



**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA**

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN SENSOR ÓPTICO DE  
TEMPERATURA A BASE DE VIDRIOS TELURITOS DOPADOS CON Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>  
MEDIANTE EL MÉTODO DE RAZÓN DE INTENSIDAD DE FLUORESCENCIA**

**Línea de investigación:**

**Física nuclear y ambiental**

Tesis para optar el Título Profesional de Licenciada en Física

**Autor:**

Lozano Calderón, Gaston

**Asesora:**

Velesvilla Velezvía, Twiggy Miosotty

ORCID: 0000-0002-7970-9316

**Jurado:**

Guzmán Calcina, Carmen Sandra

Lostau nau Melgarejo, Marco Jacinto

Mejía Cordero, Bernabé Alonso

**Lima - Perú**

**2024**



# FABRICACION Y CARACTERIZACION DE UN SENSOR OPTICO DE TEMPERATURA A BASE DE VIDRIOS TELURITOS DOPADOS CON Er3+-Yb3+ MEDIANTE EL MÉTODO DE RAZÓN DE INTENSIDAD DE FLUORESCENCIA

## INFORME DE ORIGINALIDAD

13%

INDICE DE SIMILITUD

12%

FUENTES DE INTERNET

3%

PUBLICACIONES

1%

TRABAJOS DEL ESTUDIANTE

## FUENTES PRIMARIAS

- |   |   |     |
|---|---|-----|
| 1 | <a href="https://hdl.handle.net">hdl.handle.net</a><br>Fuente de Internet   | 7%  |
| 2 | Submitted to BENEMERITA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE PUEBLA BIBLIOTECA<br>Trabajo del estudiante   | <1% |
| 3 | G. Lozano C., V.A.G. Rivera, Y. Messaddeq, E. Marega Jr. "Thermometry and optical study of Er3+-Yb3+ doped tellurite glasses as a suitable candidate for optical fibre", Journal of Alloys and Compounds, 2023<br>Publicación | <1% |
| 4 | Submitted to Instituto Politecnico Nacional<br>Trabajo del estudiante   | <1% |
| 5 | Submitted to cinvestav<br>Trabajo del estudiante  | <1% |
| 6 | María Moncho Santonja. "Aplicación de técnicas de iluminación y procesado de imagen para la detección y medición de   | <1% |



FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA

Fabricación y Caracterización de un Sensor Óptico de Temperatura a Base de Vidrios  
Teluritos Dopados con  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  Mediante el Método de Razón de Intensidad de  
Fluorescencia

Línea de Investigación:  
Física Nuclear y Ambiental

Tesis para optar por el Título Profesional de Licenciado en Física

Autor:

Lozano Calderón, Gaston

Asesora:

Velesvilla Velezví, Twiggy Miosotty

ORCID: 0000-0002-7970-9316

Jurado:

Guzmán Calcina, Carmen Sandra

Lostanau Melgarejo, Marco Jacinto

Mejía Cordero, Bernabé Alonso

Lima – Perú

2024

### **Agradecimientos**

El autor agradece a la Prof. Twiggy Velesvilla, al Prof. Víctor García, al Prof. Euclides Marega y al Prof. Younès Messaddeq. Parte de esta investigación fue financiado con recursos públicos gracias a la beca otorgada por la *Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo* (Fapesp).

## ÍNDICE GENERAL

RESUMEN .....	vii
ABSTRACT.....	viii
I. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. Descripción y formulación del problema.....	1
1.2. Antecedentes .....	1
1.3. Objetivos.....	4
1.3.1. Objetivo general.....	4
1.3.2. Objetivos específicos .....	4
1.4. Justificación .....	4
1.5. Hipótesis .....	5
1.5.1. Hipótesis general.....	5
1.5.2. Hipótesis específicas.....	5
II. MARCO TEÓRICO.....	6
2.1. Bases teóricas sobre el tema de investigación .....	6
2.1.1. Vidrios teluritos .....	6
2.1.2. Iones de tierras raras .....	8
2.1.2.1. Configuración $4f^n$ .....	8
2.1.2.2. Erbio .....	10
2.1.2.3. Iterbio .....	11
2.1.3. Termometría óptica.....	12
2.1.3.1. Razón de intensidad de fluorescencia.....	13

III.	MÉTODO .....	16
	3.1. Tipo de investigación.....	16
	3.2. Ámbito temporal y espacial .....	16
	3.3. Variables .....	16
	3.3.1. Variables independientes .....	16
	3.3.2. Variables dependientes .....	16
	3.4. Población y muestra de estudio.....	16
	3.5. Instrumentos.....	16
	3.6. Procedimientos.....	18
	3.6.1. Fabricación de los vidrios .....	18
	3.6.2. Caracterización de los vidrios .....	19
	3.6.2.1. Densidad. ....	19
	3.6.2.2. Espectroscopía de absorción.....	19
	3.6.2.3. Calorimetría diferencial de barrido. ....	20
	3.6.2.4. Índice de refracción. ....	21
	3.6.2.5. Espectroscopía de emisión. ....	22
	3.6.2.6. Tiempos de vida .....	24
	3.6.2.7. Termometría óptica. ....	24
	3.7. Análisis de datos .....	25
IV.	RESULTADOS.....	27
	4.1. Fabricación de los vidrios .....	27
	4.2. Caracterización de los vidrios .....	27
	4.2.1. Densidad .....	27
	4.2.2. Espectroscopía de absorción .....	28

4.2.3. Calorimetría diferencial de barrido .....	29
4.2.4. Índice de refracción.....	30
4.2.5. Espectroscopía de emisión por conversión ascendente .....	31
4.2.6. Tiempos de vida.....	32
4.2.7. Diagrama de niveles de energía de los vidrios.....	33
4.3. Termometría óptica.....	34
4.3.1. Razón de intensidad de fluorescencia .....	34
4.3.2. Sensibilidades térmicas .....	36
4.3.3. Repetibilidad y resolución térmica .....	38
V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	40
VI. CONCLUSIONES .....	47
VII. RECOMENDACIONES.....	49
VIII. REFERENCIAS.....	50
IX. ANEXOS .....	60
Anexo A.....	60
Anexo B .....	61
Anexo C .....	62

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1</b>	Instrumentos, materiales y reactivos para la fabricación de los vidrios .....	17
<b>Tabla 2</b>	Instrumentos usados para la caracterización de los vidrios.....	18
<b>Tabla 3</b>	Densidad volumétrica de masa de las muestras ( $\pm 0.01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) y concentración de iones por $\text{cm}^3$ ( $\pm 0.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para el $\text{Yb}^{3+}$ y $\pm 0.01 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para el $\text{Er}^{3+}$ ).....	28
<b>Tabla 4</b>	Sensibilidad absoluta máxima ( $S_a^{\text{máx}}$ en $\% \text{K}^{-1}$ ), sensibilidad relativa ( $S_r$ en $\% \text{K}^{-1}$ ) en 298 K y $\Delta T = T_x - T_g$ (en $^{\circ}\text{C}$ ) de diversos vidrios teluritos dopados con $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ reportados en la literatura .....	38
<b>Tabla 5</b>	Resolución $\delta T$ (en K) de la muestra 0.25Er para diferentes potencias de excitación .....	38

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Representación de las unidades estructurales del telurio presentes en los vidrios teluritos y sus respectivas distancias interatómicas. ....	7
<b>Figura 2</b>	Esquema del desdoblamiento en los niveles degenerados de la configuración $4f^n$ para cada tipo de interacción.....	9
<b>Figura 3</b>	Diagrama de niveles de energía de algunos iones trivalentes de tierras raras. ....	10
<b>Figura 4</b>	Diagrama de niveles energéticos del $Er^{3+}$ . ....	11
<b>Figura 5</b>	Diagrama de niveles energéticos del $Yb^{3+}$ . ....	12
<b>Figura 6</b>	Esquema simplificado de un espectrofotómetro de absorción.....	20
<b>Figura 7</b>	Esquema simplificado de un acoplador de prisma.....	22
<b>Figura 8</b>	Esquema simplificado de un espectrofluorímetro para la espectroscopía de emisión y excitación. ....	23
<b>Figura 9</b>	Esquema simplificado para las medidas de termometría óptica. ....	25
<b>Figura 10</b>	Comparación de un vidrio antes (izquierda) y después (derecha) del proceso de pulido.....	27
<b>Figura 11</b>	Espectro de absorción de los vidrios, mostrando las bandas de absorción características del $Er^{3+}$ e $Yb^{3+}$ .....	29
<b>Figura 12</b>	Curvas DSC de las muestras, indicando la posición de las temperaturas características $T_g$ y $T_x$ . ....	30
<b>Figura 13</b>	Índices de refracción en función de la longitud de onda de los vidrios ajustados con la ecuación de dispersión de Sellmeier. ....	31

<b>Figura 14</b> a) Espectros de emisión de los vidrios excitados con 980 nm. b) Espectro de emisión de la muestra 0.25Er excitada con 980 nm a diferentes valores de potencia de excitación.....	32
<b>Figura 15</b> a) Curva de decaimiento radiativo de los vidrios teluritos bajo excitación pulsada en 980 nm para cada una de las bandas de emisión de conversión ascendente. b) Valores del tiempo de vida en función de la concentración de Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	33
<b>Figura 16</b> Diagrama de niveles de energía de los vidrios mostrando las diversas vías de transiciones electrónicas y de transferencia de energía. ....	34
<b>Figura 17</b> Espectro de emisión normalizado bajo excitación de 980 nm variando la temperatura de 93 a 348 K de las muestras a) 0.25Er y b) 1.00Er. FIR en función de la temperatura absoluta de las muestras c) 0.25Er y d) 1.00Er.....	35
<b>Figura 18</b> Parámetros $\Delta E$ y A obtenidos mediante el ajuste de curvas en función de la potencia de excitación para la muestra 0.25Er. ....	36
<b>Figura 19</b> Sensibilidades absolutas y relativas con excitación de la muestra 0.25Er a diferentes potencias de excitación. ....	37
<b>Figura 20</b> Medición por ciclos de FIR para la muestra 0.25Er a diferentes potencias de excitación.....	39
<b>Figura 21</b> Espectros de emisión de conversión ascendente de la muestra 0.25Er bajo potencia de excitación de a) 850 y b) 1080 mW. ....	60
<b>Figura 22</b> Deconvoluciones de las bandas de absorción $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ y $^4I_{15/2} \rightarrow ^4H_{11/2}$ de la muestra 0.25Er a temperatura ambiente.....	61
<b>Figura 23</b> Espectros normalizados de conversión ascendente a diferentes valores de potencia de excitación. ....	62

## RESUMEN

El desarrollo de termómetros ópticos de alta precisión y sensibilidad está recibiendo la atención de diferentes centros de investigación e industrias en las últimas décadas. El uso de vidrios dopados con iones de tierras raras presenta un elevado potencial para este fin debido a su aplicación en fibras ópticas. En este contexto, los vidrios teluritos presentan excelentes propiedades ópticas, térmicas, estructurales y sensoriales. En esta investigación se propuso la fabricación de un vidrio telurito dopado con  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  como termómetro óptico basado en la técnica de relación de intensidades de fluorescencia mediante espectroscopia de conversión ascendente. Estos vidrios se fabricaron mediante la técnica convencional de fusión-enfriamiento rápido y fueron caracterizados por calorimetría diferencial de barrido, medidas de índice de refracción, absorción y espectroscopia de luminiscencia. Se estudió su rendimiento de detección térmica en los niveles acoplados térmicamente  $^2\text{H}_{11/2}$  y  $^4\text{S}_{3/2}$  en el intervalo de temperaturas de 93 – 348 K (-180 – 75 °C) bajo diferentes potencias de excitación. La sensibilidad térmica disminuye con el incremento de la potencia de excitación. No obstante, estos vidrios presentan una excelente emisión y respuesta térmica, así como un elevado índice de refracción y estabilidad térmica en comparación con otros vidrios teluritos. Por lo tanto, estos vidrios son candidatos ideales para aplicaciones de termometría óptica, material luminiscente y fibra óptica.

*Palabras clave:* vidrios teluritos, termometría, iones de tierras raras, razón de intensidad de fluorescencia

## ABSTRACT

The development of optical thermometers with high precision and sensitivity is receiving the attention of different research centres and industries in the last decades. The use of glasses doped with rare-earth ions exhibit a high potential for this purpose due to its application in optical fibres. In this context, tellurite glasses display excellent optical, thermal, structural, and sensing properties. In this research, it is proposed the fabrication of a tellurite glass doped with  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  as optical thermometer based on the fluorescence intensity ratio technique via up-conversion spectroscopy. These glasses were fabricated by conventional melt-quenching technique and were characterized by differential scanning calorimetry, refractive index measurements, absorption, and luminescence spectroscopy. Its thermal sensing performance was studied on the  $^2\text{H}_{11/2}$  and  $^4\text{S}_{3/2}$  thermally coupled levels in the temperature range of 93 – 348 K under different excitation powers. The thermal sensitivity decreases with the increment of the excitation power. Nevertheless, these glasses exhibit an excellent emission and thermal response, as well as high refractive index and thermal stability compared with other tellurite glasses. Therefore, these proposed glasses are appropriate candidates for optical thermometry, luminescent material, and optical fibre applications.

*Keywords:* tellurite glasses, thermometry, rare-earth ions, fluorescence intensity ratio

## I. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Descripción y formulación del problema

El desarrollo de sensores ópticos de temperatura con alta precisión y sensibilidad viene recibiendo una gran atención por parte de diversas instituciones de investigación alrededor del mundo. Eso es debido a una serie de ventajas respecto a los termómetros convencionales, pues los sensores ópticos ofrecen inmunidad ante interferencias electromagnéticas, capacidad de medición en lugares de difícil acceso e inclusive de monitoreo remoto por su amplio rango de muestreo a lo largo de su recorrido como en el caso de las fibras ópticas. Además, ofrecen una alta precisión, repetibilidad y sensibilidad, lo que es crucial para obtener medidas confiables en estas aplicaciones críticas. En este contexto, el uso de vidrios dopados con iones de tierras raras (ITR) como sensores ópticos tienen gran potencial para ser implementados como fibras ópticas. Entre los tipos de vidrios se tienen a los óxidos teluritos, los cuales ofrecen excelentes propiedades ópticas, térmicas y estructurales, además de su capacidad de alojar grandes cantidades de iones de tierras raras, por tanto, son notables candidatos para estos propósitos.

Debido a las ventajas de usar vidrios dopados con ITR como sensores de temperatura frente a los termómetros convencionales, ¿cuál es el tipo de vidrio y las tierras raras por dopar que cumplirían las demandas para ser un potencial candidato a la fabricación de sensores ópticos de temperatura usando el método de razón de intensidad de luminiscencia?

### 1.2. Antecedentes

El desarrollo de nuevos sensores de temperatura de alta precisión y sensibilidad para investigación científica, industria, monitoreo ambiental y aplicaciones biológicas, por mencionar unos ejemplos, es crucial. Esto permite obtener mediciones precisas y confiables de la temperatura en una variedad de entornos y situaciones. La termometría óptica ofrece rápida respuesta ante leves cambios de temperatura, no presentan interferencia electromagnética, alta

sensibilidad, entre otros (W. J. Faria et al., 2021). Uno de los materiales usados en termometría óptica son los vidrios, ya que presentan estabilidad térmica, alta maleabilidad, gran estabilidad térmica, isotropía óptica, y pueden ser convertidos en fibras ópticas (Kesarwani & Rai, 2022). Por lo tanto, la elección de una composición adecuada para la fabricación de vidrios es esencial.

Los vidrios a base de  $\text{TeO}_2$ , llamados teluritos, presentan una gran versatilidad en diversas aplicaciones tales como en la fabricación de fibras ópticas (Amin et al., 2022), comunicaciones ópticas (Ding et al., 2022), plasmónica (Lozano et al., 2022), blindaje de radiación gamma (Somaily et al., 2020), fotónica (Seshadri et al., 2021), entre otros. Las propiedades de los vidrios teluritos son excepcionales comparados con otra clase de vidrios. Por ejemplo, su alto índice de refracción ( $> 2.0$  en la región visible) (Lozano et al., 2020), relativo bajo punto de fusión (entre  $600$  y  $800$  °C) (Pyo et al., 2017), amplia ventana de transparencia ( $0.4 - 6.5$   $\mu\text{m}$ ) (Désévéday et al., 2020), y su capacidad de alojar altas concentraciones de ITR, los convierten en grandes candidatos para las aplicaciones ya mencionadas. Especial atención se da a los vidrios teluritos dopados con ITR, pues han demostrado tener potencial para aplicaciones como sensores ópticos de temperatura debido a su rápida respuesta, gran estabilidad térmica (Y. Guo et al., 2019), alta precisión y sensibilidad (Reza Dousti et al., 2018). Tal aplicación es posible debido a que existen ITR que presentan niveles energético que pueden ser poblados ante leves cambios de temperatura debido a que la diferencia de energía entre esos niveles está en torno de  $200$  a  $2000$   $\text{cm}^{-1}$  (Sales et al., 2022).

Una de las técnicas más usadas para termometría óptica es el de la razón de intensidades de fluorescencia, o FIR por sus siglas en inglés de *fluorescence intensity ratio*. Esta técnica emplea la razón entre las áreas de los espectros de emisión de las bandas involucradas en función de la temperatura. La principal ventaja de utilizar la técnica de razón de intensidades de fluorescencia es que no es afectada por factores externos como fluctuaciones de energía de la fuente de excitación (C. Wang et al., 2022). Una aplicación directa de este método fue

reportado por Guo et al. (J. Guo et al., 2019) donde se monitoreó la temperatura del cuerpo humano desde 25 a 70 °C usando una fibra óptica dopada con nanopartículas de NaYF<sub>4</sub>: Yb, Er.

En este escenario, los vidrios teluritos dopados con ITR son excelentes candidatos para termometría óptica ya que muestran emisiones discretas que se extienden por las regiones UV, visible e infrarrojo cercano (NIR del inglés *near-infrared*). Por ejemplo, el Nd<sup>3+</sup> es usado en termometría en el NIR usando excitación UV o NIR (W. J. Faria et al., 2021), mientras que el Tb<sup>3+</sup> (Drabik et al., 2021) es usado en el visible bajo excitación UV. Asimismo, Er<sup>3+</sup> (Liu et al., 2018) y Tm<sup>3+</sup> (Doğan & Erdem, 2021) son funcionales para termometría en el visible y NIR usando como fuente de excitación radiación del NIR. En particular, el Er<sup>3+</sup> presenta una intensa emisión de color verde que corresponde a las transiciones de los niveles <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> y <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>, los cuales son niveles térmicamente acoplables. Estos niveles presentan una separación de energía de aproximadamente 775 cm<sup>-1</sup> (Torquato et al., 2021) y pueden ser poblados excitando el Er<sup>3+</sup> desde su estado fundamental mediante conversión ascendente (UC del inglés *up-conversion*) bajo excitación con 980 nm o mediante desplazamiento descendente (conocido como *down-shifting* en inglés) usando radiación UV. Las emisiones mediante UC son notablemente incrementadas si se adiciona otro ITR que actúe como sensibilizador, y el más empleado es el Yb<sup>3+</sup>, pues presenta una gran sección eficaz de absorción en 980 nm, generando un eficiente proceso de transferencia de energía a los iones de Er<sup>3+</sup> (Tabanlı & Eryurek, 2019). Por lo tanto, el dopaje de Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> en vidrios teluritos contribuye a obtener una intensa captación de señales para su aplicación de FIR para termometría óptica.

### 1.3. Objetivos

#### 1.3.1. *Objetivo general*

Fabricar un sensor de temperatura con vidrios a base de dióxido de telurio co-dopado con  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ .

#### 1.3.2. *Objetivos específicos*

- a) Fabricar vidrios teluritos co-dopados con  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  por el método de *melt-quenching*.
- b) Caracterizar ópticamente los vidrios con espectroscopía de absorción, medidas de índice de refracción y calorimetría diferencial de barrido.
- c) Emplear el método de la razón de intensidad de fluorescencia para obtener una curva de ajuste y determinar la sensibilidad del sensor.
- d) Realizar las medidas tanto para el proceso de calentamiento y enfriamiento para determinar la repetibilidad del sensor.

### 1.4. Justificación

Debido al gran potencial del uso de sensores ópticos para la medición de temperatura en contraparte de los termómetros tradicionales, es necesario el desarrollo de nuevos materiales que cumplan las demandas de precisión y sensibilidad. Los vidrios teluritos dopados con ITR, han demostrado óptimo funcionamiento en termometría óptica; sin embargo, se espera que estos vidrios sean implementados como sensores de fibra óptica. La presente investigación propone una composición de vidrio telurito, caracterización óptica y térmica para ser considerado como candidatos para fabricación de fibras ópticas.

## 1.5. Hipótesis

### 1.5.1. *Hipótesis general*

Un vidrio telurito dopado con  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  presenta gran estabilidad térmica y alta sensibilidad frente a cambios de temperatura con potencial a ser implementado como fibra óptica respecto a otros ya reportados en la literatura.

### 1.5.2. *Hipótesis específicas*

- a) La caracterización óptica muestra que los vidrios presentan una amplia ventana de transparencia, altos índices de refracción (mayores que 2.0 en la región del espectro visible) y gran estabilidad térmica.
- b) El método de razón de intensidad de fluorescencia y los valores obtenidos en el ajuste de curvas muestran una gran sensibilidad térmica (mayor que  $1\% \text{K}^{-1}$ ).
- c) El sensor óptico presenta una repetibilidad mayor que 90%.

## II. MARCO TEÓRICO

### 2.1. Bases teóricas sobre el tema de investigación

#### 2.1.1. Vidrios teluritos

El Prof. Edgar Zanotto define el vidrio como «un estado condensado no cristalino y fuera del equilibrio de la materia que presenta una transición vítrea. La estructura de los vidrios es similar a la de sus líquidos superenfriados de origen, y se relajan espontáneamente hacia el estado líquido superenfriado. Su destino final, en el límite del tiempo infinito, es cristalizar» (Zanotto & Mauro, 2017). Los vidrios tienen una amplia aplicación en la óptica, gracias a sus propiedades de absorción, emisión, refracción, reflexión, estabilidad química, dureza, entre otros.

Los elementos que componen un vidrio se clasifican, principalmente, de la siguiente manera (Eckert, 2020):

a) *Formadores de red*. Estos elementos son la base de la fabricación de vidrios. Por sí solos pueden formar una matriz vítrea, e.g. SiO, TeO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>. En algunos casos, es necesaria la incorporación de otros formadores de red, e.g., Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

b) *Modificador de red*. Ocupan posiciones aleatorias en la matriz vítrea con la capacidad de romper los enlaces generados por los oxígenos enlazantes (BO del inglés *bridging oxygen*) para formar oxígenos no enlazantes (NBO del inglés *non-bridging oxygen*), modificando así la red vítrea, e.g., Na<sub>2</sub>O, BaO, CaO<sub>2</sub>.

c) *Intermediarios*. Estos elementos pueden actuar tanto como modificadores como formadores de red, e.g., ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>.

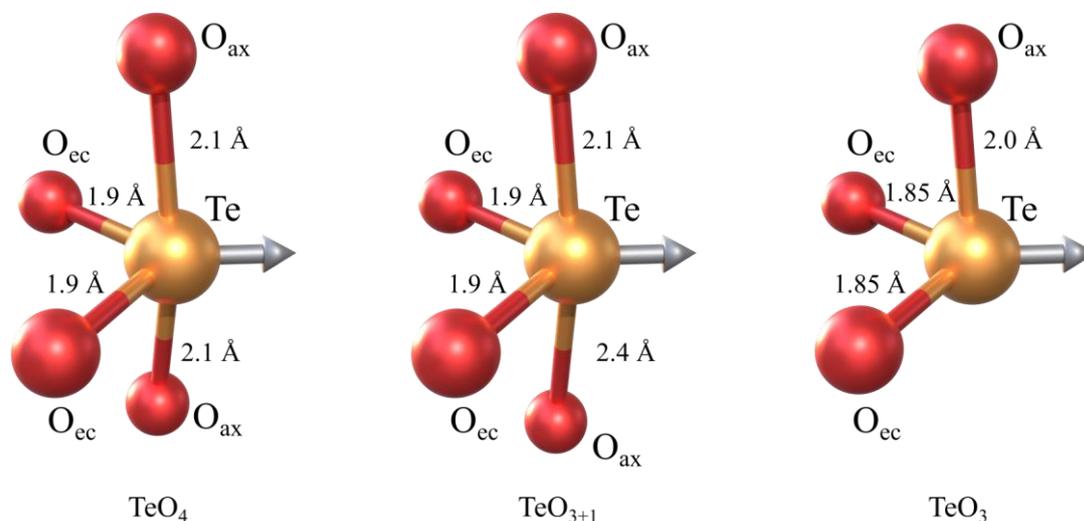
Los vidrios teluritos están formados principalmente por óxido de telurio (TeO<sub>2</sub>), el cual es uno de los óxidos más estables del Te. Sus propiedades físicas dependen del tipo de

composición ya que, generalmente, los vidrios necesitan de otros formadores de red, modificadores y/o intermediarios. Por ejemplo, el ZnO es empleado tanto como modificador y formador de red, el cual tiene efectos en los índices de refracción y transparencia del vidrio telurito (Tagiara et al., 2017). Los ITR, además de ser emisores cuánticos o centros ópticos activos, actúan también como modificadores de red (J. Clabel H. et al., 2021).

Respecto a la estructura de los vidrios teluritos, estos presentan la unidad básica  $\text{TeO}_4$ , compuesta por dos oxígenos axiales y dos ecuatoriales, formando una estructura bipiramidal trigonal. Sin embargo, existen las otras unidades estructurales básicas  $\text{TeO}_{3+1}$  y  $\text{TeO}_3$ , que presentan estructura bipiramidal trigonal distorsionada y piramidal trigonal, respectivamente (Effendy et al., 2021). Estas estructuras se pueden apreciar en la Figura 1.

**Figura 1**

*Representación de las unidades estructurales del telurio presentes en los vidrios teluritos y sus respectivas distancias interatómicas*



*Nota.* O<sub>ax</sub> y O<sub>ec</sub> indican oxígenos axiales y ecuatoriales, respectivamente. Las flechas indican el par de electrones solitarios. Adaptado por el autor. Fuente: Tostanoski & Sundaram (2022).

La formación de  $\text{TeO}_4$  en la red vítrea genera una unión estrecha con los aniones de oxígeno, generando una disminución en el número de NBO (Halimah et al., 2020). Por otro

lado, la adición de modificadores de red tiende a deformar la red vítrea y generan la distorsión del  $\text{TeO}_4$  en  $\text{TeO}_{3+1}$ , que es un estado intermedio, el cual eventualmente puede transformarse en  $\text{TeO}_3$  (Tostanoski & Sundaram, 2022). Esto último incrementaría el número de NBO respecto a los BO. La importancia de mencionar los BO y NBO, es que estos influyen en las propiedades estructurales y ópticas en los vidrios. Por ejemplo, los NBO presentan mayor polarizabilidad que los BO, por lo tanto, incrementos en el índice de refracción son esperados debido a los incrementos en el número de NBO (J. Clabel H. et al., 2021). Por otro lado, incrementos en el número de BO podría contribuir al aumento de la rigidez del material, puesto que los enlaces covalentes del BO son relativamente altos (Nazrin et al., 2018). Sin embargo, estos no son los únicos factores que influyen en las propiedades de los vidrios. Depende de la composición del material, de su historial térmico, proceso de síntesis, entre otros.

### **2.1.2. Iones de tierras raras**

Los iones trivalentes de tierras raras\* presentan la configuración electrónica  $4f^n 5s^2 5p^6$ , donde  $n = 1, 2, \dots, 13$ , por lo que la capa  $4f$  define sus propiedades ópticas debido a las transiciones electrónicas  $4f \rightarrow 4f$ . La capa  $4f$  también está blindada por los orbitales  $5s^2$  y  $5p^6$ , por lo tanto, al estar dopados en un material acogedor, e.g. vidrios, cristales, solución acuosa, esas transiciones son débilmente afectadas y producen niveles energéticos bien definidos (discretos) (Rivera & Nunes, 2017).

**2.1.2.1. Configuración  $4f^n$ .** A pesar de que el nivel  $4f$  esté blindado por los niveles externos, son observadas transiciones electrónicas intensas que cubren las regiones UV, visible e infrarrojo cercano. Las emisiones de los ITR son usadas en las comunicaciones ópticas, como por ejemplo la emisión  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  del  $\text{Er}^{3+}$  (centrada en 1530 nm) (W. Zhang et al., 2021), el  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  son empleados en láseres de granate de itrio y aluminio (YAG) para emisión en

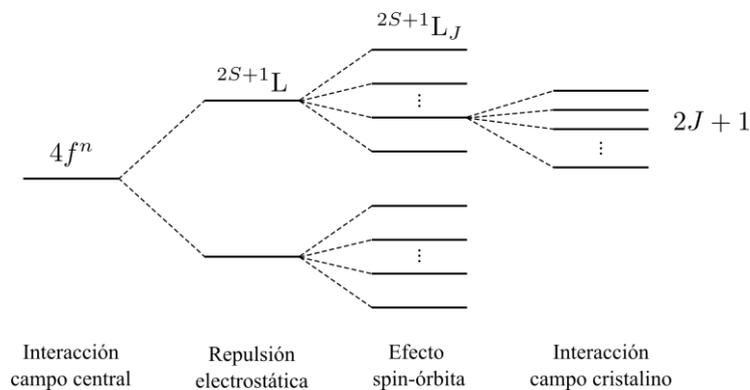
---

\* En esta investigación, cuando se menciona ITR, se refiere a iones trivalentes de tierras raras.

1064 y 1030 nm, respectivamente (Yu et al., 2019; Tian et al., 2023). Los niveles de energía son consecuencia del tipo de interacción que sufren los electrones, en primer lugar, debido a la influencia de un campo central entre electrones y el núcleo, el cual depende del número cuántico azimutal  $l$ . La repulsión electrostática entre electrones genera un desdoblamiento en los niveles degenerados, caracterizado por el número cuántico spin total  $S$  y el número cuántico momento angular orbital total  $L$ , quedando definido por notación espectroscópica  $^{2S+1}L$ . El acoplamiento spin órbita o Russel – Saunders genera el desdoblamiento de los niveles  $^{2S+1}L_J$  degenerados, diferenciado por el momento angular total  $J = S + L$ . Finalmente, en un sólido, debido a un potencial como consecuencia de la interacción entre los electrones y el campo cristalino, se desdobla como máximo de  $2J + 1$  niveles.

## Figura 2

Esquema del desdoblamiento en los niveles degenerados de la configuración  $4f^n$  para cada tipo de interacción



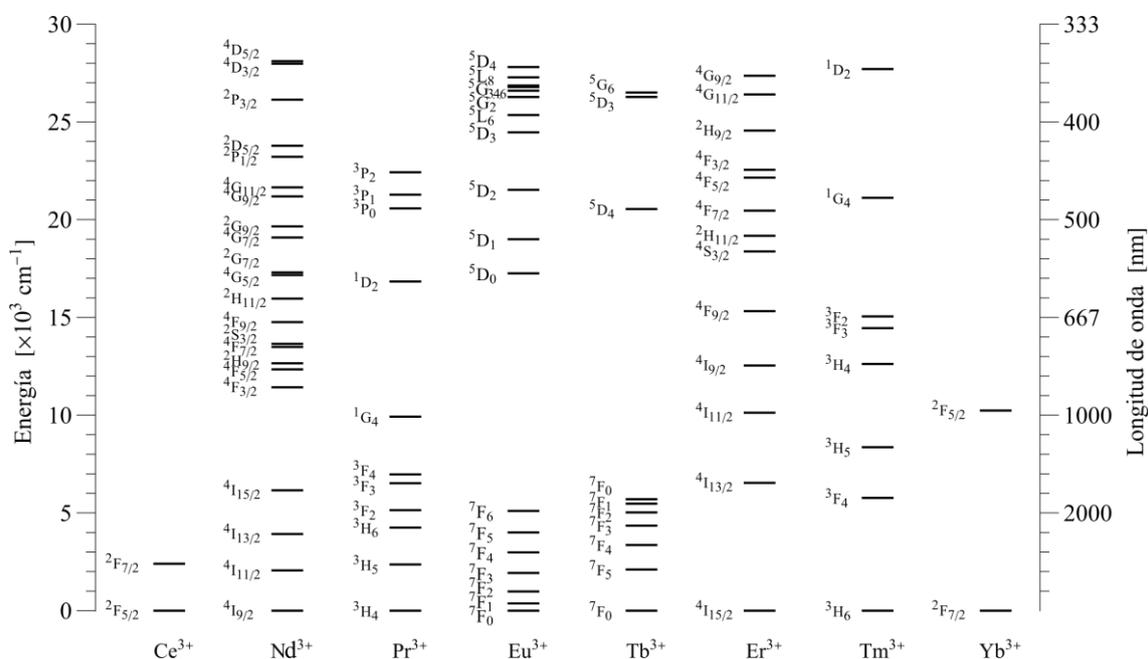
*Nota.* Realizado por el autor.

Los tipos de interacciones y los desdoblamientos de niveles degenerados están representados en la Figura 2. Como se mencionó anteriormente, los electrones  $4f^n$  interactúan débilmente con el material acogedor, por lo que el efecto del campo cristalino puede ser considerado como un potencial perturbativo.

En la Figura 3 se muestran los niveles energéticos de algunos ITR, donde se usa la notación espectroscópica  $^{2S+1}L_J$ . Cabe resaltar que estos niveles energéticos son independientes al medio en el que los ITR se encuentran alojados. Lo que sí varía son las probabilidades de transición, pues existe un campo electrostático, llamado potencial del campo cristalino, que afecta la configuración de los niveles  $^{2S+1}L_J$ . Por lo tanto, la elección de un material acogedor para una aplicación o región de trabajo es vital.

**Figura 3**

*Diagrama de niveles de energía de algunos iones trivalentes de tierras raras*



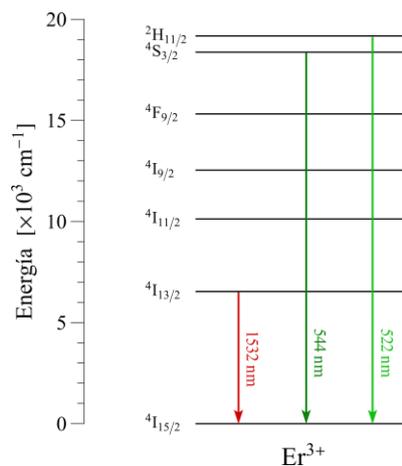
*Nota.* Realizado por el autor tomando como referencia los datos de Dieke. Fuente: Dieke (1968).

**2.1.2.2. Erblio.** El erbio es un elemento químico que pertenece a los lantánidos, de número atómico 68 y cuya configuración electrónica es  $[\text{Xe}] 4f^{12}6s^2$  con estado de oxidación +3. El óxido de erbio  $\text{Er}_2\text{O}_3$  presenta una coloración rosada y es usado, entre otras aplicaciones, para el dopaje de vidrios. La configuración electrónica del  $\text{Er}^{3+}$  es  $[\text{Xe}] 4f^9$ , y parte de sus niveles energéticos se muestran en la Figura 4, donde  $4I_{15/2}$  es el estado fundamental. Como se

mencionó, la transición  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  emite fotones con una longitud de onda aproximada de 1530 nm ( $6540 \text{ cm}^{-1}$ ), comúnmente usada en amplificadores ópticos y comunicaciones ópticas (Paschotta, 2023). Por otro lado, los niveles energéticos  ${}^2H_{11/2}$  y  ${}^4S_{3/2}$  presentan una diferencia de energía en torno de  $800 \text{ cm}^{-1}$ , la cual indica que estos dos niveles pueden ser poblados térmicamente (Sales et al., 2022) y las transiciones  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  y  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  presentan alta intensidad de emisión en vidrios teluritos tanto excitando con longitudes de onda UV o del infrarrojo cercano. Cuando se tiene luminiscencia con longitudes de onda menores que la longitud de onda de excitación se llama proceso de UC. En el caso del  $\text{Er}^{3+}$ , la longitud de onda más utilizada es 980 nm, que corresponde a la banda de absorción  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ .

**Figura 4**

*Diagrama de niveles energéticos del  $\text{Er}^{3+}$*



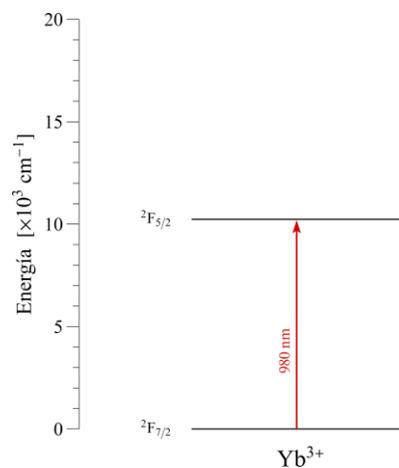
*Nota.* Adaptado por el autor. Fuente: Capelo et al. (2023).

**2.1.2.3. Iterbio.** El iterbio es un elemento químico perteneciente a los lantánidos, de número atómico 70 y cuya configuración electrónica es  $[\text{Xe}] 4f^{14}6s^2$  con estado de oxidación +3. La configuración electrónica del  $\text{Er}^{3+}$  es  $[\text{Xe}] 4f^{13}$ , y dos únicos niveles energéticos se muestran en la Figura 5, donde la banda de absorción  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  corresponde a la longitud de onda  $\approx 980$  nm. Esta banda presenta una alta sección eficaz de absorción y por este motivo es empleada como sensibilizador de transiciones electrónicas de otros ITR, especialmente en los procesos

de UC (Rivera et al., 2017). Esto contribuye a la amplificación de la emisión por UC en diversos sistemas co-dopados con  $\text{Yb}^{3+}$ , por ejemplo,  $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ , donde intensas emisiones en la región visible, i.e., las transiciones  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  y  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  del  $\text{Er}^{3+}$ , son reportados con bajas concentraciones de  $\text{Er}^{3+}$ , por ejemplo, 0.03 mol% (Lozano et al., 2020). Esto último puede variar debido a que las probabilidades de transición dependen de la matriz vítrea.

### Figura 5

Diagrama de niveles energéticos del  $\text{Yb}^{3+}$



*Nota.* Adaptado por el autor. Fuente: Lozano et al. (2020).

#### 2.1.3. Termometría óptica

Los termómetros convencionales pueden ser de contacto, como las termocuplas, o remotos, como los termómetros infrarrojos. Son ampliamente usados; sin embargo, al depender de un circuito electrónico, estos pueden sufrir interferencias electromagnéticas e incluso presentan limitaciones de tamaño. Los termómetros ópticos basados en luminiscencia son una excelente alternativa para el desarrollo de nuevos sistemas de medición de temperatura. Algunos de estos sistemas son vidrios dopados con ITR, los cuales muestran diferentes respuestas ante variaciones de temperatura. Una de estas respuestas es la variación de las

intensidades relativas entre niveles acoplados térmicamente, los cuales se pueden caracterizar usando la técnica de razón de intensidad de fluorescencia.

**2.1.3.1. Razón de intensidad de fluorescencia.** La técnica de razón de intensidad de fluorescencia, o FIR, es ampliamente usada como método de detección de temperatura en sistemas vítreos donde están involucrados emisores con transiciones electrónicas entre niveles que pueden ser poblados térmicamente. Algunos ITR presentan estos niveles de acoplamiento térmico en diferentes regiones del espectro óptico (UV, visible e infrarrojo cercano), e.g.,  $\text{Er}^{3+}$  (Cao et al., 2016),  $\text{Pr}^{3+}$  (S. Wang et al., 2019),  $\text{Nd}^{3+}$  (Melo et al., 2023),  $\text{Eu}^{3+}$  (Laia et al., 2022), entre otros. Cuando la temperatura del sistema incrementa, los electrones del nivel energético inferior ascienden al nivel energético superior debido a que los electrones absorben la energía térmica en forma de fonones, lo que tiene consecuencias directas en el espectro de emisión, i.e., la emisión del nivel de menor energía disminuye mientras que la de la mayor energía incrementa. Esto brinda una manera simplificada de crear una curva de calibración midiendo la razón de las intensidades de emisión a una determinada temperatura.

Debido a que la intensidad de fluorescencia está relacionada a la población del estado de emisión, consideremos un sistema termodinámico de  $N$  partículas en equilibrio térmico a una temperatura absoluta  $T$ , en número de  $N_j$  partículas con energía  $E_j$  está regido por la distribución de Maxwell – Boltzmann (W. Faria, 2019):

$$N_j = \frac{g_j \exp(-E_j/k_B T)}{\sum_l g_l \exp(-E_l/k_B T)} N \quad (1)$$

donde  $g_j$  es la degeneración del nivel y  $k_B$  es la constante de Boltzmann. El término en el denominador es la función de partición del sistema. Sean dos niveles acoplados térmicamente con energía  $E_1$  y  $E_2$  ( $E_2 > E_1$ ), la razón entre el número de partículas de cada nivel es  $N_2/N_1 = g_2/g_1 \exp(-\Delta E/k_B T)$ , donde  $\Delta E = E_2 - E_1$ . La intensidad de emisión a una

frecuencia específica  $\omega_j$  desde el estado excitado  $j$  hasta el estado fundamental está dado por  $I_j = N_j A_j \hbar \omega_j$  (Q. Wang et al., 2021), donde  $A_j$  es la probabilidad de transición de emisión espontánea y  $\hbar$  es la constante reducida de Planck. Por lo que la FIR entre los niveles 2 y 1 es:

$$\text{FIR} = \frac{I_2}{I_1} = \frac{N_2 A_2 \hbar \omega_2}{N_1 A_1 \hbar \omega_1} = \frac{A_2 \omega_2 g_2}{A_1 \omega_1 g_1} \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2)$$

donde el término  $A_2 \omega_2 g_2 / A_1 \omega_1 g_1$  se puede denotar como  $A$ , lo que nos lleva a la siguiente expresión:

$$\text{FIR} = \frac{I_2}{I_1} = A \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad (3)$$

Ambos parámetros,  $A$  y  $\Delta E$ , son estimados mediante un ajuste de la curva de la FIR en función de la temperatura. En principio, se podría realizar la termometría óptica con solo una banda de emisión, pues las probabilidades de transición y degeneración pueden ser obtenidos semi-empíricamente desde el espectro de absorción (Lozano et al., 2020). Sin embargo, fluctuaciones en la intensidad de excitación incrementa o disminuye la intensidad colectada, dando errores en el cálculo de la temperatura. Por lo tanto, el uso de la razón de las intensidades de emisión entre las dos bandas térmicamente acopladas mitiga ese error, pues esas fluctuaciones afectan a todas las bandas involucradas por igual.

Adicionalmente, la calidad de un termómetro óptico está dada por dos parámetros de sensibilidad. La sensibilidad absoluta  $S_a$ , la cual indica la razón de cambio del FIR respecto a la temperatura, y la sensibilidad relativa  $S_r$ , que se usa para comparar las sensibilidades de diferentes materiales y técnicas de termometría óptica (Manzani et al., 2017). Estos son calculados a partir de la Ecuación 3 como:

$$S_a = \frac{d\text{FIR}}{dT} = A \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \frac{\Delta E}{k_B T^2} \quad (4)$$

$$S_r = \frac{1}{\text{FIR}} \frac{d\text{FIR}}{dT} = \frac{\Delta E}{k_B T^2} \quad (5)$$

Por lo tanto, estas dos sensibilidades son fundamentales para comparar el desempeño de diferentes sistemas vítreos usados en termometría óptica. Es menester indicar que valores de sensibilidad relativa mayores que  $1 \% \text{K}^{-1}$  son esperados para aplicaciones prácticas (Perrella & Filho, 2020).

Otros parámetros relevantes para evaluar el desempeño de termómetros ópticos son la resolución térmica y repetibilidad, denotados como  $\delta T$  y  $R$ , respectivamente. Estos son determinados con las siguientes ecuaciones (Tong et al., 2021):

$$\delta T = \frac{1}{S_r} \frac{\delta \text{FIR}}{\text{FIR}} \quad (6)$$

$$R = \left( 1 - \frac{\text{Máx}\{\overline{\text{FIR}} - \text{FIR}_j\}}{\overline{\text{FIR}}} \right) \times 100\% \quad (7)$$

donde  $\delta \text{FIR}/\text{FIR}$  es la desviación estándar del FIR,  $\overline{\text{FIR}}$  es el FIR promedio de un conjunto de  $\text{FIR}_j$  valores de una determinada cantidad de ciclos. La resolución térmica indica la exactitud del termómetro óptico; es decir, la mínima diferencia de temperatura que puede detectar, mientras que la repetibilidad indica la capacidad de un termómetro óptico para proporcionar mediciones consistentes y reproducibles bajo las mismas condiciones de medición.

### III. MÉTODO

#### 3.1. Tipo de investigación

La presente investigación tiene enfoque experimental cuantitativo porque se recopilarán datos numéricos para cada tipo de caracterización. El diseño es de tipo transversal, pues todas las mediciones se realizaron en el mismo contexto temporal, lo cual permite su evaluación bajo condiciones de laboratorio controladas.

#### 3.2. Ámbito temporal y espacial

La fabricación de las muestras, la caracterización y el análisis se realizaron durante 2 meses. La fabricación y las medidas experimentales de las muestras de vidrios fueron realizadas en los laboratorios del *Centre d'optique, photonique et laser* (COPL) de la Universidad Laval, Québec – Canadá.

#### 3.3. Variables

##### 3.3.1. Variables independientes

Como variables independientes se tiene la temperatura a la que fueron sometidos los vidrios, concentración de los compuestos para la fabricación de los vidrios.

##### 3.3.2. Variables dependientes

La razón de intensidad de fluorescencia de las emisiones del  $\text{Er}^{3+}$ .

#### 3.4. Población y muestra de estudio

Se consideraron 4 muestras variando la concentración de  $\text{Er}^{3+}$ .

#### 3.5. Instrumentos

A continuación, se detallan los materiales, reactivos e instrumentos para la fabricación y caracterización de los vidrios en la Tabla 1 y 2, respectivamente.

**Tabla 1***Instrumentos, materiales y reactivos para la fabricación de los vidrios*

<b>Reactivos</b>	<b>Materiales</b>	<b>Instrumentos</b>
Agua ultrapura.	Lijas de SiC número de grano 240, 400, 600, 800 y 1200.	Horno eléctrico para fundición Paragon modelo PMT13.
Isopropanol.		
Acetona.	Líquido abrasivo CeO (grano de 1 $\mu$ m).	Horno para tratamiento térmico Nabertherm modelo P300.
Ácido clorhídrico al 40%.	Crisol de platino.	
Dióxido de telurio.	Molde cilíndrico de acero inoxidable.	Pulidora Buehler modelo Ecomet III.
Óxido de zinc.		
Óxido de germanio.	Mortero de ágata.	
Óxido de iterbio.		
Óxido de erbio.		

**Tabla 2***Instrumentos usados para la caracterización de los vidrios*

<b>Tipo de medición</b>	<b>Instrumento</b>
Masa de los compuestos químicos.	Balanza analítica Mettler Toledo AG285.
Espectroscopía de absorción.	Espectrofotómetro Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR.
Índice de refracción.	Acoplador con prisma Metricon modelo 2010/M.
Densidad.	Balanza Mettler Toledo XSE 204.
Calorimetría diferencial de barrido.	Netsch DSC 404 F3.
Fuente de excitación para la espectroscopía de emisión.	Diodo láser continuo de 980 nm de potencia variable.
Espectroscopía de emisión y medición de tiempo de vida.	Espectrofluorímetro Horiba Nanolog y un fotomultiplicador modelo R2658-NIR.
Fuente de excitación para los tiempos de vida.	Oscilador óptico paramétrico Opotek modelo Opolette 355 LD.
Control y medición de temperatura.	Controlador de temperatura Specac 4000.

### 3.6. Procedimientos

#### 3.6.1. Fabricación de los vidrios

Los vidrios presentan la composición nominal  $(67 - x) \text{TeO}_2 - 25\text{ZnO} - 5\text{GeO}_2 - 3\text{Yb}_2\text{O}_3 - x\text{Er}_2\text{O}_3$  (en mol%), donde  $x = 0.25, 0.50, 0.75$  y  $1.00$ , y fueron identificados como  $x\text{Er}$ . Cabe señalar que los óxidos presentan una pureza  $\geq 99.99\%$ . Estos vidrios fueron fabricados por el método *melt-quenching*: 8 g de la mezcla de los precursores es colocada en

un crisol de platino y luego calentada a una tasa de 10 °C/min hasta 300 °C durante 60 min. Este paso es importante para remover impurezas orgánicas y las posibles moléculas de agua presentes en los óxidos. Transcurrido este tiempo, se incrementa la temperatura con la misma tasa hasta los 800 °C, donde se producirá la fusión de la mezcla. El tiempo de fusión es de 30 min. Luego, la mezcla derretida es vertida en un molde circular (diámetro de 2 cm) de acero inoxidable previamente calentado a 340 °C e inmediatamente colocada en un horno a esa misma temperatura, donde el tiempo de tratamiento térmico es de 240 min. Finalmente, las muestras fueron pulidas usando lijas de carburo de silicio (SiC) con diferentes valores de tamaño de grano (de 400 hasta 1200). El último pulido fue realizado con una solución abrasiva de óxido de cerio (CeO) de 1 µm.

### **3.6.2. Caracterización de los vidrios**

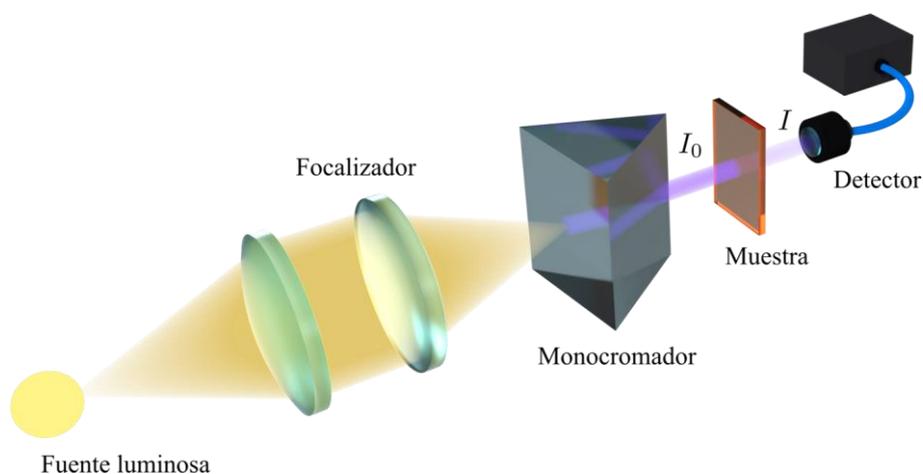
**3.6.2.1. Densidad.** La densidad de los materiales fueron medidas usando el método de Arquímedes con la expresión  $\rho = \frac{m}{m-m'}\rho_{H_2O}$ , donde  $m$  es la masa de los vidrios medida en el aire,  $m'$  es la masa de los vidrios medida estando sumergidos en agua y  $\rho_{H_2O}$  es la densidad del agua. Las mediciones fueron realizadas en una balanza analítica Mettler Toledo modelo XSE 204 usando agua destilada a una temperatura de  $20.0 \pm 0.1$  °C. Fueron realizadas 4 medidas por muestra.

**3.6.2.2. Espectroscopía de absorción.** La luz tiende a atenuarse al propagarse por un medio material, cuyo valor de intensidad  $I$  dependerá de la intensidad medida antes de atravesar el medio y de la longitud de camino óptico. La ley de Beer – Lambert relaciona la intensidad atenuada respecto la intensidad incidente  $I_0$  como  $A = \text{Log}(I/I_0)$ , donde  $A$  es la absorbancia (J. L. Clabel H. et al., 2023). En un medio, la absorción de la luz causa transiciones desde el estado fundamental hasta un estado excitado, donde en el rango UV-Visible, esta absorción causa excitaciones electrónicas y vibracionales; y la absorción en el rango infrarrojo genera

rotaciones y vibraciones (Gauglitz & Vo-Dinh, 2006). Para las mediciones del espectro de absorción usa un instrumento conocido como espectrofotómetro. La Figura 6 muestra un esquema simplificado de un espectrofotómetro, el cual consiste en una fuente luminosa, usualmente una lámpara de Xe para un rango UV-Vis-NIR. La luz emitida por la lámpara de Xe es focalizada hacia un monocromador donde seleccionará una longitud de onda que incidirá sobre la muestra.

### Figura 6

*Esquema simplificado de un espectrofotómetro de absorción*



*Nota.* Realizada por el autor.

**3.6.2.3. Calorimetría diferencial de barrido.** La calorimetría diferencial de barrido (DSC del *differential scanning calorimetry*) se usa, entre otras cosas, para determinar las temperaturas características de los materiales. En el caso de los vidrios, dos de estas temperaturas son la temperatura de transición vítrea  $T_g$  y de inicio de cristalización  $T_x$  ( $T_g < T_x$ ). Los vidrios se forman (o existen) en temperaturas menores a  $T_g$  (Zanotto & Mauro, 2017), por lo que el conocer esta temperatura es vital para la fabricación de vidrios. Por ejemplo, en el contexto de fabricación por *melt-quenching*, la mezcla derretida debe ser enfriada rápidamente a una determinada temperatura. Si esta temperatura sobrepasa  $T_g$  el material tiene a cristalizarse. Por otro lado, cuando un vidrio es calentado a  $T_x$ , se inicia el proceso de

cristalización del vidrio. Dependiendo de la composición del vidrio, se pueden obtener una o varias fases cristalinas. La estabilidad térmica de un vidrio puede estimarse calculando la diferencia de estas temperaturas, i.e.,  $\Delta T = T_x - T_g$ , y valores de  $\Delta T > 100$  °C se consideran ideales para aplicaciones prácticas como la fabricación de fibras ópticas (Elkholy et al., 2020). Esto significa que el vidrio tiene un rango más amplio de temperatura en el cual es amorfo sin cristalizar, lo que implica que puede soportar una mayor variación de temperatura sin experimentar cambios estructurales significativos.

Para determinar las temperaturas características, se usa el método de la intersección de las tangentes en regiones donde existe un punto de inflexión de las curvas DSC que, desde el punto de vista termodinámico, indican cambios abruptos en la entalpía (J. L. Clabel H. et al., 2023). Para esta tesis, se usó un DSC en un rango de temperaturas de 25 a 600 °C, donde 80 mg los vidrios fueron colocados en un crisol de platino y las medidas se realizaron bajo una atmósfera de N<sub>2</sub> a  $-10^5$  Pa.

**3.6.2.4. Índice de refracción.** Para obtener el índice de refracción de los vidrios a diferentes longitudes de onda, se empleó la técnica de acoplamiento de prisma de referencia, que consiste en poner en contacto la muestra con la base de un prisma mediante un acoplador, tal como se ilustra en la Figura 7. Un haz láser entra con un ángulo variable en el prisma (cuyo índice de refracción es mayor que del vidrio) y atraviesa hasta la superficie de la muestra y se refleja en el detector. El prisma gira hasta que el ángulo incidente se hace menor que el ángulo crítico, que se puede encontrar cuando hay una caída en la intensidad del detector.

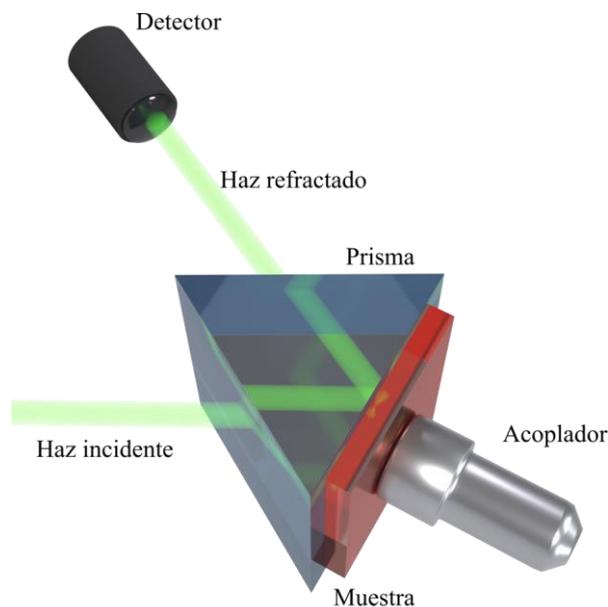
La ecuación de dispersión de Sellmeier es una relación empírica entre el índice de refracción y la longitud de onda en materiales transparentes, descrita de la siguiente manera:

$$n(\lambda) = \sqrt{1 + \sum_i \frac{A_i}{1 - B_i/\lambda^2}} \quad (8)$$

donde  $A_i$  y  $B_i$  son los denominados parámetros de Sellmeier, los cuales son obtenidos mediante ajuste de curvas con los datos experimentales. En esta investigación, se determinaron los índices de refracción usando las longitudes de onda 532, 632.8, 972.4, 1308.2 y 1537.7 nm. Como se tienen 5 puntos, la Ecuación 8 fue aproximada usando el primer término de la sumatoria.

### Figura 7

*Esquema simplificado de un acoplador de prisma*



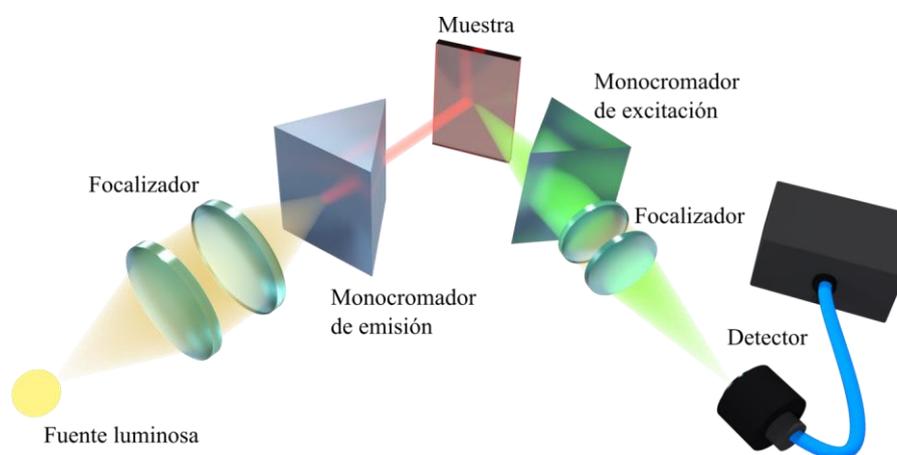
*Nota.* Elaborado por el autor.

**3.6.2.5. Espectroscopía de emisión.** En la sección anterior se discutió que un átomo logra alcanzar el estado excitado luego de absorber energía de una determinada longitud de onda. El fenómeno en el cual el átomo realiza una transición radiactiva liberando energía en forma de luz se llama luminiscencia. El instrumento que se usa para la medición de luminiscencia es un espectrofluorímetro, esquematizado en la Figura 8 y nos permite registrar el espectro de emisión y de excitación. Este espectrofluorímetro consiste en una fuente luminosa focalizada, la cual ingresa a un monocromador para luego excitar la muestra. La luz emitida es focalizada, atraviesa un segundo monocromador y es colectada en un detector.

La espectroscopía de emisión consiste irradiar las muestras a una determinada longitud de onda y obtener un espectro con las transiciones electrónicas desde un estado excitado hasta uno de menor energía. Para este tipo de espectroscopía, la longitud de onda de excitación se mantiene constante, mientras que el monocromador de emisión hace un barrido para colectar los datos de intensidad y longitud de onda. Para la medida de excitación, la longitud de onda de excitación es variable y el monocromador de emisión se mantiene fijo.

### Figura 8

*Esquema simplificado de un espectrofluorímetro para la espectroscopía de emisión y excitación*



Nota. Realizado por el autor.

Para la espectroscopía de UC, se usó como fuente de excitación un diodo láser de 980 nm con potencia variable, focalizando el haz sobre la muestra. El propósito de variar la potencia de excitación es porque existe una relación empírica que indica que la intensidad de emisión de UC,  $I_{UC}$ , es proporcional a la  $n$ -ésima potencia de la intensidad de excitación infrarroja (Suyver et al., 2005), i.e.,  $I_{UC} \propto P_{exc}^n$ , donde  $n$  indica el número de fotones infrarrojos involucrados en el proceso de inversión de población y son determinados mediante un ajuste de curvas, donde el valor del exponente se aproxima al número entero más próximo, evidenciando el carácter no lineal del material.

Es importante destacar que, para el análisis espectral, se empleó el área integrada bajo la curva de la intensidad de emisión en función de la longitud de onda. Al integrar, toma en cuenta el ancho de banda de cada uno de los picos, así como sus niveles Stark, los cuales pueden presentar diferentes amplitudes debido al campo cristalino.

**3.6.2.6. Tiempos de vida.** Se determinaron las curvas de decaimiento exponencial de cada uno de los vidrios para obtener los valores de los tiempos de vida mediante un ajuste exponencial. Dependiendo del tipo de decaimiento, se obtiene un ajuste exponencial simple:

$$I = I_0 + I_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) \quad (9)$$

O doble:

$$I = I_0 + I_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + I_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) \quad (10)$$

El tiempo de vida promedio de la Ecuación 10 se determina con la siguiente expresión (Silva et al., 2021):

$$\tau = \frac{I_1 \tau_1^2 + I_2 \tau_2^2}{I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2} \quad (11)$$

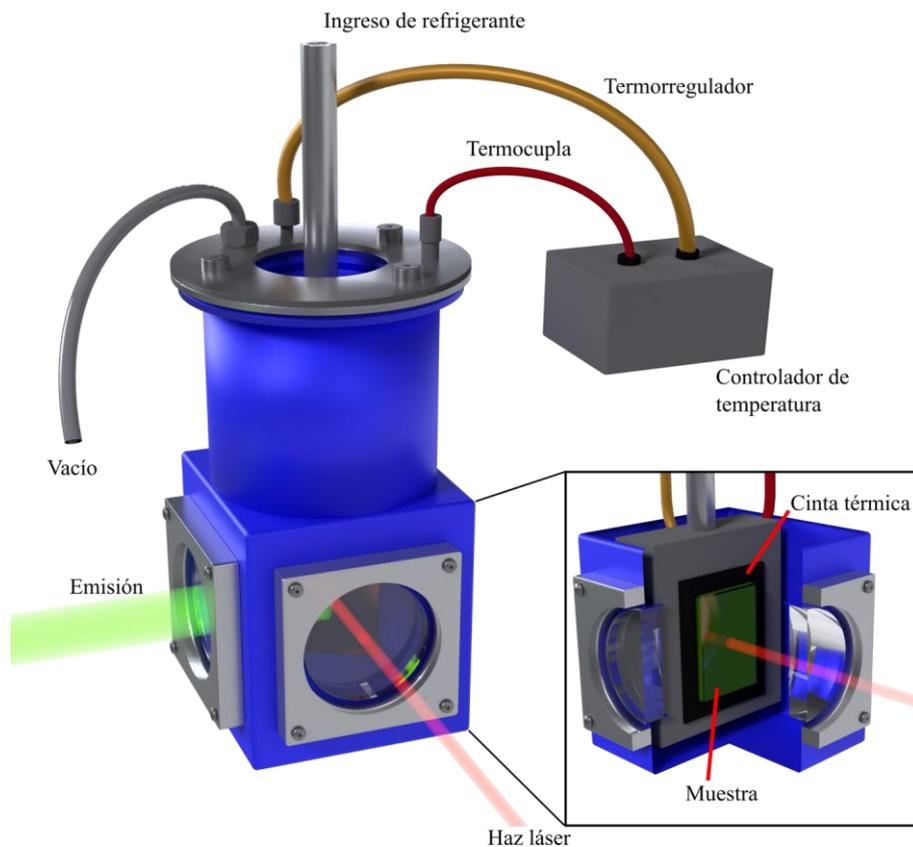
Detalles sobre el origen de decaimientos multi-exponenciales y las variaciones de los tiempos de vida respecto al dopaje se discutirán en la sección de resultados.

**3.6.2.7. Termometría óptica.** Respecto a su desempeño como sensor óptico, se realizarán medidas de luminiscencia a diferentes valores de temperatura mediante UC excitando con 980 nm para algunos valores de potencia de excitación. El rango de temperatura de los instrumentos detallados en el apartado anterior permite realizar los experimentos de -180 a 75 °C (93 a 348 K). En la Figura 9 se muestra el montaje experimental del sistema para medición de emisión en función de la temperatura. Las muestras se acoplan a un criostato

usando una cinta térmica, donde se usa nitrógeno líquido como material refrigerante. Un termorregulador se encargará de mantener la temperatura deseada en el sistema y la termocupla dará lectura de esa temperatura. Cabe señalar que la cámara donde se encuentra la muestra debe estar en vacío (presión de  $-10^5$  Pa).

### Figura 9

*Esquema simplificado para las medidas de termometría óptica*



*Nota.* Elaborada por el autor.

### 3.7. Análisis de datos

Los espectros de absorción y emisión, además de las señales emitidas en la medición de tiempos de vida son recolectados y procesados mediante *software*, los cuales son mostrados en tiempo real, por lo que se creará una base de datos. De estos espectros se determinarán los picos, posición de longitud de onda o frecuencia de esos picos y el área por integración numérica. Se realizarán diversas medidas para cada espectro a fin de determinar el error

estándar. Las medidas de tiempo de vida se analizarán a través del ajuste de las curvas de decaimiento exponencial, para así obtener los tiempos de decaimiento de los diferentes niveles energéticos del  $\text{Er}^{3+}$ .

Respecto a las curvas de calorimetría diferencial de barrido, se estimarán las temperaturas de transición vítrea y de cristalización en las regiones donde aparece un cambio termodinámico brusco. En dicha región, se utilizará el método de la intersección de las tangentes de la línea de base y la extrapolación de la región lineal.

Para el desempeño térmico de las muestras, se calcularán las áreas de las bandas involucradas en los procesos de población térmica para así realizar el ajuste usando la relación de Maxwell – Boltzmann en función de la temperatura. Los parámetros obtenidos mediante ese ajuste serán usados para determinar las sensibilidades y estos resultados serán comparados con otros trabajos en la literatura.

Cabe resaltar que el algoritmo de los ajustes durante el desarrollo de esta investigación fue el de Levenberg – Marquardt usando el *software* Origin 2020. Los gráficos y cálculos computacionales se realizaron usando el programa *Wolfram Mathematica* 13, mientras que los diseños fueron generados con los programas *Blender* 3.2.0 e *Inkscape* 1.2.

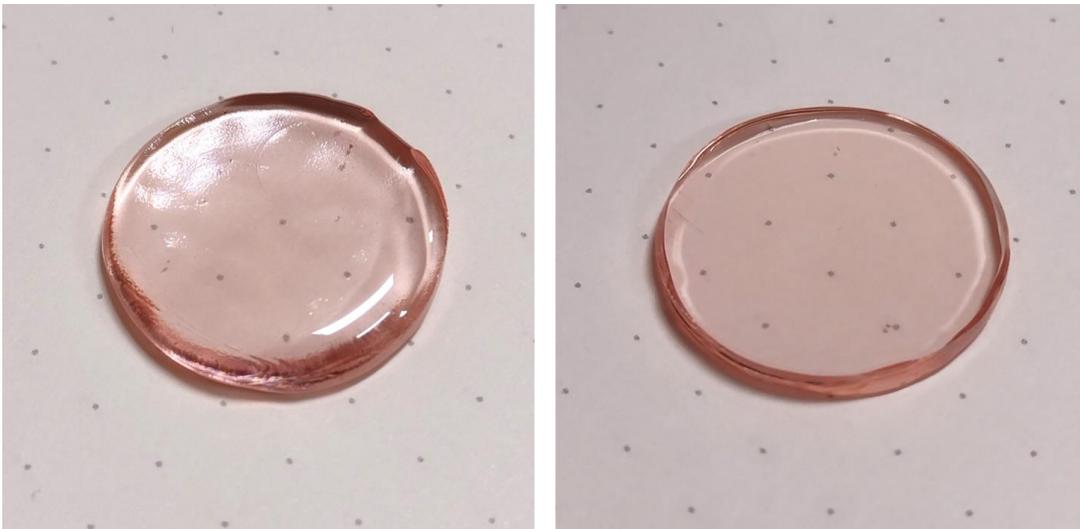
## IV. RESULTADOS

### 4.1. Fabricación de los vidrios

Las muestras fueron elaboradas bajo estrictas condiciones de limpieza y precisión, procurando que presenten una transparencia óptima y misma longitud en el grosor para la caracterización óptica. Los vidrios fueron pulidos hasta una espesura de  $\approx 1.5$  mm. Visualmente, exhiben una gran transparencia óptica como se aprecia en la Figura 10. Inicialmente los vidrios presentaban un grosor de  $\approx 2.5$  mm, y luego del proceso de pulido no se quebraron, indicando que el proceso térmico evitó el posible estrés mecánico interno, obteniéndose vidrios lo suficientemente rígidos para manipularlos manualmente en las siguientes mediciones.

#### Figura 10

*Comparación de un vidrio antes (izquierda) y después (derecha) del proceso de pulido*



### 4.2. Caracterización de los vidrios

#### 4.2.1. Densidad

En la Tabla 3 se aprecia que el valor de la densidad de las muestras incrementa con la adición de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Este incremento en la densidad puede ser consecuencia del reemplazo de

TeO<sub>2</sub> por Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, siendo que la masa molar de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (382.56 g·mol<sup>-1</sup>) es mayor que la del TeO<sub>2</sub> (159.6 g·mol<sup>-1</sup>). Además, se aprecia que la estimación de la concentración de Yb<sup>3+</sup> (número de iones por cm<sup>3</sup>) permanece ligeramente constante en todas las muestras, mientras que la de Er<sup>3+</sup> incrementa al aumentar el contenido de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla 3**

*Densidad volumétrica de masa de las muestras ( $\pm 0.01$  g·cm<sup>-3</sup>) y concentración de iones por cm<sup>3</sup> ( $\pm 0.1 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> para el Yb<sup>3+</sup> y  $\pm 0.01 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> para el Er<sup>3+</sup>)*

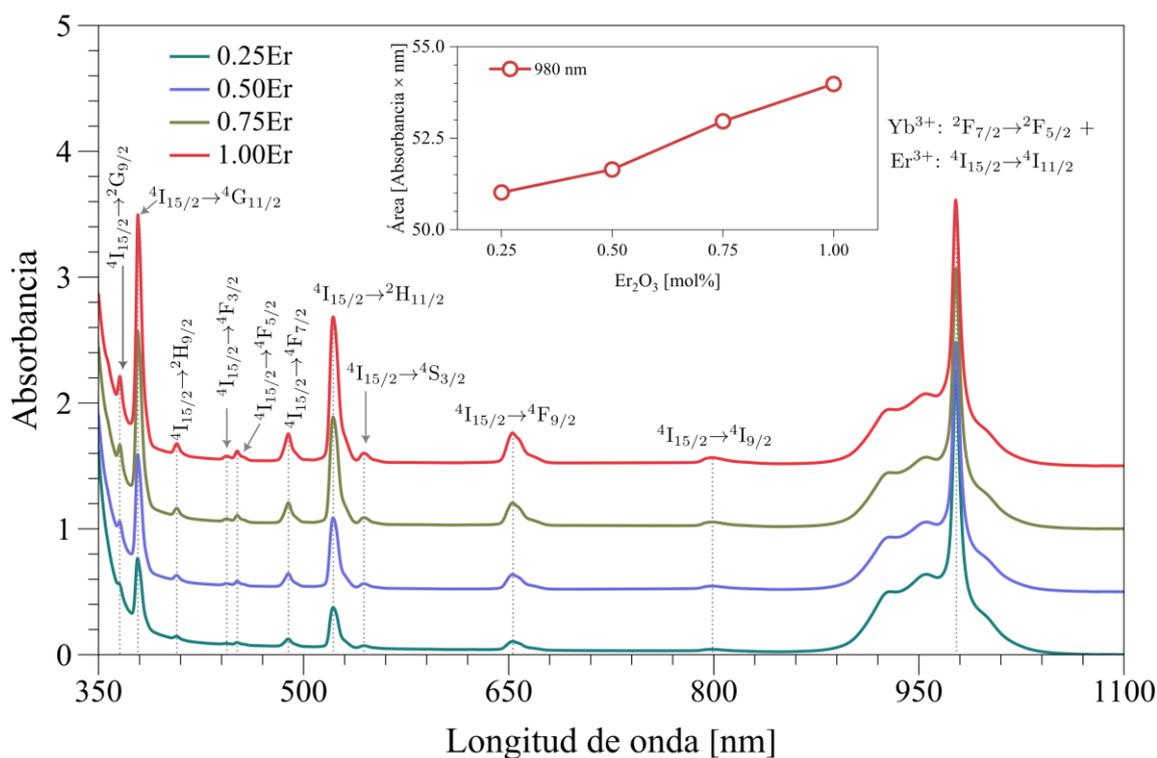
Muestra	Densidad [g·cm <sup>-3</sup> ]	Concentración [ $\times 10^{20}$ cm <sup>-3</sup> ]	
		Yb <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>
0.25Er	5.63	14.0	1.17
0.50Er	5.64	14.0	2.33
0.75Er	5.70	14.1	3.48
1.00Er	5.73	14.1	4.63

#### 4.2.2. Espectroscopía de absorción

El espectro de absorción de los vidrios se muestra en la Figura 11. Las bandas centradas en 366, 380, 407, 444, 452, 488, 522, 544, 653 y 798 corresponden a las transiciones electrónicas desde el estado fundamental <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> del Er<sup>3+</sup> hasta los estados excitados <sup>2</sup>G<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>G<sub>11/2</sub>, <sup>2</sup>H<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>5/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>, <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> y <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>, respectivamente. La banda centrada en 980 nm corresponde a la contribución tanto de la transición Er<sup>3+</sup>: <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> como la Yb<sup>3+</sup>: <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>. Eso es debido a que ambos ITR presentan la misma longitud de onda de absorción en esa región espectral. Adicionalmente, el recuadro de la Figura 11 muestra la variación del área de la banda de absorción centrada en 980 nm en función de la concentración de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Figura 11**

*Espectro de absorción de los vidrios, mostrando las bandas de absorción características del  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$*



*Nota:* Los espectros fueron desplazados verticalmente para una mejor apreciación de las bandas de absorción. El recuadro muestra el área de las bandas de absorción  $Yb^{3+}: 2F_{7/2} \rightarrow 2F_{5/2} + Er^{3+}: 4I_{15/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ , centrada en 980 nm.

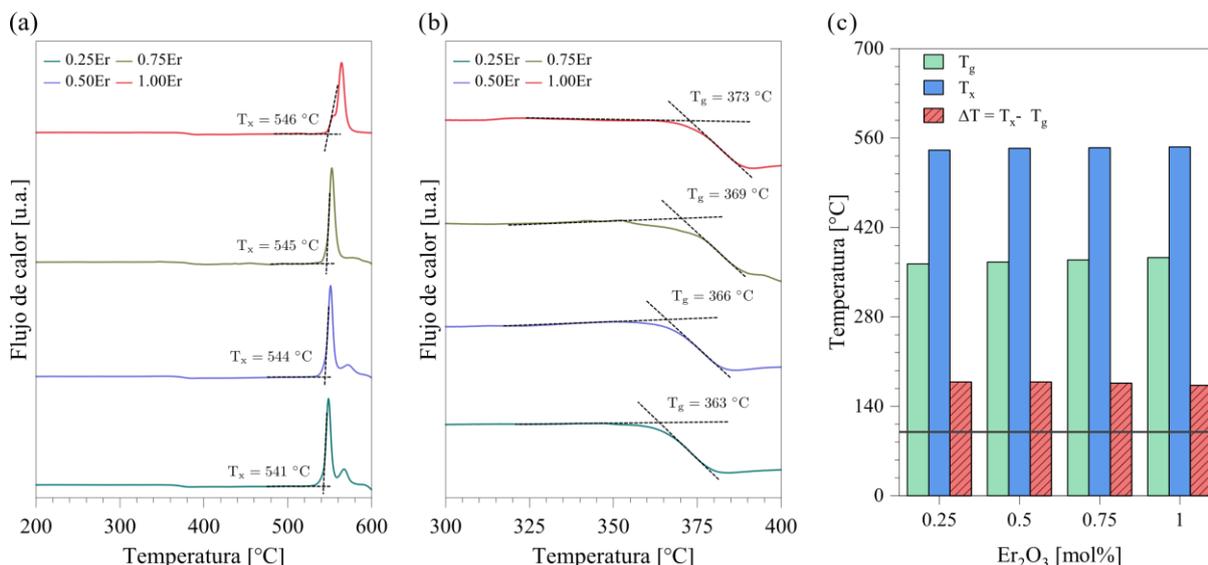
#### 4.2.3. Calorimetría diferencial de barrido

Las curvas DSC de todas las muestras se ilustran en la Figura 12, donde se estimaron los valores de las temperaturas características, i.e., temperatura de transición vítrea y de inicio de la cristalización,  $T_g$  y  $T_x$ , respectivamente. En la Figura 12a y b se aprecia que cuando se incrementa la concentración de  $Er_2O_3$ , aumenta el valor tanto de  $T_g$  ( $\pm 2$  °C) como de  $T_x$  ( $\pm 2$  °C). Todas las curvas DSC se colocaron en un mismo gráfico para ayudar a visualizar la posición de estas temperaturas características, por lo que los valores del flujo del calor no son relevantes en este estudio específico. Por otro lado, Los valores de  $T_g$ ,  $T_x$  y  $\Delta T = T_x - T_g$  en

función de la concentración de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  se muestran en el gráfico de barras de la Figura 12c, donde una recta horizontal indica la posición de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Figura 12**

Curvas DSC de las muestras, indicando la posición de las temperaturas características  $T_g$  y  $T_x$



*Nota.* a) Curvas DSC en todo el rango de temperaturas. b) Ampliación de la curva DSC en el rango de  $300 - 400\text{ }^\circ\text{C}$  para una mejor visualización de la posición de  $T_g$ . c) Gráfico de barras indicando la variación de  $T_g$ ,  $T_x$  y  $\Delta T$ , donde la línea horizontal indica la posición de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Las curvas fueron desplazadas verticalmente para una mejor visualización. El flujo de calor se da en unidades arbitrarias (u.a.).

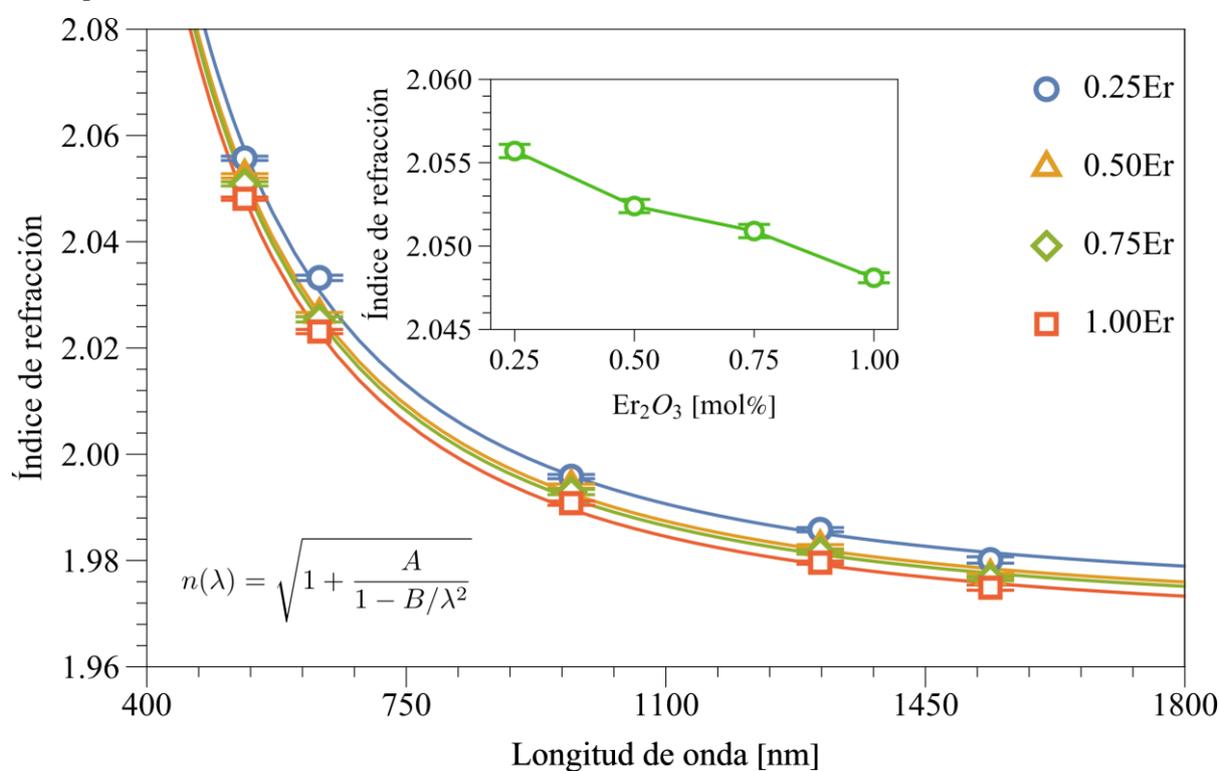
#### 4.2.4. Índice de refracción

En la Figura 13 se muestran los valores del índice de refracción para diferentes longitudes de onda incidentes de las muestras. Se visualiza una disminución del índice al incrementar el contenido de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (ver recuadro de la Figura 13), la cual se podría atribuir a la disminución de  $\text{TeO}_2$  en la composición ya que los vidrios basados en  $\text{TeO}_2$  presentan un alto índice de refracción debido a la alta polarizabilidad de un par solitario de electrones en los iones  $\text{Te}^{4+}$  (Santos et al., 2017). Además, estos valores fueron ajustados usando la ecuación de dispersión de Sellmeier y muestran un coeficiente de determinación  $R^2 > 0.99$ , demostrando la

fiabilidad de estos resultados experimentales (ver línea continua). Es importante señalar que los valores del índice de refracción son altos comparados con otros reportados para aplicaciones de termometría (Y. Zhang et al., 2019; Luo et al., 2022), e indican un gran confinamiento de la luz en pequeños volúmenes y, junto con sus propiedades térmicas, demuestran que los estos vidrios son candidatos ideales para aplicarlos en fibra óptica, láser y sensores.

**Figura 13**

*Índices de refracción en función de la longitud de onda de los vidrios ajustados con la ecuación de dispersión de Sellmeier*



*Nota.* El recuadro muestra el valor del índice de refracción en 532 nm en función de la concentración de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . La línea continua es la ecuación de Sellmeier evaluada en 400 – 1800 nm para cada muestra.

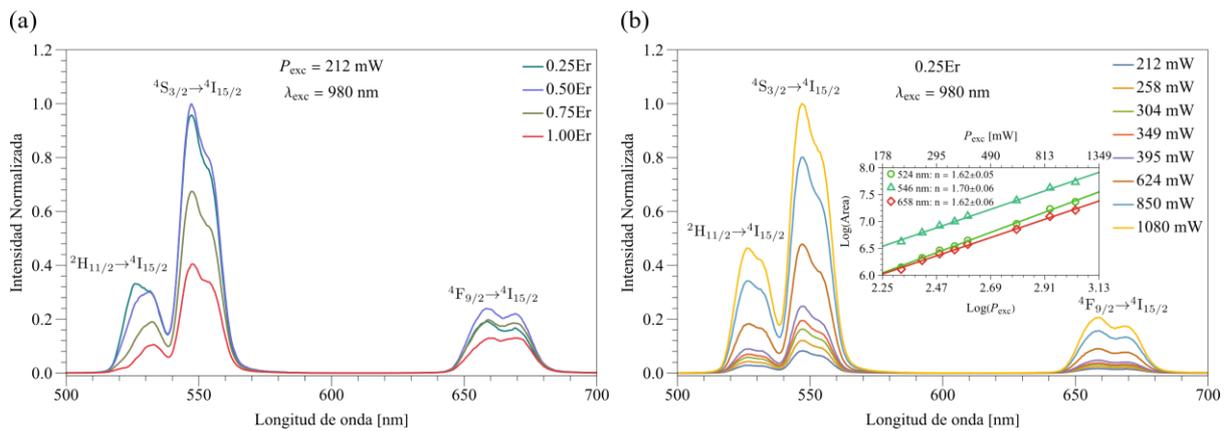
#### 4.2.5. Espectroscopía de emisión por conversión ascendente

Los espectros de UC de las muestras excitando con 980 nm con una potencia de bombeo de 212 mW se muestran en la Figura 14a. Todas las muestras presentan dos bandas de emisión

verdes intensas, donde los picos máximos se centran en 524 y 546 nm, mientras que la banda de emisión de pico máximo en la región roja se centra en 656 nm.

**Figura 14**

a) Espectros de emisión de los vidrios excitados con 980 nm. b) Espectro de emisión de la muestra 0.25Er excitada con 980 nm a diferentes valores de potencia de excitación



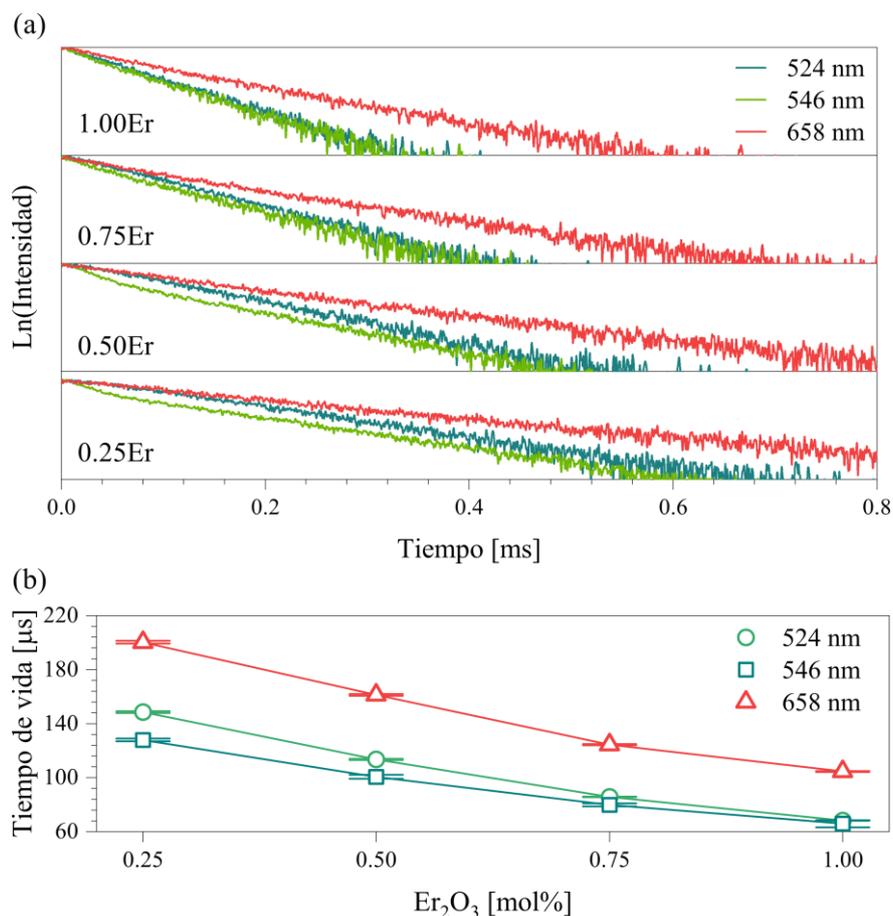
*Nota.* El recuadro en b) indica la dependencia del área de las bandas de emisión respecto a la potencia de excitación, donde se muestran los valores de las pendientes con su error estándar. Los valores de la potencia son nominales.

#### 4.2.6. Tiempos de vida

La Figura 15a ilustra las curvas de decaimiento a temperatura ambiente de las muestras bajo excitación pulsada a 980 nm para las bandas de emisión centradas en 524, 546 y 658 nm. Las bandas 524 y 658 nm presentan un comportamiento exponencial mientras que la banda de 546 nm exhibe un comportamiento de doble exponencial y sus valores se calcularon utilizando las Ecuaciones 9, 10 y 11. Además, al incrementar la cantidad de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , las curvas de decaimiento para emisión en 658 nm se aproximan a una tendencia de simple exponencial. En la Figura 15b se observa que al aumentar la cantidad de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , los tiempos de vida de cada banda disminuyen.

**Figura 15**

a) Curva de decaimiento radiativo de los vidrios teluritos bajo excitación pulsada en 980 nm para cada una de las bandas de emisión de conversión ascendente. b) Valores del tiempo de vida en función de la concentración de  $\text{Er}_2\text{O}_3$



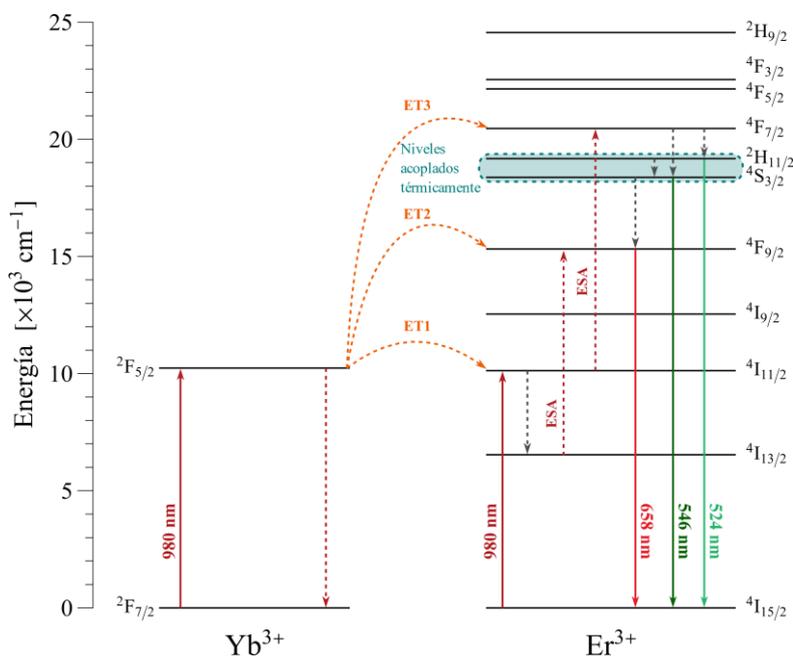
*Nota.* a) Las curvas de decaimiento se muestran en escala semilogarítmica. b) Las barras de error indican el error asociado al ajuste.

#### 4.2.7. Diagrama de niveles de energía de los vidrios

A partir del análisis espectroscópico de absorción y emisión, se ha elaborado un diagrama que muestra las posibles vías de transiciones electrónicas para las diferentes bandas de emisión observadas en los vidrios (véase Figura 16). Este diagrama es de vital importancia para describir las dinámicas de inversión de población y de desexcitación de cada uno de los ITR involucrados en esta investigación.

**Figura 16**

Diagrama de niveles de energía de los vidrios mostrando las diversas vías de transiciones electrónicas y de transferencia de energía



Nota. Los procesos no radiativos se muestran en flechas hacia abajo (líneas discontinuadas).

### 4.3. Termometría óptica

Con el fin de evaluar el desempeño como sensor óptico mediante UC, se seleccionó la muestra 0.25Er, evaluando su sensibilidad térmica en función de la potencia de excitación.

#### 4.3.1. Razón de intensidad de fluorescencia

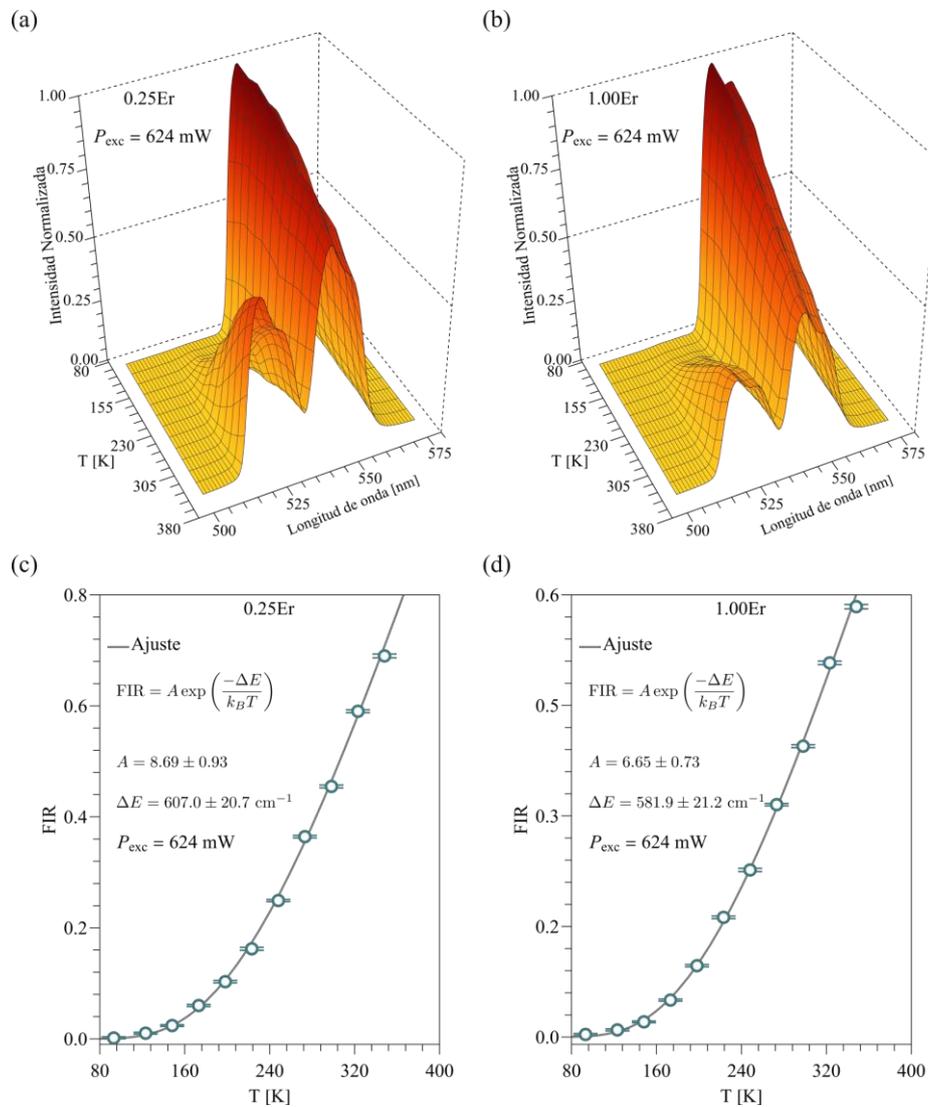
En la Figura 17a y b se aprecian los espectros de emisión de las muestras 0.25Er y 1.00Er excitadas a 980 nm con potencia de bombeo de 624 mW<sup>†</sup>, respectivamente, a modo de comparación. Se espera que la intensidad de emisión correspondiente a la transición  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  disminuya a medida que aumenta la temperatura, debido a procesos de decaimiento NR (L. Li et al., 2018). Además, la razón entre las áreas de las bandas de emisión  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  y

<sup>†</sup> Es importante mencionar que se trata de un valor nominal ya que, debido a las dimensiones del criostato, no es posible medir la potencia real que llega a la muestra. Se debe tener en cuenta que existe una disminución de este valor por las posibles pérdidas que presenta el haz láser al atravesar el cristal pulido de NaCl.

${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  fueron calculadas en función de la temperatura como se ilustra en la Figura 17c y d para las muestras 0.25Er y 1.00Er, respectivamente. Se aprecia que tanto el parámetro  $A$  como la diferencia de energía  $\Delta E$  disminuyen al aumentar la concentración de  $\text{Er}^{3+}$ . La variación de estos parámetros en función de la potencia de excitación se muestra en la Figura 18.

**Figura 17**

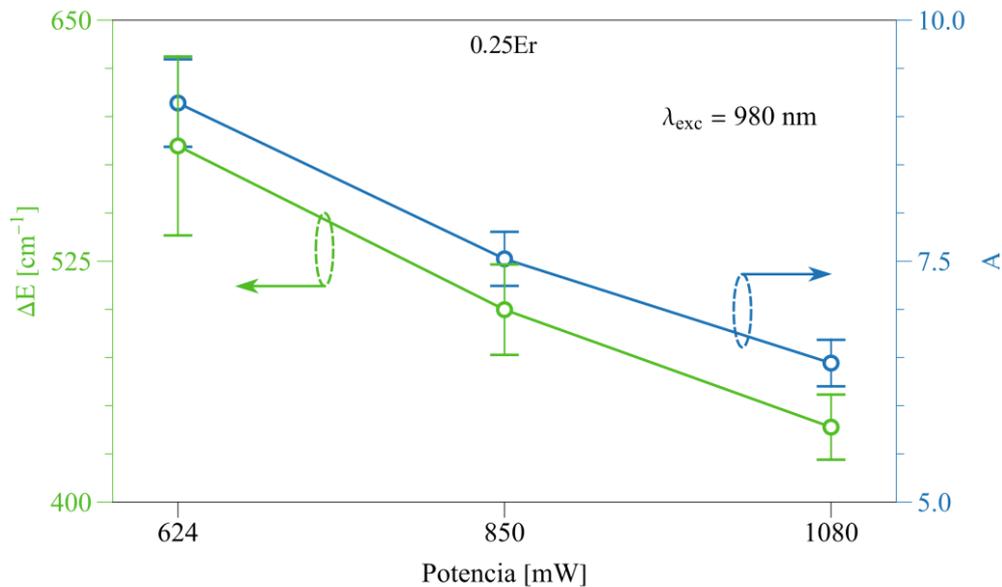
*Espectro de emisión normalizado bajo excitación de 980 nm variando la temperatura de 93 a 348 K de las muestras a) 0.25Er y b) 1.00Er. FIR en función de la temperatura absoluta de las muestras c) 0.25Er y d) 1.00Er*



*Nota.* Todos los gráficos de FIR en función de la temperatura ilustran los parámetros ajustados y el error de ajuste.

**Figura 18**

Parámetros  $\Delta E$  y  $A$  obtenidos mediante el ajuste de curvas en función de la potencia de excitación para la muestra 0.25Er

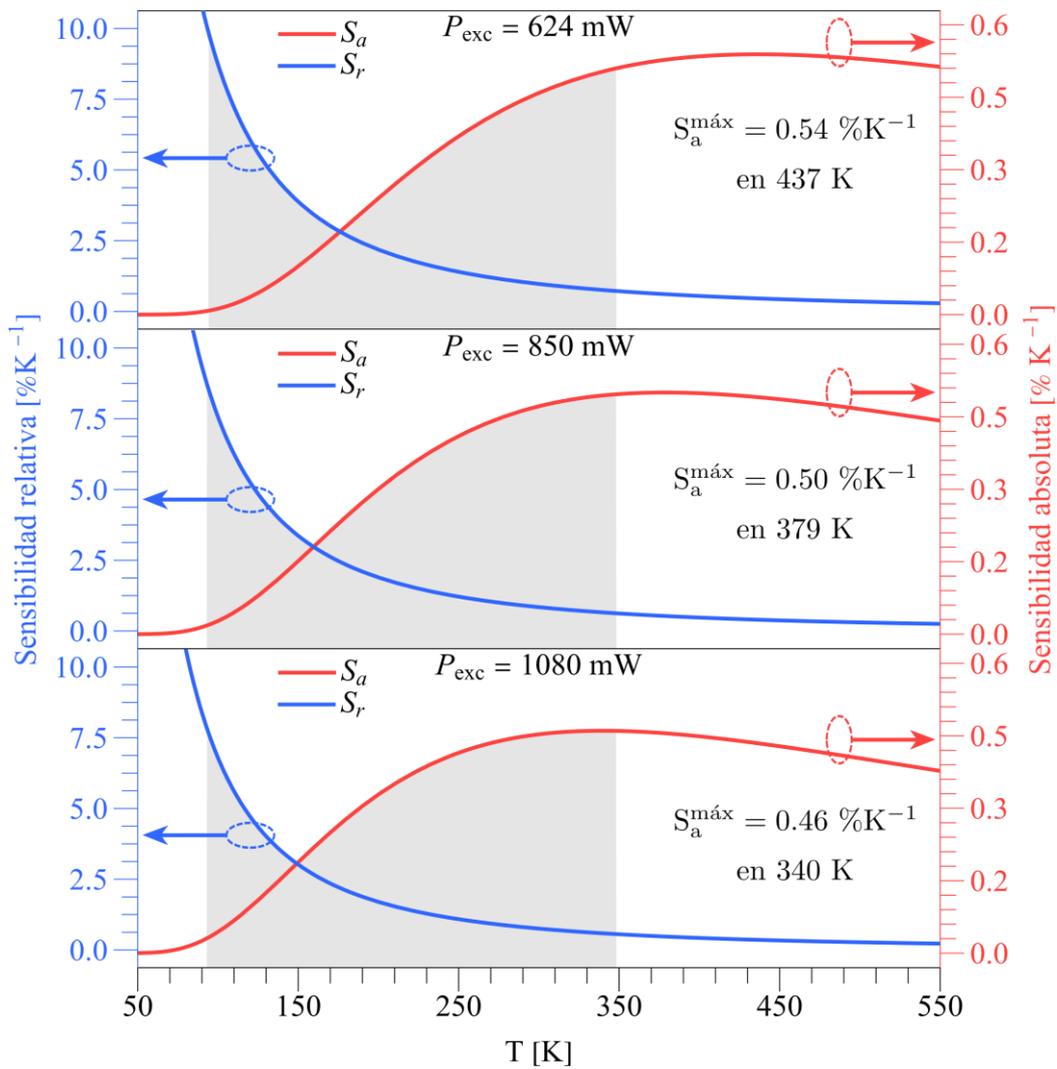


#### 4.3.2. Sensibilidades térmicas

Las sensibilidades absolutas y relativas se muestran en la Figura 19. En estos gráficos se indican los valores máximos de la sensibilidad absoluta, denotados como  $S_a^{\text{máx}}$  en  $\% \text{K}^{-1}$ , el cual es ampliamente usado para comparar la exactitud en una medición de temperatura. En otras palabras, a mayor la sensibilidad, mayor la exactitud. A fin de comparar el desempeño térmico de estos vidrios, En la Tabla 4 se muestran algunos valores de sensibilidades térmicas (absolutas y relativas) y  $\Delta T$  de diferentes vidrios teluritos dopados con  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  reportados en la literatura.

**Figura 19**

*Sensibilidades absolutas y relativas con excitación de la muestra 0.25Er a diferentes potencias de excitación*



*Nota.* El área sombreada indica el intervalo de temperatura utilizado en los experimentos (93 – 348 K).

**Tabla 4**

*Sensibilidad absoluta máxima ( $S_a^{m\acute{a}x}$  en  $\%K^{-1}$ ), sensibilidad relativa ( $S_r$  en  $\%K^{-1}$ ) en 298 K y  $\Delta T = T_x - T_g$  (en  $^{\circ}C$ ) de diversos vidrios teluritos dopados con  $Er^{3+}$ - $Yb^{3+}$  reportados en la literatura*

Vidrio	$S_a^{m\acute{a}x}$	$S_r$	$\Delta T$	Referencia
0.25Er	0.54 (436 K)	1.0	178	Esta tesis.
1.00Er	0.43 (419 K)	0.9	173	Esta tesis.
TeO <sub>2</sub> – BaF <sub>2</sub> – GdF <sub>3</sub>	0.68 (548 K)	1.3	85	Zhang et al. (2019)
TeO <sub>2</sub> – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – NaF – CaF <sub>2</sub>	0.78 (548 K)	1.2	83	Lei et al. (2021)
TeO <sub>2</sub> – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – TiO <sub>2</sub>	0.52 (451 K)	1.0	161	Narro-García et al. (2022)
TeO <sub>2</sub> – GeO <sub>2</sub> – K <sub>2</sub> O – Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.89 (473 K)	–	60 <sup>‡</sup>	Manzani et al. (2017)
TeO <sub>2</sub> – Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – TiO <sub>2</sub>	0.59 (480 K)	–	138	Leal et al. (2019)
TeO <sub>2</sub> – WO <sub>3</sub> – La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Na <sub>2</sub> O	0.87 (553 K)	1.2 <sup>‡</sup>	98	Tu et al. (2018)
TeO <sub>2</sub> – B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – ZnO – WO <sub>3</sub> – TiO <sub>2</sub>	0.32 (560 K)	1.2	–	Eryurek et al. (2023)
TeO <sub>2</sub> – Li <sub>2</sub> O – ZnF <sub>2</sub> – WO <sub>3</sub> – Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.39 (453 K)	1.5	89	Zhong et al. (2023)

Nota. <sup>‡</sup>Calculados usando valores reportados.

#### 4.3.3. Repetibilidad y resolución térmica

Se determinaron los valores de resolución para los dos extremos de temperatura, i.e., 93 K y 348 K, y están tabulados en la Tabla 5. Por otro lado, la Figura 20 muestra los valores de FIR para cada valor de temperatura seleccionado en 4 ciclos.

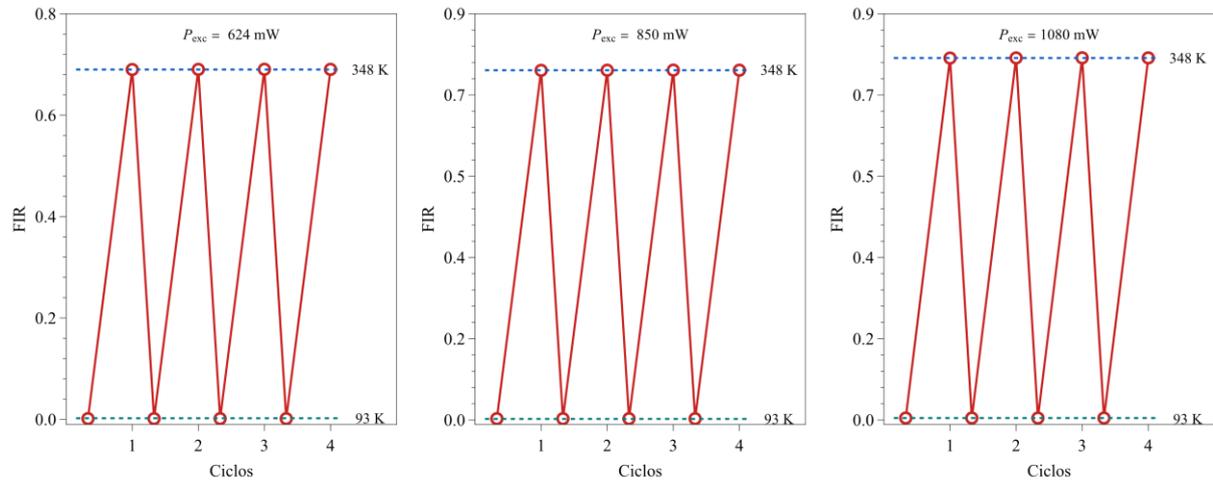
**Tabla 5**

*Resolución  $\delta T$  (en K) de la muestra 0.25Er para diferentes potencias de excitación*

Temperatura	$\delta T$		
	624 mW	850 mW	1080 mW
93 K	$\pm 0.3$	$\pm 0.3$	$\pm 0.2$
348 K	$\pm 0.4$	$\pm 0.4$	$\pm 0.5$

**Figura 20**

*Medición por ciclos de FIR para la muestra 0.25Er a diferentes potencias de excitación*



*Nota.* Las líneas punteadas horizontales indican el valor promedio de FIR determinados a las temperaturas indicadas.

## V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Respecto a la espectroscopía de absorción, la banda  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  corresponde al  $\text{Er}^{3+}$  y está superpuesta a la banda de absorción  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  del  $\text{Yb}^{3+}$ , pues ambas están centradas aproximadamente en 980 nm. Se aprecia además que las bandas de absorción  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$  y  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$  presentan relativos altos valores de absorción e incrementan con la adición de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Esto es debido a que son transiciones hipersensibles<sup>‡</sup> y son afectadas directamente por el medio en el que interactúa el  $\text{Er}^{3+}$ . Por otro lado, la diferencia de energía entre los picos máximos de los niveles acoplados térmicamente  ${}^2H_{11/2}$  y  ${}^4S_{3/2}$  es  $801.5 \text{ cm}^{-1}$ .

Se aprecia un ligero incremento de la banda centrada en 980 nm del recuadro de la Figura 11 a pesar de mantener la concentración de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  fija en 3 mol%. Esto es debido a que el  $\text{Er}^{3+}$  contribuye con la banda de absorción  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ . Por lo tanto, se usará una longitud de onda de excitación de 980 nm para excitar las bandas  $\text{Yb}^{3+}$ :  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  y  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  y obtener emisión del  $\text{Er}^{3+}$  mediante UC.

Según la Figura 12, la adición de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  incrementa los valores de  $T_g$  y  $T_x$ , además de fomentar la formación de unidades  $\text{TeO}_4$  respecto a las unidades  $\text{TeO}_3$  y, como la energía de disociación de  $\text{TeO}_4$  es mayor que de  $\text{TeO}_3$ , esto explicaría los incrementos de  $T_g$  y  $T_x$  (Zhu et al., 2019). No obstante, la diferencia  $\Delta T = T_x - T_g$ , disminuye al incrementar la cantidad de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  en las muestras. Los valores de  $\Delta T$  son 178, 178, 176 y 173 °C para las muestras 0.25Er, 0.50Er, 0.75Er y 1.00Er, respectivamente, y estos valores son mayores que 100 °C, por lo que indican gran estabilidad térmica, siendo mayores también que los reportados en otros vidrios teluritos dopados con  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  (Y. Zhang et al., 2019; Leal et al., 2019; Yang et al., 2020; Lei et al., 2021; Narro-García et al., 2022; Zhong et al., 2023).

---

<sup>‡</sup> Las transiciones hipersensibles obedecen la regla de transición  $|\Delta J| \leq 2$ ,  $|\Delta L| \leq 2$  y  $|\Delta S| = 0$ ; sin embargo, la transición  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$  es considerada hipersensible a pesar de no obedecer esta regla (Gaafar & Marzouk, 2017).

Es pertinente mencionar el pico que se observa luego de  $T_x$ , la cual se denomina pico de cristalización. La posición del pico de cristalización, denominada también como temperatura de máxima cristalización  $T_p$ , incrementa de 549 hasta 564 °C con el aumento de concentración de  $Er_2O_3$ , además de un ligero incremento en el ancho de banda. Esto indica un proceso de cristalización relativamente largo y gradual respecto a las otras muestras. Por otro lado, se observan picos en regiones de temperatura mayores que  $T_p$ , los cuales pueden estar asociados con procesos de recristalización, i.e., generación de diversos dominios cristalinos del  $TeO_2$  (Elkhoshkhany et al., 2017), y desaparecen a medida que incrementa el dopaje de  $Er_2O_3$ . Estos vidrios al tener un valor de  $\Delta T$  relativamente altos, fenómenos de cristalización pueden ser evitados en aplicaciones prácticas, por ejemplo, en la fabricación de fibras ópticas, además de demostrar la capacidad de soportar altas potencias de excitación (Y. Li et al., 2020).

Según los espectros de conversión ascendente a temperatura ambiente (Figura 14a), se aprecia que al incrementar el dopaje de  $Er^{3+}$  la intensidad de emisión disminuye para concentraciones mayores que 0.50 mol%. Además, la muestra 0.50Er muestra un ligero incremento de emisión comparado con la muestra 0.25Er. Este fenómeno se conoce como extinción o *quenching* por concentración y puede ser atribuido a la disminución de la distancia de interacción entre  $Er^{3+}$ - $Er^{3+}$ , asociados a fenómenos de relajación cruzada, de ET del  $Er^{3+}$  hacia otros iones de  $Er^{3+}$  y hacia grupos  $OH^-$  (Manzani et al., 2017), específicamente los iones excitados en los niveles  $^4I_{11/2}$  y  $^4I_{13/2}$ <sup>§</sup>. Por ese motivo, la muestra 0.25Er es óptima para una eficiente emisión mediante UC. En la Figura 14b se presenta el espectro de UC del vidrio 0.25Er para diferentes valores de potencia de excitación. En el recuadro de la Figura 14b se

---

<sup>§</sup> La formación de grupos hidroxilos son por a la presencia de  $H_2O$  en el ambiente y en las materias primas para la fabricación de vidrios. Debido a que la diferencia de energía entre los niveles  $^4I_{11/2}$  y  $^4I_{13/2}$  es aproximadamente  $3630\text{ cm}^{-1}$ , la cual es aproximadamente el valor de un cuanto de modo vibracional del  $OH^-$  (Z. Zhang et al., 2019). Por lo que existe una probabilidad que esa transición no radiativa transfiera energía hacia los grupos  $OH^-$ , disminuyendo la población de ambos niveles  $^4I_{11/2}$  y  $^4I_{13/2}$ , lo que disminuye también la probabilidad de poblar niveles superiores.

tiene la dependencia del logaritmo del área de cada banda de emisión respecto al logaritmo de la potencia de excitación. La pendiente indica el número de fotones de 980 nm involucrados en el proceso de UC, cuyos valores se aproximan a 2, indicando el carácter no lineal de los vidrios teluritos.

La naturaleza multi-exponencial en las curvas de decaimiento radiativo (ver Figura 15a) puede estar asociada a diversos factores. Teniendo en cuenta que un vidrio es un material amorfo y tanto el  $\text{Yb}^{3+}$  como el  $\text{Er}^{3+}$  actúan también como modificador de red generando sitios, por lo que existe un grado de asimetría alrededor de los iones de  $\text{Er}^{3+}$ . En tanto, la distribución de iones de  $\text{Er}^{3+}$  en diferentes sitios de la matriz afectan directamente los niveles energéticos de dichos iones y modifica las probabilidades de transición entre ellos. Como resultado, no todos los iones de  $\text{Er}^{3+}$  están emitiendo a la misma tasa o intensidad, incrementando la complejidad de las dinámicas de decaimiento. Debido a que las curvas de decaimiento corresponden a la contribución de todas estas emisiones de luz, estas curvas pueden aproximarse como la contribución de dos o más exponenciales. Por otro lado, cuando la concentración de  $\text{Er}^{3+}$  es mayor, la cantidad de iones que están emitiendo es menor por los motivos discutidos anteriormente, por lo que la complejidad de la dinámica de decaimiento se reduce. Esto último podría explicar la tendencia de las emisiones centradas en 546 nm a un comportamiento exponencial simple; sin embargo, estas se ajustaron bien con dos términos exponenciales ( $R^2 > 0.99$ ).

La disminución de los tiempos de vida al incrementar el dopaje podría estar asociado con la presencia de los iones de  $\text{Er}^{3+}$  en diversos sitios. El incremento de la concentración de  $\text{Er}^{3+}$  conduce a cambios en la matriz vítrea y puede estar relacionado con un aumento en la interacción  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$ , lo que, como se discutió previamente, resulta en una mayor probabilidad de múltiples procesos de transferencia de energía.

Con ayuda del diagrama de niveles energético mostrado en la Figura 16, se describirán las posibles transiciones electrónicas que pueden tener lugar mediante el proceso de conversión ascendente: Teniendo en cuenta que se requieren dos fotones de 980 nm para las emisiones producidas por UC, una posible vía para lograr la emisión  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  es mediante la excitación del estado  ${}^4\text{I}_{11/2}$  a través de los procesos de GSA o ET1 desde el nivel de energía  ${}^2\text{F}_{5/2}$  del  $\text{Yb}^{3+}$ . Posteriormente, se produce una absorción de estado excitado (ESA de *excited state absorption*) desde el nivel  ${}^4\text{I}_{11/2}$  al nivel  ${}^4\text{F}_{7/2}$ , ya sea a través ET3 o una absorción directa de un fotón de 980 nm. Las consecutivas transiciones NR desde el estado  ${}^4\text{F}_{7/2}$  originan las transiciones  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  y  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ . Además, la transición  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  se produce desde el estado  ${}^4\text{F}_{7/2}$ . Otra vía para lograr la transición  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  es mediante la población del nivel de energía  ${}^4\text{I}_{11/2}$  a través de ET1 o la absorción de un solo fotón de 980 nm. A partir de este nivel, se produce un decaimiento NR al nivel  ${}^4\text{I}_{13/2}$ . Inmediatamente después, el  $\text{Er}^{3+}$  se excita al estado  ${}^4\text{F}_{9/2}$  a través de la ESA, que es consecuencia del proceso ET2, y la transición  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  es obtenida.

Una vez estableciendo la dinámica de absorción y emisión del  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  en estos vidrios, se procede a analizar las emisiones de los niveles energéticos térmicamente acoplables (ver Figura 17a y b). Se aprecia una disminución más pronunciada en la intensidad de la emisión para la muestra 1.00Er en comparación con la 0.25Er. Este comportamiento puede explicarse por la intensificación del proceso de ET entre los iones  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$  a concentraciones más elevadas, lo que conduce a una tasa de depoblación más rápida, tal y como se constata en el análisis del tiempo de vida. En lo que respecta a la transición  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , se observa un aumento en su intensidad al aumentar la temperatura en ambas muestras. Los espectros de emisión en función de la temperatura de la muestra 0.25Er con potencia de excitación de 850 y 1080 mW se muestran en el Anexo B.

En la Figura 17c y d, concorde al ajuste de curvas, tanto el parámetro  $A$  como la diferencia de energía  $\Delta E$  disminuyen. El parámetro  $A$  está en función de las tasas de emisión espontánea del  $\text{Er}^{3+}$ , y estas a su vez son sensibles al ambiente vítreo. Eso se puede explicar debido al incremento del contenido de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , pues genera un cambio en la estructura del vidrio, como fue discutido en el análisis de densidad e índices de refracción. De igual modo, la disminución de la diferencia de energía de  $607.0$  y  $581.9 \text{ cm}^{-1}$  para las muestras  $0.25\text{Er}$  y  $1.00\text{Er}$ , respectivamente, está asociado a los cambios estructurales en la matriz vítrea y de la forma en que los estados térmicamente acoplados son poblados.

Estos valores de  $\Delta E$  difieren con la separación de energía entre los picos máximos de las bandas de absorción  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{11/2}$  y  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$ . Sin embargo, se debe considerar que existe la posibilidad que ocurran transiciones entre los diferentes niveles Stark<sup>\*\*</sup> de las bandas involucradas. Por este motivo, se realizó una deconvolución usando funciones gaussianas mediante el algoritmo de Levenberg – Marquardt. En la Figura 22 del Anexo C se ilustran las deconvoluciones con un coeficiente de determinación  $R^2 > 0.99$ . Cada uno de los niveles Stark fue denotado como  $S_1$ ,  $S_2$  para la banda de absorción  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$ , y  $H_1$ ,  $H_2$  y  $H_3$  para la banda  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{11/2}$ . La diferencia de energía entre los niveles  $H_1$  y  $S_2$  está en torno de  $500 \text{ cm}^{-1}$ , que está relativamente próximo a los valores obtenidos mediante el ajuste de curvas.

Por otro lado, la Figura 18 muestra los valores de  $\Delta E$  y  $A$  en función de la potencia de excitación, los cuales disminuyen al incrementar la potencia. Esta variación de  $\Delta E$  se debe a que, al modificar la potencia de excitación, genera cambios en la forma de línea del espectro de emisión de las bandas involucradas. Este cambio se puede apreciar normalizando el espectro de emisión por conversión ascendente como se ilustra en la Figura 23 del Anexo D. Aquí, la

---

\*\* Para los estados  ${}^{2S+1}\text{L}_J$ , estos se desdoblan en un máximo de  $2J + 1$  niveles Stark. El teorema de Kramers establece que en todos los niveles electrónicos que tienen un número impar de electrones, como en el caso del  $\text{Er}^{3+}$ , al menos uno de ellos está doblemente degenerado, por lo que se desdoblaría en un máximo de  $J + \frac{1}{2}$  niveles Stark.

banda de emisión  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  disminuye respecto a  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Esta última tiende a contraerse al incrementar la potencia de bombeo, por lo que modifica la posición de los niveles Stark y, al mismo tiempo, las probabilidades de transición entre estos niveles, pues el hecho de aumentar la potencia induce un efecto térmico sobre los vidrios. Estos efectos de calor generan una competición entre termalización y procesos de decaimientos no radiativos (Liu et al., 2018), lo que explica estos diferentes valores de energía calculados.

Al incrementar la potencia de excitación, los valores de  $S_a^{\text{máx}}$  disminuyen, consecuencia de los efectos de calentamiento discutidos anteriormente. Disminuye además el valor de temperatura en el cual se obtiene el máximo de sensibilidad absoluta. Esto es debido a que, basado en la Ecuación 4,  $S_a$  es máximo cuando  $T = \Delta E/2k_B$ , por lo que solo depende de  $\Delta E$ . Además, la sensibilidad relativa en 298 K es  $\approx 1.0, 0.9$  y  $0.8 \text{ \%K}^{-1}$  para las potencias de excitación 624, 850 y 1080 mW, respectivamente.

En la Tabla 4 se muestran algunos valores de sensibilidades térmicas y  $\Delta T$  de diferentes vidrios teluritos dopados con  $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ . A pesar de que algunos valores de sensibilidades sean ligeramente mayores que los obtenidos en esta tesis, presentan valores de  $\Delta T$  inferiores, lo que indica que nuestros vidrios exhiben una mayor estabilidad térmica. Podemos decir que la muestra 0.25Er sería ideal para aplicaciones de termometría óptica debido a que es quien presenta mayor sensibilidad bajo una potencia de excitación de 624 mW. Es importante mencionar que la tendencia es que, al disminuir la potencia de excitación, se incrementaría la sensibilidad térmica. Sin embargo, la señal de emisión de la banda centrada en 524 nm a bajas temperaturas es prácticamente indetectable con potencias menores.

Respecto a la resolución térmica de estos vidrios, la cual se muestra en la Tabla 5, se aprecia que los valores son relativamente similares para cada valor de temperatura considerado, y son menores que los calculados en otros vidrios teluritos dopados con  $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  (Luo et al.,

2022). La repetibilidad ilustrada en la Figura 20 no muestra fluctuaciones significantes en cada ciclo, lo cual indica un eficiente desempeño. En base a la Ecuación 7, los valores de repetibilidad obtenidos son mayores que 99% para todos los valores de potencia de excitación.

## VI. CONCLUSIONES

Se prepararon vidrios teluritos a base de  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{GeO}_2$  dopados con  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  mediante la técnica de fusión-enfriamiento rápido. La adición de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  modifica las propiedades físicas y ópticas de los vidrios debido a que actúa como modificador promoviendo la formación de unidades  $\text{TeO}_4$  y de NBO, como se aprecia en los resultados de densidad, índices de refracción y DSC.

La estabilidad térmica y el índice de refracción disminuyen ligeramente con la adición de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, las diferencias entre las temperaturas de cristalización y transición vítrea son mayores que  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , lo que implica que estos vidrios presentan una gran estabilidad térmica comparados con otros ya reportados. Además, los valores de índice de refracción son relativamente altos (mayores que 2.0 en la región visible), lo que indica un gran confinamiento de luz. Tanto la alta estabilidad térmica como el índice de refracción indican que estos vidrios tienen el potencial para ser implementado en fibras ópticas.

La emisión de conversión ascendente, cuya longitud de onda de excitación es de 980 nm, reveló una disminución debido a una extinción por concentración de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  para dopajes mayores a 0.50 mol%. La muestra 0.25Er bajo excitación de 980 nm presenta un excelente rendimiento de emisión y una óptima respuesta de detección térmica comparada con la muestra 1.00Er. El FIR en función de la temperatura se ajusta a la distribución de Boltzmann con un coeficiente de determinación  $R^2 > 0.99$ , lo que indica fiabilidad en las mediciones. Además, la forma de línea del espectro de emisión sufre modificaciones al variar la potencia de excitación.

El límite mínimo de potencia de excitación es de 624 mW (valor nominal), debido a la pérdida de señal colectada en la banda de emisión centrada en 524 nm al disminuir la temperatura. Asimismo, los diferentes valores de diferencia de energía entre los niveles acoplados térmicamente al variar la potencia de excitación pueden indicar transiciones entre

diferentes niveles Stark. Estas variaciones son debido también a efectos de calentamiento, lo cual genera una competición entre termalización y procesos de decaimientos no radiativos.

Las propiedades térmicas y espectroscópicas, repetibilidad, así como su alto índice de refracción y desempeño termométrico, convierten estos vidrios en candidatos adecuados para aplicaciones de fibra óptica, material sólido luminiscente y como termómetro óptico.

Futuras investigaciones implican el análisis estructural y de propiedades mecánicas de estos vidrios para confirmar su potencial aplicación como sensor térmico óptico de fibra óptica. Además, se pretende usar la misma matriz vítrea con otros iones de tierras raras para termometría óptica en el infrarrojo medio, e.g.,  $\text{Nd}^{3+}$ , incluso el co-dopaje con diferentes iones. Se espera que nuestros hallazgos contribuyan al avance en este campo de investigación.

## VII. RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar una calibración periódica de la potencia de excitación del láser, así como también estimar las pérdidas del láser al atravesar el cristal pulido de NaCl del criostato.

Es importante mantener constante las dimensiones de las muestras. De esta manera, la comparación entre las propiedades tanto físicas como espectroscópicas sea confiable. Esto también implica controlar las condiciones durante el proceso de pulido.

## VIII. REFERENCIAS

- Amin, R., Abdulrazak, L. F., Tahhan, S. R., Mohammadd, N., Ahmed, K., Bui, F. M., & Ibrahim, S. M. (2022). Tellurite glass based optical fiber for the investigation of supercontinuum generation and nonlinear properties. *Physica Scripta*, 97(3), 030007. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ac5359>
- Cao, J., Li, X., Wang, Z., Wei, Y., Chen, L., & Guo, H. (2016). Optical thermometry based on up-conversion luminescence behavior of self-crystallized K3YF6:Er3+ glass ceramics. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 224, 507–513. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.10.087>
- Capelo, R. G., Rubio, T. I., Lozano C., G., de Moraes, D. A., Junior, E. M., Nalin, M., & Manzani, D. (2023). Effect of silver nanoparticles on the visible upconversion emission of Er3+/Yb3+ co-doped SbPO4-GeO2 glasses. *Optical Materials*, 135, 113234. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113234>
- Clabel H., J. L., Lozano C., G., Pinto, I. C., Falci, R. F., Rivera, V. A. G., Messaddeq, Y., & Marega Jr., E. (2023). Overall Aspects of Glasses for Photonic Devices. En S. J. Ikhmayies (Ed.), *Advances in Glass Research* (pp. 1–52). Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-20266-7\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-031-20266-7_1)
- Clabel H., J., Lozano, G., Marega Jr, E., & Rivera, V. A. G. (2021). XPS analysis of bridging and non-bridging oxygen in Yb3+-Er3+-Tm3+-doped zinc-tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 553, 120520. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120520>
- Désévéday, F., Strutynski, C., Lemièrre, A., Mathey, P., Gadret, G., Jules, J., Kibler, B., & Smektala, F. (2020). Review of tellurite glasses purification issues for mid-IR optical fiber applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 103(8), 4017–4034. <https://doi.org/10.1111/jace.17078>

- Dieke, G. H. (1968). *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*. John Wiley & Sons.
- Ding, J., Li, C., Zhu, L., Zhao, D., Li, J., & Zhou, Y. (2022). Pr<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> tri-doped tellurite glass with ultra-broadband luminescence in the optical communication band. *Ceramics International*, 48(6), 8779–8782. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.246>
- Doğan, A., & Erdem, M. (2021). Investigation of the optical temperature sensing properties of up-converting TeO<sub>2</sub>-ZnO-BaO activated with Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> glasses. *Sensors and Actuators A: Physical*, 322, 112645. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.112645>
- Drabik, J., Lisiecki, R., & Marciniak, L. (2021). Optimization of the thermometric performance of single band ratiometric luminescent thermometer based on Tb<sup>3+</sup> luminescence by the enhancement of thermal quenching of GSA-excited luminescence in TZPN glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 858, 157690. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157690>
- Eckert, H. (2020). 4.13 Rare-earth-containing glasses. En *Rare Earth Chemistry* (pp. 577–600). De Gruyter.
- Effendy, N., Sidek, H. A. A., Halimah, M. K., & Zaid, M. H. M. (2021). Enhancement on thermal, elastic and optical properties of new formulation tellurite glasses: Influence of ZnO as a glass modifier. *Materials Chemistry and Physics*, 273, 125156. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125156>
- Elkholy, H., Othman, H., Hager, I., Ibrahim, M., & de Ligny, D. (2020). Thermal and optical properties of binary magnesium tellurite glasses and their link to the glass structure. *Journal of Alloys and Compounds*, 823, 153781. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153781>

- Elkhoshkhany, N., Abbas, R., El-Mallawany, R., & Hathot, S. F. (2017). Optical properties and crystallization of bismuth boro-tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 476, 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.06.031>
- Eryurek, G., Tabanlı, S., Buhari, T., & Erdem, M. (2023). Color Tuning and Optical Temperature Sensing Properties of Upconversion Emission in Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> Doped Boro-Zinctellurite Glasses. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 12(7), 076005. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ace550>
- Faria, W. (2019). *Termometria óptica remota baseada em vidros fluorofosfatos dopados com íons terras raras luminescentes* [Text, Universidade de São Paulo]. <https://doi.org/10.11606/D.76.2019.tde-20052019-101724>
- Faria, W. J., Gonçalves, T. S., & de Camargo, A. S. S. (2021). Near infrared optical thermometry in fluorophosphate glasses doped with Nd<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>. *Journal of Alloys and Compounds*, 883, 160849. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160849>
- Gaafar, M. S., & Marzouk, S. Y. (2017). Judd–Ofelt analysis of spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup> doped TeO<sub>2</sub>-BaO-ZnO glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 723, 1070–1078. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.261>
- Gauglitz, G., & Vo-Dinh, T. (2006). *Handbook of spectroscopy*. John Wiley & Sons.
- Guo, J., Zhou, B., Yang, C., Dai, Q., & Kong, L. (2019). Stretchable and Temperature-Sensitive Polymer Optical Fibers for Wearable Health Monitoring. *Advanced Functional Materials*, 29(33), 1902898. <https://doi.org/10.1002/adfm.201902898>
- Guo, Y., Liu, X., Duan, H., Yang, Y., Zhao, G., Huang, F., Bai, G., & Zhang, J. (2019). Optimization by energy transfer process of 2.7 μm emission in highly Er<sup>3+</sup>-doped tungsten-tellurite glasses. *Infrared Physics & Technology*, 99, 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2019.03.025>

- Halimah, M. K., Awshah, A. A., Hamza, A. M., Chan, K. T., Umar, S. A., & Alazoumi, S. H. (2020). Effect of neodymium nanoparticles on optical properties of zinc tellurite glass system. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *31*(5), 3785–3794. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02907-9>
- Kesarwani, V., & Rai, V. K. (2022). Optical thermometry and broad infrared luminescence in highly sensitized TBO glass. *Optics & Laser Technology*, *146*, 107535. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107535>
- Laia, A. S., Maciel, G. S., Rodrigues, J. J., Dos Santos, M. A. C., Machado, R., Dantas, N. O., Silva, A. C. A., Rodrigues, R. B., & Alencar, M. A. R. C. (2022). Lithium-boron-aluminum glasses and glass-ceramics doped with  $\text{Eu}^{3+}$ : A potential optical thermometer for operation over a wide range of temperatures with uniform sensitivity. *Journal of Alloys and Compounds*, *907*, 164402. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164402>
- Leal, J. J., Narro-García, R., Flores-De los Ríos, J. P., Gutierrez-Mendez, N., Ramos-Sánchez, V. H., González-Castillo, J. R., & Rodríguez, E. (2019). Effect of  $\text{TiO}_2$  on the thermal and optical properties of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped tellurite glasses for optical sensor. *Journal of Luminescence*, *208*, 342–349. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.01.004>
- Lei, H., Zeng, L., Lin, F., Qin, Z., Li, G., & Tang, J. (2021).  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  incorporated fluorotellurite glasses with varying  $\text{TeO}_2$  content for optical temperature sensing based on upconverted FIR technique. *Journal of Luminescence*, *229*, 117677. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117677>
- Li, L., Zhao, N., Fu, L., Zhou, J., Ai, X., & Zhang, J. (2018). Temperature modulation of concentration quenching in lanthanide-doped nanoparticles for enhanced upconversion luminescence. *Nano Research*, *11*(4), 2104–2115. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1828-4>

- Li, Y., Dou, B., Xiao, Z., Li, B., Huang, F., Li, Y., & Xu, S. (2020). Visible-infrared luminescence of Er<sup>3+</sup>-doped fluorotellurite glasses. *Optical Materials*, 105, 109900. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109900>
- Liu, L., Sun, Z., Ma, C., Tao, R., Zhang, J., Li, H., & Zhao, E. (2018). Highly sensitive and accurate optical thermometer through Er doped tellurite glasses. *Materials Research Bulletin*, 105, 306–311. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.04.053>
- Lozano C, G., Silva, O. B., Ferri, F. A., Rivera, V. A. G., & Marega Jr, E. (2022). Demonstration of multiple quantum interference and Fano resonance realization in far-field from plasmonic nanostructure in Er<sup>3+</sup>-doped tellurite glass. *Scientific Reports*, 12(1), 5015. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-08858-x>
- Lozano, G., Silva, O. B., Faria, W., de Camargo, A. S. S., Gonçalves, R. R., Manzani, D., Bruna, R., Rivera, V. A. G., & Marega, E. (2020). Cold white light emission in tellurite-zinc glasses doped with Er<sup>3+</sup>–Yb<sup>3+</sup>–Tm<sup>3+</sup> under 980 nm. *Journal of Luminescence*, 228, 117538. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117538>
- Luo, J., Lei, H., Zeng, L., Lin, F., Liu, J., Li, G., Li, C., & Tang, J. (2022). Effect of fluorine substitution on the structure and spectral property of fluorotellurite glass for upconversion luminescence thermometry. *Journal of Luminescence*, 247, 118906. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118906>
- Manzani, D., Petrucci, J. F. da S., Nigoghossian, K., Cardoso, A. A., & Ribeiro, S. J. L. (2017). A portable luminescent thermometer based on green up-conversion emission of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped tellurite glass. *Scientific Reports*, 7(1), 41596. <https://doi.org/10.1038/srep41596>
- Melo, R. S., Filho, J. C. S., Camilo, N. S., Rubio, T. I., Manzani, D., & Andrade, A. A. (2023). Nd<sup>3+</sup>-doped fluoroborontellurite glass as a near-infrared optical thermometer.

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112031>

- Narro-García, R., Leal, J. J., & Rodríguez, E. (2022). Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration on fluorescence intensity ratio of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped tellurite glasses for optical temperature sensors under 375 nm and 980 nm excitation. *Journal of Luminescence*, 244, 118745. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118745>
- Nazrin, S. N., Halimah, M. K., Muhammad, F. D., Yip, J. S., Hasnimulyati, L., Faznny, M. F., Hazlin, M. A., & Zaitizila, I. (2018). The effect of erbium oxide in physical and structural properties of zinc tellurite glass system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 490, 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.03.017>
- Paschotta, D. R. (2023). *Optical fiber communications*. [https://www.rp-photonics.com/optical\\_fiber\\_communications.html](https://www.rp-photonics.com/optical_fiber_communications.html)
- Perrella, R. V., & Filho, P. C. de S. (2020). High-sensitivity dual UV/NIR-excited luminescence thermometry by rare earth vanadate nanoparticles. *Dalton Transactions*, 49(3), 911–922. <https://doi.org/10.1039/C9DT04308J>
- Pyo, J.-Y., Lee, C. W., Park, H.-S., Yang, J. H., Um, W., & Heo, J. (2017). Tellurite glasses for vitrification of technetium-99 from pyrochemical processing. *Journal of Nuclear Materials*, 493, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.05.052>
- Reza Dousti, M., Santos, W. Q., & Jacinto, C. (2018). Optical sensing based on rare-earth-doped tellurite glasses. En *Tellurite Glass Smart Materials: Applications in Optics and Beyond* (pp. 179–201). Springer.
- Rivera, V. A. G., Ferri, F. A., Nunes, L. A. O., & Marega, E. (2017). White light generation via up-conversion and blue tone in Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-doped zinc-tellurite glasses. *Optical Materials*, 67, 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.03.028>

- Rivera, V. A. G., & Nunes, L. A. de O. (2017). Trivalent lanthanides in tellurite glass. *Technological Advances in Tellurite Glasses: Properties, Processing, and Applications*, 41–57.
- Sales, T. O., Jacinto, C., Silva, W. F., Antunes, R., Dias, D. T., Gonçalves, A., El-Mallawany, R., Astrath, N. G. C., & Novatski, A. (2022). White light source and optical thermometry based on zinc-tellurite glass tri-doped with  $Tm^{3+}/Er^{3+}/Sm^{3+}$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 899, 163305. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163305>
- Santos, F. A., Figueiredo, M. S., Barbano, E. C., Misoguti, L., Lima, S. M., Andrade, L. H. C., Yukimitu, K., & Moraes, J. C. S. (2017). Influence of lattice modifier on the nonlinear refractive index of tellurite glass. *Ceramics International*, 43(17), 15201–15204. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.054>
- Seshadri, M., Bell, M. J. V., Anjos, V., & Messaddeq, Y. (2021). Spectroscopic investigations on  $Yb^{3+}$  doped and  $Pr^{3+}/Yb^{3+}$  codoped tellurite glasses for photonic applications. *Journal of Rare Earths*, 39(1), 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.12.006>
- Silva, O. B., Rivera, V. A. G., Ledemi, Y., Messaddeq, Y., & Marega, E. (2021). Germanium concentration effects on the visible emission properties of  $Er^{3+}$  in tellurite glasses. *Journal of Luminescence*, 232, 117808. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117808>
- Somaily, H. H., Algarni, H., Alraddadi, S., Rammah, Y. S., Nutaro, T., & Al-Buriah, M. S. (2020). Mechanical, optical, and beta/gamma shielding properties of alkali tellurite glasses: Role of ZnO. *Ceramics International*, 46(18), 28594–28602. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.017>
- Suyver, J. F., Aebischer, A., García-Revilla, S., Gerner, P., & Güdel, H. U. (2005). Anomalous power dependence of sensitized upconversion luminescence. *Physical Review B*, 71(12), 125123. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.125123>

- Tabanlı, S., & Eryurek, G. (2019). Optical investigation of Er<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> doped zinc-tellurite glass for solid-state lighting and optical thermometry. *Sensors and Actuators A: Physical*, 285, 448–455. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2018.11.043>
- Tagiara, N. S., Palles, D., Simandiras, E. D., Psycharis, V., Kyritsis, A., & Kamitsos, E. I. (2017). Synthesis, thermal and structural properties of pure TeO<sub>2</sub> glass and zinc-tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 457, 116–125. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.11.033>
- Tian, F., Jiang, N., Liu, Y., Chen, H., Xie, T., Hreniak, D., & Li, J. (2023). Fabrication and properties of multistage gradient doping Yb:YAG laser ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 106(4), 2309–2316. <https://doi.org/10.1111/jace.18913>
- Tong, Y., Zhang, W., Wei, R., Chen, L., & Guo, H. (2021). Na<sub>2</sub>YMg<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> phosphors: up-conversion and optical thermometry. *Ceramics International*, 47(2), 2600–2606. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.106>
- Torquato, A., de Oliveira, R. A., Sales, T. O., Jacinto, C., & Dousti, M. R. (2021). Enhanced thermometry parameters in Er<sup>3+</sup>-doped zinc tellurite glasses containing silver nanoparticles. *Optik*, 240, 166929. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166929>
- Tostanoski, N. J., & Sundaram, S. K. (2022). Structure-terahertz property relationship in tellurite glasses. *Applied Physics A*, 128(11), 1001. <https://doi.org/10.1007/s00339-022-06148-x>
- Tu, Y., Zhao, S., He, D., Wu, T., Zhang, H., Lei, R., Huang, L., & Xu, S. (2018). A portable all-fiber thermometer based on the fluorescence intensity ratio (FIR) technique in rare earth doped TeO<sub>2</sub>–WO<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>O glass. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(26), 7063–7069. <https://doi.org/10.1039/C8TC01940A>
- Wang, C., Jin, Y., Zhang, R., Yao, Q., & Hu, Y. (2022). A review and outlook of ratiometric optical thermometer based on thermally coupled levels and non-thermally coupled

- levels. *Journal of Alloys and Compounds*, 894, 162494.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162494>
- Wang, Q., Liao, M., Lin, Q., Xiong, M., Mu, Z., & Wu, F. (2021). A review on fluorescence intensity ratio thermometer based on rare-earth and transition metal ions doped inorganic luminescent materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 850, 156744.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156744>
- Wang, S., Ma, S., Zhang, G., Ye, Z., & Cheng, X. (2019). High-Performance Pr<sup>3+</sup>-Doped Scandate Optical Thermometry: 200 K of Sensing Range with Relative Temperature Sensitivity above 2%·K<sup>-1</sup>. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(45), 42330–42338.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b13873>
- Yang, K., Xu, R., Meng, Q., Chen, L., Zhao, S., Shen, Y., & Xu, S. (2020). Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped TeO<sub>2</sub>–ZnO–ZnF<sub>2</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass with a high fluorescence intensity ratio for an all-fiber temperature sensor. *Journal of Luminescence*, 222, 117145.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117145>
- Yu, S., Jing, W., Tang, M., Xu, T., Yin, W., & Kang, B. (2019). Fabrication of Nd:YAG transparent ceramics using powders synthesized by citrate sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 772, 751–759. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.184>
- Zanotto, E. D., & Mauro, J. C. (2017). The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 471, 490–495.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2017.05.019>
- Zhang, W., Lin, L., Lan, B., Liu, J., Chen, Y., Zhou, G., & Zhou, S. (2021). Er<sup>3+</sup>-doped antimony-silica glass and fiber for broadband optical amplification. *Journal of the American Ceramic Society*, 104(11), 5584–5592. <https://doi.org/10.1111/jace.17927>

- Zhang, Y., Xiao, Z., Lei, H., Zeng, L., & Tang, J. (2019). Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped tellurite glasses for optical fiber thermometry upon UV and NIR excitations. *Journal of Luminescence*, 212, 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.04.021>
- Zhang, Z., Xu, C., Huang, B., Wang, Y., Pei, J., Zheng, C., & Sun, L. (2019). Increasing ZnF<sub>2</sub> content enhancing the near- and mid-infrared emission in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped oxyfluorotellurite glasses with decreased hydroxyl. *Journal of Luminescence*, 216, 116683. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116683>
- Zhong, D., Yin, Z., Song, D., Liu, W., Zhou, X., Yan, X., Zhang, X., & Cheng, T. (2023). An Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped tellurite temperature sensor based on fluorescence intensity ratio technology for real-time thermal monitoring of Automotive 3D LiDAR. *IEEE Sensors Journal*. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2023.3314092>
- Zhu, Y., Shen, X., Su, X., Zhou, M., Zhou, Y., Li, J., & Yang, G. (2019). Concentration dependent structural, thermal and luminescence properties in Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> doped tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 507, 19–29. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.12.015>

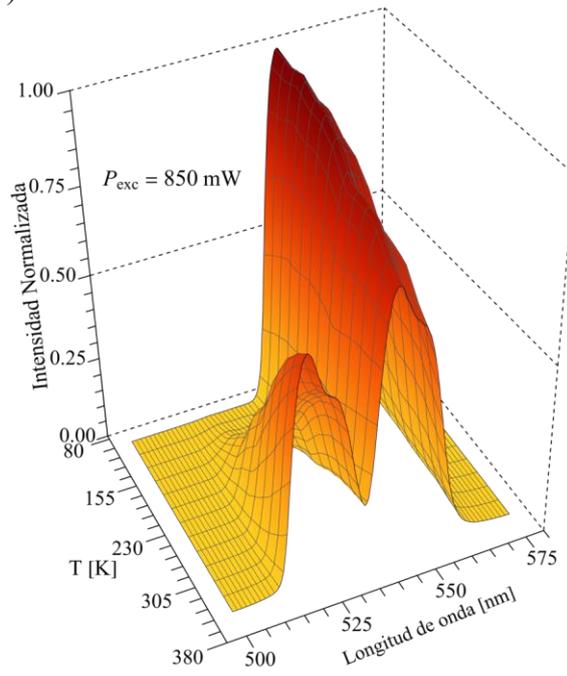
## IX. ANEXOS

## Anexo A

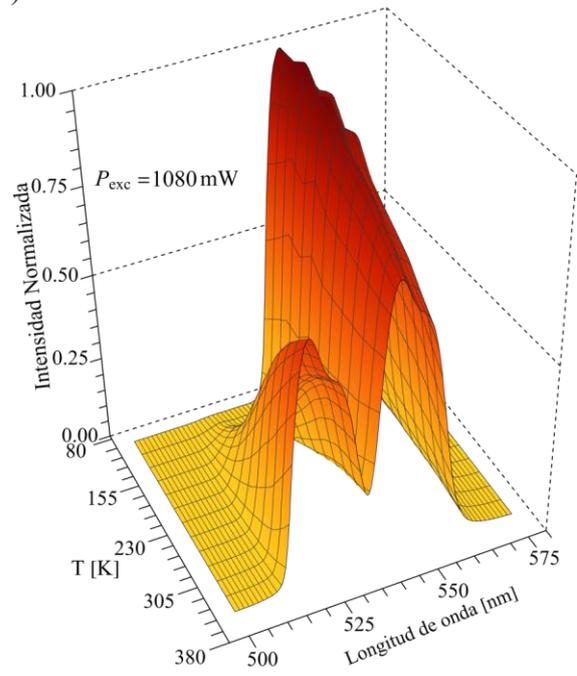
Figura 21

Espectros de emisión de conversión ascendente de la muestra 0.25Er bajo potencia de excitación de a) 850 y b) 1080 mW

(a)



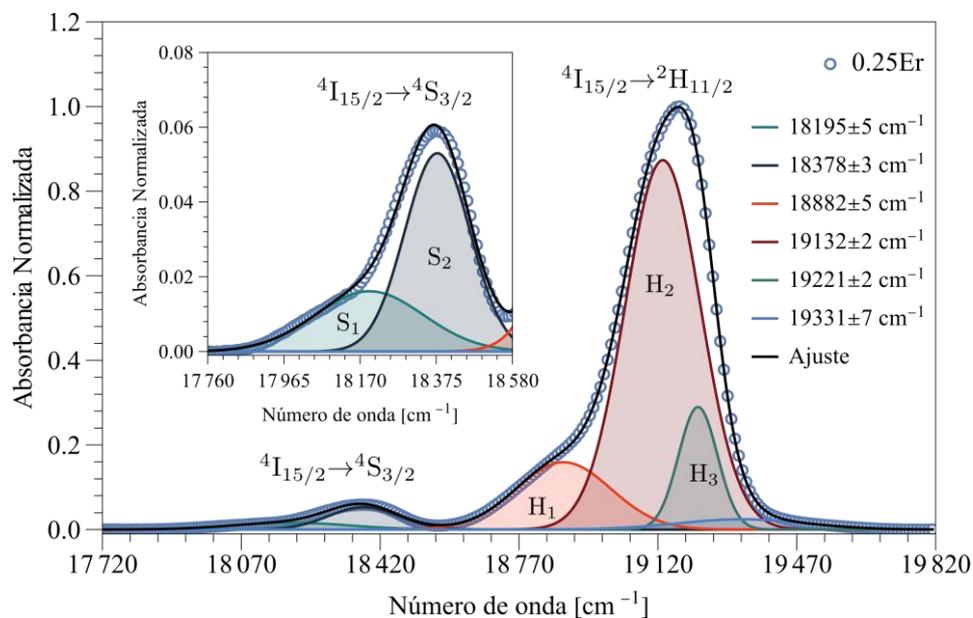
(b)



## Anexo B

Figura 22

Deconvoluciones de las bandas de absorción  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$  y  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4H_{11/2}$  de la muestra 0.25Er a temperatura ambiente

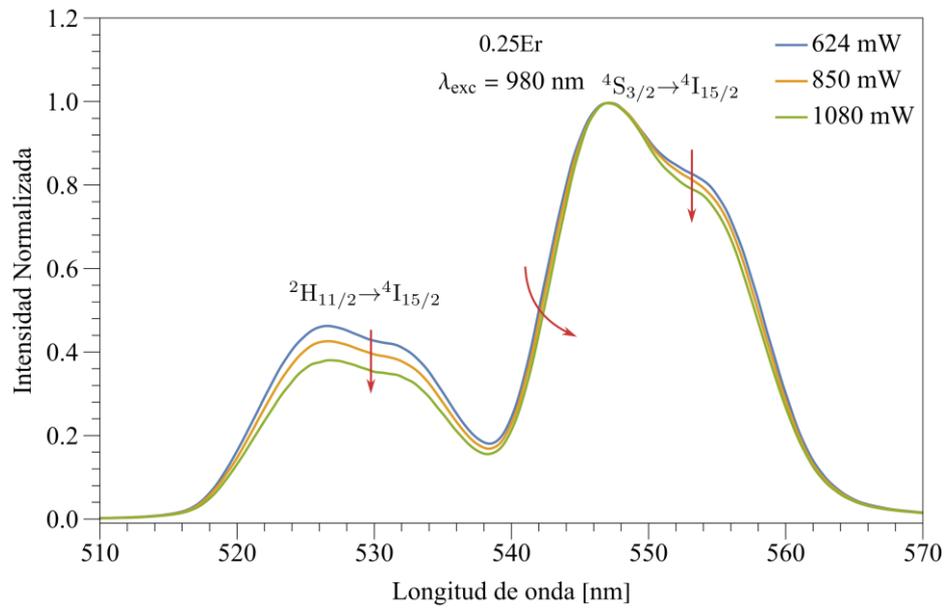


Nota. El recuadro muestra la banda de absorción  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ . Se realizó una corrección de línea base.

## Anexo C

Figura 23

*Espectros normalizados de conversión ascendente a diferentes valores de potencia de excitación*



*Nota.* Las flechas indican cambios en la forma de línea al incrementar la potencia de excitación.