

UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Posgrado en Nanotecnología

Tesis

**Crecimiento de nanocristales inducidos por
tratamiento térmico y efecto del ion Eu^{3+} en vidrios de
telurio**

Que para obtener el grado de:

Doctor en Nanotecnología

Presenta:

M.C. Iveth Viridiana García Amaya

Teniendo como Directora a:

Dra. María Elena Zayas Saucedo

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

VOTOS APROBATORIOS

DR. MARIO ENRIQUE ÁLVAREZ RAMOS
Coordinador de Posgrado en Nanotecnología

Por medio de la presente, nos permitimos informarle que los miembros del Jurado designado para revisar la Tesis de Doctorado: “**Crecimiento de nanocristales inducidos por tratamiento térmico y efecto del ion Eu^{3+} en vidrios de telurio**”, presentada por:

IVETH VIRIDIANA GARCÍA AMAYA

La han revisado y cada uno de los integrantes da su **VOTO APROBATORIO** ya que cumple con los requisitos para la obtención del Título de Doctor en Nanotecnología:

DRA. MARIA ELENA ZAYAS SAUCEDO

DRA. JOSEFINA ALVARADO RIVERA

DR. RICARDO RODRÍGUEZ MIJANGOS

DR. RAMÓN ALFONSO IÑIGUEZ PALOMARES

DR. EDUARDO ORTIZ RASCÓN
(EXTERNO)

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por brindarme la oportunidad de alcanzar un nuevo reto y ponerme en el camino a las personas indicadas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento otorgado a través del No. CVU 388542 en el periodo 2014-1/2017-2.

A la Universidad de Sonora, especialmente al Posgrado en Nanotecnología por darme la oportunidad de llevar a cabo mi estancia doctoral. Así mismo, al Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos y la comisión académica por permitir el ingreso y desarrollo del proyecto.

Con gran respeto y agradecimiento a mis maestras: Dra. María Elena Zayas Saucedo y Dra. Josefina Alvarado Rivera, por confiar en mí, por tantas horas de trabajo juntas enfocadas al proyecto de investigación, por cada enseñanza compartida y por ser un ejemplo de una vida profesional, por todo ello, muchas gracias.

A mi comité de revisores: Dr. Ricardo Rodríguez Mijangos, Dr. Ramón Alfonso Iñiguez Palomares y Dr. Eduardo Ortiz Rascón por su tiempo, paciencia y consejos hacia la investigación.

Al personal de académicos del posgrado por compartir sus conocimientos y experiencias que contribuyeron en mi formación.

A mis compañeros de cubículo que aligeraron más mi paso en esta institución, gracias por todos los buenos y malos momentos. De todos me llevo un gran aprendizaje.

A todas aquellas personas que de alguna forma colaboraron con el proyecto de investigación realizando la caracterización correspondiente: al Laboratorio de Materiales del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Sonora, por su análisis de CDB/ATG; al Laboratorio de Difracción de Rayos X, del Departamento de Geología de la Universidad de Sonora, por su

caracterización de DRX; al Laboratorio de Espectroscopia 1 del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora, por su colaboración con la caracterización IR-TF; al Laboratorio de Espectroscopia Raman del Posgrado en Nanotecnología de la Universidad de Sonora; a los laboratorios que llevaron a cabo la microscopía electrónica de transmisión, Laboratorio de Microscopia Electrónica de Transmisión de la Universidad de Sonora y Laboratorio de Microscopia Electrónica del Centro de Nano Ciencias y Micro y Nanotecnologías del Instituto Politécnico Nacional; al Laboratorio de Vidrio del Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora, por facilitar el equipo para llevar a cabo las mediciones de densidad; al Laboratorio de Espectroscopia del Posgrado en Nanotecnología de la Universidad de Sonora, por la caracterización fotoluminiscente, las mediciones de tiempo de decaimiento y las mediciones directas de absorción y a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, por los análisis de reflectancia difusa de las muestras opacas. A todos ellos, muchas gracias, este proyecto no hubiera sido posible sin su apoyo.

DEDICATORIA

A mi Familia por ser el pilar fundamental en mi vida, por apoyarme en cada uno de mis proyectos y alentarme, día con día, a ser mejor persona...

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABLAS	x
RESUMEN	xi
ABSTRACT	xii
INTRODUCCIÓN	1
Objetivo general	3
Objetivos particulares	3
Capítulo 1	4
MARCO REFERENCIAL	4
MARCO HISTÓRICO	4
Propiedades de ZnTeO ₃	4
Vidrios con presencia de nanocristales	5
Propiedades de los vidrios dopados con Eu ³⁺	6
Sistema vítreo ZnO–CdO–TeO ₂	7
Sistemas vítreos que contienen compuestos de ZnO, CdO y TeO ₂	8
MARCO TEÓRICO	9
TeO ₂ como óxido formador condicionante	9
Modificadores de red	11
Propiedades de CdO	11
Propiedades del ZnO	12
Propiedades del Eu ³⁺	12
Capítulo 2	15
MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	15
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	15
Fabricación de vidrio	15
Preparación de muestras	16
Pulverizado	16
Pulido	17
Tratamientos térmicos	17

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	18
Comportamiento térmico y caracterización microestructural	19
Análisis térmicos	19
Difracción de Rayos X	20
Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier	21
Espectroscopia Raman.....	21
Microscopia Electrónica de Transmisión	22
Densidad	23
Propiedades Ópticas	23
Absorción óptica.....	23
Energía de Banda Prohibida (Band Gap)	24
Fotoluminiscencia (preparación de muestra para esta técnica)	24
Coordenadas de cromaticidad.....	26
Temperatura de Color Correlacionada (CCT)	26
Pureza del Color (CP).....	27
Tiempo de Decaimiento.....	28
Capítulo 3	29
RESULTADOS Y CONCLUSIONES	29
CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....	29
Composición.....	29
Propiedades térmicas	29
Difracción de Rayos X	33
Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier.....	36
Espectroscopia Raman.....	39
Deconvolución Raman	41
Densidad	44
Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	46
CARACTERIZACIÓN ÓPTICA	48
Absorción	48
Energía de Banda Prohibida (Band Gap)	50
Fotoluminiscencia (PL)	52
Caracterización Fotométrica.....	56

Tiempo de decaimiento	59
CONCLUSIONES.....	61
REFERENCIAS	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Transición ocurrida en los vidrios de TeO ₂ cuando se aumenta la concentración de óxidos modificadores: a) TeO ₄ , b) TeO ₃₊₁ y c) TeO ₃	10
Figura 2. Formas cristalinas del TeO ₂ , a) Paratelerito, α-TeO ₂ , b) Telurito, β-TeO ₂ y c) γ-TeO ₂ . Tomada de Noguera <i>et al.</i> [46].	10
Figura 3. Diagrama de energía de bandas del Eu ³⁺ obtenido a partir de Carnall <i>et al.</i> [66].	13
Figura 4. Representación esquemática de la matriz vítrea en el triángulo de Gibbs, modificado de Zayas <i>et al.</i> [31].	16
Figura 5. Obtención gráfica de los valores de longitud dominante (<i>xd, yd</i>) del vidrio ZCT-1.5 del T420.	28
Figura 6. Curvas DSC de los vidrios base mostrando que la <i>T_g</i> aumenta con la concentración de iones Eu ³⁺ , tres picos de cristalización y dos temperaturas de fusión.	30
Figura 7. Análisis ATD de los vidrios base mostrando ser estables hasta los 800°C.	32
Figura 8. Patrón de DRX a) vidrios base, b) y c) después del tratamiento térmico a 300° y 420°C, respectivamente.	35
Figura 9. Espectros IR-TF de a) vidrios base, b) y c) después del tratamiento térmico a 300° y 420°C, respectivamente.	37
Figura 10. Espectros Raman de los vidrios a) vidrios base, b) y c) después de los tratamientos térmicos a 300° y 420°C, respectivamente.	40
Figura 11. Deconvolución de los espectros Raman de todos los vidrios: a) vidrios base, b) vidrios de la serie T300 y c) vidrios de la serie T420.	44
Figura 12. Imagen TEM del vidrio 17ZnO·32CdO·51TeO ₂ : a) vidrio ZCT-T420 muestra regiones nano-cristalinas (indicada con flechas) de Te ₂ O ₅ ; b) y c) vidrio ZCT-0.6-T420 con nanocristales de ZnTeO ₃ y Te, respectivamente.	47
Figura 13. Espectros de absorción de vidrios ZCT dopados con Eu ³⁺ , a) vidrios base, b) y c) vidrios tratados térmicamente a 300° y 420°C, respectivamente.	49
Figura 14. Energía de banda prohibida de los vidrios ZCT. a) Vidrios base, b) y c) calentados térmicamente a 300°C y 420°C, respectivamente.	51
Figura 15. Espectros de excitación de los vidrios base obtenidos a λ _{em} = 613 nm.	52

Figura 16. Espectro de fotoluminiscencia de vidrios obtenidos a $\lambda_{ex}=294$ nm. a) Serie de los vidrios base, b) y c) después del tratamiento térmico a 300° y 420° C, respectivamente.....	54
Figura 17. Comparación de la relación de radio (R) de las tres series de vidrios.	55
Figura 18. Espectros de fotoluminiscencia de la serie T420 obtenida a una longitud de onda de 325 nm con un láser He-Cd.	56
Figura 19. Representación gráfica de las coordenadas de cromaticidad en el diagrama propuesto por la CIE1931. a) Serie de vidrios base, b) y c) serie de vidrios tratados térmicamente a 300° y 420°C, respectivamente.	57
Figura 20. Perfil de decaimiento logarítmico del nivel 5D_0 iones de Eu^{3+} en vidrios ZCT de la serie VB, monitoreados a 615 nm. La gráfica de inserción muestra la variación de la intensidad logarítmica con el tiempo en una función lineal.....	59

LISTA DE TABLAS

Tabla I. Composición original del sistema vítreo $17\text{ZnO}\cdot 32\text{CdO}\cdot 51\text{TeO}_2$	16
Tabla II. Aspecto macroscópico de las tres series de vidrios, vidrios base y los tratados térmicamente a 300° y 420°C	18
Tabla III. Varios tipos de luminiscencia.....	25
Tabla IV. Análisis elemental MEB/EDS de los vidrios base.	29
Tabla V. Valores de la transición vítrea (T_g), temperatura de inicio de la cristalización (T_c), temperatura de fusión (T_m) y estabilidad térmica (ΔT) de las muestras bases.....	31
Tabla VI. Fases cristalinas detectadas en los espectros de DRX de todos los vidrios de la serie T420.....	34
Tabla VII. Asignación de las principales bandas en el espectro de $17\text{ZnO}\cdot 32\text{CdO}\cdot 51\text{TeO}_2$ dopados con iones de Eu^{3+}	38
Tabla VIII. Asignación de las principales bandas en el espectro de $17\text{ZnO}\cdot 32\text{CdO}\cdot 51\text{TeO}_2$ dopados con iones de Eu^{3+}	43
Tabla IX. Densidad de las series de vidrios antes y después de los tratamientos térmicos.....	45
Tabla X. Valores de energía de banda prohibida de los vidrios de las tres series.....	50
Tabla XI. Valores de las coordenadas cromáticas (x , y), temperatura del color (CCT) y pureza del color (CP) obtenidos de las tres series de vidrios.....	58

RESUMEN

En el presente trabajo se analizan las propiedades estructurales en el vidrio $17\text{ZnO}\cdot 32\text{CdO}\cdot 51\text{TeO}_2$ dopado con cantidades variables de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0 – 1.50 % mol) preparado a 1000°C mediante el método convencional de fusión de polvos y recocidos subsecuentemente a 350°C por 30 minutos. Una vez enfriados los vidrios se sometieron a tratamientos térmicos de 300° y 420°C por 5 horas. Los estudios térmicos se llevaron a cabo usando la calorimetría diferencial de barrido (CDB), revelando que la temperatura de transición vítrea se incrementa cuando se aumenta la concentración de iones de Eu^{3+} . La investigación por difracción de rayos X (DRX) muestra que la estructura de estos vidrios es amorfa y con el tratamiento térmico a 420°C aparecen fases cristalinas nanométricas las cuales son más abundantes con baja concentración de europio o sin él. La fase cristalina ZnTeO_3 predomina en todas las muestras con un tamaño de cristalito alrededor de 36 nm. Espectros Raman e infrarrojo con transformada de Fourier (IR-TF) muestran las bandas características que corresponden a la estructura de TeO_3 . Además, se identifica que los iones de Eu^{3+} inducen cambios estructurales que conducen a la formación de O_2 molecular en los intersticios del retículo vítreo. Los espectros Raman de la serie de vidrios tratados térmicamente a 420°C presentan picos característicos superpuestos con las bandas anchas que indican la formación de fases cristalinas. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET) confirman la generación de nanocristales de ZnTeO_3 , Te_2O_5 y Te. En el tratamiento térmico a 420°C , la concentración de óxidos modificadores de red y el rol de los iones de Eu^{3+} conducen al desarrollo de las fases cristalinas.

Los espectros de fotoluminiscencia obtenidos con una longitud de onda de excitación de 392 nm presentan bandas relacionadas con las emisiones debidas a las transiciones del Eu^{3+} . La intensidad de radio (R), aumenta con los tratamientos térmicos, lo que sugiere que la asimetría alrededor de los iones de europio aumenta. Las coordenadas de cromaticidad y la pureza del color (PC) se calcularon tomando todas las emisiones de los vidrios excitados a 613 nm. El vidrio ZCT-1.5 del T420, emite una luz naranja-rojizo de 1895 K, con coordenadas de cromaticidad (0.622, 0.357) y 95.96 % de pureza de color. Las coordenadas de cromaticidad de este vidrio, se aproximan a las coordenadas (0.67, 0.33) del fósforo rojo propuesto por National Television Standard Committee.

ABSTRACT

In the present work it is analyzed the structural properties on the 17ZnO·32CdO·51TeO₂ glass doped with varying amounts of Eu(NO₃)₃·6H₂O (0 – 1.50 % mol) and prepared at 1000°C by the conventional method of powder melting and subsequent annealing at 350°C for 30 minutes. Once cooled the glasses were subjected to heat treatments of 300° y 420°C for 5 hours. The thermal studies were carried out using differential scanning calorimetry (DSC) revealing that the glass transition temperature increases when the concentration of Eu³⁺ ions increased. X-ray diffraction (XRD) research show that the structure of these glasses is amorphous and with heat treatment at 420°C nanometric crystalline phases appear which are more abundant with or without the low concentration of europium. The crystalline phase ZnTeO₃ dominate in all glass samples with a crystallite size of around 36 nm. Raman and Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectra show the characteristic bands corresponding to the TeO₃ structure. In addition are identified that Eu³⁺ ions inducing structural changes that lead to the formation of molecular oxygen (O₂) in the interstices of the vitreous reticulum. The Raman spectra of the 420°C heat-treated glass series have characteristic peaks that overlap with the wide bands that indicate the formations of crystalline phases. Transmission Electron Microscopy (TEM) images confirm the generation of ZnTeO₃, Te₂O₅ and Te nanocrystal. The heat treatment at 420°C, the concentration of network modifying oxide and the role of Eu³⁺ ions lead to the development crystalline phases.

Photoluminescence spectra obtained with an excitation wavelength of 392 nm show bands related to the emissions due to the Eu³⁺ transitions. The intensity of radius (R) increases with heat treatments, suggesting that the asymmetry around the europium ions increases. The chromaticity coordinate and color purity (PC) were calculated by taking all emissions of excited glasses at 613 nm. The ZCT-1.5 glass of T420 emits a reddish-orange light of 1895 K, with chromaticity coordinates (0.622, 0.357) and 95.96% color purity. The chromaticity coordinates of this glass approximate the coordinates (0.67, 0.33) of red phosphor proposed by the National Television Standard Committee.

INTRODUCCIÓN

La nanotecnología es diseño, fabricación y aplicación de nanoestructuras o nanomateriales. El entendimiento fundamental de las relaciones entre propiedades físicas, fenómenos y dimensiones del material es sumamente importante. En esta ciencia se emplean tamaños nanométricos que van del orden de subnanómetros a varios cientos de nanómetros [1].

Un nanómetro es 10^{-3} μm o 10^{-9} m. La nanotecnología es un nuevo campo o un nuevo dominio científico donde los materiales pueden poseer nuevas propiedades físicas o exhibir nuevos fenómenos físicos. Algunas de estas propiedades son ya conocidas. Por ejemplo, el band gap de semiconductores puede ser mejorado variando las dimensiones del material. Entre las muchas posibilidades que promete la nanotecnología es la de crear nanoestructuras de fases metaestables con propiedades no convencionales, incluyendo superconductividad y magnetismo. Otro aspecto muy importante de la nanotecnología es la miniaturización de instrumentos, sensores y máquinas que impactarán grandemente el mundo donde nosotros vivimos. Ejemplos de posibles miniaturizaciones son: computadoras con alta potencia para algoritmos que imitarán al cerebro humano, biosensores que nos advertirán la detección temprana de una enfermedad a nivel molecular, en el que el medicamento atacará directamente a la célula dañada, así como también nano robots que podrán reparar internamente el daño o removerlo [1].

Los materiales en escala de micras exhiben las mismas propiedades físicas que los materiales en volumen, mientras que si los comparamos con escalas nanométricas realmente las propiedades cambian [2–5]. Los materiales precursores a partir de los cuales se fabrican nanomateriales pueden ser clasificados como: nanomateriales cristalizados a partir de sólidos amorfos o nanomateriales fabricados a partir de otros métodos en los que los materiales de partida suelen ser cristalinos [3].

Algunas interesantes propiedades de los vidrios son debidas a pequeñas partículas o nanocristales embebidos en una matriz vítrea, producto de tratamientos térmicos, donde la temperatura y el tiempo juegan un rol determinante para el desarrollo de nanocristales [4,6,7]. Los vidrios dopados con iones de tierras raras poseen una gran ventaja sobre los cristales, ya que pueden ser

preparados fácilmente en una amplia variedad de composiciones químicas con alta calidad óptica [8].

En nuestro caso en particular la matriz vítrea $17\text{ZnO}\cdot 32\text{CdO}\cdot 51\text{TeO}_2$ dopada con $(\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O})$ se sometió a dos tratamientos térmicos de 300° y 420°C , respectivamente, durante un periodo de cinco horas. Lo que ocasionó formación de nanocristales de ZnTeO_3 , confiriéndole al material cambios en la estructura y propiedades ópticas del vidrio.

El propósito de esta investigación es estudiar la influencia del ion Eu^{3+} cuando se varía su concentración en la matriz vítrea, así mismo, promover el desarrollo de fases nanocristalinas por medio de tratamientos térmicos, estudiar su estructura y mejorar sus efectos ópticos con la finalidad de sugerir sus posibles aplicaciones en láseres.

El desarrollo del manuscrito consiste en tres capítulos y un apartado de discusiones, los cuales se describen brevemente a continuación:

Capítulo 1

Marco referencial: Se analizan diferentes matrices vítreas, conteniendo alguno de nuestros óxidos, con el fin de identificar las aportaciones y las aplicaciones de materiales conteniendo nanocristales. Así mismo contiene información relevante de los materiales utilizados en la fabricación del vidrio.

Capítulo 2

Métodos y técnicas de caracterización: En este capítulo se tiene como objetivo proporcionar la información detallada de los materiales utilizados y el proceso mediante el cual se obtuvieron los materiales vítreos. Así mismo, se encontrará la información de cómo se preparó la muestra para ser analizada por los equipos y las condiciones con las que se llevó a cabo su análisis y caracterización.

Capítulo 3

Resultados y discusiones: Este apartado proporciona el análisis e interpretación de los resultados arrojados por las diferentes técnicas de caracterización. Con ello se pretende conocer cómo

cambian las propiedades estructurales de los materiales vítreos con los diferentes tratamientos térmicos y cómo afectan estos cambios a las propiedades ópticas.

Conclusiones

En este apartado se resaltan las aportaciones obtenidas en la investigación realizada, concluyendo que estos vidrios poseen características similares al fósforo rojo propuesto por National Television Standard Committee y potenciales aplicaciones en láseres y en óptica.

Objetivo general

Fabricar materiales vítreos a partir de ZnO–CdO–TeO₂ dopados con diferentes concentraciones de Eu³⁺ para promover el desarrollo de nanocristales y analizar su efecto en las propiedades ópticas del material (Luminiscencia, Absorción Óptica y Energía de Banda Prohibida).

Objetivos particulares

- Analizar las propiedades estructurales de material por medio de CDB, XRD, IR-TF, RAMAN, MET, MEB/EDS y densidad para detectar la presencia y el tamaño del nanocristal.
- Investigar las propiedades ópticas y luminiscentes para detectar las aplicaciones de este material a través de fotoluminiscencia y tiempo de decaimiento.

Capítulo 1

MARCO REFERENCIAL

MARCO HISTÓRICO

Propiedades de ZnTeO₃

En la literatura frecuentemente se reporta la fase ZnTeO₃, sin embargo la información se limita a determinar las concentraciones y la temperatura a la cual se obtiene dicha fase. Nukui *et al.* [9,10], al estudiar el sistema vítreo 20ZnO-80TeO₂, mediante la técnica CDB, reportaron la presencia de dos picos exotérmicos alrededor de 420° y 470°C. El primer pico lo atribuye a la cristalización de α -TeO₂ y ZnTeO₃, los cuales se encuentran muy cerca y forman una amplia banda; el segundo lo asigna a la cristalización de la fase Zn₂Te₃O₈. Este comportamiento fue corroborado por Reza Dousti *et al.* [11] y Kaur *et al.*[12].

Por otro lado, N. Ghribi *et al.* [13], establece que las fases ZnTeO₃ y Zn₂Te₃O₈ se obtienen a 50:50 y 60:40 (% mol) de TeO₂ y ZnO, respectivamente. Así mismo, describe que la unidad principal, de la fase ortorrómbica ZnTeO₃, se constituye de la unidad estructural aislada TeO₃. Mientras tanto, R. Hussin *et al.* [14], expone que el entorno de Te en fase ZnTeO₃ es la unidad TeO₃ con una distancia Te-O igual a 1.876 Å.

J. M. Nawash *et al.* [15], obtuvo cristales de ZnTeO₃ de dimensiones ~ 10 cm³ utilizando la técnica modificada de Bridgman. Mediante este proceso encontró que, a concentraciones 40:60 de ZnO y TeO₂ se favorece el crecimiento de dicha fase. El resultado de DRX confirma la existencia de un solo cristal. El volumen de la celda unitaria es de 578.508 Å³ con una densidad teórica de 5533.480 kg/m³. La fase corresponde al sistema ortorrómbico con parámetros de red $a = 7.327$, $b = 6.358$ y $c = 12.319$ Å. La constante dieléctrica a temperatura ambiente, 1 kHz y en la dirección (010) fue de 14. El factor de pérdida estimado en la misma dirección a 500 Hz fue de 0.010152. La resistividad eléctrica encontrada de 3.29×10^{14} Ωcm.

Batabyal *et al.* [16], sintetizaron nanoclusters de ZnTeO_3 en un medio acuoso y estudiaron las propiedades luminiscentes del material, encontrando que, los cristalitas de ZnTeO_3 crecen durante el recocido del vidrio a baja temperatura y la fase $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ se formó a temperaturas más altas que la fase anterior. Por otro lado, los autores contrarrestan lo expuesto por Nukui *et al.* [9] al establecer que es posible estabilizar ambas composiciones controlando el proceso de síntesis. Así mismo, reportaron que los espectros de luminiscencia exhiben una fuerte emisión en 365 nm al ser excitados a 300 nm.

Vidrios con presencia de nanocristales

El-Mallawany [17] realizó una amplia revisión y llegó a la conclusión que, para el desarrollo y uso de los vidrios a base de TeO_2 es necesario entender su estabilidad térmica. Los estudios de estabilidad y comportamiento de la cristalización en vidrios a base de TeO_2 han sido limitados y recientes. Por ejemplo, Shioya *et al.* [18] estudiaron las propiedades ópticas del vidrio $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ encontrando que, este sistema exhibe buena transparencia óptica en longitudes de onda de la luz visible. Este material vitrocerámico transparente es considerado un nuevo tipo de material cerámico para óptica no lineal fabricado por la cristalización controlada de los vidrios. Los materiales cerámicos así producidos tienen excelentes propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas. La característica más notable de los materiales vitrocerámicos es el tamaño de grano extremadamente fino, y es probable que esta característica sea responsable en gran medida de las valiosas propiedades de estos materiales. Es de esperar que un material vitrocerámico tenga una estructura policristalina casi ideal ya que, además de su textura fina, los cristales son bastante uniformes en tamaño y están orientados aleatoriamente.

D'Amore *et al.* [19] indicaron que la presencia de nanocristales de Te aislados e incrustados en la matriz vítrea, por sus reducidas dimensiones y baja concentración no deberían influir en la propagación de un haz de luz con una longitud de onda en el rango de μm .

Çelikbilek *et al.* [20] describieron que la cristalización de un material amorfo es un fenómeno complejo que involucra nucleación y procesos de crecimiento y puede investigarse teniendo en cuenta la estructura y la cinética de la reacción de cristalización. La cinética de cristalización es crucial ya que estudia el efecto de la nucleación y la velocidad de crecimiento de la fase cristalina resultante.

Wang *et al.* [21] obtuvieron vitrocerámicos transparentes al codopar el sistema $\text{SiO}_2\text{-AlF}_3\text{-BaF}_2\text{-PbF}_2\text{-GdF}_3$ con $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ que contiene nanocristales $\beta\text{-PbF}_2$. En el vitrocerámico, el entorno de coordinación alrededor del ion Eu^{3+} cambió de simetría Cs a simetría de inversión, la característica de fluorescencia de iones de Eu^{3+} se modificó, dando como resultado una luminiscencia de color ajustable. Estos resultados sugieren que, el nanocompuesto transparente codopado con $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ podría ser potencialmente aplicable en pantallas de color de estado sólido.

Walas *et al.* [22] estudiaron del sistema vítreo $73\text{TeO}_2\text{-4BaO-3Bi}_2\text{O}_3\text{-18SrF}_2\text{-2Eu}_2\text{O}_3$ conteniendo nanocristales de SrF_2 indicando que, la formación de nanocristales no tiene influencia en el estado de oxidación del europio. Sin embargo, el análisis de las curvas de decaimiento indica la presencia de dos diferentes ambientes circundantes alrededor del ion Eu^{3+} . Los tiempos de vida largos son correlacionados con la alta asimetría del campo cristalino, ya que en este caso el tiempo de vida se obtiene del Eu^{3+} incorporado dentro del SrF_2 mientras que tiempos de vida cortos se relacionan con la baja simetría alrededor del Eu^{3+} en la matriz.

Propiedades de los vidrios dopados con Eu^{3+}

Los vidrios dopados con RE^{3+} han sido ampliamente estudiados desde décadas pasadas debido a sus posibles aplicaciones en: láseres de estado sólido, visibles e infrarrojos, amplificadores de fibra, diodos de emisión de luz (LED's) y pantallas 3D, etc. [22–24].

Entre los iones de tierras raras (RE), el europio, es un importante activador óptico que exhibe un papel fundamental en el número de aplicaciones en el campo de los láseres de estado sólido, sistemas ópticos de comunicación, dispositivos de exhibición de color, sensores y LEDs, etc. [25]. Una característica muy interesante del europio es que puede existir en varios estados de oxidación y en ambos casos genera una fuerte luminiscencia en el visible, es decir, emisión azul o verde en el UV cercano para el estado Eu^{2+} y emisión roja para el estado Eu^{3+} [26].

Los iones de europio trivalente exhiben una banda de emisión estrecha en la región del infrarrojo o rojo brillante del espectro electromagnético (613 nm) y tiempos de vida altos [25,27]. Debido a la naturaleza no degenerada del estado excitado $^7\text{F}_0$ y el estado basal $^5\text{D}_0$ de los iones de Eu^{3+} proporcionan información valiosa sobre la simetría, así como del entorno de coordinación

con la matriz huésped [28]. Por lo tanto, los iones Eu^{3+} se han utilizado frecuentemente como una sonda espectroscópica para el estudio de la simetría y la heterogeneidad presentes en diferentes matrices receptoras [29].

Sin embargo el estado de oxidación Eu^{3+} generalmente no puede ser excitado eficientemente por luz del UV cercano ya que sus picos de excitación están en la región debida a las transiciones de paridad prohibidas $f-f$ [26]. Las propiedades radiactivas de los iones de RE^{3+} dependen de la estructura local y de la composición química de las matrices huésped [25]. Por lo tanto para obtener una luminiscencia eficiente se necesitan materiales huéspedes adecuados. En este sentido los materiales vítreos suelen ser una excelente opción como materiales de luminiscencia debido al desorden estructural característico, sus diversas composiciones y su fácil producción [30].

En comparación con otros fósforos, los vidrios dopados con Eu^{3+} son una alternativa ya que tienen la ventaja de presentar una emisión de luz homogénea, reducen el costo de fabricación, los procesos de manufactura son más sencillos y poseen mayor estabilidad térmica [21].

Sistema vítreo ZnO–CdO–TeO₂

El TeO_2 es un formador de vidrio condicionante ampliamente estudiado por varios autores en las últimas décadas. Así mismo los óxidos modificadores tales como ZnO y CdO son de gran interés en la investigación debido a los cambios estructurales y propiedades que añaden a la red vítrea.

Zayas, *et al.* [31] estudiaron por vez primera la zona de formación de vidrio del sistema ternario ZnO–CdO–TeO₂ utilizando el método convencional de fusión de polvos. Esta zona cubre una porción muy estrecha de la composición ternaria y la formación de vidrio ocurre a altas concentraciones de TeO_2 dando lugar a vidrios transparentes, opales y parcialmente cristalizados. Cantidades de TeO_2 mayores a 50 % en peso producen vidrios totalmente transparentes. Por otro lado, para altas concentraciones de CdO los vidrios se vuelven opales debido a la cristalización de la fase CdTeO_3 .

Las propiedades del sistema vítreo ZnO–CdO–TeO₂ con la incorporación de compuestos de tierras raras han sido investigadas cuando se varían las concentraciones de CdO y TeO_2 : Ruvalcaba *et al.* [32] estudiaron las propiedades ópticas de la matriz vítrea dopadas con

compuestos de tierras raras YbBr_3 y Tb_4O_7 , encontrando la formación de la fase CdTeO_3 con la presencia de iones de Tb^{3+} ; así mismo Ruvalcaba *et al.* [33], doparon el sistema con NdCl_3 encontrando vidrios amorfos para todas las composiciones. Por último, Ruvalcaba *et al.* [34] estudiaron este sistema añadiendo EuCl_3 encontrando con ello que, a menor cantidad de TeO_2 se desarrolla la fase cristalina CdTe_2O_5 con un tamaño de cristal de alrededor de 10 nm.

Sistemas vítreos que contienen compuestos de ZnO, CdO y TeO₂

Sreenivasulu *et al.* [35,36] estudiaron los sistemas $64\text{TeO}_2-15\text{ZnO}-(20-x)\text{CdO}-x\text{BaO}-1\text{V}_2\text{O}_5$ y $64\text{TeO}_2-15\text{ZnO}-(20-x)\text{CdO}-x\text{Li}_2\text{O}-1\text{V}_2\text{O}_5$ respectivamente encontrando por DRX vidrios con naturaleza amorfa en ambos sistemas.

Robertson *et al.* [37] estudiaron una sección del diagrama de fases del sistema $\text{CdO}-\text{TeO}_2$ encontrando que se pueden obtener las fases CdTe_2O_5 , con propiedades eléctricas similares a la de la mica natural, pero no piezoeléctricas; así mismo dos polimorfos de la fase CdTeO_3 uno de ellos piezoeléctrico.

Karaduman *et al.* [38] estudio el sistema $(1-x)\text{TeO}_2-\text{CdO}(x)$ donde $x= 10, 20, 25, 30$ y 40 % mol. Por medio de tratamiento térmico a 550°C por 24 h y DRX encontró que, arriba de 30 % mol de CdO las fases dominantes son CdTe_2O_5 y CdTeO_3 . Así mismo, Karaduman *et al.* [39] obtuvo que, en vidrios con un 10% mol de CdO y tratamiento térmico a 425°C hay una transformación de fases $\delta-\text{TeO}_2$ en $\alpha-\text{TeO}_2$ y la fase CdTe_2O_5 se forma en la estructura $\gamma-\text{TeO}_2$.

Tagiara *et al.* [40], realizaron síntesis de vidrios de TeO_2 puro y vidrios en los sistemas $x\text{ZnO}-(1-x)\text{TeO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.50$) y $y\text{Al}_2\text{O}_3-(1-y)\text{TeO}_2$ ($0 \leq y \leq 0.03$) utilizando crisol de Pt. La obtención de vidrio de TeO_2 puro en este tipo de crisol conllevó un proceso complejo, dando como resultado una T_g de inicio y T_g media de 301.1° y 306.7°C , respectivamente y $\rho= 5.62$ g/cm^3 . Estos valores están por debajo del rango de los valores reportados para los vidrios de TeO_2 puro fabricados en crisol de alta alúmina los cuales los reportan como $T_g \approx 380^\circ\text{C}$ y $\rho=4.86$ g/cm^3 .

Por medio de espectroscopia Raman se demostró que, la introducción de Al_2O_3 en la matriz vítrea de telurio, conduce a la modificación del retículo vítreo y la formación de enlaces puente $\text{Te}-\text{O}-$

Al, ya sea mediante la corrosión de crisoles, de alta alúmina o silicoaluminosos, o bien por la introducción de Al_2O_3 en el proceso de fusión llevado a cabo en crisol de Pt.

MARCO TEÓRICO

TeO₂ como óxido formador condicionante

Recientemente, los vidrios de telurio han presentado especial atención como materiales con potenciales aplicaciones en: láseres, fibra óptica, amplificadores ópticos y dispositivos ópticos no lineales, gracias a la capacidad que estos presentan de hospedar elementos de tierras raras [28,41]. Comparados con otros vidrios, los de base de TeO_2 poseen propiedades alentadoras como buena resistencia mecánica, durabilidad química, alta densidad, baja temperatura de fusión, alta constante dieléctrica y excelente transmisión en regiones de longitud de onda del visible e infrarrojo. También tienen baja energía fotónica y un índice de refracción más grande, etc. [12,42,43].

Debido que el TeO_2 pertenece a una clase intermedia de óxidos formadores no forma vidrio por sí solo [43]; es necesaria la adición de óxidos modificadores como Na_2O , WO_3 , BaO , PbO , CdO , ZnO , B_2O_3 , P_2O_5 , SiO_2 , etc., ya que mejoran la capacidad de formar vidrio durante la fusión del TeO_2 . Las moléculas modificadoras favorecen la formación de vidrio rompiendo cadenas en la red vítrea, provocando cambios en las unidades estructurales y aumentando la entropía [12,35,39,44].

La estructura cristalina del TeO_2 se conforma únicamente por la unidad estructural asimétrica TeO_4 (tbp), en la cual hay dos sitios diferentes, dos posiciones axiales y tres posiciones ecuatoriales. Uno de estos últimos se encuentra ocupado por un par de electrones solitarios, ver Figura 1a [45].

Las tres modificaciones del TeO_2 cristalino son $\alpha\text{-TeO}_2$, $\beta\text{-TeO}_2$ y $\gamma\text{-TeO}_2$, Figura 2. Las tres redes se distinguen en función de cómo se enlazan las unidades TeO_4 . Estas unidades contienen dos enlaces cortos (ecuatoriales) y dos enlaces largos (axiales), cuya longitud varía en cada fase. La red de paratelerito, $\alpha\text{-TeO}_2$, Figura 2a, forma una red tridimensional interconectada a través de

un oxígeno ecuatorial y uno axial, mientras que la fase telurito, β -TeO₂, Figura 2b, se conecta por medio de las esquinas y bordes, lo que le da su estructura en capas. γ -TeO₂, Figura 2c, forma cadenas poliméricas infinitas de TeO₄ interconectadas por unidades TeO₃ en una sola dimensión construidas a partir de los puentes Te–O–Te y los enlaces terminales Te–O [46–49].

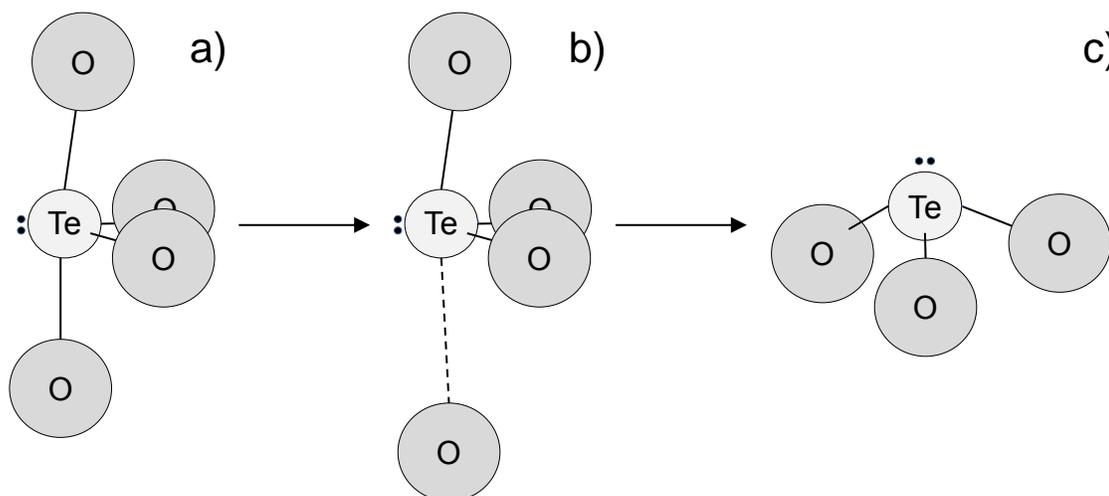


Figura 1. Transición ocurrida en los vidrios de TeO₂ cuando se aumenta la concentración de óxidos modificadores: a) TeO₄, b) TeO₃₊₁ y c) TeO₃.

Se ha reportado que, la fase γ -TeO₂ aparece como la primera estructura cristalina durante la cristalización y es inducida por la temperatura del vidrio de TeO₂. Esta fase metaestable es de interés para los diseños ópticos no lineales y los estudios se centran para entender su propiedad en cristal y en vidrio [48].

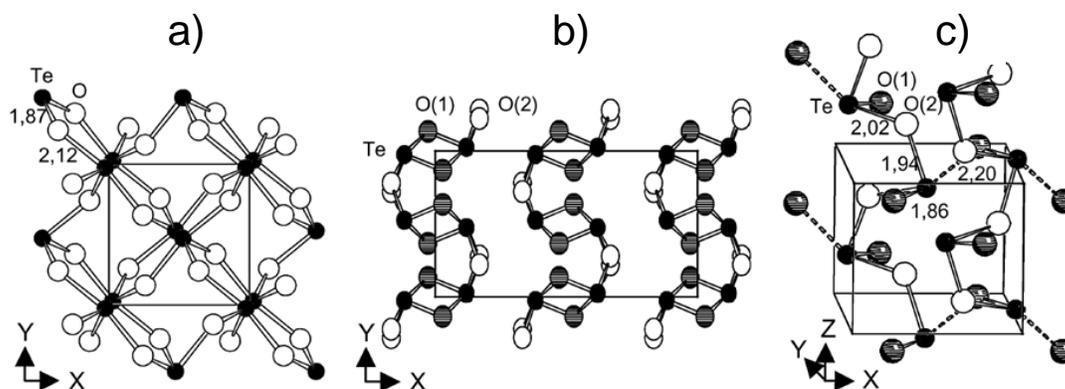


Figura 2. Formas cristalinas del TeO₂, a) Paratelerito, α -TeO₂, b) Telurito, β -TeO₂ y c) γ -TeO₂. Tomada de Noguera *et al.* [46].

El TeO_2 no es estable arriba de los 700°C y tiende a descomponerse en TeO y O_2 . Cada vez que los vidrios basados en TeO_2 son calentados, algunos oxígenos escapan produciendo cambios en los defectos intrínsecos (relacionados a la deficiencia del oxígeno). Estos defectos incluyen enlaces entre dos átomos de telurio ($\text{Te}-\text{Te}$) o bicoordinación del telurio ($\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$). Una vacancia, en general, es una trampa eficiente para electrones. Estos cambios en los defectos intrínsecos contribuye al desorden estructural de los vidrios y estos tienden a crear sitios atractivos para las tierras raras dopantes [50].

Los vidrios de telurio están conformados por una red estructural compuesta de enlaces $\text{Te}-\text{O}$. En el estado vítreo, las principales unidades estructurales son las bipirámides trigonales TeO_4 y las pirámides trigonales TeO_3 [51]. Si la matriz es dominada por grupos TeO_4 los iones de RE^{3+} no se incorporarán adecuadamente en la red vítrea. Cuando un óxido modificador es añadido, la concentración de las pirámides trigonales se incrementa, es decir, algunas de las unidades TeO_4 gradualmente se convierten en unidades TeO_{3+1} hasta llegar a TeO_3 , Figura 3a, b y c, respectivamente [52–55]. En otras palabras, él Te tiene la habilidad de cambiar de estado de valencia y producir estructuras huecas a su alrededor [56].

Modificadores de red

Propiedades de CdO

Por otro lado, los vidrios que contienen óxidos de metales pesados como modificadores de red se caracterizan por tener un alto índice de refracción, alta transmisión en la región IR y alta densidad, por lo que son muy atractivos para aplicaciones tecnológicas [57,58]. En particular, el CdO como modificador de red, además de estabilizar la red vítrea mejora las propiedades eléctricas de los vidrios. Sin embargo a grandes contenidos de CdO, el ion Cd^{2+} tiene la habilidad de alterar la estructura del vidrio, ya que sus cationes pueden entrar en la estructura y actuar como modificadores de red o formadores de vidrio, como consecuencia de su alta polarizabilidad [59–61].

Propiedades del ZnO

La introducción de ZnO refuerza esta red y resulta en la modificación gradual de las bipirámides de TeO_4 a TeO_{3+1} y luego a los poliedros TeO_3 , cuya población aumenta con el contenido de ZnO. Para bajas concentraciones de ZnO, algunas bipirámides se vuelven asimétricas con un enlace Te-O_{ax} axial alargado y el otro se acorta, produciendo poliedros de TeO_{3+1} . A medida que aumenta el contenido de ZnO, varios poliedros de TeO_{3+1} sueltan gradualmente el átomo de oxígeno en el enlace alargado y evolucionan a pirámides trigonales TeO_3 (fuertemente unidas) en las que uno de los átomos de oxígeno restantes forma un enlace terminal doble Te=O [62]. En estudios estructurales recientes, se ha comprobado que el óxido de zinc desempeña el doble papel de modificador y formador de red conduciendo a cambios en las propiedades físicas y ópticas de los vidrios de telurio [43,63]. Así mismo, el zinc provee buena durabilidad química y baja temperatura de transición vítrea, ya que reduce el punto de fusión del vidrio [23].

Propiedades del Eu^{3+}

El ion Eu^{3+} presenta una configuración electrónica $4f^6$ y consiste en un conjunto de líneas espectrales en la región del rojo. Como se mencionó anteriormente las emisiones del ion Eu^{3+} presenta una amplia gama de aplicaciones, especialmente al ser utilizados como fósforos. Estas aplicaciones son posibles ya que sus transiciones tienen lugar a partir del nivel excitado $^5\text{D}_0$ a los niveles $^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4, 5$). El nivel $^5\text{D}_0$ no puede ser desdoblado por campo cristalino (por ser $J=0$), por lo que el desdoblamiento de las transiciones de emisión proviene del nivel ^7F . Así mismo, se pueden observar emisiones de niveles de energía más altos como $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_2$ e incluso $^5\text{D}_3$, ver Figura 3.

Gracias a las características espectroscópicas del ion Eu^{3+} se puede emplear como una sonda estructural para determinar la simetría del entorno en el que se encuentra el material. Las emisiones de las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{2,4,6}$ son debidas a dipolo eléctrico (ED). La existencia de estas transiciones es a causa de la ausencia de centros de simetría. La transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ posee mayor intensidad que otras transiciones, es sensible al ambiente alrededor del sitio iónico Eu^{3+} , sigue la regla de selección ($\Delta J=2$) y muestra emisión en el rojo brillante. Por otro lado, la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ es permitida por la regla de selección ($\Delta J=1$), la cual es independiente de la simetría local, presenta una emisión naranja y es una transición de dipolo magnético (MD) [64,65].

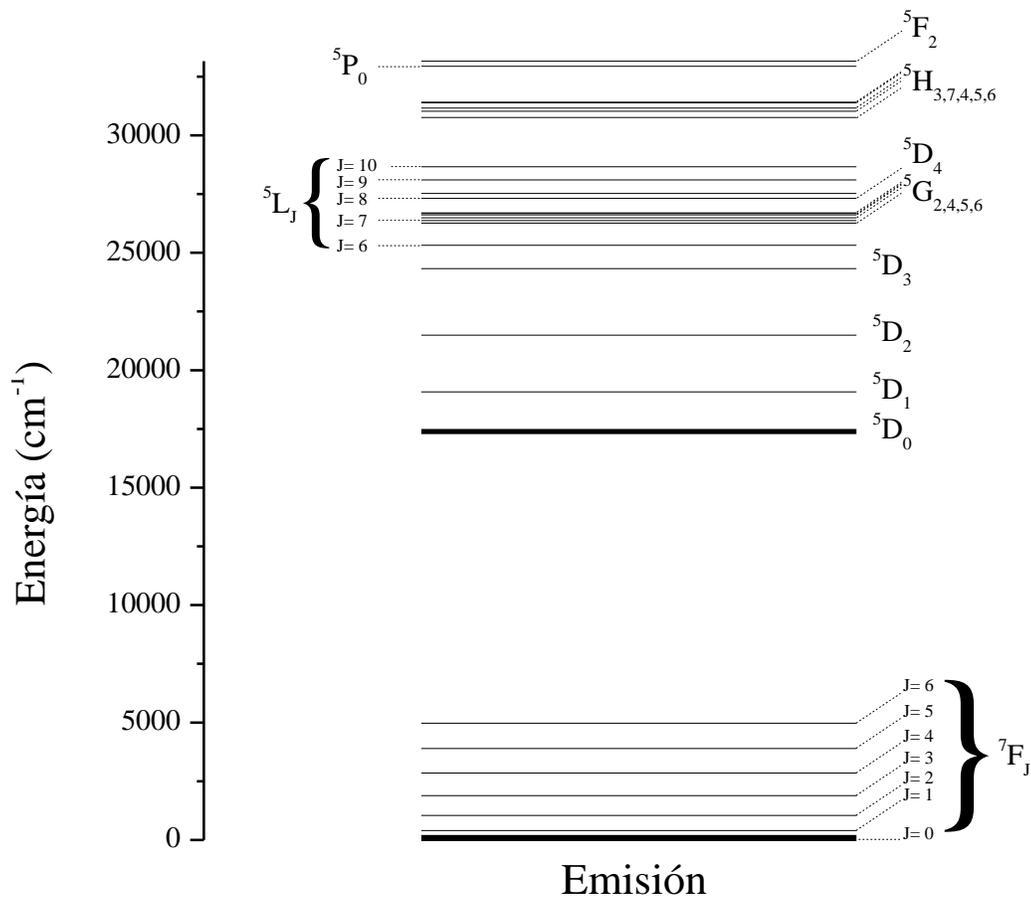


Figura 3. Diagrama de energía de bandas del Eu^{3+} obtenido a partir de Carnall *et al.* [66].

La emisión de las transiciones $5D_{3,2,1} \rightarrow 7F_J$ son de orden más pequeño que las transiciones $5D_0 \rightarrow 7F_J$, razón por la cual podrían no ser observadas en los espectros de fotoluminiscencia de algunos vidrios.

La presencia de la transición $5D_0 \rightarrow 7F_0$ indica que los iones de Eu^{3+} se encuentran en un ambiente de baja simetría; la división en tres de la transición $5D_0 \rightarrow 7F_1$ confirma la baja simetría poseída por los iones de Eu^{3+} , la cual puede ser corroborada por la relación de la intensidad de radio asimétrica (R) de las transiciones $5D_0 \rightarrow 7F_2 / 5D_0 \rightarrow 7F_1$ [25].

La relación de la intensidad radio (R) permite determinar el grado de asimetría del entorno de iones de Eu^{3+} en la matriz. Además, es un factor de medida de la covalencia o ionicidad relativa entre los iones de europio trivalente y los ligandos circundantes [24,65].

Capítulo 2

MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Fabricación de vidrio

Una matriz vítrea con una composición de $17\text{ZnO}\cdot 32\text{CdO}\cdot 51\text{TeO}_2$ es dopada con cinco diferentes concentraciones de nitrato de europio hexahidratado. Para la fabricación de las series de vidrios se utilizaron polvos grado reactivo: óxido de zinc (ZnO, Fluka Analytical), óxido de cadmio (CdO, 99.5 %), dióxido de telurio ($\text{TeO}_2 \geq 99$ %) y nitrato de europio hexahidratado ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.99 %) los últimos tres de Sigma Aldrich.

El contenido de óxidos metálicos de la matriz vítrea se mantuvo constante (Figura 4), ya que según estudios realizados por Zayas *et al.* [31], esta composición corresponde a vidrios parcialmente desvitrificados y el objetivo es desarrollar cristalizaciones. La concentración de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se varió de 0.3 a 1.5 % mol (ver Tabla I). Las muestras se balancearon a 10 g, mismas que se pesaron utilizando una balanza analítica marca OHAUS, modelo GA110 con precisión de 0.0001 g. Posteriormente, los polvos se mezclaron homogéneamente con acetona y se dejan reposar por 24 h, tiempo en el que esta se volatiliza por completo.

Las mezclas fueron fabricadas por el método convencional de fusión de polvos en un horno marca Thermolyne, modelo 46100 a una temperatura de 1000°C por 30 minutos, los polvos se introdujeron en crisol de alta alúmina marca Coors. Después de este periodo se vaciaron en un molde de bronce precalentado e inmediatamente se sometieron a un tratamiento de recocido en un horno marca Thermolyne, modelo 48000 a 350°C por 30 minutos para reducir la posible formación de microfisuras. En este punto finaliza la etapa de fabricación de vidrio, posteriormente las muestras son procesadas para someterlas a las diferentes técnicas de caracterización.

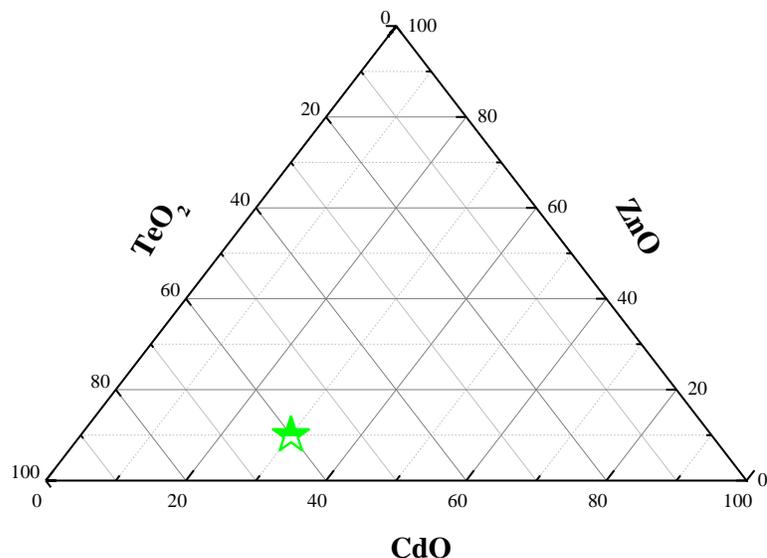


Figura 4. Representación esquemática de la matriz vítrea en el triángulo de Gibbs, modificado de Zayas *et al.* [31].

Tabla I. Composición original del sistema vítreo 17ZnO·32CdO·51TeO₂.

Muestra	Concentración de Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O % mol
ZCT	
ZCT-0.3	0.3
ZCT-0.6	0.6
ZCT-0.9	0.9
ZCT-1.2	1.2
ZCT-1.5	1.5

Preparación de muestras

Pulverizado

Varias técnicas de caracterización requieren que el material sea pulverizado para llevar a cabo el análisis correspondiente. Atendiendo las necesidades de estos equipos, el vidrio se sometió a un proceso de molienda en un mortero de ágata hasta obtener un polvo con tamaño de grano inferior a 30 μm .

Pulido

Otros equipos, principalmente la caracterización óptica, requiere de materiales plano paralelos. Para ello fue necesario devastar y pulir los vidrios a un espesor de aproximadamente 2 mm.

Tratamientos térmicos

Para llevar a cabo los tratamientos térmicos de las series fue necesario primeramente conocer las temperaturas a las cuales sufre cambios el material vítreo. Este análisis se llevó mediante la técnica de Calorimetría Diferencial de barrido (CDB), los resultados de este análisis se presentaran en el Capítulo 3. De acuerdo a los resultados CDB de los vidrios se seleccionaron las temperaturas de los tratamientos térmicos a 300° y 420°C, donde las muestras se mantuvieron a estas temperaturas por 5 horas.

Los materiales obtenidos directamente del horno, en este escrito, se harán referencia como vidrios base (VB), los que se sometieron a tratamiento térmico a 300°C y 420°C por 5 horas se nombraran T300 y T420, respectivamente.

La finalidad del tratamiento térmico a 300°C es ver cómo se comporta, en un periodo de 5 h, la estructura del vidrio cuando es por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g), mientras que con el tratamiento a 420°C se pretende desarrollar fases cristalinas, ya que esta temperatura se encuentra sobre la temperatura de cristalización (T_c).

Las características físicas de las tres series se pueden observar en la Tabla II. En ellos podemos notar que, los vidrios base presentan coloración verde claro, son transparentes y compactos; con el T300 los vidrios conservan sus propiedades, únicamente son ligeramente más brillantes; los vidrios ZCT, ZCT-0.3 y ZCT-0.6 de la serie T420 son opacos, de coloración blanca, donde se puede apreciar la separación de fases, además son deleznable, el resto de los vidrios de esta serie conservan el color original y son translúcidos.

Tabla II. Aspecto macroscópico de las tres series de vidrios, vidrios base y los tratados térmicamente a 300° y 420°C.

Muestra	VB	T300	T420
ZCT			
ZCT-0.3			
ZCT-0.6			
ZCT-0.9			
ZCT-1.2			
ZCT-1.5			

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Composición

El microscopio electrónico de barrido (MEB) permite la observación de materiales en escalas de nanómetros (nm) a micrómetros (μm). Su utilidad estriba en que pueden observarse imágenes tridimensionales de la superficie de un gran número de materiales. Su mayor aplicación es obtener imágenes topográficas en magnitudes del rango de 10 – 1000 nm [67].

La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) se utiliza para identificar la composición elemental de una muestra. Esta técnica se encuentra integrada a un

microscopio electrónico de barrido, ya que aprovecha la energía característica de los rayos X emitidos debido a las interacciones de su haz de electrones con el material. La emisión de rayos X es utilizada para identificar la composición elemental de una muestra, ya que un átomo emite rayos X con cantidades únicas de energía durante este proceso de transferencia. Así, midiendo las cantidades de energía presentes en los rayos X que son emitidas por un espécimen en particular durante el bombardeo del haz de electrones, la identidad del átomo del cual los rayos X fueron emitidos puede ser establecida [67].

La composición final de la muestra, de la serie VB, fue analizada por MEB/EDS en un JEOL JSM-7800F (FE-SEM) usando un analizador EDS Brucker.

Los análisis se llevaron a cabo en el Laboratorio de Microscopía Electrónica del Posgrado en Nanotecnología de la Universidad de Sonora, utilizando muestra sólida.

Comportamiento térmico y caracterización microestructural

Análisis térmicos

Los efectos de la temperatura sobre los materiales generan cambios en diferentes propiedades. Las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) y Análisis Termogravimétricos (ATG) proporcionan información muy relevante y complementaria entre sí. La CDB es la más utilizada de las técnicas de análisis térmico, ya que es un método rápido y fácil de usar para obtener información sobre cualquier material, ya que proporciona información térmica relevante como la temperatura de transición vítrea (T_g), temperaturas y entalpía de fusión, etc. Se ha utilizado en el análisis de polímeros, farmacéuticos, vidrios, cerámicos, etc. Un analizador CDB mide los cambios de energía que ocurren en una muestra calentada, enfriada o mantenida isotérmicamente, junto con la temperatura a la que se producen estos cambios [68–70].

En un ATG se registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, ya sea en función de la temperatura, o bien en función del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada, normalmente de forma lineal con el tiempo, y en el segundo (experimento isotérmico), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa o

del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica [71].

Los experimentos de caracterización térmica se llevaron a cabo en un horno marca SDT 2960, modelo Simultaneous DCS-TGA, mediante un experimento dinámico, con una velocidad de calentamiento de 20°C/min en un rango de temperatura de 100° – 1000°C utilizando crisol de alúmina y atmósfera de aire.

Los análisis se llevaron a cabo en el Laboratorio de Materiales, del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Sonora, utilizando muestra en polvo.

Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X permite identificar las distintas fases cristalinas presentes en las muestras analizadas mediante la difracción que experimenta la radiación X al interactuar con la red cristalina del material de la muestra. Es una de las herramientas más útiles en el campo de la cristalografía.

Un vidrio suele llamarse como líquido subenfriado, nombre que sugiere que, aunque tiene muchas de las propiedades mecánicas de un sólido se diferencian por no haber pasado por un proceso de solidificación. La diferencia entre ellos es que: en un vidrio cada átomo tiene vecinos a una distancia definida, mientras que en un líquido los átomos vecinos están cambiando continuamente. Un patrón característico de los vidrios es aquel que muestra máximos y mínimos que son producidos por la existencia de pocas distancias interatómicas bastante definidas (corto alcance) en el material de muestra [72].

El análisis de difracción de rayos X (DRX) fue realizado en un difractómetro (Bruker D8 advance) usando radiación Cu K α ($\lambda= 1.5418 \text{ \AA}$) en el rango de $2\theta=15 - 65^\circ$. El material vítreo fue molido a un tamaño de partícula debajo de las 30 μm para las mediciones DRX.

Los análisis se llevaron a cabo en el Laboratorio de Difracción de Rayos X, del Departamento de Geología de la Universidad de Sonora, utilizando muestras en polvo para el análisis.

Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

La espectroscopia de infrarrojo (IR) es un método de estudio de sustancias en el estado gaseoso, líquido, sólido (cristalinas) y vítreo (amorfos), a base de un espectro de absorción o reflexión en el rango de IR del espectro electromagnético. Mide la longitud de onda en la que absorben los grupos funcionales [73].

Los espectros infrarrojo (FT-IR) de los vidrios se obtuvieron usando un espectrofotómetro (Perkin Elmer 1600 Series FTIR) en el rango de $1000 - 400 \text{ cm}^{-1}$; las muestras se analizaron en tabletas de KBr.

Los análisis se llevaron a cabo en el Laboratorio de Espectroscopia 1 del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora.

Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman estudia la luz que es dispersada inelásticamente por una sustancia. Ocurre como resultado de la absorción de fotones del estado basal a un estado virtual, seguido de una emigración a un estado fonónico excitado [73].

La espectroscopia Raman es muy útil en la identificación de modos de vibración (fonones) en sólidos. Esto significa que los cambios estructurales inducidos por factores externos (como la presión, temperatura, campos magnéticos, etc.) pueden ser explorados por la espectroscopia Raman. Es también una técnica muy útil en química, ya que puede ser utilizada para identificar moléculas y radicales [73].

Los análisis de espectroscopia Micro-Raman se midieron a temperatura ambiente e un a spectrometro HORIBA LabRam HR, usando un láser de He-Ne con longitud de onda de 632.8 nm, una rejilla 600 g/mm acoplada a un detector Synapse CCD Horiba termoeléctricamente estable enfriado a -58°C y un ancho espectral (resolución) de 4.546 cm^{-1} . A los espectros Raman se les hizo corrección de background y se utilizaron funciones Gaussianas para la descomposición de los espectros.

Infrarrojo y Raman son dos técnicas complementarias de espectroscopia vibracional que se han utilizado ampliamente a lo largo de los años en estudios de vidrio. Si una vibración (fotones) causa cambios en el momento dipolar del sistema, que ocurre cuando se cambia la simetría de la distribución de densidad de carga, entonces las vibraciones son activas en IR. Por otro lado, si una vibración causa cambios en la polarización (o susceptibilidad) son activas en Raman [73].

Los análisis se llevaron a cabo en el Laboratorio de Espectroscopia Raman del Posgrado en Nanotecnología de la Universidad de Sonora, utilizando muestras en polvo.

Microscopia Electrónica de Transmisión

Para corroborar el estado amorfo de los materiales, la difracción de rayos X es la técnica habitual de caracterización estructural. Sin embargo, cuando la cristalización de fases es de tamaños nanométricos, es muy difícil para DRX distinguirlos en un material amorfo. Para ello, se necesitan técnicas de observación directa como la microscopia electrónica de transmisión (MET) y la microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), para revelar la verdadera estructura del material [74].

Para las observaciones de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), las muestras en polvo se mezclaron con agua destilada. Posteriormente se colocó una gota de agua coloidal sobre una micro-rejilla de cobre revestido con carbono. Después, las muestras fueron secadas al vacío a temperatura ambiente por 4 h. Las imágenes fueron obtenidas mediante un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM JEOL, modelo JEM-2010F, con una aceleración de voltaje de 200 keV).

Los experimentos de microscopía electrónica de transmisión fueron realizados en el Laboratorio de Microscopia Electrónica de Transmisión de la Universidad de Sonora y en el Laboratorio de microscopia Electrónica del Centro de Nano Ciencias y Micro y Nanotecnologías del Instituto Politécnico Nacional.

Densidad

Las mediciones de densidad son una herramienta muy importante para examinar la estructura del retículo vítreo [75]. La densidad de los vidrios se determinó por la diferencia de peso del material y el peso aparente en inmersión, utilizando el principio de Arquímedes:

$$\rho = \frac{W_a}{W_a - W_b} \rho_x$$

donde W_a es el peso de la muestra en el aire y W_b es el peso de la muestra cuando es inmersa en agua destilada de densidad $\rho_x = 0.99681 \text{ g/cm}^3$ a una temperatura de 26°C .

Los valores de densidad se obtuvieron utilizando una balanza marca OHAUS, modelo GA110 con precisión de 0.0001 g.

Las mediciones se obtuvieron en el Laboratorio de Vidrio del Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora.

Propiedades Ópticas

Absorción óptica

Un haz de luz es atenuado después de pasar a través de un material. Experimentos muestran que la intensidad de atenuación del haz dI después de atravesar un espesor diferencial dx se puede escribir de la siguiente forma

$$dI = -\alpha I dx$$

donde I es la intensidad de la luz en una distancia x en el medio y α cuenta para la cantidad de reducción debido a la constitución del material. En el caso de una dispersión escasa, α se considera coeficiente de absorción del material. Tras la integración de la ecuación anterior se obtiene

$$I = I_0 e^{-\alpha x}$$

Las cuales dan una atenuación de la ley relacionada a la intensidad de la luz entrante I_0 (la intensidad incidente menos la reflexión pérdida en la superficie) en los espesores x . Esta ley es conocida como Ley de Lambert-Beer [73].

La obtención del espectro de absorción se puede obtener en diferentes modos de medición: densidad óptica, absorbancia o transmitancia.

La densidad óptica se define como $OD = \log(I_0/I)$, que según la ecuación $I = I_0 e^{-\alpha x}$ es determinado por

$$\alpha = \frac{(OD)}{x \log e} = \frac{2.303(OD)}{x}$$

Es decir, con la medición de la densidad óptica y el espesor de la muestra el coeficiente de absorción puede ser determinado.

La densidad óptica se puede relacionar fácilmente con otras magnitudes ópticas conocidas que también se pueden medir directamente mediante espectrofotómetros, como son la transmitancia $T = I/I_0$, y la absorbancia $A = 1 - I/I_0$:

$$T = 10^{-OD}$$
$$A = 1 - 10^{-OD}$$

Las mediciones directas de absorción se realizaron en el Laboratorio de Espectroscopia del Posgrado en Nanotecnología de la Universidad de Sonora; las mediciones de absorción del T420 se hicieron en un espectrofotómetro con esfera integradora en la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Energía de Banda Prohibida (Band Gap)

Los band gaps fueron calculados a partir de los espectros de absorción utilizando el método de Tauc, el cual se describe en Capítulo 3.

Fotoluminiscencia (preparación de muestra para esta técnica)

La luminiscencia es, de alguna manera, el proceso inverso a la absorción. Como un ejemplo, pensemos como un sistema atómico simple de dos niveles cambia al estado excitado después de que los fotones de frecuencia apropiada son absorbidos. Este sistema regresa a su estado basal por la emisión espontánea de los fotones. A este proceso de desexcitación se le conoce como luminiscencia. Sin embargo, la absorción de la luz es una de los múltiples mecanismos por los

que puede ser excitado. En general, la luminiscencia es, la emisión de la luz de un sistema que es excitado por alguna forma de energía. La Tabla III muestra los tipos más importantes de luminiscencia de acuerdo al mecanismo de excitación [73].

Tabla III. Varios tipos de luminiscencia.

Nombre	Mecanismo de excitación
Fotoluminiscencia	Luz
Catodoluminiscencia	Electrones
Radioluminiscencia	Rayos X, α , β o γ .
Termoluminiscencia	Calor
Triboluminiscencia	Energía mecánica
Sonoluminiscencia	Ondas de sonido en líquidos
Quimioluminiscencia y bioluminiscencia	Reacciones químicas

La fotoluminiscencia ocurre después de la excitación con luz, es decir, radiación dentro del rango óptico. Los espectros de fotoluminiscencia frecuentemente son obtenidos usando un equipo comercial compacto llamado espectrofluorómetro, los cuales proporcionan dos tipos de espectros:

- En el espectro de emisión, la longitud de donde se fija y la intensidad de la luz emitida es medida en diferentes longitudes de onda por un escaneo del monocromador de emisión.
- En el espectro de excitación, la emisión del monocromador es fijada en alguna longitud de onda de emisión, mientras que la longitud de onda de excitación es barrida en un rango espectral.

Los espectros de fotoluminiscencia fueron medidos en un fluorímetro (Horiba Jobin-Yvon Fluorolog 3 trabajando con una lámpara de 400W libre de ozono. Los resultados de emisión y la señal de fluorescencia transitoria se analizó con un monocromador (Jobin-Yvon Triax 550) y se detectó con un dispositivo de carga acoplado intensificado (Horiba-Jobin Yvon i-Spectrum).

Los análisis se llevaron a cabo en el Laboratorio de Espectroscopia del Posgrado en Nanotecnología de la Universidad de Sonora, utilizando muestras sólidas.

Coordenadas de cromaticidad

La evaluación y cuantificación de color se denomina colorimetría o “Ciencia del Color”. Esto se relaciona estrechamente con la visión humana del color. La mezcla de dos colores aparecerá ante el ojo humano como un solo color, ya que el ojo es incapaz de reconocer la composición dicromática original de ese color [26]. La emisión exacta de los materiales luminiscentes se obtiene a través del sistema de cromaticidad, propuesto por la Commission International d’Eclairage (CIE) 1931, a partir de los valores de las tres funciones de ajuste de color ($\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ y $\bar{z}(\lambda)$) y el grado de estimulación es necesario para ajustar el color de la densidad de potencia espectral ($P(\lambda)$).

Los colores espectrales reales pueden obtenerse añadiendo tres "colores" artificiales denotados como X , Y y Z llamados valores triestímulos, los cuales se expresan como:

$$X = \int \bar{x}(\lambda) P(\lambda) d\lambda$$

$$Y = \int \bar{y}(\lambda) P(\lambda) d\lambda$$

$$Z = \int \bar{z}(\lambda) P(\lambda) d\lambda$$

Las coordenadas de cromaticidad de color (x , y) pueden ser determinadas a partir de los valores triestímulo utilizando las siguientes expresiones

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

Las coordenadas de cromaticidad se obtuvieron de los espectros de fotoluminiscencia utilizando las funciones triestímulo, descritas en el Capítulo 2.

Temperatura de Color Correlacionada (CCT)

El concepto de temperatura de color se ha utilizado durante muchos años para caracterizar la distribución espectral relativa de la energía procedente de fuentes de luz. Dado que no todas las fuentes de luz son radiadores de cuerpo negro, el término temperatura de color correlacionada

(CCT) se concibió para indicar la temperatura del cuerpo negro con la cromaticidad más cercana a la de la fuente [76].

El Informe Técnico de la CIE1986 sobre "Colorimetría" proporcionó valores precisos de las cromaticidades de los iluminantes colorimétricos estándar de la CIE, mismo que derivó un tercer conjunto de constantes, con el mismo epicentro, para ajustar esos datos: $a = 449$, $b = 3525$, $c = 6823.3$ y $d = 5520.33$.

La calidad de la fuente de luz es analizada en términos de la temperatura de color correlacionada (CCT) utilizando la fórmula de McCamy [77]

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 - 6823n + 5520.33$$

donde, $n = (x - x_e)/(y - y_e)$ es una línea de pendiente inversa donde $x_e = 0.332$ y $y_e = 0.1858$ son el epicentro.

Pureza del Color (CP)

La pureza del color comparada con la fuente estándar C de la CIE1931, con coordenadas ($x_i = 0.3101, y_i = 0.3162$), se obtiene a partir de la media ponderada de las coordenadas de color de emisión de la muestra (x, y), las coordenadas del iluminante C (x_i, y_i) y las coordenadas de la longitud de onda dominante (x_d, y_d) en relación a las coordenadas (x_i, y_i), usando la siguiente ecuación:

$$CP = \frac{\sqrt{(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2}}{\sqrt{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}} \times 100 \%$$

En la Figura 5 se observa la metodología gráfica de obtención de los valores de longitud de onda dominante.

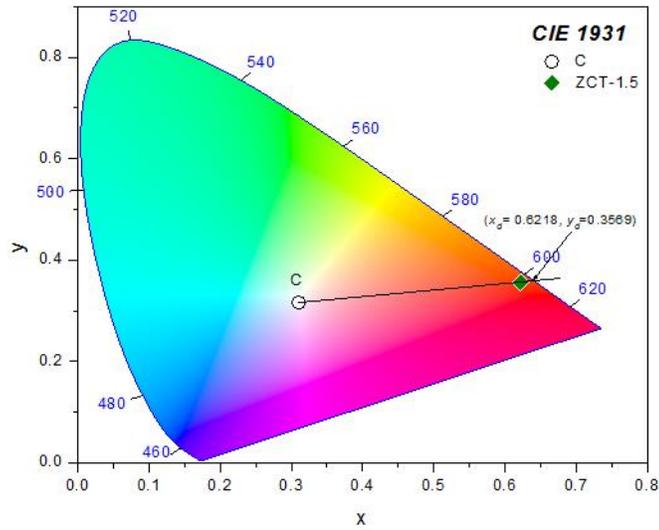


Figura 5. Obtención gráfica de los valores de longitud dominante (x_d, y_d) del vidrio ZCT-1.5 del T420.

Tiempo de Decaimiento

Las curvas de decaimiento se monitorearon usando un sistema (Opolette HE 355 LD + UVDM) sintonizado en 392 nm. El análisis se llevó a cabo en el Laboratorio de Espectroscopia del Posgrado en Nanotecnología de la Universidad de Sonora. Para este análisis se utilizaron muestras plano paralelas.

Capítulo 3

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Composición

La composición final de la serie de los vidrios base se determinó mediante el análisis elemental MEB/EDS y los resultados se pueden observar en la Tabla IV. Con la adición de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, la concentración de Cd y Te aumenta ligeramente, mientras que el contenido de O y Zn disminuyen en comparación con el vidrio sin dopar (ZCT). Entre los vidrios dopados, no hay variaciones significativas en la concentración de Cd, Zn, Te y el aumento en el contenido de Eu es el esperado. Así mismo, en todos los vidrios se detectó una ligera cantidad de aluminio que probablemente se deba a la corrosión del crisol de alta alúmina usado durante la fusión.

Tabla IV. Análisis elemental MEB/EDS de los vidrios base.

Composición (% peso)						
Elemento	ZCT	ZCT-0.3	ZCT-0.6	ZCT-0.9	ZCT-1.2	ZCT-1.5
O	15.08	10.97	9.48	10.31	10.78	10.25
Zn	12.02	10.67	10.38	10.80	11.15	10.28
Cd	25.97	28.57	29.01	28.62	28.45	28.75
Te	46.66	49.38	50.62	49.68	48.73	49.67
Al	0.18	0.21	0.08	0.12	0.09	0.13
Eu	---	0.12	0.27	0.41	0.73	0.81

Propiedades térmicas

Los termogramas CDB de los vidrios base se presentan en la Figura 6 en el rango de temperatura de 300° a 700°C. Estos exhiben varias características; primeramente la temperatura de transición vítrea (T_g), ver inserción de la Figura 6, picos exotérmicos asociados a la cristalización y

formación de fases, así mismo se observan picos endotérmicos como resultado de la descomposición y fusión de las fases cristalizadas a bajas temperaturas [78]. La temperatura de transición vítrea es una propiedad muy importante que ayuda a entender las propiedades físicas de los vidrios, la cual se afecta por la historia térmica del vidrio y la naturaleza de la matriz vítrea y cambios estructurales ocurridos en ella [79].

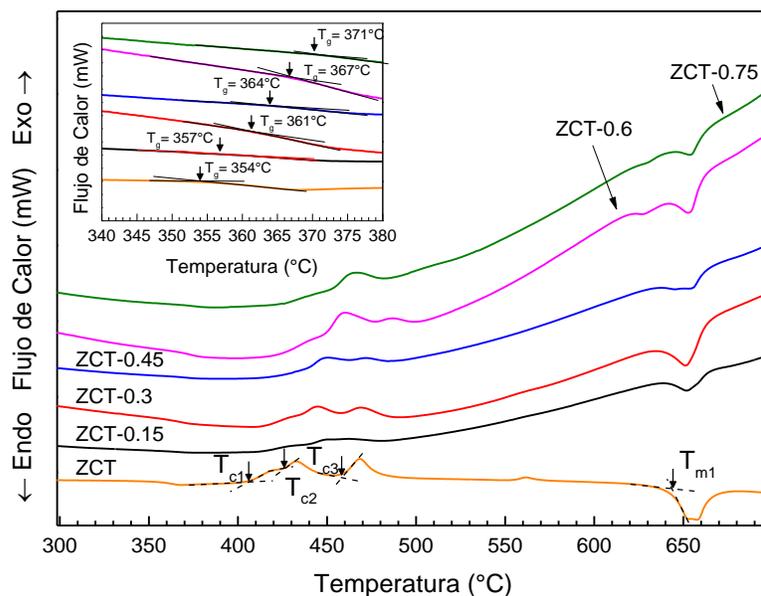


Figura 6. Curvas DSC de los vidrios base mostrando que la T_g aumenta con la concentración de iones Eu^{3+} , tres picos de cristalización y dos temperaturas de fusión.

Los valores numéricos de la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_c), temperatura de fusión (T_m) y la estabilidad térmica ($\Delta T = T_c - T_g$) de los vidrios sin tratamiento térmico son listados en la Tabla V. Las temperaturas de cristalización se midieron al inicio de la pequeña banda de cristalización.

Un espectro térmico típico, contiene uno o más picos exotérmicos asociado a la cristalización de diferentes fases, el pico más bajo de temperatura es el que se considera para obtener la estabilidad térmica del vidrio (ΔT). La estabilidad térmica se define como la resistencia a la cristalización de un vidrio durante el calentamiento y se caracteriza por la diferencia de temperatura entre la temperatura de transición vítrea, T_g , y la ocurrencia de la primera temperatura de cristalización, T_{c1} [79]. Dicho con otras palabras refleja la resistencia a la desvitrificación [80].

Tabla V. Valores de la transición vítrea (T_g), temperatura de inicio de la cristalización (T_c), temperatura de fusión (T_m) y estabilidad térmica (ΔT) de las muestras bases.

Muestra	Temperatura (°C)						
	T_g	T_{c1}	T_{c2}	T_{c3}	T_{m1}	T_{m2}	ΔT
ZCT	354	406	426	458	643	---	52
ZCT-0.3	357	413	440	455	641	---	56
ZCT-0.6	361	414	436	459	640	---	53
ZCT-0.9	364	416	440	464	637	650	52
ZCT-1.2	367	424	450	479	620	643	57
ZCT-1.5	371	424	454	---	621	647	53

De acuerdo a los resultados obtenidos del análisis CDB de los vidrios bajo estudio se puede observar que los cambios de pendiente asociados a T_g cambian de $354^\circ - 371^\circ\text{C}$, mientras que las pequeñas bandas exotérmicas varían su posición en el intervalo de temperatura T_{c1} de $413^\circ - 424^\circ\text{C}$, T_{c2} de $436^\circ - 454^\circ\text{C}$ y T_{c3} de $455^\circ - 479^\circ\text{C}$ cuando se incrementa la concentración de iones de Eu^{3+} . Por otro lado, las bandas endotérmicas relacionadas con la T_{m1} y T_{m2} disminuyen su temperatura de $641^\circ - 620^\circ\text{C}$ y $650^\circ - 647^\circ\text{C}$ respectivamente, con el aumento en la concentración de Eu^{3+} .

En la literatura, Nukui *et al.* [10], reportó la aparición de picos exotérmicos alrededor de 420° y 470°C (T_{c1} y T_{c2} , respectivamente). La T_{c1} la asigno a la cristalización de las fases TeO_2 y ZnTeO_3 , mientras que la T_{c2} la asoció a la cristalización de $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$. Esto a su vez fue corroborado por Reza Dousti *et al.* ¹¹ y Kaur *et al.* [12] al estudiar sistemas vítreos que tienen en común ZnO y TeO_2 . Por otro lado, El Azhari *et al.* [81] reportó que a la temperatura de 420°C se favorece la cristalización de CdTeO_3 .

Tomando en cuenta estos resultados, podemos concluir que la T_{c1} en los vidrios del sistema ZCT sugiere la formación de ZnTeO_3 y CdTeO_3 [11,12,81]. Los valores de la T_{c2} , alrededor de 440°C , pueden indicar la transición de una fase inestable a una fase estable de TeO_2 . Las pequeñas bandas correspondientes a la T_{c3} pueden estar asociados a la cristalización de $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ [11,12]. Las dos bandas endotérmicas en el rango de $620^\circ - 640^\circ\text{C}$ y $643^\circ - 650^\circ\text{C}$ pueden estar

relacionadas con la temperatura de fusión del TeO_2 y a fases desconocidas de ZnO , respectivamente [12].

En base a estos resultados se eligieron las temperaturas de 300° y 420°C para dar los tratamientos térmicos a las muestras. El tratamiento térmico a 300°C está por debajo de la temperatura de transición vítrea y se dio con el objetivo analizar los posibles cambios de coordinación de los iones de Te, lo cual conlleva a una nucleación. El tratamiento térmico a 420°C se llevó a cabo con el fin de llevar un seguimiento a la formación de fases cristalinas.

Por otro lado, en la Figura 7 se muestran los resultados del análisis termo-gravimétrico (ATG) en un rango de $30 - 1000^\circ\text{C}$. Estos termogramas indican que, los vidrios del sistema bajo estudio, son estables hasta los 800°C , presentando una pérdida total de peso de alrededor de $1 - 5\%$, siendo el vidrio ZCT el que exhibe menor pérdida. Alrededor de 100°C , se observa una ligera pérdida relacionada con la temperatura de vaporización del agua, posiblemente asociada a la humedad de la muestra; aproximadamente en 420°C ocurre otra pérdida de peso, misma que está ligada a la cristalización de fases detectada en los DSC; por último, cerca de 650°C se observa un ligero cambio en el termograma que puede relacionarse con la intensa pérdida de peso asociada a la temperatura de fusión T_{m2} . En general, se puede decir que el sistema $\text{ZnO-CdO-TeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ es estable hasta los $\sim 800^\circ\text{C}$.

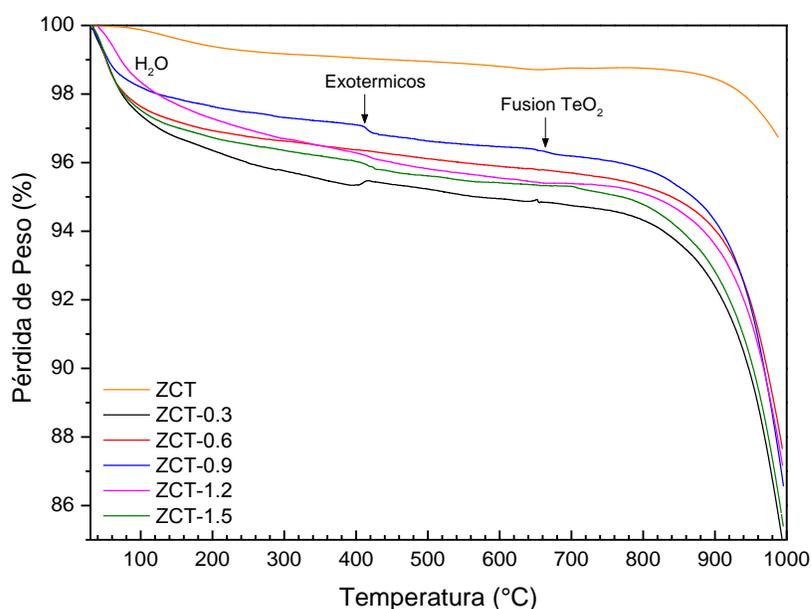


Figura 7. Análisis ATD de los vidrios base mostrando ser estables hasta los 800°C .

Difracción de Rayos X

La Figura 8 muestra los resultados de difracción de rayos X de todas las muestras. En la Figura 8a se observan los patrones de difracción de los vidrios sin tratamiento térmico (vidrios base). Todas las muestras presentan un patrón de difracción típico de materiales amorfos en el rango de $2\theta = 20^\circ - 40^\circ$. Esto indica la ausencia de ordenamiento atómico a largo alcance y la periodicidad de la red tridimensional en los materiales vítreos [82]. Después del tratamiento térmico a 300°C los vidrios conservan su estructura amorfa, presentando ligeros cambios en la intensidad de la banda, esto podría indicar una tendencia del sistema a ordenarse en corto alcance (Figura 8b).

En la Figura 8c, el efecto del tratamiento térmico a 420°C se hace visible por la presencia de picos de difracción agudos sobrepuestos sobre la banda de la matriz vítrea. Los patrones de difracción revelan la presencia de varias fases cristalinas (ver Tabla VI), las cuales disminuyen cuando la concentración de europio se incrementa. Los patrones de los vidrios ZCT (matriz), ZCT-0.3 y ZCT-0.6 muestran la formación de varias fases cristalinas, donde ZnTeO_3 es la fase dominante; por otro lado en los vidrios ZCT-0.9, ZCT-1.2 y ZCT-1.5 la cristalización disminuye sustancialmente, de tal manera que el vidrio ZCT-1.5 solo presenta la formación de la fase ZnTeO_3 superpuesta sobre la banda amorfa. Este último efecto puede ser asociado a que el incremento en la concentración de iones de Eu^{3+} promueve el desorden estructural de la red asociado al incremento en oxígenos no puente (NBO), favoreciendo así la estabilización de la fase ZnTeO_3 [14,83].

Además, los resultados DRX correspondientes a la serie T420 pueden estar relacionados con los valores de la T_{cl} obtenidos en la CDB, que a su vez se asocian a la cristalización de la ZnTeO_3 . Esto se debe a que la fase ZnTeO_3 se formó en todas las muestras, independientemente de la concentración de nitrato de europio. Además, a medida que se aumenta la cantidad del dopante, los picos de difracción de las fases CdTeO_3 y CdO_2 disminuyen en intensidad y desaparecen para el vidrio ZCT-1.5.

Basándose en el ancho de los picos del patrón de DRX, se estimó el tamaño de cristalito (D) para un plano dado (hkl) siguiendo la ecuación de Scherrer's;

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}}$$

Donde $k= 0.9$, λ es la longitud de onda incidente del tubo de rayos X (Cu $K\alpha= 0.154056$ nm), β es el FWHM en radianes y θ es el ángulo de difracción para los planos (hkl) [21,34].

Para el cálculo del tamaño de cristalito, se consideró el pico de máxima intensidad de cada fase cristalina, arrojando tamaños que varían de 24 – 45 nm (ver Tabla VI).

Tabla VI. Fases cristalinas detectadas en los espectros de DRX de todos los vidrios de la serie T420.

No.	Fase cristalina	Tamaño de cristalito (nm)	Referencia
1	ZnTeO ₃	36	PDF#44-0240
2	Te	45	PDF#02-0511
3	CdTeO ₃	31	PDF#36-0890
4	Zn ₂ Te ₃ O ₈	38	PDF#44-0241
5	ZnO	27	PDF#03-0752
6	CdO ₂	24	PDF#78-1125

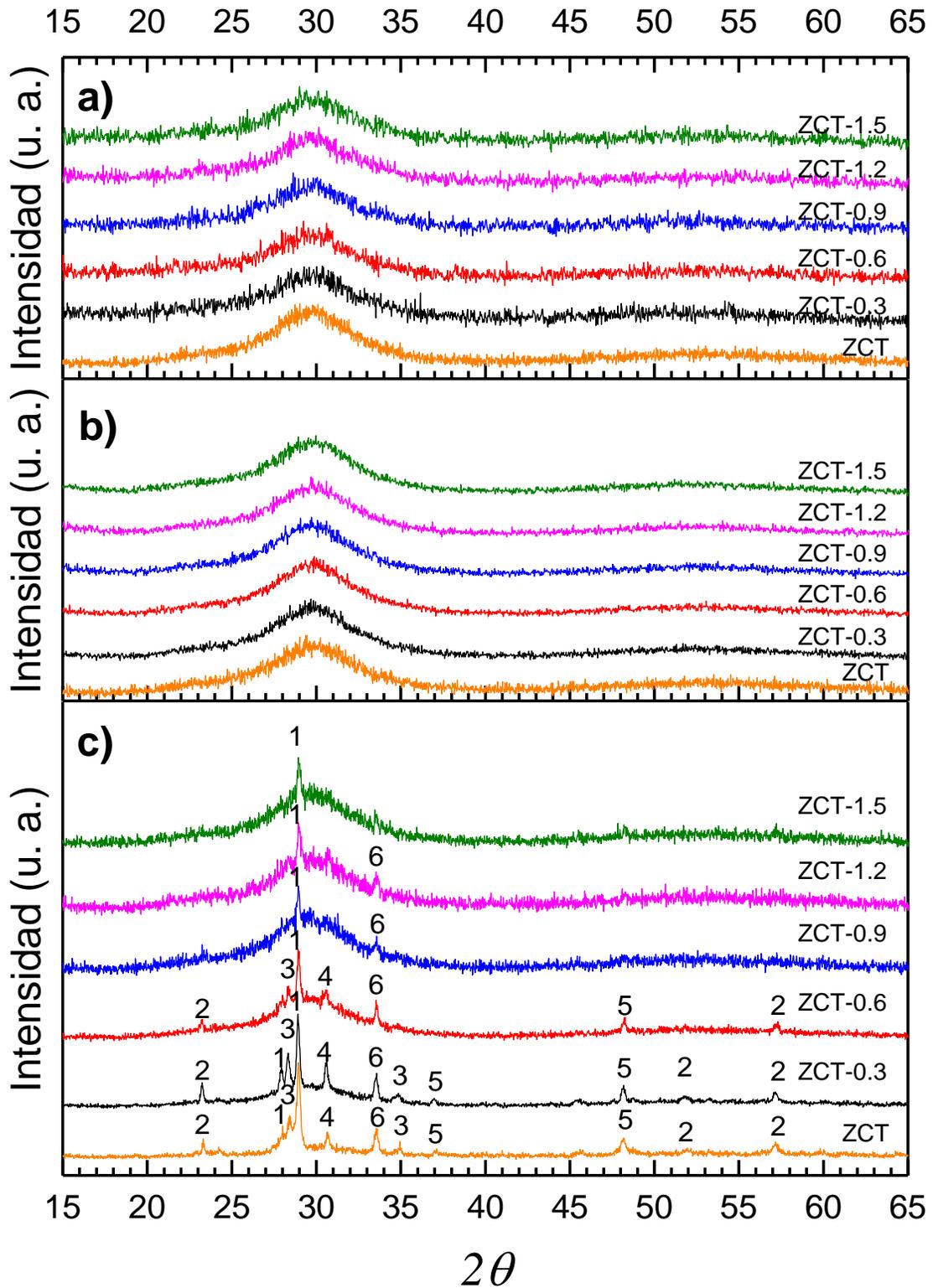


Figura 8. Patrón de DRX a) vidrios base, b) y c) después del tratamiento térmico a 300° y 420°C , respectivamente.

Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier

Los espectros IR-TF de los presentes vidrios, Figura 9, se muestran en el rango de $1000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. La principal banda de absorción de los vidrios de telurio aparece en el rango $700 - 600 \text{ cm}^{-1}$ y está relacionada a vibraciones de estiramiento de enlaces Te-O en TeO_4 y TeO_3 . En la región de $650 - 600 \text{ cm}^{-1}$ aparecen las bandas correspondientes a TeO_4 , mientras que las bandas de absorción de TeO_3 se encuentran en $700 - 650 \text{ cm}^{-1}$ [55,84,85]. Las bandas de absorción de los poliedros TeO_{3+1} pueden ser detectadas en el rango de $770 - 760 \text{ cm}^{-1}$ como poliedros aislados o combinados con unidades TeO_3 [43,55]. Dependiendo del tipo de óxidos modificadores agregados a la matriz vítrea, la ubicación de las bandas podría recorrerse ligeramente a mayor o menor frecuencias [85]. La asignación de bandas de las unidades vibracionales es listada en la Tabla VII.

Los espectros IR-TF de los vidrios base son mostrados en la Figura 9. En ellos se observa una banda intensa de absorción en la región de $870 - 520 \text{ cm}^{-1}$ acompañada de una pequeña banda a más bajas frecuencias, alrededor de $520 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Ha sido reportado que la banda centrada en 676 cm^{-1} corresponde a enlaces vibracionales de estiramiento asimétrico (Te-O_{ax}) en unidades TeO_3 [36,55,85]. La segunda banda, en bajas frecuencias, es relacionada a modos vibracionales de ZnO y CdO, el intervalo de $454 - 435 \text{ cm}^{-1}$ se atribuye a enlaces vibracionales de estiramiento de Cd-O [45]; mientras que las bandas de absorción en $420 - 410 \text{ cm}^{-1}$ son distintivas de los grupos ZnO_4 [85]. En este sentido, la intensidad de las bandas relacionadas con ZnO_4 incrementan su intensidad por encima de 0.9 % mol de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, lo que indica que parte de ZnO puede estar participando como formador de vidrios [85]. Mientras tanto, la banda relacionada con el CdO en coordinación tetraédrica se desplaza a más baja frecuencia (454 a 435 cm^{-1}) y disminuye su intensidad arriba de 0.9 % mol de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Por lo tanto el dopaje con europio está ocasionando los siguientes cambios estructurales: (i) ruptura de los enlaces Te-O-Te, incrementando el desorden estructural y abriendo la red vítrea; (ii) cambio de coordinación de los iones Zn^{2+} de ZnO_6 a ZnO_4 , cambiando su comportamiento a formador de vidrio; (iii) el cambio en la coordinación de ZnO favorece a la transformación de grupos TeO_3 en TeO_4 , disminuyendo la intensidad de la banda en 676 cm^{-1} [85].

Los espectro infrarrojo de los vidrios de la serie T300, (Figura 9b), son similares a los vidrios base, teniendo una muy amplia banda de absorción en 676 cm^{-1} . Esto indica que los grupos TeO_3

predominan en la red vítrea. La banda en el rango de $520 - 400 \text{ cm}^{-1}$ es más intensa que la de la Figura 9a y se encuentra centrada alrededor de 442 cm^{-1} ; esta se atribuye a enlaces vibracionales de Cd-O. Cabe señalar que el CdO contribuye a la estabilidad térmica de los vidrios debido a su capacidad para formar enlaces covalentes [38].

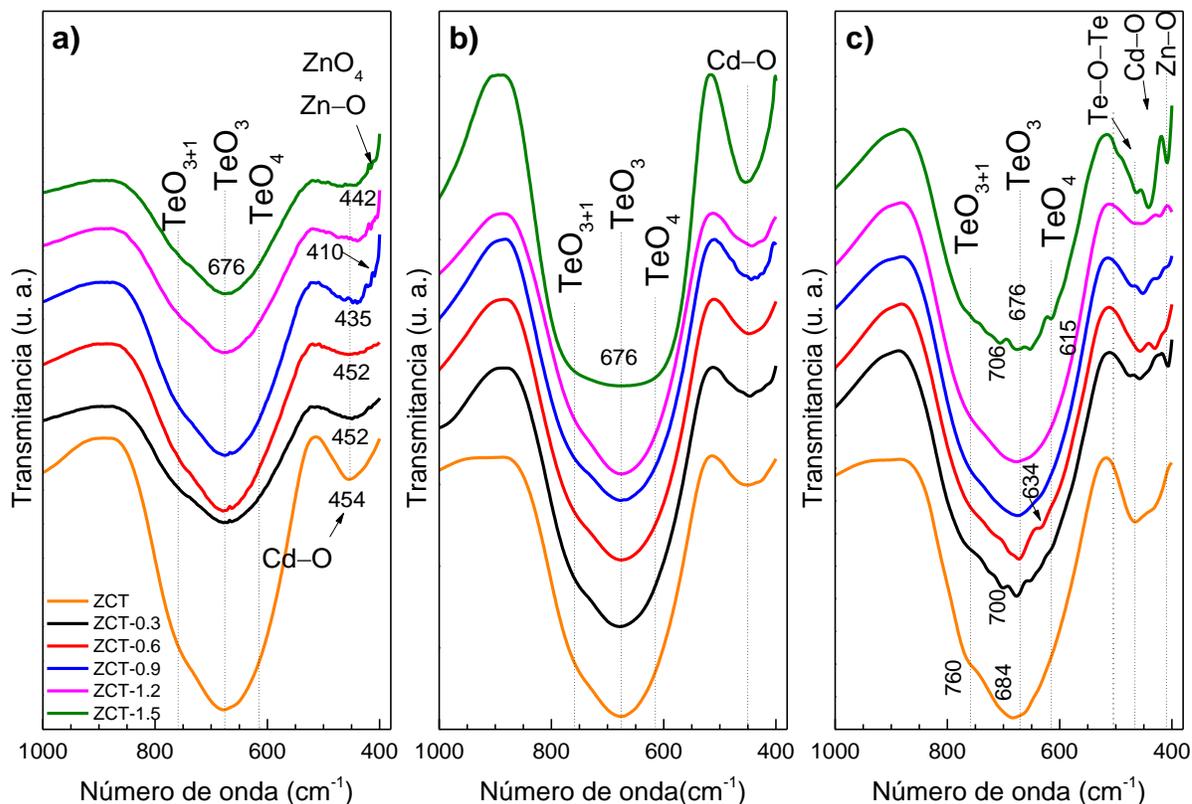


Figura 9. Espectros IR-TF de a) vidrios base, b) y c) después del tratamiento térmico a 300° y 420°C , respectivamente.

La Figura 9c, muestra el espectro infrarrojo de los vidrios de la serie T420. La banda en alta frecuencia contiene pequeñas bandas alrededor de 760 cm^{-1} atribuidas a TeO_{3+1} [43], y otras en 700 , 684 y 676 cm^{-1} correspondientes a los grupos TeO_3 [36,43,85]. Es posible que la banda en 684 cm^{-1} esté relacionada a la existencia de enlaces Te-O-Zn [85]. Las bandas en 634 y 615 cm^{-1} sugieren la formación de unidades TeO_4 a expensas de los grupos TeO_3 [38,43,55]. La banda en bajas frecuencias, muestra tres definidas bandas de absorción: la primera en $\sim 466 \text{ cm}^{-1}$ se asocia a modos vibracionales de balanceo de los enlaces Te-O-Te o O-Te-O ; la segunda banda localizada en $442 - 430 \text{ cm}^{-1}$ se forma de enlaces vibracionales de estiramiento de Cd-O [45]; la tercera banda en $\sim 412 \text{ cm}^{-1}$ es atribuida a unidades ZnO_4 , indicando, que estas unidades

probablemente participan en la formación de la red vítrea [85], este efecto es evidenciado en el vidrio con mayor contenido de Eu^{3+} , donde esta banda es más intensa.

Tabla VII. Asignación de las principales bandas en el espectro de $17\text{ZnO}\cdot 32\text{CdO}\cdot 51\text{TeO}_2$ dopados con iones de Eu^{3+} .

Ubicación (cm^{-1})	Asignación de bandas	Referencia
410 – 420	Las unidades ZnO_4 participan como agentes formadores de vidrio	[85]
430 – 452	Enlaces vibracionales de estiramiento de Cd-O	[45]
466	Enlaces de flexión de Te-O-Te u O-Te-O	[45]
615 – 634	Formación de TeO_4 a expensa de las unidades TeO_3	[14,43,85]
676 – 700	Enlaces vibracionales de estiramiento de TeO_3 o Te-O-Zn	[36,43,45,84,85]
760 – 770	Enlaces vibracionales de estiramiento de TeO_{3+1} o TeO_3	[36,43]

Así mismo, con el tratamiento térmico a 420°C , Figura 9c, los espectros muestran, en bajas frecuencias, bandas de absorción más intensas que en la Figura 9a, indicando la interacción del Te con los óxidos modificadores. Además, se observa que la intensidad de la banda de absorción principal revela la formación de los grupos funcionales TeO_4 , TeO_{3+1} y TeO_3 , así como la formación de enlaces vibracionales Te-O-Te , O-Te-O y Te-O-Zn . Estos efectos en la matriz vítrea se pueden atribuir al desarrollo de nuevas fases cristalinas. Por lo tanto, estos cambios estructurales dan como resultado un enriquecimiento de CdO , donde la red vítrea se encuentra principalmente constituida de octaedros distorsionados de TeO_4 y posiblemente el Cd esta también participando como un formador de red ya que puede formar grupos tetraedros CdO_4 [45,60,61,86,87].

Debido a que el ZnO y el CdO pueden cambiar su rol a la de un formador de vidrios, esto podría explicar por qué es posible obtener un vidrio con una cantidad tan alta de óxidos modificadores y

un formador de vidrio condicionante como lo es el TeO_2 . Entonces, la adición de europio, incluso en cantidades inferiores a 1 % mol conduce a cambios en la estructura del vidrios que son posibles de detectar.

Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de los vidrios del sistema ZCT se muestran en la Figura 10, donde se puede apreciar que las características espectrales, en el intervalo de $100 - 1700 \text{ cm}^{-1}$, cambian con el aumento en la concentración de iones de Eu^{3+} y los tratamientos térmicos.

En bajo número de onda, alrededor de 117 cm^{-1} , se observa un fuerte pico. Este pico es atribuido a las vibraciones del pico Boson, la cual es característico en todos los espectros Raman de sólidos no cristalinos como son los vidrios [88]. El pico Boson, se asocia con la dispersión de la luz debido a las vibraciones acústicas de las microrregiones ordenadas dentro del vidrio [89,90], es decir, surge debido al desorden estructural en el estado vítreo y no depende de las composiciones químicas del vidrio [91].

En el rango de $200 - 900 \text{ cm}^{-1}$, aparecen las bandas de absorción de los grupos TeO_3 y TeO_4 características de los vidrios de telurio con alto contenido de óxidos modificadores. Estas bandas son similares en forma e intensidad en las series de los vidrios base y T300 (Figura 10a y Figura 10b). Mientras que para los vidrios de la serie T420 (Figura 10c), la cristalización de fases derivó en la aparición de nuevos picos sobrepuestos con las bandas anchas que se asocian a la matriz vítrea.

A mayor número de onda, en el rango de $1200 - 1700 \text{ cm}^{-1}$, se aprecian dos bandas características en todos los espectros que contienen europio. La banda en ~ 1340 se asocia a la presencia de NO_2 [92], mientras que una segunda banda en $\sim 1556 \text{ cm}^{-1}$ se debe a la creación de oxígeno molecular [93], originado del rompimiento de los puentes $\text{OTe}(\text{OO})\text{TeO}$ entre las unidades TeO_4 y TeO_3 que se forman en los vidrios con alto contenido de óxidos modificadores [94].

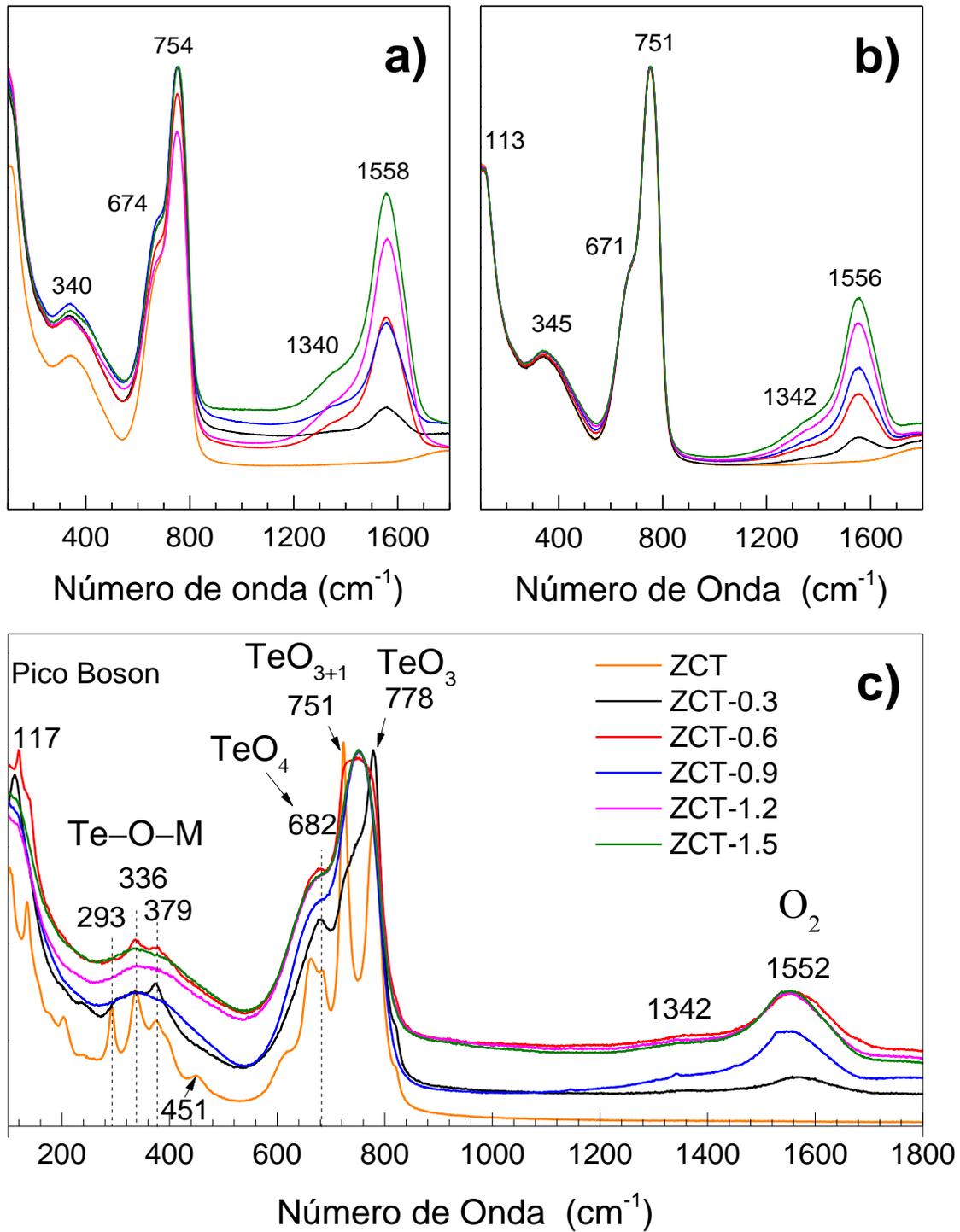
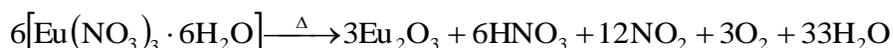


Figura 10. Espectros Raman de los vidrios a) vidrios base, b) y c) después de los tratamientos térmicos a 300° y 420°C, respectivamente.

Por otro lado, la presencia de NO₂ surge de la descomposición del precursor de europio. P. Melnikov *et al.* [92] reportó la descomposición térmica del Eu(NO₃)₃·6H₂O y la transformación a Eu₂O₃ por medio de la siguiente reacción:



Por medio de ATG y DCS los autores encontraron que sobre el punto de fusión de la sal se produce ácido nítrico y arriba de 328°C se descompone en H₂O, NO₂ y algo de O₂. Por lo tanto, una cantidad de dióxido de nitrógeno aún se encuentra atrapada en el vidrio y la banda en ~1340 cm⁻¹ aumenta a medida que se incrementa la cantidad del dopante. Después del tratamiento térmico, la intensidad de las bandas en ~1558 y ~1340 cm⁻¹ decrece. Esto puede ser atribuido a la liberación de O₂ y NO₂ a la atmosfera durante el calentamiento, y posiblemente a la transformación de los grupos TeO₃ en TeO₄, así mismo a la incorporación de oxígeno molecular en los enlaces Te–O–M (M= Zn, Cd, Eu) y M–O–M (M= Te, Cd o Zn) que eventualmente condujeron a la cristalización de fases.

Deconvolución Raman

La deconvolución de los espectros Raman de las tres series se muestran en la Figura 11. El análisis se realizó en el rango de 900 – 200 cm⁻¹ y los resultados son listados en la Tabla VIII. Los picos A, B y C se atribuyen a enlaces de Te con los óxidos modificadores; estas bandas se mantienen similares antes del tratamiento térmico a 420°C, tras el cual se produjo la cristalización. Después del tratamiento T420 hay un incremento en intensidad en las bandas A y B, especialmente en los vidrios ZCT, ZCT-0.3, ZCT-0.6, ZCT-0.9. La banda correspondiente al pico C (437cm⁻¹) también está relacionada con los puentes de Te–O–Te simétricos en el retículo de γ–TeO₂ [46,47,49,95].

La banda principal de los vidrios de telurio, en el rango de 900 – 550 cm⁻¹, se compone por la contribución de siete bandas, las cuales varían su intensidad dependiendo de la concentración de iones de Eu³⁺ y la temperatura del tratamiento térmico. La banda D (610 cm⁻¹) corresponde a vibraciones de estiramiento asimétrico en los grupos TeO₄, mientras que la banda E (663cm⁻¹) es asignada a vibraciones de estiramiento simétrico en los grupos TeO₄; por otro lado las bandas F (683 cm⁻¹) y J (820 cm⁻¹) son relacionadas a vibraciones de los grupos TeO₄ en el retículo vítreo γ–TeO₂, donde la banda en ~683 cm⁻¹ es la principal banda de la red γ–TeO₂ y se asocia con puentes asimétricos Te–_{eq}O_{ax}–Te en la estructura tipo cadena construida a través de enlaces

simétricos Te–O–Te alternados con enlaces asimétricos Te–_{eq}O_{ax}–Te. Las bandas G (723 cm⁻¹) e I (774 cm⁻¹) corresponden a enlaces vibracionales de los grupos TeO₃, siendo la primera relacionada al rompimiento de la red vítrea continua, así como a una débil interacción entre uno de los NBO's y el átomo de telurio adyacente Te₂O₅²⁻, la última es debida únicamente a grupos TeO₃. Estas interacciones podrían ser causadas por enlaces vibracionales de estiramiento Te–O⁻, previamente estudiados por Sekiya *et al.* [96] y que a su vez se asocia con unidades TeO₃ en ZnTeO₃ [14]; la banda H (745 cm⁻¹) es formada de vibraciones de estiramiento de NBO de enlaces Te–O en poliedros TeO₃₊₁, ver Tabla VIII.

El cambio en intensidad de estas bandas se relaciona con el reacomodo de las unidades estructurales TeO₄ y TeO₃, así como a la formación de fases cristalinas, especialmente, en la serie de vidrios T420. Cabe señalar que γ -TeO₂ es un polimorfo metaestable de TeO₂ que surge de la reorganización de las unidades estructurales del vidrio después de los tratamientos térmicos, que eventualmente conducirán a la formación de α -TeO₂ [46,95].

En el sistema vítreo bajo estudio se mantuvo la red γ -TeO₂ que es constituida por unidades polimerizadas de TeO₄ conectadas con unidades TeO₃, las cuales interactúan con los iones modificadores (Cd, Zn y Eu) y no se identifican bandas relacionadas con α -TeO₂ aún después de los tratamientos térmicos.

En los vidrios ZCT y ZCT-0.3 de la serie T420, se observa un aumento significativo en la intensidad de las bandas asignadas a TeO₃/TeO₃₊₁. En los vidrios ZCT-0.6, ZCT-0.9, ZCT-1.2 y ZCT-1.5 la banda principal se amplía indicando el predominio de la estructura amorfa dentro del vidrio. Sin embargo, los enlaces vibracionales de los grupos TeO₄ asociados a las bandas D y E muestran una notoria disminución en la intensidad; la banda F en 683 cm⁻¹, asociada a puentes Te–_{eq}O_{ax}–Te en γ -TeO₂, es más intensa ya que es característica de esta fase. Por lo tanto, en contenidos arriba de 0.9 % mol de iones de Eu³⁺, la fase γ -TeO₂ se estabiliza en los vidrio y la cristalización de fase es interrumpida.

Tabla VIII. Asignación de las principales bandas en el espectro de 17ZnO·32CdO·51TeO₂ dopados con iones de Eu³⁺.

Banda	Ubicación (cm ⁻¹)	Asignación	Referencias
A	319	Vibraciones de NBO en TeO ₃ causadas por los óxidos modificadores, vibraciones fonónicas de estructuras Cd-Te	[45,97-99]
B	374	Enlaces vibracionales Zn-O y O _{ax} -Te-O _{ax}	[11,100,101]
C	437	Deformación simétrica de Te-O-Te en la red γ-TeO ₂ y la formación de enlaces Te-O-Zn	[45,48,80,100]
D	610	Vibración de estiramiento asimétrico Te-O _{ax} -Te en cadenas polimerizadas γ-TeO ₂	[17,102]
E	663	Vibración de estiramiento simétrico de los grupos TeO ₄	[17,48,96,101-104]
F	683	Puentes Te _{eq} -O _{ax} -Te de TeO ₄ en la red γ-TeO ₂	[46,47]
G	723	Enlaces de estiramiento Te-O (NBO) en TeO ₃ , deformación anti-simétrica de Te-O-Zn y/o vibraciones de estiramiento de Te ₂ O ₅ ²⁻ .	[14,17,80,98,105,106]
H	745	Vibraciones de estiramiento de TeO ₃₊₁	[103]
I	774	Vibraciones de estiramiento de TeO ₃	[17,45,98,102,105,107]
J	820	Vibraciones de estiramiento de la banda característica de γ-TeO ₂	[48,49,88]

Específicamente son observados los siguientes cambios:

- La banda A es similar en amplitud e intensidad en todos los vidrios del T420.
- La banda B disminuye la intensidad con el incremento de iones de Eu³⁺.
- La banda C es más intensa a partir del vidrio ZCT-0.9.
- La banda D es similar en todos los casos.
- La banda E disminuye la intensidad en los vidrios ZCT-0.3 y ZCT-0.6 mientras se incrementa la intensidad en la banda F.
- La banda G es más intensa en el vidrio ZCT mientras disminuye significativamente la banda H; en el vidrio ZCT-0.3 el comportamiento es inverso. En el resto de los vidrios es ligeramente más intensa la banda G.
- La banda I es más intensa y aguda en los vidrios ZCT, ZCT-0.3, ZCT-0.6.
- La banda J se suaviza a partir del vidrio ZCT-0.9.

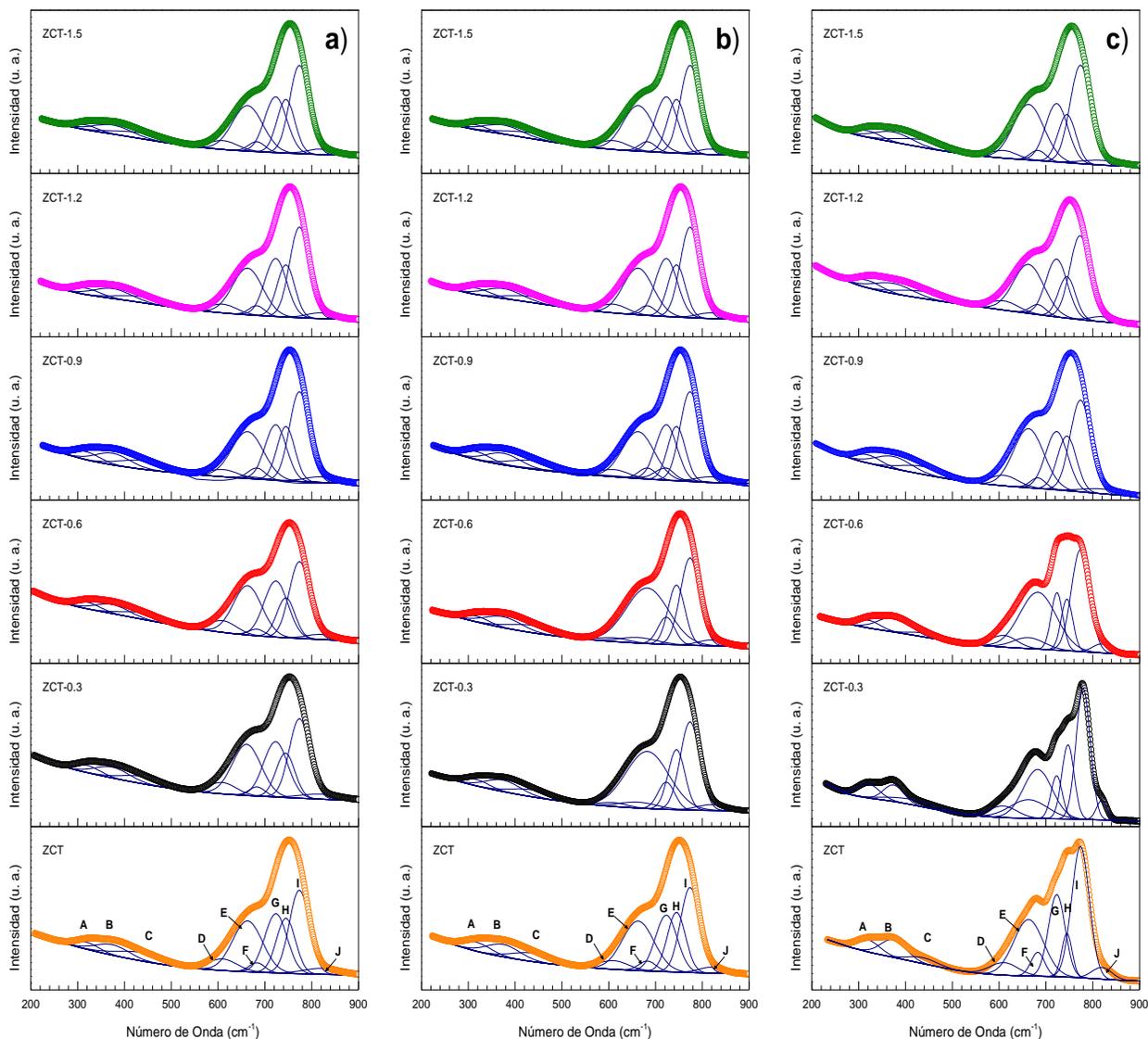


Figura 11. Deconvolución de los espectros Raman de todos los vidrios: a) vidrios base, b) vidrios de la serie T300 y c) vidrios de la serie T420.

Densidad

La densidad (ρ) es un parámetro físico de los materiales, la cual es una herramienta muy importante para detectar cambios estructurales en el retículo vítreo. Los cambios abruptos de densidad sugieren un cambio en la estructura de los vidrios, configuración geométrica, número de coordinación, dimensión de los espacios intersticiales del vidrio, etc. [35,75].

Como se puede observar en Tabla IX los valores de densidad presentan ligeras variaciones, esto puede ser debido al reacomodo estructural que se produce en el retículo vítreo por la adición de iones de Eu^{3+} . Como se ha mencionado anteriormente la adición de óxidos modificadores y la conversión de las unidades estructurales TeO_4 en TeO_3 genera la formación de los NBO's, consecuentemente la densidad disminuye [8].

Tabla IX. Densidad de las series de vidrios antes y después de los tratamientos térmicos.

Muestra	VB	T300	T420
	<i>(g/cm³)</i>		
ZCT	5.83	5.60	5.61
ZCT-0.3	5.77	5.58	5.52
ZCT-0.6	5.73	5.65	5.50
ZCT-0.9	5.70	5.48	5.73
ZCT-1.2	5.73	5.49	5.78
ZCT-1.5	5.78	5.25	5.68

El comportamiento observado en los vidrios de telurio de la serie VB (arriba de 0.9 % mol) sugiere que, los iones de europio llenaron los intersticios del retículo vítreo. En este rango de composición la formación de enlaces Te-O-Eu ocurre debido a la conversión de unidades estructurales TeO_3 en TeO_4 . Las variaciones presentes en el T300 pueden deberse al reacomodo que sufre la red vítreo por la incorporación del O_2 , así mismo se puede ver afectada por la nucleación de fase que inicia a esta temperatura.

El incremento en la densidad puede ser explicado considerando que, la adición de iones modificadores de europio en los vidrios ZCT genera la formación de oxígeno molecular en la red vítreo. El excedente de oxígeno molecular puede ser incorporado por la conversión de átomos de un bajo a un alto número de coordinación o bien por la formación de Te-O-M y/o M-O-M (ver efecto en las deconvolución Raman donde TeO_3 cambia a TeO_4 con el T420).

Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Las micrografías de alta resolución HR-TEM en la Figura 12 del vidrio ZCT después del tratamiento térmico a 420°C, exhibe regiones nano-cristalinas con una distancia interplanar de 3.44 Å en el plano ($\bar{1}11$), las cuales corresponden a la fase cristalina Te_2O_5 (PDF#71-0508). La adición de cationes divalentes como el Cu^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} promueve la formación del complejo Te_2O_5 . Ha sido reportado que vidrios de telurio con concentraciones arriba de 30 % mol de óxidos alcalinos muestran una tendencia a formar unidades estructurales aisladas de $\text{Te}_2\text{O}_5^{2-}$ coexistiendo con el retículo vítreo [17]. Además, la presencia de un catión divalente como el cadmio y la alta concentración de 49 % mol de óxidos modificadores (32 % mol de CdO y 17 % mol de ZnO) proporcionan las condiciones necesarias para la cristalización de Te_2O_5 . Este fenómeno únicamente se puede observar en el vidrio ZCT después del tratamiento térmico a 420°C (Figura 12a).

La Figura 12b muestra nanocristales embebidos, en la matriz vítrea del vidrio ZCT-0.6 de la serie T420, con una distancia interplanar de 3.02 Å que corresponden al plano (021) de la fase ZnTeO_3 (PDF#44-0240). Además, nanocristales de Te metálico fueron identificados (Figura 12c) con una distancia interplanar de 3.24 Å que corresponden al plano (101) de la fase Te (PDF#02-0511).

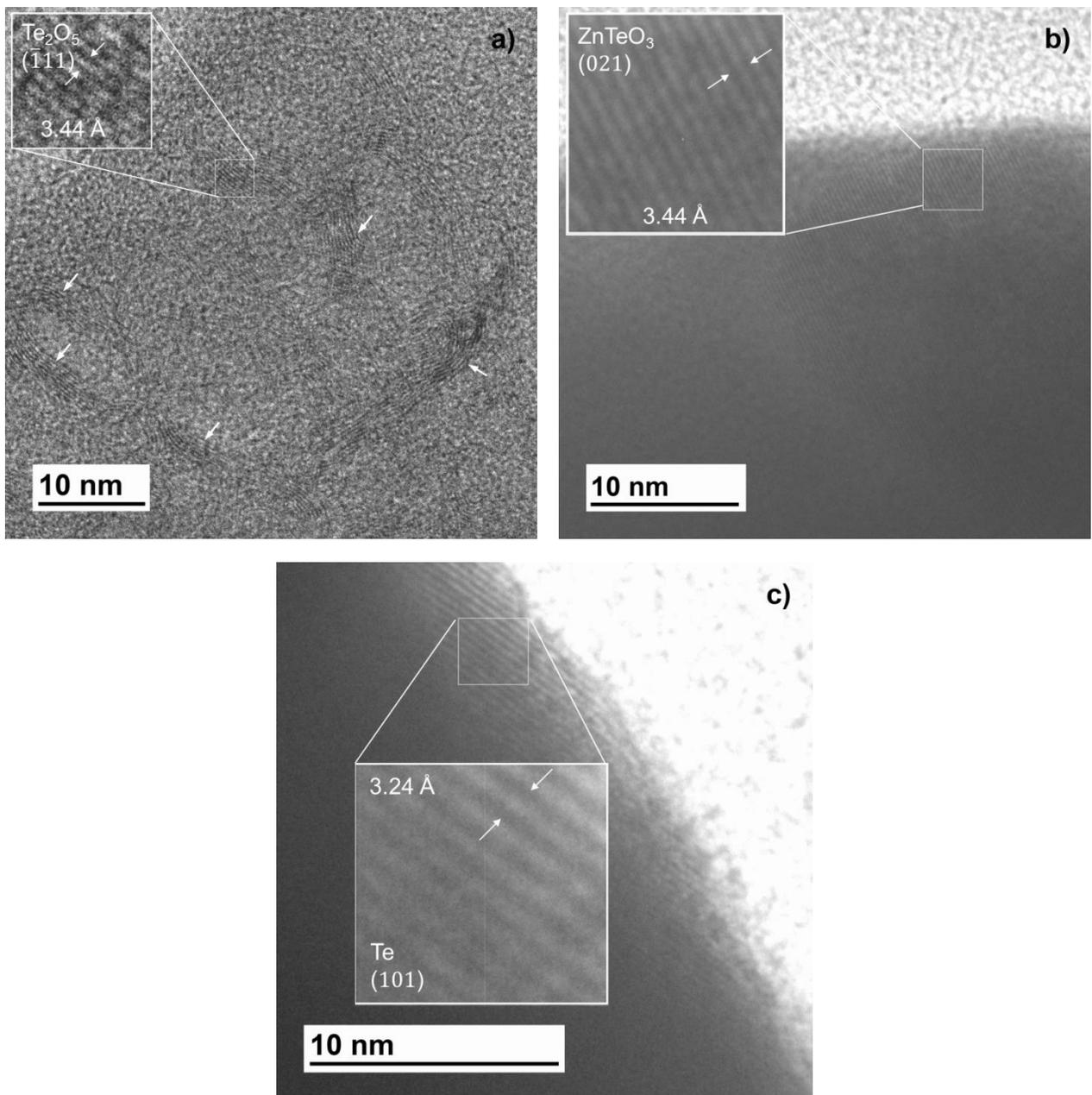


Figura 12. Imagen TEM del vidrio $17\text{ZnO}\cdot 32\text{CdO}\cdot 51\text{TeO}_2$: a) vidrio ZCT-T420 muestra regiones nanocristalinas (indicada con flechas) de Te_2O_5 ; b) y c) vidrio ZCT-0.6-T420 con nanocristales de ZnTeO_3 y Te , respectivamente.

CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

Absorción

Los espectros de absorción de la matriz vítrea de ZCT dopados con iones de europio, registrados en la región del UV-Vis, se muestran en la Figura 13. Los espectros de los vidrios dopados revelan picos de absorción del ion Eu^{3+} en, 350, 362 377, 382, 395, 415 y 465 nm asociados a las transiciones ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_2$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ y ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, respectivamente [28,29,44,56,65,108,109].

En la Figura 13a) y b) el comportamiento general de estos picos es que, aumentan su intensidad con el incremento en la concentración del dopante, lo que sugiere que a mayor concentración de europio incrementa la densidad de defectos en el material [56]. Mientras tanto, los vidrios ZCT son diferentes a los descritos anteriormente donde, la matriz del vidrio base presenta un salto, producido por el equipo, alrededor de 380 nm; por otro lado, el vidrio calentado a 300°C exhibe dos pequeñas bandas alrededor de 352 y 357 nm que pueden ser debidos a los defectos producidos en la matriz vítrea.

Cabe señalar que las mediciones de los vidrios de la serie T420 (Figura 13c) se obtuvieron utilizando reflectancia difusa, ya que son vidrios opacos y translúcidos, por ello los espectros de absorción son muy diferentes a los de las otras series. En esta serie se puede observar que los picos de absorción del europio poseen mayor amplitud, así mismo, no varían linealmente con la concentración del dopante. El espectro de absorción de la matriz cambia el borde de absorción a ~420 nm.

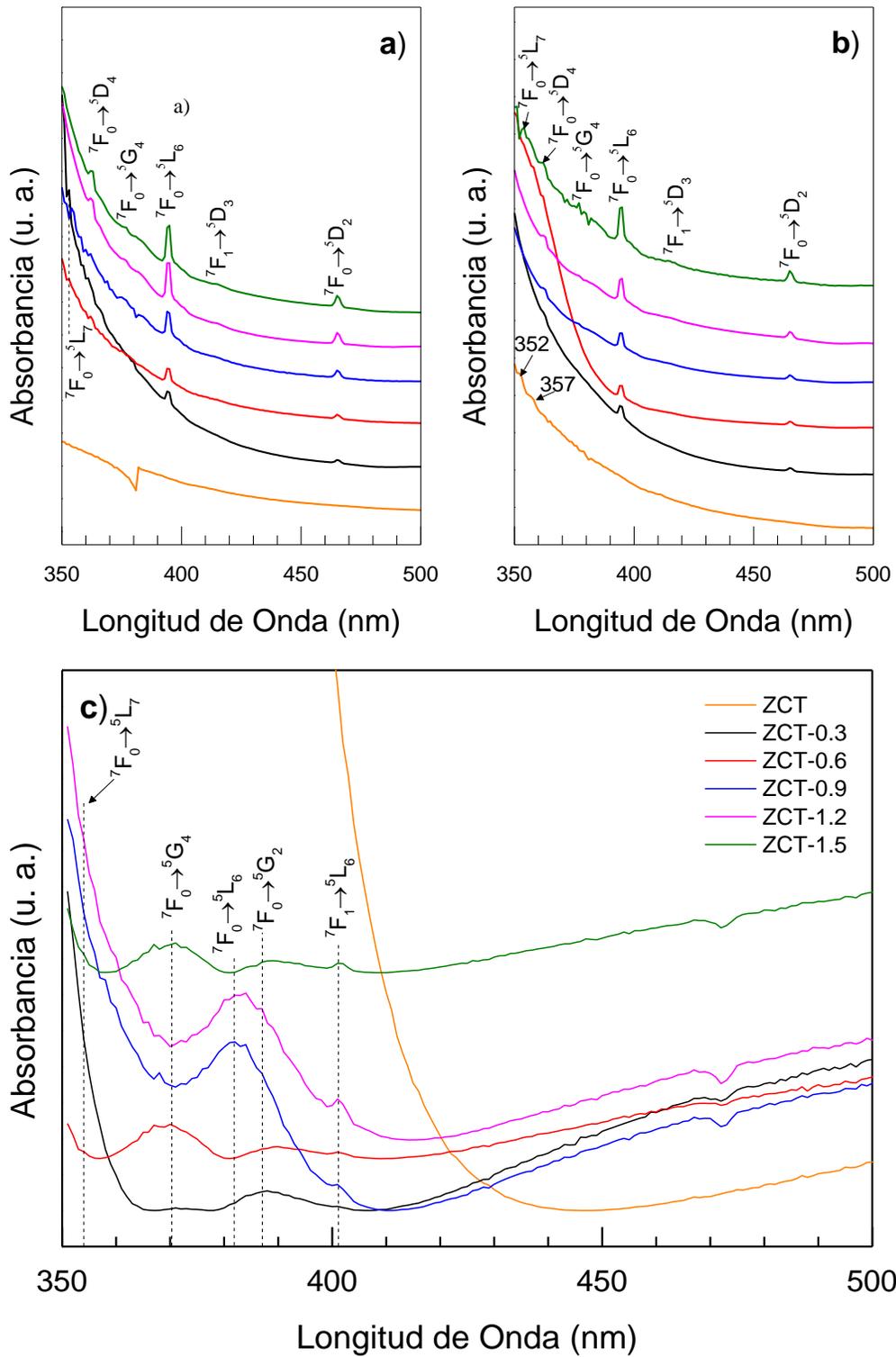


Figura 13. Espectros de absorción de vidrios ZCT dopados con Eu^{3+} , a) vidrios base, b) y c) vidrios tratados térmicamente a 300° y 420°C , respectivamente.

Energía de Banda Prohibida (Band Gap)

Los espectros de absorción fueron usados para calcular los valores de energía de banda prohibida de los vidrios ZCT dopados con europio. En la estructura de bandas de los sólidos, la energía de banda prohibida representa la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción en aislantes y semiconductores. Esto equivale a la energía que se requiere para liberar un electrón de la capa exterior y convertirlo en un portador de carga móvil, capaz de moverse libremente dentro del material. Por lo tanto, la energía de banda prohibida es un factor que determina la conductividad de un material sólido [44].

Los valores de energía de banda prohibida se determinaron mediante la intersección de la línea tangente (parte extrapolada de la región lineal utilizando el método de Tauc $((\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$) con el eje de las abscisas [80]. La Figura 14a y b muestra el diagrama de Tauc en función de la energía fotónica ($h\nu$), los valores de energía de banda prohibida se presentan en la Tabla X.

Tabla X. Valores de energía de banda prohibida de los vidrios de las tres series.

Muestra	VB	T300	T420
	(eV)		
ZCT	2.66	3.15	3.08
ZCT-0.3	3.48	3.33	3.46
ZCT-0.6	3.35	3.34	3.48
ZCT-0.9	3.29	3.23	3.41
ZCT-1.2	3.28	3.22	3.43
ZCT-1.5	3.25	3.44	3.49

En la serie de los VB la energía de banda prohibida de la matriz no es un valor certero, debido al error del equipo en el espectro de absorción. Los vidrios dopados presentan una reducción de la energía de banda prohibida al aumentar la concentración del europio. En los vidrios T300 la energía de banda prohibida de la matriz es menor que el de los vidrios dopados. En la serie T420 la matriz tiende al mismo comportamiento del T300 y los vidrios ZCT-0.3 y ZCT-0.6 aumentan gradualmente, en el ZCT-0.9 la energía de banda prohibida disminuye, en ZCT-1.2 y ZCT-1.5 vuelve aumentar.

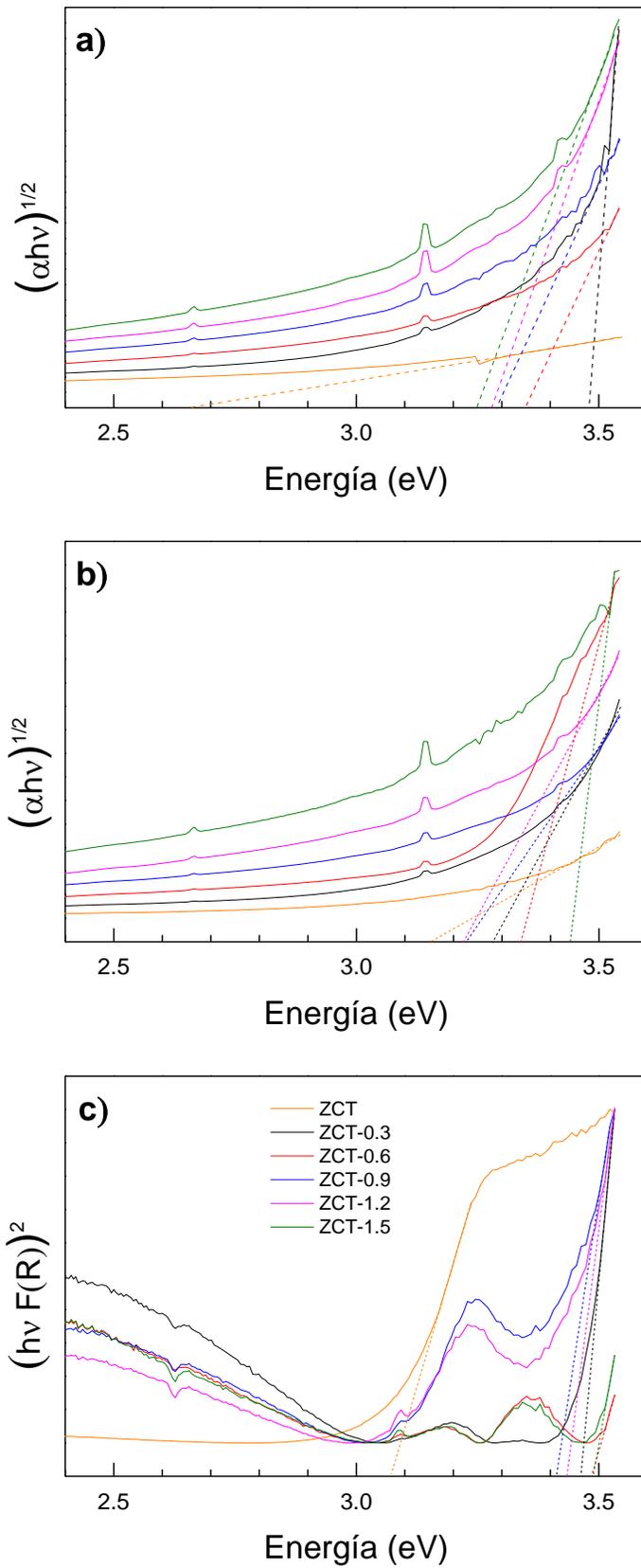


Figura 14. Energía de banda prohibida de los vidrios ZCT. a) Vidrios base, b) y c) calentados térmicamente a 300°C y 420°C, respectivamente.

En general, la energía de banda prohibida de los vidrios ZCT son menores que los vidrios dopados; la serie T300 presenta el band gap más pequeño, seguidos del VB; los vidrios de mayor energía de banda prohibida son la serie T420.

Fotoluminiscencia (PL)

Se investigaron las propiedades luminiscentes de los vidrios del sistema ZCT dopados con iones de Eu^{3+} para determinar la influencia del entorno sobre la intensidad luminiscente de los iones de europio.

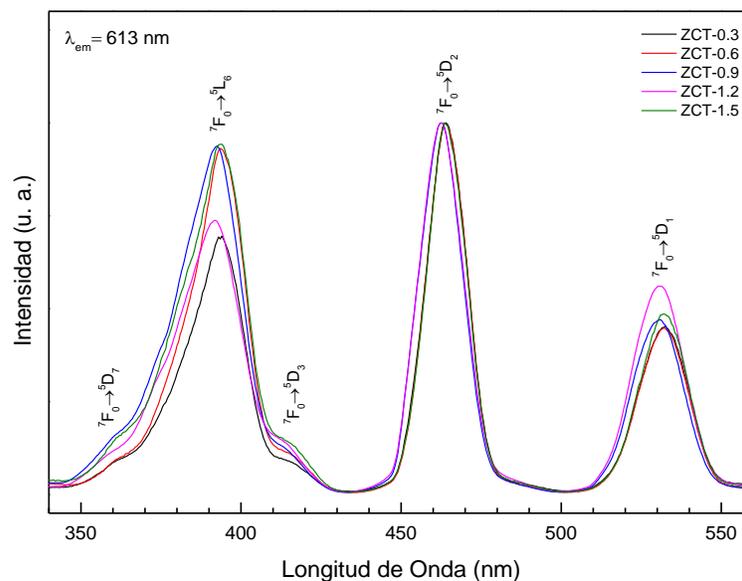


Figura 15. Espectros de excitación de los vidrios base obtenidos a $\lambda_{em}= 613$ nm.

La Figura 15 muestra los espectros de excitación de los vidrios de la serie VB monitoreados en $\lambda_{em}= 613$ nm (transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ del Eu^{3+}). Las bandas características son originadas por las transiciones 4f–4f del Eu^{3+} desde su estado basal 7F_0 hasta los niveles de excitación: 5D_4 (361 nm), 5L_6 (393 nm), 5D_3 (415 nm), 5D_2 (464 nm) y 5D_1 (531 nm) [22,30]. La intensidad de los picos en 393 y 464 nm es muy similar y son significativamente más altas que las otras bandas. Las bandas en 393 y 531 nm presentan cambios en intensidad en las diferentes concentraciones de europio. Los espectros de excitación de las series T300 y T420 son similares, por tal motivo no son presentados.

Los espectros de fotoluminiscencia de iones de Eu^{3+} en vidrios ZCT fueron obtenidos con una longitud de onda de excitación del nivel $^5\text{L}_6$ ($\lambda_{\text{exc}} = 392 \text{ nm}$). Las bandas de emisión características corresponden a la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ (donde $J = 2, 1$) (Figura 16). Todos los espectros PL presentan un total de ocho bandas, las cuales son relacionadas con las transiciones del ion europio: $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (511 nm), $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (536 nm), $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (554 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (579 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (592 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (613 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (652 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (701 nm). Estos espectros son similares a los obtenidos en otros sistemas vítreos dopados con Eu^{3+} [24,28,29,44,110].

Es sabido que la transición de $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ es una transición de dipolo magnético y es independiente de la simetría local, mientras que la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ es una transición característica de dipolo eléctrico y se dice que es una transición hipersensible porque está fuertemente influenciada por el ambiente de los iones de Eu^{3+} [26,30,65,111]. Por esta razón la intensidad de radio luminiscente (R) de las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (rojo)/ $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (naranja) se define como la relación de intensidad de fluorescencia rojo a naranja y nos proporciona información acerca de la simetría local de los iones de Eu^{3+} , indicando la fuerza de unión covalente/iónica entre los iones y los ligandos circundantes [24,30,111,112]. Es decir, cuando la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ es mucho más fuerte que la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, sugiere que el ion Eu^{3+} se localiza en un ambiente catiónico distorsionado (asimétrico) [113]. Así mismo, la aparición de la transición no degenerada $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (579 nm) y la división de la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (592 nm) en tres componentes confirma la menor simetría de los sitios de Eu^{3+} como puede ser ortorrómbico, monoclinico o triclinico en el retículo vítreo [64,111]. Para una mejor comparación (ver Figura 16) los espectros fotoluminiscentes se normalizaron en una longitud de onda de 590 nm (transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), ya que es independiente de la matriz vítrea [30,111].

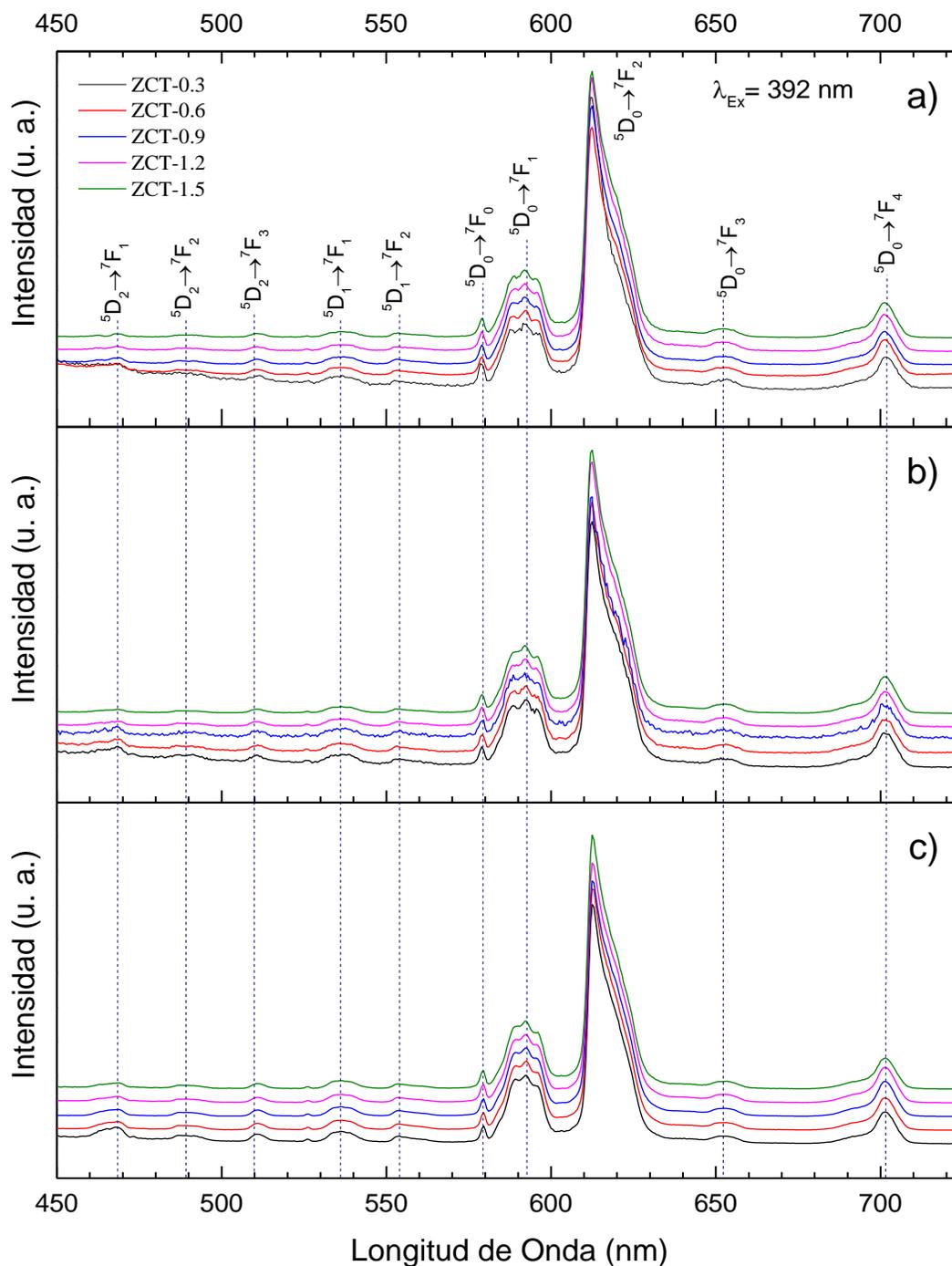


Figura 16. Espectro de fotoluminiscencia de vidrios obtenidos a $\lambda_{ex}=294$ nm. a) Serie de los vidrios base, b) y c) después del tratamiento térmico a 300° y 420° C, respectivamente.

Los valores de R (Figura 17) incrementan con la temperatura de los tratamientos térmicos, siendo el T420 el que presenta los valores más altos 4.33, 3.69, 3.80, 4.02 y 3.91 para ZCT-0.3, ZCT-0.6, ZCT-0.9, ZCT-1.2 y ZCT-1.5, respectivamente. Este incremento en los valores de R indican

la baja simetría alrededor de los iones de Eu^{3+} y la alta covalencia de Eu-O y viceversa [25]. La asimetría de la matriz se puede atribuir al enriquecimiento de CdO , generado por la abundante cristalización de fases de Zn , el cual es un ion altamente polarizable que cambia el campo cristalino y por consiguiente los sitios en los que se pueden estar enlazando los iones de Eu^{3+} . Estos valores los hace ser buenos candidatos y con alto potencial para materiales láseres comparándolos con los valores reportados en la literatura de 4.24 [64,65].

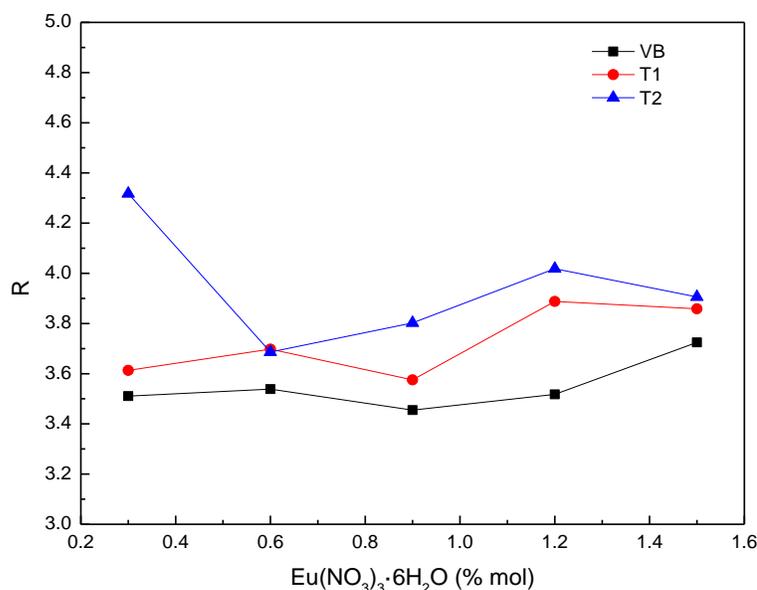


Figura 17. Comparación de la relación de radio (R) de las tres series de vidrios.

Como ha sido reportado previamente, en los vidrios de zinc-telurio los iones Eu sustituyen sitios de Zn en el retículo vítreo y los iones Eu^{3+} se reducen a Eu^{2+} durante el calentamiento [114,115]. Para determinar si este fenómeno de reducción ocurre en la matriz ZnO-CdO-TeO_2 , se realizaron los espectros de luminiscencia de los vidrios de la serie T420, usando un láser de He-Cd con una longitud de onda de excitación de 325 nm, los espectros de emisión, normalizados en 405 nm (luminiscencia intrínseca de la matriz) se muestran en la Figura 18.

Los resultados de la Figura 18 exhiben que la emisión en esta región corresponde a la luminiscencia intrínseca de la matriz vítrea, la cual consiste en una banda ancha centrada en ~ 450 nm y es la misma para todos los vidrios dopados con Eu , únicamente se observa que hay un ligero incremento en la intensidad de los vidrios ZCT-0.3 y ZCT-0.6. El origen de estas emisiones son posiblemente relacionadas a los defectos de la matriz vítrea, o bien, a la

crystalización de fases. Esto nos indica que, incluso después del tratamiento térmico, los iones de Eu^{3+} no se redujeron.

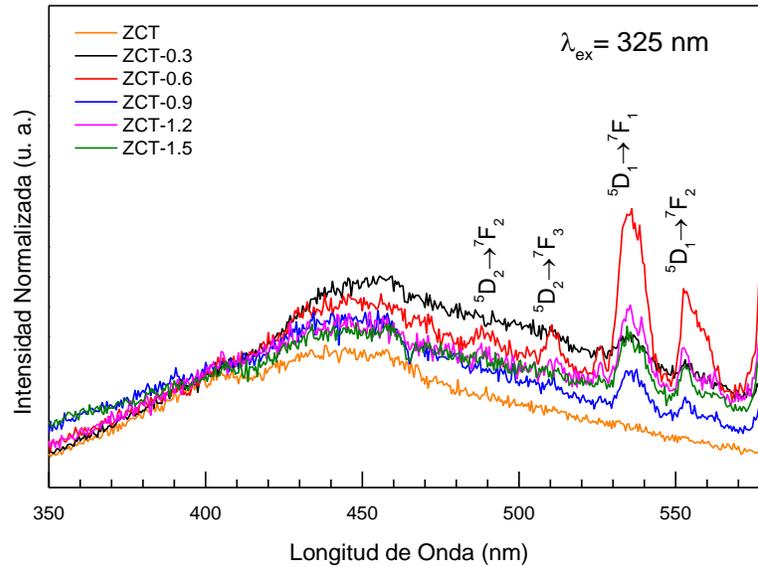


Figura 18. Espectros de fotoluminiscencia de la serie T420 obtenida a una longitud de onda de 325 nm con un láser He-Cd.

Caracterización Fotométrica

La evaluación del color dada por un material es considerada como colorimetría o la “Ciencia del Color” [30]. El diagrama de la CIE1931 (Commission International d’Eclairage) es un método universal donde se representan todos los posibles colores obtenidos por la combinación de los tres colores primarios y es usado para cuantificar la tonalidad de la longitud de onda de la emisión y los cambios en la intensidad de las bandas de emisión [65].

Las coordenadas de cromaticidad x y y se calcularon mediante la conversión de los espectros de emisión de los vidrios con diferentes concentraciones de iones de Eu^{3+} , obtenidos a $\lambda_{\text{ex}} = 292$ nm, (Figura 19). Los valores de las coordenadas de cromaticidad se muestran en la Tabla XI. Estas coordenadas son usadas para determinar la emisión exacta del color de los vidrios preparados, mismos que ocurren mayormente en la región de color naranja-rojizo del diagrama de cromaticidad.

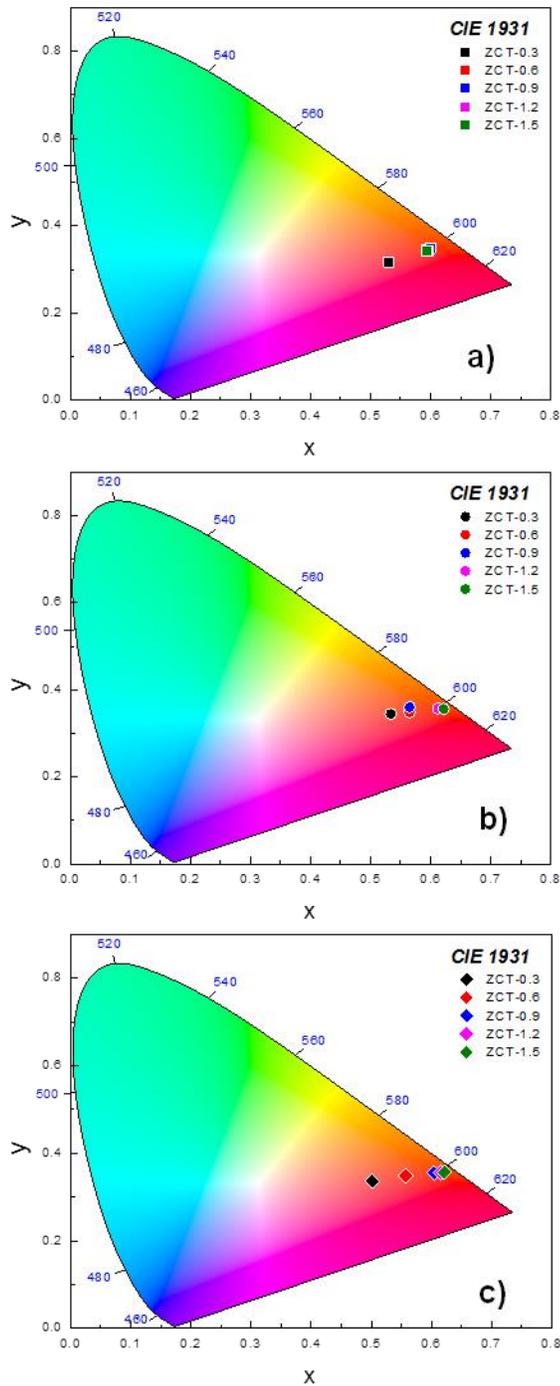


Figura 19. Representación gráfica de las coordenadas de cromaticidad en el diagrama propuesto por la CIE1931. a) Serie de vidrios base, b) y c) serie de vidrios tratados térmicamente a 300° y 420°C, respectivamente.

La Figura 19a, muestra que, el color de emisión de los vidrios no varía en función de la concentración del Eu^{3+} , posicionándose en una misma región de coloración naranja-rojizo con

excepción del vidrio ZCT-0.3; por otro lado los vidrios del T300 (Figura 19b), presentan variaciones aleatorias según la concentración de Eu^{3+} .

Tabla XI. Valores de las coordenadas cromáticas (x , y), temperatura del color (CCT) y pureza del color (CP) obtenidos de las tres series de vidrios.

Muestra	x	y	CCT	CP	x	y	CCT	CP	x	y	CCT	CP
			K	%			K	%			K	%
	VB				T300				T420			
ZCT-0.3	0.53	0.32	1712	59	0.53	0.34	1621	69	0.50	0.34	1669	57
ZCT-0.6	0.59	0.35	1820	85	0.56	0.35	1659	78	0.56	0.35	1638	76
ZCT-0.9	0.60	0.35	1833	87	0.57	0.36	1626	83	0.60	0.36	1789	91
ZCT-1.2	0.60	0.34	1888	85	0.61	0.36	1826	93	0.62	0.36	1865	94
ZCT-1.5	0.59	0.34	1890	84	0.62	0.36	1902	96	0.62	0.36	1895	96

Con el tratamiento térmico a 420°C (T420), Figura 19c, se observa que, con el aumento en la concentración de los iones de Eu^{3+} , las coordenadas de color se desplazan linealmente hacia la región del rojo en el diagrama CIE1931, Figura 19a, lo que indica que la emisión roja predomina con el aumento de la concentración de iones de europio, sugiriendo su capacidad para aplicaciones en fuente emisoras de luz roja.

La temperatura del color correlacionada (CCT) fue estimada utilizando las coordenadas de color CIE1931 (Tabla XI) empleando la fórmula de McCarmy's [25,77],

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 - 6823n + 5520.33$$

donde, $n = (x - x_e)/(y - y_e)$ es una línea de pendiente inversa donde $x_e = 0.332$ y $y_e = 0.1858$ son el epicentro. Los cálculos correspondientes a la CCT de las tres series de vidrios se presentan en la Tabla XI.

La pureza del color (CP) se obtuvo considerando las coordenadas estándar del iluminante (C) del diagrama CIE1931 ($x_i = 0.3101$, $y_i = 0.3162$), las coordenadas de color de emisión (x , y) y las coordenadas de la longitud de onda dominante (x_d , y_d) en relación con las coordenadas (x_i , y_i):

$$CP = \frac{\sqrt{(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2}}{\sqrt{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}} \times 100 \%$$

donde la longitud de onda dominante es la longitud de onda monocromática del espectro, cuyas coordenadas se encuentran en la misma línea que une al iluminante con el fósforo.

Con estos valores se confirman que los vidrios del sistema ZCT dopados con Eu^{3+} son adecuados para utilizarse en aplicaciones laser de color rojo y dispositivos de pantallas, especialmente los de la serie T420 [25,65].

El vidrio ZCT-1.5 de la serie T420 es el vidrio que posee mayor potencial para ser utilizado como un fósforo de emisión roja de 1895 K, con coordenadas (0.62, 0.36) y pureza de color de 96 % después de una excitación de 294 nm. Estas coordenadas se aproximan a las coordenadas (0.67, 0.33) del fósforo rojo propuesto por National Television Standard Committee [23].

Tiempo de decaimiento

Las curvas de decaimiento de la serie VB (Figura 20) fueron obtenidas con una emisión de 615 nm después de una excitación en 392 nm. Se puede ver que el tiempo de decaimiento fue muy rápido y es muy similar para todas las muestras.

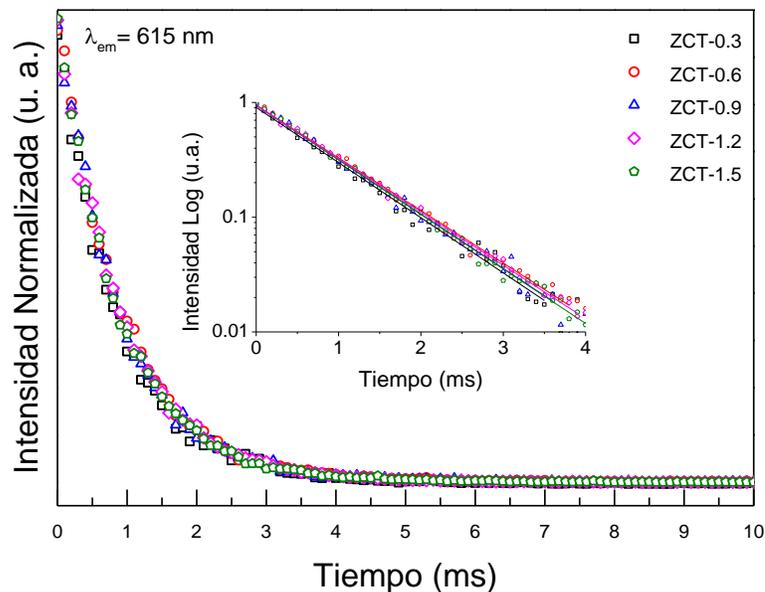


Figura 20. Perfil de decaimiento logarítmico del nivel $^5\text{D}_0$ iones de Eu^{3+} en vidrios ZCT de la serie VB, monitoreados a 615 nm. La gráfica de inserción muestra la variación de la intensidad logarítmica con el tiempo en una función lineal.

La variación de la intensidad logarítmica con las curvas de tiempo (inserción Figura 20) muestra que no hay una variación significativa del tiempo de decaimiento relacionada con las diferentes concentraciones de iones Eu^{3+} en los vidrios. El tiempo de vida estimado, τ , es de 0.4 ms para todos los vidrios. Estos valores son comparables en magnitud con los tiempos de vida media reportados para otros vidrios de telurio [28].

CONCLUSIONES

- Se obtuvieron vidrios visiblemente verde claro, homogéneos y transparentes con y sin presencia de iones de europio. Con el tratamiento térmico a 300°C los vidrios permanecen transparentes, mientras que el tratamiento térmico a 420°C los transforma en opacas y translucidos a medida que aumenta el contenido del europio.
- Los análisis MEB/EDS, de la serie VB, muestran que los vidrios dopados con europio exhiben una composición diferente a la del vidrio matriz, observando un ligero enriquecimiento en Cd y Te. La composición de Zn, Cd y Te en los vidrios dopados es similar y la concentración de iones de europio aumenta gradualmente.
- Los análisis CDB, de la serie VB, indican que son vidrios térmicamente estables. Así mismo, sugieren la formación de varias fases cristalinas, las cuales se inclinan a lo expuesto en la literatura. Sin embargo, al dar el tratamiento térmico sugerido por la T_{cl} , coexisten fases de zinc que no han sido descritas en el binario ZnO–TeO₂. Este fenómeno puede ser atribuido al tiempo del tratamiento térmico o al alto contenido y alta polarizabilidad de CdO.
- Los análisis de DRX, corroboran la presencia de fases amorfas en las series VB y T300. La serie T420, principalmente el ZCT, genera vidrios con múltiples fases, donde a mayor concentración de Eu³⁺ se favorece la estabilización de la fase cristalina ZnTeO₃. Esto puede ser debido a que el europio induce la creación de NBO's y sitios intersticiales que conducen a la estabilización de la red vítrea.
- IR-TF y Raman muestran que TeO₃₊₁/TeO₃ son las unidades estructurales predominantes en el retículo vítrea. Estos cambios son inducidos en la red vítrea por el rompimiento de enlaces Te–O–Te, que ocasiona la adición de los óxidos modificadores. Sin embargo la serie T420 muestra espectros con mayor estructura cristalina y se visualizan los efectos que hace la temperatura en el ZnO.
- En los espectros Raman la banda característica de oxígeno molecular es debida a la incorporación de Eu(NO₃)₃·6H₂O, ya que esta se intensifica con el aumento en el contenido del dopante y en la matriz no se encuentra presente. Por otro lado, existe la posibilidad de que este fenómeno se favorezca por el rompimiento de los puentes OTe(OO)TeO entre las unidades TeO₄ y TeO₃. La intensidad de la banda asociada con oxígeno molecular decrece

gradualmente cuando la temperatura de los tratamientos térmicos aumenta. Esto es atribuido a la reincorporación de oxígeno molecular en el retículo.

- El análisis de deconvolución de los espectros Raman, identifica la presencia de la fase metaestable γ -TeO₂, la cual persiste después de los tratamiento térmicos. Esta fase se ve favorecida por la proporción de las unidades TeO₄ y TeO₃ en el retículo, que a su vez dependen de la concentración de óxidos modificadores.
- Las micrografías MET del vidrio ZCT, muestran unidades estructurales aisladas de Te₂O₅, misma que se ve favorecida por la concentración de óxidos modificadores. Esta fase no es detectada por DRX, debido a la poca abundancia y el tamaño nanométrico de la fase.
- Los valores del band gap varían de 3.22 – 3.49 indicándonos que tenemos vidrios semiconductores.
- Los espectros de fotoluminiscencia revelan las transiciones características del Eu³⁺. La transición en 613 nm incrementa la intensidad con los tratamientos térmicos. Este incremento se refleja en la relación de emisión de radio ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, valor que incrementa con los tratamientos térmicos indicando que, la asimetría alrededor del Eu³⁺ aumenta.
- La intensidad de emisión de radio luminiscente, comparada con valores de la literatura, muestra valores que los hacen ser buenos candidatos para materiales láseres.
- Los espectros de fotoluminiscencia de la serie T420, obtenidos a 325 nm, reflejan la composición trivalente de los iones europio y se descarta la presencia de Eu²⁺ aun después del tratamiento térmico a 420°C. Además, todos los vidrios poseen una banda centrada en ~450 nm asociada a la luminiscencia intrínseca de la matriz.
- Las coordenadas de cromaticidad de los vidrios del T420 presentan una saturación hacia el rojo cuando aumenta la concentración de Eu³⁺, teniéndose el mayor valor de pureza de color (96 %) en el vidrio ZCT-1.5, lo que se asemeja a las coordenadas del fósforo rojo propuesto por National Television Standard Committee.
- El tiempo de decaimiento de la serie VB, es muy corto y similar en todos los vidrios.

REFERENCIAS

1. Cao, G. *Nanostructures and Nanomaterials - Synthesis, Properties and Applications*. Imperial College Press **2**, (2004).
2. Nie, S., Xing, Y., Kim, G. J. & Simons, J. W. Nanotechnology applications in cancer. *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **9**, 257–288 (2007).
3. Meyers, M. A., Mishra, A. & Benson, D. J. Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Prog. Mater. Sci.* **51**, 427–556 (2006).
4. Verma, P., Cordts, W., Irmer, G. & Monecke, J. Acoustic vibrations of semiconductor nanocrystals in doped glasses. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **60**, 5778–5785 (1999).
5. Weertman, J. R. *et al.* Structure and Mechanical Behavior of Bulk Nanocrystalline Materials. *MRS Bull.* **24**, 44–53 (1999).
6. Li, C. & Murase, N. Synthesis of Highly Luminescent Glasses Incorporating CdTe Nanocrystals through Sol-Gel Processing. *Langmuir* **20**, 1–4 (2004).
7. Kraevskii, S. L. & Solinov, V. F. Interface models for the photochromism and thermochromism of glasses with nanocrystals. *J. Non. Cryst. Solids* **316**, 372–383 (2003).
8. Rada, S., Dehelean, A. & Culea, E. FTIR and UV-VIS spectroscopy investigations on the structure of the europium-lead-tellurate glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **357**, 3070–3073 (2011).
9. Nukui, A., Taniguchi, T. & Miyata, M. In situ high-temperature X-ray observation of structural changes of tellurite glasses with p-block oxides; ZnO-TeO₂ glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **293–295**, 255–260 (2001).
10. Nukui, A., Todoroki, S.-I., Miyata, M. & Bando, Y. In Situ High-Temperature X-ray Observations of Crystallization of Zinctellurite Glass. *Mater. Trans.* **43**, 355–358 (2002).
11. Reza Dousti, M., Sahar, M. R., Ghoshal, S. K., Amjad, R. J. & Samavati, A. R. Effect of AgCl on spectroscopic properties of erbium doped zinc tellurite glass. *J. Mol. Struct.* **1035**, 6–12 (2013).
12. Kaur, A., Khanna, A., Pesquera, C., González, F. & Sathe, V. Preparation and characterization of lead and zinc tellurite glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **356**, 864–872 (2010).
13. Ghribi, N. *et al.* Structural, mechanical and optical investigations in the TeO₂-rich part of the TeO₂-GeO₂-ZnO ternary glass system. *Solid State Sci.* **40**, 20–30 (2015).
14. Hussin, R., Leong, N. S. & Alias, N. S. Structural Investigation of Crystalline Host Phosphor Cadmium Tellurite Systems. *J. Fundam. Sci.* **5**, 17–27 (2009).
15. Nawash, J. M. & Lynn, K. G. ZnTeO₃ crystal growth by a modified Bridgman technique. *Mater. Res. Bull.* **60**, 819–823 (2014).
16. Batabyal, S. K., Venkatram, N., Wei, J. & Vittal, J. J. Mesoscale Self-Assembly of Highly Luminescent Zinc Tellurite Nanoclusters. *Cryst. Growth Desing* 2–7 (2009). doi:10.1021/cg9007153
17. El Mallawany, R. *Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data*. (2012).

18. Shioya, K., Komatsu, T., Kim, H. G., Sato, R. & Matusita, K. Optical properties of transparent glass-ceramics in $K_2O-Nb_2O_5-TeO_2$ glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **189**, 16–24 (1995).
19. D'Amore, F. *et al.* Sputtered stoichiometric TeO_2 glass films: Dispersion of linear and nonlinear optical properties. *J. Appl. Phys.* **94**, 1654–1661 (2003).
20. Çelikkbilek, M., Ersundu, A. E. & Aydın, S. Crystallization Kinetics of Amorphous Materials. in *Advances in Crystallization Processes* 127–162 (2012).
21. Wang, R., Zhou, D., Qiu, J., Yang, Y. & Wang, C. Color-tunable luminescence in Eu^{3+}/Tb^{3+} co-doped oxyfluoride glass and transparent glass-ceramics. *J. Alloys Compd.* **629**, 310–314 (2015).
22. Michalina Walas, Tomasz Lewandowski, Anna Synak, M. Ł. & Wojciech Sadowski, B. K. Eu^{3+} doped tellurite glass ceramics containing SrF_2 nanocrystals: Preparation, structure and luminescence properties. *J. Alloys Compd.* **696**, 619–626 (2017).
23. Caldiño, U., Lira, A., Meza-Rocha, A. N., Camarillo, I. & Lozada-Morales, R. Development of sodium-zinc phosphate glasses doped with Dy^{3+} , Eu^{3+} and Dy^{3+}/Eu^{3+} for yellow laser medium, reddish-orange and white phosphor applications. *J. Lumin.* **194**, 231–239 (2018).
24. Sołtys, M., Janek, J., Zur, L., Pisarska, J. & Pisarski, W. A. Compositional-dependent europium-doped lead phosphate glasses and their spectroscopic properties. *Opt. Mater. (Amst.)* **40**, 91–96 (2015).
25. Pravinraj, S., Vijayakumar, M. & Marimuthu, K. Enhanced luminescence behaviour of Eu^{3+} doped heavy metal oxide telluroborate glasses for Laser and LED applications. *Phys. B Condens. Matter* **509**, 84–93 (2017).
26. Annapurna Devi, C. B. *et al.* Compositional dependence of red luminescence from Eu^{3+} ions doped single and mixed alkali fluoro tungsten tellurite glasses. *Opt. Mater. (Amst.)* **73**, 260–267 (2017).
27. Van Deun, R., Binnemans, K., Görller-Walrand, C. & Adam, J. L. Optical properties of Eu^{3+} -doped fluorophosphate glasses. *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 7231–7241 (1998).
28. Kumar, A., Rai, D. . & Rai, S. . Optical studies of Eu^{3+} ions doped in tellurite glass. *Spectrochim. Acta Part A* **58**, 2115–2125 (2002).
29. Stambouli, W., Elhouichet, H., Gelloz, B. & Férid, M. Optical and spectroscopic properties of Eu-doped tellurite glasses and glass ceramics. *J. Lumin.* **138**, 201–208 (2013).
30. Annapoorani, K. & Marimuthu, K. Spectroscopic properties of Eu^{3+} ions doped Barium telluroborate glasses for red laser applications. *J. Non. Cryst. Solids* **463**, 148–157 (2017).
31. Zayas, M. E. *et al.* Glass formation area and structure of glassy materials obtained from the $ZnO-CdO-TeO_2$ ternary system. *Phys. Chem. Glas.* **46**, 46–50 (2005).
32. Ruvalcaba-Cornejo, C. *et al.* Photoluminescence properties of the $ZnO-CdO-TeO_2$ system doped with the Tb^{3+} and Yb^{3+} ions. *J. Lumin.* **128**, 213–216 (2008).
33. Ruvalcaba-Cornejo, C. *et al.* Optical and thermal analysis of $ZnO-CdO-TeO_2$ glasses doped with Nd^{3+} . *Opt. Mater. (Amst.)* **33**, 823–826 (2011).

34. Ruvalcaba-Cornejo, C. *et al.* Effect of the Eu^{3+} Addition on Photoluminescence and Microstructure of ZnO-CdO-TeO_2 Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **96**, 3084–3088 (2013).
35. Sreenivasulu, V. *et al.* Raman, DSC, ESR and optical properties of lithium cadmium zinc tellurite glasses. **454**, 60–66 (2014).
36. Sreenivasulu, V., Upender, G., Chandra Mouli, V. & Prasad, M. Structural, thermal and optical properties of $\text{TeO}_2\text{-ZnO-CdO-BaO}$ glasses doped with VO^{2+} . *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **148**, 215–222 (2015).
37. Robertson, D. S., Shaw, N. & Young, I. M. A Study of Crystals in the Cadmium Oxide-Tellurium Dioxide System. *J. Mater. Sci.* **13**, 1986–1990 (1978).
38. Karaduman, G., Çelikbilek, M. & Ersundu, A. E. Experimental Phase Studies in the $\text{TeO}_2\text{-CdO}$ System. *Mater. Ceram. Mater.* **63**, 40–43 (2011).
39. Karaduman, G., Ersundu, A. E., Çelikbilek, M., Solak, N. & Aydin, S. Phase equilibria and glass formation studies in the $(1-x)\text{TeO}_2\text{-xCdO}$ ($0.05 \leq x \leq 0.33\text{mol}$) system. *J. Eur. Ceram. Soc.* **32**, 603–610 (2012).
40. Tagiara, N. S. *et al.* Synthesis, thermal and structural properties of pure TeO_2 glass and zinc-tellurite glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **457**, 116–125 (2017).
41. Nunzi Conti, G. *et al.* Rare-earth doped tungsten tellurite glasses and waveguides: fabrication and characterization. *J. Non. Cryst. Solids* **345&346**, 343–348 (2004).
42. Fares, H., Jlassi, I., Elhouichet, H. & Férid, M. Investigations of thermal, structural and optical properties of tellurite glass with WO_3 adding. *J. Non. Cryst. Solids* **396–397**, 1–7 (2014).
43. Mohamed, E. A., Ahmad, F. & Aly, K. A. Effect of lithium addition on thermal and optical properties of zinc-tellurite glass. *J. Alloys Compd.* **538**, 230–236 (2012).
44. Maheshvaran, K. & Marimuthu, K. Concentration dependent Eu^{3+} doped boro-tellurite glasses-Structural and optical investigations. *J. Lumin.* **132**, 2259–2267 (2012).
45. Gayathri Pavani, P., Suresh, S. & Chandra Mouli, V. Studies on boro cadmium tellurite glasses. *Opt. Mater. (Amst)*. **34**, 215–220 (2011).
46. Noguera, O. *et al.* Vibrational and structural properties of glass and crystalline phases of TeO_2 . *J. Non. Cryst. Solids* **330**, 50–60 (2003).
47. Champarnaud-Mesjard, J. C. Blanchandin, S., Thomas, P., Mirgorodsky, A., Merle-Mejean, T. & Frit, B. Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide: $\gamma\text{-TeO}_2$. *J. Phys. Chem. Solids* **61**, 1499–1507 (2000).
48. Dewan, N., Sreenivas, K. & Gupta, V. Properties of crystalline $\gamma\text{-TeO}_2$ thin film. *J. Cryst. Growth* **305**, 237–241 (2007).
49. Mirgorodsky, A. P., Champarnaud, J., Thomas, P. & Frit, B. Dynamics and structure of TeO_2 polymorphs: model treatment of paratellurite and tellurite; Raman scattering evidence for new $\gamma\text{-}$ and $\delta\text{-}$ phases. *J. Phys. Chem. Solids* **61**, 501–509 (2000).
50. Tikhomirov, V. K., Seddon, A. B., Furniss, D. & Ferrari, M. Intrinsic defects and glass stability in Er^{3+} doped TeO_2 glasses and the implications for Er^{3+} -doped tellurite fiber amplifiers. *J. Non. Cryst. Solids* **326–327**, 296–300 (2003).

51. Hoppe, U., Yousef, E., Rüssel, C., Neufeind, J. & Hannon, A. C. Structure of zinc and niobium tellurite glasses by neutron and x-ray diffraction. *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 1645–1663 (2004).
52. Himei, Y., Miura, Y., Nanba, T. & Osaka, a. X-ray photoelectron spectroscopy of alkali tellurite glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **211**, 64–71 (1997).
53. Munemura, H., Mitome, K., Misawa, M. & Maruyama, K. Network structure of M_2O - TeO_2 ($M=Li, Na, Li_{0.62}Na_{0.38}$) glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **293–295**, 700–704 (2001).
54. Akagi, R., Handa, K., Ohtori, N., Hannon, A. C. & Tatsumisago, M. High-temperature structure of K_2O - TeO_2 glasses. **257**, 111–118 (1999).
55. Jaba, N., Mermet, A., Duval, E. & Champagnon, B. Raman spectroscopy studies of Er^{3+} -doped zinc tellurite glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **351**, 833–837 (2005).
56. Pulluru, C. R., Kalluru, R. R., Reddy, B. R., Konovalova, T. A. & Kispert, L. D. Persistent spectral hole burning in europium-doped sodium tellurite glass. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 1–3 (2005).
57. Marzouk, M., ElBatal, H. & Eisa, W. Optical stability of 3d transition metal ions doped-cadmium borate glasses towards γ -rays interaction. *Indian J. Phys.* **90**, 781–791 (2016).
58. Yu, K. M. *et al.* Defects and properties of cadmium oxide based transparent conductors. *J. Appl. Phys.* **119**, 1–10 (2016).
59. Rodríguez-Carvajal, D. A. *et al.* Reddish-orange, neutral and warm white emissions in Eu^{3+} , Dy^{3+} and $Dy^{3+}Eu^{3+}$ doped CdO - GeO_2 - TeO_2 glasses. *Solid State Sci.* **61**, 70–76 (2016).
60. Mohan, S., Singh, D. P. & Kaur, S. Structural and optical investigations of CdO - Na_2CO_3 - H_3BO_3 glasses. **801**, 796–801 (2015).
61. Mohan, S. & Thind, K. S. Optical and spectroscopic properties of neodymium doped cadmium-sodium borate glasses. *Opt. Laser Technol.* **95**, 36–41 (2017).
62. Stavrou, E. *et al.* Raman scattering boson peak and differential scanning calorimetry studies of the glass transition in tellurium-zinc oxide glasses. *J. Phys. Condens. Matter* **22**, (2010).
63. Eraiah, B. Optical properties of samarium doped zinc – tellurite glasses. *Bull. Mater. Sci.* **29**, 375–378 (2006).
64. Karunakaran, R. T., Marimuthu, K., Surendra Babu, S. & Arumugam, S. Structural, optical and thermal studies of Eu^{3+} ions in lithium fluoroborate glasses. *Solid State Sci.* **11**, 1882–1889 (2009).
65. Vijayakumar, R., Maheshvaran, K., Sudarsan, V. & Marimuthu, K. Concentration dependent luminescence studies on Eu^{3+} doped telluro fluoroborate glasses. *J. Lumin.* **154**, 160–167 (2014).
66. Carnall, W. T., Fields, P. R. & Rajnak, K. Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. IV. Eu^{3+} . *J. Chem. Phys.* **49**, 4450–4455 (1968).
67. García-Amaya, I. V. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA, QUÍMICA Y ESTRUCTURAL DE LA WOLLASTONITA PARA DETERMINAR SU POTENCIAL EN LA FABRICACIÓN DE VIDRIOS. (Universidad de Sonora, 2013).

68. Turra Alarcon, R., Caroline, G., de Oliveira, A. R. & Bannach, G. Use of DSC in degree of conversion of dimethacrylate polymers: easier and faster than MIR technique. *J. Therm. Anal. Calorim.* **132**, 1423–1427 (2018).
69. Turra Alarcon, R. *et al.* SYNTHESIS, THERMAL STUDIES AND CONVERSION DEGREE OF DIMETHACRYLATE POLYMERS USING NEW NON-TOXIC COINITIATORS. *Quim. Nov.* **40**, 363–370 (2017).
70. Gabbott, P. A Practical Introduction to Differential Scanning Calorimetry. in *Principles and Applications of Thermal Analysis* 1–50 (2008). doi:10.1002/9780470697702.ch1
71. Bottom, R. Thermogravimetric Analysis. in *Principles and Applications of Thermal Analysis* 87–118 (2008). doi:10.1002/9780470697702.ch3
72. Warren, B. E. X-ray diffraction study of the structure of glass. *Chem. Rev.* **26**, 237–255 (1940).
73. García-Solé, J., Bausá, L. . & Jaque, D. An Introduction to the An Introduction to the Optical Spectroscopy. **6**, (2005).
74. Sun, B. B. *et al.* Artifacts induced in metallic glasses during TEM sample preparation. *Scr. Mater.* **53**, 805–809 (2005).
75. Keshavamurthy, K. & Eraiah, B. Europium-doped boro-bismuth-tellurite glasses for multicolor phosphor applications. *Can. J. Phys.* **94**, 188–191 (2015).
76. Grum, F., Saunders, S. B. & Macadam, D. L. Concept of correlated color temperature. *Color Res. Appl.* **3**, 17–21 (1978).
77. McCamy, C. S. Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates. *Color Res. Appl.* **17**, 142–144 (1992).
78. Fernandez Navarro, J. Ma. *El VIDRIO*. (Textos Universitarios, 2003).
79. Sidek, H. A. A., Rosmawati, S., Azmi, B. Z. & Shaari, A. H. Effect of ZnO on the Thermal Properties of Tellurite Glass. *Adv. Condens. Matter Phys.* **2013**, 1–6 (2013).
80. Ghribi, N. *et al.* Thermal, optical and structural properties of glasses within the TeO₂–TiO₂–ZnO system. *J. Alloys Compd.* **622**, 333–340 (2015).
81. El Azhari, M. Y. *et al.* Preparation and characterization of CdTeO₃ thin films. *Thin Solids Film.* **366**, 82–87 (2000).
82. Sidek, H. A. A., Rosmawati, S., Talib, Z. A., Halimah, M. K. & Daud, W. M. Synthesis and Optical Properties of ZnO–TeO₂ Glass System. *Am. J. Appl. Sci.* **6**, 1489–1494 (2009).
83. Wagh, A., Raviprakash, Y. & Kamath, S. D. Composition Dependent Structural and Optical Properties of Eu³⁺ doped lead Oxyfluoroborate Glasses. (2014).
84. Rachkovskaya, G. E. & Zakharevich, G. B. IR spectra of tellurium germanate glasses and their structure. *J. Appl. Spectrosc.* **74**, 78–81 (2007).
85. Gayathri Pavani, P., Sadhana, K. & Chandra Mouli, V. Optical , physical and structural studies of boro-zinc tellurite glasses. *Phys. B* **406**, 1242–1247 (2011).
86. Kaur, R., Singh, S. & Pandey, O. P. Influence of CdO and gamma irradiation on the infrared absorption spectra of borosilicate glass. *J. Mol. Struct.* **1049**, 409–413 (2013).
87. Manfredo, L. J. & Pye, L. D. Dielectric-relaxation currents in cadmium borosilicate

- glasses Dielectric-relaxation currents in cadmium borosilicate glasses. *J. Appl. Phys.* **49**, 682–685 (1978).
88. Jlassi, I., Elhouichet, H., Hraiech, S. & Ferid, M. Effect of heat treatment on the structural and optical properties of tellurite glasses doped erbium. *J. Lumin.* **132**, 832–840 (2012).
 89. Santic, A., Mogus-Milankovic, Andrea Furic, K., Rajic-Linaric, M., S., R. C. & Day, D. E. Structural Properties and Crystallization of Sodium Tellurite Glasses. *Croat. Chem. Acta* **81**, 559–567 (2008).
 90. Ersundu, A. E., Celikbilek, M., Solak, N. & Aydin, S. Glass formation area and characterization studies in the CdO-WO₃-TeO₂ ternary system. *J. Eur. Ceram. Soc.* **31**, 2775–2781 (2011).
 91. Murugan, G. S. & Ohishi, Y. Structural and physical properties of a novel TeO₂-BaO-SrO-Ta₂O₅ glass system for photonic device applications. *J. Non. Cryst. Solids* **351**, 364–371 (2005).
 92. Melnikov, P. *et al.* Thermal properties of europium nitrate hexahydrate Eu(NO₃)₃·6H₂O. *J. Therm. Anal. Calorim.* **128**, 1353–1358 (2017).
 93. Agnello, S. *et al.* Interstitial O₂ distribution in amorphous SiO₂ nanoparticles determined by Raman and photoluminescence spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **114**, 0–6 (2013).
 94. García, I. V. *et al.* Spectroscopic Studies of the Behavior of Eu³⁺ on the Luminescence of Cadmium Tellurite Glasses. *J. Spectrosc.* **2015**, 1–8 (2015).
 95. Noguera, O. *et al.* Ab initio study of the polymer molecules (TeO₂)_n as model systems for the local structure in TeO₂ glass. *Phys. Rev. B* **68**, 94203 (2003).
 96. Sekiya, T., Mochida, N. & Ohtsuka, A. Raman spectra of MO-TeO₂ (M= Mg, Sr, Ba and Zn) glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **168**, 106–114 (1994).
 97. Irannejad, M., Jose, G., Jha, A. & Steenson, P. Raman gain in modified tellurite glasses and thin films. *Opt. Commun.* **285**, 2646–2649 (2012).
 98. Kalampounias, A. G., Nasikas, N. K. & Papatheodorou, G. N. Structural investigations of the xTeO₂-(1-x)GeO₂ (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 and 1) tellurite glasses: A composition dependent Raman spectroscopic study. *J. Phys. Chem. Solids* **72**, 1052–1056 (2011).
 99. Yadav, A. K. & Singh, P. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy. *RSC Adv.* **5**, 67583–67609 (2015).
 100. Alim, K. A., Fonoberov, V. A., Shamsa, M. & Balandin, A. A. Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals. *J. Appl. Phys.* **97**, 1–5 (2005).
 101. El Sayed Yousef, Hegazy, H. H., Almojadah, S. & Reben, M. Absorption spectra and Raman gain coefficient in near-IR region of Er³⁺ ions doped TeO₂-Nb₂O₅-Bi₂O₃-ZnO glasses. *Opt. Laser Technol.* **74**, 138–144 (2015).
 102. Kumar Ramamoorthy, R. & Bhatnagar, A. K. Effect of ZnO and PbO/ZnO on structural and thermal properties of tellurite glasses. *J. Alloys Compd.* **623**, 49–54 (2015).
 103. Sahar, M. R., Sulhadi, K. & Rohani, M. S. The preparation and structural studies in the (80-x)TeO₂-20ZnO-(x) Er₂O₃ glass system. *J. Non. Cryst. Solids* **354**, 1179–1181 (2008).
 104. Kamalaker, V., Upender, G., Ramesh, C. & Chandra Mouli, V. Raman spectroscopy, thermal and optical properties of TeO₂-ZnO-Nb₂O₅-Nd₂O₃ glasses. *Spectrochim. Acta*

Part A Mol. Biomol. Spectrosc. **89**, 149–154 (2012).

105. Chowdari, B. V. R. & Pramoda Kumari, P. Raman spectroscopic study of ternary silver tellurite glasses. *Mater. Res. Bull.* **34**, 327–342 (1999).
106. Sekiya, T., Mochida, N., Ohtsuka, A. & Tonokawa, M. Raman spectra of $\text{MO}_{1/2}\text{-TeO}_2$ (M= Li, Na, K, Rb, Cs and Tl) glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **144**, 128–144 (1992).
107. Pereira, C. *et al.* Structural and optical study of glasses in the $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbF}_2$ ternary system. *J. Non. Cryst. Solids* **463**, 158–162 (2017).
108. Wang, F., Shen, L. F., Chen, B. J., Pun, E. Y. B. & Lin, H. Broadband fluorescence emission of Eu^{3+} doped germanotellurite glasses for fiber-based irradiation light sources. *Opt. Mater. Express* **3**, 1931 (2013).
109. Dehelean, A., Rada, S., Kacso, I. & Culea, E. IR, UV-vis spectroscopic and DSC investigations of europium doped tellurite glasses obtained by sol-gel synthesis. *J. Phys. Chem. Solids* **74**, 1235–1239 (2013).
110. de Almeida, R., da Silva, D. M., Kassab, L. R. P. & de Araújo, C. B. Eu^{3+} luminescence in tellurite glasses with gold nanostructures. *Opt. Commun.* **281**, 108–112 (2008).
111. Babu, S. S. *et al.* Optical absorption and photoluminescence studies of Eu^{3+} -doped phosphate and fluorophosphate glasses. *J. Lumin.* **126**, 109–120 (2007).
112. Arunkumar, S., Venkata Krishnaiah, K. & Marimuthu, K. Structural and luminescence behavior of lead fluoroborate glasses containing Eu^{3+} ions. *Phys. B Condens. Matter* **416**, 88–100 (2013).
113. Zhou, L. Y. *et al.* A promising red phosphor $\text{MgMoO}_4\text{:Eu}^{3+}$ for white light emitting diodes. *Mater. Res. Bull.* **44**, 1411–1414 (2009).
114. Lian, Z., Wang, J., Lv, Y., Wang, S. & Su, Q. The reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in air and luminescence properties of Eu^{2+} activated $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses. *J. Alloys Compd.* **430**, 257–261 (2007).
115. Xia, H., Nie, Q., Zhang, J. & Wang, J. Preparation and optical spectroscopy of $\text{Na}_2\text{O-TeO}_2\text{-ZnO}$ glasses containing divalent europium ions. *Mater. Lett.* **57**, 3895–3898 (2003).