los patrones de difracción de Rayos X se obtuvieron en un difractor Siemens D500 con radiación  $\text{Cu}_\alpha$  y  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ .

La espectroscopía Raman se realizó en un espectrómetro Dilor LabRam. Se empleó un detector CCD enfriado termoeléctricamente, un microscopio óptico con aumentos de 10, 50 y 100x y una videocámara para enfoque. Se empleó una línea de excitación láser de He-Ne (632.8 nm) con resoluciones máximas espacial y espectral de 6 nm y  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

El Espectrómetro UV-Vis-NIR empleado permite realizar espectroscopía de absorción óptica (EAO), reflectancia difusa y especular (ERD y ERE). El rango espectral en longitud de onda es de 197-3300 (nm), por lo que la mayoría de las transiciones electrónicas pueden ser observadas por estar localizadas dentro de éste intervalo. El equipo usado, cuenta con resolución espectral de (0.05-0.2) y tiempos de integración entre (0.033-999 s).

Los espectros de fotoluminiscencia así como los perfiles de decaimiento, fueron obtenidos en un Espectrómetros Edinburgh Instruments FLS 980 y FLS 1000, mientras que los tiempos de vida del Er se midieron empleando un equipo Opolette HE 355 LD+UVDM y con pulsos de duración de 10 ns. Los tiempos de vida en la región del Infrarrojo se midieron bajo excitación pulsada de diodo láser en 980 nm.

# Capítulo 3

## RESULTADOS

El siguiente y último capítulo, contiene los resultados obtenidos en cada una de las tres etapas experimentales y su correspondiente interpretación. Se analizan detalladamente los patrones y espectros obtenidos en cada una de las técnicas de caracterización empleadas y se recopilan de forma sintetizada los resultados más relevantes en la última sección de conclusiones. Al final de ésta, se encontrarán la lista de las referencias bibliográficas empleadas.

### 3.1. Sistema I: $\text{CdO-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{: Er}^{3+}$

En la primera etapa, se realizó la síntesis y caracterización del sistema  $\text{CdO-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$  dopado con  $\text{Er}^{3+}$ . La incorporación de éste ión se realizó de manera sistemática, tomando como referencia la muestra etiquetada como matriz (ver tabla 1.1). Su elección, se basó en el estudio de reportes previos de varios sistemas vítreos con alto contenido de  $\text{CdO}$  entre los que destacan los sistemas basados en diversos óxidos tales como  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Los cuales, han mostrado propiedades ópticas interesantes en la región visible y buena solubilidad al ser impurificados con diversos iones [17]. Actualmente, existen pocos reportes de vidrios (principalmente a base de vanadatos) con propiedades fotoluminiscentes activadas con iones de tierras raras [17, 18] por lo que este sistema aporta varios elementos novedosos al área de investigación.

### 3.1.1. Caracterización estructural y propiedades vibracionales

En esta sección, se presentan los resultados y el análisis de la caracterización de propiedades estructurales de las muestras del Sistema I.

#### 3.1.1.1. Difracción de Rayos X

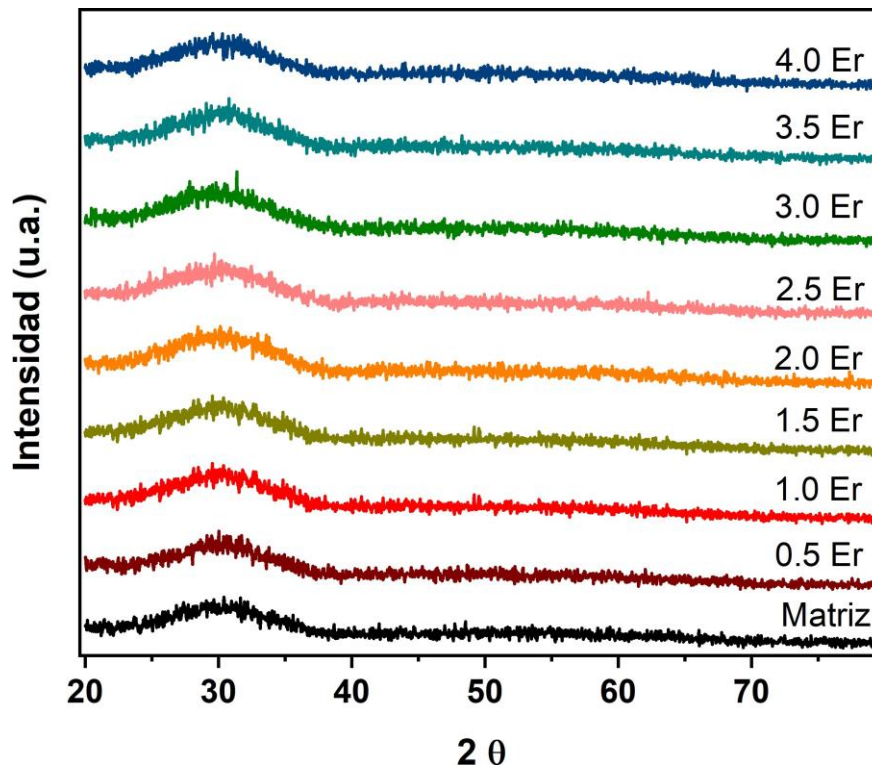


Figura 3.1: Difractogramas de Rayos X obtenidos para las muestras del *Sistema I*.

Los difractogramas obtenidos para la serie completa, se presentan en la figura 3.1 y se puede observar que no existen picos de difracción definidos y

propios de estructuras cristalinas. Todos exhiben únicamente una banda amplia alrededor de  $2\theta = 30^\circ$ , lo cual indica que a pesar de la incorporación de  $\text{Er}^{3+}$ , las muestras continúan siendo amorfas. Es decir, no presentan una estructura reticular ordenada pero pueden llegar a presentar unidades segregadas con simetría de corto alcance. En el sistema elegido, la estructura vítrea puede atribuirse a la alta polarizabilidad del  $\text{Cd}^{2+}$  ya que puede actuar como formador de vidrio o bien, como óxido modificador de red [24], dependiendo de los iones o compuestos con los que se incorpore, además de inducir la ruptura de puentes V-O-V del compuesto  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  [78]. Es importante mencionar que al menos en este sistema, este compuesto juega el papel de óxido formador de red ya que al incorporarse en altas concentraciones (mayores al 70 %) se forman materiales vítreos. Es por ello que pertenecen a la categoría de vidrios invertidos (ver sección 1.1.1.1 de la página 4).

### 3.1.1.2. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman de las muestras del Sistema I, se presentan en la figura 3.2. La muestra etiquetada como 90-10, corresponde al vidrio con 90 % de  $\text{CdO}$  y 100 % de  $\text{V}_2\text{O}_5$  y se incluye únicamente con fines de comparación. Y para dilucidar el efecto de la incorporación del  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Todos los espectros, exhiben dos principales bandas anchas alrededor de 850 y 345  $\text{cm}^{-1}$ .

En la región de altas frecuencias, la primera banda centrada en 850  $\text{cm}^{-1}$ , puede asociarse a vibraciones de unidades de  $\text{VO}_3$ . La asimetría presentada alrededor de 923  $\text{cm}^{-1}$ , puede ser ocasionada por vibraciones de unidades  $\text{PO}_4$ . Las cuales, presentan vibraciones entre 900-960  $\text{cm}^{-1}$  dependiendo del entorno en que se encuentren inmersas. Entre 740 y 520  $\text{cm}^{-1}$  se puede observar otra banda amplia compuesta por la superposición de otras bandas probablemente originadas por puentes fósforo, oxígeno y fósforo ( $P-O-P$ ); fósforo, oxígeno y vanadio ( $P-O-V$ ) o bien vanadio y oxígeno ( $V-O$ ) con vibraciones características en 676  $\text{cm}^{-1}$ , 615  $\text{cm}^{-1}$  y 638  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente [68–70]. Por lo tanto, podemos inferir que la serie obtenida está constituida principalmente  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  en estado amorfo y algunas unidades de  $\text{PO}_4$ . En la tabla 3.1, se muestran los principales enlaces y sus correspondientes modos de vibración.

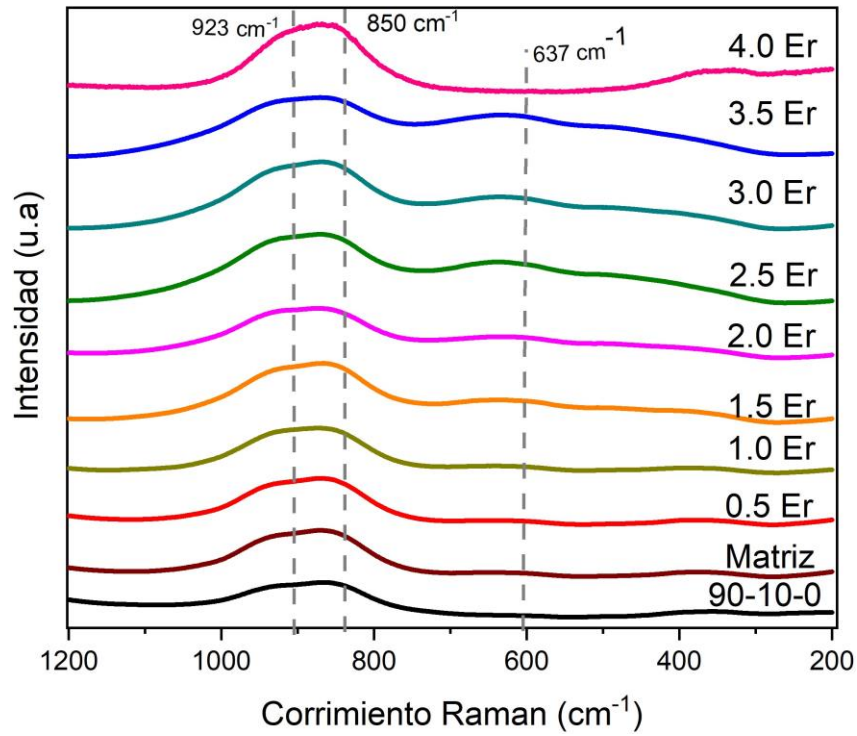


Figura 3.2: Espectros Raman obtenidos para las muestras del *Sistema I*.

Modos de vibración ( $\text{cm}^{-1}$ )	Compuesto asociado y tipo de vibración
800,1200	P-O-P <i>Tipo Stretching</i>
710	O=P-O <i>Tipo Bending</i>
520	O-P-O <i>Tipo Bending</i>
820, 637, 355	$\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ en fase amorfa

Tabla 3.1: Modos Raman identificados en los espectros del *Sistema I*.

### 3.1.2. Caracterización óptica

A continuación se muestran los resultados obtenidos mediante las técnicas de absorción óptica y de fotoluminiscencia. Así como sus correspondientes interpretaciones y ajustes bajo los modelos seleccionados.

#### 3.1.2.1. Absorción óptica

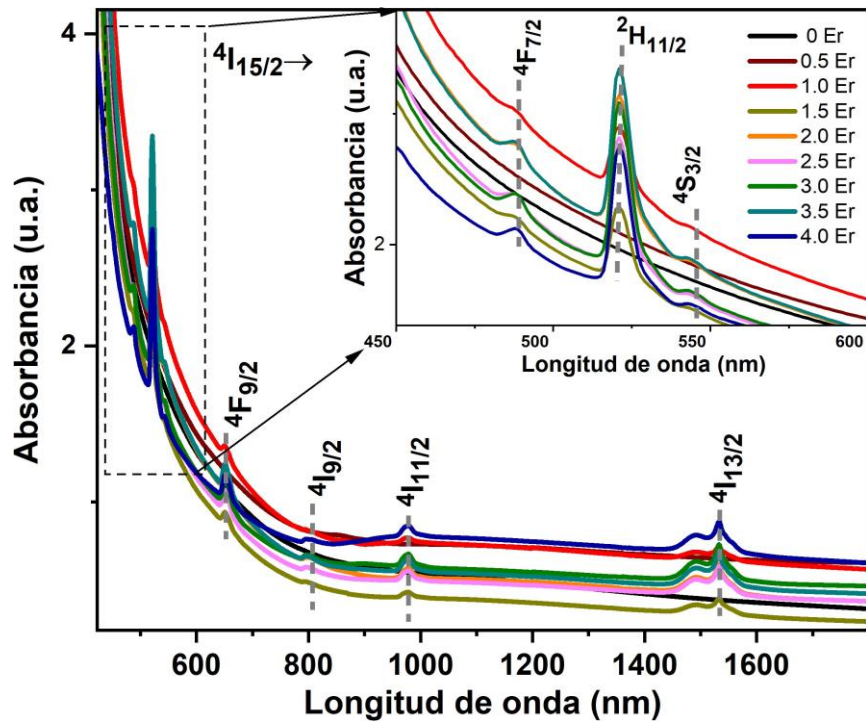


Figura 3.3: Espectros de absorción obtenidos para las muestras del *Sistema I*.

Los espectros de absorción de las muestras del Sistema I se pueden observar en la gráfica 3.3, en función al contenido de Er<sup>3+</sup>. En ella, también se logra evidenciar un borde de absorción pronunciado y alrededor de 500 nm

para la matriz. Se pueden notar además, bandas de absorción en 488, 521, 544, 648, 800, 976 y 1533nm que corresponden a transiciones por absorción desde el nivel base del  $\text{Er}^{3+}$  ( $^4I_{15/2}$ ) hacia los niveles electrónicos excitados:  $^4F_{7/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ ,  $^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{11/2}$  y  $^4I_{13/2}$ , respectivamente. El recuadro de la figura 3.3, presenta una ampliación de la región de 450 a 600 nm para apreciar mejor las transiciones de este rango.

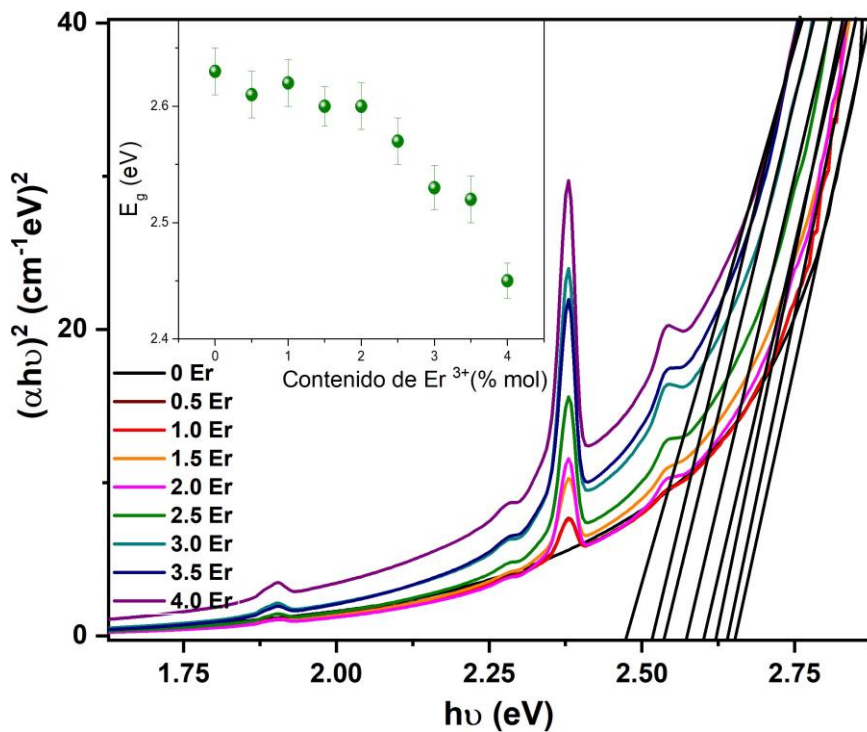


Figura 3.4: Estimación de  $E_g$  mediante la Ley de Tauc para las muestras del Sistema I.

En la figura 3.4, se presentan la gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  en función a la energía del fotón incidente ( $h\nu$ ) para la serie completa del Sistema I. A partir de los espectros obtenidos, se realizaron los cálculos correspondientes a la metodología de Tauc (ver sección 1.6.1 de la página 24), para la estimación de los valores de  $E_g$  directo para cada muestra y se presentan en el recuadro de la misma figura 3.3.

Se puede notar que, la incorporación de  $\text{Er}^{3+}$  en las muestras, altera el valor del band gap hacia menores energías respecto al obtenido para la muestra matriz (2.63 eV). Los valores obtenidos se encuentran en el rango de 2.63 a 2.44 eV. Esto indica que, al incorporar iones de  $\text{Er}^{3+}$ , pueden ocurrir diferentes cambios en la estructura de nuestro material. Por ejemplo, el aumento en el número de vacancias de oxígenos no-puente (*NBO*, por la traducción al inglés *Non Bridging Oxygens*), como se ha reportado previamente por otros autores [70]. Debido al alto contenido de CdO en el sistema empleado (90 %) es posible inferir que el  $\text{Er}^{3+}$ , se introduzca dentro de la estructura vítrea en forma sustitucional al  $\text{Cd}^{2+}$ , dando lugar a la creación de los *NBO* mediante la conservación de la carga descrita por la siguiente ecuación:



Estos oxígenos, también pueden favorecer la formación de puentes P-O-P de doble coordinación.

### 3.1.2.2. Propiedades fotoluminiscentes

Los espectros de emisión *up-conversion* presentados en la figura 3.5, fueron obtenidos en función al contenido de  $\text{Er}^{3+}$  y mediante la excitación láser de 980 nm para el bombeo directo del nivel  $^4\text{I}_{11/2}$ . En ellos se observan las emisiones propias de las transiciones  $(^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}, ^4\text{F}_{9/2}) \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  en la región visible del espectro con máximos alrededor de 523, 546 y 650 nm respectivamente. Las primeras dos transiciones corresponden a emisiones en la región del verde, mientras que la última pertenece a la emisión en el rojo.

También es posible apreciar un cambio en la intensidad de emisión con incremento máximo para un dopaje con 2.5 % molar de iones  $\text{Er}^{3+}$  (ver figura 3.6). Para contenidos mayores, la intensidad disminuye gradualmente por efectos de extinción por concentración de iones. En este caso, la distancia entre iones disminuye considerablemente dando lugar a mayor cantidad de procesos de transferencia de energía no radiativos. En la figura 3.7, se presenta la razón de intensidades de las emisiones en 546 y 524 nm propias de la región verde. El comportamiento de esta razón varía de 0.85 a 1.30 para concentraciones de  $\text{Er}^{3+}$  entre 1 y 3 % molar. Mientras que para mayores concentraciones se mantiene prácticamente constante. Tal incremento puede deberse a una relajación no radiativa proveniente del nivel  $(^2\text{H}_{11/2})$  hacia el nivel  $^4\text{S}_{3/2}$ . Dicho mecanismo puede estar asistido por un fonón de la red de entre  $1000$  y  $700 \text{ cm}^{-1}$ , dado

que la diferencia de energía entre las emisiones de 546 y 524 nm es de 769  $\text{cm}^{-1}$ .

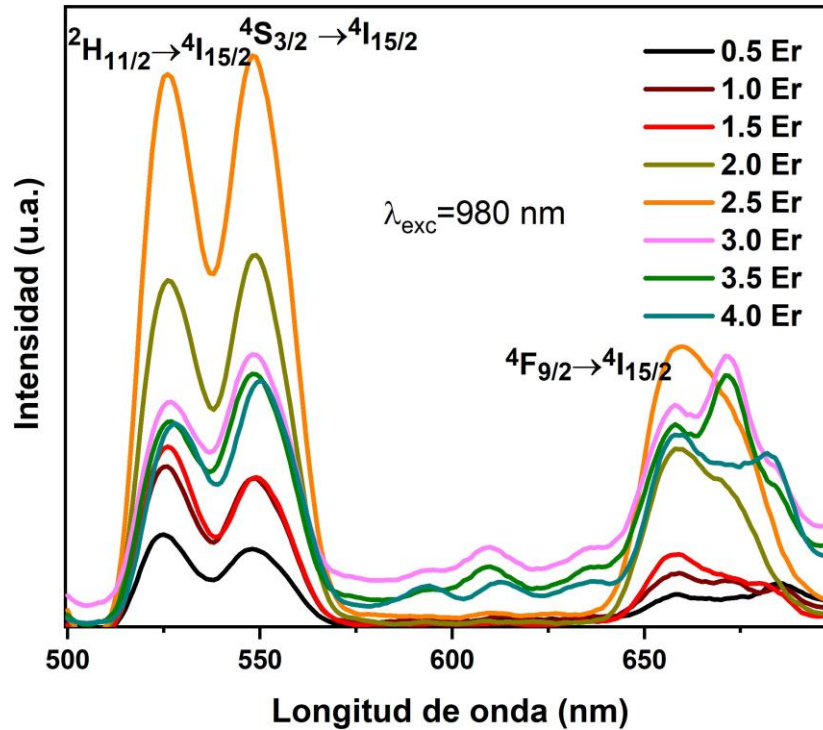


Figura 3.5: Espectros *up-conversion* en la región de 500 nm a 700, obtenidos para las muestras del Sistema I.

Por otro lado, la reducción de la intensidad de emisión del nivel  $4S_{3/2}$  hacia el  $4I_{15/2}$  puede ser ocasionada por la relajación no radiativa del nivel  $4F_{9/2}$  [30]. En la gráfica 3.7 se puede ver claramente una disminución abrupta en la razón de emisión de las regiones verde y roja entre las concentraciones de 2.0 y 2.5 % molar. Este comportamiento puede estar asociado al aumento de los procesos de relajación cruzada entre el nivel  $4F_{7/2}$  y  $4F_{9/2}$  de la emisión roja por la cercanía de los iones  $\text{Er}^{3+}$  [73]. Estos mecanismos están representados mediante las siguientes relaciones:

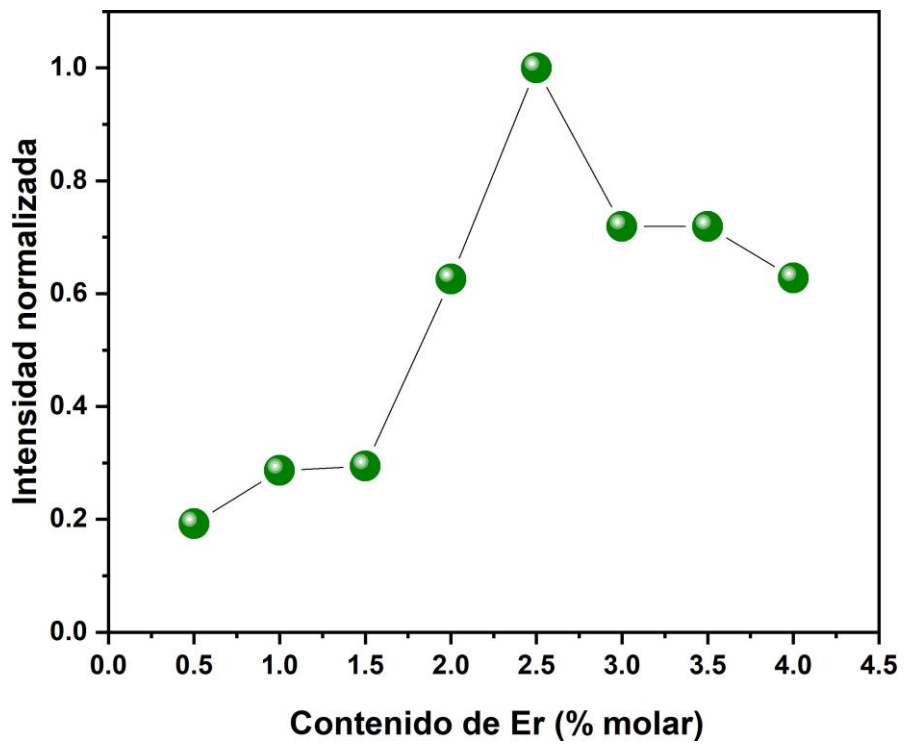
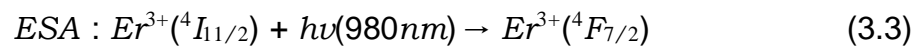
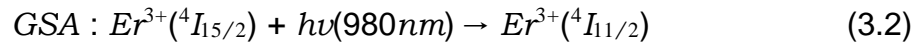


Figura 3.6: Intensidades de los espectros de emisión en la región visible para las muestras del *Sistema I*.

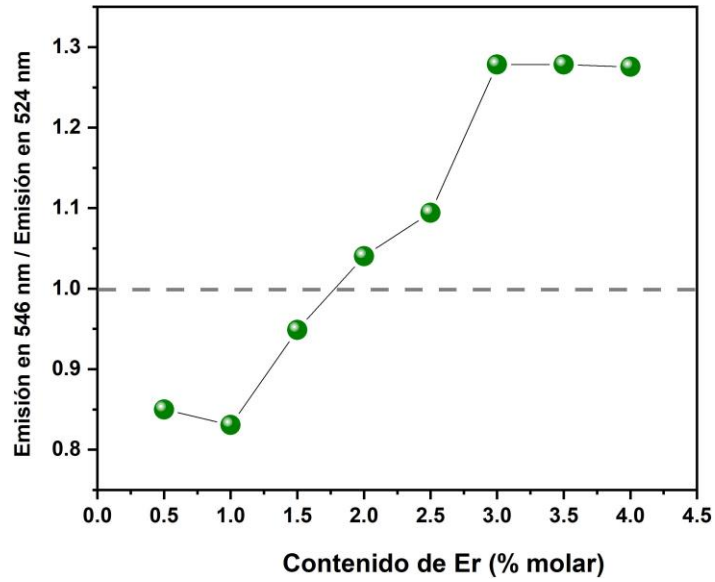


Figura 3.7: Razón entre intensidades de las transiciones de los niveles  $^4S_{3/2}$  y  $^2H_{11/2}$ , ubicadas en 543 y 524 nm para las muestras del *Sistema I*.

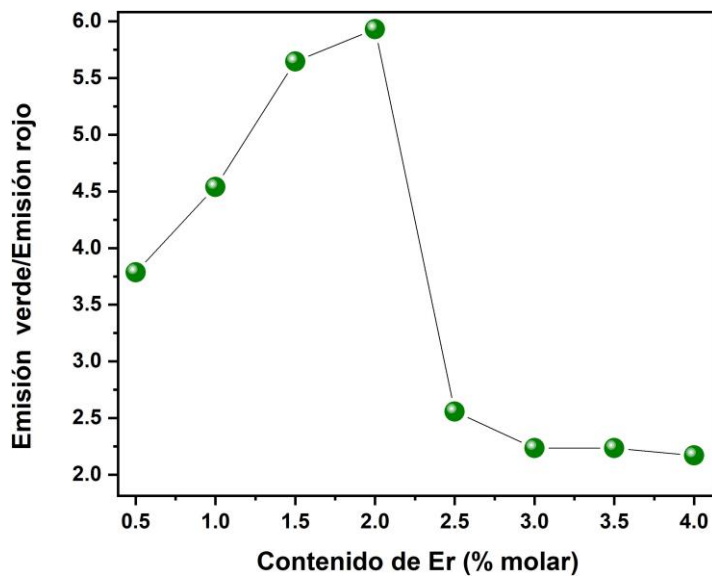


Figura 3.8: Razón entre intensidades de las transiciones de los niveles  $^4S_{3/2}$ ,  $^2H_{11/2}$  y  $^4F_{9/2}$ , para las muestras del *Sistema I*.

Bajo este criterio se determinó como concentración óptima para este sistema en la región visible fue de 2.5 % molar de  $\text{Er}^{3+}$ , como se puede apreciar en la figura 3.6 donde se grafica la intensidad de emisión luminiscente en función al contenido de  $\text{Er}^{3+}$ . La figura 3.7, presenta la razón entre la intensidad de la bandas observadas en 546 nm y 524 nm. En ella se puede observar que a partir de la incorporación de 2.0% molar de  $\text{Er}^{3+}$ , esta razón obtiene valores arriba de uno. Esto indica que existe una inversión en las poblaciones de los niveles  $^4S_{3/2}$  y  $^2H_{11/2}$ . Un análisis similar se realizó con el área bajo la curva de las emisiones en el rango 510-575 nm (región del verde) y 640-690 nm (región del rojo) y se puede apreciar en las figuras 3.8 y 3.7. En este caso es posible apreciar que a concentraciones menores al 2.0% molar de  $\text{Er}^{3+}$  la emisión en la región 510-575 nm es entre 4 y 6 veces más eficiente que la ocurrida entre 640 y 690 nm. Para concentraciones mayores la razón disminuye a 2.2 aproximadamente, sin embargo la emisión en la región del verde sigue siendo predominante. Esto, se puede verificar mediante el efecto de corrimiento hacia el rojo en las coordenadas de color CIE 1931 calculadas y mostradas en la gráfica 3.9.

CIE 1931

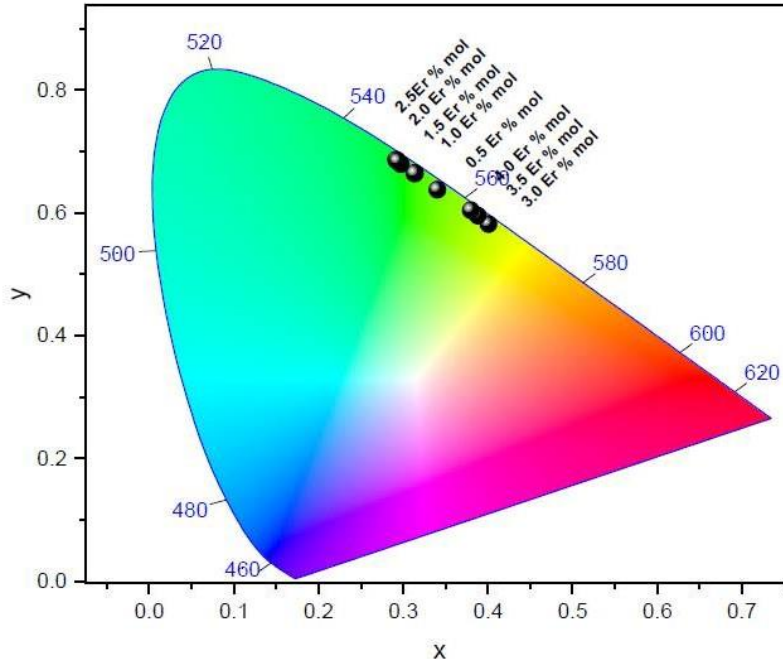


Figura 3.9: Coordenadas de cromaticidad CIE 1931, obtenidas para las muestras del Sistema I.

Para verificar estos hechos, se incluyeron las mediciones de los decaimientos de emisión para las transiciones  $(^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}) \rightarrow ^4I_{15/2}$ . Con excitación de 488 y 980 nm empleando un láser pulsado. Los resultados se muestran en las figuras 3.10-3.13. En ellas se puede observar que a pesar de la diferente línea de excitación, en ambos casos no se obtienen curvas de decaimiento con forma de exponenciales simples. Los tiempos de decaimiento fueron estimados con la ecuación 1.21 y se presentan en los recuadros en cada una de las mediciones. Se observa en ambos casos que la tendencia es de reducción con el aumento de  $Er^{3+}$ . Los tiempos estimados de cada decaimiento, se presentan en la tabla 3.2.

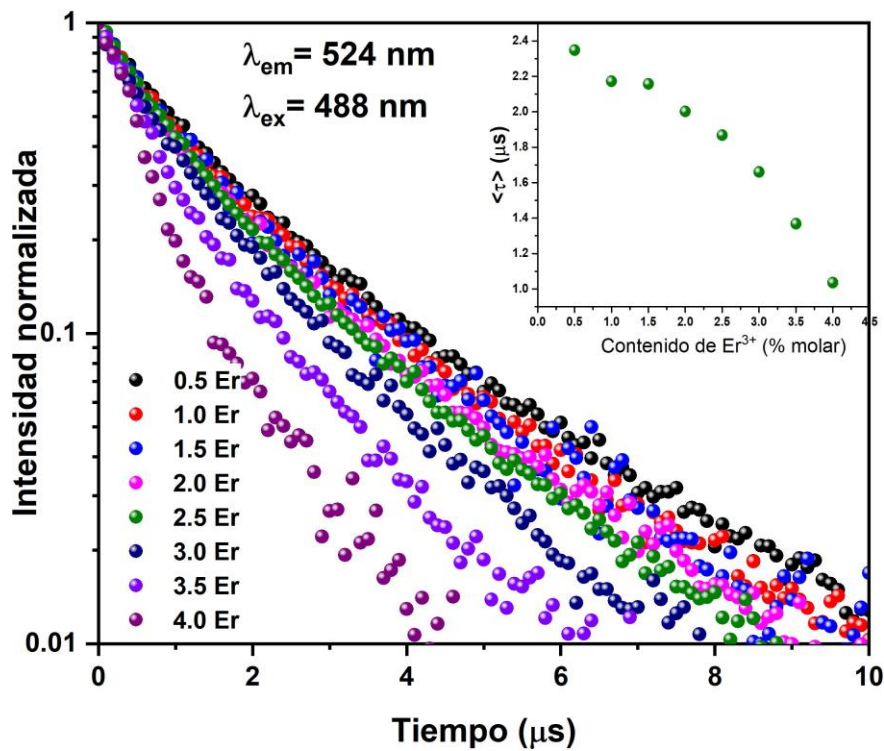


Figura 3.10: Perfiles de decaimientos de la transición  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  bajo excitación de 488 nm, obtenidos para las muestras del Sistema I.

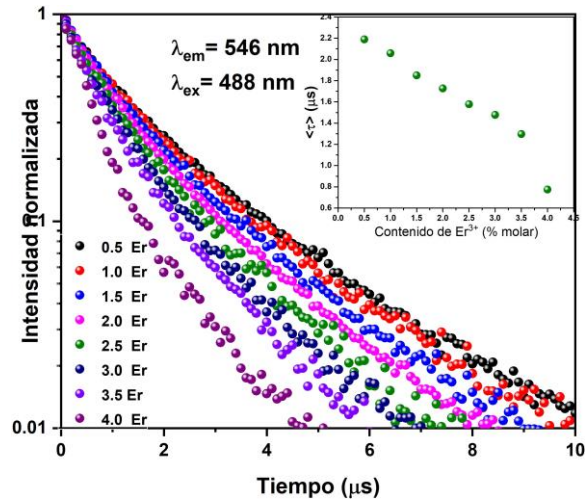


Figura 3.11: Perfiles dedecaimientos de emisión para la transición  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  bajo excitación de 488 nm, obtenidos para las muestras del *Sistema I*.

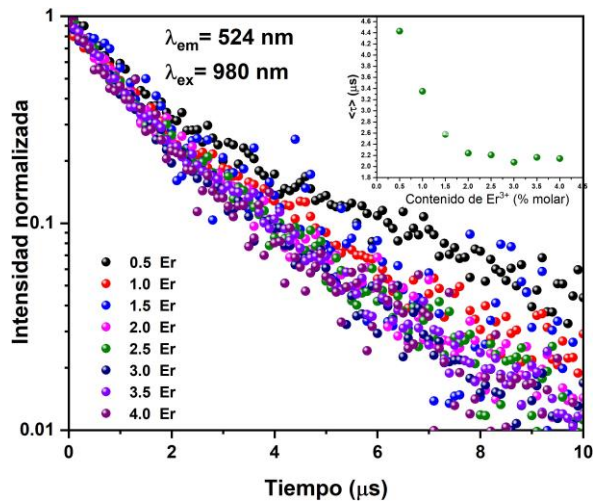


Figura 3.12: Perfiles de decaimientos de la transición  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  bajo excitación de 980 nm, obtenidos para las muestras del *Sistema I*.

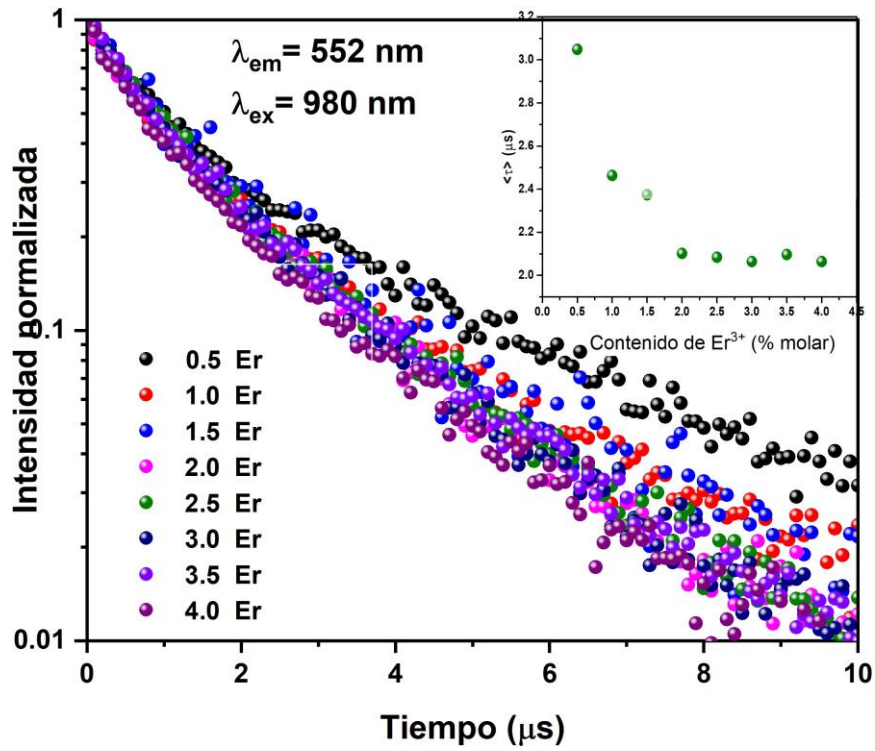


Figura 3.13: Perfiles de decaimientos de emisión para la transición  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  bajo excitación de 980nm.

Línea de excitación (nm)	Transición electrónica	$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$
488	$I$	2.34-1.03 $\mu\text{s}$	2.19-0.77 $\mu\text{s}$
980		4.43-2.14 $\mu\text{s}$	3.05-2.06 $\mu\text{s}$

Tabla 3.2: Tiempos de decaimiento para las transiciones  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  y  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  bajo las líneas de excitación de 488 y 980 nm.

En la región del infrarrojo cercano, se aprecia la transición electrónica  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , extendida desde 1450 hasta 1650 nm aproximadamente, para todos los espectros de la figura 3.14.

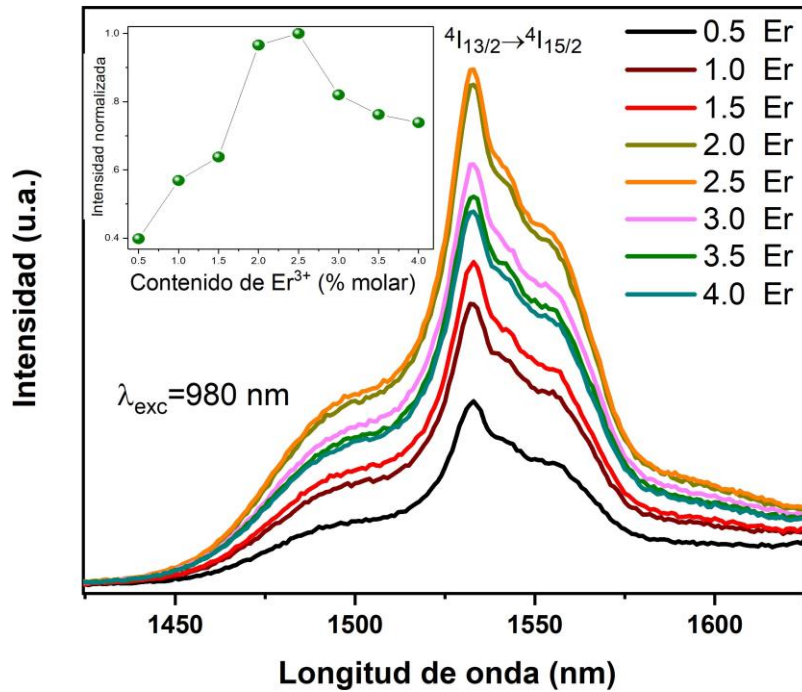


Figura 3.14: Espectros *down-conversion* en la región de 1200 nm a 1600 nm, obtenidos para las muestras del *Sistema I*.

Las intensidades en cada espectro muestran un comportamiento similar a las de las emisiones en la región visible, es decir, alcanzan un máximo para la concentración de 2.5 % molar  $\text{Er}^{3+}$  (ver recuadro de la figura 3.14). Después de este valor, aparece nuevamente un efecto de extinción por concentración. Esto por el incremento en las relajaciones cruzadas entre los niveles  ${}^4I_{13/2}$  y  ${}^4I_{15/2}$  de iones vecinos cercanos.

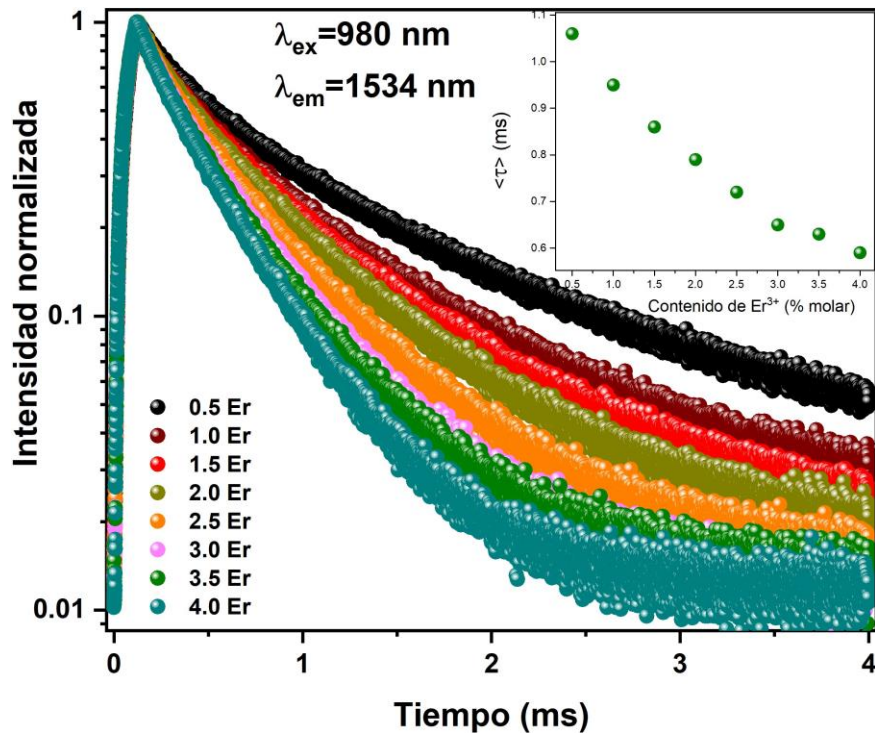


Figura 3.15: Perfiles de decaimiento de la transición  $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$  obtenidos para las muestras del *Sistema I*.

Para estudiar con mayor detalle el efecto de la concentración en esta emisión, se realizaron las mediciones de los perfiles de decaimientos y se presentan en la figura 3.15. En ella, se pueden observar los perfiles de decaimiento de la transición  $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ . El comportamiento apreciado para los tiempos de decaimiento  $\tau$  estimados, es monótono decreciente. Los valores fueron obtenidos mediante la fórmula 1.21 y están en el intervalo de 1.05 a 0.42 ms. (ver el recuadro de la figura 3.15). Esta tendencia, implica el aumento de los procesos de relajación cruzada entre iones cercanos. Por ello, es posible concluir que para concentraciones menores a 2.5 % molar de  $Er^{3+}$  las tasas de transiciones radiativas son mayores que las de los procesos de relajación cruzada y la emisión en el infrarrojo cercano se beneficia [74]. Mientras que, para concentraciones

mayores al 2.5 % molar dominan los procesos de relajación cruzada y aparece el fenómeno de extinción por concentración.

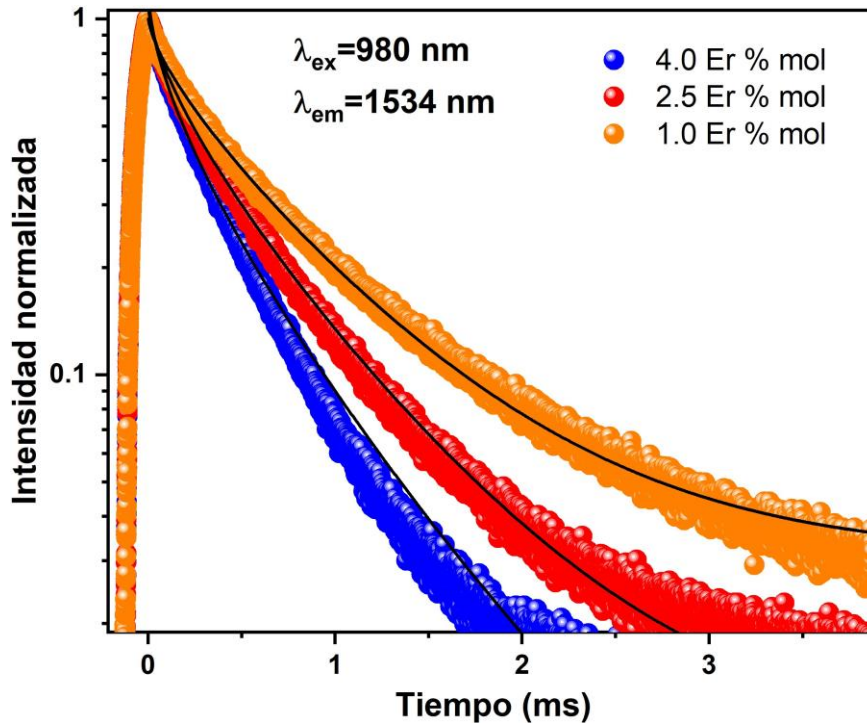


Figura 3.16: Ajustes de los perfiles de decaimiento de la transición  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  con el Modelo de Inokuti-Hirayama obtenidos para las muestras del Sistema I.

El modelo de Inokuti-Hirayama (ver sección 1.6.3.2 de la página 34) nos permite estudiar la naturaleza de la transferencia de energía por relajación cruzada. Los ajustes fueron obtenidos con la ecuación 1.22 con un 98-99 % de precisión como se puede apreciar en la figura 3.16. El procedimiento se realizó para todas las muestras, sin embargo, se seleccionaron únicamente las de 1.0, 2.5 y 4.0 % molar de  $\text{Er}^{3+}$  como representativas y se muestran en la figura 3.16. El tiempo promedio intrínseco ( $\tau_0$ ) del sistema fue de 1.05 ms. El parámetro  $\gamma_s$ , mide la energía transferida directamente entre donadores y aceptores. En este caso  $s=6$  debido a que representó el mejor ajuste como se mencionó previamente.

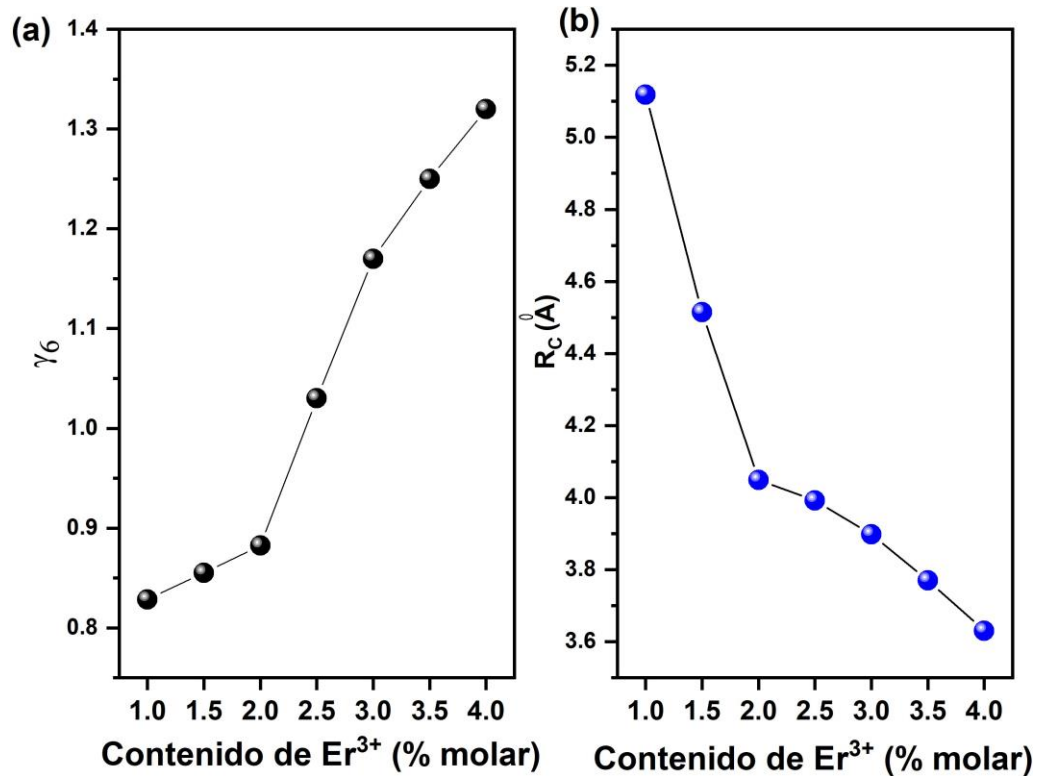


Figura 3.17: Parámetros Gamma y  $R_0$  obtenidos para las muestras del *Sistema I*

El comportamiento de los parámetros  $\gamma_6$  y  $R_c$  relacionados mediante a ecuación 1.23, se pueden observar en la figura 3.17. En ella, es posible notar un incremento en el valor  $\gamma_6$  y un comportamiento decreciente en las distancias de interacción crítica, en función al contenido de  $\text{Er}^{3+}$ . Mediante la ecuación 1.24, se obtuvieron valores de entre 16.7 y 8 Å para  $D_r$  mayores a los obtenidos para  $R_c$ . Estos comportamientos demuestran que, los procesos de transferencia de energía (en particular las relajaciones cruzadas) se llevan a cabo entre cúmulos de iones de  $\text{Er}^{3+}$  [74–77].

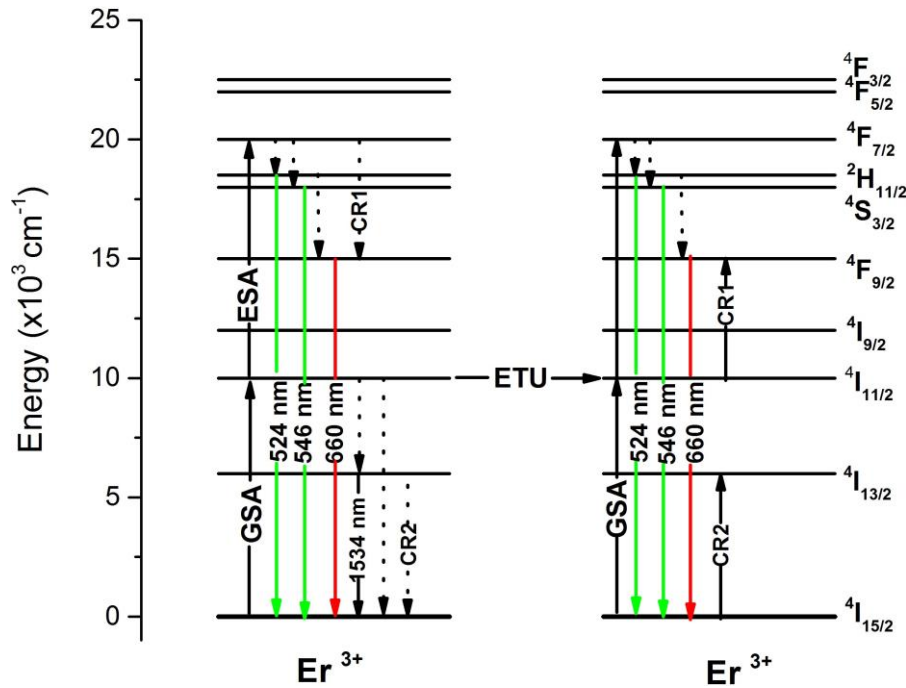
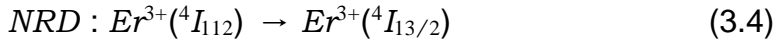


Figura 3.18: Diagrama de niveles de energía propuesto para el *Sistema I*.

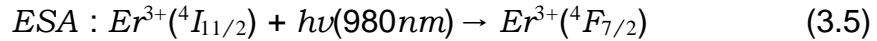
Finalmente, a partir del análisis previamente descrito es posible presentar en la figura 3.1.2.2 un diagrama de niveles de energía que contiene todos los procesos más probables involucrados en las emisiones fotoluminiscentes de los iones de  $\text{Er}^{3+}$ . En ella, las flechas continuas ascendentes indican la absorción de energía para que el ión en cuestión pase a niveles excitados, mientras que las flechas punteadas indican procesos de relajación no radiativa o bien relajaciones cruzadas entre iones, las cuales están indicadas por la notación  $\text{CR}_R$  con  $R$  igual a 1 y 2 para efectos de distinción entre procesos similares.

Los procesos involucrados, se describen a continuación detalladamente y de manera simplificada mediante ecuaciones. Se emplean la nomenclatura de la traducción al inglés para describir los procesos, según lo descrito en la sección 1.5.2 de la página 19

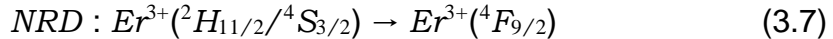
- El ión de  $Er^{3+}$  absorbe un fotón con energía de 980 nm de la fuente externa que permite pasar del estado base  $^4I_{15/2}$  hacia el estado excitado  $^4I_{11/2}$  (ver ecuación 3.2), el cual es des poblado no radiativamente dando la posibilidad de poblar el nivel  $^4I_{13/2}$ . Éste, representa el primer mecanismo para obtener emisión localizada en 1534 nm en la región del Infrarrojo cercano.



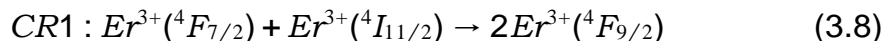
- Al obtener población del nivel  $^4I_{11/2}$  y dado que es un nivel con tiempos de vida del orden de milisegundos es posible que, otro fotón de la fuente externa sea nuevamente absorbido. Dando lugar a un proceso de conversión ascendente (*up-conversion*). Para poblar el nivel  $^4F_{7/2}$ , el cual pierde población de electrones de forma no radiativa hacia los niveles  $^2H_{11/2}$  y  $^4S_{3/2}$ . Los cuales, son encargados de las emisiones en 524 y 546 nm en la región del verde.



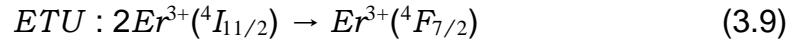
- Si la relajación no radiativa continúa, es posible poblar el nivel  $^4F_{9/2}$ . Responsable de la emisión en 650 nm en la región del rojo.



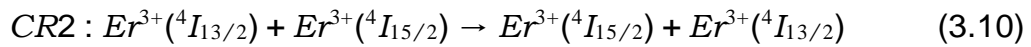
- Otro mecanismo que permite la emisión en 660 nm, es mediante un proceso de relajación cruzada (CR1) que ocurre entre dos iones. En uno de ellos ocurre un decaimiento no radiativo desde el nivel  $^4F_{7/2}$  hasta el nivel  $^4F_{9/2}$ . Mientras que un segundo ión se encuentra excitado en el nivel  $^4I_{11/2}$ . La diferencia de energía entre los niveles  $^4F_{9/2}$  y  $^4I_{11/2}$ , respecto a la existente entre el  $^4F_{7/2}$  y  $^4F_{9/2}$  es resonante por lo que si los iones se encuentran lo suficientemente cerca existe la probabilidad de transferencia mediante una relajación cruzada que permite poblar nuevamente el nivel  $^4F_{9/2}$  y que ahora, dos iones emitan radiativamente desde este nivel lo cual puede explicar el porque la emisión roja se incrementa con la concentración de Er.



- Otra posibilidad es que ocurra un proceso de transferencia de energía desde el nivel  ${}^4I_{11/2}$  hacia otro ión vecino también excitado en el mismo nivel. Permitiendo así, poblar el nivel  ${}^4F_{7/2}$  y seguido nuevamente por el proceso descrito en la ecuación 3.7.



- El segundo mecanismo de relajación cruzada (CR2), ocurre cuando existe un decaimiento no radiativo desde el nivel  ${}^4I_{13/2}$  hacia el  ${}^4I_{15/2}$  y un ión vecino re-absorbe esta energía. Esta ruta de transferencia de energía puede llegar a comprometer la emisión de la transición  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ .



## Conclusiones parciales

Con estos resultados, podemos concluir que la muestra matriz elegida del sistema  $CdO-V_2O_5-P_2O_5:Er^{3+}$ , es altamente soluble al dopaje sin cambiar de fase amorfa a cristalina. La incorporación de  $Er^{3+}$ , induce únicamente la modificación de enlaces y puentes como son el P-O-P y P-O-V. Estas alteraciones se pueden corroborar mediante los corrimientos hacia valores de  $E_g$  menores, como consecuencia de la formación de NBO. Las emisiones up y down conversion (alrededor de 524, 546 y 1534 nm) generadas con excitación de 980 nm, alcanzaron su máximo de intensidad en la concentración de 2.5 % molar de  $Er^{3+}$ . Para porcentajes mayores las intensidades en ambos casos disminuyen por efectos de concentración y procesos de transferencia de energía tales como relajaciones cruzadas y decaimientos no radiativos en exceso. El ajuste de los perfiles de decaimiento de la transición  ${}^4I_{13/2}$  mediante el modelo de Inokuti-Hirayama donde se demuestra que una interacción tipo dipolo-dipolo puede ser predominante en los procesos de transferencia de energía entre conjuntos de iones de  $Er^{3+}$ .

## 3.2. Sistema II: $\text{CdO-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{:Er}^{3+}\text{:Yb}^{3+}$

Uno de los métodos que ha demostrado mayor eficiencia para optimizar las emisiones de fotoluminiscencia es el co-dopaje con dos o más iones. En este caso se emplea el  $\text{Er}^{3+}$  como ión ópticamente activo y el  $\text{Yb}^{3+}$  como sensibilizador, debido a su alta sección de absorción en 976 nm y a la diferencia de energía resonante entre los niveles  $\text{Yb}^{3+} :^4F_{5/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$  y  $\text{Er}^{3+} :^4F_{5/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ . Además, es importante encontrar las concentraciones adecuadas para optimizar los procesos de transferencia de energía entre iones y evitando los procesos no radiativos en exceso para no comprometer las emisiones del  $\text{Er}^{3+}$ . Para realizar la caracterización de este sistema II se emplearon nuevamente las técnicas de difracción de Rayos X, Absorción óptica, Espectroscopía Raman y Fotoluminiscencia. El análisis se enfoca a la optimización de concentraciones de ambos iones para reducir los procesos no radiativos y generar procesos de transferencia de energía eficientes.

### 3.2.1. Caracterización estructural y propiedades vibracionales

En esta sección se analizan los patrones de difracción y los espectros Raman de las muestras del Sistema II para identificar la estructura o cambios en ella, inducidos por el co-dopaje de la muestra matriz con 2.5 % molar de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  en concentraciones desde 0.5 hasta 4.0 % molar.

#### 3.2.1.1. Difracción de Rayos X

Los difractogramas para el Sistema II se presentan en la figura 3.19, en ella es posible apreciar que todos exhiben una banda amplia alrededor de  $2\theta = 30^\circ$  de manera similar a los obtenidos para el *Sistema I* y que se presenta en la sección 3.1.1.1 de la página 47. Mediante esta técnica, no es posible detectar cambios estructurales importantes en los materiales del *Sistema II* a pesar de la incorporación de  $\text{Yb}^{3+}$  como ión co-dopante hasta la proporción de 4.0 % molar. Así, es posible afirmar que la muestra matriz posee alta posibilidad de ser impurificada sin alterar su estructura vítrea. Al no detectar compuestos cristalinos conformados por los iones co-dopantes es posible inferir que dentro de la matriz se encuentran enlazados en estructuras o unidades dispersas entre sí. Respecto a las emisiones de fotoluminiscencia, este resultado es importante ya que puede

favorecer las tasas de transferencia de energía al no presentar cúmulos de iones como se explicará más adelante.

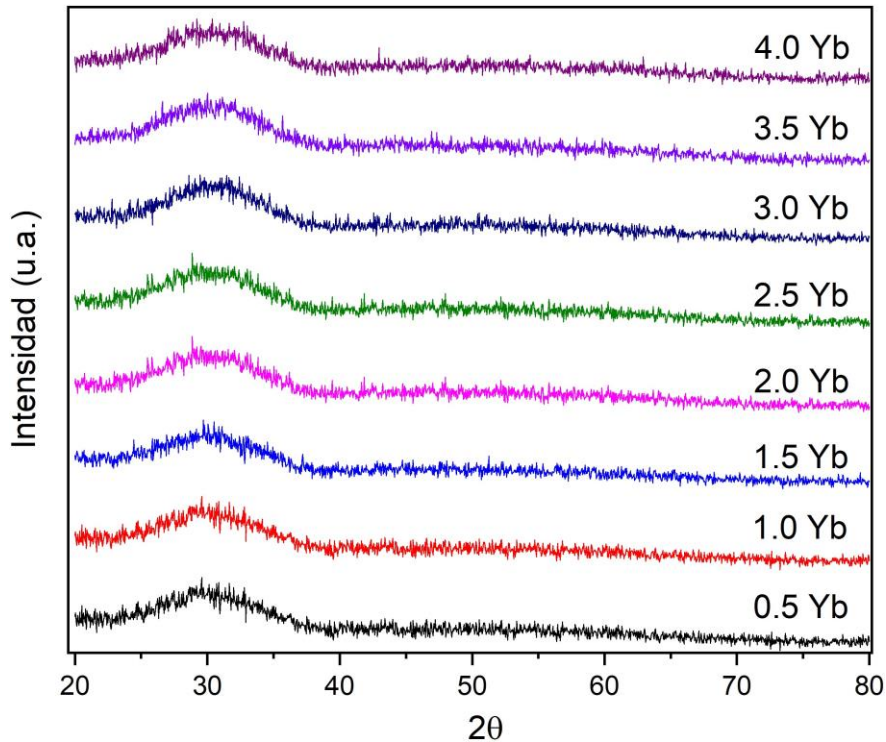


Figura 3.19: Difractogramas de Rayos X obtenidos para las muestras del Sistema II.

### 3.2.1.2. Espectroscopía Raman

Comparando los espectros Raman obtenidos para el *Sistema II* con los del *Sistema I*:  $V_2O_5$ -CdO- $P_2O_5$ :  $Er^{3+}$  (ver sección 3.1.1.2 de la página 48), podemos observar que todas presentan formas de línea similares (ver figuras 3.20 y 3.2). Es posible identificar nuevamente bandas amplias características de sistemas en estado amorfo y correspondientes a los mismos modos de vibración que en el caso anterior y localizados en  $335$ ,  $628$ ,  $850$  y  $923\text{ cm}^{-1}$ , a pesar de la

incorporación de 2.5 % molar  $\text{Er}^{3+}$  y 4.0 % molar de  $\text{Yb}^{3+}$ . El modo localizado en  $923 \text{ cm}^{-1}$ , se refieren a vibraciones simétricas de aniones de unidades  $(\text{PO}_4)^{3-}$ , el de  $628 \text{ cm}^{-1}$  es el resultado de la superposición de las vibraciones simétricas de los puentes  $P-O-P$ ,  $P-O-V$  y de oxígenos doblemente coordinados del  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . Mientras que las bandas de  $850$  y  $335 \text{ cm}^{-1}$ , son típicas del compuesto  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  en estado amorfo y originadas por la ruptura de los puentes  $V-O-V$  [78].

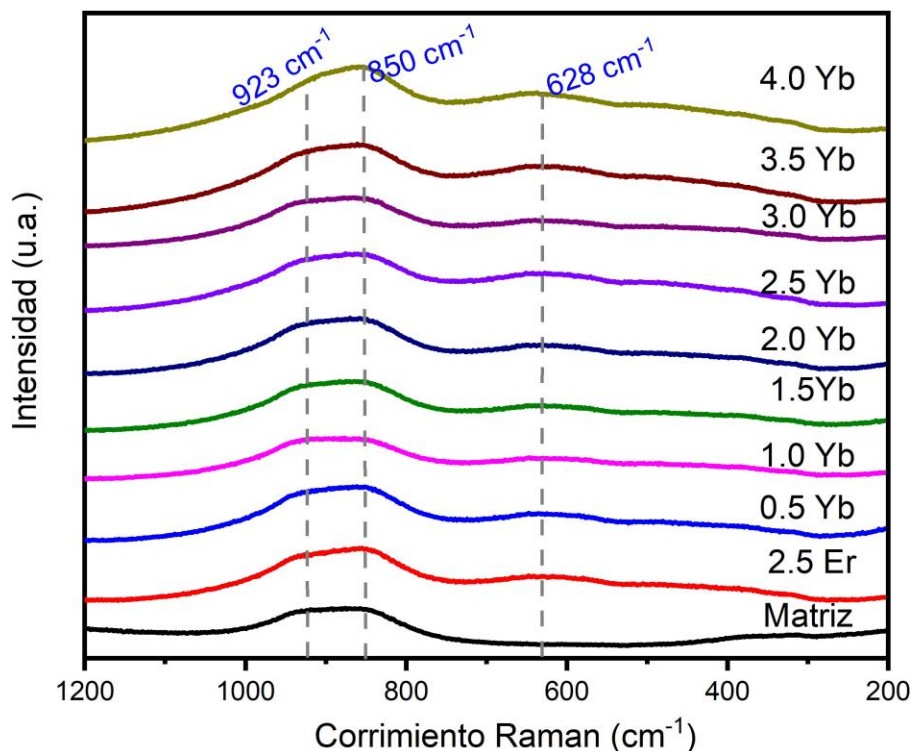


Figura 3.20: Espectros Raman obtenidos para las muestras del *Sistema III*.

En esta técnica, al igual que la anterior no se observan segregaciones de ninguna fase cristalina. Esto demuestra que la matriz elegida presenta alta solubilidad a la impurificación, incluso mayor que otros sistemas como el  $\text{ZnO-CdO-TeO}_2$  [83, 84]. A pesar de ello, es importante mencionar que ambas técnicas empleadas para la caracterización estructural (difracción de Rayos X y espectroscopía Raman) tienen en general, resoluciones mayores al 4% de

concentración de compuestos. Por lo cual, a pesar de que los dos conjuntos de muestras analizadas no hayan arrojado información relevante en cuanto a su estructura ni a la presencia de los iones dopantes, no se descarta algún efecto o modificación. Para corroborar lo anterior, una forma de garantizar la incorporación de los iones co-dopantes será mediante la interpretación de los espectros de absorción. Esto ya que de existir cambios estructurales, los valores de  $E_g$  pueden verse modificados hacia menores o mayores energías respecto al obtenido para la muestra de referencia.

### 3.2.2. Caracterización óptica

En esta sección, se estudia el comportamiento de las propiedades ópticas de las muestras del Sistema II. De manera similar a los resultados presentados en la sección 3.1.2 de la página 50, el análisis se basa en las técnicas de absorción óptica y fotoluminiscencia.

#### 3.2.2.1. Absorción óptica

En la figura 3.21 se presentan los espectros de absorción obtenidos para las muestras del Sistema II. En ellos se identificaron las bandas de absorción en 523, 546, 630, 980 y 1534 nm correspondientes a los niveles  ${}^4F_{7/2}$ ,  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$ ,  ${}^4F_{9/2}$ ,  ${}^4I_{11/2}$  y  ${}^4I_{13/2}$  del  $\text{Er}^{3+}$ , respectivamente. También, es posible notar que alrededor de 976 nm aparece una nueva banda asimétrica, a diferencia de los espectros obtenidos para las muestras del *Sistema I*, que crece gradualmente con la incorporación de  $\text{Yb}^{3+}$  y corresponde al nivel  ${}^4F_{5/2}$  de  $\text{Yb}^{3+}$ .

El cálculo de  $E_g$  directo se llevó a cabo mediante la metodología expuesta en la sección 1.6.1.2 de la página 26 con el valor de  $n=2$  y los resultados se presentan en la figura 3.23. Para facilitar el análisis, se realiza una reagrupación de muestras en función al contenido de  $\text{Yb}^{3+}$ . La región de baja concentración (RBC) comprende a las muestras dopadas con 0.5 y 1.0 % molar de  $\text{Yb}^{3+}$  mientras que la región de alta concentración (RAC) a las muestras dopadas en el rango de 1.5 a 4.5 mol % de  $\text{Yb}^{3+}$ . Es importante notar, que en realidad existe una muestra entre 1.0 Yb y 1.5 Yb que pertenece a ambas zonas, pero experimentalmente y por practicidad es conveniente realizar la reagrupación como se menciona previamente.

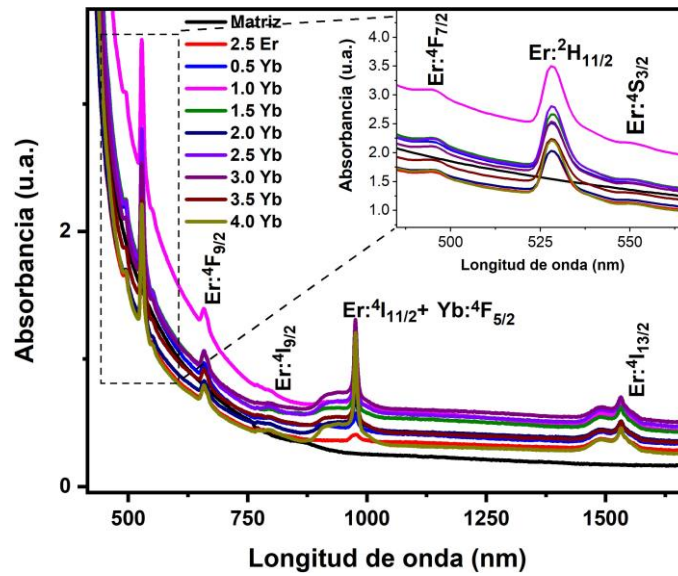


Figura 3.21: Espectros de absorbancia obtenidos para las muestras del *Sistema II*.

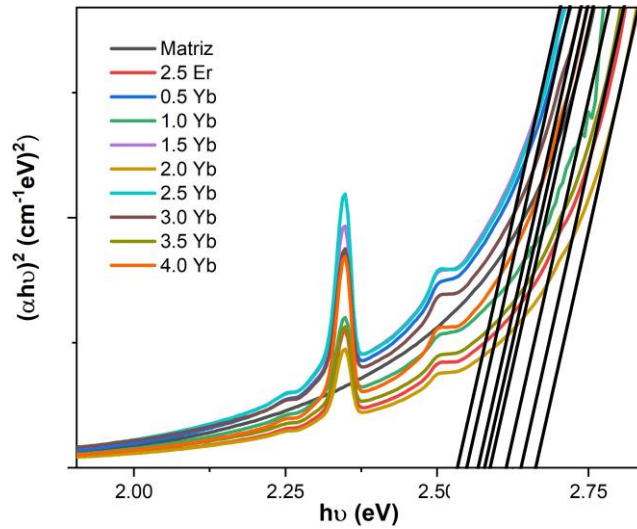


Figura 3.22: Estimación de  $E_g$  mediante la *Ley de Tauc* para las muestras del *Sistema II*.

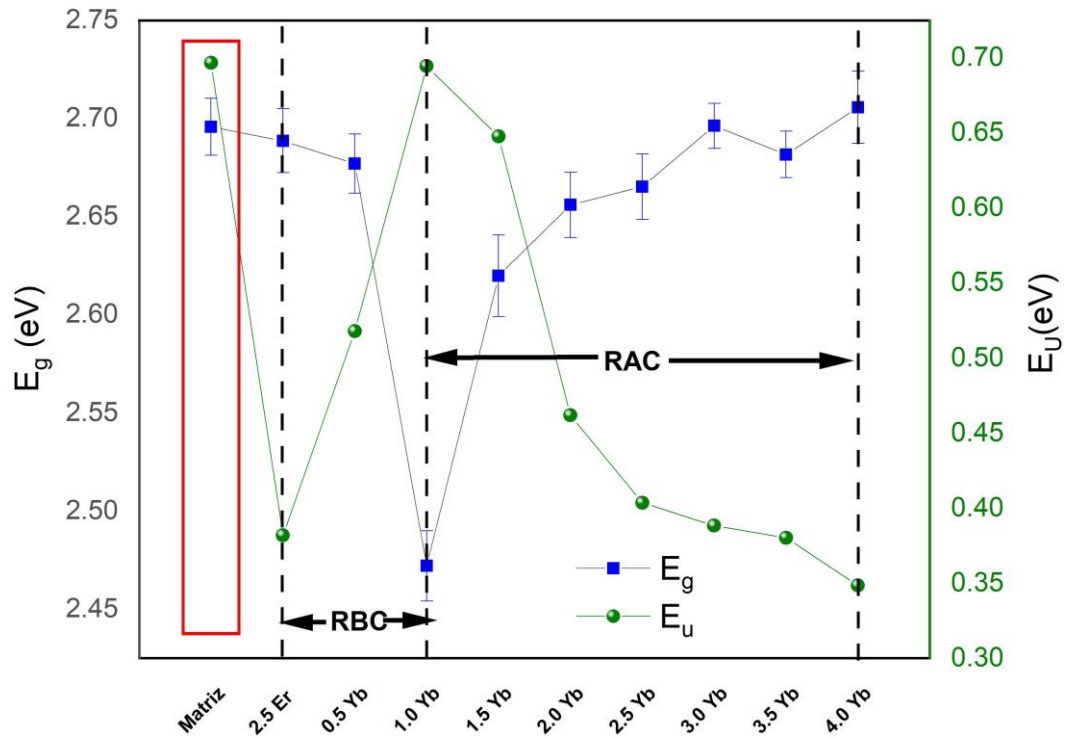


Figura 3.23: Valores obtenidos de  $E_g$  y  $E_u$  para las muestras del *Sistema II*.

En la región denominada como *RBC*, se puede observar la disminución en el valor de  $E_g$  desde 2.69 eV hasta 2.47 eV. Este hecho se puede atribuir a la creación de NBO's en entornos no cristalinos [83, 84]. Mientras que en la zona *RAC*, los valores tienden a incrementarse nuevamente desde 2.47 hasta 2.70 eV. Este tipo de comportamientos, pueden justificarse mediante el *Efecto Burstein-Moss* descrito en la sección 1.6.1.4 de la página 28 y que ha sido reportado en semiconductores altamente dopados tales como películas delgadas o materiales cristalinos y vidrios [87,88]. Usualmente, este fenómeno se presenta en materiales semiconductores de *tipo p* (ver descripción en la sección 1.6.1.4 de la página 28). En ellos, el nivel de Fermi ( $E_F$ ) se encuentra dentro de la Banda de Valencia (BV) por lo que las transiciones electrónicas se llevan a cabo desde el  $E_F$  hasta la Banda de Conducción (BC). Cabe mencionar que este resultado,

proporciona un impacto positivo para la transparencia y para las emisiones tipo *up-conversion* de nuestro sistema.

Complementando este análisis y mediante el procedimiento descrito en la sección 1.6.1.3 de la página 27 para estimar las  $E_U$  se realizaron los cálculos correspondientes y pueden observarse en la figura 3.23. En la región *RBC*, los valores obtenidos se incrementan de 0.35 a 0.69 eV mientras que en la región de *RAC* disminuyen de 0.69 a 0.3 eV. Como se puede observar, para la matriz que se obtuvo un valor de 0.68 eV y se incluye en la misma gráfica para efectos comparativos únicamente.

En la misma gráfica, se aprecia un comportamiento inverso entre los valores obtenidos para los valores de  $E_g$  y  $E_U$  a partir de la muestra 2.5 Er, lo cual confirma que a bajas concentraciones de  $\text{Yb}^{3+}$  se crean nuevos NBO's que inducen la creación de estados localizados cerca del valor de  $E_g$ . Al pasar cierto límite de concentración de dopantes, el número de éstos disminuye probablemente debido a la creación de nuevas unidades estructurales o puentes tales como los pertenecientes a unidades tales como  $\text{PO}_4$  o  $\text{VO}_4$  ya que se ha reportado previamente que al encontrarse cerca de iones trivalentes en altas concentraciones, tienden a coordinarse hasta con siete tetraedros de éste tipo de unidades, reduciendo así el número de NBO's. Tal es el caso del compuesto  $\text{Sr}_3\text{La}(\text{VO}_4)$  dopado con  $\text{Eu}^{3+}$  [90].

### 3.2.2.2. Propiedades fotoluminiscentes

Debido a la alta probabilidad de absorción del  $\text{Yb}^{3+}$  alrededor de 976 nm se ha demostrado que favorece procesos de transferencia de energía entre los niveles resonantes ( $^2F_{5/2}$ ,  $^2F_{7/2}$ ) del  $\text{Yb}^{3+}$  y ( $^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{15/2}$ ) del  $\text{Er}^{3+}$  [34–38] y en la mayoría de las ocasiones se ve reflejado en el incremento de las emisiones tipo *up* y *down conversion* [91–95]. A continuación se presentan y analizan los resultados obtenidos para verificar este efecto en el *Sistema II*.

Dado que la concentración de 2.5 % molar de  $\text{Er}^{3+}$  se mantiene fija, por lo que el efecto neto observado pertenece a la incorporación sistemática de  $\text{Yb}^{3+}$ .

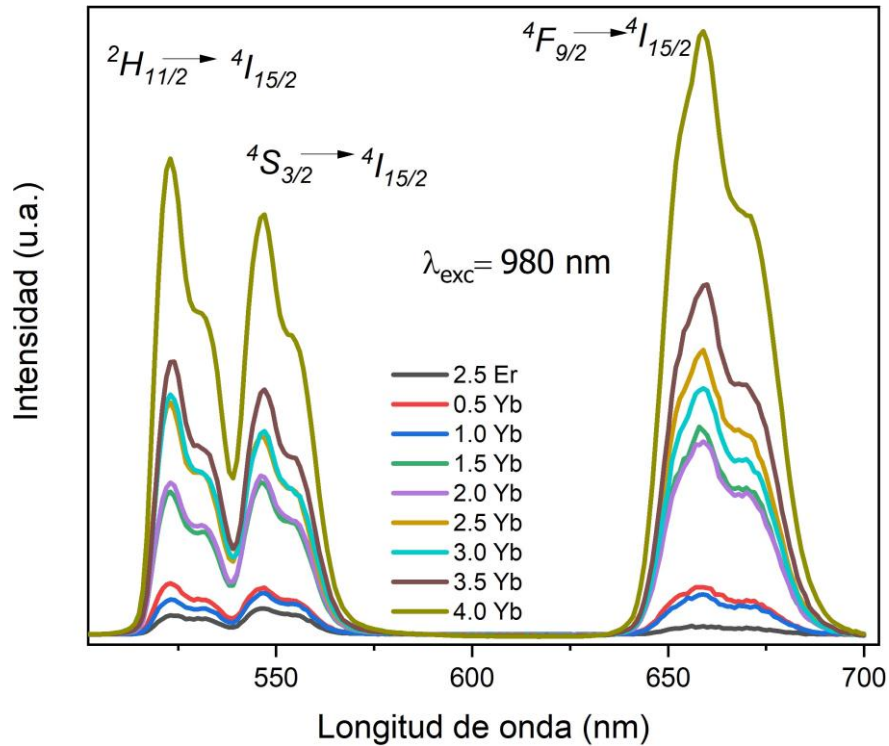


Figura 3.24: Espectros *up-conversion* en la región de 500 nm a 700, obtenidos para las muestras del *Sistema II*.

Los espectros de emisión se encuentran en la figura 3.24. En ellos, es posible observar bandas de emisión en 523, 546 y 659 nm que corresponden a las transiciones ( ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$ ,  ${}^4F_{9/2}$ )  ${}^4I_{15/2}$  del  $Er^{3+}$ . En las figuras 3.26 y 3.25, se presentan el área integrada y normalizada bajo la curva de emisión en la región verde y roja. El efecto por separado en ambas regiones se ve ligeramente influenciado por la incorporación de  $Yb^{3+}$  mientras que para concentraciones mayores pertenecientes a la región *RAC*, en ambas emisiones se ve un incremento gradual de entre 20 y 80 veces respecto al obtenido en el *Sistema I* dopado sólo con  $Er^{3+}$ . Un efecto similar se ha observado en óxidos de metales pesados basados en Teluratos de Zinc y Fosfatos pero con amplificaciones menores [96–98]. El aumento abrupto en las emisiones *tipo*

*up conversion* para la región de RAC, puede atribuirse parcialmente al *Efecto Burstein Moss* y la consecuente reducción de la *Energía de Urbach* (como se presentó en la sección 3.1.2.1 de la página 50) y a un proceso de transferencia de energía de  $\text{Yb}^{3+}$  a  $\text{Er}^{3+}$ , el cual se ve fuertemente favorecido cuando se incrementa la concentración de  $\text{Yb}^{3+}$ . En la figura 3.27 se presenta la razón entre ambas emisiones y es posible notar que el incremento de la intensidad en la región del rojo a partir de la incorporación de 1.5 % molar de  $\text{Yb}^{3+}$  y superiores.

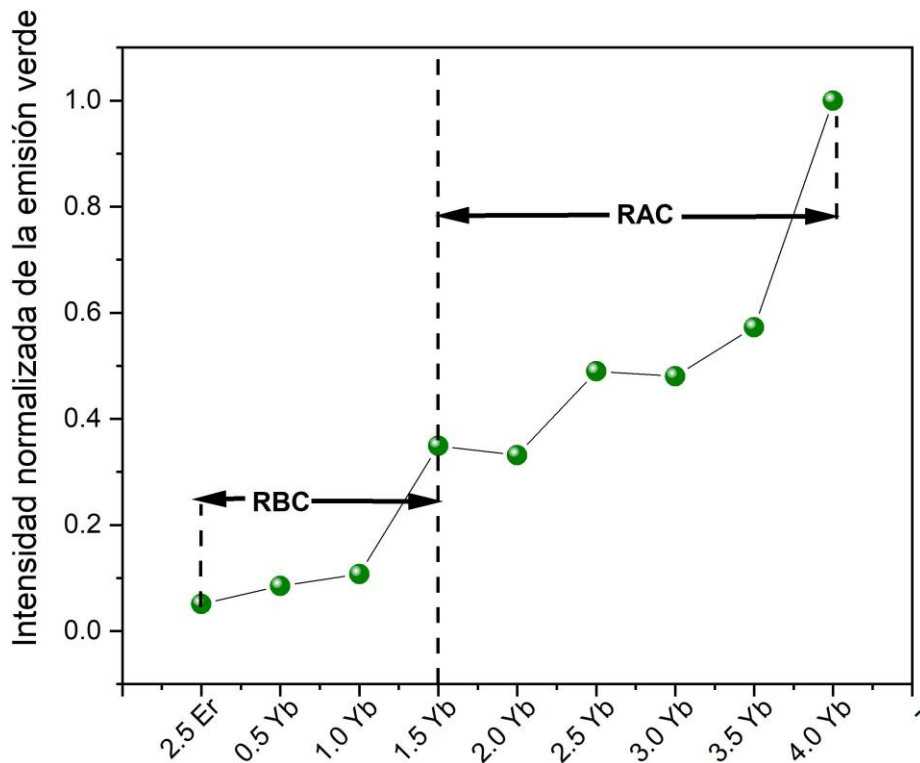


Figura 3.25: Intensidades de los espectros de emisión de los espectros de emisión de los niveles  $^2H_{11/2}$  y  $^4S_{3/2}$ , ubicadas en 543 y 524 nm para las muestras del *Sistema I*.

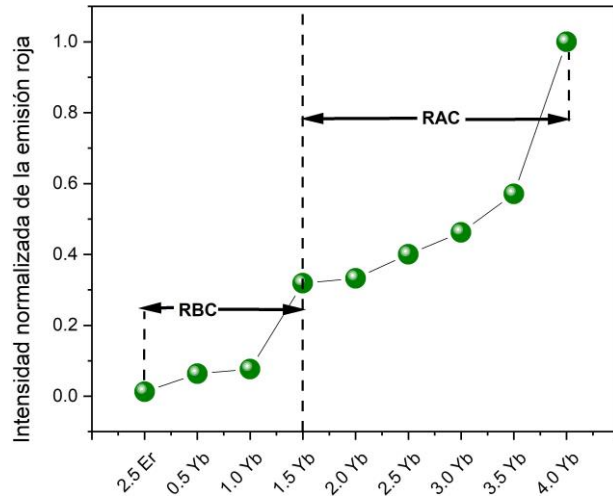


Figura 3.26: Intensidades de las transición del nivel  ${}^4F_{9/2}$ , ubicada en 658 nm para las muestras del *Sistema II*.

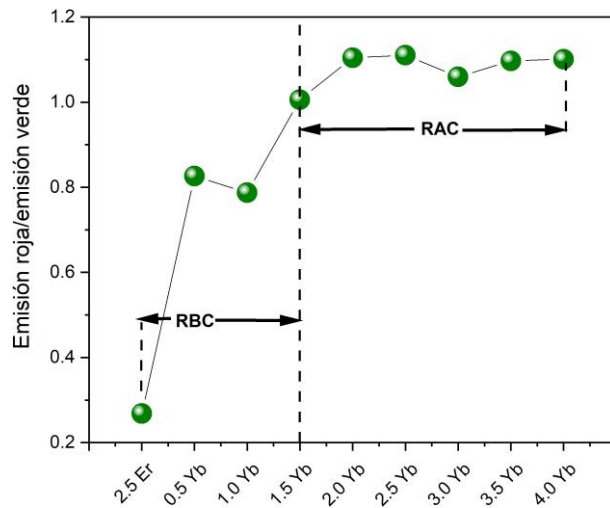


Figura 3.27: Razón entre intensidades de las transiciones de los niveles  ${}^4S_{3/2}$ ,  ${}^2H_{11/2}$  y  ${}^4F_{9/2}$ , para las muestras del *Sistema II*.

A partir de los espectros de emisión en la región visible (de 500 a 700 nm), se calcularon las coordenadas de cromaticidad CIE y son presentadas en la figura 3.28. Los valores obtenidos para el *Sistema II* se encontraron en la región amarillo verdoso. Las coordenadas de la muestra dopada con 2.5% molar de  $\text{Er}^{3+}$  son (0.274,0.704) y con la incorporación de  $\text{Yb}^{3+}$  se observa un corrimiento desde (0.295,0.680) hasta (0.320,0.659). Tal desplazamiento puede atribuirse a la mejora de la emisión del rojo gracias a la incorporación de  $\text{Yb}^{3+}$ , lo cual implica mayor contribución en el cálculo de las coordenadas de color. Esta propiedad adquirida, indica que este tipo de fósforos pueden tener potenciales aplicaciones en la modulación de color.

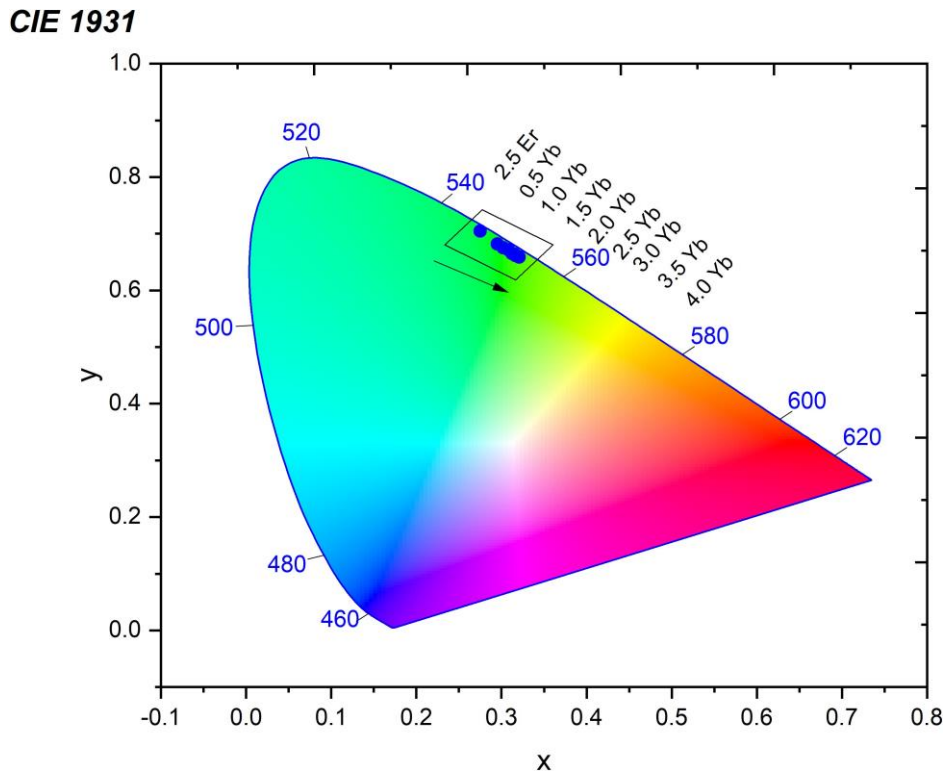
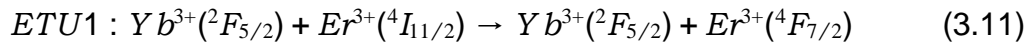


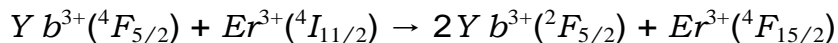
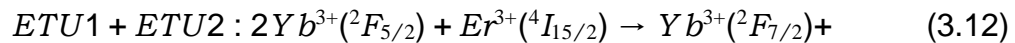
Figura 3.28: Coordenadas de cromaticidad CIE 1931, obtenidas para las muestras del *Sistema II*.

En este caso, además de los mecanismos descritos en la sección 3.1.2.2 de la página 52 por las ecuaciones 3.2 y 3.3, la incorporación de  $\text{Yb}^{3+}$ , proporciona al sistema una nuevas rutas para generar transferencia de energía y se enlistan a continuación.

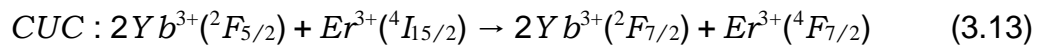
- En este caso, surge la posibilidad de que un ión excitado de  $\text{Yb}^{3+}$  en el nivel  $^4F_{5/2}$ , regrese al estado base el nivel  $^4F_{7/2}$  transfiriendo su energía a un ión vecino de  $\text{Er}^{3+}$  excitado en el nivel  $^4I_{11/2}$  y así se logre obtener población en el nivel  $^4F_{7/2}$ . En la zona de RBC, es posible inferir que este proceso mejora las emisiones en la región del verde y rojo.



- Para las muestras pertenecientes a la RAC, se puede inferir la creación de un nuevo mecanismo de tipo cooperativo para generar emisiones up-conversion mediante dos procesos de transferencia de energía secuenciales. El primero de ellos es similar al descrito por la ecuación 3.11 pero iniciando con dos iones de  $\text{Yb}^{3+}$  en el nivel  $^4F_{5/2}$  y un ión de  $\text{Er}^{3+}$  en su estado base. Uno de los iones de  $\text{Yb}^{3+}$ , decae no radiativamente y transfiere su energía al  $\text{Er}^{3+}$  para excitarlo hasta el nivel  $^4I_{11/2}$ , donde recibe la energía del segundo ión de  $\text{Yb}^{3+}$  que regresa a su estado base mientras el  $\text{Er}^{3+}$  y alcanza el nivel  $^4F_{7/2}$ .

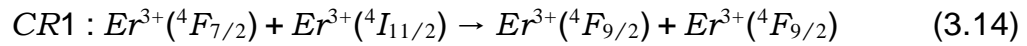


- El siguiente mecanismo cooperativo nuevamente requiere de dos iones de  $\text{Yb}^{3+}$  excitados, que al decaer no radiativamente transfieren su energía al ión de  $\text{Er}^{3+}$  en estado base.

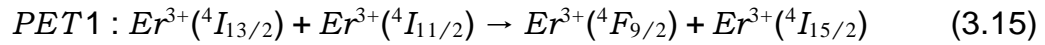


Dado que el  $\text{Yb}^{3+}$  posee alta probabilidad de absorción alrededor de 980 nm, estos últimos dos mecanismos aunados al Efecto Burstein Moss encontrado en el sistema, pueden ser los responsables del drástico aumento en las emisiones tipo up-conversion en las regiones verde y roja del espectro.

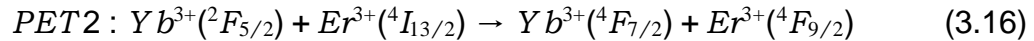
- La optimización de la emisión roja propia del nivel  ${}^4F_{9/2}$  del  $Er^{3+}$  se correlaciona con un proceso de relajación cruzada que ocurre entre dos iones de  $Er^{3+}$ , uno de ellos se encuentra excitado en el estado  ${}^4F_{7/2}$  y otro en el  ${}^4I_{11/2}$ . El primero decae no radiativamente hasta el nivel  ${}^4F_{9/2}$  y transfiere esa parte de energía al segundo ión, promoviéndolo hasta el mismo nivel.



- Además de estos procesos, los iones de  $Er^{3+}$  tienen la posibilidad de poblar el nivel  ${}^4F_{9/2}$  mediante un proceso asistido por fonones. En esta ruta, se requiere que uno de los iones involucrados se encuentre excitado en el nivel  ${}^4I_{11/2}$  y otro en el  ${}^4I_{13/2}$ . Éste último al regresar a su estado base transfiere la energía perdida hacia el primer ión y la diferencia de energía de  $1250 \text{ cm}^{-1}$  es compensada con la asistencia de al menos dos fonones  $\tilde{\omega}$  de  $628 \text{ cm}^{-1}$  de la matriz. Este proceso se ve favorecido con la incorporación de  $Yb^{3+}$  particularmente en las muestras pertenecientes a la zona de *RAC*.



- Un segundo proceso asistido por fonones y para poblar el nivel  ${}^4F_{9/2}$  del  $Er^{3+}$  a partir del  ${}^4I_{13/2}$ , tiene lugar cuando de manera similar al proceso *PET1* un ión de  $Yb^{3+}$  decae desde el nivel excitado  ${}^4F_{5/2}$  y transfiere energía asistida por dos fonones de  $628 \text{ cm}^{-1}$  de la matriz, manteniendo así la condición de resonancia.



Estos procesos, se esquematizan en las figuras 3.29 y 3.30 presentadas a continuación.

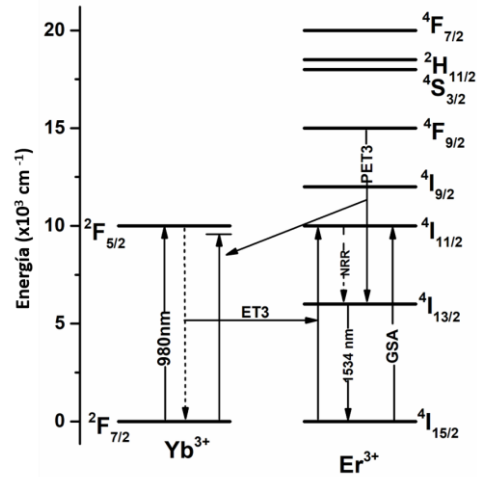


Figura 3.29: Diagrama de energía propuesto para el *Sistema II* en la región visible.

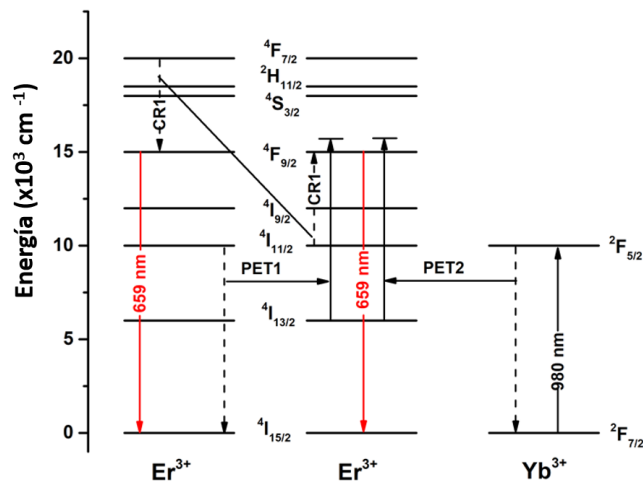


Figura 3.30: Diagrama de energía propuesto para el *Sistema II* en la región visible.

En la región del infrarrojo cercano, la transición  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  perteneciente al  $\text{Er}^{3+}$  presenta el fenómeno de *down-conversion* descrito en la sección 1.5.2 de la página 19. En la figura 3.31 se observan los espectros obtenidos y en el recuadro se grafica la intensidad normalizada respecto al contenido de  $\text{Yb}^{3+}$ . En ella, se aprecia un máximo de hasta 5.3 veces respecto a la obtenida en la muestra 2.5 Er y con tendencia creciente, lo cual indica que este proceso se ve favorecido por la creación de nuevas rutas de transferencia de energía con la incorporación de  $\text{Yb}^{3+}$ .

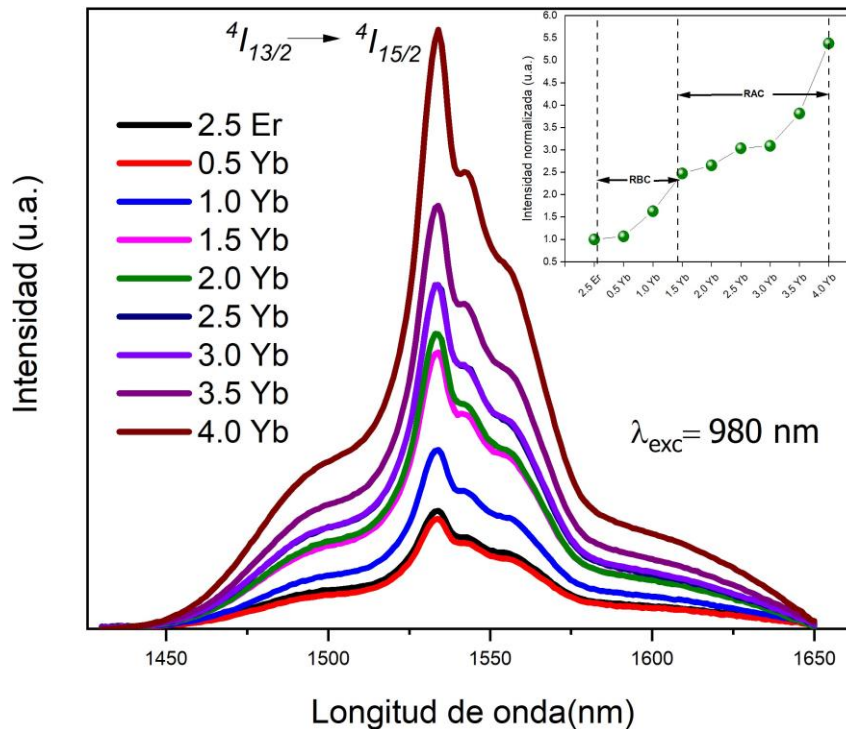
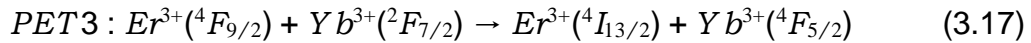


Figura 3.31: Espectros *down-conversion* en la región de 1200 nm a 1600 nm, obtenidos para las muestras del *Sistema II*.

Adicionalmente al bombeo directo desde el nivel base  $\text{Er}^{3+} : {}^4I_{15/2}$  hacia el  ${}^4I_{11/2}$  y seguido de un proceso *no radiativo* poblar el nivel  ${}^4I_{13/2}$  como el obtenido para el *Sistema I* (ver sección 3.1.2.2 de la página 52), en este caso se presentan

procesos de transferencia de energía mediante un proceso asistido también por fonones gracias a la presencia de  $\text{Yb}^{3+}$ . En este caso, las rutas de excitación se describen detalladamente en la siguiente lista y se representan de manera gráfica en la figura 3.32.

- Un ión de  $\text{Er}^{3+}$  excitado en el nivel  $^4F_{9/2}$ , transfiere su energía al decaer hasta el nivel  $^4I_{13/2}$  a un ión de  $\text{Yb}^{3+}$  vecino y en estado base que al recibir tal energía le permite pasar al estado excitado.



- Finalmente, el último proceso de transferencia de energía se observa a partir de un ión de  $\text{Yb}^{3+}$  excitado que al decaer no radiativamente transfiere su energía a otro ión de  $\text{Er}^{3+}$  en estado base para poblar el nivel  $^4I_{13/2}$ .

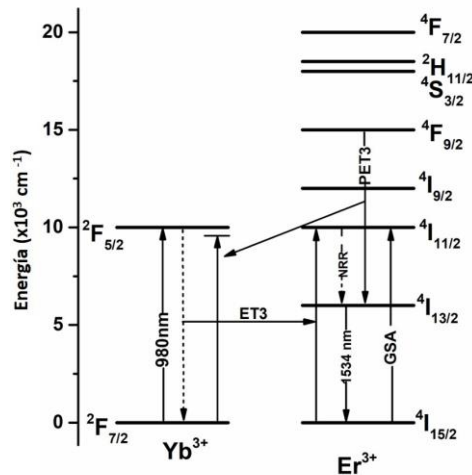
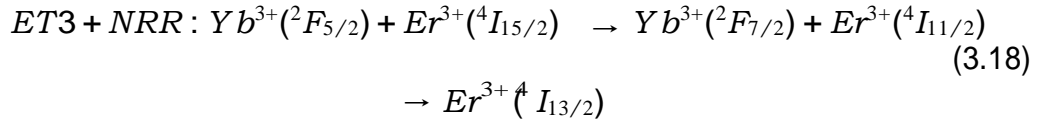


Figura 3.32: Diagrama de energía propuesto para el *Sistema II* en la región del cercano infrarrojo.

## Conclusiones parciales

En este capítulo se presentó el análisis de las propiedades estructurales y ópticas de las muestras del Sistema II obtenidas por el método de fundido con enfriamiento rápido. Éstas, a pesar del alto contenido de dopaje no presentaron procesos de cristalización y presentan propiedades vibracionales similares a las encontradas para el *Sistema I*. Mediante la estimación de las energías de  $E_g$  y  $E_U$  se pudo observar un comportamiento opuesto entre ellas y para los valores obtenidos de las muestras 2.5 Er, 0.5 Yb y hasta la 4.0 Yb. Esto confirmó la presencia de NBO's para la zona de *RBC* y la creación de nuevas unidades tetraédricas  $VO_4$  y  $PO_4$  para las muestras pertenecientes a la zona de *RAC*.

Los resultados obtenidos en fotoluminiscencia se puede observar que para concentraciones altas de  $Yb^{3+}$ , los iones se encuentran a distancias menores de separación incluso con los iones de  $Er^{3+}$  lo cual aumenta la probabilidad de transferencia de energía de modo secuencial y favoreciendo a los iones de  $Er^{3+}$  que se encuentren en el estado base. Dado que el  $Yb^{3+}$  presenta mayor sección eficaz de absorción que el  $Er^{3+}$  en 980 nm, estos últimos procesos de transferencia de energía conjugados con el *Efecto Burstein-Moss*, favorecen el incremento drástico de las emisiones *up-conversion* en la región verde-rojo. Esto inclusive para las concentraciones pertenecientes a la *RAC* mediante procesos de relajación cruzada y de transferencia de energía.

Se encontraron también, nuevos procesos que pueden mejorar la tasa de emisión del nivel  $^4F_{9/2}$ , es de tipo asistido por fonones, dado que la diferencia de energía entre este nivel y el  $^4I_{13/2}$  es de aproximadamente  $1250\text{ cm}^{-1}$  y puede ser compensado por la asistencia de al menos dos fonones de  $628\text{ cm}^{-1}$  de la matriz. Por otro lado, un proceso similar puede ocurrir pero para un ión de  $Yb^{3+}$  vecino excitado en el nivel  $^4F_{5/2}$  que regresa al estado base y transfiere su energía, además de estar asistido por fonones para compensar la diferencia de energía necesaria.

Con estos resultados, es posible asumir que el co-dopaje con iones de  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  para el sistema  $CdO-V_2O_5-P_2O_5$  resulta una excelente ruta de optimización de emisiones fotoluminiscentes tanto en la región visible como en la región del cercano infrarrojo.

### 3.3. Sistema III: $V_2O_5-CdO-P_2O_5: Er^{3+}:Yb^{3+}:Ce^{3+}$

El estudio de este tercer y último sistema, consta del análisis de las propiedades estructurales, vibracionales y ópticas al igual que las secciones previas. Se demuestra que la región óptima de emisión para la muestra matriz tri-dopada es la región del infrarrojo cercano, específicamente alrededor de 1534 nm y propia de la transición  $:^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  del  $Er^{3+}$ . La importancia de esta zona, radica en la gran cantidad de aplicaciones optoelectrónicas y sobre todo en la alta demanda de capacidad de transmisión de información, por lo que ha resultado de gran importancia la búsqueda de nuevas matrices que permitan mejorar la tasa de recombinación radiativa y además sean buenos candidatos para reemplazar las fibras de silica convencionales [99]. Con el propósito de mejorar la emisión antes mencionada, diversas investigaciones han propuesto el co-dopaje con tierras raras tales como  $Yb^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$  como una vía con buenos resultados [100–104]. Entre ellos el  $Ce^{3+}$  ha destacado como el más eficiente, debido a que permite un nuevo proceso de relajación cruzada como se describe detalladamente más adelante.

#### 3.3.1. Caracterización estructural y propiedades vibracionales

##### 3.3.1.1. Difracción de Rayos X

La figura 3.33 presenta los patrones de difracción de las muestras pertenecientes al *Sistema III*. Nuevamente se aprecian bandas anchas alrededor de  $2\theta = 30^\circ$  y ningún pico de difracción, de manera similar a los resultados obtenidos para los Sistemas I y II (ver secciones 3.1 y 3.19). Estos resultados demuestran que la estructura vítrea de la matriz no se ve alterada ante la incorporación de iones trivalentes y en consecuencia puede proponerse como una matriz altamente soluble ante iones impurificantes.

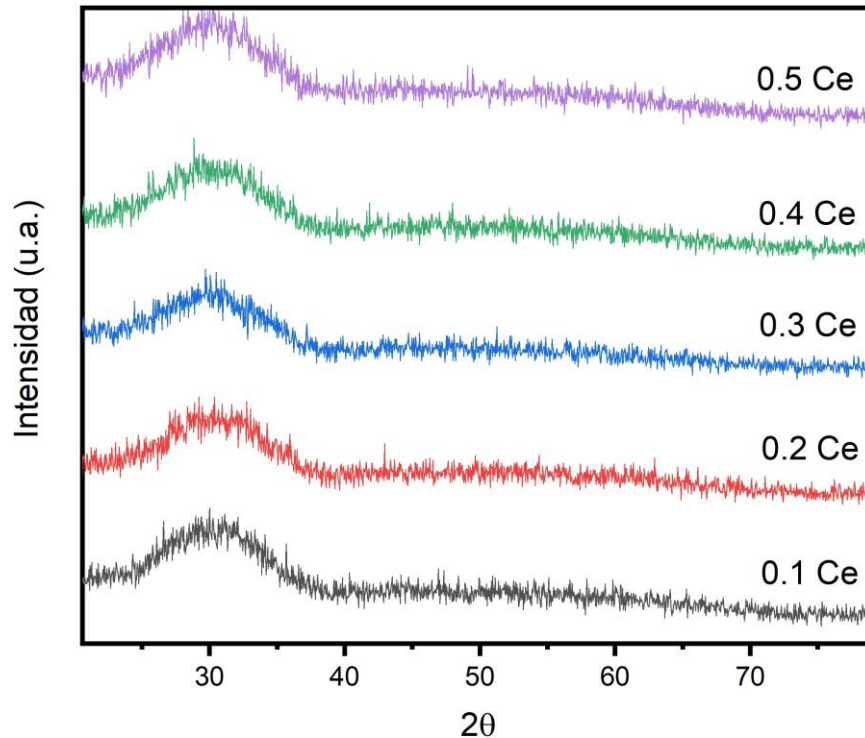


Figura 3.33: Difractogramas de Rayos X obtenidos para las muestras del *Sistema III*.

### 3.3.1.2. Espectroscopía Raman

Los espectros presentados en la figura 3.34, exhiben bandas amplias centradas en 676, 638 y 923  $\text{cm}^{-1}$  a pesar de la incorporación de 2.5 % molar de  $\text{Er}^{3+}$ , 2.5 % molar de  $\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$  en concentraciones desde el 0.1 hasta 0.5 % molar. El material continúa en estado amorfo y exhibe los mismos modos de vibración que los reportados para el *Sistema I* y *II* (ver secciones 3.2 y 3.20). De esta manera es posible proponer a la matriz seleccionada como material con potenciales aplicaciones al poder ser impurificada, sin la generación de compuestos cristalinos que alteren la estructura base del vidrio *matriz*. Sin embargo, al igual que en los casos anteriores no se descarta la posibilidad

de alguna modificación o reagrupación estructural a nivel local mediante la formación de unidades  $\text{PO}_4$  o  $\text{VO}_4$  y algunos de los iones trivalentes.

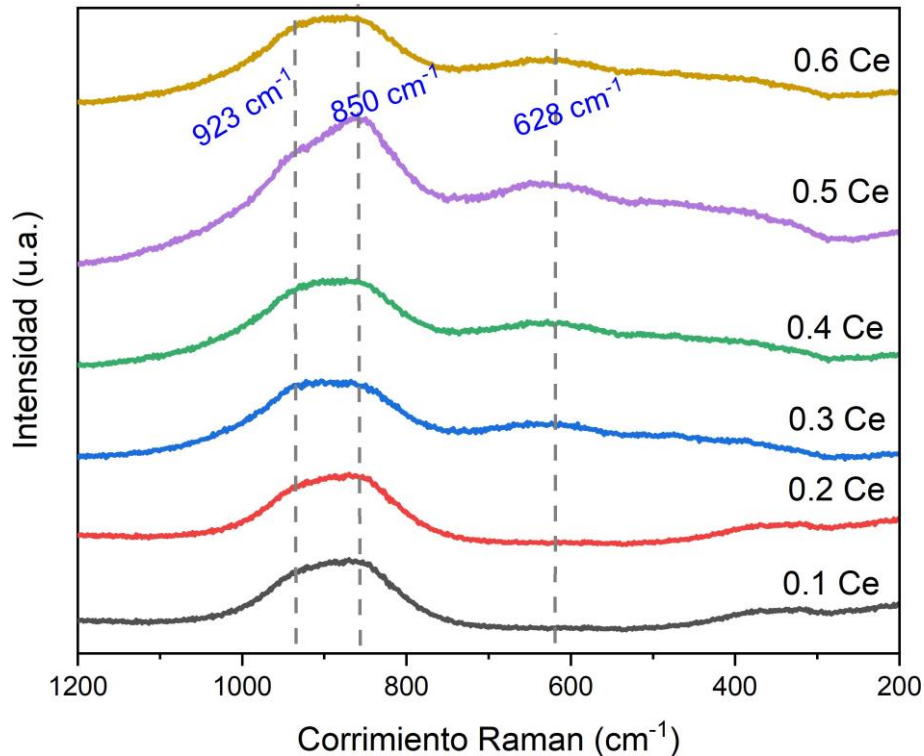


Figura 3.34: Espectros Raman obtenidos para las muestras del *Sistema III*.

Diversas investigaciones, han demostrado que la incorporación de este ión puede darse en las dos valencias mencionadas en la tabla 1.1, dependiendo de factores tales como la atmósfera de síntesis o la temperatura [99]. También se ha demostrado que dependiendo del precursor empleado como fuente de  $\text{Ce}^{3+}$  juega un papel importante en el estado de oxidación de este ión. Además, existe alta posibilidad de coexistencia en un mismo sistema de ambos estados de  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{4+}$ , situación que influye notablemente en los procesos de transferencia de energía para optimizar las emisiones de luminiscencia [99, 105]. En este caso, se realizaron pruebas empleando como precursores el  $\text{CeO}_2$  y  $\text{CeCl}_3$  y a simple vista, la incorporación de este ión también modifica ligeramente la coloración del

vidrio hacia un tono amarillo ámbar, tal y como se ha demostrado en sistemas vítreos a base de borosilicatos [106].

### 3.3.2. Caracterización óptica

#### 3.3.2.1. Absorción óptica

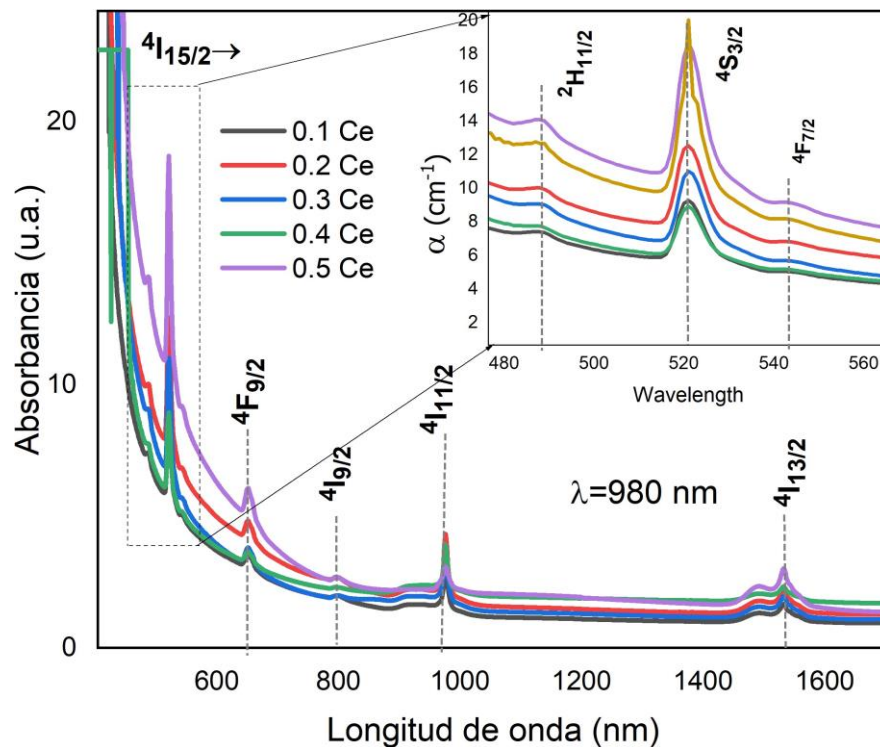


Figura 3.35: Espectros de absorbancia obtenidos para las muestras del *Sistema III*.

En la figura 3.35 se pueden apreciar los espectros de absorción correspondientes a las muestras del *Sistema III*. En ellas, se aprecian las bandas de absorción localizadas en 523, 546, 630, 980 y 1534 nm correspondientes

a las transiciones desde el estado base  $^4I_{15/2}$  del  $\text{Er}^{3+}$  hacia los niveles  $^4F_{7/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ ,  $^4I_{11/2}$  y  $^4I_{13/2}$ , respectivamente. Los valores de  $E_g$  directo para la serie completa, fueron obtenidos mediante la Ley de Tauc y el valor de  $n=2$  (ver sección 1.6.1.2 de la página 26) y los resultados se muestran en el recuadro de la figura 3.36. En el, es posible apreciar un comportamiento decreciente desde 2.65 eV para la muestra 0.1 Ce hasta el valor 2.5 eV para la 0.5 Ce en función al contenido de  $\text{Ce}^{3+}$ .

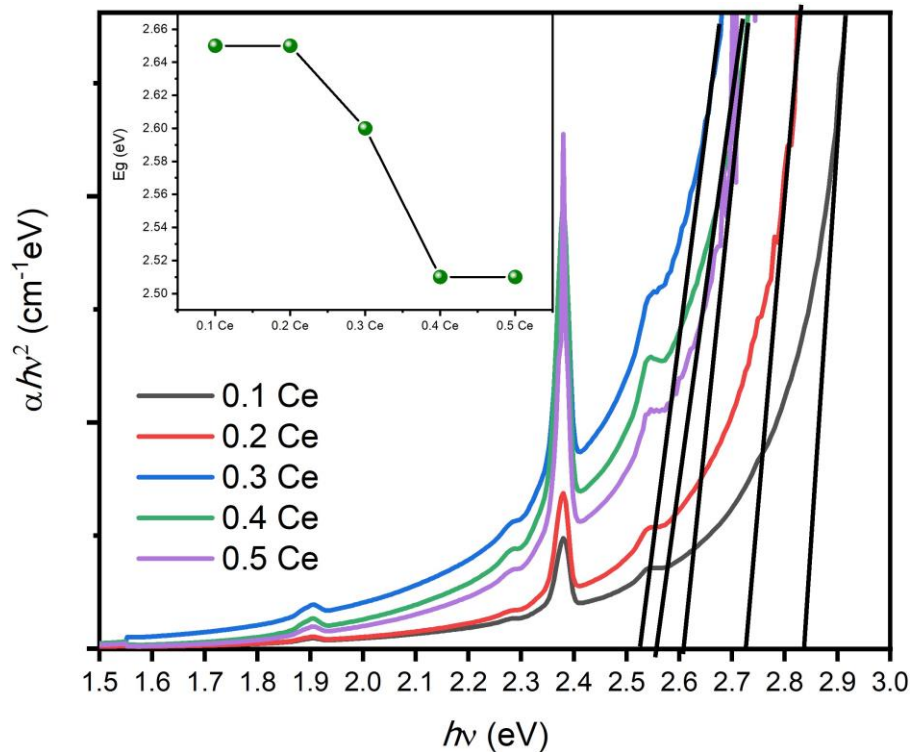
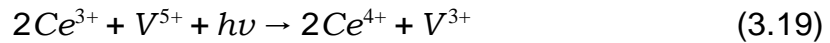


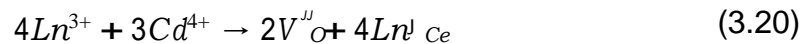
Figura 3.36: Estimación de  $E_g$  mediante la Ley de Tauc para las muestras del Sistema III.

La tendencia a disminuir el valor de  $E_g$  puede ser atribuido a la creación de vacancias de oxígeno [107]. Es importante mencionar que en este grupo de muestras se puede apreciar un cambio en la coloración, desde un café oscuro para la matriz hasta una tonalidad amarillo ámbar para las muestra dopadas con

$Ce^{3+}$  lo cual es atribuible a la presencia de Cerio tetravalente ( $Ce^{4+}$ ) ya que se sabe que los vidrios en los que se encuentra el  $Ce^{3+}$  y otros iones aceptores de electrones tales como los  $V^{5+}$  son muy sensibles a la luz y se pueden producir fenómenos de fotooxidación por la radiación luminosa de alta energía [1], proceso que se describe mediante la siguiente ecuación.



Como consecuencia, el vidrio adquiere la coloración mencionada y dependiente en intensidad a la cantidad de iones  $Ce^{4+}$  presentes. Se estima que para preservar la carga, al menos cuatro iones trivalentes tales como el  $Er^{3+}$  y el  $Yb^{3+}$ , pueden sustituir a seis iones de  $Cd^{2+}$  o bien, a cuatro iones de  $Ce^{4+}$  [107] y ocurre probablemente mediante la reacción:



Donde  $Ln^{3+}$  puede ser  $Er^{3+}$  o  $Yb^{3+}$ , iones que son sustituidos por  $Ce^{4+}$  generando a su vez defectos por vacancias de oxígenos con dos cargas positivas  $V_{O}^{''}$  y cuatro defectos negativos del lantánido  $4Ln_{Ce}$ . Esto es similar al efecto encontrado en otros sistemas de  $Sr_2CeO_4$  [107]. Se ha demostrado también que en general el  $Ce^{3+}$  se sintetiza con atmósferas reducidas y controladas, mientras que el  $Ce^{4+}$  es común obtenerlo en atmósferas de aire o atmósferas oxidantes [99].

### 3.3.2.2. Propiedades fotoluminiscentes

El ión  $Ce^{3+}$  en este sistema es incorporado para desempeñar el rol de agente sensibilizador y, al mantenerse fijas las concentraciones de los iones dopantes de 2.5 % molar de  $Er^{3+}$  y % molar de  $Yb^{3+}$ , el análisis de las intensidades de luminiscencia y procesos de transferencia de energía dependen únicamente de la concentración de éste ión. Cuenta con los niveles  $^2F_{5/2}$  y  $^2F_{7/2}$ , y la diferencia entre ellos es resonante con la diferencia entre el nivel  $^4I_{11/2}$  y  $^4I_{13/2}$  del  $Er^{3+}$ . Basados en investigaciones previas que han demostrado favorecer procesos de transferencia de energía entre estos niveles resonantes [99, 106, 107], se presentan a continuación los resultados obtenidos para ratificar que esto también ocurre en el sistema seleccionado.

En este caso, para excitar al ión ópticamente activo  $Er^{3+}$  se emplea nuevamente la línea de excitación láser de 980 nm.

En la figura 3.37, se presentan los espectros *up conversion* en la región visible desde 500 nm hasta 700 nm. Las bandas observadas alrededor de 524 nm, 546

nm y 660 nm corresponden a las transiciones ( ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$ ,  ${}^4F_{9/2}$ )  $\rightarrow$   ${}^4I_{15/2}$  del  $Er^{3+}$

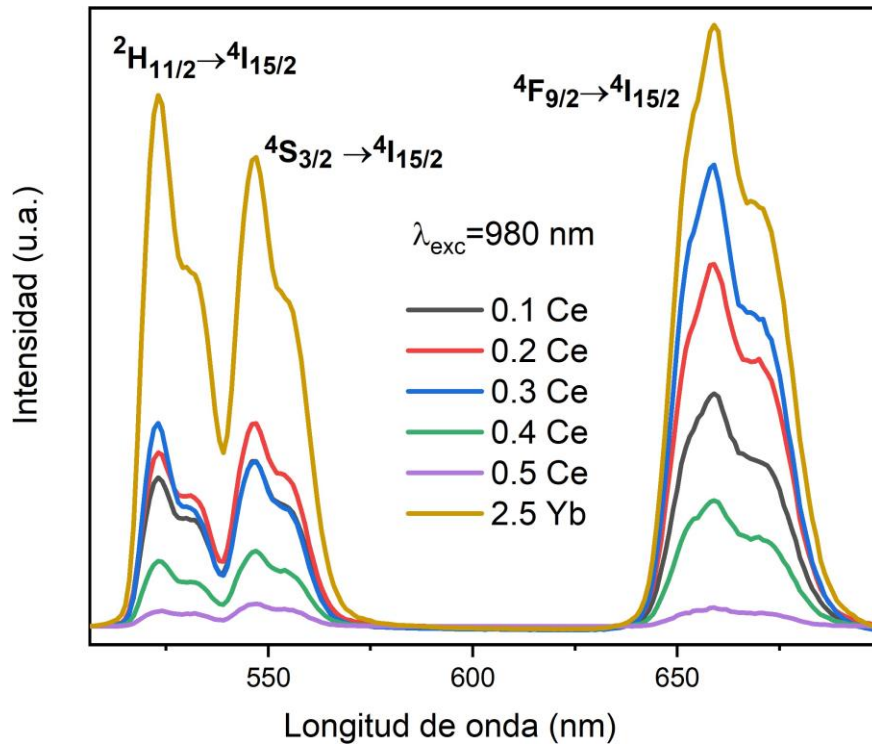


Figura 3.37: Espectros *up-conversion* en la región de 500 nm a 700, obtenidos para las muestras del Sistema III.

Respecto a la intensidad de emisión, es posible apreciar un incremento hasta la concentración de 0.3 % molar de  $Ce^{3+}$ , destacando el crecimiento de la emisión proveniente del nivel  ${}^4F_{9/2}$  alrededor de 650 nm, respecto a las emisiones provenientes de  ${}^2H_{11/2}$  y  ${}^4S_{3/2}$  en la región verde. Para observar este efecto explícitamente, se puede observar la figura 3.38 donde se grafican la integral normalizada de los espectros de emisión en la región visible (desde 500 hasta 700 nm) en función al contenido de  $Ce^{3+}$ . Para efectos comparativos se anexan en la misma figura, los valores obtenidos para la muestra 2.5 Yb. Es posible

notar, que la muestra 2.5 Yb en esta región presenta alrededor de dos veces mayor intensidad que la registrada para la muestra 0.3 Ce.

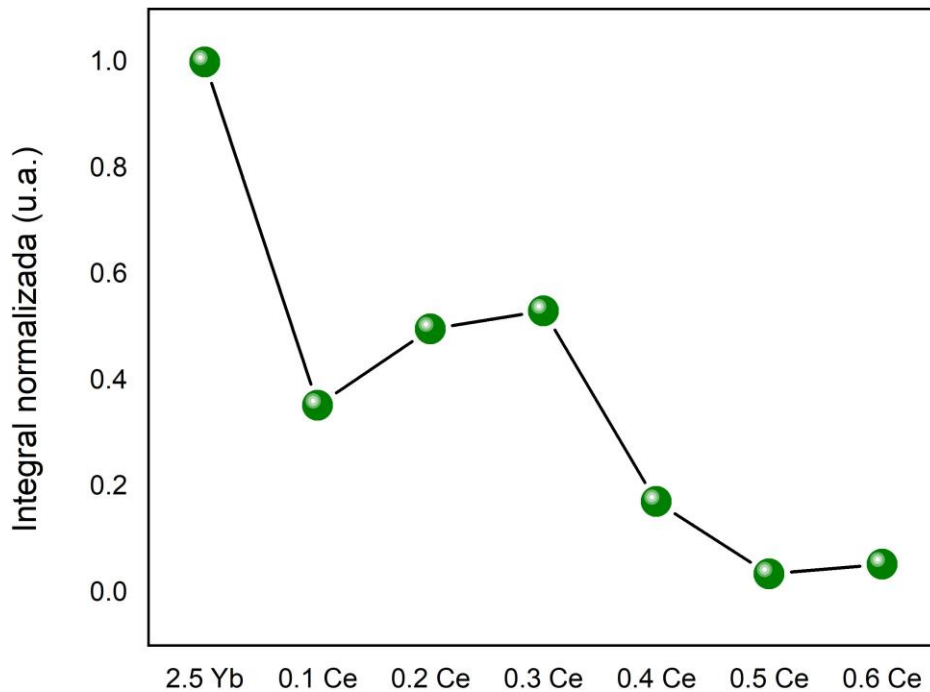


Figura 3.38: Intensidades de los espectros de emisión en la región visible para las muestras del *Sistema III*

Un análisis más detallado permite apreciar una inversión de población entre los niveles  $^2H_{11/2}$  y  $^4S_{3/2}$  del  $Er^{3+}$ , para la concentración de 0.3 % molar de  $Ce^{3+}$ . Este resultado se observa gráficamente en la figura 3.39, donde se presentan la razón entre las intensidades de las emisiones en 546 nm y 524 nm en función al contenido de  $Ce^{3+}$  y para la muestra 0.3 Ce el valor obtenido se incrementa hasta 1.28 veces.

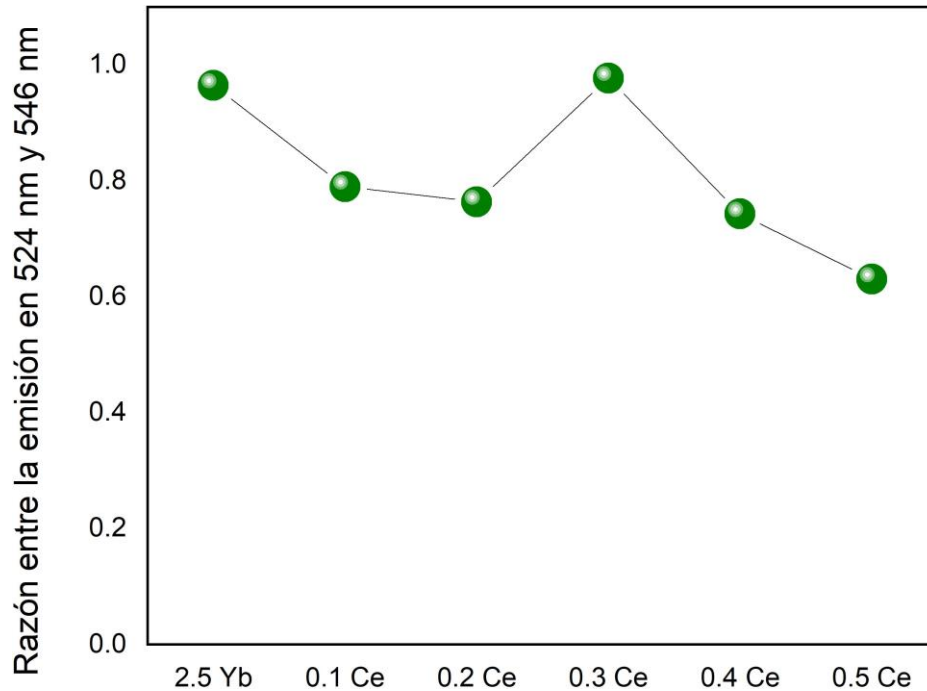


Figura 3.39: Intensidades de los espectros de emisión de los espectros de emisión de los niveles  $^2H_{11/2}$  y  $^4S_{3/2}$ , ubicadas en 543 y 524 nm para las muestras del *Sistema III*

Por otro lado, la intensidad de la emisión proveniente de la transición  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  alrededor de 650 nm aumenta hasta la muestra 0.3 Ce después de la cual, disminuye abruptamente hasta alcanzar sólo un 10 % de la obtenida para la muestra 0.3 Ce (ver figura 3.40). Es importante notar, que en ninguno de los sistemas anteriores se observa tal mejora en la emisión mencionada lo cual implica que la concentración óptima para la emisión en el rojo es de 0.3 % molar de  $Ce^{3+}$ .

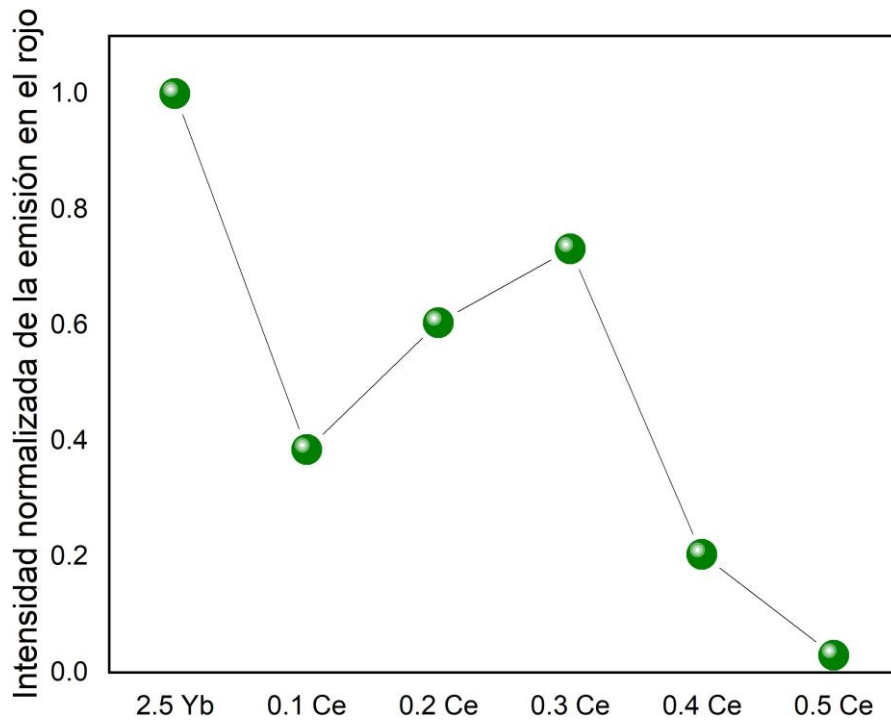


Figura 3.40: Intensidades de la transición del nivel  ${}^4F_{9/2}$ , ubicada en 658 nm para las muestras del *Sistema III*.

Finalmente, en la figura 3.41 se grafica la razón entre las intensidades de emisión en las regiones del color rojo y verde. Se aprecia notablemente que en la concentración óptima (muestra 0.3 Ce) la emisión proveniente del nivel  ${}^4F_{9/2}$  supera por al menos dos veces a la obtenida por las transiciones  $({}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2}) \rightarrow {}^4I_{15/2}$ .

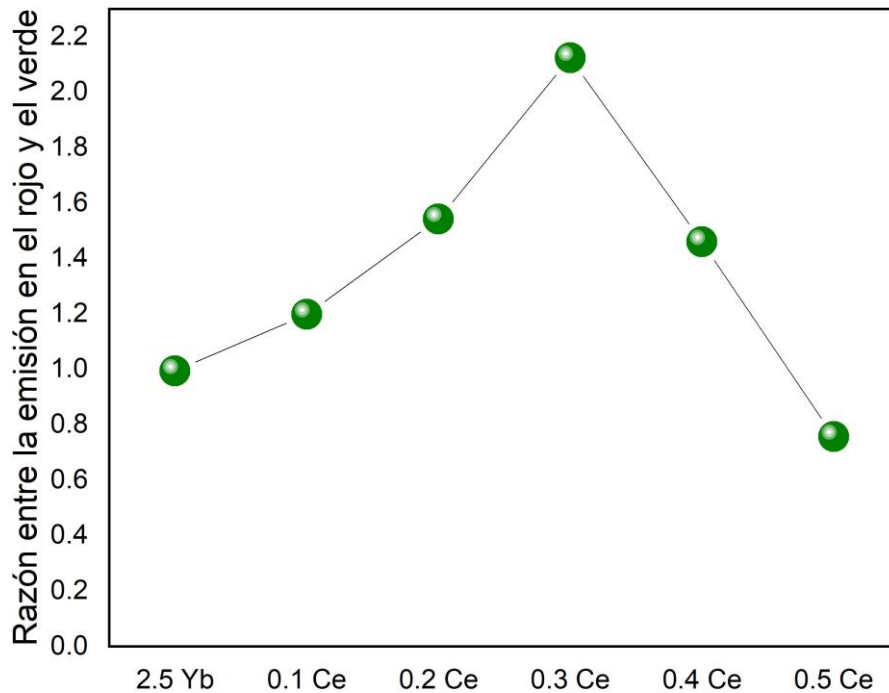
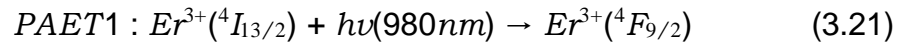


Figura 3.41: Razón entre intensidades de las transiciones de los niveles  $^4S_{3/2}$ ,  $^2H_{11/2}$  y  $^4F_{9/2}$ , para las muestras del *Sistema III*.

Este resultado puede considerarse inusual salvo en matrices que poseen fonones altamente energéticos como es el caso del  $B_2O_3$  [106]. Esto, permite disminuir los tiempos de vida del nivel  $^4I_{11/2}$  y justifica el incremento tan pronunciado de la banda asociada a tal emisión mediante el proceso siguiente:

- Los fotones provenientes de la fuente externa y cuya energía es de 980 nm permiten la excitación desde el nivel base  $^4I_{15/2}$  hacia el nivel  $^4I_{11/2}$  y descrito en la ecuación 3.2. Posteriormente, existe una relajación no radiativa hacia el nivel  $^4I_{13/2}$  (ver ecuación 3.4). En este caso el proceso se ve beneficiado por los fonones de la red que permiten la disminución del tiempo de vida del nivel  $^4I_{11/2}$ , provocando que ahora el proceso *ESA* se lleve a cabo a partir de éste hasta el nivel  $^4F_{9/2}$  en lugar del nivel  $^2H_{11/2}$ .



Como consecuencia, se observa además un corrimiento en las coordenadas de cromaticidad CIE 1931 calculadas para las muestras del *Sistema III* y respecto a los resultados obtenidos para las muestras 2.5 Er y 2.5 Yb que también fueron incluidas para efectos comparativos en la figura 3.42. Es posible notar que la tendencia en los tres sistemas optimizados es un corrimiento hacia la región roja del espectro pero aún la emisión total se mantiene en la región verde-amarillenta. Cabe señalar que se pueden apreciar en éstas últimas inversiones de población que posiblemente se ven asistidas por la inclusión del tercer dopante.

**CIE 1931**

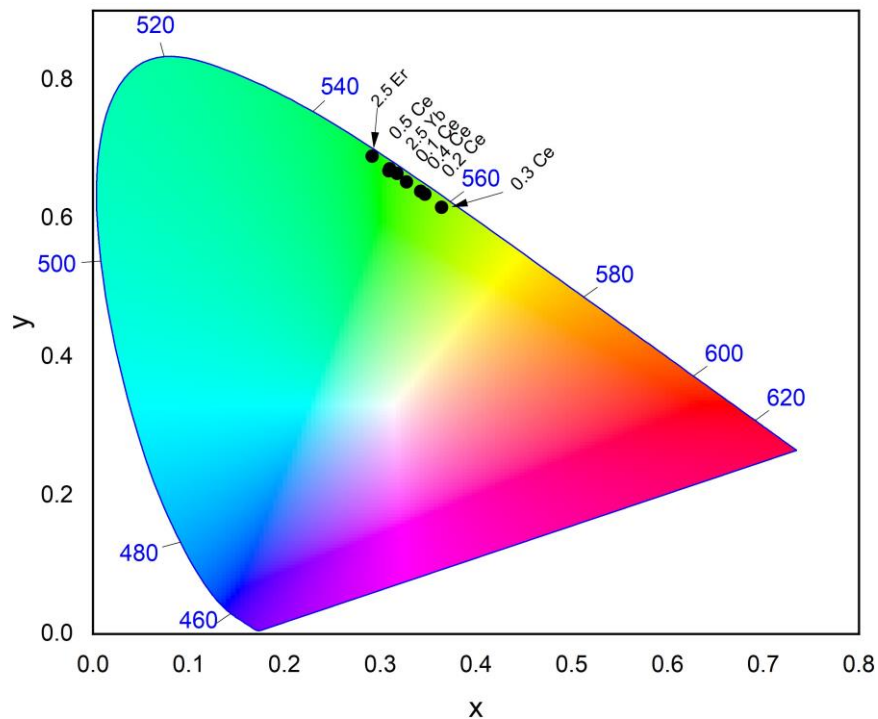


Figura 3.42: Coordenadas de cromaticidad CIE 1931, obtenidas para las muestras del *Sistema III*.

En este caso, la transición bajo estudio en la región del infrarrojo cercano es nuevamente la  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  perteneciente al  $\text{Er}^{3+}$  y los espectros obtenidos se presentan en la figura 3.43. En ellos, es posible identificar nuevamente la disminución por concentración a partir de la muestra con 0.3 % molar de  $\text{Ce}^{3+}$ . Esto implica que el proceso no se ve favorecido por procesos de transferencia de energía y por el contrario las emisiones disminuyen. Sin embargo es posible notar un incremento de más del 300 % respecto al *Sistema II*.

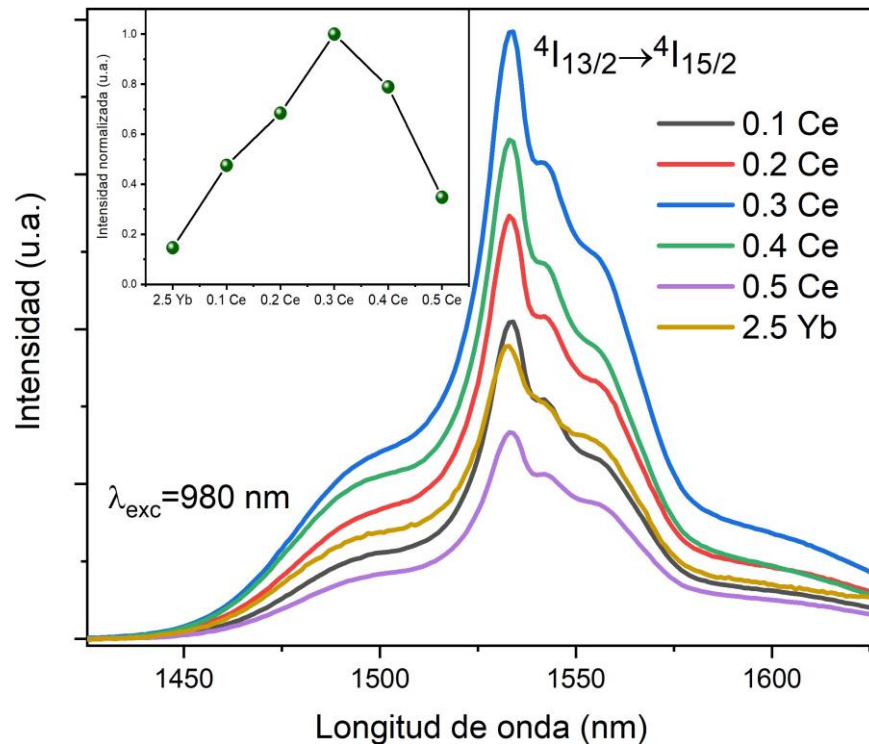


Figura 3.43: Espectros *down-conversion* en la región de 1200 nm a 1600 nm, obtenidos para las muestras del *Sistema III*

Cuando se pretende mejorar la emisión del nivel  ${}^4I_{13/2}$  en la región del infrarrojo cercano (1534 nm) mediante el co-dopaje con  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , es común observar que los procesos *ETU* y *ESA* aumentan en demasía de tal forma que la eficiencia del nivel  ${}^4I_{13/2}$  se ve afectada. Estudios recientes

han mostrado que otra alternativa para el propósito mencionado es la generación de relajaciones asistidas por fonones para aumentar la velocidad de recombinaciones radiativas. Dado que la tasa de relajaciones multifonónicas es exponencialmente proporcional al fonón de máxima energía de la matriz [107], es común seleccionar aquellas que posean fonones de alta energía. Algunos ejemplos de estos sistemas son aquellos empleados en amplificadores de fibras ópticas dopados con  $\text{Er}^{3+}$  y a base de  $\text{SiO}_2$  que poseen fonones de  $1100 \text{ cm}^{-1}$  o los teluratos ( $700 \text{ cm}^{-1}$ ) [106]. Otro aspecto a resaltar, es que este proceso puede aminorar los efectos negativos de los procesos *ETU* y *ESA* para las emisiones en el infrarrojo.

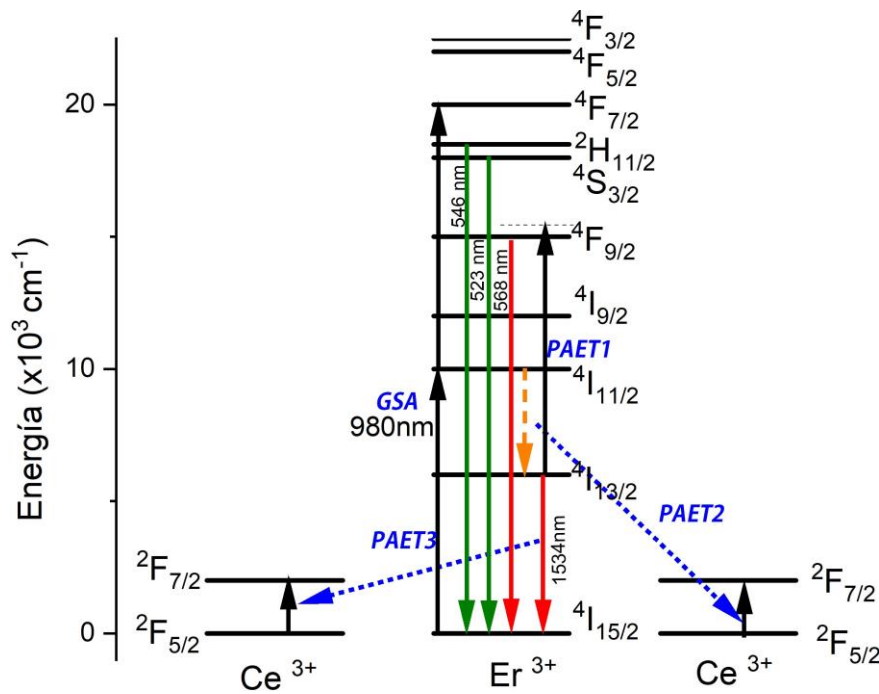


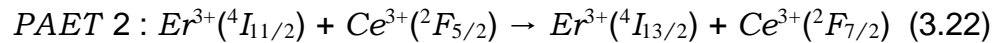
Figura 3.44: Diagrama de niveles de energía propuesto para el *Sistema III*.

Esto quiere decir que en este caso se presenta el fenómeno de *down-conversion* óptimo y que parte de la energía perdida mediante procesos

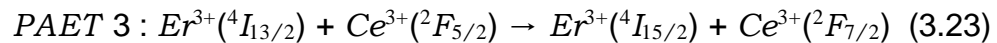
no radiativos en los *Sistemas I y II*, ahora se recupera gracias a la inclusión de  $Ce^{3+}$  (ver figura 3.44. La muestra 0.3 Ce, nuevamente presenta la concentración óptima y para concentraciones mayores la disminución en la distancia entre iones propicia el efecto de extinción por concentración. por el aumento excesivo de procesos de transferencia de energía.

Tomando en cuenta que el fonón de máxima energía que puede generarse en la *matriz* es de  $923\text{ cm}^{-1}$  y que la diferencia de energía restante después de los procesos *CR* y *PAET2* es posible, que se vean asistidos por dos y cuatro fonones de la red de manera similar al efecto presentado por Y. Chu y colaboradores [106]. Es importante mencionar que, mientras mayor sea el número de fonones requerido el proceso es menos probable. A continuación se menciona la descripción detallada de los procesos de transferencia de energía que se esquematizan en la figura 3.44.

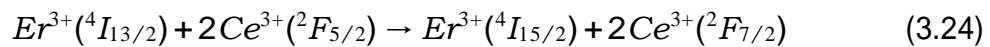
- El primer proceso que aparece de manera notoria con la inclusión de  $Ce^{3+}$  es de tipo relajación cruzada y asistida por fonones entre los niveles  ${}^4I_{11/2}$  y  ${}^4I_{13/2}$  del  $Er^{3+}$  y un ión de  $Ce^{3+}$  que pasa a su estado excitado.



- El mecanismo siguiente, involucra el decaimiento desde el nivel  ${}^4I_{13/2}$  del  $Er^{3+}$  y otro ión de  $Ce^{3+}$  en estado base que recibe la energía para pasar al estado excitado.



- Para concentraciones muy altas de  $Ce^{3+}$ , es posible que aparezca otro proceso que involucra dos de estos iones y uno de  $Er^{3+}$ . En este caso el decaimiento desde el nivel  ${}^4I_{13/2}$  hacia el  ${}^4I_{15/2}$  puede permitir la excitación de dos iones de  $Ce^{3+}$ .



## Conclusiones parciales

En este capítulo se expuso el análisis de las propiedades estructurales y ópticas de las muestras del *Sistema III*. A pesar del alto contenido de dopantes la inclusión del ión  $\text{Ce}^{3+}$  la estructura vítrea se mantiene según los resultados obtenidos por difracción de Rayos X y espectroscopía Raman. La técnica de absorción óptica permitió corroborar la inclusión del tercer co-dopante a la matriz y los valores estimados para el  $E_g$  disminuyen ligeramente de 2.64 eV a 2.5 eV.

Respecto a las propiedades fotoluminiscentes, el  $\text{Ce}^{3+}$  funciona perfectamente como agente sensibilizador en la región del infrarrojo cercano ya que promueve los procesos asistidos por fonones de la matriz y propicia la transferencia de energía mediante un mecanismo de relajación cruzada entre los niveles ( $^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{13/2}$ ) del  $\text{Er}^{3+}$  y ( $^2F_{7/2}$ ,  $^2F_{5/2}$ ) del  $\text{Ce}^{3+}$ . Por otro lado, en las emisiones *up-conversion* de los niveles  $^2F_{7/2}$ ,  $^2H_{11/2}$  y  $^4S_{3/2}$  se puede observar que la inclusión de  $\text{Ce}^{3+}$  provoca un efecto negativo, debido a que el nivel  $^4I_{11/2}$  del  $\text{Er}^{3+}$  presenta tiempos de vida más cortos que promueven la relajación no radiativa hacia el nivel  $^4I_{13/2}$  el cual es excitado por la fuente externa para promover a los electrones hasta el  $^2F_{9/2}$  aumentando así las recombinaciones radiativas en la región del rojo.

Con estos resultados, es posible asumir que el co-dopaje con iones de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  para el sistema  $\text{CdO-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$  resulta una excelente ruta de optimización de emisiones fotoluminiscentes tanto en la región visible como en la región del cercano infrarrojo.

## CONCLUSIONES

Empleando la composición 90-5-5 en % molar del sistema CdO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como referencia y mediante la técnica convencional de fundido y enfriamiento rápido, esta matriz fue impurificada sistemáticamente con iones de Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> y Ce<sup>3+</sup>. Se obtuvo un total de veintidós muestras clasificadas en tres grupos en función al ión impurificante agregado y se utilizó una mufla precalentada a 1200°C y tiempo de fundido igual a una hora. En el primer grupo se incorporaron iones de Er<sup>3+</sup> en proporciones desde 0.5 hasta 4.5 % molar, el segundo fue codopado con 2.5 % molar de Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> en concentraciones desde 0.5 % hasta 4.0 % molar y el tercer grupo fue impurificado simultáneamente con 2.5 % molar de Er<sup>3+</sup>, 2.5 % molar de Yb<sup>3+</sup> y Ce<sup>3+</sup> con variaciones desde 0.1 hasta 0.5% molar.

El análisis estructural y óptico de dicho sistema, se realizó en función al contenido relativo de los tres iones de tierras raras. La primera etapa de optimización de concentraciones, se llevó a cabo a partir de la comparación de la intensidad de emisiones fotoluminiscentes en función del contenido de iones Er<sup>3+</sup>. Los resultados obtenidos por difracción de Rayos X y espectroscopía Raman permitieron corroborar que a pesar de la incorporación de Er<sup>3+</sup>, las muestras obtenidas están conformadas en su mayoría por Cd<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en estado amorfo y posiblemente algunas unidades de PO<sub>4</sub> y VO<sub>4</sub>. Mediante la técnica de absorción óptica y la *Ley de Tauc*, fue posible estimar el E<sub>g</sub> de los tres grupos de muestras. En el primero de ellos, los valores obtenidos presentan un comportamiento decreciente en el rango de 2.63 a 2.44 eV en función al aumento de la concentración de Er<sup>3+</sup>.

Empleando una línea de excitación de 980 nm, fueron obtenidos los espectros de emisión fotoluminiscente tipo *up-conversion* en la región visible y *down-conversion* en el infrarrojo cercano mediante las transiciones ya conocidas del Er<sup>3+</sup>: <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>, <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>) → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> y <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>. En este sistema se utilizó la línea de excitación láser de 980 nm que permitió la estimulación de niveles más energéticos del Er<sup>3+</sup> por procesos de GSA: Er<sup>3+</sup>(<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) + hv(980nm) → Er<sup>3+</sup>(<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>) y ESA: Er<sup>3+</sup>(<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>) + hv(980nm) → Er<sup>3+</sup>(<sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>) que originaron

posteriormente los mecanismos de transferencia de energía identificados como decaimientos no radiativos y relajaciones cruzadas

La concentración óptima para las regiones del visible e infrarrojo cercano, fue de 2.5 % molar de  $\text{Er}^{3+}$ . A menores o mayores concentraciones la intensidad obtenida es menor, lo cual indica que los procesos no radiativos y mecanismos de relajación cruzada comienzan a incrementarse entre iones dopantes disminuyendo así, la amplificación de las mismas. Los perfiles de decaimiento de la transición  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  fueron analizados mediante el ajuste con el *Modelo de Inokuti-Hirayama* y su análisis mostró que el mecanismo de transferencia de energía más probable entre iones  $\text{Er}^{3+}$  es de tipo *interacción dipolo-dipolo eléctrico*.

En el segundo conjunto de muestras la caracterización estructural se realizó mediante las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopía Raman, las cuales demostraron que la matriz co-dopada no presenta cambios estructurales importantes ni estructuras cristalinas. Por absorción óptica fue posible estimar los valores de  $E_g$  y  $E_U$ . El comportamiento observado, responde al fenómeno denominado *Burstein-Moss* y que fue identificado por la disminución de los valores de  $E_g$  hasta la concentración de 1 % molar de  $\text{Yb}^{3+}$ , debido al aumento de *NBO's* mientras que, para concentraciones mayores de  $\text{Yb}^{3+}$ , aumenta nuevamente hasta el valor estimado para la muestra *matriz* por la posible disminución de *NBO's* debido a la creación de nuevos enlaces. Respecto a los valores estimados para  $E_U$ , se corresponden con los de  $E_g$  mediante una tendencia opuesta. Finalmente, los espectros de fotoluminiscencia muestran que a pesar de las altas concentraciones de iones impurificantes, no se observa disminución en las intensidades de emisión e implica que los procesos de relajación radiativos predominan sobre los no radiativos. Así, este nuevo sistema puede ser empleado en gran cantidad de aplicaciones ópticas en la región visible y del cercano infrarrojo.

El tercer y último grupo, exhibió también estructura amorfa demostrando que la matriz elegida es altamente soluble al dopaje con iones de tierras raras. Mediante los espectros de absorción se pudo estimar un comportamiento decreciente en los valores de  $E_g$  para todas las muestras hasta la concentración de 0.5 molar de  $\text{Ce}^{3+}$ . El resultado más relevante para este sistema, se obtuvo mediante la técnica de fotoluminiscencia y en la región del infrarrojo cercano en la que la transición  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  de los iones de  $\text{Er}^{3+}$  se ven altamente beneficiados por procesos de transferencia de energía desde los iones de  $\text{Ce}^{3+}$ . En la región del visible la intensidad se ve notoriamente disminuída respecto a la obtenida con el sistema co-dopado con  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ .

En general, existen diversas investigaciones enfocadas al estudio de propiedades ópticas y procesos de transferencia de energía en sistemas vítreos dopados con  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$  pero pocos relacionados al estudio de los estados de oxidación del  $\text{Ce}^{3+}$ , a pesar de que la clave del control de la luminiscencia depende en gran medida de ellos y su coexistencia en los sistemas en que se encuentren embebidos. Se sabe que el  $\text{Ce}^{3+}$  se obtiene mediante la síntesis

en atmósfera controlada, mientras que el  $\text{Ce}^{4+}$  tiene mayor probabilidad de encontrarse en síntesis con atmósferas oxidantes. Es por ello que, como *trabajo a futuro* para esta investigación, se plantea verificar la coexistencia de iones de  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{4+}$  mediante técnicas tales como Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS). Esto permitirá elegir el método más adecuado para buscar la reducción de  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  y posiblemente aumentar las tasas de recombinación radiativa provenientes de la transición  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  del  $\text{Er}^{3+}$ .

Por último, es importante resaltar que el sistema vítreo bajo estudio en este proyecto, no había sido estudiado previamente. Además de que sus propiedades ópticas y estructurales lo clasifican en el grupo de materiales vítreos con gran capacidad para albergar iones lantánidos como impurificantes y con excelentes propiedades de emisión fotoluminiscente. Catalogándolo así, como un material con amplio espectro de aplicaciones.

# Bibliografía

- [1] JOSÉ MA. FERNÁNDEZ (2003), El vidrio.
- [2] C.R. KESAVULU, V.B. Sreedhar, C.K. Jayasankar, Kiwan Jang, Dong-Soo Shin, Soung Soo Yi, Structural, thermal and spectroscopic properties of highly Er<sup>3+</sup>-doped novel oxyfluoride glasses for photonic application, Mater. Res. Bull 51 (2014) 336-344.
- [3] H. LIU, D. Tang, Synthesis of ZnV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> powder and its cathodic performance for lithium secondary battery, Mater. Chem. Phys. 114 (2009) 656.
- [4] E. MANSOUR, Y.M. Mousfata, G.M. El-Damrawi, S. Abd El-Maksoud, H. Doweidar, Memory switching of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses, Phys. B 305 (2001) 242.
- [5] DIGONNET J. F. M., USA Marcel Denker (2001), Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers.
- [6] T. NAKAJIMA, M. Isobe, T. Tsuchiya, Y. Ueda, T. Manabe, Single-LED solar simulator for amorphous Si and dye-sensitized solar cells, Opt. Mater. 32 (2010) 1618.
- [7] S. P. KUANG, Y. MENG, J. Liu, Z.-Ch Wu, L.-S. Zhao, A new self-activated yellow-emitting phosphor Zn<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> for white LED, Optik 124 (2013) 5517.
- [8] PENG Z. FAN, X. Qiu, L. Jiang, G.H. Tang, H.D. Ford, W. Huang, A Novel Transparent Vanadate Glass for Use in Fiber Optics, Adv. Mater. 17 (2005) 857.
- [9] RONDA C. R., Weinheim Wiley-Vch (2008), Luminiscence, from theory to applications.
- [10] XIAN TAO WEI, Jun Wen, Shuo Li, Shan Huang, Jun Cheng, YongHu Chen, ChangKui Duan, and Min Yin, Red-shift of vanadate band-gap by cation

- substitution for application in phosphorconverted white light-emitting diodes, *App. Phys.* 104, 181904 (2014).
- [11] E. CECI-GINISTRELLI, D. Pugliese, N.G. Boetti, G. Novajra, A. Ambrosone, J. Lousteau, C. Vitale-Brovarone, S. Abrate, D. Milanese, Novel biocompatible and resorbable UV-transparent phosphate glass based optical fiber, *Opt. Mater. Express.* 6 (2016) 2040.
- [12] W.C. WANG, B. Zhou, S.H. Xu, Z.M. Yang, Q.Y. Zhang, Recent advances in soft optical glass fiber and fiber lasers, *Prog. Mater. Sci.* 101 (2019) 90.
- [13] J. WU, J. WANG, J. Lin, Z. Lan, Q. Tang, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, Q. Li, Z. Tang, Enhancement of the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells by doping  $Y_{0,78}Yb_{0,20}Er_{0,02}F_3$  in the photoanode, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 78.
- [14] Y. MATSUSHIMA, T. Koide, M. Hiro-Oka, M. Shida, A. Sato, S. Sugiyama, M. Ito, Self-activated vanadate compounds toward realization of rare-earth-free full-color phosphors, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 1236.
- [15] T. NAKAJIMA, M. Isobe, T. Tsuchiya, Y. Eueda, T. Manabe, Correlation between Luminiscence Quantum Efficiency and Structural Properties of Vanadate Phosphors with Chained, Dimerized, and Isolated  $VO_4$  Tetrahedra, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 5160.
- [16] T. NAKAJIMA, M. Isobe, T. Tsuchiya, Y. Ueda, T. Kumagai, A revisit of photoluminescence property for vanadate oxides  $AVO_3$  (A: K, Rb and Cs) and  $M_3V_2O_8$  (M: Mg and Zn), *J. Lumin.* 129 (2009) 1598.
- [17] R. PUNIA, R. S. Kundu, S. Murugavel, N. Kishore, Temperature and frequency dependent conductivity of bismuth zinc vanadate semiconducting glassy system, *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 83701.
- [18] L. AQUINO MENESES, R. Lozada Morales, G. López Calzada, S. Jiménez Sandoval, Ma. E. Zayas, O. Zelaya Angel, M. Becerril, J. Carmona Rodríguez, E. Sánchez Mora, L. E. Serrano, Composition dependence of the crystalline-to-amorphous phase transformation of vanadate compounds in the  $CdO-V_2O_5$  binary System, *J. Non Cryst. Solids* 408 (2015) 26.
- [19] E. CERVANTES-JUÁREZ, A.N. Meza-Rocha, R. Licon-Ibarra, U. Caldiño, E. Alvarez-Ramos, J. G. Quiñones-Galván, R. Lozada-Morales, Spectroscopy evaluation of crystalline and amorphous  $Cd_2V_2O_7$  as blue phosphors, *Journal of Luminescence* 195 (2018) 234-239.

- 
- [20] A. BAYAT, A.R. Mahjoub, M.M. Amini, Optical properties of hydrophilic surfaced self-assembled  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  hollow sphere shape architecture, *Mater. Lett.* 186 (2017) 252.
- [21] D. LI, X. Bai, C. Pan, Y. Zhu, Eur. Investigations on the Phase Transition between  $\text{CdV}_2\text{O}_6$  and  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  and Their Photocatalytic Performances, *J. Inorg. Chem.* (2013) 3070.
- [22] X. CHEN, Z. Xia, M. Yi, X. Wu, H. Xin, Rare-earth free self-activated and rare-earth activated  $\text{Ca}_2\text{NaZn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$  vanadate phosphors and their color-tunable luminescence properties, *J. Phys. Chem. Solids* 74 (2013) 1439.
- [23] F. KANG, H. Zhang, L. Wondraczek, X. Yang, Y. Zhang, D.Y. Lei, M. Peng, Band-Gap Modulation in Single  $\text{Bi}^{3+}$ -Doped Yttrium-Scandium-Niobium Vanadates for Color Tuning over the Whole Visible Spectrum, *Chem. Mater.* 28 (2016) 2692.
- [24] J.S. KUMAR, J.L. Kumari, M.S. Rao, S. Cole, EPR, optical and physical properties of chromium ions in  $\text{CdO-SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (CdSBSi) glasses, *Opt. Mater.* 35 (2013) 1320.
- [25] F. KANG, X. Yang, M. Peng, L. Wondraczek, Z. Ma, Q. Zhang, J. Qiu, Red Photoluminescence from  $\text{Bi}^{3+}$  and the Influence of the Oxygen-Vacancy Perturbation in  $\text{ScVO}_4$ : A Combined Experimental and Theoretical Study, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 7515.
- [26] JIANGCONG ZHOU, Feng Huang, Ju Xu, Hui Chena and Yuansheng Wang, 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, *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 3023.
- [27] Y. A. GONZÁLEZ RIVERA, A. N. Meza rocha, L. Aquino Meneses, s. Jiménez Sandoval, E. Rubio Rosas, U. Caldiño, E. Álvarez, O. Zelaya Angel, M. Toledo Solano, R. Lozada Morales, Photoluminescent and electrical properties of novel  $\text{Nd}^{3+}$  doped  $\text{ZnV}_2\text{O}_6$  and  $\text{ZnV}_2\text{O}_7$ , *Ceram. Int.* 42 (2016) 8425.
- [28] GERHARD HEINRICH DIEKE, Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals.
- [29] Michel J. f. Digonnet, Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers

- 
- [30] E. CERVANTES-JUÁREZ, A.N. Meza-Rocha, W. Romero-Romo, U. Caldiño, C. Falcony, E. Álvarez, M. Palomino-Ovando, R. Lozada-Morales, Up and down-shifting emission properties of novel Er<sup>3+</sup>-doped CdO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass system, *Ceram. Int.* 45 (2019) 1609.
- [31] J.A. CAPOBIANCO, F. Vetrone, J.C. Boyer, A. Speghini, M. Bettinelli, Enhancement of red emission (4F9/2 - 4I15/2) via upconversion in bulk and nanocrystalline cubic Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>, *J. Phys. Chem. B*, 106, 2002, 1181-1187.
- [32] C. R. KESAVULU, H. J. Kim, S. W. Lee, J. Kaewkhao, N. Wantana, S. Kothan, S. Kaewjaeng, Influence of Er<sup>3+</sup> ion concentration on optical and photoluminescence properties of Er<sup>3+</sup>-doped gadolinium-calcium silica borate glasses, *J. Alloys Comp.* 683 (2016) 590.
- [33] M.M. KIMANI, H. Chen, C.D. McMillen, J.N. Anker, J.W. Kolis, Synthetic and spectroscopic studies of vanadate glaserites I: upconversion studies of doubly co-doped (Er, Tm, or Ho): Yb: K<sub>3</sub>Y (VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, *J. Solid State Chem.* 226 (2015) 312.
- [34] CHAO MI, Jianhong Wu, Yanmin Yang, Boning Han, Jun Wei, Efficient upconversion luminescence from Ba<sub>5</sub>Gd<sub>8</sub>Zn<sub>4</sub>O<sub>21</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> based on a demonstrated cross-relaxation process, *Sci. Rep.* 6 (2016) 22545.
- [35] FENG SONG, Guangyin Zhang, Meiru Shang, Hao Tan, Jia Yang, and Fanzhen Meng, Three-photon phenomena in the upconversion luminescence of erbium-ytterbium codoped phosphate glass, *App. Phys. Lett.* 79 (2001) 1748.
- [36] E. CERVANTES, A. N. Meza Rocha, S. Carmona Téllez, M. Palomino Ovando, O. Zelaya Angel, M.E. Zayas, R. Lozada Morales, Burstein Moss effect in CdO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Er<sup>3+</sup> glasses, and the Yb<sup>3+</sup> concentration effect on up conversion and downshifting emissions, *J. alloys and Compounds* 834 (2020) 154966.
- [37] L. AARTS, S. Jaqx a, B.M. van der Ende a,b, A. Meijerink a, Downconversion for the Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> couple in KPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>-A low-phonon frequency host, *J. Lum.* 131 (2011) 608.
- [38] BOR-CHYUAN HWANG, Shibin Jiang, Tao Luo, Jason Watson, Gino Sorbello, and Nasser Peyghambarian, Cooperative upconversion and energy transfer of new Er<sup>3+</sup>- and Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>-doped phosphate glasses, *J. Opt. Soc. Am. B* 17 (2000) 833.

- 
- [39] JIANHUA HUANG, Yujin Chen, Yanfu Lin, Xinghong Gong, Zundu Luo, and Yidong Huang, Enhanced efficiency of Er:Yb:Ce:NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> laser at 1.51.6  $\mu$ m by the introduction of high-doping Ce<sup>3+</sup> ions, *Optics Letters* Vol. 33, No. 21 November 1, 2008.
- [40] K. NAGAMATSU, S. Nagaoka, M. Higashihata, N.J. Vasa, Z. Meng, S. Buddhudu, T. Okada, Y. Kubota, N. Nishimura, T. Teshima, Influence of Y<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup> codoping on fluorescence characteristics of Er<sup>3+</sup>-doped fluoride glass under 980 nm excitation *Optical Materials* 27 (2004) 337-342.
- [41] RICCARDO MARIN, Michele Back, Nicolò Mazzucco, Francesco Enrichi, Romana Frattini, Alvise Benedettia and Pietro Riello *Dalton Trans*, Unexpected optical activity of cerium in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> up and down-conversion system, 2013, 42, 16837.
- [42] TRAP, H. J. L.; Stevenls, J. M. Physical properties of invert glasses. V. *Internat. Glaskong. München*, 1959, *Glasmater. Ber.* 32 K (1959) 31-52.
- [43] V. RAGHAVAN, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* Vol. 29 No. 3 2008.
- [44] A. J. FREZMAN, R. E. Watson, Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions, *Physical Review* Volume 127, Number 6, 1962.
- [45] PHAN VAN DO, Vu Phi Tuyen, Vu Xuan Quang, Le Xuan Hung, Luong Duy Thanh, Tran Ngoc, Ngo Van Tam, Bui The Huy, Investigation of spectroscopy and the dual energy transfer mechanisms of Sm<sup>3+</sup>-doped telluroborate glasses, *Opt. Mater.* 55 (2016) 62-67.
- [46] F. AUZEL, Upconversion processes in coupled ion systems, *J. Lumin.* 45 (1990) 341.
- [47] GWENN LE SAOUT, Patrick Simon, Franck Fayon, Annie Blin and Yann Vaills, Raman and infrared study of (PbO)<sub>x</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>1-x</sub> glasses, *J. Raman Spectrosc.* 2002; 33: 740-746.
- [48] N. VEDEANU, O. Cozar, I. Ardelean, B. Lendl, D.A. Magdas, Raman spectroscopic study of CuO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO glass system, *Vib. Spectrosc.* 48 (2008) 259-262.
- [49] CRUZ LAZO C., Universidad Veracruzana (1996), *Fundamentos atómicos de espectroscopía*.
-

- 
- [50] CHARLES KITTEL, *Introducción a la Física del Estado Sólido*.
- [51] G. DANTELLE, M. Mortier, D. Vivien, G. Patriarche, Influence of Ce<sup>3+</sup> doping on the structure and luminescence of Er<sup>3+</sup>-doped transparent glass-ceramics ,*Optical Materials* 28 (2006) 638-642.
- [52] DAQIN CHEN, Yuansheng Wang, Yunlong Yu, Ping Huang, and Fangyi Weng J. , Quantum cutting downconversion by cooperative energy transfer from Er to Yb in borate glasses, *Appl. Phys.* (2008); 104-105
- [53] D. MANZANI, M. Montesso, C.F. Mathias, K. Venkata Krishanaiah, S.J.L. Ribeiro, M. Nalin, Visible up-conversion and near-infrared luminescence of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped SbPO<sub>4</sub>-GeO glasses, *Opt. Mater.* 57 (2016) 71.
- [54] K. LINGANNA, G.L. Agawane, Jung-Hwan In, June Park, Ju H. Choi, Spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped fluorophosphate glasses for NIR luminescence and optical temperature sensor applications, *J. Indus. Eng. Chem.* 67 (2018) 236.
- [55] WEI XU, Yuwei Hu, Zuwu Jin, Longjiang Zheng, Zhiguo Zhang, Wenwu Cao, Anti-Stokes excited Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped oxyfluoride glass ceramic for luminescence thermometry, *J. Lum.* 203 (2018) 401.
- [56] A. S. GOUVEIA-NETO, E. B. da Costa, P.V. dos Santos, L. A. Bueno, and S. J. L. Ribeiro, Sensitized thulium blue upconversion emission in triply doped Nd<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> lead and cadmium germanate glass excited around 800 nm, *Journal of Applied Physics* 94, 5678 (2003).
- [57] LILI TAO, Yuen H. Tsang, Bo Zhou, Billy Richards, Animesh Jha, Enhanced 2.0 -m emission and energy transfer in Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup> triply doped tellurite glass, *Journal of Non-Crystalline Solids* 358 (2012) 1644-1648.
- [58] LEDEMI, Andr´ee-Anne Trudel, Victor A. G. Rivera, S´ebastien Chenu, Emmanuel V´eron, Luiz Antonio Nunes, Mathieu Allix and Youn´es Messaddeqa , White light and multicolor emission tuning in triply doped Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> novel fluoro-phosphate transparent glass-ceramics Yannick , *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2,5046.
- [59] YING TIAN, Rongrong Xu, Lili Hu, and Junji Zhang, Enhanced 2.7 Im Emission from Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup> Triply Doped Fluoride Glass, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 2289-2291 (2011).
- [60] EUGENE D. OLSEN, *Métodos ópticos de análisis*, Editorial Reverté.
-

- [61] N. F. MOTT, E. A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*, 1971.
- [62] B. CHOUDHURY, M. Dey, A. Choudhury, Defect generation, d-d transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Int. Nano Lett.* 3 (2013) 25.
- [63] N. MANJULA, A.R. Balu, K. Usharani, N. Raja, V.S. Nagarethinam, Enhancement in some physical properties of spray deposited CdO:Mn thin films through Zn doping towards optoelectronic applications, *Opt.* 127 (2016) 6400-6406.
- [64] N. RAJESWARI YOGAMALAR, A. Chandra Bose, Burstein-Moss shift and room temperature near-band-edge luminescence in lithium-doped zinc oxide, *Appl. Phys. A* 103 (2011) 33.
- [65] BISWAJIT CHOUDHURY, Munmun Dey and Amarjyoti Choudhury, Defect generation, d-d transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Int. Nano Lett.* 2013, 3-25.
- [66] HARDY A. C. *Handbook of colorimetry*, Edit. The Technology Press 1936.
- [67] LOZANO, R. D. *El color y su medición*. Edit. Americalee, Buenos Aires 1978.
- [68] A.K. YADAV, P. Singh, A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy, *RSC Adv.* 5 (2015) 67583.
- [69] K.D. HARDCASTLE, I.E. Wachs, Determination of Vanadium-Oxygen Bond Distances and Bond Orders by Raman Spectroscopy, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 5031.
- [70] Z.A.S. MAHRAZ, M.R. Sahar, S.K. Shoshal, M.R. Dousti, Concentration dependent luminescence quenching of Er<sup>3+</sup>-doped zinc boro-tellurite glass, *J. Lumin.* 144 (2013) 139.
- [71] RAJA J. AMJAD, M.R. Dousti, M.R. Sahar, Spectroscopic investigation and Judd-Ofelt analysis of silver nanoparticles embedded Er<sup>3+</sup> doped tellurite glass, *Curr. Appl. Phys.* 15 (2015) 1.
- [72] A.N. MEZA-ROCHA, E.F. Huerta, U. Caldiño, S. Carmona-Téllez, M. Bettinelli, A. Speghini, S. Pelli, G.C. Righini, C. Falcony, Dependence of the up-conversion emission of Li<sup>+</sup> co-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> films with dopant concentration, *J. Lumin.* 167 (2015) 352.

- 
- [73] F. VETRONE, J.-C. BOYER, J.A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, Concentration-Dependent Near-Infrared to Visible Upconversion in Nanocrystalline and Bulk  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ , *Chem. Mater.* 15 (2003) 2737.
- [74] H. SUN, Q. ZHANG, X. Wang, M. Gu, Green and red upconversion luminescence of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$  ceramics, *Ceram. Int.* 40 (2014) 2581.
- [75] M. INOKUTI, F. Hirayama, Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 1978.
- [76] J. JUAREZ-BATALLA, A.N. Meza-Rocha, G. Muñoz H., I. Camarillo, U. Caldiño, Luminescence properties of  $\text{Tb}^{3+}$ -doped zinc phosphate glasses for green laser application, *Opt. Mater.* 58 (2016) 406.
- [77] U. Caldiño G., Energy transfer in  $\text{CaF}_2$  doped with  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{3+}$  ion, *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) 7127.
- [78] A. CID-GARCÍA, R. Lozada-Morales, G. Lopez-Calzada, Ma. E. Zayas, O. Zelaya Angel, J. Carmona-Rodriguez, F. Rodriguez-Melgarejo, E. Rubio-Rosas, S. Jiménez-Sandoval, S. A. Tomás, Room temperature photoluminescence in crystalline/amorphous Er-doped  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , *J. Lumin.* 132 (2012) 1511.
- [79] S.W. MOORE, T. Barnett, T.A. Reichardt, R.L. Farrow, Optical properties of  $\text{Yb}^{3+}$ -doped fibers and fiber lasers at high temperature, *Opt. Com.* 284 (2011) 5774-5780.
- [80] PHAN VAN DO, Vu Phi Tuyen, Vu Xuan Quang, Le Xuan Hung, Luong Duy Thanh, Tran Ngoc, Ngo Van Tam, Bui The Huy, Investigation of spectroscopy and the dual energy transfer mechanisms of  $\text{Sm}^{3+}$ -doped telluroborate glasses, *Opt. Mater.* 55 (2016) 62-67.
- [81] M.P. HEHLEN, N.J. Cockroft, T.R. Gosnell, A.J. Bruce, Spectroscopic properties of  $\text{Er}^{3+}$ - and  $\text{Yb}^{3+}$ -doped soda-lime silicate and aluminosilicate glasses, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 9302.
- [82] S. TACCHEO, G. Sorbello, S. Longhi, P. Laporta, Measurement of the energy transfer and upconversion constants in Er-Yb-doped phosphate glass, *Opt. Quant. Electron.* 31 (1999) 249.

- 
- [83] C. RUVALCABA-CORNEJO, M. Flores-Acosta, Ma Elena Zayas, R. Lozada-Morales, R. Palomino-Merino, J.E. Espinosa, O. Portillo-Moreno, J. Martínez-Juárez, O. Zelaya-Angel, S.A. Tomás, A.B. Soto, Photoluminescence properties of the ZnOeCdOeTeO2 system doped with the Tb<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> ions, *J. Lumin.* 128 (2008) 213.
- [84] L. NIU, Y. Zhou, C. Zhu, Z. He, X. Meng, Pr<sup>3+</sup> doped oxyfluoride silicate glasses for LEDs, *Ceram. Int.* 45 (2019) 4108.
- [85] M.N. AZLAN, M.K. Halimah, R. El-Mallawany, M.F. Faznny, C. Eevon, Optical properties of zinc borotellurite glass system doped with erbium and erbium nanoparticles for photonic applications, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 4318.
- [86] B. CHOUDHURY, M. Dey, A. Choudhury, Defect generation, d-d transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO2 nanoparticles, *Int. Nano Lett.* 3 (2013) 25.
- [87] N.R. YOGAMALAR, A.C. Bose, Burstein Moss shift and room temperature nearband- edge luminescence in lithium-doped zinc oxide, *Appl. Phys. A* 103 (2011) 33.
- [88] M.P. TAYLOR, D.W. Readey, Maikel F.A.M. van Hest, C.W. Teplin, J.L. Alleman, M.S. Dabney, L.M. Gedvilas, B.M. Keyes, B. To, J.D. Perkins, D.S. Ginley, The remarkable thermal stability of amorphous in-Zn-O transparent conductors, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 3169.
- [89] N. MANJULA, A.R. Balu, K. Usharani, N. Raja, V.S. Nagarethinam, Enhancement in some physical properties of spray deposited CdO:Mn thin films through Zn doping towards optoelectronic applications, *Optometry* 127 (2016) 6400.
- [90] J. ZHOU, F. Huang, J. Xu, H. Chena, Y. Wang, Luminescence study of a selfactivated and rare earth activated Sr<sub>3</sub>La(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> phosphor potentially applicable in W-LEDs, *J. Mater. Chem. C.* 3 (2015) 3023.
- [91] C. Mi, J. Wu, Y. Yang, B. Han, J. Wei, Efficient upconversion luminescence from Ba<sub>5</sub>Gd<sub>8</sub>Zn<sub>4</sub>O<sub>21</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> based on a demonstrated cross-relaxation process, *Sci. Rep.* 6 (2016), 22545.
- [92] W. XU, Y. Hu, Z. Jin, L. Zheng, Z. Zhang, W. Cao, Anti-Stokes excited Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped oxyfluoride glass ceramic for luminescence thermometry, *J. Lumin.* 203 (2018) 401.
-

- 
- [93] F. SONG, G. Zhang, M. Shang, H. Tan, J. Yang, F. Meng, Three-photon phenomena in the upconversion luminescence of erbium e ytterbium codoped phosphate glass, *App, Phys. Lett.* 79 (2001) 1748.
- [94] L. AARTS, S. Jaeqx, B.M. van der Ende, A. Meijerink a, Downconversion for the  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  couple in  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  a low-phononfrequency host, *J. Lumin.* 131 (2011) 608.
- [95] B.-C. HWANG, S. Jiang, T. Luo, J. Watson, G. Sorbello, N. Peyghambarian, Cooperative upconversion and energy transfer of new high  $\text{Er}^{3+}$ - and  $\text{Yb}^{3+}$   $\text{Er}^{3+}$ -doped phosphate glasses, *J. Opt. Soc. Am. B* 17 (2000) 833.
- [96] M. AZAM, V.K. Rai, Enhanced frequency upconversion in  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  codoped heavy metal oxides based tellurite glasses, *Methods Appl. Fluoresc.* 6 (2018), 025002.
- [97] R.J. Amjad, A. Sattar, M.R. Dousti, Upconversion and 1.53  $\mu\text{m}$  near-infrared luminescence study of the  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  co-doped novel phosphate glasses, *Optik* 200 (2020), 163426.
- [98] S. TABANLI, G. Eryurek, Optical investigation of  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  doped zinctellurite glass for solid-state lighting and optical thermometry, *Sensors and Actuators B: Physica* 285 (2019) 448.
- [99] GUOYING ZHAO, Lingzhi Xu, Wentian Jin, Siyuan Song, Jingshan Hou, Yufeng Liu, Yanyan Guo, Yongsehn Fang, Meisong Liao, Jun Zou and Lili Hu, Influence of the synthesis atmosphere on NIR fluorescence behavior of Ce/Er co-doped bismuth glass through valence state changes of cerium, Vol. 8, No. 1, 1 Jan 2018, *Optical Material Express* 30.
- [100] F. YANG, B. Huang, L. Wu, Y. Zhou, F. Chen, G. Yang, and J. Li, Enhanced 1.53  $\mu\text{m}$  radiative transition in  $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  co-doped tellurite glass modified by  $\text{B}_2\text{O}_3$  oxide, *Opt. Mater.* 47, 149-156 (2015).
- [101] B. HUANG, Y. Zhou, F. Yang, L. Wu, Y. Qi, and J. Li, The 1.53  $\mu\text{m}$  spectroscopic properties of  $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  tri-doped tellurite glasses containing silver nanoparticles, *Opt. Mater.* 51, 9-17 (2016).
- [102] Y. ZHOU, N. Gai, and J. Wang, Comparative investigation on spectroscopic properties of  $\text{Er}^{3+}$  between  $\text{Ce}^{3+}$ -doped and  $\text{B}_2\text{O}_3$ -added bismuth glasses, *J. Phys. Chem. Solids* 70(2), 261-265 (2009).
-

- [103] Y. ZHOU, S. Wang, J. Lin, M. Ye, and G. Yang, Effect of  $Ce^{3+}$  codoping on  $Er^{3+}$ -doped bismuth-germanate glass and fiber under 980nm excitation, *Opt. Commun.* 284(9), 2312-2316 (2011).
- [104] X. SHEN, Q. Nie, T. Xu, S. Dai, G. Li, and X. Wang, Effect of  $Ce^{3+}$  on the spectroscopic properties in  $Er^{3+}$  doped  $TeO_2$ - $GeO_2$ - $Nb_2O_5$ - $Li_2O$  glasses, *J. Lumin.* 126(2), 273-277 (2007).
- [105] S. GOMEZ-SALCES, J. A. Barreda-Argueso, R. Valiente, and F. Rodriguez, A study of  $Ce^{3+}$  to  $Mn^{2+}$  energy transfer in high transmission glasses using time-resolved spectroscopy, *J. Mater. Chem. C Mater. Opt. Electron Devices* 4(38), 9021-9026 (2016).
- [106] Y. CHU, J. Ren, J Zhang, G. Peng, J. Yang, P.Wang, L. Yuan,  $Ce^{3+}/Yb^{3+}/Er^{3+}$  triply doped bismuth borosilicate glass: a potential fiber material for broadband near-infrared fiber amplifiers, *Sci. Rep.* 6, 33865 (2016.)
- [107] L.SHI, Hongjie Zhang, Chengyu Liand Qiang Suac,  $Eu^{3+}$  doped  $Sr_2CeO_4$  phosphors for thermometry: single-color or two-color fluorescence based temperature characterization, *RSC Advances*, 2011, 1, 298-304.

## ARTÍCULOS PUBLICADOS Y PREMIO OBTENIDO

- *Up and down-shifting emission properties of novel Er<sup>3+</sup>-doped CdO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass system*, E. Cervantes-Juárez, A.N. Meza-Rocha, W. Romero-Romo, U. Caldiño, Falcony, E. Álvarez, M. Palomino-Ovando, R. Lozada-Morales, *Ceramics International* 45 (2019) 1609-1615.
- *Burstein Moss effect in CdO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Er<sup>3+</sup> glasses, and the Yb<sup>3+</sup> concentration effect on up conversion and downshifting emissions*, E. Cervantes-Juárez, A.N. Meza-Rocha, S. Carmona-Tellez, M. Palomino-Ovando, O. Zelaya-Angel, M.E. Zayas, U. Salazar-Kuri, R. Lozada-Morales, *Journal of Alloys and Compounds* 834 (2020) 154966.
- *Spectroscopy evaluation of crystalline and amorphous Cd<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> as blue phosphors*, E. Cervantes-Juárez, A.N. Meza-Rocha, R. Licona-Ibarra, U. Caldiño, E. Alvarez-Ramos, J.G. Quiñones-Galván, R. Lozada-Morales, *Journal of Luminescence* 195, (2018) 234-239.
- Pac-Surf Student Award 2018.