

Facultad de Ciencias

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE VIDRIOS BASADOS EN BORATOS DOPADOS CON TIERRAS RARAS Synthesis and characterization of glasses based on rare-earth-doped borates

> Trabajo de Fin de Grado para acceder al GRADO EN FÍSICA

> > Autora: Ane Fernández Egaña

Director: Rafael Valiente Barroso

septiembre - 2023

# Agradecimientos

En mi primer lugar, quería empezar dando las gracias a mi tutor, Rafa, por todas las horas que hemos pasado juntos en el laboratorio, por haber tenido siempre la disposición de resolver mis dudas y ayudarme en todo lo que he necesitado.

También quería agradecerles a mis padres, Irune y Rogelio, y mi hermano, Jon; por haberme apoyado en todas mis decisiones e impulsarme siempre a hacer lo que me gustase. Si he llegado hasta aquí, es en gran parte gracias a ellos.

A mis amigas de toda la vida, por haberme acompañado en cada una de mis etapas y estar siempre en los momentos más importantes.

Y por último, a Celia, Claudia, María, Ángela, Miriam y Sergio, por haber compartido conmigo este camino; por convertir los agobios en risas, ser mis confidentes y mi apoyo estos años. Son lo mejor que me llevo.

# Resumen

El presente trabajo se centra en la síntesis y caracterización espectroscópica de vidrios basados en boratos dopados con tierras raras, concretamente vidrios de metaborato de litio, LiBO<sub>2</sub>, impurificados con  $Eu^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  e Yb<sup>3+</sup>. Se han estudiado las intensidades relativas de las bandas de los espectros de emisión y absorción y sus transiciones con el objetivo de caracterizar los compuestos. Para ello, tres técnicas espectroscópicas diferentes han sido utilizadas; la espectroscopia de absorción, de emisión y de excitación. La concentración de las tierras raras fue variándose, permitiendo así obtener una relación entre las concentraciones y las propiedades luminiscentes de los espectros. Finalmente, a partir de la curva de decaimiento fue posible medir los tiempos de vida y estimar también su relación con la concentración.

Palabras clave: Eu<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, absorción, emisión, excitación, tiempo de vida.

## Abstract

The present work is based on the synthesis and spectroscopic characterization of glasses based on rare-earth-doped borates, specifically of lithium metaborate glasses, LiBO<sub>2</sub>, impurified with  $Eu^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  and  $Yb^{3+}$ . The relative intensities and transitions of the emission and absorption bands were studied in order to characterize the compounds. For this purpose, three different spectroscopic techniques were used: absorption, emission and excitation spectroscopy. The concentration of the rare earths was varied, thus allowing to obtain a relationship between the concentrations and the luminescent properties of the spectra. Finally, from the decay curve it was possible to measure the lifetimes and also to estimate their relationship with the concentration.

Key words:  $Eu^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ , absorption, emission, excitation, lifetime.

# Índice general

1.	Intr	oducción	<b>5</b>
	1.1.	Contexto Histórico: Nacimiento de la Espectroscopía	5
	1.2.	Caracterización de compuestos	7
2.	Con	ceptos teóricos	9
	2.1.	Reglas de Hund y Acoplamiento L-S	9
	2.2.	Tierras raras	11
	2.3.	Diagrama de Dieke	12
	2.4.	Transiciones electrónicas	13
		2.4.1. Transiciones dipolares eléctricas	13
		2.4.2. Transiciones dipolares magnéticas	13
		2.4.3. Teoría de Judd-Ofelt	14
	2.5.	Desexcitaciones no radiativas (relajación)	14
3.	Mét	odos experimentales	15
	3.1.	Preparación de vidrios: horno de inducción	15
	3.2.	Espectroscopía de absorción óptica	18
		3.2.1. Dispositivo experimental: Espectrofotómetro	19
	3.3.	Espectroscopía de emisión y excitación	21
		3.3.1. Dispositivo experimental: Espectrofluorímetro	22
4.	Res	ultados y discusión	<b>24</b>
	4.1.	$\mathrm{Eu}^{3+}$	24
		4.1.1. Absorción óptica y excitación	24
		4.1.2. Fotoluminiscencia	27
		4.1.3. Tiempo de vida	29
	4.2.	$\mathrm{Er}^{3+}$	30
		4.2.1. Absorción óptica y excitación	30
		4.2.2. Fotoluminiscencia	32
		4.2.3. Tiempo de vida	33
	4.3.	$Yb^{3+}$	34
		4.3.1. Absorción óptica y excitación	34
		4.3.2. Fotoluminiscencia	36
		4.3.3. Tiempo de vida	37
5.	Con	clusiones	38

### Capítulo 1

# Introducción

#### 1.1. Contexto Histórico: Nacimiento de la Espectroscopía

La espectroscopía óptica es la rama de la física que estudia y analiza las interacciones luzmateria. La radiación puede ser absorbida, emitida, reflejada o dispersada, por lo que dependiendo del proceso que se analiza se tienen diferentes tipos de espectroscopias ópticas. Su origen se puede remontar al año 1672, cuando Isaac Newton descubrió que la luz del sol se dispersaba en diferentes longitudes de onda (colores) al pasar por un prisma. Pero no fue hasta mediados del siglo XIX cuando empezó a desarrollarse. En el año 1859, Gustav Kirchoff y Robert Bunsen demostraron que la espectroscopía podía utilizarse para identificar la presencia y el análisis de diferentes elementos químicos en una muestra. [1]



Figura 1.1: Retratos de Isaac Newton, Gustav Kirchhoff y Robert Bunsen, de izquierda a derecha.

Entre los experimentos que hicieron, cabe destacar el espectroscopio de llama (Figura 1.2). Gracias a él descubrieron que cada elemento emitía un conjunto único de líneas espectrales, a las que denominaron espectro de emisión, característico de cada elemento, cuando eran incididos por un haz de luz. Siguiendo esta metodología descubrieron el Rb y el Cs. De esta manera, Kirchoff y Bunsen reafirmarón lo que el físico Joseph von Fraunhofer descubrió en el año 1814, al observar unas finas líneas oscuras en el espectro producido por una llama de sodio, las cuales se denominaron como líneas de Fraunhofer. Dichas líneas eran identificables a frecuencias similares a las que ocurrían las líneas oscuras en el espectro del sol.



Figura 1.2: Espectroscopio de llama, primer esepectroforometro de emisión.

Kirchhoff y Bunsen descubrieron, con el espectroscopio de llama, que las longitudes de onda absorbidas por cada elemento eran selectivas y únicas para cada elemento. Aun así, el verdadero nacimiento de la espectroscopia de absorción se data del año 1955, cuando Alan Walsh publicó su artículo: *The application of atomic absorption spectra to chemical analysis*, en el que por primera vez fue posible medir la concentración de diferentes compuestos de una manera rápida y sencilla. [1].



Figura 1.3: Alan Walsh con el primer espectofotómetro de absorción atómica.

#### **1.2.** Caracterización de compuestos

La caracterización de compuestos se lleva a cabo mediante diversas técnicas espectroscópicas en las que se estudian las propiedades luminiscentes y absorbentes de los materiales. Analizando las intensidades de luminiscencia, el coeficiente de absorción o el tiempo de vida, entre otras, es posible caracterizar los compuestos que forman la muestra. Los vidrios basados en boratos dopados con tierras raras serán los analizados en este trabajo.

Al incidir una muestra con un haz de luz, cada átomo que la compone absorbe un fotón y los electrones se excitan desde su nivel fundamental a un nivel de energía más alto. A este proceso se le llama absorción. Al atravesar el material, el haz de luz se atenúa siguiendo la siguiente ley:

$$\mathrm{d}I = -\alpha I \mathrm{d}x \tag{1.1}$$

donde I es la intensidad del haz incidente, dx el espesor diferencial de la muestra y  $\alpha$  el coeficiente de absorción, propio de cada material.

El coeficiente de absorción, $\alpha(\lambda)$ , indica la capacidad que tiene un material para absorber una determinada radiación electromagnética. Depende de la longitud de onda y es proporcional a la probabilidad de transición.

$$\alpha(\lambda) = K \sum_{i,f} P_{if} n_i n_f \tag{1.2}$$

Siendo K el factor de proporcionalidad, $P_{if}$  la probabilidad de transición entre el estado inicial i y el final f,  $n_i$  la densidad de electrones en el estado inicial y  $n_f$  la densidad de posibles estados finales [2].

Por otro lado, integrando la Ecuación 1.1 se obtiene la ley de decaimiento exponencial, conocida como ley de Beer-Lambert, proporcionando una medida de la atenuación de la intensidad:

$$I = I_0 e^{-ax} \tag{1.3}$$

La cual afirma que cuanto mayor sea la concentración en la muestra y mayor sea el espesor, mayor será la absorbancia.

$$A = \alpha x \tag{1.4}$$

Una vez absorbido el fotón se produce la excitación, el electrón excitado puede decaer al estado fundamental de forma radiativa, emitiendo un fotón o de forma no radiativa, desprendiendo energía en forma de calor (vibraciones). Por lo que el estado excitado a medida que pase el tiempo estará cada vez menos poblado, debido a los decaimientos:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -A_T N(t) \tag{1.5}$$

Donde N(t) es el número de electrones en el estado excitado, y  $A_T$  la probabilidad total de decaimiento, compuesta por la probabilidad de decaimiento de forma radiativa y no radiativa:  $A_T = A_r + A_{nr}$ .

Integrando la Ecuación 1.5 se llega a que el número de átomos en su estado excitado varía como:

$$N(t) = N_0 e^{-A_T t} (1.6)$$

A t=0,  $N(t) = N_0$ , donde el número de iones en el estado excitado empezarán a disminuir de forma exponencial.

De este modo, hay una relación directa entre la intensidad de la luz emitida y los centros desexcitados por unidad de tiempo que se puede escribir como:

$$I_{em}(t) = I_0 e^{-A_T t} = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$
(1.7)

Donde  $\tau = \frac{1}{A_T}$  es el tiempo de vida del estado excitado, que representa el tiempo medio que emplean los átomos o iones en pasar de un estado a otro. Y que oscila entre 1 y 10 ns para la mayoría de fluoroforos.

El tiempo de vida medio, es definido como el tiempo medio que tardan los centros excitados en regresar al estado fundamental y/o estados excitados intermedios. Experimentalmente y en el caso de los vidrios, al tener los centros ópticamente activos diferentes pueden responder de diferente manera, en este sentido, no suele ser habitual observar un decaimiento puramente exponencial y se suele reducir el tiempo de vida promedio:

$$<\tau>=rac{\int Itdt}{\int tdt}$$
 (1.8)

 $< \tau >$  proporciona valiosa información sobre las propiedades ópticas de la muestra. [2]

### Capítulo 2

# **Conceptos teóricos**

#### 2.1. Reglas de Hund y Acoplamiento L-S

Los niveles de energía de un átomo vienen descritos por lo que se conoce como multiplete, refiriéndose a un conjunto de estados cuánticos con la misma energía en un sistema físico, ya sea un átomo, núcleo o molécula. Los multipletes se denominan como  ${}^{2S+1}L_J$ , indicando un estado de espín S, momento angular orbital L y momento angular total J. Estos multipletes o estados se desdoblan por efecto del campo creado por los iones del resto de la red y se denominan niveles Stark.

El estado fundamental de un compuesto es el estado de menor energía. La configuración del estado fundamental se basa en las reglas de Hund. Así esta regla dicta que los electrones de un mismo nivel de energía se distribuirán de forma que haya la máxima cantidad de espines paralelos en el estado de menor energía posible, esto es, el estado fundamental. Las reglas de Hund se basan en los siguientes tres principios:

- El multiplete con máxima multiplicidad se encuentra en la más baja energía.
- Para una multiplicidad dada, el multiplete con el mayor valor de L, se encuentra en la más baja energía.
- En átomos con menos de la mitad de capas llenas, el nivel con el valor más bajo de J, se encuentra en la más baja energía.

Las reglas de Hund, a su vez, asumen un acoplamiento espín-órbita L-S o acoplamiento Russell-Saunders en el que los electrones se encuentran en una configuración electrónica única, siempre y cuando el átomo sea ligero (metales de transición y lantánidos). En caso contrario, se habla de acoplamiento J-J.

De este modo, en los átomos multielectrónicos ligeros (actínidos), en los que el acoplamiento espín-órbita es débil, los momentos angulares orbitales individuales l se suman para dar un momento angular orbital total  $\vec{L} = \sum_i l_i$ . Y lo mismo ocurre con el momento angular de espín individual, obteniendo un  $\vec{S} = \sum_i s_i$ . Así el acoplamiento entre  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$ , forma un nuevo número cuántico total, llamado momento angular total:  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ .

Finalmente, aplicando las reglas de Hund se obtiene el multiplete o estado fundamental de mínima energía, en el que L y S deben ser máximos y compatibles con el principio de exclusión de Pauli.

**Ejemplo:** Obtención del estado fundamental del Eu<sup>3+</sup>

Las tierras raras tienen una configuración electrónica  $5s^25p^64f^n$ , donde *n* varía de 1 a 13, tal y como se puede apreciar en la Figura 2.1.

Ion	n
Ce <sup>3+</sup>	1
Pr <sup>3+</sup>	2
Nd <sup>3+</sup>	3
Pm <sup>3+</sup>	4
Sm <sup>3+</sup>	5
Eu <sup>3+</sup>	6
Gd <sup>3+</sup>	7
Tb <sup>3+</sup>	8
Dy <sup>3+</sup>	9
Ho <sup>3+</sup>	10
Er <sup>3+</sup>	11
Tm <sup>3+</sup>	12
Yb <sup>3+</sup>	13

Figura 2.1: Número de electrones del nivel 4f en los iones trivalentes de las tierras raras. [2].

A modo de ejemplo se va a obtener el estado fundamental del Eu<sup>3+</sup> haciendo uso del conocido diagrama de cajas. Cada uno de los orbitales de cada nivel se va a representar como una caja, en la cual caben como máximo dos espines de signo contrario (por el principio de exclusión de Pauli), uno para arriba y otro para abajo.

Por el principio de máxima multiplicidad, los electrones de cada subnivel se colocan en cajas separadas, con todos los espines paralelos, una vez la capa quede semillena se empiezan a colocar los espines antiparalelos. Así la configuración electrónica del Eu<sup>3+</sup> termina en  $4f^6$ , siendo 6 el número de electrones en el nivel f. De este modo, el orbital f se representa con 7 cajas, ya que puede tener hasta un máximo de 14 electrones. Al tratarse del orbital f se tiene que  $l=3 \rightarrow m_l = +3,+2,...,-2,-3$ 



Figura 2.2: Configuración electrónica del  $Eu^{3+}$ .

A partir de la Figura 2.2 se pueden obtener fácilmente los momentos angulares orbital y de espín,  $S \ge L$ :

- $S = 6\frac{1}{2} = 3$
- L = 3 + 2 + 1 + 0 1 2 = 3

Como la capa es menor que semillena el momento angular total J se obtiene de la siguiente manera:

• J = L - S = 3 - 3 = 0

En caso de que estuviese más que semillena se obtendría así:

• J = L + S

Así, una vez obtenidos  $L, S \neq J \neq$  teniendo en cuenta la notación de los multipletes y que  $L=0 \rightarrow S, L=1 \rightarrow P, L=2 \rightarrow D, L=3 \rightarrow F$ . Se obtiene que el estado fundamental del Eu<sup>3+</sup> es <sup>7</sup>F<sub>0</sub> (S=0, L=3, J=0).

#### 2.2. Tierras raras

Las tierras raras son el conjunto de elementos químicos que se encuentran en la parte inferior de la tabla periódica, en el periodo 6 y 7 y en el grupo 3. Los iones de tierras raras suelen formar compuestos con valencia 3+ (Eu<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>), iones trivalentes; aunque es posible encontrarlos también con valencia 2+ (Sm<sup>2+</sup>, Eu<sup>2+</sup>), iones divalentes; o 4+ (Pr<sup>4+</sup>, Tb<sup>4+</sup>). A estos iones también se les conoce como iones lantánidos.

En este trabajo los iones estudiados serán los trivalentes, siendo su configuración electrónica:  $5s^25p^64f^n$ , donde *n* hace referencia al número de electrones de la capa 4f y toma los valores comprendidos entre 1 y 13, ambos incluidos. Dichos electrones son los responsables de las transiciones entre los subniveles de energía de la configuración  $4f^n$  (transiciones interconfiguracionales).

Los electrones de valencia de los iones trivalentes están apantallados por las capas  $5s \ge 5p$ y son débilmente afectados por los iones de la red, en este caso del vidrio. De este modo, el término de la interacción espín-órbita domina frente al término del Hamiltoniano referido al campo cristalino; lo que hace que los 2J + 1 estados del ion sean perturbados cuando son incorporados en el vidrio, desdoblando, de este modo, los niveles de energía y creando nuevos niveles de energía adicionales.

Aun así, los espectros ópticos observados para dichos iones son similares a los de los iones libres debido a que el desdoblamiento de energía es mucho menor que el desdoblamiento espín-órbita. De este modo, la anchura de cada estado indica la magnitud de los desdoblamientos, cuanto mayor sea la anchura del subnivel mayor será el número de desdoblamientos. Para asignar las transiciones asociadas a cada estado se usa el conocido diagrama de Dieke.

#### 2.3. Diagrama de Dieke

El Diagrama de Dieke es un diagrama asociado a las tierras raras que permite interpretar los espectros ópticos de los iones trivalentes, pudiendo asignar cada banda de absorción o emisión con su respectiva transición entre los estados  ${}^{2S+1}L_J$ . En el Diagrama, como se puede ver en la Figura 2.3, los niveles de energía para los cuales se produce emisión están marcados con un semicírculo, bajo cada línea representando al multiplete.

De este modo, desde estos estados se produce una emisión directa al estado fundamental o a alguno de los estados intermedios de menor energía. Por otro lado, los niveles para los cuales no se ha observado emisión directa de luz se produce relajación multifonónica, proceso de desexcitación no radiativo.



Figura 2.3: Diagrama de Dieke, donde se pueden ver los diferentes niveles de energía electrónicos asociados a cada una de las tierras raras trivalentes [2].

#### 2.4. Transiciones electrónicas

Las transiciones electrónicas de los iones trivalentes, corresponden a transiciones entre los  ${}^{2S+1}L_J$  estados posibles dentro de la configuración electrónica  $4f^n$ . Dentro de estas transiciones no todas están permitidas, hay unas determinadas reglas de selección que determinan si la transición es prohibida, débil o fuerte. Dichas transiciones se pueden dividir en dos grupos, transiciones dipolares eléctricas o transiciones dipolares magnéticas.

#### 2.4.1. Transiciones dipolares eléctricas

Las transiciones dipolares eléctricas son la consecuencia de la interacción entre el elemento dipolar eléctrico matricial,  $\mu$ , y el campo eléctrico de la radiación de fotones incidente, E, y son solo posibles cuando  $\langle \mathbf{f} \mid \mu.\mathbf{E} \mid \mathbf{i} \rangle \neq 0$ . La probabilidad de transición de una transición dipolar eléctrica depende de este elemento dipolar matricial. Para que dichas transiciones ocurran  $\mu$  debe ser  $\neq 0$ , por lo que las funciones de onda asociadas al estado inicial i> y f> final deben tener paridades opuestas. Esta regla de selección se relaja cuando L no es un buen número cuántico.

Las transiciones vienen determinadas por las reglas de paridad de Laporte o reglas de simetría de Laporte, las cuales sirven para determinar la probabilidad de transición entre dos estados y dictan que las únicas transiciones permitidas son aquellas las cuales la paridad del estado inicial y final es distinta. De este modo, las transiciones  $f \rightarrow f$  deberían estar prohibidas. Pero esta regla de selección a menudo se relaja para las transiciones dipolares eléctricas, debido a la mezcla de los niveles f con estados de transferencia de carga o al acoplamiento con modos de vibración impares; permitiendo así que las transiciones  $f \rightarrow f$  ocurran. Por otro lado el acoplamiento espín-órbita ayuda a relajar la regla de Laporte.

Sabiendo que la paridad de un estado viene determinada como  $P = (-1)^l$  siendo l el número cuántico orbital, que varía dependiendo del nivel electrónico, siendo l=0 para el nivel s, l=1 para el nivel p, l=2 para el nivel d y l=3 para el nivel f, solo serán posibles en orden dipolar eléctrico aquellas transiciones que tengan un número cuántico orbital par en la transición inicial e impar en la final, o viceversa. Las transiciones prohibidas en orden dipolar eléctrico, no quiere decir que no existan, ya que pueden seguir ocurriendo en orden dipolar magnético. [3]

#### 2.4.2. Transiciones dipolares magnéticas

Las transiciones dipolares magnéticas ocurren debido a la interacción del centro con el campo magnético de la radiación indicente. El Hamiltoniano de interacción viene dado como  $H=u_m.B$ donde  $u_m$  es el momento dipolar magnético y B el campo magnético de la radiación.

Las transiciones dipolares magnéticas son transiciones que corresponden a transiciones  $J \rightarrow J'$ , y son permitidas entre estados con la misma paridad. La regla de selección que se cumple para este tipo de transiciones es la siguiente:  $\Delta J = 0, \pm 1$ , estando la transición  $0 \rightarrow 0$  prohibida, para estas transiciones el número cuántico J = L + S es un buen número cuántico.

Para las transiciones en las que el número cuántico angular total L es un buen número cuántico la regla de selección es la siguiente: para los  ${}^{2S+1}L_J$  estados las posibles transiciones son aquellas que cumplen  $\Delta S = 0$  y  $\Delta L \neq 0$ .

#### 2.4.3. Teoría de Judd-Ofelt

La teoría de Judd-Ofelt se utiliza para describir las propiedades radiativas de las tierras raras [2]. Considerando que solo existen transiciones dipolares eléctricas o que las magnéticas son despreciables, se pueden describir las transiciones entre los  $4f^n$  estados mediante las siguientes reglas:

1) La transición  $J=0 \iff J=0$  está prohibida, aunque a veces es posible observarla cuando no existe degeneración y sirve para determinar el número de sitios cristalográficos que se pueden levantar por efecto de campo cristalino.

2) Las transiciones  $J=0 \iff J=impar$  son transiciones débiles.

3) Las transiciones  $J=0 \iff J=2,4,6$  son transiciones intensas.

#### 2.5. Desexcitaciones no radiativas (relajación)

Las transiciones pueden clasificarse en dos grupos: radiativas, si emiten luz y no radiativas si no lo hacen. En estas últimas no hay emisión directa desde un determinado nivel de energía excitado, sino que el electrón se desexcita liberando energía en forma de calor, hasta poblar un nivel inferior desde donde se producirá la emisión.

A su vez, las desexcitaciones están directamente relacionadas con la separación de energía entre niveles, esto es, con el gap de energía. Por lo que, para gaps de energía pequeños las desexcitacione suelen ser no radiativas, independientemente del tipo de ion o el nivel de energía desde el que se produzca la transición. En cambio, gaps grandes contribuyen a desexcitaciones radiativas en las que se emite luz. Esto se racionaliza en lo que se conoce como Ley del Gap, que indica que si entre dos niveles de energía la separación es inferior a 6 veces la energía máxima de los fonones de la red la desexcitación no radiativa domina sobre la radiativa.

La emisión multifonónica es la culpable de que las desexcitaciones no radiativas ocurran, aunque no es el único proceso, también se pueden dar procesos de transferencia de energía como la relajación cruzada.

### Capítulo 3

# Métodos experimentales

#### 3.1. Preparación de vidrios: horno de inducción

Para la síntesis de los vidrios basados en boratos dopados con tierras raras se ha hecho uso de un horno de flujo de inducción magnética, llamado *Flux induction*. El principal objetivo de éste es fundir el material de partida; para ello una fuente de alimentación proporciona una corriente alterna de alta intensidad que pasa por una bobina de inducción, dando lugar a una inducción electromagnética la cual calienta el crisol de platino en el que se depositan los materiales en polvo a fundir. El calor producido es proporcional a la corriente inducida.

Previamente al proceso de fusión se procedió a crear la mezcla para cada muestra. Así, una vez conocida la concentración molar del vidrio que se deseaba obtener, solamente hubo que determinar la masa a utilizar del supuesto compuesto. Cabe aclarar que para todas las muestras se utilizó una cantidad de 4 g de metaborato de litio LiBO<sub>2</sub>, PM(LiBO<sub>2</sub>)= 49.751 g/mol y punto de fusión de T = 850 °C, con impurezas inferiores a 10ppm.

Por otro lado, los compuestos de tierras raras utilizados tenían una pureza del 99.9% y el peso molecular de cada uno de ellos es el siguiente: PM(EuCl<sub>3</sub>)=366.4 g/mol; PM(Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=382.56 g/mol y PM(Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=394.08 g/mol.

Una vez determinada la cantidad de compuesto se pesaron en una balanza las respectivas cantidades a utilizar tanto de LiBO<sub>2</sub>, como de EuCl<sub>3</sub>,  $Er_2O_3$  y Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y se preparó la mezcla. A continuación, se introdujo la mezcla en el crisol y éste, a su vez, se metió dentro de *Flux Induction*.

El horno de inducción está controlado por ordenador y permite ir modificando manualmente la temperatura a la cual se calienta el crisol y se puede ver representado gráficamente. En la Figura 3.1 se muestra un ejemplo del ciclo térmico que se ha seguido para la síntesis del vidrio; calentamiento en etapas y enfriamiento rápido para evitar la cristalización.



Figura 3.1: Representación gráfica proporcionada de la temperatura del crisol frente al tiempo para el vidrio AFE 10. La temperatura se fue aumentando de  $150^{\circ}$ C en  $150^{\circ}$ C, hasta llegar a los  $950^{\circ}$ C, donde el material de partida está completamente fundido; momento a partir del cual se vierte el fundente en un plato de Pt que le da forma y comienza a enfriarse la muestra con ayuda de ventiladores, de este modo se evita la cristalización.

Así, cuando el crisol alcanza una temperatura de alrededor de 800°C comienza su agitación, ayudando de esta manera, a la homogeneización y fusión de la muestra. Llegados a este punto, se comienza a calentar el plato de Pt en el cual se depositará posteriormente la muestra, de este modo se minimiza el riesgo de que el vidrio se agriete o incluso explote debido al cambio brusco de temperatura. Una vez se llega a los 950°C el material está completamente fundido y se procede a verter la muestra en el plato. A partir de este momento el plato se irá enfriando hasta que el vidrio solidifique.



Figura 3.2: Dispositivo experimental utilizado en la preparación de los vidrios. En esta imagen se puede apreciar el material fundido, segundos después de haberlo vertido en el plato. Por otro lado, se ve que el crisol todavía contiene trazas del compuesto, por lo que el peso final del vidrio obtenido no será el mismo que el peso inicial.

Cuando la temperatura haya bajado lo suficiente, se libera la puerta y con ayuda de guantes resistentes al calor y pinzas de cerámica se extrae el plato, obteniendo el correspondiente vidrio. Finalmente se libera el crisol y se procede a limpiarlo, sumergiéndolo en acido nítrico diluido antes de meterlo en la máquina ultrasonidos. Se repitió el proceso por cada vidrio sintetizado (Fig. 3.3).



Figura 3.3: Se muestran los 10 vidrios sintetizados. Se puede apreciar que los vidrios AFE 06 y AFE 10, correspondientes a las muestras dopadas con  $\text{Er}_2\text{O}_3$  muestran un color rosado. El vidrio AFE 04 no muestra esta característica debido a su baja concentración.

Muestra	Compuesto	$Concentración\ molar/mol\%$	Espesor/cm
AFE 02	$EuCl_3$	0.047	0.266
AFE 03	$EuCl_3$	0.100	0.203
AFE 09	$EuCl_3$	1.000	0.226
AFE 04	$\mathrm{Er}_{2}\mathrm{O}_{3}$	0.004	0.246
AFE 06	$\mathrm{Er}_{2}\mathrm{O}_{3}$	0.010	0.231
AFE 10	$\mathrm{Er}_{2}\mathrm{O}_{3}$	1.000	0.222
AFE 11	$Yb_2O_3$	0.010	0.221
AFE 07	$Yb_2O_3$	0.100	0.212
AFE 08	$Yb_2O_3$	2.000	0.259

Tabla 3.1: Identificación de cada una de las 9 muestras sintetizadas. Donde se pueden ver el tipo de compuesto que las constituyen, así como, la concentración molar y el espesor. Todas las muestras están basadas en el metaborato de litio, LiBO<sub>2</sub>.

Una vez sintetizados los vidrios y antes de empezar con las medidas espectroscópicas hubo que pulirlos. Este proceso es importante sobre todo en la espectroscopia de absorción, debido a que al pulir los vidrios disminuye la dispersión de luz por defectos.

Para llevar a cabo este proceso se hizo uso de una pulidora. Su funcionamiento es sencillo: se enchufa la pulidora a una fuente de corriente y ésta empieza a girar el plato en el que se colocan las diferentes lijas. Cada lija tiene un tipo de grano distinto, en este caso se empezó a pulir los vidrios con una lija de 1000 y luego se pasó a una lija de 2400. Mientras se posaba el vidrio en la lija, a la vez que ésta giraba, se fue vertiendo agua, facilitando así el proceso.

#### 3.2. Espectroscopía de absorción óptica

La espectroscopía de absorción es un tipo de espectroscopía óptica que se basa en determinar la cantidad de radiación que es absorbida por la muestra. De este modo, dependiendo de las longitudes de onda para las cuales la muestra absorbe se podrá determinar la estructura y la configuración electrónica de ésta. Dichas longitudes de onda son características de cada compuesto ya que dependen del gap de energía entre los diferentes niveles, por lo que se puede considerar un proceso selectivo.

Cabe destacar que para que se dé una transición la energía del fotón absorbido tiene que ser igual o mayor que la energía entre los dos niveles. Y de este modo, los fotones de mayor energía o longitud de onda, están asociados a transiciones de mayor energía entre los niveles.

Dependiendo del rango de radiación utilizado se puede hacer una clasificación de la espectroscopía de absorción: si las longitudes de onda utilizadas en el haz de luz incidente pertenecen al rango UV-Visible, la absorbancia analizada pertenece a dicho rango y se habla de espectroscopía UV-Visible. En cambio, si la región es infrarroja, se trata de espectroscopía infrarroja (IR).

De este modo, los fotones del haz de luz incidente son absorbidos por la muestra, pero esta vez, al contrario que en la espectroscopía de fluorescencia, no son emitidos, sino que la energía se libera de forma no radiativa con la expulsión subsiguiente de un electrón desde el nivel de energía superior a otro inferior.

#### 3.2.1. Dispositivo experimental: Espectrofotómetro

El dispositivo experimental utilizado para registrar el espectro de absorción es el espectrofotómetro de absorción óptica. El espectrofotómetro está constituido por una fuente de luz, en este caso dos, una de wolframio, la cual emite en el rango Visible-Infrarrojo y otra de deuterio, que emite en la región ultravioleta; un monocromador; un soporte para la muestra; un detector, en este caso será un fotomultiplicador para el UV-Visible y un detector InGaAs para el NIR y por último, un ordenador que controla todo el sistema. El espectrofotómetro utilizado para este trabajo ha sido: *Cary 6000i*, que permite obtener espectros de absorción en el rango 170-1800 nm y se puede apreciar su esquema en la Figura 3.4.



Figura 3.4: Esquema del espectrofotómetro de absorción óptica Cary 6000i. En el que se ven señaladas las componentes que lo constituyen: la fuente de luz, el monocromador (constituido por dos redes de difracción y dos espejos) y el detector.

El funcionamiento de este dispositivo es el siguiente: primero de todo se elige el rango de longitudes de onda para el cual se quiere obtener el espectro, y así dependiendo de éste, la fuente de wolframio o la fuente de deuterio emite un haz de luz policromático. Una vez el haz pasa por el monocromador, transforma el haz policromático proporcionado por la fuente en un haz monocromático de una longitud de onda específica, el cual incide sobre la muestra y la referencia, alternativamente. Este proceso se repite sobre todo el rango seleccionado. La luz incidente será absorbida por la muestra para unas determinadas longitudes de onda y se compara con la señal de referencia mediante detección síncrona (lock-in). El ángulo con el que el haz de luz es reflejado en el monocromador está directamente relacionado con la longitud de onda de salida. De este modo, variando la posición de la red de difracción, varía también la longitud de onda del haz monocromático con el que se va a incidir la muestra. Una vez el haz incide sobre la red de difracción vuelve a reflejarse en el espejo de enfoque y sale por la rendija de salida. El funcionamiento del monocromador se puede apreciar en la Figura 3.5.



Figura 3.5: Esquema del monocromador donde se muestra el recorrido del haz.

Finalmente, tras atravesar la muestra, el haz de luz llega a un detector, un fotomultiplicador, en el caso de que el rango sea UV-Visible y un detector de estado sólido InGaAs para el rango 800-1800 nm. El principal objetivo del fotomultiplicador es convertir los fotones en una señal eléctrica amplificada. Para ello, cuando la luz incide sobre el fotomultiplicador un fotocátodo libera electrones mediante efecto fotoeléctrico, posteriormente dichos electrones colisionan contra una serie de dínodos que mediante una reacción en cadena liberan cada vez más electrones, creando una corriente que es proporcional a la intensidad del haz, por último los electrones llegan al ánodo y se produce una señal eléctrica que se registra en el ordenador. A continuación, se muestra un esquema de un fotomultiplicador convencional:



Figura 3.6: Esquema de un fotomultiplicador [4].

De modo que después de registrar y comparar el haz de luz de referencia y el haz de luz tras atravesar la muestra el ordenador muestra el espectro de absorción.

#### 3.3. Espectroscopía de emisión y excitación

Las transiciones de cada compuesto son únicas, de modo que analizándolas mediante las espectroscopias de emisión y de excitación se puede caracterizar el compuesto en cuestión y se pueden llegar a identificar los constituyentes del material.

La espectroscopía de excitación permite obtener una información similar a la de un espectro de absorción, solo que en este caso los centros excitados decaen al estado fundamental mediante procesos radiativos de luminiscencia. La energía de radiación emitida es menor que la absorbida, además la excitación es selectiva mientras que la absorción no lo es.

Hay que tener en cuenta, que son múltiples los mecanismos por los cuales un sistema puede ser excitado. En este trabajo, el mecanismo que se emplea para ello es la absorción de luz. De este modo, al incidir con luz sobre una muestra, los electrones del sistema se excitan desde el estado fundamental a uno de los estados los estados vibracionales excitados de mayor energía, que comenzará a poblarse.

Una vez el electrón es excitado al absorber un fotón de una determinada longitud de onda, tiende a decaer a un estado de menor energía bien emitiendo un fotón o bien emitiendo fonones en el proceso. La energía del fotón emitido será igual a la diferencia de los niveles de energía, por lo general; y menor que la energía del fotón incidente; fenómeno que se conoce como desplazamiento de Stokes. El resto de la energía sobrante se libera de forma no radiativa. Como los electrones pueden decaer a diferentes niveles de energía, los fotones emitidos de una misma muestra tendrán diferentes longitudes de onda y por tanto diferentes energías, de modo que analizando sus intensidades y sus longitudes de onda mediante la espectroscopia de emisión se puede obtener información de los elementos que forman parte de la muestra.

De este modo, la espectroscopía de emisión y excitación permite obtener un esquema de los niveles de energía del compuesto a estudiar. Cabe destacar que no tiene por qué observarse emisión desde todos los niveles de energía (en este caso, desde los niveles de energía de las tierras raras) sino solo desde aquellos con un gap de energía suficientemente grande; es decir, solo se observará para aquellos niveles cuya separación es suficientemente grande comparada con la energía de vibración de la red.

#### 3.3.1. Dispositivo experimental: Espectrofluorímetro

El dispositivo experimental utilizado tanto en la espectroscopía de emisión como en la de excitación es el espectofluorímetro. Está compuesto por una fuente de excitación (lámpara de arco de xenon continuo pulsado con un espectro de emisión y un láser de diodo de 980 nm, para el rango infrarrojo), un monocromador doble (de emisión y de excitación) y fotomultiplicadores para el rango UV-Visible y NIR, hasta 1650 nm.



Figura 3.7: Espectrofluorímetro FLS920: Edinburgh Inst.

Su mecanismo es sencillo y parecido al del espectrofotómetro, la fuente de luz pasa a través del monocromador de excitación de donde se obtiene un haz de luz de una sola longitud de onda que incide sobre la muestra. Una parte de la luz incidente es absorbida por la muestra, por lo que se produce la excitación y posteriormente la fluorescencia, donde la luz es emitida en todas las direcciones y con diferentes longitudes de onda. A continuación de la muestra se coloca un monocromador de emisión que tiene como objetivo principal filtrar las longitudes de onda y seleccionar una única longitud de onda. Los fotones del haz resultante llegan al detector que registra las longitudes de onda de emisión y sus intensidades, registrándolas en el ordenador.

En el espectro de fluorescencia la longitud de onda de excitación (del haz de luz incidente) se mantiene constante, normalmente se escoge una para la cual la absorción es notoria, mientras el monocromador de emisión escanea el espectro. En el espectro de excitación, en cambio, la longitud de onda de emisión se mantiene constante y el monocromador de excitación escanea el espectro en el rango deseado. Para conseguir que las longitudes de onda tanto de emisión como de excitación sean constantes se fija la posición de la red de difracción del monocromador y se hace uso de diferentes filtros ópticos para evitar la presencia de armónicos.

Por otro lado, la curva de decaimiento y el tiempo de vida de las muestras también se obtiene gracias al espectofluorímetro, con tan solo cambiar la lámpara de xenon continua por la pulsada y la electrónica de detección, pasando de una detección continua a otra con visualización temporal.

A continuación, se muestra un esquema de un espectrofotómetro convencional. Véase Figura 3.8.



Figura 3.8: Esquema del dispositivo experimental utilizado en la espectoscopía de emisión y excitación, Fluorímetro Edinburgh FLS920. Donde se pueden apreciar los brazos de emisión y excitación con doble monocromador.

### Capítulo 4

# Resultados y discusión

Se han estudiado los espectros de absorción, excitación y emisión para los vidrios inpurificados con distitas concentraciones de  $Eu^{3+}$ ,  $Er^{3+} e Yb^{3+}$ .

#### 4.1. Eu<sup>3+</sup>

#### 4.1.1. Absorción óptica y excitación

A continuación se analizarán los espectros de absorción y excitación para diferentes concentraciones de  $Eu^{3+}$ . La espectroscopía de absorción óptica no es selectiva como lo es la de emisión o excitación, por lo que para concentraciones de impurezas bajas muchos de los picos en el espectro de absorción apenas se perciben ya que su intensidad depende de la concentración y el espesor del vidrio.





Figura 4.1: Espectro de absorción del  $Eu^{3+}$  en el vidrio LiBO<sub>2</sub>. Para poder apreciar mejor los picos de absorción del  $Eu^{3+}$  se muestra el espectro ampliado. La línea verde corresponde al vidrio de menor concentración molar AFE 02, la roja al segundo menos concentrado AFE 03 y la negra al más concentrado AFE 09.

Los picos que aparecen en el espectro de absorción se han asignado de acuerdo con el diagrama de Dieke (Figura 2.3). De todas las transiciones posibles (Tabla 4.1), los picos de absorción más intensos son los correspondientes a las transiciones  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  y  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ , situdados en torno a 390 nm y 470 nm. Por un lado, la transición  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  es la más intensa en el espectro UV-Visible, y a menudo se utiliza para la excitación directa del Eu<sup>3+</sup>. Por otro lado, la transición  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  corresponde a una transición hipersensible del Eu<sup>3+</sup> [5]. Cabe destacar, que la absorbancia está directamente relacionada con el coeficiente de absorción, de modo que dividiendo el espectro de absorción obtenido en el espectrofotómetro por el espesor de cada vidrio se obtuvo la variación del coeficiente de absorción con la longitud de onda.

Por otro lado, el espectro de excitación se obtuvo fijando la longitud de onda de emisión en 616 nm, que es el pico de emisión más intenso, correspondiente a la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . El espectro barre el rango comprendido entre 250 y 600 nm (Figura 4.2 a). La excitación es más sensible que la absorción y en este caso aporta la misma información: transiciones desde el estado fundamental del Eu<sup>3+</sup>,  ${}^7F_0$ , a diferentes estados excitados (Fig. 4.2 b), aunque la intensidad es relativa, como se puede apreciar.



Figura 4.2: a) Espectro de excitación del  $Eu^{3+}$  para la muestra AFE 02 y AFE 03, con la respectiva asignación de transiciones asociada a cada pico. b) Comparación del espectro de absorción y excitacion del  $Eu^{3+}$  para la muestra AFE 03.

La asignación de los picos de absorción y excitación a las correspondientes transiciones del espectro de absorción y excitación del  $Eu^{3+}$  se recogen en la Tabla 4.1.

Transición	Carácter	$\lambda$ / nm
$^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$	ED	530-540
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	MD	520-530
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	ED	460-470
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$	ED	410-420
$^7F_1 \rightarrow {}^5L_6$	$\mathrm{ED}$	400-410
$^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	ED	390-405
$^7F_0 \rightarrow {}^5G_{2-6}$	$\mathrm{ED}$	375-385
${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_4$	ED	365 - 370
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	ED	355 - 365
${}^7F_0 \to {}^5H_{3-7}$	ED	310 - 320

Tabla 4.1: Asignación de los picos observados en los espectros de absorción y excitación del  $Eu^{3+}$ , junto a su carácter dipolar (ED referido a carácter dipolar eléctrico y MD a carácter dipolar magnético) y las longitudes de onda que corresponden a cada transición.

Los picos de excitación observados en la Figura 4.2 a) corresponden a las transiciones f-f, desde el estado fundamental,  ${}^{7}F_{0}$ , a diferentes estados excitados. El pico más intenso se corresponde con la transición  ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{6}$ . Por otro lado, se ve que los picos asociados a transiciones del nivel  ${}^{7}F_{0}$ , son más intensos que los que provienen del nivel  ${}^{7}F_{1}$ , poblado a temperatura ambiente; exceptuando el correspondiente a la transición  ${}^{7}F_{1} \rightarrow {}^{5}D_{1}$  que es más intenso que el que proviene de  ${}^{7}F_{1} \rightarrow {}^{5}D_{0}$ , debido a que es una transición hipersensible; de modo que es más sensible al entorno del Eu<sup>3+</sup> y da lugar a mayores intensidades.

Cabe destacar también, la presencia de la banda ancha en torno a 260 nm que se corresponde a una banda de transferencia de carga, en este caso, la transferencia de carga desde el  $O^{2-}$  al  $Eu^{3+}$  [6].

Así, comparando los espectros de absorción y excitación (Figura 4.2 b) se puede apreciar que la posición de los picos asociados a las transiciones  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  y  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  coinciden para ambos espectros. También se puede ver que en el espectro de excitación los picos se aprecian con mayor claridad y que el número de picos asociados a las transiciones es mayor que para el de absorción, mostrando de ésta manera lo selectiva y sensible que es la excitación.

#### 4.1.2. Fotoluminiscencia

Los picos de emisión correspondientes al espectro de emisión del Eu<sup>3+</sup> en LiBO<sub>2</sub> son debidos a las transiciones intraconfiguracionales 4f-4f,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  donde J varía desde el 0 al 6, responsables de la característica luminiscencia roja. De estas 7 transiciones posibles, solo 5 se observan en el espectro (Figura 4.3), debido a que las transiciones a los niveles  ${}^7F_5$  y  ${}^7F_6$  son muy débiles.

El espectro de emisión del Eu<sup>3+</sup> se obtuvo para las muestras AFE 02 y AFE 03. Para ello se fijó la longitud de onda de excitación a 393 nm, correspondiente al pico de excitación más intenso  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ .



Figura 4.3: Espectro de emisión del LiBO<sub>2</sub>:  $Eu^{3+}$  a temperatura ambiente. La línea roja corresponde al espectro del vidrio de menor concentración molar (AFE 02) y la azul al de mayor concentración (AFE 03).

El espectro de la Figura 4.3 muestra los picos típicos del  $Eu^{3+}$ , que se corresponden con la característica luminiscencia roja anaranjada de sistemas basados en  $Eu^{3+}$ . Por otro lado, aunque los picos de emisión de ambos vidrios coinciden, las intensidades son mayores para el vidrio con la menor concentración.

Transición	Carácter	$\lambda/\mathrm{nm}$
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	ED	570-580
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	MD	585 - 600
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	ED	610-630
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	ED	640-660
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	ED	680 - 710

En la Tabla 4.2 se muestra la asignación de las transiciones del espectro de emisión desde el estado  ${}^{5}D_{0}$  y la región espectral en la que aparecen.

Tabla 4.2: Asignación de los picos de emisión del LiBO<sub>2</sub>:  $Eu^{3+}$ , junto a su carácter dipolar y las longitudes de onda correspondientes a cada transición.

Cabe destacar la presencia de la transición  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$  en el espectro, debido a que está formalmente prohibida, según la teoría de Judd-Offelt. Incumpliendo, de este modo, las reglas de selección predichas por la teoría. Dicha transición sólo aparece para cierto tipo de simetrías, normalmente para muestras con baja simetría, tema que no abordaremos en este trabajo al tratarse de un vidrio donde la estructura de alrededor del ion no queda bien definida. También, cabe resaltar la transición más intensa del espectro,  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ , siendo ésta una transición hipersensible y dependiente del material y la simetría del entorno [5].

Dichas transiciones se resumen gráficamente en el diagrama de energías de la Figura 4.4, al fijar la longitud de onda de excitación a 393 nm, correspondiente a la transición  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ . De modo que desde el nivel  ${}^5L_6$  se produce una desexcitación no radiativa hasta poblar el nivel  ${}^5D_0$  desde el cual se produce la emisión a los distintos niveles  ${}^7F_J$ 



Figura 4.4: Diagrama de niveles de energía que asigna las transiciones de emisión electrónicas que dan lugar a los picos de emisión observados en el vidrio  $LiBO_2$ :  $Eu^{3+}$  [7].

Se observa que la distancia entre el nivel de energía  $J \ge J+1$  aumenta a medida que J lo hace de acuerdo a la regla de intervalo de Landé; por lo que la diferencia entre las longitudes de onda del haz emitido, será mayor al aumentar el valor de J. De este modo, la luminiscencia está localizada en el rango espectral rojo, y se tiene luminiscencia amarilla, naranja, roja y marrón.

#### 4.1.3. Tiempo de vida

El tiempo de vida es una indicación de la probabilidad de transición, cuanto más intensa y probable es una transición electrónica menor es su tiempo de vida y viceversa. Para ello se requiere utilizar una fuente pulsada o modular una fuente de excitación continua.

Los tiempos de vida se obtuvieron experimentalmente del ajuste de la curva de decaimiento de la intensidad de la luminiscencia (ver Ecuación 1.7), al representar  $(I/I_0)$  frente al tiempo, de donde se obtiene una curva de decaimiento exponencial. Una vez obtenido el tiempo de vida se procedió a estudiar la dependencia de éste con la concentración nominal de los iones.



Figura 4.5: a) Curva de decaimiento del Eu<sup>3+</sup> con su respectivo ajuste por mínimos cuadrados, al representar  $I/I_0$  frente al tiempo, para las muestras AFE 02(0.047 mol%), AFE 03(0.100 mol%) y AFE 09(1.000 mol%). La curva muestra claramente una tendencia exponencial decreciente. b) Tiempos de vida del Eu<sup>3+</sup> como función de la concentración nominal con sus respectivas barras de error.

Todas las curvas de decaimiento se obtuvieron utilizando las mismas condiciones experimentales ( $\lambda_{exc}$ =392 nm, $\lambda_{mon}$ =611 nm y T=300 K). A continuación, se muestran los tiempos de vida medio obtenidos a partir de la curva de decaimiento, para la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ .

Muestra ( $Eu^{3+}$ )	Concentración/ mol $\%$	$ au/\mu { m s}$
AFE 02	0,047	2314,6 $\pm 1,2$
AFE 03	$0,\!100$	2298,5 $\pm 1,3$
AFE 09	1,000	2315,6 ±1,6

Tabla 4.3: Tiempo de vida experimental del  $\mathrm{Eu}^{3+}$ , con su desviación estandar obtenida a partir del ajuste.

Por otro lado, al fijarnos en la Figura 4.14 b), se ve que el tiempo de vida apenas cambia al aumentar la concentración de  $\text{Eu}^{3+}$  desde 0.047 a 1 mol % [8].

#### 4.2. Er<sup>3+</sup>

#### 4.2.1. Absorción óptica y excitación

En la Figura 4.6 se muestra el espectro de absorción del LiBO<sub>2</sub>:  $Er^{3+}$  para tres concentraciones.



Figura 4.6: Espectro de absorción del  $Er^{3+}$  para las muestras AFE 04, AFE 06 y AFE 10.

Como se puede apreciar, la posición de los picos de absorción es la misma pero la intensidad varía dependiendo de la concentración de la muestra, siendo el espectro más intenso el correspondiente a la muestra AFE 10 (la más concentrada). La muestra AFE 04, con una concentración 0.004 mol% de  $\text{Er}^{3+}$  tiene picos apenas perceptibles y se necesitaría realizar un espectro de excitación para observar las transiciones del  $\text{Er}^{3+}$ ; este hecho es debido a que la absorción no es muy sensible a la concentración, al contrario que la excitación.

Los picos del espectro de absorción perteneciente al  $\text{Er}^{3+}$  corresponden a las transiciones *f-f* entre el nivel de energía fundamental  ${}^{4}I_{15/2}$  y los niveles excitados y se detallan en la Tabla 4.4.

Transición	$\lambda/nm$
${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2}$	1527
${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$	972
${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}$	795
${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}F_{9/2}$	650
${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}S_{3/2}$	543
${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{2}H_{11/2}$	521
${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}F_{7/2}$	488
${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}F_{5/2}$	450
${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{2}G_{9/2}$	407
${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}G_{11/2}$	379
${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}G_{9/2}$	365

Tabla 4.4: Transiciones del espectro de absorción del  ${\rm Er^{3+}}$ y las longitudes de onda correspondientes a cada transición.

Los picos más intensos son los procedentes de las transiciones  ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{2}H_{11/2}$  y  ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}G_{11/2}$ , debido a que son transiciones hipersensibles que cumplen la regla de selección de Judd-Ofelt  $|\triangle L| \leq 2$ ,  $|\triangle J| \leq 2$  y  $\triangle S = 0$ .

Para la obtención del espectro de excitación se fijó la longitud de onda de emisión a 1530 nm, correspondiente a la única banda de emisión  $({}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2})$  y se escaneó el espectro de excitación desde los 300 hasta los 1100 nm (Figura 4.7 a).



Figura 4.7: a) Espectro de excitación del  $\text{Er}^{3+}$  para la muestra con menor concentración de  $\text{Er}^{3+}$  (AFE 04) con la respectiva asignación de transiciones asociada a cada pico. b) Comparación del espectro de absorción (AFE 10) y excitación (AFE 04) del  $\text{Er}^{3+}$ .

La asignación de los picos de la Figura 4.7 a) se realizó de acuerdo con el diagrama de Dieke (Figura 2.3) y es la misma que para el espectro de absorción, véase Tabla 4.4. Comparando el espectro de excitación con el de absorción (Figura 4.7b) se puede ver que son similares tal y como era de esperar, al ser el  $Er^{3+}$  el único fluoróforo en el sistema LiBO<sub>2</sub>:  $Er^{3+}$ .

Las transiciones que se observan en el espectro de excitación son aquellas que son capaces de poblar el nivel de emisión y así generar luminiscencia. De modo que las transiciones que aparecen en el espectro de absorción pero no en el de excitación son transiciones que no serían capaces de dar lugar a la emisión.

Así, la transición  ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2}$  que aparece en el espectro de absorción, no es posible que se dé en el espectro de excitación ya que se corresponde con la emisión que se está detectando. Esto se debe a que la radiación de excitación procedente del nivel  ${}^{4}I_{15/2}$  no puede ser absorbida por el nivel  ${}^{4}I_{13/2}$ , ya que es desde ese mismo nivel desde donde se produce la luminiscencia.

Por último, remarcar que los picos marcados con X son picos que no corresponden a ninguna transición de excitación del  $\text{Er}^{3+}$  y que podrían deberse a impurezas no deseadas de otras tierras raras.

#### 4.2.2. Fotoluminiscencia

El espectro de emisión se obtuvo fijando la longitud de onda de excitación a 980 nm, correspondiente a la transición  ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$ . El rango espectral recogido pertenece a la región infrarroja. Para cualquier otra longitud de onda de excitación obtenemos la misma emisión.



Figura 4.8: a) Espectro de emisión del  $Er^{3+}$  para la muestra AFE 04. b) Comparación del espectro de absorción y emisión del  $Er^{3+}$ .

El espectro de emisión del  $\text{Er}^{3+}$  muestra una banda de emisión ancha a 1530 nm con varios hombros, correspondiente a la transición  ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$  y a los desdoblamientos de campo cristalino de los niveles involucrados  ${}^{4}I_{13/2}$  y  ${}^{4}I_{15/2}$  (Figura 4.9 a). Por otro lado, comparando el espectro de emisión con el de absorción (véase Figura 4.2 b) entre el rango 1400 a 1600 se observa que los espectros son especulares.

En la Figura 4.9 se muestra el diagrama de energías del  ${\rm Er}^{3+}$  con sus respectivas transiciones.



Figura 4.9: Diagrama de niveles de energía junto a la transición de emisión del Er<sup>3+</sup> al excitar la muestra con una longitud de onda de excitación de 980 nm, correspondiente a la transición  ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$ . Los electrones que se encuentran en el nivel de energía excitado  ${}^{4}I_{11/2}$  se desexcitan de forma no radiativa (relajación multifonónica) hasta llegar al nivel  ${}^{4}I_{13/2}$ , desde el cual sucede la emisión a 1530 nm poblando el nivel  ${}^{4}I_{15/2}$ , produciendo luminiscencia infrarroja [9].

Debido a la ley del gap y a la alta energía de los fonones del LiBO<sub>2</sub> (~ 1000  $cm^{-1}$ ) únicamente se observa emisión desde el estado excitado de menor energía, es decir, el asociado a la transición  ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ . Esta ley empírica establece que si la diferencia de un estado con el inmediatamente inferior tiene una diferencia de energía (gap) inferior a seis veces el fonón de mayor energía (6. $\hbar w_{max}$ ), los procesos no radiativos dominan sobre los radiativos.

#### 4.2.3. Tiempo de vida

En el caso del  $Er^{3+}$  la curva de decaimiento se midió para dos muestras y el tiempo de vida promedio se obtuvo a partir de la Ecuación 1.8, debido a que la curva de decaimiento no seguía una exponencial sencilla (Figura 4.10 a).



Figura 4.10: a) Curva de decaimiento para las muestras AFE 06 (0.010 mol%) y AFE 10 (1.00 mol%). Las condiciones experimentales utilizadas para su obtención fueron:  $\lambda_{exc}$ =980 nm, $\lambda_{mon}$ =1530 nm y T=300 K. b) Tiempo de vida del Er<sup>3+</sup> como función de la concentración nominal con sus respectivas barras de error.

Cabe destacar que la parte inicial de la curva de decaimiento se substrajo debido a que las cuentas mostraban un decaimiento muy rápido que no correspondía con la curva exponencial sino con la caída de la lámpara pulsada de excitación. Así, los tiempos de vida obtenidos a partir de la curva de decaimiento para la transición  ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$  del Er<sup>3+</sup> se muestran en la Tabla 4.5.

Muestra $(Er^{3+})$	Concentración/ mol $\%$	$ au/\mu { m s}$
AFE 06	0,010	$314,6 \pm 1,2$
AFE 10	1,000	289,8 $\pm 1,2$

Tabla 4.5: Tiempo de vida experimental promedio del  $Er^{3+}$  con su desviación estandar obtenida a partir del ajuste.

La dependencia del tiempo de vida medio con la concentración se muestra en la

Figura 4.10 b. El tiempo de vida disminuye a medida que aumenta la concentración del orden del 10%, al pasar del 0.01 mol% al 1 mol%. De este modo a medida que la concentración  $Er^{3+}$  aumenta, la distancia media entre iones  $Er^{3+}$  disminuye, aumentando así las interacciones dipolares y entre iones, y reduciendo de esta manera el tiempo de vida [10].

#### 4.3. Yb<sup>3+</sup>

#### 4.3.1. Absorción óptica y excitación

En el caso del Yb<sup>3+</sup>, para obtener la variación del coeficiente de absorción respecto a la longitud de onda se procedió de la misma manera que para los otros dos casos anteriores y se normalizó el espectro de absorción al espesor de la muestra AFE 07, AFE 08 y AFE 11 en cada caso, obteniendo el siguiente espectro:



Figura 4.11: a) Espectro de absorción del Yb<sup>3+</sup>, para las muestras AFE 07, AFE 08 y AFE 11. b) Espectro de absorción del Yb<sup>3+</sup> ampliado por un factor 10 para el vidrio AFE 07 y por un factor 40 para el vidrio AFE 11.

En el espectro de absorción del LiBO<sub>2</sub>: Yb<sup>3+</sup> se observa una única banda ancha de absorción asociada a la transición entre niveles Stark del estado fundamental  ${}^{2}F_{7/2}$  y el único estado excitado  ${}^{2}F_{5/2}$  a 975 nm, y es que si nos fijamos en el diagrama de Dieke (véase Figura 2.3) se puede ver que el Yb<sup>3+</sup> solo tiene dos niveles de energía, por lo que solamente se podrá apreciar un único pico de absorción y otro de emisión.





Figura 4.12: a) Espectro de excitación del Yb<sup>3+</sup> para la muestra AFE 08. b) Comparación del espectro de absorción y excitación del Yb<sup>3+</sup> para la muestra AFE 08.

Como se puede apreciar en la Figura 4.12 b), el espectro de excitación es similar al de absorción y la posición del pico de absorción y excitación coinciden. La diferencia entre los dos espectros es que en el de excitación se pueden ver algunos picos más desde los 850nm hasta los 950nm. Estos picos no son picos asociados a ninguna transición del Yb<sup>3+</sup>, sino que son picos asociados a la lámpara espectral de Xe del espectrofluorímetro que se usa como fuente de excitación. Además, la diferencia de anchura e intensidad entre ambos espectros es debida a fenómenos de reabsorción del Yb<sup>3+</sup>.

#### 4.3.2. Fotoluminiscencia

Para la obtención del espectro de emisión se fijó la longitud de onda de excitación a 915 nm y se escaneó el rango comprendido entre 920 y 1150nm (Figura 4.14 a)



Figura 4.13: a) Espectro de emisión del Yb<sup>3+</sup> ( $\lambda_{exc}$ = 915 nm). b) Comparación del espectro de absorción y emisión del Yb<sup>3+</sup>.

En el espectro de emisión, al igual que en el de absorción, se puede apreciar un pico estrecho y una banda más ancha. En el espectro de emisión (Figura 4.13 a) el pico correspondiente a la transición más intensa entre niveles Stark del  ${}^{2}F_{5/2}$  al  ${}^{2}F_{7/2}$  aparece a 975 nm y la banda alrededor de los 1030 nm. La banda está asociado a la misma transición, debido a los desdoblamientos del campo cristalino de los niveles  ${}^{2}F_{7/2}$  y  ${}^{2}F_{5/2}$ . Por otro lado, comparando el espectro de emisión con el de absorción, puede verse que los espectros son especulares (Figura 4.14 b).

Dicha transicion entre niveles Stark se resume gráficamente en el diagrama de energías de la Figura 4.14:



Figura 4.14: Diagrama de energías, junto a las transiciones del Yb<sup>3+</sup> [11].

El Yb<sup>3+</sup> tiene un único estado excitado,  ${}^{2}F_{5/2}$ , siendo el estado fundamental el  ${}^{2}F_{7/2}$ . La diferencia de energía entre ambos es consecuencia del acoplamiento espín-órbita, esto aparece reflejado en el diagrama de energías (Figura 4.14). Los iones se excitan desde el estado fundamental  ${}^{2}F_{7/2}$  al estado  ${}^{2}F_{5/2}$  debido a la absorción de un fotón con una longitud de onda de aproximadamente 1  $\mu$ m. Una vez poblado el estado excitado  ${}^{2}F_{5/2}$ , vuelven a decaer al estado  ${}^{2}F_{7/2}$ , mediante una emisión directa.

#### 4.3.3. Tiempo de vida

Las curvas de decaimiento obtenidas para el  $Yb^{3+}$  muestran una tendencia exponencial decreciente.



Figura 4.15: a) Curva de decaimiento del Yb<sup>3+</sup> para las muestras AFE 02 (0.047 mol%), AFE 03 (0.100 mol%) y AFE 09 (1.000 mol%) b) Tiempo de vida del Yb<sup>3+</sup> como función de la concentración nominal con sus respectivas barras de error.

Todas las curvas de decaimiento se obtuvieron utilizando las mismas condiciones experimentales  $(\lambda_{exc}=915 \text{ nm}, \lambda_{mon}=975 \text{ nm y } T=300 \text{ K})$ . A continuación, se muestran los tiempos de vida medio obtenidos a partir de la curva de decaimiento, para la transición  ${}^{2}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$ .

Muestra $(Yb^{3+})$	Concentración/ mol $\%$	$ au/\mu { m s}$
AFE 07	0.100	876,6 $\pm 1,5$
AFE 08	2.000	$478,9 \pm 1,3$
AFE 11	0.010	756,6 $\pm 1,6$

Tabla 4.6: Tiempo de vida experimental del Yb $^{3+}$  con su desviación estandar obtenida a partir del ajuste.

Para el Yb<sup>3+</sup> se puede apreciar que inicialmente el tiempo de vida aumenta con la concentración, esto ocurre debido a la transferencia de energía radiativa entre los iones Yb<sup>3+</sup> con los iones vecinos dada por la transición  ${}^{2}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$ . Cabe destacar que las barras de error no se ven debido a la gran diferencia que existe entre los tiempos de vida.

Al llegar a la concentración nominal del 2.000 %, perteneciente a la muestra AFE 08, el tiempo de vida decrece. Es el fenómeno conocido como "quenching por concentración" que está asociado al aumento de los decaimientos no radiativos a partir de una determinada concentración molar; este suceso suele asociarse a la presencia de impurezas no deseadas que aumentan al aumentar la concentración de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los decaimientos se aceleran ya sea por intercambio de energía entre los iones Yb<sup>3+</sup> o por interacción de los iones Yb<sup>3+</sup> con la matriz del vidrio [12].

### Capítulo 5

# Conclusiones

Se han caracterizado espectroscopicamente los vidrios basados en LiBO<sub>2</sub> dopados con Eu<sup>3+</sup>,  $Er^{3+}$  e Yb<sup>3+</sup>. Para ello se han asignado los picos observados en el espectro de absorción, excitación y emisión para las tres tierras raras estudiadas, de acuerdo con el diagrama de Dieke. Las posiciones de dichos picos corresponden con las de la bibliografía.

A partir del análisis de los espectros de absorción se ha concluido que la absorción, una vez normalizada al espesor, aumenta a medida que la concentración lo hace, como dicta la ley de Beer-Lambert (Ecuación 1.3).

También se ha podido obtener una relación entre los espectros de absorción y excitación, donde se ha visto que la posición de los picos coincide para ambos espectros y que el número de picos observados en la excitación es mayor, así como la intensidad de éstos; concluyendo que la excitación es más sensible que la absorción. Por otro lado, comparando los espectros de absorción y emisión se ha visto que ambos espectros son especulares.

Por último, se han medido los tiempos de vida en función de la concentración y obtenido su relación. En el caso del  $\text{Eu}^{3+}$  el tiempo de vida apenas cambia con la concentración; aunque para el vidrio AFE 03 (0.100 mol %) disminuye ligeramente al aumentar la concentración de la muestra. Este hecho puede verse reflejado en el espectro de emisión y excitación, ya que las intensidades de los picos de emisión y excitación disminuyen para la muestra más concentrada.

El causante principal de este suceso son los efectos de reabsorción, los cuales modifican la intensidad de la luz emitida y excitada, para concentraciones no demasiado grandes. De este modo, la molécula reabsorbe las longitudes de onda que el fluoróforo emite, disminuyendo la emisión de la muestra.

En cambio, para el  $Er^{3+}$ , el tiempo de vida disminuye al aumentar la concentración. Esto se debe al aumento de transferencia de energía entre iones  $Er^{3+}$  vecinos o de iones  $Er^{3+}$  a grupos  $OH^-$ ; y no solo de eso, sino de que la luminiscencia lo haga también, debido a que el  $OH^-$  es efectivo en reducir la radiación infrarroja [13].

Para el Yb<sup>3+</sup> se ha visto que el tiempo de vida aumenta hasta llegar a una determinada concentración a partir de la cual decrece repentinamente, lo que se conoce como "quenching por concentración". Este fenómeno se puede contrastar con la curva de decaimiento, donde el decaimiento experimental para la muestra AFE 07 (0.100 mol %) deja de mostrar un carácter exponencial decreciente [12].

Varios procesos tienen que ver con este comportamiento, así como, las impurezas, defectos en la estructura o aumento de las desexcitaciones no radiativas, como procesos de upconversion entre iones  $Yb^{3+}$ .

# Bibliografía

- S. R. Koirtyohann, "A history of atomic absorption spectroscopy from an academic perspective," Anal. Chem., vol. 63, n.º 21, 1024A-1031A, 1991. DOI: 10.1021/ac00021a001.
- J. G. Solé, L. Bausá y D. Jaque, An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, 1.<sup>a</sup> ed. Wiley, 2005, ISBN: 978-0-470-86885-0 978-0-470-01604-6. DOI: 10.1002/ 0470016043.
- [3] M. R. Hernández, "Espectroscopía óptica del  $Er^{3+}$  en KTiOPO<sup>4</sup> y RbTiOPO<sup>4</sup>,"
- [4] L. Suárez, Aisa Manso, M. M. Landrove y L. Carrizales, "Determinación del Tiempo de Sincronía Interventricular Mediante el Análisis de Imágenes de Ventriculografía Radioisotópica en Equilibrio," 2015, Publisher: Unpublished. DOI: 10.13140/RG.2.2.30092. 03207.
- K. Binnemans, "Interpretation of europium(III) spectra," Coordination Chemistry Reviews, vol. 295, págs. 1-45, 2015. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.02.015. dirección: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001085451500065X.
- [6] R. Martín-Rodríguez, F. Aguado, M. D. Alba, R. Valiente y A. C. Perdigón, "Eu<sup>3+</sup> luminescence in high charge mica: An in situ probe for the encapsulation of radioactive waste in geological repositories," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 11, n.º 7, págs. 7559-7565, 2019. DOI: 10.1021/acsami.8b20030.
- [7] I. Kindrat y B. Padlyak, "Luminescence properties and quantum efficiency of the eu-doped borate glasses," *Optical Materials*, vol. 77, págs. 93-103, 2018. DOI: 10.1016/j.optmat. 2018.01.019.
- [8] A. A. Knyazev, A. S. Krupin e Y. G. Galyametdinov, "Composites based on polylactide doped with amorphous europium(III) complex as perspective thermosensitive luminescent materials," *Inorganics*, vol. 10, n.º 12, pág. 232, 2022. DOI: 10.3390/inorganics10120232.
- [9] "Espectroscopía: la interacción de la luz y la materia (artículo) Khan Academy." ().
- [10] D. Pugliese, N. G. Boetti, J. Lousteau et al., "Concentration quenching in an er-doped phosphate glass for compact optical lasers and amplifiers," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 657, págs. 678-683, 2016. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.10.126.
- H. Pask, R. Carman, D. Hanna et al., "Ytterbium-doped silica fiber lasers: versatile sources for the 1-1.2 m region," *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.*, vol. 1, n.º 1, págs. 2-13, 1995.
- [12] D. Shao, L. Lu, H. Sun, X. Zhang, Z. Bai y X. Mi, "Analysis of influencing factors and changing laws on fluorescence lifetime of Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> co-doped gd2o2s phosphor," *Journal of Luminescence*, vol. 252, pág. 119377, 2022, ISSN: 00222313. DOI: 10.1016/j.jlumin. 2022.119377.

[13] R. Almeida, A. Marques, R. Cabeça, L. Zampedri, A. Chiasera y M. Ferrari, "Photoluminescence of erbium-doped silicate sol-gel planar waveguides," *Journal of Sol-Gel Science* and Technology, vol. 31, n.º 1, págs. 317-322, 2004. DOI: 10.1023/B:JSST.0000048010. 74400.f0.