

Análisis del bandgap de vidrios Teluritos dopados con Yb^{3+} , Er^{3+} y Tm^{3+}

 J. Chacaliaza-Ricaldi^{*1,2}, E. Marega Jr.¹ y V. A. G. Rivera²

¹Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos, São Paulo, Brasil

²Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, Lima, Perú

Recibido 29 Jun 2021 – Aceptado 20 Set 2021 – Publicado 01 Oct 2021

Resumen

En el presente trabajo de investigación se analizó la relación entre la concentración del dopaje de iones de tierras raras de una matriz de vidrios Teluritos y el bandgap óptico, mediante las teorías de Tauc-Meth y Urbach, estudiando también la relación entre el dopaje, como modificador de red, y las propiedades estructurales del material.

Palabras clave: Vidrios, Teluritos, Iones de Tierras raras, Bandgap Óptico.

Analysis of bandgap of Tellurite glasses doped with Yb^{3+} , Er^{3+} y Tm^{3+}

Abstract

In the present research work, the relationship between the concentration of rare earth ion doping of a tellurite glass matrix and the optical bandgap was analyzed, using the theories of Tauc-Meth and Urbach, also studying the relationship between doping, such as network modifier, and the structural properties of the material.

Keywords: Glasses, Tellurites, Rare Earths Ions, Optical Bandgap.

Introducción

Los iones de tierras raras (REI, del inglés Rare Earth Ion) son elementos que forman parte del periodo 6 de la tabla periódica, los cuales son interesantes debido a sus características ópticas, magnéticas, electrónicas y luminiscentes, aplicables en el campo de la nanoplasmonica [1], [2], [3]. Los responsables de las propiedades luminiscentes de los REI son los electrones ubicados en el orbital $4f$, los cuales están protegidos de la influencia de fuerzas exteriores por las capas $5s^2$ y $5p^6$ [4], [5], [6].

La luminiscencia de las tierras raras surge partir de las transiciones electrónicas radiactivas dentro del orbital $4f$ de los REI triplemente ionizados dopados en matrices hospederas, tales como los óxidos de vidrio [7], [8]. Antes de 1984, los vidrios Teluritos se consideraban como formas de vidrio intermedio y no atraían la atención de los investigadores [9], hoy en día casi 40 años después están recibiendo atención debido a sus propiedades estructurales con el fin de manipularlas y optimizarlas [10]. Los

vidrios Teluritos son ventajosos sobre otros materiales amorfos debido a su alta estabilidad química y térmica, alta transmitancia en el visible e infrarrojo cercano ($\sim 360 - 6500 \text{ nm}$), alto índice de refracción ($\sim 2,0$) gran solubilidad para con los REI y energía fonónica relativamente baja ($\sim 700 \text{ cm}^{-10}$), lo cual es positivo para la emisión de luz al dopar los vidrios con REI [11], [12], siendo así excelentes materiales candidatos para aplicaciones en las comunicaciones ópticas, donde el objetivo actual es optimizar el ancho de banda de amplificación óptica [13], [14].

Se conoce que los vidrios con un amplio bandgap son materiales hospederos adecuados para los REI [15]. En la literatura se muestran valores de bandgap de vidrios Teluritos del orden de $\sim 3 \text{ eV}$ [16], [17], el cual es un valor grande en comparación de otros materiales vitreos, y además permite un rango de transparencia desde la región ultravioleta hasta la del infrarroja, lo que permite que sea un material óptimo para aplicaciones en fotónica y optoelectrónica [18], [19]. El objetivo de este trabajo

*jchacaliaza@usp.br

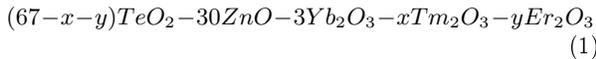
© Los autores. Este es un artículo de acceso abierto, distribuido bajo los términos de la licencia Creative Commons Atribución 4.0 Internacional (CC BY 4.0) que permite el uso, distribución y reproducción en cualquier medio, siempre que la obra original sea debidamente citada de su fuente original.



es estudiar el comportamiento del bandgap con respecto a la variación del dopaje de Yb^{3+} , Tm^{3+} y Er^{3+} en los vidrios Teluritos mediante las teorías de Tauc-Meth y Urbach, y a su vez también la relación del dopaje con el desorden estructural de la matriz vítrea.

Metodología

Las muestras de vidrios Teluritos fueron fabricadas por el método de *melt quenching*, los detalles específicos de la preparación de los vidrios se encuentran en V.A.G. Rivera *et al.*, 2017 [20]. Las dimensiones de los vidrios son $2.0 \times 1.0 \times 0.2 \text{ cm}^3$ y su composición química es:



La rotulación de las muestras es debido a su composición química:

$$\text{TZY} - 100 \times (x) - 100 \times (y) \quad (2)$$

Donde **T** : TeO_2 , **Z** : ZnO e **Y** : Yb_2O_3 y los valores de x e y son las concentraciones de Tm_2O_3 ($x = 0.1, 0.2$) y del Er_2O_3 ($y = 0.03$) respectivamente.

Para el cálculo de las energías de bandgap, se analizan los espectros de absorción obtenidos por un espectrofotómetro UV/VIS/NIR Perkin-Lambda 900 en el intervalo de 350 a 1100 nm y analizando la energía del fotón incidente, $h\nu$, y el coeficiente de absorción α mediante el modelo expuesto por Tauc y Meth [21]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{gap}^{Tauc})^r \quad (3)$$

Donde el coeficiente A es una constante de proporcionalidad que depende de la probabilidad de transición electrónica, E_{gap}^{Tauc} es el borde de la banda óptica y r es un número real, el cual depende del tipo de transición banda-banda. Para las transiciones directas, los valores de r son $1/2$ y $3/2$ para los procesos permitidos y prohibidos, respectivamente, mientras que en las transiciones indirectas, los valores de r son 2 y 3 para los procesos permitidos y prohibidos, respectivamente [22]. Para un mejor entendimiento de las transiciones de bandgap, se puede ver en la figura 1.a. la transición directa, donde el estado de energía mínima en la banda de conducción y el estado de energía máxima en la banda de valencia están alineados el uno con el otro y tienen el mismo valor de momentum \mathbf{k} en la zona de Brillouin, en el caso en que tengan diferentes valores de momentum \mathbf{k} , los estados de mínima y máxima energía respectivas de las bandas de conducción y de valencia estén desalineadas, figura 1.b., corresponden a una transición indirecta.

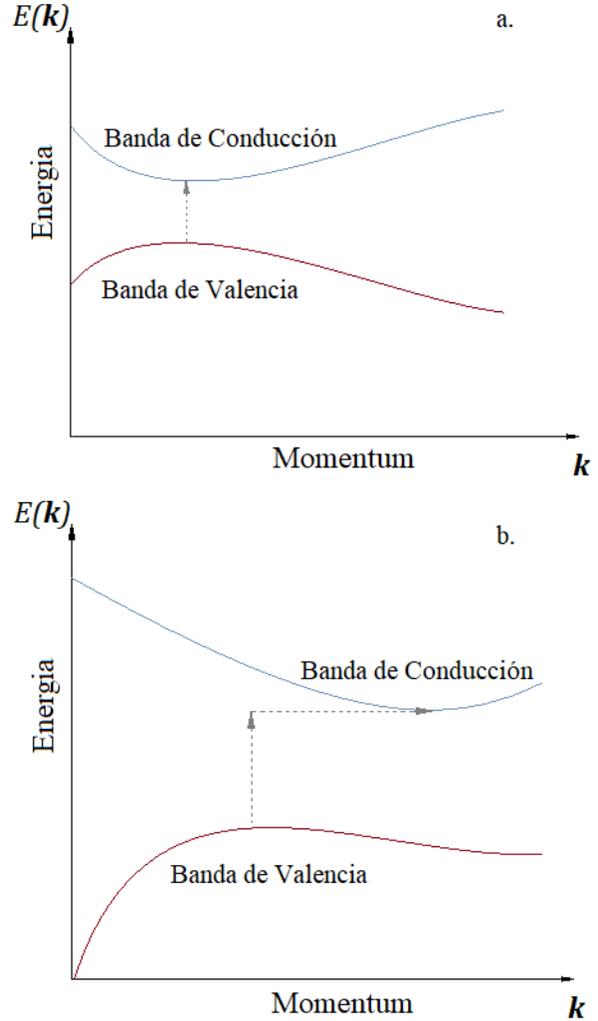


Figura 1: Diagrama de transiciones de bandgap a. Directo e b. Indirecto

Se consideró $r = 2$ para las muestras de vidrio Teluritos, lo cual significa que la matriz vítrea tiene una transición de energía banda-banda permitida e indirecta, esta condición se aplica a muchos vidrios Teluritos como reportan El-Mallawany *et al.*, 2008 [23], Moufok *et al.*, 2019 [24], entre otros autores.

Para calcular el bandgap óptico se debe considerar el análisis de la curva $(\alpha h\nu)^{1/r}$ en términos de la energía de fotón incidente, $h\nu$, y analizar la dependencia lineal en el borde de la absorción del material y determinar el valor del bandgap óptico mediante la extrapolación de la curva hasta $(\alpha h\nu)^{1/r} = 0$ [25]. Además, el coeficiente de absorción para materiales no cristalinos presenta una dependencia exponencial de la energía del fotón incidente junto al borde del bandgap óptico (por debajo de la ab-

sorción de Tauc), en esta región la energía de los fotones es menor al del bandgap y es expresada de la siguiente manera:

$$\alpha = B e^{h\nu/E_{gap}^{Urbach}} \quad (4)$$

donde B es una constante de proporcionalidad, E_{gap}^{Urbach} es denominada como energía de Urbach, la cual indica el nivel de desorden estructural del material no cristalino y cuyo valor se calcula con la inversa de la pendiente de la recta tangente a la parte lineal de la curva $\ln h\nu$ [26], en la figura 2.a se muestra una grafica de coeficiente de absorción α vs Energía, teóricamente a bajas energías, α debe ser igual a cero y conforme va aumentando la energía de los fotones que inciden sobre el material amorfo se llega a una energía donde α incrementa bruscamente hasta ser constante (línea roja), no obstante, experimentalmente se observa que el incremento de α tiene una pequeña inclinación con pendiente positiva (línea azul), esto debido fundamentalmente al desorden estructural [25]. Las colas en las bandas de valencia y conducción aparecen dentro del bandgap, sus estados energéticos están localizados y son denominadas como colas de Urbach, figura 2.b.

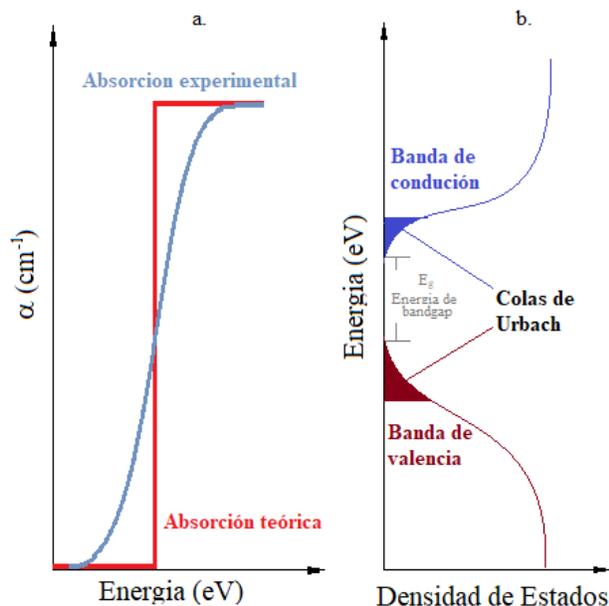


Figura 2: a. Grafico de la absorción teórica y experimental. b. Grafica de las colas de Urbach.

Resultados

Los datos obtenidos de los espectros de absorción se muestran en la figura 3, la intensidad está en unidades arbitrarias, y fue evaluada en el rango de longitud de onda de 350 a 1100 nm. Las bandas de absorción son producidas por las transiciones electrónicas desde el estado fundamental a los estados excitados del Yb^{3+} ,

Er^{3+} y Tm^{3+} . Los picos observados en la figura 3 son debido a los diferentes niveles de energía de los REI que se encuentran dentro del vidrio.

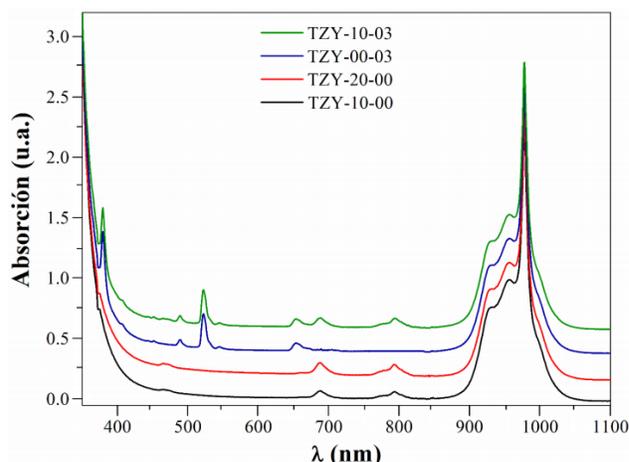


Figura 3: Espectro de absorción UV-VIS de las muestras de vidrios Teluritos

Para obtener los bandgap de los vidrios Teluritos, según el modelo de Tauc-Meth [19], se extrapola la región lineal de la curva $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ hasta el eje x de energía, tal como se muestra en la figura 4.

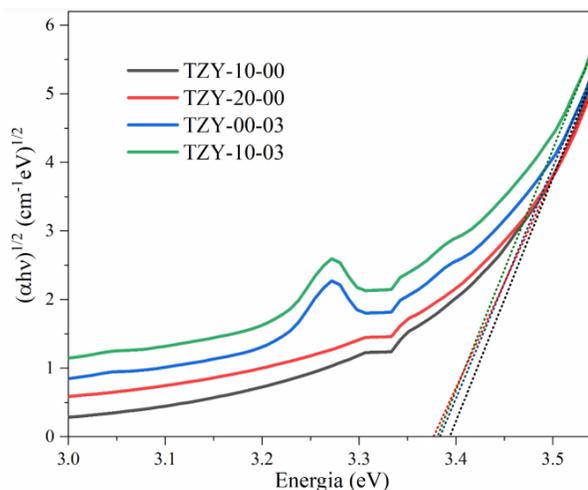


Figura 4: Energía de Tauc - indirecta de las muestras de vidrios Teluritos

Los valores de las energías de bandgap de Tauc varían con respecto a la concentración de los REI, para las muestras de vidrios Teluritos, como se ve en la tabla 1, se observa como el band gap disminuye de TZY-00-03 a TZY-10-00, de TZY-10-00 a TZY-20-00 y de TZY-10-00 a TZY-10-03, lo cual es un indicador de que cuando se aumenta la concentración de REI, disminuye el bandgap, esta tendencia es coherente con los resultados encontra-

dos en la literatura, S. Mahraz *et al.*, 2014 [27] y Z. Yaru *et al.*, 2019 [28]. Por otro lado, el bandgap indirecto es un parámetro que indica la falta de alineación entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción de un material no cristalino, entonces conforme a los resultados, la modificación en la desalineación de las bandas disminuye con respecto al aumento de la concentración total de los REI.

Muestra	E_{gap}^{Tauc} (eV)
TZY-20-00	3.377
TZY-10-03	3.380
TZY-00-03	3.384
TZY-10-00	3.395

Tabla 1: Energía de Tauc de las muestras de vidrios Teluritos

Según el modelo de Urbach [23], el coeficiente de absorción para los materiales no cristalinos presentan una dependencia exponencial de la energía del fotón incidente junto al borde del bandgap expresada por la energía de Urbach, el cual es un indicador del nivel de desorden estructural de nuestros vidrios [25]. Esta energía es el recíproco del valor de la pendiente de la recta tangente a la parte lineal de la curva $h\nu \times \ln(\alpha)$, una mayor descripción de los resultados se aprecia en la figura 5.

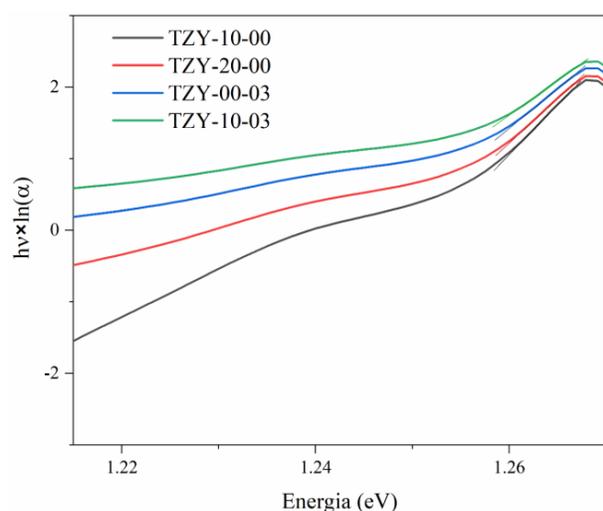


Figura 5: Energías de Urbach de las muestras de vidrios Teluritos

Los valores de la energía de Urbach reportados en la tabla 2 muestran un aumento del desorden estructural con respecto al aumento del dopaje total de REI, lo cual es un indicador de la disminución de la eficiencia de empaquetamiento al momento de incluir una mayor cantidad de REI, ello significa que al momento de incluir los REI a la matriz se altera la estructura, tendencia coherente con los resultados reportados por O.B. Silva *et al.*,

2021 [29], por lo cual el aumento del desorden estructural se refleja en el aumento de la energía de Urbach.

Muestra	E_{gap}^{Urbach} (eV)
TZY-10-00	7.831
TZY-20-00	8.580
TZY-00-03	9.505
TZY-10-03	10.761

Tabla 2: Energía de Urbach de las muestras de vidrios Teluritos

La solubilidad a los REI de los vidrios Teluritos es también un factor que explica el aumento del desorden estructural de la matriz vítrea con el aumento del dopaje, debido a que la solubilidad del material depende directamente de la fuerza de unión estructural en la matriz, J. Clabel *et al.*, 2021 [30] reportó que el enlace Te-O es débil, por lo cual es mucho más fácil de romper la estructura formada por enlaces Te-O cuando ingresan los REI a la matriz vítrea, actuando así como modificadores de red, en la figura 6 se observa un esquema de lo ocurre en la matriz vítrea a. antes del ingreso de los REI y b. con presencia de los REI.

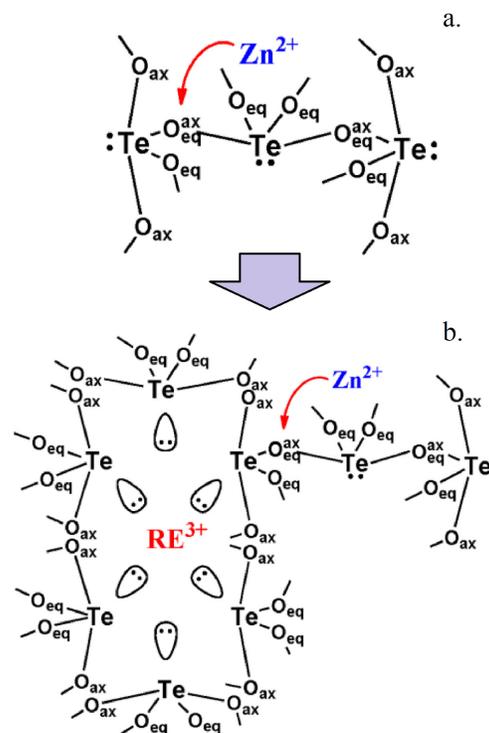


Figura 6: Diagrama de la a. matriz vítrea sin presencia de REI y b. la matriz vítrea modificada debido a REI. Adaptada de J. Clabel *et al.*, 2021 [30].

Conclusiones

Los valores de energía de Tauc disminuyen conforme aumenta la concentración total de los REI en las muestras de vidrios Teluritos, lo cual es un indicador de la relación directa entre el bandgap óptico y la concentración de dopaje de los REI; por otro lado, los valores de las energías de Urbach muestran un incremento con respecto a la cantidad de dopaje, lo cual indica una menor eficiencia de empaquetamiento al momento de incluir mayor concentración de REI, lo cual significa que el dopaje de REI altera la matriz por lo que aumenta el desorden estructural, esto debido a que los REI actúan como modificadores de red en la matriz vítrea.

Agradecimientos

Un agradecimiento especial al Mg. G. Lozano y al Dr. J. L. Clabel, del Laboratorio de Nanoplasmónica del Grupo de Óptica del Instituto de Física de São Carlos de la Universidad de São Paulo, por las charlas productivas sobre investigación, recomendaciones y sugerencias para el procesamiento e interpretación de la data experimental. El presente trabajo fue realizado con el apoyo y financiamiento de la Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior/Programa de Excelência Acadêmica - CAPES/PROEX y del Centro de Pesquisa em Óptica e Fotônica - CEPOF.

Referencias

- [1] B. Jacquier, L. Bigot, S. Guy and A.M. Jurdyc. *Sci. Reports. Rare earth doped confined structures for lasers and amplifiers*. Editorial Springer. 1st edition. New York (2005).
- [2] V. A. G. Rivera, F. A. Ferri, M. H. Gehlen, L. A. O. Nunes and E. Marega Jr. Suitable Er³⁺ doped tellurite glass-based plasmonic structures for nanophotonic device applications. *Opt. Eng.* **57**(08), 1-6 (2018). doi: <https://doi.org/10.1117/1.0E.57.8.085102>
- [3] J. L. Clabel H., V. A. G. Rivera, I. C. Nogueira, E. R. Leite, M. Siu Li and E. Marega Jr. Effect of Er³⁺ concentration on the luminescence properties of Al₂O₃-ZrO₂ powder. *Opt. Mat.* **62**(2016), 553-560 (2016). doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.11.020>
- [4] G. Liu, and B. Jacquier. *Spectroscopic properties of rare earths in optical materials*. Editorial Springer. New York (2010)
- [5] B.G. Wybourne. *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. Editorial Wiley. New York (1965)
- [6] C. C. Lin and R. S. Liu *Introduction to the basic properties of luminescent materials. In Phosphors, up Conversion Nano Particles, Quantum Dots and Their Applications*. Editorial Springer. Berlin (2016)
- [7] R. El-Mallawany, A. Patra, C.S. Friend, R. Kapoor and P.N. Prasad. Study of luminescence properties of Er³⁺ ions in new tellurite glasses. *Opt. Mat.* **26**(3), 267-270 (2014). doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.01.002>
- [8] A.R. Zanatta. Photoluminescence quenching in Er-doped compounds. *Appl. Phys. Rev. Lett.* **82**(9), 1395-1397 (2013). doi: <https://doi.org/10.1063/1.1557318>
- [9] R. El-Mallawany *Tellurite Glass Smart Materials*. Editorial Springer, 1sr edition. New York (2018).
- [10] V. A. G. Rivera, Y. Ledemi, M.A. Pereira-Da-Silva, Y. Messaddeq and E. Marega Jr. Plasmon-photon conversion to near-infrared emission from Yb³⁺:(Au/Agnanoparticles) in tungsten-tellurite glasses. *Sci. Reports.* **6**(1), 1-11 (2016). doi: <https://doi.org/10.1038/srep18464>
- [11] V. A. G. Rivera, F.A. Ferri and E. Marega Jr. *Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions*. Editorial InTech. 1st edition. New York (2012).
- [12] A. Jha , B. D. O. Richards, G. Jose, T. Toney Fernandez, C. J.Hill, J.Lousteau and P. Joshi. Review on structural, thermal, optical and spectroscopic properties of tellurium oxide based glasses for fibre optic and waveguide applications. *Int. Mat. Rev.* **57**(6), 357-382 (2012). doi: <https://doi.org/10.1179/1743280412Y.0000000005>
- [13] M.A. Marzouk and A.M. Fayad. Heavy metal oxide glass responses for white light emission. *J. Mats. Sci. Mats. Elec.* **31**(2020), 14502-14511 (2020). doi: <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04010-5>
- [14] F. Sidirolou, A. Roberts and G. Baxter. Contributed Review: A review of the investigation of rare-earth dopant profiles in optical fibers. *Rev. Sci. Inst.* **87**(4), 1-11 (2016). doi: <http://doi.org/10.1063/1.4947066>

- [15] G. Lozano, O. B. Silva, W. Faria, A. S. S. de Camargo, R. R. Gonçalves, D. Manzani, R. Bruna, V. A. G. Rivera and E. Marega Jr. Cold white light emission in tellurite-zinc glasses doped with Er^{3+} - Yb^{3+} - Tm^{3+} under 980 nm. *Jour. Lum.* **228**(2020), 1-10 (2020). doi: <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2020.117538>
- [16] Y. Wang, S. Dai, F. Chen, T. Xu and Q. Nie. Physical properties and optical band gap of new tellurite glasses within the TeO_2 - Nb_2O_5 - Bi_2O_3 system. *Appl. Rev. Lett.* **113**(1), 407-411 (2009). doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.117>
- [17] I. Jlassi, H. Elhouichet and M. Ferid. Thermal and optical properties of tellurite glasses doped erbium. *Jour. Mat. Sci.* **46**(3), 806-812 (2010). doi: <https://doi.org/10.1007/S10853-010-4820-X>
- [18] O. Silva, V.A.G. Rivera, F.A. Ferri, A.R. Zanatta, Y. Messaddeq and E. Marega Jr. Quantum-plasmonic interaction: emission enhancement of Er^{3+} - Tm^{3+} co-doped tellurite glass via tuning nanobowtie. *SPIE Nan. Eng.* **8809**(11), 261-268 (2013). doi: <https://doi.org/10.1117/12.2024561>
- [19] S. Kumari, S. Yadav and D. Mohan. Nonlinear optical characterization of zinc doped tellurite glasses for optical limiting performance. *Optik.* **228**(2021), 1-9 (2021). doi: <https://doi.org/10.1016/J.IJLEO.2020.166193>
- [20] V.A.G. Rivera, F.A. Ferri, L.A.O. Nunes and E. Marega Jr. White light generation via up-conversion and blue tone in $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -doped zinc-tellurite glasses. *Opt. Mat.* **67**(3), 25-31 (2017). doi: <http://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.03.028>
- [21] J. Tauc and A. Meth. States in the gap. *Jour. Non. Crys. Sol.* **8-10**(9), 569-585 (1972). doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90194-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(72)90194-9)
- [22] N.F. Mott and E.A. Davis *Electronic processes in non-crystalline materials*. Oxford Press. 1 edition. United Kingdom (1979).
- [23] R. El-Mallawany, M. Dirar Abdalla and I. Abbas Ahmed. New tellurite glass: Optical properties. *Mat. Chem. Phys.* **109**(2-3), 291-296 (2008). doi: <http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.11.040>
- [24] S. Moufok, L. Kadi, B. Amrani and K. Driss. Electronic structure and optical properties of TeO_2 polymorphs. *Res. Phys.* **13**, 1-5 (2019). doi: <http://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102315>
- [25] A.R. Zanatta. Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination. *Sci. Rep.* **9**(1), 1-12 (2019). doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47670-y>
- [26] F. Urbach. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Phys. Rev.* **92**, 1324 (1953). doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.1324>
- [27] Y. Zhu, X. Shen, X. Su, M. Zhou, Y. Zhou, J. Li and G. Yang. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Phys. Rev.* **92**, 1324 (1953). doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.1324>
- [28] S. Mahraz, Z. Ashur, M.R. Sahar and S.K. Ghoshal. Band Gap and Polarizability of Boro-tellurite Glass: Influence of Erbium Ions. *J. Mol. Struct.* **1072**, 238-241 (2014). doi: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.05.017>
- [29] O.B. Silva, V.A.G. Rivera, Y. Ledemi, Y. Messaddeq and E. Marega Jr. Germanium concentration effects on the visible emission properties of Er^{3+} in tellurite glasses. *J. Lumin.* **232**, 1-13 (2021). doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117808>
- [30] J.L. Clabel, G. Lozano, E. Marega Jr. and V.A.G. Rivera. XPS analysis of bridging and non-bridging oxygen in Yb^{3+} - Er^{3+} - Tm^{3+} doped zinc tellurite glasses. *Jour. Non. Crys. Sol.* **12**(5), 267-270 (2014). doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2020.120520>