



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

---

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

---

Análisis de compuestos de  
vanadio y vidrios a partir del  
sistema ternario Cu-CdO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Tesis Presentada al  
**Colegio de Física**  
como requisito para la obtención del grado de  
**Licenciada en Física Aplicada**

por  
Erika Cervantes Juárez  
asesorada por

Dr. Rosendo L. Lozada Morales  
y Dra. Martha A. Palomino Ovando

Puebla, Pue.  
Agosto 6, 2014

**Título:** Análisis de compuestos de vanadio y vidrios  
a partir de sistema ternario Cu-CdO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

**Estudiante:** Erika Cervantes Juárez

COMITÉ

---

Dr. Benito Flores Desirena  
Presidente

---

Dra. Rosario Pastrana Sánchez  
Secretario

---

M. C. Pedro Tolentino Eslava  
Vocal

---

Dr. Rosendo L. Lozada Morales  
Asesor

---

Dra. Martha A. Palomino Ovando  
Asesora

*Dedicado a mi familia,  
especialmente a mi mamá Victoria  
y hermanos Victor y Raúl  
quienes estuvieron  
apoyándome incondicionalmente  
desde el inicio hasta el final de esta etapa  
y a mi papá Juan M.,  
aunque no estés en este momento  
me acompañaste durante todo el camino,  
donde quiera que estés  
no hace falta decir más,  
GRACIAS POR TODO.  
Los amo.*

# Agradecimientos

A todos aquellos amigos y familiares que de manera directa o indirecta me apoyaron durante este tiempo principalmente en uno de los momentos más difíciles de mi vida. Al Dr. Rosendo L. Lozada Morales y a la Dra. Martha A. Palomino Ovando por todo el apoyo que me brindaron desde el inicio de la licenciatura y sin los cuales no hubiera logrado muchas cosas dentro de la misma, muchas gracias por todo.

# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>IV</b>
<b>Objetivo</b>	<b>V</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Detalles experimentales</b>	<b>3</b>
2.1. Triángulo de Gibbs . . . . .	3
2.2. Difracción de Rayos-X . . . . .	4
2.3. Ley de Bragg . . . . .	5
2.4. Espectroscopía Raman . . . . .	5
2.5. Síntesis de las muestras . . . . .	7
<b>3. Resultados y discusión</b>	<b>10</b>
3.1. Difractogramas de Rayos X . . . . .	11
3.2. Espectros Raman . . . . .	16
<b>4. Conclusión</b>	<b>22</b>
<b>A. Artículos publicados</b>	<b>26</b>

# Resumen

En este trabajo se realiza investigación sobre la formación de vidrios y compuestos cristalinos a través del estudio de diferentes combinaciones de las proporciones del sistema ternario  $Cu - CdO - V_2O_5$ , para ello antes de la fabricación se planteó un diagrama triangular que muestra las diferentes combinaciones posibles del sistema ternario, de ahí se eligen las proporciones. El diagrama se divide en tres regiones y a través de un análisis es posible reconocer el área de formación de vidrio (GFA).

La Región I se denominó la zona con mayor contenido de  $CdO$ , la Región II es la zona donde la concentración de  $V_2O_5$  (formador de vidrio) es mayor y como complemento la Región III es para las muestras con mayor contenido de  $Cu$ .

Después de la fabricación de las muestras en la Región I se encontraron dos tipos de materiales. Dentro de la GFA se obtuvieron materiales amorfos mientras que en el perímetro se encontraron compuestos cristalinos como  $Cd_2V_2O_7$  y las mezcla de las fases de  $CuCd(VO_4)$ ,  $Cu_2O$  y  $CdO$ .

En cuanto a la Región II se identificó una mezcla de compuestos de vanadio tales como  $CdV_2O_6$ ,  $Cu_4V_2O_5$ ,  $Cu_{.216}(V_2O_5)$  y  $Cd_{.73}Cu_{.27}(V_2O_6)$ . Finalmente, en la Región III se obtuvieron soluciones sólidas que incluían compuestos como  $Cu_2O$ ,  $CuO$ ,  $CuCd(VO_4)$  y  $Cu_3VO_4$ .

El estado cristalino para cada muestra sintetizada fue determinado por difracción de Rayos X y corroborada por espectroscopía Raman.

# Objetivo

Explorar la formación de vidrios y compuestos cristalinos en el sistema ternario  $Cu - CdO - V_2O_5$ .

## Objetivos particulares

1. Fabricar muestras con el sistema ternario  $Cu - CdO - V_2O_5$  usando el método de fundido con enfriamiento rápido.
2. Analizar las muestras preparadas con diferentes técnicas de caracterización tales como: Difracción de Rayos X y Espectroscopía Raman.
3. Localizar la zona de formación de materiales amorfos.
4. Proponer una hipótesis en la transición entre materiales amorfos y cristalinos.

# Capítulo 1

## Introducción

Desde hace tiempo, la investigación sobre materiales vítreos a partir de compuestos de vanadio ha sido de gran interés debido a las ventajas que ofrece para la generación de diferentes grupos estructurales y sus capacidades para alojar diferentes iones metálicos lo cual provee amplia versatilidad en sus propiedades ópticas y eléctricas [1, 6]. Algunas de estas propiedades han sido empleadas para la manufactura de sistemas como baterías electroquímicas y memorias tipo switch [7, 8]. Por otro lado, se ha demostrado que a partir del óxido de vanadio es posible obtener nanoestructuras tales como nanotubos y nanoalambres [9, 11] así como también se han obtenido vidrios con contenido de  $CuO$  y  $V_2O_5$  los cuales son de gran interés debido a sus propiedades eléctricas y magnéticas [12, 13]. En el mismo contexto, el sistema binario  $V_2O_5 - CdO$  ha sido investigado en combinación con otros reactivos como son el  $Fe_2O_3$ ,  $TeO_2$  e  $In_2O_3$  [14, 19] debido a la amplia gama de compuestos de vanadio que pueden generarse. Recientemente, preparaciones de nuevos vidrios basados en el sistema ternario  $ZnO - CdO - V_2O_5$  con características novedosas han sido encontradas, además cuando el mismo tipo de vidrios fueron dopados con erbio se encontraron propiedades luminiscentes interesantes [20, 26]. Entonces, como continuación a la investigación relacionada a estos compuestos de vanadatos, en esta tesis se hace un análisis completo de este sistema ternario.

El objetivo principal en este trabajo, es determinar el área de formación de vidrio (GFA por sus siglas en inglés) para ello es usado el triángulo de Gibbs, este triángulo es un diagrama de las diferentes combinaciones que pueden realizarse con los tres compuestos donde cada uno de éstos se ubica en una esquina que corresponde al cien por ciento del compuesto, el desplazamiento hacia otra de las esquina es proporcional al cambio de concentración. La estructura amorfa fue encontrada en la esquina inferior derecha del triángulo donde la proporción nominal en peso de  $Cu$  es mayor que la proporción para

## CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

---

el  $V_2O_5$  que es considerado como el formador de vidrio. Por el contrario, para concentraciones mayores de  $V_2O_5$  se esperaba obtener materiales en estado amorfo sin embargo se obtuvieron materiales en fase cristalina al igual que las muestras fabricadas con alto contenido de  $Cu$ .

Para la descripción de estos resultados en esta tesis se presenta en el capítulo 2 el desarrollo experimental, donde se describe la forma en la que se elaboran las muestras, en el capítulo 3 se muestran los resultados se discute la construcción del triángulo de Gibbs y se presentan los espectros de difracción de Rayos X que nos proporcionan información sobre la estructura, así como también se presentan espectros Raman, al mismo tiempo se discuten los resultados. Finalmente en el capítulo 4 se dan las conclusiones. Cabe señalar que los resultados aquí obtenidos han dado origen a dos publicaciones [21, 22].

# Capítulo 2

## Detalles experimentales

En este capítulo se hará una descripción de la forma y criterios que se utilizan para la síntesis de las muestras, se inicia el capítulo con un resumen de las técnicas de caracterización usadas, como es la espectroscopía Raman y los espectros de Rayos X, se describe el triángulo de Gibbs, se ilustra algunas muestras y finalmente se presenta una tabla que describe las muestras realizadas con los respectivos porcentajes de cada uno de los compuestos.

### 2.1. Triángulo de Gibbs

Para representar gráficamente las diferentes combinaciones en proporción (moles o masa) en una mezcla ternaria, se puede emplear un diagrama triangular. En éste tipo de gráficos, se emplea la propiedad de que la suma de las distancias de un punto interior a los tres lados es constante e igual al 100 % [23]:

$$N_1 + N_2 + N_3 = 100 \quad (2.1)$$

De esta manera se pueden representar cualquier mezcla en el interior de un triángulo *ABC* (ver Figura 2.1) en el cual los 3 lados del triángulo corresponden a los porcentajes de cada componente indicado en los vértices como reactivos puros y aumentando como se indica en la Figura 2.1 donde también puede observarse que el punto de intersección *abc* determina una mezcla dada.

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

## CAPÍTULO 2 DETALLES EXPERIMENTALES

### 2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

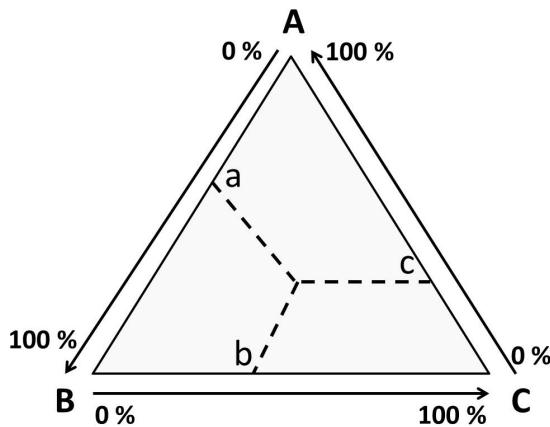


Figura 2.1: Representación de un sistema ternario (Triángulo de Gibbs).

## 2.2. Difracción de Rayos-X

La técnica de difracción de Rayos-X es una de las más importantes para la caracterización de materiales cristalinos tales como metales, cerámicos, polímeros, intermetálicos, minerales u otros compuestos orgánicos e inorgánicos. Es una técnica no destructiva y que ha sido empleada desde 1912 cuando Von Laue predijo que los átomos de un monocrystal difractarían un haz de rayos X dando lugar a la creación de haces difractados con intensidades y direcciones propias de la estructura y composición química del cristal. Ésta predicción fue corroborada años más tarde por Friedrich y Knipang.

Puede emplearse con diferentes objetivos como son identificar la estructura reticular y composición química del cristal, de acuerdo a las intensidades y localización de los picos en el patrón de difracción obtenido a partir de los haces difractados por la muestra [24]. Algunas de las limitantes en esta espectroscopía pueden ser la resolución del instrumento empleado para la medición o las condiciones físicas y químicas de la muestras. Permite caracterizar muestras de diferentes tipos tales como:

- **Muestras en polvo:** Deberá tener un tamaño de partícula no mayor de 0.1 mm y con la mayor uniformidad posible.
- **Muestras sólidas, caso de un metal ó algunos minerales:** podrá ser analizado siempre y cuando presente una superficie plana, de preferencia pulida metalográficamente de la cara que se caracterizará.
- **Películas delgadas:** las muestras deberán ser completamente planas.

## CAPÍTULO 2 DETALLES EXPERIMENTALES

### 2.3. LEY DE BRAGG

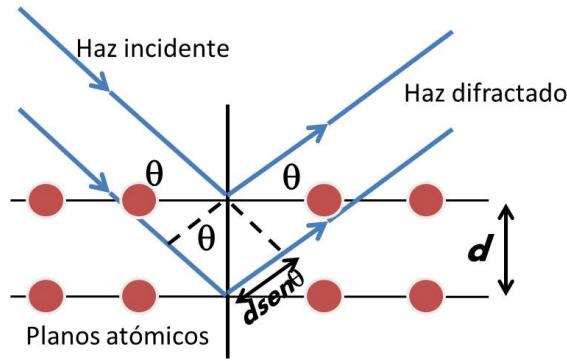


Figura 2.2: Reflexión de Bragg.

### 2.3. Ley de Bragg

Para comprender mejor el fundamento físico de ésta técnica consideremos una red cristalina como se muestra en la Figura 2.2 y los planos paralelos a ella a una distancia  $d$ . Los haces que inciden con respecto a los planos paralelos forman un ángulo  $\theta$  por lo que la diferencia en el camino óptico (CO) es de  $2dsen(\theta)$ . Esta diferencia de CO debe ser igual a múltiplos enteros de longitud de onda por lo que:

$$r_1 - r_2 = 2dsen(\theta) \quad (2.2)$$

Por otro lado, para que la difracción de los haces sea constructiva se debe cumplir:

$$2dsen(\theta) = n\lambda \quad (2.3)$$

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

### 2.4. Espectroscopía Raman

La Espectroscopía Raman es una técnica que permite conocer la composición química y estructural de una muestra a partir de sus propiedades vibracionales.

Consiste en incidir un haz de luz monocromática con frecuencia característica  $v_0$  sobre una muestra produciendo así, un proceso de dispersión inelástico en el que los fotones incidentes ganan o pierden energía debido a la creación o destrucción de fonones en el material. La mayor parte de la luz incidente que se mantiene en  $v_0$  se denomina dispersión Rayleigh y no

## CAPÍTULO 2 DETALLES EXPERIMENTALES

### 2.4. ESPECTROSCOPÍA RAMAN

proporciona información sobre la muestra; por otro lado a la luz dispersada con frecuencias distintas a la incidente (mayores o menores a  $v_0$ ) se denomina dispersión Raman y son características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra. Este tipo de dispersión también se puede interpretar como un corrimiento de frecuencia de la luz dispersada que corresponde a una pérdida o ganancia de energía (proceso Stokes o anti-Stokes respectivamente) como se puede ver esquemáticamente en la Figura 2.3 donde cada estado de energía se representa por medio de una línea horizontal. En tal esquema se pueden distinguir los casos siguientes:

- Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético así, la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del choque y el fotón dispersado tiene la frecuencia  $v_0$  incidente, dando lugar a la dispersión Rayleigh.
- Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta de  $v_0$ , se dice que el choque es inelástico (existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón). En este caso pueden darse dos fenómenos:
  1. Si el fotón dispersado tiene una frecuencia *menor* a la del incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que después de pasar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente de esta forma el fotón es dispersado con frecuencia  $v_0 - v_p$  y se produce la dispersión *Raman Stokes*.
  2. Si el fotón dispersado tiene una frecuencia *mayor* a la del incidente, la transferencia de energía se da de la molécula hacia el fotón lo cual significa que la molécula, antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después pasa a este estado. El fotón es dispersado con frecuencia  $v_0 + v_p$  y se produce la dispersión *Raman anti-Stokes*.

Cada material posee un conjunto de frecuencias  $v_r$  propias de su estructura poliatómica a partir del tipo de enlaces que lo conforman. En un espectro Raman estas propiedades son observadas a partir de los cambios en la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado con  $v_0$ .

Como se puede observar en la Figura 2.3 un espectro Raman se conforma por una banda principal (Rayleigh) y dos conjuntos de bandas secundarias (Raman Stokes y Raman Anti-Stokes).

## CAPÍTULO 2 DETALLES EXPERIMENTALES

### 2.5. SÍNTESIS DE LAS MUESTRAS

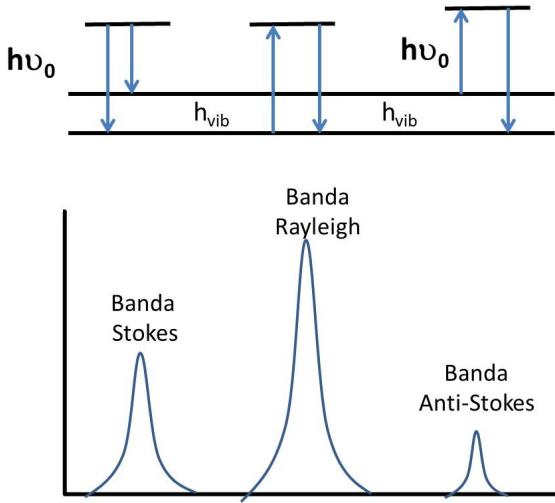


Figura 2.3: Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman Anti-Stokes.

## 2.5. Síntesis de las muestras

Para determinar las proporciones de cada reactivo se empleó el triángulo de Gibbs mostrado en la Figura 3.1, donde también pueden apreciarse la distinción entre las regiones analizadas.

Dado que es complicado mostrar el estudio de las 36 muestras del sistema ternario  $Cu - CdO - V_2O_5$  se eligió un número específico de cada región obteniendo así, un total de 23 muestras con proporciones diferentes empleando reactivos en polvo.

Comenzando por  $CdO$  (Sigma-Aldrich 99.99 %),  $V_2O_5$  (Sigma-Aldrich 99.60 %) y  $Cu$  (Sigma-Aldrich 99.8 %) cada uno de ellos fue pesado en una balanza analítica HR-202 que tiene un error de  $\pm 0,001 gr$ . El proceso de fusión para cada muestra se llevó a cabo usando el método convencional de enfriamiento rápido el cual consistió en fundir cada mezcla de reactivos en crisoles de porcelana en un horno Termoeléctrico modelo 4800 en una atmósfera de aire durante 30 minutos en un rango de temperatura de 1200 a 1800°C dependiendo de la composición química. Posteriormente, la muestra líquida se vacía rápidamente en un contenedor de acero inoxidable para obtener las muestras sólidas posterior al enfriamiento. Este proceso puede apreciarse en la Figura 2.4.

Las muestras obtenidas de la Región I pueden observarse en la Figura 2.5. Tales vidrios presentan diferentes coloraciones que corresponden a los diferentes estados de oxidación del vanadio que poseen. Los vidrios de color café claro u oscuro se relacionan a grupos de  $V_2O_5$ , los de color negro

## CAPÍTULO 2 DETALLES EXPERIMENTALES

### 2.5. SÍNTESIS DE LAS MUESTRAS

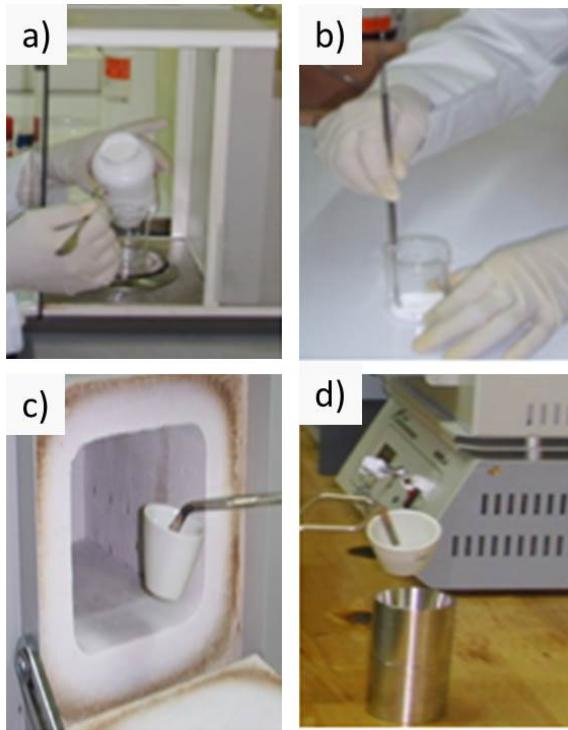


Figura 2.4: Preparación de las muestras, a)Pesado de los reactivos, b)Mezcla, c)Fusión y d)Enfriamiento rápido en molde de acero inoxidable.

brillante contienen grupos  $V_2O_3$ , los de tonalidad azul indican que el ion de vanadio trabaja con valencia 4+ en la conformación del vidrio y finalmente los de color gris poseen grupos  $V = O$ .

Las muestras se etiquetaron de acuerdo al wt. % (porcentaje en peso) de los reactivos usados. Entonces, los números separados por guiones en cada etiqueta corresponden al wt. %t de:  $Cu$ ,  $CdO$  y  $V_2O_5$  respectivamente como se indica en la Tabla 1. Los patrones de difracción de Rayos X se obtuvieron en un difractómetro Siemens D500 con radiación  $Cu\alpha$  y la espectroscopía Raman se realizó en el espectrómetro Dilor LabRam de micro-Raman equipado con un detector CCD y usando una línea de excitación láser de  $Ar^+$  en 514.5 nm.

## CAPÍTULO 2 DETALLES EXPERIMENTALES

### 2.5. SÍNTESIS DE LAS MUESTRAS

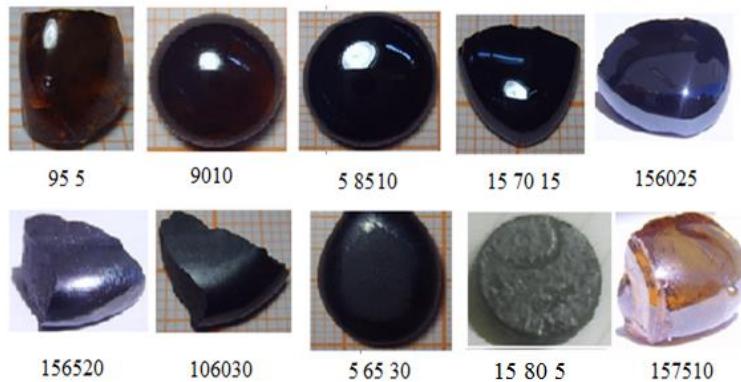


Figura 2.5: Muestras obtenidas pertenecientes a la Región I.

Muestra	$Cu(wt.\%)$	$CdO(wt.\%)$	$V2O5(wt\%.)$
S 0-90-10	0	90	10
S 0-80-20	0	80	20
S 0-70-30	0	70	30
S 0-95-5	0	95	5
S 5-85-10	5	85	10
S 5-75-20	5	75	20
S 5-65-30	5	65	30
S 5-90-5	5	90	5
S 10-60-30	10	60	30
S 10-70-20	10	70	20
S 10-80-10	10	80	10
S 10- 85-5	10	85	5
S 15-60-25	15	60	25
S 15-65-20	15	65	20
S 15-70-15	15	70	15
S 15-75-10	15	75	10
S 15 -80-5	15	80	5
S 20-10-70	20	10	70
S 10-20-70	10	20	70
S 10-10-80	10	10	80
S 80-10-10	80	10	10
S 50-30-10	50	30	20
S 50-30-20	50	20	30

Cuadro 2.1: Tabla de proporciones.

# Capítulo 3

## Resultados y discusión

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de las diversas muestras obtenidas en el experimento, se presentan las caracterizaciones obtenidas a través de la espectroscopía Raman y de los espectros de rayos X, el análisis se hace basándose en las tres regiones comentadas en el capítulo anterior.

Las muestras resultantes que pertenecen a la región I presentan diferentes características físicas dependiendo de su composición química. Por ejemplo las superficies opacas que incuyen algunos grados de porosidad fueron observados en las muestras S 15-60-25 y S 15-65-20. La mayoría de los vidrios contenidos en la GFA son negros y brillantes mientras que los vidrios con alto contenido de  $CdO$  son de tonalidad café oscuro. Finalmente las muestras de la región II resultaron opacas en tanto que las muestras de la región III son de tonalidad gris oscura.

De la literatura se sabe que  $V_2O_5$  es un formador de vidrios sin embargo, se esperaba que las muestras de la región II resultaran amorfas pero en lugar de ello, se obtuvieron con estructura cristalina como se muestra más adelante. Consecuentemente, la región I se convirtió en la más importante debido a que la zona de formación de vidrio (GFA) se encuentra contenida en ella.

Para mostrar en las diferentes caracterizaciones un análisis detallado de esta región, la distribución de muestras fue dividida en tres grupos. Los grupos G1 y G2 están localizados en el perímetro de la GFA mientras que el grupo G3 está situado dentro de la misma.

El primer grupo G1, se estableció para las muestras cuyo *wt. %* para  $V_2O_5$  era constante en 30 *wt. %* mientras que para el *Cu* y  $CdO$  varían en el rango de 0-10 y 60-70 *wt. %* respectivamente, como se puede observar en la Figura 3.1.

## CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X

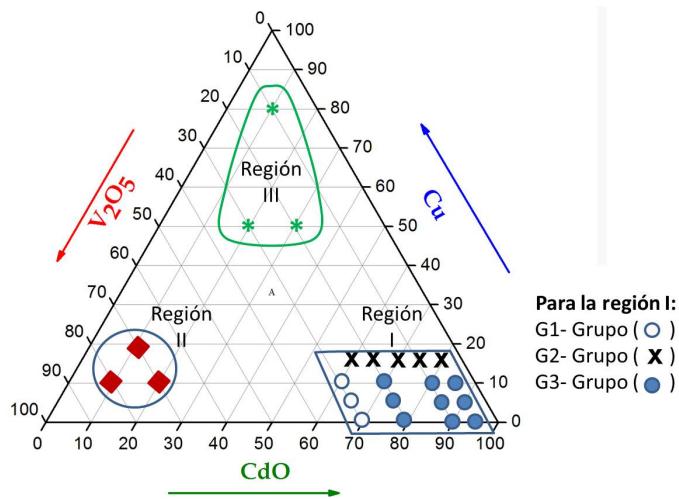


Figura 3.1: Triángulo de Gibbs para el sistema ternario  $Cu - CdO - V_2O_5$ , se pueden apreciar las Regiones I, II y III con sus respectivos grupos G1, G2 y G3.

El segundo grupo, G2 fue organizado para muestras cuyo *wt. %* de  $Cu$  se mantuvo en 15 *wt. %* y para el  $CdO$  y  $V_2O_5$  variaban en los intervalos 60-80 y 25-5 *wt. %* respectivamente.

En el resto de las muestras, el grupo G3 tuvieron un porcentaje de  $Cu$ ,  $CdO$  y  $V_2O_5$  que varió en el rango de 0-10, 70-95 y 25-5 respectivamente. Todas estas últimas muestras pueden ser propiamente consideradas como vidrios dado que están incluídas en la GFA (ver Figura 3.5).

### 3.1. Difractogramas de Rayos X

Para la identificación de los compuestos en una muestra se emplea la base de datos de las tarjetas de información cristalográfica ICCD por sus siglas en inglés Integrate Circuit Card Difracction. Con respecto a los patrones de difracción de Rayos-X el grupo G1 se muestra en la Figura 3.2; los correspondientes a las muestras S 0-70-30 y S 5-65-30, sus intensidades están asociadas predominantemente con el compuesto  $Cd_2V_2O_7$  (Tarjeta ICCD 00-038-0250). Entonces, el difractograma que corresponde a las muestras S 10-60-30 (ver recuadro de la Figura 3.2), posee reflexiones asignadas a  $Cd_2V_2O_7$ , junto con los picos de difracción de  $CuCd(VO_4)$  (Tarjetas ICCD 00-038-0250 y 01-085-0094) respectivamente.

## CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X

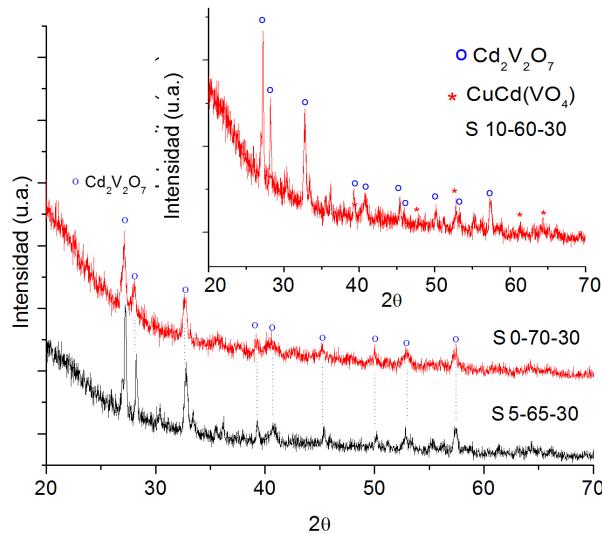


Figura 3.2: Patrones de difracción de Rayos-X para el grupo G1.

Los patrones de difracción de Rayos-X del grupo G2 se muestran en las Figuras 3.3 y 3.4. En los difractogramas de las muestras S 15-60-25 y S 15-65-20 de la Figura 3.3, las intensidades que pertenecen a  $CdCd(VO_4)$ ,  $Cd_2O$  y  $CdO$  fueron identificadas (Tarjetas ICCD 01-085-0094, 00-078-2076 y 00-075-0592 respectivamente). Los difractogramas de las muestras S 15-70-15, S 15-75-10 y S 15-80-5 se muestran en la Figura 3.4 donde las intensidades que corresponden a los compuestos  $Cu_2O$  y  $CdO$  fueron encontradas (Tarjetas ICCD 00-078-2076 y ICCD 00-075-0592) respectivamente.

Algunas características para el punto máximo de estos dos grupos de muestras son los siguientes: en las muestras cristalinas del grupo G1, con 0 wt. % de Cu, su fase cristalina está solamente asociada con el compuesto  $Cd_2V_2O_7$ .

Cuando este tipo de muestras tienen 10 wt. % de Cu, también se forma  $CuCd(VO_4)$  y  $Cd_2V_2O_7$ . En el caso del conjunto de muestras cristalinas, es decir el grupo G2, todas ellas contienen 15 wt. % de Cu y para cada muestra en este grupo  $Cu_2O$  siempre fue observado en combinación con los otros compuestos tales como  $CdO$  y  $CuCd(VO_4)$ .

En la Figura 3.5 se muestran los patrones de difracción de Rayos X del grupo G3, esto es, los patrones correspondientes a las muestras que son consideradas propiamente como vidrios: S 0-80-20, S 5-75-20, S 10-70-20, S 0-90-10, S 5-85-10, S 10-80-10, S 0-95-5, S 5-90-5 y S 10-85-5. Como puede observarse cada uno de estos espectros no contiene picos asociados con los

## CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X

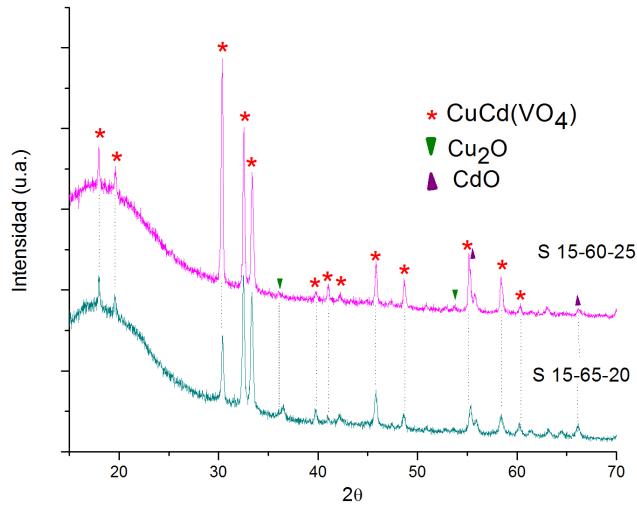


Figura 3.3: Patrones de difracción de Rayos-X correspondientes a las muestras S 15-60-25 y S 15-65-20 que pertenecen al grupo G2 de la Región I.

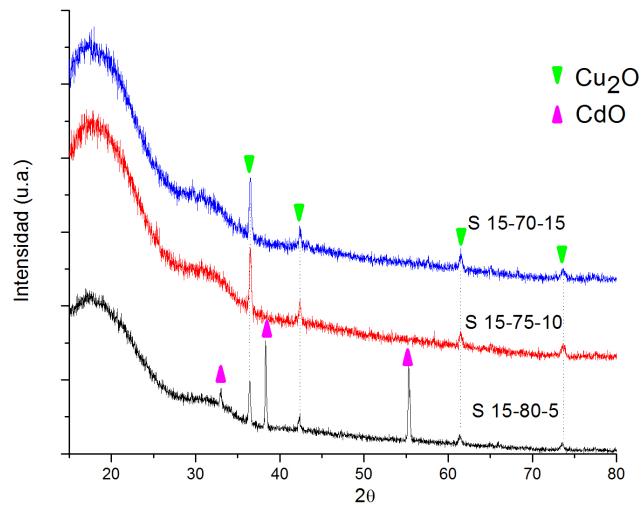


Figura 3.4: Patrones de difracción de Rayos-X correspondientes a las muestras S 15-70-15, S 15-75-10 y S 15-80-5, que pertenecen al grupo G2 de la Región I.

## CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X

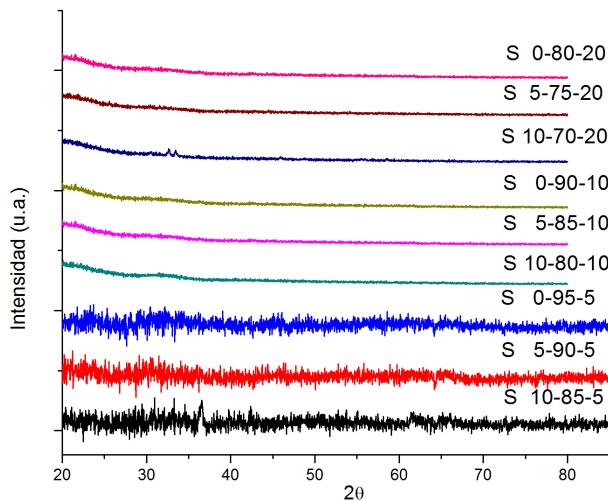


Figura 3.5: Patrones de difracción de Rayos-X correspondientes a las muestras del grupo G3 de la Región I.

compuestos cristalinos antes mencionados y por supuesto todos ellos están localizados en la GFA.

En el caso de los difractogramas asociados a las muestras en la región II, en la Figura 3.6 se presenta el patrón de la muestra S 10-20-70, los picos que corresponden a los compuestos  $CdV_2O_6$  y  $Cu_4V_2O_5$  fueron identificados (Tarjeta ICCD 00-022-0134 y 00-046-0361) respectivamente. El difractograma para la muestra S 20-10-70 presenta picos relacionados a los compuestos ( $Cd_{0.73}Cu_{0.27}V_2O_6$  y  $Cu_4V_2O_5$ ) (Tarjetas ICCD 01-085-0020 y 00-0046-0361) respectivamente. Finalmente en el difractograma que pertenece a la muestra S 10-10-80, fueron observados los picos asociados a los compuestos como  $Cu_{0.216}(V_2O_5)$  y  $Cd_{0.73}Cu_{0.27}(V_2O_6)$  (Tarjetas ICCD 01-079-0796 y 01-085-0020). Como ya se ha mencionado, en esta región se esperaba encontrar que las estructuras fueran amorfas sin embargo, los patrones de difracción de Rayos-X de estas muestras presentan una estructura cristalina.

Observando los difractogramas de las muestras de la Región III de la Figura 3.7 todas ellas tienen picos relacionados a  $Cu_2O$ ,  $CuO$ ,  $CuCd(VO_4)$  y  $Cu_3VO_4$  (Tarjetas ICCD 01-078-2076, 00-005-0661, 01-085-0094, 000-017-0584 respectivamente). De estos difractogramas se puede observar que en la muestra S 80-10-10 tiene los picos más definidos y esto está asociado al  $Cu_2O$  éste era un resultado esperado dado que es la muestra con mayor wt. % de Cu.

## CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X

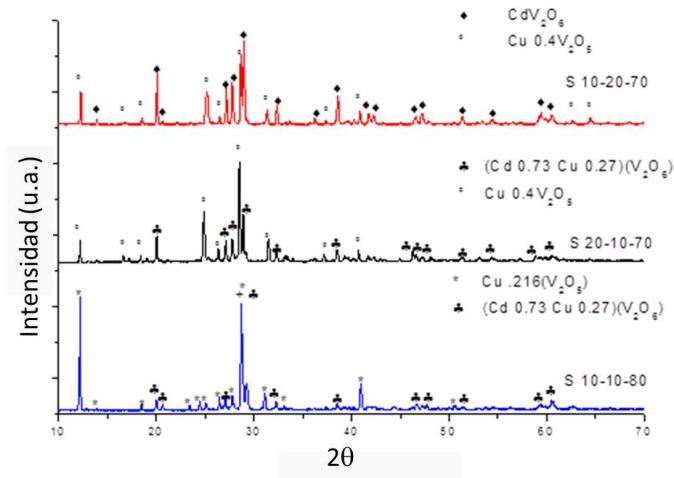


Figura 3.6: Patrones de difracción de Rayos-X correspondientes a las muestras S 10-20-70, S 20-10-70 y S 10-10-80 de la Región I.

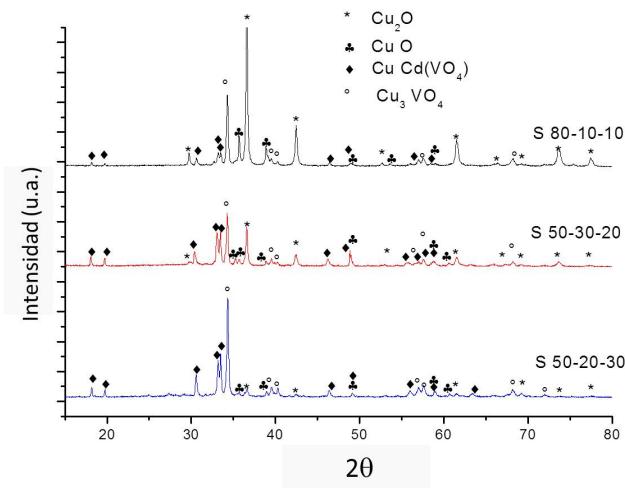


Figura 3.7: Patrones de difracción de Rayos-X correspondientes a las muestras S 80-10-10, S 50-30-20 y S 50-20-30 que pertenecen a la Región III.

## CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.2. ESPECTROS RAMAN

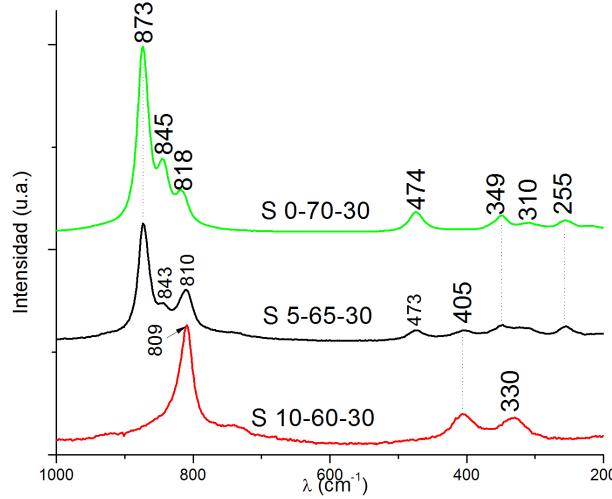


Figura 3.8: Espectros Raman de las muestras S 0-70-30, S 5-65-30 y S 10-60-30 que pertenecen al grupo G1 de la Región I.

### 3.2. Espectros Raman

Los espectros Raman para el grupo G1 se muestran en la Figura 3.8, esta figura corresponde a la muestra S 0-70-30, en ella se encontraron los modos de vibración localizados en  $873$ ,  $845$  y  $818\text{ cm}^{-1}$  y están asignados al compuesto  $Cd_2V_2O_7$  [27, 28]. En el mismo espectro, vibraciones relacionadas a modos de simetría del mismo compuesto localizadas en  $474$ ,  $349$ ,  $310$  y  $255\text{ cm}^{-1}$  fueron detectados [29]. En el espectro que corresponde a la muestra S 5-65-30, los mismos modos característicos localizados en  $873$ ,  $843$ ,  $810$ ,  $4473$ ,  $349$  y  $255\text{ cm}^{-1}$  de  $Cd_2V_2O_7$  fueron encontrados. En el caso de esta muestra, una ligera modificación en la posición de algunos modos de  $Cd_2V_2O_7$  debido a la inclusión de  $5\text{ wt. \%}$  de  $Cu$  pueden ser observadas.

En el siguiente espectro de este grupo, correspondiente a la muestra S 10-60-30, fueron detectadas bandas en  $809$ ,  $405$  y  $330\text{ cm}^{-1}$ . Como se ha mencionado antes, se observó en esta muestra a través de la difracción de Rayos-X el compuesto  $CuCd(VO_4)$  más una pequeña proporción de  $Cd_2V_2O_7$ . En el caso del compuesto  $CuCdVO_4$  no están reportados sus modos Raman. En esta situación puede asumirse que los iones de  $Cu$  y de  $Cd$  están localizados entre capas de unidades de  $VO_4$ ; como se ha aceptado para los átomos de  $Cu$  que están entre capas de  $V_2O_5$  por esta razón, las bandas en  $809$ ,  $405$  y  $330\text{ cm}^{-1}$  pueden relacionarse con modos de  $VO_4$  que pertenecen a  $CuCdVO_4$ , como los modos de compuestos cuyo contenido de este tipo de unidades han

## CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.2. ESPECTROS RAMAN

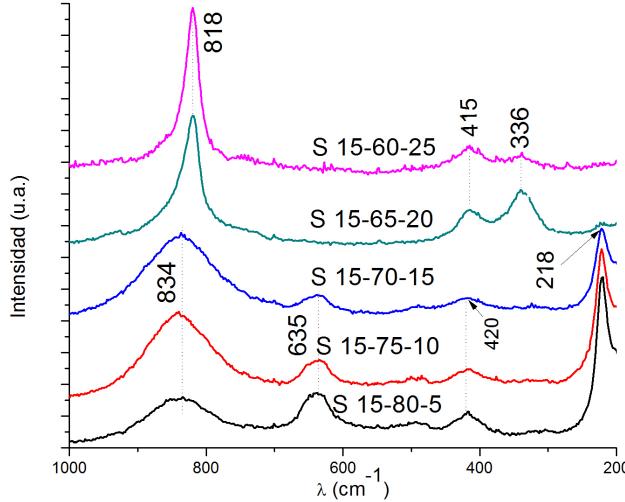


Figura 3.9: Espectros Raman de las muestras S 15-60-25, S 15-65-20, S 15-70-15, S 15-75-10 y S 15-80-5, que pertenecen al grupo G2 de la Región I.

sido observados alrededor de estos valores [30, 31]. Adicionalmente, en la formación de la banda centrada en  $809\text{ cm}^{-1}$ , una pequeña contribución de modos mayores de vibración de  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  deben ser incluidos dado que están contenidos en el dominio de dicha banda.

Los espectros Raman del grupo G2 se ilustran en la Figura 3.9. Dado que estas muestras son parcialmente cristalinas en el espectro para las muestras S 15-60-25 y S 15-65-20, algunas fases amorfas fueron exhibidas así como bandas centradas en  $818, 415$  y  $336\text{ cm}^{-1}$ . La banda centrada en  $818\text{ cm}^{-1}$  puede ser originada por una contribución de  $\text{Cu}_2\text{O}$  localizada en  $820\text{ cm}^{-1}$  y también por el modo en  $809\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{CuCd}(\text{VO}_4)$ . La banda situada en  $425\text{ cm}^{-1}$  puede ser relacionada con los modos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  así como los modos de unidades de  $\text{VO}_4$  los cuales han sido detectados en  $425$  y  $404\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente [31, 33], como ya se ha mencionado. Adicionalmente la banda en  $336\text{ cm}^{-1}$  podría ser relacionada con vibraciones de unidades de  $\text{VO}_4$  los cuales son parte del compuesto  $\text{CuCd}(\text{VO}_4)$ . En los espectros que pertenecen a las muestras S 15-70-15, S 15-75-10 y S 15-80-5 es posible apreciar la contribución de la fase amorfica. Debido a esto se encontró la banda centrada alrededor de  $834\text{ cm}^{-1}$  en cada espectro. El origen de esta banda podría relacionarse al desorden cristalino en el compuesto  $\text{CdCuVO}_4$ .

Con respecto a las bandas centradas alrededor de  $635, 420$  y  $218\text{ cm}^{-1}$  éstas están relacionadas al mismo compuesto  $\text{Cu}_2\text{O}$  [32, 33]. Cabe mencionar que a pesar de que los patrones de Rayos X indican la presencia de  $\text{CdO}$  en

## CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.2. ESPECTROS RAMAN

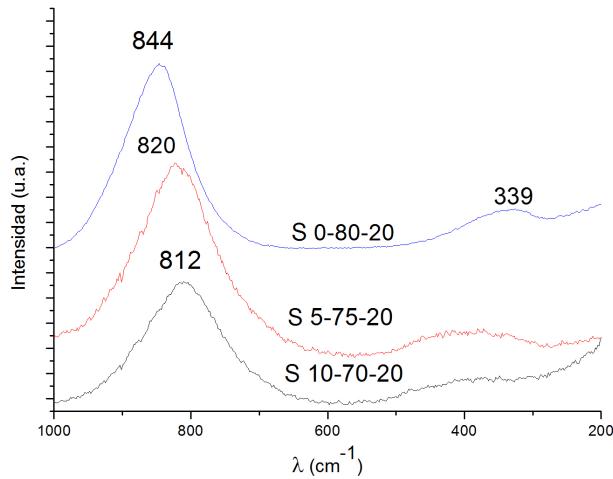


Figura 3.10: Espectros Raman de las muestras S 0-80-20, S 5-75-20, S 10-70-20 que pertenecen al grupo G3 de la Región I.

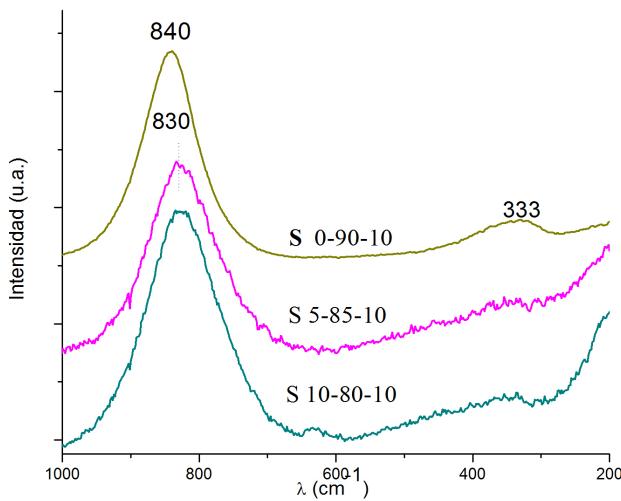


Figura 3.11: Espectros Raman de las muestras S 0-90-10, S 5-85-10, S 10-80-10 que pertenecen al grupo G3 de la Región I.

## CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.2. ESPECTROS RAMAN

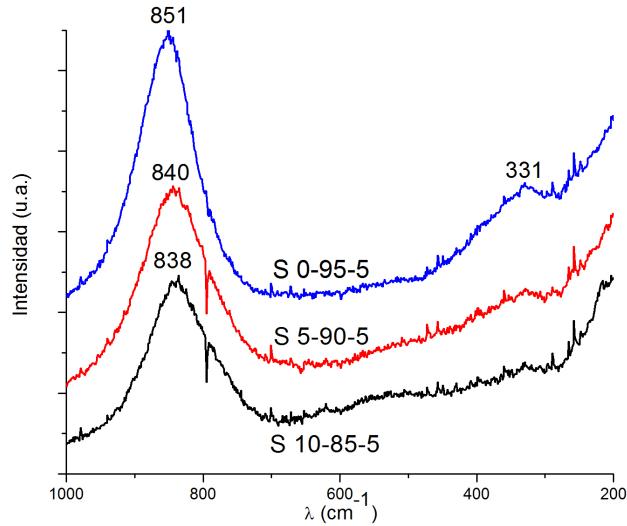


Figura 3.12: Espectros Raman de las muestras S 0-95-5, S 5-90-5 y S 10-85-5 que pertenecen al grupo G3 de la Región I.

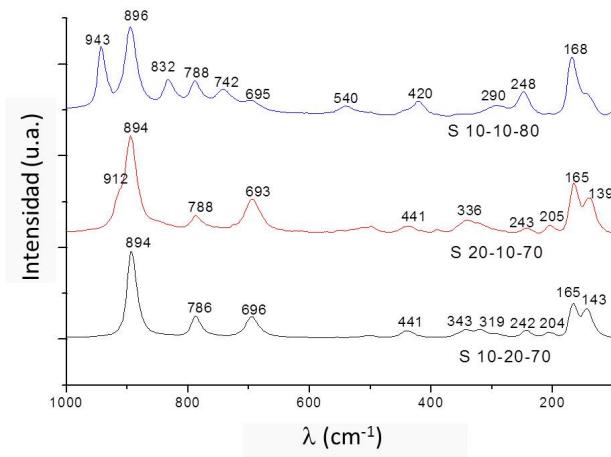


Figura 3.13: Espectros Raman de las muestras S 10-10-80, S 20-10-70 y S 10-20-70 que corresponden a la Región II.

## CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.2. ESPECTROS RAMAN

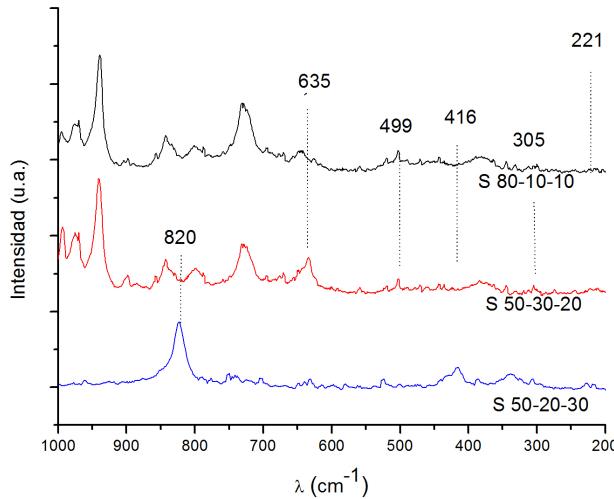


Figura 3.14: Espectros Raman de las muestras S 80-10-10, S 50-30-20 y S 50-20-30 de la Región III.

fase cristalina, los modos de vibración principales han sido localizados en 395 y 265  $\text{cm}^{-1}$  para las muestras con mayor calidad. Sin embargo, en este caso sus modos de vibración no aparecen en sus espectros.

El espectro para el grupo G3 se muestra de la Figura 3.10 a la Figura 3.12; en ellas se presentan los espectros asignados a los vidrios S0-80-20, S 5-75-20 S 10-70-20, S 0-90-10, S 5-85-10, S 10-80-10, S 0-95-5, S 5-90-5 y S10-85-5.

Todos estos espectros poseen anchos de banda propios de estructuras amorfas lo cual corrobora la naturaleza amorfa de estas muestras observadas en los patrones de difracción de Rayos X (Ver Figura 3.5). En el caso de los vidrios S 0-80-20, S 0-90-10 y S 0-95-5 los cuales están fabricados con el sistema binario  $\text{CdO} - \text{V}_2\text{O}_5$ , se ha comprobado que hay una transición a la fase cristalina  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  de materiales amorfos [34, 35].

El último tipo de materiales surge en aquellas muestras donde el contenido de  $\text{CdO}$  es mayor dentro del sistema binario  $\text{CdO} - \text{V}_2\text{O}_5$ .

En concreto, se logra pasar de la estructura cristalina a la amorfa cuando las unidades  $\text{VO}_3$  vinculados a través de los puentes  $V-O-V$  en los aniones  $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$  de  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  son liberados debido a que el puente  $V-O-V$  se rompe. La ruptura en tales puentes se logra mediante la inserción excesiva de iones  $\text{Cd}^{2+}$ . En consecuencia, se observan los modos vibracionales asociados al compuesto cristalino  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  situados a frecuencias más altas, los modos en

## CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.2. ESPECTROS RAMAN

$820\text{ cm}^{-1}$  relacionadas con el puente  $V - O - V$  desaparece y sólo se observan los modos asignados a las vibraciones de estiramiento de los grupos  $VO_3$  que se localizan alrededor de  $850\text{ cm}^{-1}$ . Recientemente, la misma explicación se ha utilizado en la generación de análisis de vibración de las muestras amorfas en el sistema ternario de  $ZnO - CdO - V_2O_5$  [36, 38]. Además de esto, una síntesis similar ha sido sugerida para obtener muestras amorfas en los sistemas  $Ga_2O_3$  y  $V_2O_5 - MoO_3 - ZnO$  [39].

# Capítulo 4

## Conclusión

La contribución original en este trabajo es el reporte de una amplia e inusual GFA en el sistema ternario  $Cu - CdO - V_2O_5$ , ésta se encuentra localizada dentro de la Región I (Figura 3.1). En el perímetro de la GFA, fueron identificadas combinaciones de compuestos de vanadio tales como  $Cd_2V_2O_7$ ,  $CuCd(VO_4)$ ,  $Cu_2O$  y  $CdO$ .

La transición hacia muestras amorfas, en el caso de las muestras sintetizadas del sistema binario  $CdO - V_2O_5$  fueron atribuidas a la ruptura de los puentes  $V - O - V$  en los aniones  $[V_2O_7]^{4-}$  de  $Cd_2V_2O_7$  por inserción excesiva de iones de  $Cd^{2+}$  en las muestras con alto contenido de  $CdO$ .

Con respecto a las muestras amorfas con contenido entre 5 y 10 *wt. %* de  $Cu$ , se puede suponer que están constituidas en su mayoría por una red desordenada que incluye unidades de  $VO_3$  y  $VO_4$  los cuales son componentes básicos de los compuestos  $Cd_2V_2O_7$  y  $CdCu(VO_4)$  respectivamente.

Dado que el compuesto que es formador de vidrio es el  $V_2O_5$  y tiene una mayor presencia en la Región II, se observaron materiales cristalinos constituidos por una mezcla de compuestos de vanadio tales como  $CdV_2O_6$ ;  $Cu_4V_2O_5$ ;  $Cu_{.216}(V_2O_5)$  y  $Cd_{.73}Cu_{.27}(V_2O_6)$ . Adicionalmente, en la Región III de este sistema ternario, se observaron mezclas de compuestos como son el  $Cu_2O$ ,  $CuCd(VO_4)$  y  $Cu_3VO_4$ .

# Bibliografía

- [1] G.I. Petrov, V. V. Yakovlev, J. Squier, Appl. Phys. Letters 81 ( 6) (2002) 1023-1025.
- [2] D. Ilieva, V. Dimitrov, Y. Dimitriev, G. Bogachev, Phys. Chem. Glasses 40 (1) (1999) 6-11.
- [3] Y. Dimitriev, V. Dimitrov, M Arnaudov, and D. Topalov, J. Non-Crystalline Solids 57 (1983) 147-156.
- [4] M.M. El-Desoky, M.S. Al-Assiri, Mat. Sci. and Engineering B 137 (2007) 237-246.
- [5] J.E. Garbarczyk, M. Wasiucionek, P. Machowski, W. Jakubowski, Solid State Ionics 119 (1999) 9-14.
- [6] G.M. Clark and A.N. Pick, J. Thermal Anal. 7 (1975) 289-300.
- [7] Haowen Liu, Dingguo Tang, Mater. Chem. Phys. 114 (2009) 656-659.
- [8] E. Mansour, Y.M. Moustafa, G.M. El-Damrawi, S. Abd El-Maksoud, H. Doweidar, Physica B 305 (2001) 242-249.
- [9] C. O. Dwyer V. Lavayen, S.B. Newcomb, M.A. Santa Ana, E. Benavente, G. Gonzalez, and C.M. Sotomayor Torres, J. Electrochem. Soc, 154 (8) (2007) k29-k35.
- [10] Xueqin Liu, Chunming Huang, Jiawen Qiu, Yinyue Wang, Appl. Surf. Sci., 253 (2006) 2747-2751.
- [11] A.G. Souza Filho, O. P. Ferreira, E. J. G. Santos, J. Mendes Filho, and O. L. Alves, Nano Letters 4 (11) (2004) 2099- 2104.
- [12] M.S. Al-Assiri, Physica B 403 (2008) 2684-2689.
- [13] I.S. Yahia, Y.B. Saddeek, G.B. Sakr, W. Knoff, T. Story, N. Romcevic, W. Dobrowolski, J. Magn. Magn. Mater. 321 (2009) 4039-4044.

## BIBLIOGRAFÍA

### BIBLIOGRAFÍA

- 
- [14] Anna Blonska-Tabero, Cent. Eur. J. Chem. 7 (2) (2009) 252-258.
  - [15] D. Ilieva, V. Dimitrov, Y. Dimitriev, Phys. Chem. Glasses 38 (2) (1997) 79-82.
  - [16] Danilo Bersani, Giovanni Antonioli, Pier Paolo Lottici, Yanko Dimitriev, Vesselin Dimitrov, Petranka Kobourova, J. Non-Cryst. Solids 232-234 (1998) 293-299.
  - [17] Monika Bosaka, J. Alloys Compd., 574 (2013) 266-271.
  - [18] Vesselin Dimitrov, J. Non-Cryst. Solids 192-193 (1995) 183-186.
  - [19] M. Bosacka and A. Blonska-Tabero, J. Therm. Anal. Cal. 93 (3) (2008) 811-815.
  - [20] G. López- Calzada, Ma. E. Zayas, M. Ceron-Rivera, J. Percino, V.M. Chapela, O. Zelaya-Ángel, S. Jiménez-Sandoval, J. Carmona-Rodríguez, O. Portillo-Moreno, R. Lozada-Morales, Non-Crystalline Solids 356 (2010) 374-377.
  - [21] R. Lozada-Morales, A. Cid-García, E. Cervantes-Juárez, J.Ma. Rincon, G. López-Calzada, J.Carmona-Rodriguez, Ma.E. Zayas, O. Zelaya-Angel, S. Jiménez-Sandoval, Non-Crystalline Solids 398-399 (2014) 10-15.
  - [22] Y.A. González-Rivera, E. Cervantes-Juárez, L. Aquino-Meneses, R. Lozada-Morales, S. Jiménez-Sandoval, E. Rubio-Rosas, R. Agustín-Serrano, C. de la Cerna, E. Reyes-Cervantes, O. Zelaya Angel, A. Tomas, F. Rodriguez-Melgarejo, M. Palomino-Ovando, Journal of Luminescence 155 (2014) 119-124.
  - [23] Química física y Termodinámica química, P. Souchay et al. 1972, 280, 281.
  - [24] The Physics and Chemistry of materials, Joel I. Gersten, Frederick W. smith, willey, 2001.
  - [25] Aplicaciones de la espectroscopía Raman en la caracterización de materiales, S. Jiménez Sandoval et al. (2011).
  - [26] G. López-Calzada, I. Pancardo-Rodríguez, J. Carmona-Rodríguez, Ma. E. Zayas, F. Rodríguez-Melgarejo, J. Martínez-Juárez, G. Juárez-Díaz, O. Zelaya-Ángel, O. Portillo Moreno, S. J. Jiménez-Sandoval, R. Lozada-Morales, Optical Materials 32 (2010) 1090-1094.
  - [27] R. Lewandowska, K. Krasowski, R. Bacewicz, J.E. Garbarczyk, Solid State Ionics 119 (1999) 229-234.
-

## BIBLIOGRAFÍA BIBLIOGRAFÍA

- 
- [28] F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 5031-5041.
  - [29] Y. J. Wei, Kyung Wan Nam, G. Chen, Chang Wan Ryu, Kwang Bum Kim, *Solid State Ionics* 176 (2005) 2243-2249.
  - [30] U.L.C. Hemamala, F. El-Ghussein, D.V.S. Muthu, A.M. Krogh Andersen, S. Carlson, L. Ouyang, M.B. Kruger, *Solid State Commun.* 141 (2007) 680-684.
  - [31] D. Powell, A. Compaan, and J. R. Macdonald, R. A. Forman, *Phys. Rev. B* 12(1) (1975) 20-25.
  - [32] M. Ivanda, D. Waasmaier, A. Endriss, J. Ihringer, A. Kirfel and W. Kiefer, *J. Raman Spectrosc.* 28 (1997) 487-493.
  - [33] Yanchao Mao, Jintian He, Xiaofeng Sun, Wei Li, Xihong Lu, Jiayong Gan, Zhaoqing Liu, Li Gong, Jian Chen, Peng Liu, Yexiang Tong, *Electrochim. Acta* 62 (2012) 1-7.
  - [34] R. Cuscó, J. Ibáñez, N. Domenech-Amador, L. Artús, J. Zúñiga-Pérez, and V. Muñoz-Sanjosé, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 063519.
  - [35] A. Cid-García, R. Lozada-Morales, G. López-Calzada, Ma. E. Zayas, O. Zelaya -Ángel, J. Carmona-Rodríguez, F. Rodríguez-Melgarejo, E. Rubio-Rosas, S. Jiménez-Sandoval, S.A. Tomas, *J. Lumin.* 132 (2012) 1511-1514.
  - [36] R. Lozada-Morales, A. Cid-García, G. López-Calzada, Ma. E. Zayas, O. Zelaya-Ángel, J. Carmona-Rodríguez, E. Rubio-Rosas, R. Palomino-Merino, O. Portillo-Moreno, and S. Jiménez-Sandoval, *Phys. Status Solidi A* 209 (11) (2012) 2281-2285.
  - [37] R. Lozada-Morales, L. Aquino-Meneses, G. López-Calzada, Ma. E. Zayas, O. Zelaya-Angel, J. Carmona-Rodriguez1, F. Rodriguez-Melgarejo, and S. Jiménez-Sandoval, P. del Ángel-Vicente, E. Palacios-Gonzalez, *J. Non-cryst. Solids* 386 (2014) 39-45.
  - [38] Maya Markova-Velichkova, Reni Iordanova, and Yanko Dimitriev, *Phys. Status Solidi C* 8 (11-12) (2011) 3159-3162.
  - [39] B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, Th. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Blasing, A. Krost, S. Shokovets, C. Muller, and C. Ronning, *Phys. Status Solidi B* 249 (8) (2012) 1487-1509.

# Apéndice A

## Artículos publicados

1. *Analysis of vanadate compounds and glasses from the Cu – CdO – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ternary system*

R. Lozada-Morales, A. Cid-García, E. Cervantes-Juárez, J.Ma. Rincon, G. López-Calzada, J.Carmona-Rodriguez, Ma.E. Zayas, O. Zelaya-Angel, S. Jiménez-Sandoval, Non-Crystalline Solids 398-399 (2014) 10-15.

2. *Photoluminescence in Er-doped V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Er-doped CdV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>*

Y.A. González-Rivera, E. Cervantes-Juárez, L. Aquino-Meneses, R. Lozada-Morales, S. Jiménez-Sandoval, E. Rubio-Rosas, R. Agustín-Serrano, C. de la Cerna, E. Reyes-Cervantes, O. Zelaya Angel, A. Tomas, F. Rodriguez-Melgarejo, M. Palomino-Ovando, Journal of Luminescence 155 (2014) 119-124.



## Analysis of vanadate compounds and glasses from the Cu–CdO–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ternary system



R. Lozada-Morales <sup>a,\*</sup>, A. Cid-García <sup>a,b</sup>, E. Cervantes-Juárez <sup>a</sup>, J.M. Rincon <sup>c</sup>, G. López-Calzada <sup>d</sup>, J. Carmona-Rodriguez <sup>e</sup>, Ma.E. Zayas <sup>f</sup>, O. Zelaya-Angel <sup>g</sup>, S. Jiménez-Sandoval <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Postgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. 14, Av. San Claudio, Col. San Manuel, Puebla, Mexico

<sup>b</sup> Universidad del Valle de México Campus Puebla, Camino Real a San Andrés Cholula No.4002, Col. Emiliano Zapata, C.P. 72810 San Andrés Cholula, Puebla, Mexico

<sup>c</sup> The Glass-Ceramic Group/Lab., Instituto E. Torroja de Ciencias de la construcción, CSIC, Po Box 19002, Madrid, Spain

<sup>d</sup> Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, Apartado Postal 1-798, Querétaro, Qro. 76001, Mexico

<sup>e</sup> Instituto de Física y Matemáticas, Universidad Tecnológica de la Mixteca, Carretera a Acatlina Km. 2.5 Huajuapan de León, Oax. C.P. 69000, Mexico

<sup>f</sup> Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora, Edificio 31, Blvd. Edificio 5 E, Luis Encinas s/n, Col. Centro, 83000 Hermosillo, Sonora, Mexico

<sup>g</sup> Departamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, P.O. Box 14-740, México D. F. 07360, Mexico

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 25 January 2014

Received in revised form 10 April 2014

Available online xxxx

#### Keywords:

Glasses;

Amorphous;

Vanadate compounds;

Raman modes

### ABSTRACT

By examining different compositions in the Cu–CdO–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ternary system, a glass formation area along with a distinct type of vanadate compounds was found. Before fabrication of samples, depending on the proportion in weight of the used reactants the diagram of compositions was divided in three regions. Region I was established for samples with higher CdO content, region II was organized for samples whose glass former (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) content is the highest. As complement, region III was planned for samples with the highest Cu content. After fabrication of samples in region I, two types of materials were found, that is, within this region only amorphous materials were observed. Meanwhile, on the perimeter that surrounds such glass formation area, crystalline compounds like Cd<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, and mixtures of phases of CuCd(VO<sub>4</sub>), Cu<sub>2</sub>O, and CdO, were found. As regards to region II, a mixture of vanadate compounds such as CdV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; Cu<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; Cu<sub>216</sub>(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>); and Cd<sub>.73</sub>Cu<sub>.27</sub>(V<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) was identified. Additionally, in region III, solid solutions that involve compounds like Cu<sub>2</sub>O, CuO, CuCd(VO<sub>4</sub>), and Cu<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> for each sample were registered. The crystalline state for each synthesized sample was determined by X-ray diffraction and corroborated by Raman spectroscopy.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

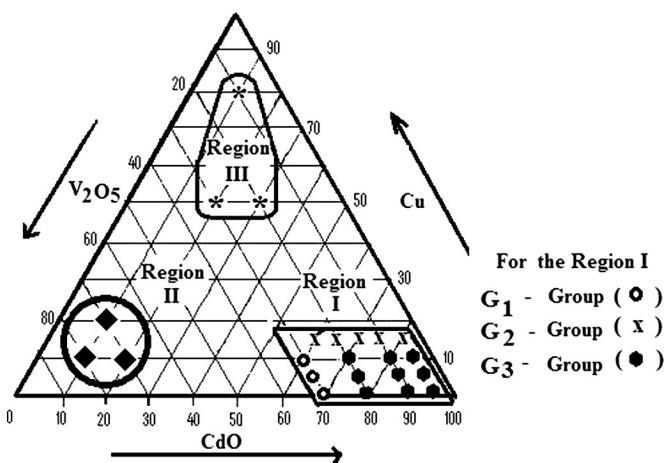
Since some time, the research of glassy materials of vanadates has been of great interest due to the advantages for generating different structural groups, and their capability as host of different metallic ions, providing wide versatility of structural, optical and electrical properties in the resulting materials [1–6]. Some of these properties have been used for the manufacture of devices like electrochemical batteries and memory switching devices [7,8]. Furthermore, from vanadium oxide it has been demonstrated that it is possible to obtain nanostructures such as nanotubes, nanorods and nanospikes [9–11]. It is also even possible to fabricate glasses containing CuO and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> which are of large interest due to their electrical and magnetic properties [12,13]. In the same context, the binary system V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–CdO has been investigated either by combining with other compounds such as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TeO<sub>2</sub>, and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14–17], or by itself [18,19] because of their wide gamut of vanadate compounds that can be generated.

Recently, preparations of new glasses based on ZnO–CdO–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ternary system with novel characteristics have been found. In addition, when the same type of glasses was doped with Erbium, interesting luminescent properties were found [20,21]. Thus, as a continuation related to those vanadate compounds, a complete analysis of vanadate compounds that appear in this ternary system is reported in this work. The main goal was the determination of the glass formation area (GFA). It was found in a corner of the Gibb's composition triangle, where the nominal proportion in weight (wt.%) for CdO was higher than the wt.% for V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. This last compound is considered the glass former. On the contrary, for compositions localized where the wt.% of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is the highest, where amorphous materials would be expected, samples with crystalline phase were observed. In addition, fabricated samples with the highest wt.% of Cu were also related to crystalline materials.

## 2. Experimental

The regions which were analyzed are exhibited within the Gibbs's triangle in Fig. 1. It is difficult to include the studies of 36 combinations of the Cd–Cu–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ternary system. For this reason, only a specific number

\* Corresponding author. Tel.: +52 222 2295500x7587; fax: +52 222 2295636.  
E-mail address: rlozada@fcfm.buap.mx (R. Lozada-Morales).



**Fig. 1.** Regions I, II, and III for Cu–CdO–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ternary system, localized within the Gibbs triangle. For region I, the G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, and G<sub>3</sub> groups are indicated.

of samples for each region were chosen in the analysis presented here. As a result, a batch of 23 compositions were prepared starting from CdO (Sigma-Aldrich 99.99%), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Sigma-Aldrich 99.60%) and Cu powders (Fermont 99.80%). The melting process for each sample was carried out by using a conventional melt-quenching method in porcelain crucibles in the 800–1200 °C range depending on their chemical composition. The melting procedure was carried out in a Thermolyne® electric furnace 4800 model, in an air atmosphere during 30 min, and then, as quickly as possible poured into an appropriate container. The samples were tagged in concordance to the wt.% of the used reactants. Thus, the numbers separated by dashes in the tag, for each glass, correspond to wt.% of Cu, CdO, and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> respectively, as it is indicated in Table 1. X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded in a Siemens D500 diffractometer with the Cu K<sub>α</sub> radiation. Raman spectroscopy (RS) was carried out in a Dilor LabRam micro-Raman spectrometer equipped with a CCD detector and by using Ar<sup>+</sup> laser emitting at 514.5 nm as excitation line.

### 3. Results and discussion

The resultant samples that belong to region I presented different types of physical characteristics depending on their chemical

composition. For instance, opaque surfaces including some degree of porosity was observed for samples S 15–60–25 and S 15–65–20. Then, most of the glasses contained in the GFA are black and completely shiny. Meanwhile, the glasses with the highest CdO content are dark brown. Finally, the physical aspect for the fabricated samples that belong to regions II and III is opaque and dark-gray, respectively.

It is well known that V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is a network former, therefore it was expected that the samples of the region II would have resulted amorphous, but instead, samples of this region resulted with crystalline structure such as it is shown below. Consequently, region I becomes the most important because the GFA is contained here. Therefore, in order to show, in the different characterizations, a detailed analysis of this region, the distribution of samples was divided in three groups. The G<sub>1</sub>-group and G<sub>2</sub>-group are located on the perimeter of the GFA, meanwhile the G<sub>3</sub>-group is situated within the GFA. The first group, G<sub>1</sub>, was established for samples whose wt.% of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was constant at 30%, and the wt.% for Cu and CdO was ranging in the 0–10 and 60–70 wt.%, respectively, see Fig. 1. The second group, G<sub>2</sub>, was organized for samples whose wt.% of Cu was kept at 15%, and the wt.% for CdO and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was in the 60–80 and 25–5 wt.% intervals, respectively, see Fig. 1.

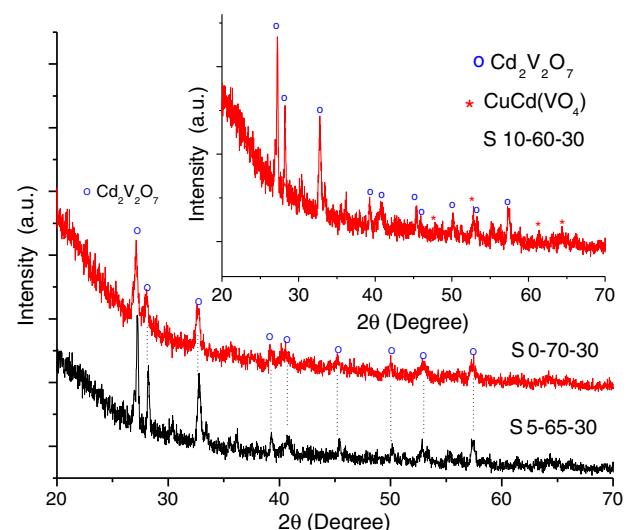
In the rest of the samples, G<sub>3</sub>-group, their respective wt.% for the Cu, CdO, and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was varied in the 0–10, 70–95, and 25–5 ranges, respectively. All these last samples may be properly considered as glasses, since they are included within the GFA, Fig. 1.

The X-ray diffraction patterns of the G<sub>1</sub>-group are shown in Fig. 2. About the diffractograms of the samples S 0–70–30 and S 5–65–30, their intensities are associated predominantly with the Cd<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> compound (card ICCD 00-038-0250). Then, the diffractogram that corresponds to sample S 10–60–30 (see inset of Fig. 2), possesses reflections assigned to Cd<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, together with the diffraction peaks of CuCd(VO<sub>4</sub>) (cards ICCD 00-038-0250 and 01-085-0094, respectively).

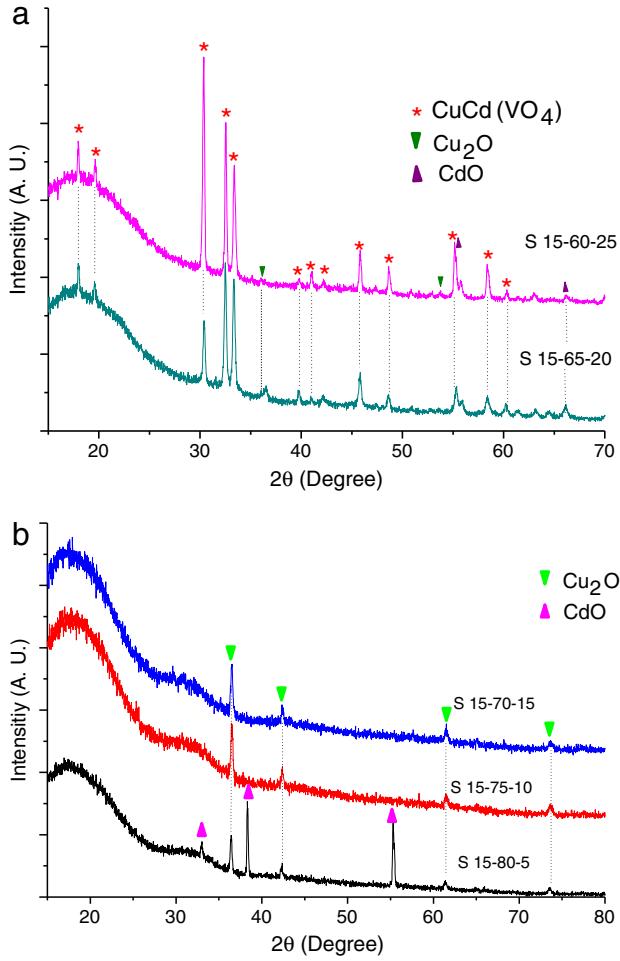
X-ray diffraction patterns of the G<sub>2</sub>-group are shown in Fig. 3a and b. In the diffractograms of samples S 15–60–25 and S 15–65–20, in Fig. 3a, intensities that belong to CuCd(VO<sub>4</sub>), Cu<sub>2</sub>O, and CdO compounds were identified (cards ICCD 01-085-0094, 00-078-2076 and 00-075-0592, respectively). The diffractograms of the samples S 15–70–15, S 15–75–10 and S 15–80–5, were displayed in Fig. 3b; intensities that correspond to Cu<sub>2</sub>O and CdO compounds were found (cards ICCD 00-078-2076 and ICCD 00-075-0592, respectively). Some features to highlight for these two groups of samples are the following: in the crystalline samples of G<sub>1</sub>-group, samples with 0 wt.% of Cu, their crystalline phase is only associated with Cd<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> compound. When this type of samples have 10 wt.% of Cu, CuCd(VO<sub>4</sub>) is also formed in addition to Cd<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. In the

**Table 1**  
Original batch Cu–CdO–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (wt.%) compositions.

Sample	Cu	CdO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
S 0–90–10	0	90	10
S 0–80–20	0	80	20
S 0–70–30	0	70	30
S 0–95–5	0	95	5
S 5–85–10	5	85	10
S 5–75–20	5	75	20
S 5–65–30	5	65	30
S 5–90–5	5	90	5
S 10–60–30	10	60	30
S 10–70–20	10	70	20
S 10–80–10	10	80	10
S 10–85–5	10	85	5
S 15–60–25	15	60	25
S 15–65–20	15	65	20
S 15–70–15	15	70	15
S 15–75–10	15	75	10
S 15–80–5	15	80	5
S 20–10–70	20	10	70
S 10–20–70	10	20	70
S 10–10–80	10	10	80
S 80–10–10	80	10	10
S 50–30–10	50	30	20
S 50–30–20	50	20	30



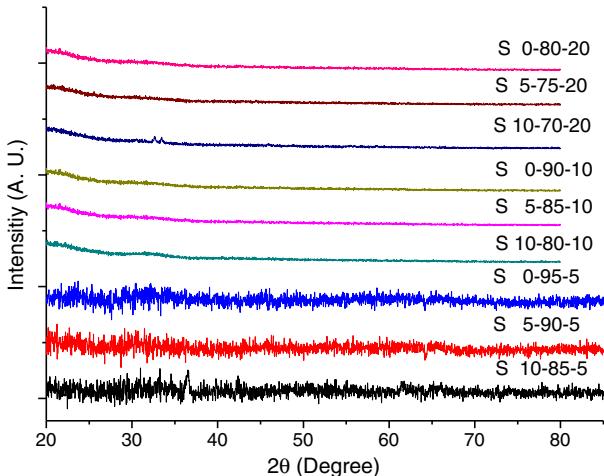
**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns for the G<sub>1</sub>-group, samples S 0–70–30, S 5–65–30, and S 10–60–30 (inset). These samples correspond to region I.



**Fig. 3.** a. X-ray diffraction patterns of samples S 15–60–25, and S 15–65–20, which belong to the G<sub>2</sub>-group. These samples correspond to region I. b. X-ray diffraction patterns of samples S 15–70–15, S 15–75–10, and S 15–80–5, which belong to the G<sub>2</sub>-group. The samples belong to region I.

case of the partly crystalline samples, G<sub>2</sub>-group, all of them contain 15 wt.% of Cu and for each sample of this group, Cu<sub>2</sub>O is always observed in combination with other compounds such as CdO and CuCd(VO<sub>4</sub>).

In Fig. 4, X-ray diffraction patterns of G<sub>3</sub>-group are shown, that is, the patterns that correspond to samples which are properly considered



**Fig. 4.** X-ray diffraction patterns for the glasses of the G<sub>3</sub>-group, which correspond to region I.

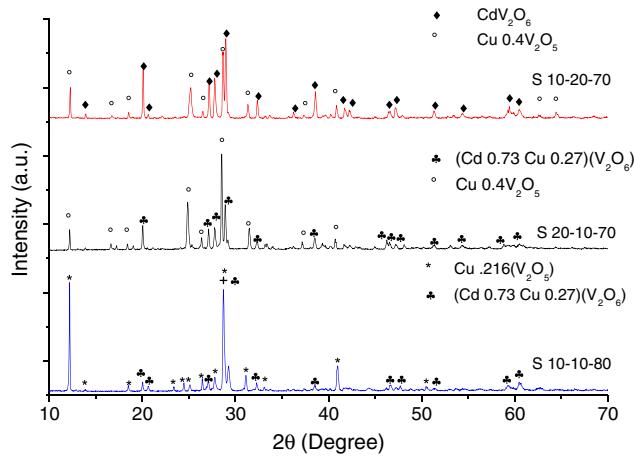
as glasses: S 0–80–20, S 5–75–20, S 10–70–20, S 0–90–10, S 5–85–10, S 10–80–10, S 0–95–5, S 5–90–5 and S 10–85–5. As can be observed each one of those spectra has no peaks associated with the aforementioned crystalline compounds and, of course, all of them are localized within the GFA.

In the case of diffractograms associated with the samples of region II, which are shown in Fig. 5, in the pattern of the sample S 10–20–70, peaks that correspond to Cd<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Cu<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> compounds were identified (cards ICCD 00-022-0134 and 00-046-0361 respectively). The diffractogram for sample S 20–10–70 exhibits peaks related to compounds (Cd<sub>0.73</sub>Cu<sub>0.27</sub>)V<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and Cu<sub>0.4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (cards ICCD 01-085-0020 and 00-046-0361, respectively). Finally, in the diffractogram that belongs to sample S 10–10–80, peaks associated to compounds such as Cu<sub>0.216</sub>(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), and Cd<sub>0.73</sub>Cu<sub>0.27</sub>(V<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), (cards ICCD 01-079-0796, and 01-085-0020) were observed. As it was already mentioned, in this region, amorphous samples were expected; however, the X-ray patterns of these samples were associated to crystalline samples.

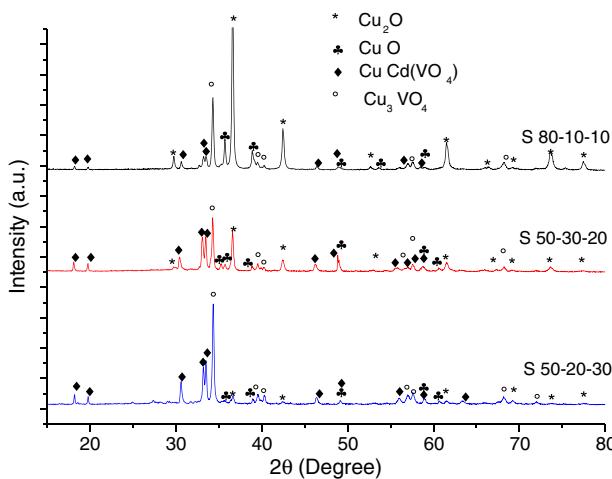
Regarding the diffractograms of samples of region III, Fig. 6, all of them have peaks related to Cu<sub>2</sub>O, CuO, CuCd(VO<sub>4</sub>), and Cu<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> (cards ICCD 01-078-2076, 00-005-0661, 01-085-0094, 00-017-0584 respectively). From these diffractograms it can be observed how a better definition in the peaks associated to Cu<sub>2</sub>O was obtained in the sample S 80–10–10, this is an expected result since this is the sample with the highest wt.% of Cu.

As it was previously indicated in the X-ray diffraction characterization, region I is the most important for glass formation. A detailed analysis of the Raman spectra of the same three defined groups of this region was carried out.

The Raman spectra of the G<sub>1</sub>-group are displayed in Fig. 7. In the spectrum of sample S 0–70–30, vibrations considered as stretching modes located at 873, 845, and 818 cm<sup>-1</sup> and assigned to Cd<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> compounds were registered [22,23]. In the same spectrum, vibrations which are related to symmetry modes of the same Cd<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> compound placed at 474, 349, 310 and 255 cm<sup>-1</sup> were detected [23]. In the spectrum that corresponds to sample S 5–65–30, the same characteristic modes situated at 873, 843, 810, 473, 349 and 255 cm<sup>-1</sup> of Cd<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> compound were found. In the case of this sample, a slight modification in the position of some modes of Cd<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> due to the inclusion of 5 wt.% of Cu can be observed. In the next spectrum of this group, corresponding to sample S 10–60–30, bands at 809, 405 and 330 cm<sup>-1</sup> were detected. As it was already mentioned for this sample, in X-ray diffraction, the CuCd(VO<sub>4</sub>) compound plus a small proportion of Cd<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> were observed. In the case of the CuCd(VO<sub>4</sub>) there are no reported Raman modes of this compound so far. In spite of this situation, it could be assumed that the Cu and Cd ions are placed in the interlayers of the VO<sub>4</sub> units, as it has been accepted, in Cu atoms that reside in the interlayer



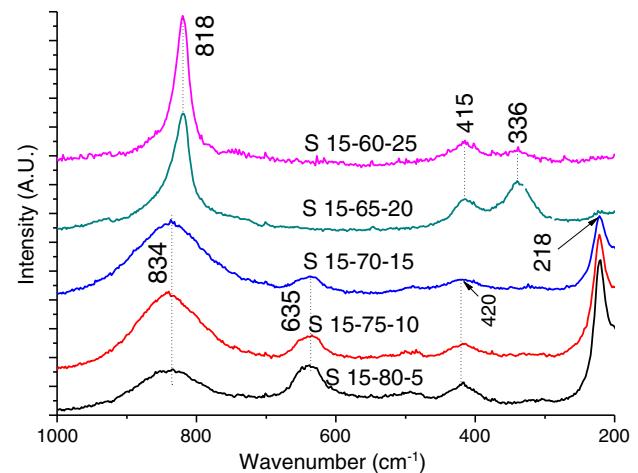
**Fig. 5.** X-ray diffraction patterns for samples S 10–20–70, S 20–10–70 and S 10–10–80, region I.



**Fig. 6.** X-ray diffraction patterns for samples S 80-10-10, S 50-30-20, and S 50-20-30, region III.

space between V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> layers [24]. For this reason, the bands at 809, 405 and 330 cm<sup>-1</sup> could be related with modes of VO<sub>4</sub> units that belong to CuCd(VO<sub>4</sub>), since modes of compounds which contain this type of units have been observed around of these values [23,25]. Additionally, in the formation of the band centered at 809 cm<sup>-1</sup>, a small contribution of the higher frequency modes of Cd<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> must be included, since these modes are contained in the dominion of this band.

The Raman spectra of the G<sub>2</sub>-group are shown in Fig. 8. Since these samples are partly crystallized in the spectra for the samples S 15-60-25 and S 15-65-20, some amorphous phase was exhibited. Even so, narrow bands centered at 818, 415 and 336 cm<sup>-1</sup> were found. The band at 818 cm<sup>-1</sup> could be originated by a weak contribution of mode of Cu<sub>2</sub>O placed at 820 cm<sup>-1</sup>, and also by the mode at 809 cm<sup>-1</sup> of CuCd(VO<sub>4</sub>). The band situated at 415 cm<sup>-1</sup> could be related with the Cu<sub>2</sub>O modes of, as well as to modes of VO<sub>4</sub> units which have been detected at 415 and 404 cm<sup>-1</sup>, respectively [25–28], as it was already mentioned. Additionally, the band at 336 cm<sup>-1</sup> might be related with vibrations of VO<sub>4</sub> units that are being part of the compound CuCd(VO<sub>4</sub>) [23]. In the spectra which belong to the samples S 15-70-15, S 15-75-10, and S 15-80-5, it is noticeable that the contribution of the amorphous phase was augmented. Due to this a wide band centered around 834 cm<sup>-1</sup> in each spectrum was found. The origin of this band could be related to crystalline disorder in the CdCuVO<sub>4</sub> compound. Consequently,



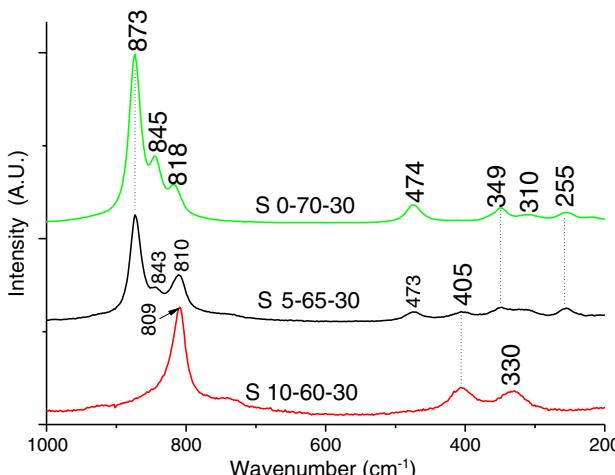
**Fig. 8.** Raman spectra for the G<sub>2</sub>-group, samples S 15-60-25, S 15-65-20, S 15-70-15, S 15-75-10, and S 15-80-5, region I.

its main mode was broadened. With regard to the bands centered around 635, 420, and 218 cm<sup>-1</sup>, they have been related with the same Cu<sub>2</sub>O compound [26–28]. It must be mentioned, that even though the X-ray diffraction patterns of these samples indicate the presence of crystalline CdO, their highest frequency modes have been localized at 395 and 265 cm<sup>-1</sup> for high-quality samples [29]. However, in this case such vibrational modes do not appear in the spectra of these samples.

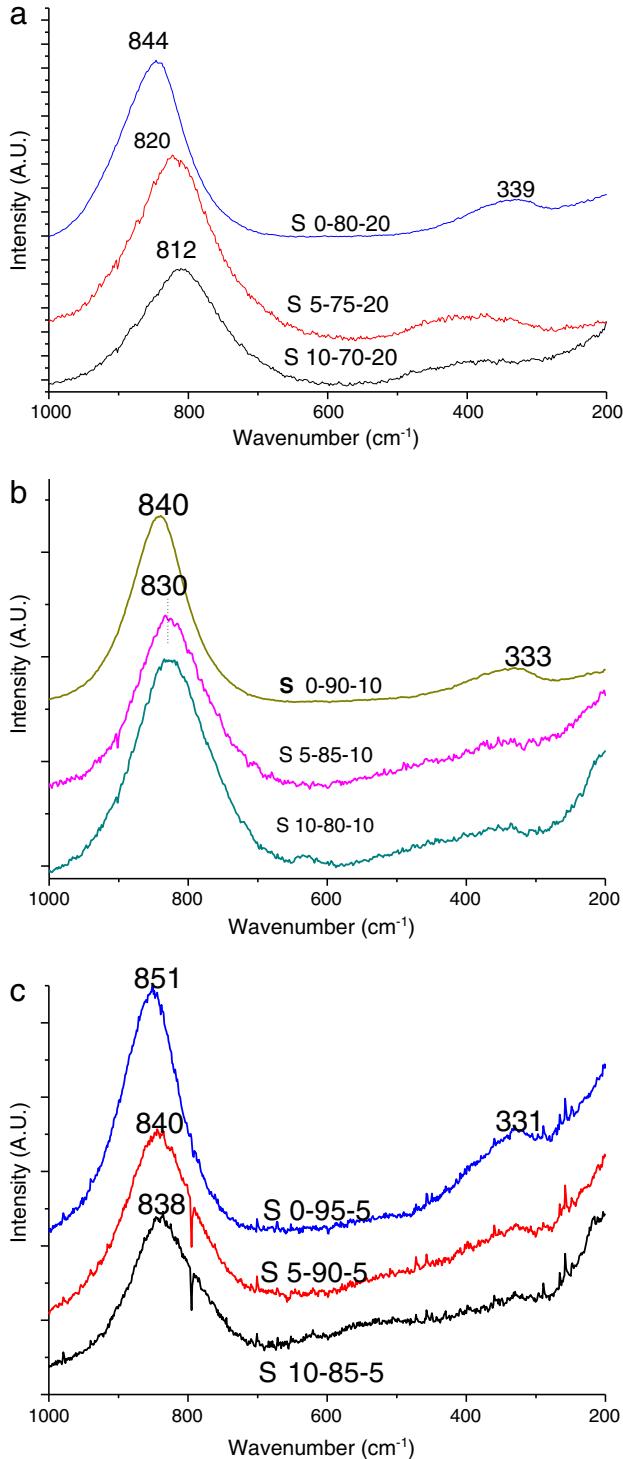
The spectra for the G<sub>3</sub>-group are shown in the Fig. 9a–c. In these figures the spectra assigned to the glasses S 0-80-20, S 5-75-20, S 10-70-20, S 0-90-10, S 5-85-10, S 10-80-10, S 0-95-5, S 5-90-5 and S 10-85-5 are displayed. As it was already mentioned, all of them are localized within the GFA. All those spectra possess characteristic wide bands which are typical of amorphous structures. This fact corroborates the amorphous nature of these samples observed by X-ray diffraction (see Fig. 4). However, in spite of their amorphous structure for each sample in this group, the origin of the amorphous network for this group of samples should be different, as it is discussed below.

In the case of the glasses S 0-80-20, S 0-90-10 and S 0-95-5, those fabricated from the CdO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> binary system, it has been proved that there is a transition from crystalline Cd<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> to amorphous materials [30,31]. The latter kind of materials arises when the CdO content, in the synthesized samples based on CdO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> binary system, is higher. Specifically, passing from crystalline towards amorphous materials is achieved when VO<sub>3</sub> units, linked through bridges V-O-V in the [V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>4-</sup> anions of Cd<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, are released because the bridge V-O-V is broken. The rupture in such bridges is achieved by excessive insertion of Cd<sup>2+</sup> ions. Consequently for the vibrational modes associated to crystalline Cd<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> situated at higher frequencies, the modes at 820 cm<sup>-1</sup> related to V-O-V disappear, and only the modes assigned to stretching vibrations of VO<sub>3</sub> groups, around 850 cm<sup>-1</sup>, are observed [22]. Recently, the same explanation has been used in the vibrational analysis of amorphous samples in the ZnO-CdO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ternary system [32]. Furthermore, a similar hypothesis has been suggested in obtaining amorphous samples in the Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>-ZnO systems [2,33].

About the Raman spectra for the rest of amorphous samples, whose Cu content is in the 5–10 wt.% interval, their maximum is always confined between 840 and 812 cm<sup>-1</sup>, depending on the reactant content. Maybe this type of samples is mainly formed by a combination of a disordered network that mainly includes VO<sub>3</sub> and VO<sub>4</sub> units. Whereas, as it was previously assumed, Raman scattering for the VO<sub>3</sub> units occurs at 850 cm<sup>-1</sup>, and the highest frequency for the VO<sub>4</sub> units is localized at 809 cm<sup>-1</sup>. Recalling that, VO<sub>3</sub> units were released from [V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>4-</sup> anions of Cd<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> compound. In the same sense, VO<sub>4</sub> units could be also released mainly from CuCd(VO<sub>4</sub>).

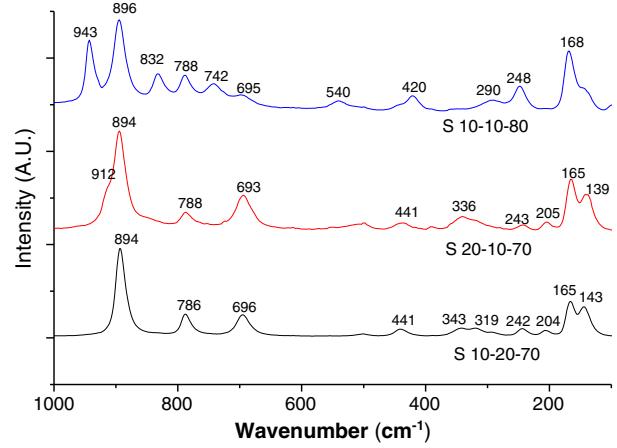


**Fig. 7.** Raman spectra for the G<sub>1</sub>-group samples S 0-70-30, S 5-65-30, and S 10-60-30, region I.



**Fig. 9.** a. Raman spectra for the glasses S 0–80–20, S 5–75–20, and S 10–70–20, each of them related to the G<sub>3</sub>-group of region I. b. Raman spectra for the glasses S 0–90–10, S 5–85–10, and S 10–80–10, of group G<sub>3</sub> in region I. c. Raman spectra for the glasses S 0–95–5, S 5–90–5, and S 10–85–5 of the G<sub>3</sub>-group in region I.

Concerning region II, there are two problems with the assignation of the vibrational modes that appear in their spectra, that is, the spectra for the samples S 10–10–80, S 20–10–70, and S 10–20–70, which are displayed in Fig. 10. The first of them is that reported Raman modes for this kind of vanadate compounds do not exist. The second one is that there is no precise way to relate the Raman modes of each spectrum with their respective compound, since each sample contains different

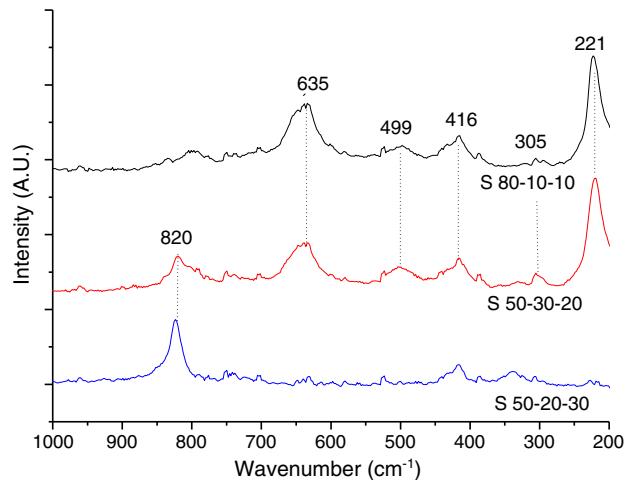


**Fig. 10.** Raman spectra for the samples S 10–10–80, S 20–10–70, and S 10–20–70 that correspond to region II.

vanadate compounds. However, the well defined Raman modes for each spectrum of these samples allow corroborating the observed by X-ray diffraction, that is, the fact that these spectra correspond to crystalline materials. This is an important and unexpected result, because in this region the wt.% of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is the highest, and amorphous materials would have been expected.

The Raman spectra for the samples that belong to region III are displayed in Fig. 11. In the spectrum for the sample S 50–20–30, a vibrational mode placed at 820 cm<sup>-1</sup> was detected. As it was argued in the discussion of the Raman spectra for samples S 15–60–25 and S 15–65–20, this vibrational mode could be assigned to VO<sub>4</sub> units of CdCuVO<sub>4</sub>. Although in this case, this kind of units is also being part of the Cu<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> compound, and there are no reports about vibrational modes of Cu<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>.

In the next spectrum associated to sample S 50–30–20, vibrational modes localized at 635, 299, 416, 305, and 221 cm<sup>-1</sup>, mostly related to Cu<sub>2</sub>O [28], were registered. The slight signal that appears at 820 cm<sup>-1</sup> could be related to the presence of CdCuVO<sub>4</sub>. About the spectrum of the sample S 80–10–10, strong modes that belong to Cu<sub>2</sub>O compound [28] placed at 635, 499, 305, and 221 cm<sup>-1</sup> were observed. Although in this last group of samples, peaks related to CuO were observed by X-ray diffraction, their strongest modes with frequencies at 290, and 340 cm<sup>-1</sup> [34], were not observed. A possible explanation is that this compound is too diluted in the obtained materials.



**Fig. 11.** Raman spectra for the samples S 80–10–10, S 50–30–20, and S 50–20–30, region III.

## 4. Conclusions

The original contribution of this work is to report a wide and unusual GFA in the Cu–CdO–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ternary system. Such GFA is localized within region I, Fig. 1. In the perimeter of the GFA, combinations of vanadate compounds such as Cd<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CuCd(VO<sub>4</sub>), Cu<sub>2</sub>O, and CdO, were identified. The transition towards amorphous samples, in the case of samples synthesized from the CdO–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> binary system, was achieved when the bridges V–O–V, in the [V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>14-</sup> anions of Cd<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, are broken by excessive insertion of Cd<sup>2+</sup> ions, in samples with higher CdO content. Concerning to amorphous samples which contain between 5 and 10 wt.% of Cu, it could be assumed that this type of samples is constituted mostly by a disordered network that includes VO<sub>3</sub> and VO<sub>4</sub> units, which are the basic components of the compounds Cd<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and CdCu(VO<sub>4</sub>), respectively.

In spite of the fact that the content of the glass former (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) in the region II is the highest, crystalline materials constituted by mixture of vanadate compounds such as CdV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; Cu<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; Cu<sub>216</sub>(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>); and Cd<sub>73</sub>Cu<sub>27</sub>(V<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) were observed. Additionally, in the last region of this ternary system, region III, mixtures of compounds such as Cu<sub>2</sub>O, CuO, CuCd(VO<sub>4</sub>), and Cu<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> were found.

## References

- [1] G.I. Petrov, V.V. Yakovlev, J. Squier, *Appl. Phys. Lett.* 81 (6) (2002) 1023–1025.
- [2] D. Ilieva, V. Dimitrov, Y. Dimitrov, G. Bogachev, *Phys. Chem. Glasses* 40 (1) (1999) 6–11.
- [3] Y. Dimitrov, V. Dimitrov, M. Arnaudov, D. Topalov, *J. Non-Cryst. Solids* 57 (1983) 147–156.
- [4] M.M. El-Desoky, M.S. Al-Assiri, *Mater. Sci. Eng. B* 137 (2007) 237–246.
- [5] J.E. Garbarczyk, M. Wasiucionek, P. Machowski, W. Jakubowski, *Solid State Ionics* 119 (1999) 9–14.
- [6] G.M. Clark, A.N. Pick, *J. Therm. Anal.* 7 (1975) 289–300.
- [7] Haowen Liu, Dingguo Tang, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 656–659.
- [8] E. Mansour, Y.M. Moustafa, G.M. El-Damrawi, S. Abd El-Maksoud, H. Doweidar, *Physica B* 305 (2001) 242–249.
- [9] C. O'Dwyer, V. Lavayen, S.B. Newcomb, M.A. Santa Ana, E. Benavente, G. Gonzalez, C.M. Sotomayor Torres, *J. Electrochem. Soc.* 154 (8) (2007) k29–k35.
- [10] Xueqin Liu, Chunming Huang, Jiawen Qiu, Yinyue Wang, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 2747–2751.
- [11] A.G. Souza Filho, O.P. Ferreira, E.J.G. Santos, J. Mendes Filho, O.L. Alves, *Nano Lett.* 4 (11) (2004) 2099–2104.
- [12] M.S. Al-Assiri, *Physica B* 403 (2008) 2684–2689.
- [13] I.S. Yahia, Y.B. Saddeek, G.B. Sakr, W. Knoff, T. Story, N. Romcevic, W. Dobrowolski, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 4039–4044.
- [14] Anna Blonska-Tabero, *Cent. Eur. J. Chem.* 7 (2) (2009) 252–258.
- [15] D. Ilieva, V. Dimitrov, Y. Dimitrov, *Phys. Chem. Glasses* 38 (2) (1997) 79–82.
- [16] Danilo Bersani, Giovanni Antonioli, Pier Paolo Lottici, Yanko Dimitriev, Vesselin Dimitrov, Petranka Kobourova, *J. Non-Cryst. Solids* 232–234 (1998) 293–299.
- [17] Monika Bosaka, *J. Alloys Compd.* 574 (2013) 266–271.
- [18] J. Vesselin Dimitrov, *Non-Cryst. Solids* 192&193 (1995) 183–186.
- [19] M. Bosacka, A. Blonska-Tabero, *J. Therm. Anal. Calorim.* 93 (3) (2008) 811–815.
- [20] G. López-Calzada, Ma.E. Zayas, M. Ceron-Rivera, J. Percino, V.M. Chapela, O. Zelaya-Ángel, S. Jiménez-Sandoval, J. Carmona-Rodríguez, O. Portillo-Moreno, R. Lozada-Morales, *Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 374–377.
- [21] G. López-Calzada, I. Pancardo-Rodríguez, J. Carmona-Rodríguez, Ma.E. Zayas, F. Rodríguez-Melgarejo, J. Martínez-Juárez, G. Juárez-Díaz, O. Zelaya-Ángel, O. Portillo Moreno, S.J. Jiménez-Sandoval, R. Lozada-Morales, *Opt. Mater.* 32 (2010) 1090–1094.
- [22] R. Lewandowska, K. Krasowski, R. Bacewicz, J.E. Garbarczyk, *Solid State Ionics* 119 (1999) 229–234.
- [23] F.D. Hardcastle, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 5031–5041.
- [24] Y.J. Wei, Kyung Wan Nam, G. Chen, Chang Wan Ryu, Kwang Bum Kim, *Solid State Ionics* 176 (2005) 2243–2249.
- [25] U.L.C. Hemamala, F. El-Ghussein, D.V.S. Muthu, A.M. Krogh Andersen, S. Carlson, L. Ouyang, M.B. Kruger, *Solid State Commun.* 141 (2007) 680–684.
- [26] D. Powell, A. Compaan, J.R. Macdonald, R.A. Forman, *Phys. Rev. B* 12 (1) (1975) 20–25.
- [27] M. Ivanda, D. Waasmaier, A. Endriss, J. Ihringer, A. Kirfel, W. Kiefer, *J. Raman Spectrosc.* 28 (1997) 487–493.
- [28] Yanchao Mao, Jintian He, Xiaofeng Sun, Wei Li, Xihong Lu, Jiayong Gan, Zhaoqing Liu, Li Gong, Jian Chen, Peng Liu, Yexiang Tong, *Electrochim. Acta* 62 (2012) 1–7.
- [29] R. Cuscó, J. Ibáñez, N. Domenech-Amador, L. Artús, J. Zúñiga-Pérez, V. Muñoz-Sanjosé, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 063519.
- [30] A. Cid-García, R. Lozada-Morales, G. López-Calzada, Ma.E. Zayas, O. Zelaya-Ángel, J. Carmona-Rodríguez, F. Rodríguez-Melgarejo, E. Rubio-Rosas, S. Jiménez-Sandoval, S.A. Tomas, *J. Lumín.* 132 (2012) 1511–1514.
- [31] R. Lozada-Morales, A. Cid-García, G. López-Calzada, Ma.E. Zayas, O. Zelaya-Ángel, J. Carmona-Rodríguez, E. Rubio-Rosas, R. Palomino-Merino, O. Portillo-Moreno, S. Jiménez-Sandoval, *Phys. Status Solidi A* 209 (11) (2012) 2281–2285.
- [32] R. Lozada-Morales, L. Aquino-Meneses, G. López-Calzada, Ma.E. Zayas, O. Zelaya-Ángel, J. Carmona-Rodríguez, F. Rodriguez-Melgarejo, S. Jiménez-Sandoval, P. del Ángel-Vicente, E. Palacios-Gonzalez, *J. Non-Cryst. Solids* 386 (2014) 39–45.
- [33] Maya Markova-Velichkova, Reni Jordanova, Yanko Dimitriev, *Phys. Status Solidi C* 8 (11–12) (2011) 3159–3162.
- [34] B.K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P.J. Klar, Th. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Blasing, A. Krost, S. Shokovets, C. Müller, C. Ronning, *Phys. Status Solidi B* 249 (8) (2012) 1487–1509.



## Photoluminescence in Er-doped $V_2O_5$ and Er-doped $CdV_2O_6$



Y.A. González-Rivera<sup>a</sup>, E. Cervantes-Juárez<sup>a</sup>, L. Aquino-Meneses<sup>a</sup>, R. Lozada-Morales<sup>a,\*</sup>, S. Jiménez-Sandoval<sup>b</sup>, E. Rubio-Rosas<sup>c</sup>, R. Agustín-Serrano<sup>c</sup>, C. de la Cerna<sup>c</sup>, E. Reyes-Cervantes<sup>c</sup>, O. Zelaya Angel<sup>d</sup>, S.A. Tomas<sup>d</sup>, F. Rodriguez-Melgarejo<sup>b</sup>, M. Palomino-Ovando<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Postgrado en Física Aplicada. Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18 sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla Pue. C. P. 72570, Mexico

<sup>b</sup> Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, Apartado Postal 1-798, Querétaro, Qro. 76001, Mexico

<sup>c</sup> Centro Universitario de Vinculación y transferencia de Tecnología, Prol. De la 24 Sur y Av. San Claudio, Col. San Manuel, Puebla, Mexico

<sup>d</sup> Departamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, P.O. Box 14-740, México 07360, D.F., Mexico

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 27 February 2014

Received in revised form

12 June 2014

Accepted 16 June 2014

Available online 23 June 2014

#### Keywords:

Photoluminescence

Er-doped  $V_2O_5$

Er-doped  $CdV_2O_6$

Optical  $E_g$

### ABSTRACT

A group of samples from the  $CdO-V_2O_5$  binary system, particularly with high  $V_2O_5$  content, doped with  $Er^{3+}$  were prepared. The set of samples was fabricated using the conventional melt-quenching method. Depending on the proportion of the used reactants, the existence of  $V_2O_5$  and of  $CdV_2O_6$  was identified from X-ray diffraction measurements and Raman spectroscopy. Depending on the relative concentrations of  $CdO$  and  $V_2O_5$ , different types of morphologies for each sample were found in a scanning electron microscope. Their chemical composition was measured from energy dispersive spectroscopy in the same instrument. An effective Er-doping of the order of  $1.0 \pm 0.35$  at% was found for each sample. From optical absorption data, the composition dependent optical band gap was determined with values between 1.94 and 2.29 eV. Finally, photoluminescence experiments showed, in the samples with the highest  $V_2O_5$  content, wide bands associated to oxygen vacancies. For the rest of the samples emissions from electronic transitions of  $Er^{3+}$  ions were detected.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The family of vanadate compounds has attracted the attention because structures of different dimensions and shapes can be generated with this type of compounds. These include nanocolumns, nanowires, nanotubes and nanorods [1–7]. As regards to their possible technological applications, physical and chemical properties of these materials have been exploited in the development of chemical sensors, cathode materials in batteries, switching devices, thermoelectric catalytic materials, among others [8–12]. Beside stoichiometric and crystalline vanadate compounds, glasses based on the  $CdO-V_2O_5$  binary system have also been studied because of their interesting optical and electrical properties [13,14]. There is a wide range of potential technological applications around these types of layered materials in which the insertion of distinct metallic ions within the layered structure allows tailoring their physical properties.

In this work, two types of luminescent effects were observed. One of them due to oxygen vacancies, ascribed to samples that contain mostly Er-doped  $V_2O_5$ . The second type was emission due to electronic transitions between levels of  $Er^{3+}$  ions immersed in the crystalline network of  $CdV_2O_6$ .

## 2. Experimental

By mixing different proportions in weight (wt%) of  $CdO$  (Sigma-Aldrich 99.9%) and  $V_2O_5$  (Sigma-Aldrich 99.6%) reactants, a batch of 7 samples was prepared. The synthesis for each sample was carried out by using the conventional melt-quenching method in porcelain crucibles in the 800–1200 °C range, depending on their chemical composition. The melting was poured in a stainless steel container in which a thermal shock was produced. The samples were labeled in concordance to the wt% of used reactants, that is, the  $V_2O_5$  wt%, followed by the  $CdO$  wt%. Thus, the labels of the samples are: M1 → (100–0%); M2 → (95–5%); M3 → (90–10%); M4 → (80–20%); M5 → (75–25%); M6 → (70–30%); M7 → (65–35%). Additionally, of the total composition, for all samples 5 wt% of  $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  (powder Sigma-Aldrich) was aggregated to the

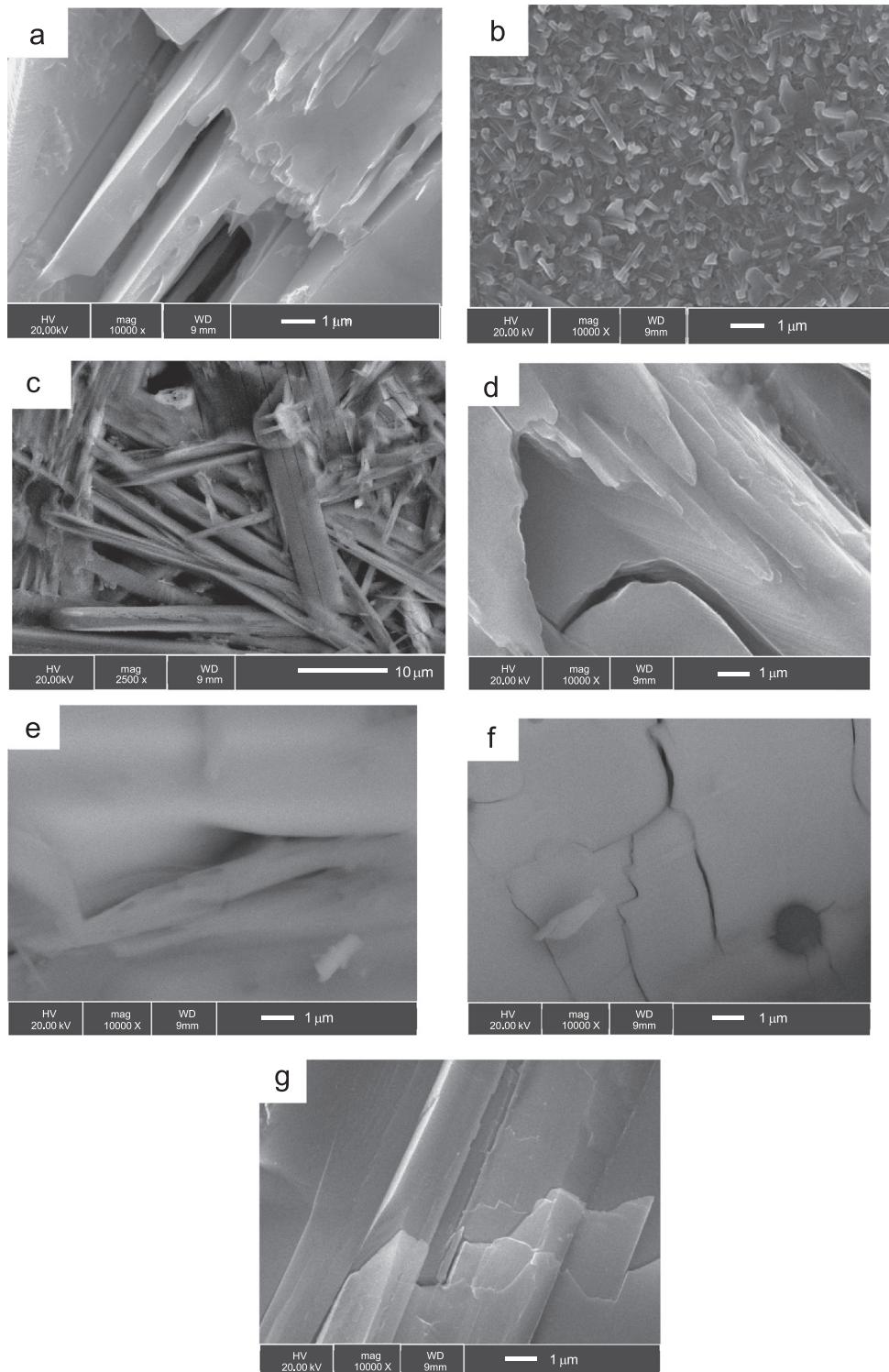
\* Corresponding author. Tel.: +52 222 2295500.

E-mail address: [rlozada@fcfm.buap.mx](mailto:rlozada@fcfm.buap.mx) (R. Lozada-Morales).

$\text{V}_2\text{O}_5$ –CdO mixture, prior to melting, as source of  $\text{Er}^{3+}$  ions. In this case, the interval of wt% of the starting reactants was not varied beyond the above mentioned values because in a previous work, the photoluminescent properties in Er-doped samples with high CdO content in the same CdO– $\text{V}_2\text{O}_5$  system was reported [15].

X-Ray diffraction patterns were obtained in a DRX D8 Discover Bruker diffractometer. Raman and Photoluminescence (PL) data

were acquired at room temperature in a Dilor LabRam microspectrometer coupled to a Si CCD detector and using the 480 nm line of an  $\text{Ar}^+$  laser as the excitation source. Scanning electron microscopy (SEM) images and energy dispersive spectroscopy (EDS) analyses were recorded in a Jeol LSM-6610LV scanning electron microscope. The optical absorption (OA) spectra were acquired in a Cary 100 Varian spectrometer.

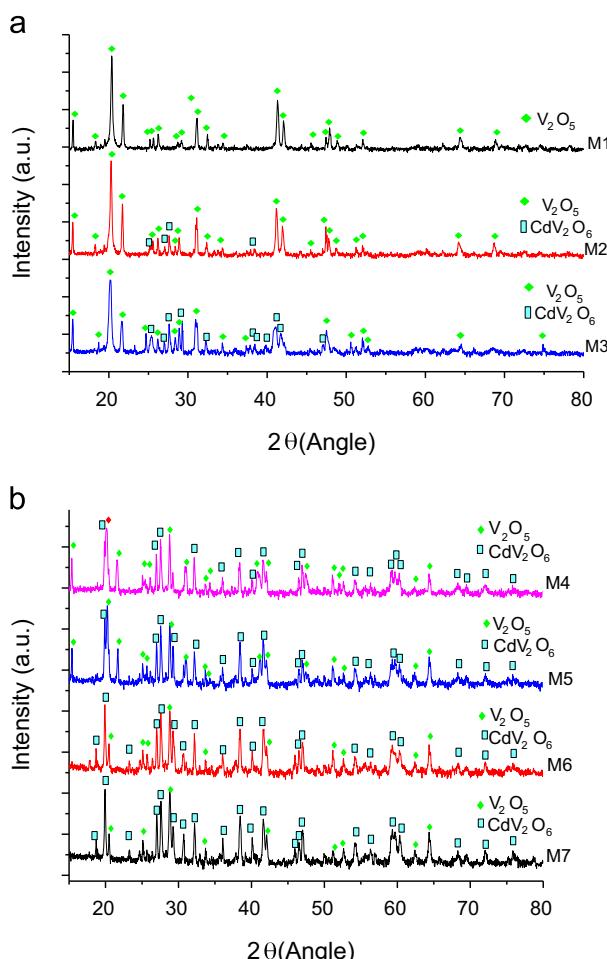


**Fig. 1.** (a) SEM image of sample M1, where stacks of lamellar plates of  $\text{V}_2\text{O}_5$  were found. (b) SEM image of sample M2. In this micrograph a random distribution of microrods is observed. (c) SEM image of sample M3. In this micrograph random distributions of microrods and lamellar plates are shown. (d–f) SEM images of the samples M4–M6, in this group of micrographs fractures and borders of crystalline blocks were recorder. (g) SEM image of sample M7, in this micrograph profiles of lamellar plates are exhibited.

### 3. Results and discussion

Even though the melt-quenching method was used to synthesize the studied samples, and taking into account that  $V_2O_5$  is a glass former, the resultant samples were crystalline. However, the morphology of these crystalline samples was different in each case. Thus, for comparison purposes, the SEM micrographs for all samples are displayed in Fig. 1a–g. In the micrograph of Fig. 1a, corresponding to sample M1, characteristic lamellar plates of  $V_2O_5$  can be observed. With respect to micrograph of Fig. 1b, related to sample M2, it can be observed that this sample is mainly constituted by microrods. As regards to the micrograph of sample M3, presented in Fig. 1c, a mixture of irregular microrods and lamellar plates can be observed. For samples M4–M6, other kind of smoother morphology can be seen in their micrographs. In the three micrographs, Fig. 1d–f, fractures and borders of crystalline blocks are shown. In the micrograph of sample M7, Fig. 1g, profiles of lamellar plates larger than those in M1 are distinguished.

By EDS 10 different zones of each sample was analyzed, each zone with an area of  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . As a result, an average doping of the order of  $1.0 \pm 0.35$  at% was determined for each sample. The X-ray diffraction patterns for the whole set of samples was divided in two parts and presented in Fig. 2a–b. Fig. 2a) is related to diffractograms of samples M1–M3. In the diffractogram of sample M1, only peaks related to crystalline  $V_2O_5$  (ICCD # 01-086-2248) were detected. About the diffractogram of samples M2 and M3, peaks related to  $V_2O_5$  (ICCD # 01-086-2248) were dominant, with small amounts of  $CdV_2O_6$  (ICCD # 00-022-0133).

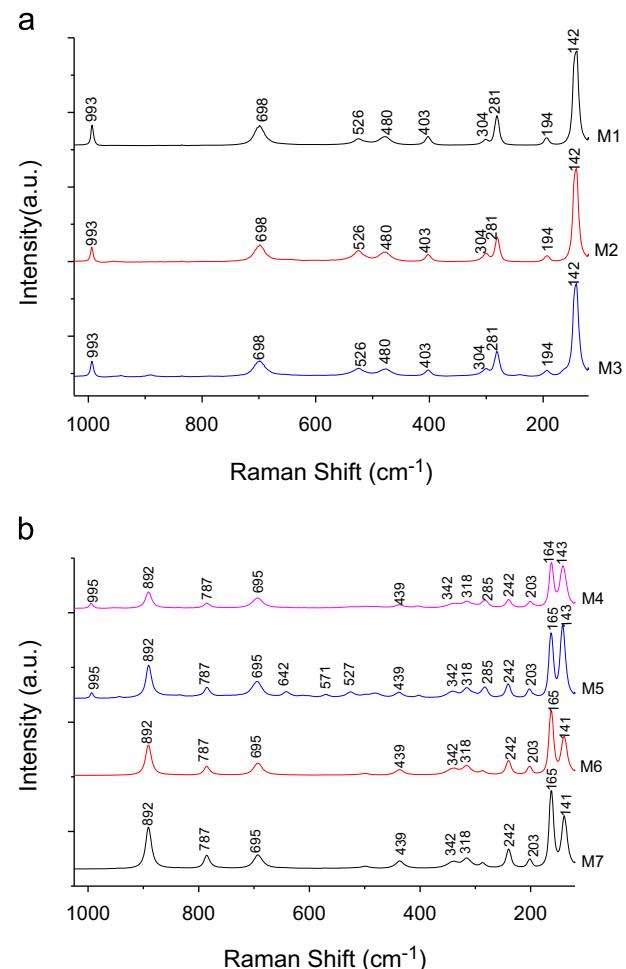


**Fig. 2.** (a) X-ray diffractograms that correspond to samples M1–M3. (b) X-ray diffractograms associated to samples M4–M7.

In the case of samples M4–M7, their diffractograms are exhibited in Fig. 2b. In the pattern of sample M4 a mixture of the  $V_2O_5$  (ICCD # 01-086-2248) and  $CdV_2O_6$  (ICCD # 00-022-0133) compounds was observed. The diffractogram of sample M5 presents similar characteristics as M4, i.e. a mixture of  $V_2O_5$  and  $CdV_2O_6$ . As regards to the diffractograms of samples M6 and M7, the number and intensity of peaks belonging to  $V_2O_5$  is lower, which means that these samples are predominantly constituted by  $CdV_2O_6$ .

It is important to mention that, because of the random presence of  $Cd^{2+}$  and  $Er^{3+}$  ions in the samples, the lattice parameters underwent modifications caused by the different ionic radii of the two ions. Indeed, a shift in the interplanar distance of Er-doped  $V_2O_5$  and Er-doped  $CdV_2O_6$  compounds was found. In the specific case of Er-doped  $CdV_2O_6$  a slight shift ( $\sim 3.0\%$ ) in the interplanar distances (shorter), was registered. Taking into account that the ionic radius of  $Er^{3+}$  and of  $Cd^{2+}$  are  $1.03 \text{ \AA}$  and  $1.09 \text{ \AA}$  respectively, a reduction in the lattice parameter was expected. Under this scheme, it can be considered that  $Er^{3+}$  is incorporated in a substitutional way in  $Cd^{2+}$  sites of the  $CdV_2O_6$  crystalline lattice.

The Raman spectra of the samples are presented in two groups. The first set of spectra, corresponding to samples M1–M3, is shown in Fig. 3a. In these spectra vibrational modes at  $994, 701, 526, 481, 404, 300, 280, 200$ , and  $147 \text{ cm}^{-1}$ , attributed to  $V_2O_5$  were detected [16]. In particular, the Raman spectrum of Er-doped  $V_2O_5$  (the dominant compound) presents a better definition of the vibrational modes than the acquired for Nd-doped  $V_2O_5$ , synthesized by using the same melt-quenching method [17]. Possibly the insertion of  $Er^{3+}$  in the network of  $V_2O_5$  improves its crystallinity,



**Fig. 3.** (a) Raman spectra assigned to samples M1–M3. (b) Raman spectra ascribed to samples M4–M7.

as it has been found in other kind of materials [18,19]. In the case of samples M2 and M3, even though traces of CdV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> were found by X-ray diffraction, their Raman modes were not detected. Conceivably, this compound was too diluted and, since the spot of the laser beam is of the order of 2.0 μm, it was difficult to reach inclusions of this compound under such experimental conditions.

The Raman spectra of samples M4–M7 are displayed in Fig. 3b. In the spectra corresponding to samples M4 and M5 vibrational modes at 995, 695, 527, 285, and 143 cm<sup>-1</sup>, were ascribed to V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [16]. For the same samples, vibrational modes with frequencies at 892, 787, 695, 439, 342, 318, 242, and 165 cm<sup>-1</sup> are in good agreement with those reported for CdV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [20]. These spectra are, thus, in concordance with the X-ray diffraction data in that these samples are a mixture of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and CdV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. The Raman spectra of the samples M6 and M7, exhibit vibrational modes at 892, 787, 695, 439, 342, 318, 242, 203, 165, and 141 cm<sup>-1</sup>, which are also close to those found in CdV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [20]. These spectra are also in agreement with their X-ray patterns in the sense that these samples are predominantly constituted by CdV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. In this case a better definition of the CdV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> vibrational modes was obtained compared to the reported ones for the same compound in Ref. [20]. Again, it is likely that the insertion of Er<sup>3+</sup> ions improves the crystallinity of CdV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, as it occurred in the case of Er-doped Cd<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [19].

The OA spectra for the same group of samples are shown in Fig. 4. By using Tauc's relation  $(\alpha h\nu)^n$  vs  $(h\nu - E_g)$  the optical band gap ( $E_g$ ) for each sample was determined [21]. In this relation,  $\alpha$  is the absorption coefficient,  $h$  is Planck's constant,  $\nu$  is the frequency of the incident light, and  $n=2$  for crystalline materials. For undoped V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, two types of band gaps have been accepted, a direct band gap of 2.3 eV, and an indirect band gap of 1.9 eV [23]. In the present case, only in the spectrum for sample M1 (Er-doped V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), showed two band gaps, a direct band gap at 2.16 eV and the indirect band gap at around 1.93 eV. In the case of samples M2, M3, their direct band gaps are moved to lower energies, 1.94 and 1.95 eV respectively. In this group of sample the shift in  $E_g$  values to lower energies should be caused by doping effects. As can be seen, the calculated  $E_g$  for this group of samples are within the reported for V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> which lies in 1.85–2.66 eV range [13,22].

Similarly, from the OA spectra of samples M4–M5, formed by a mixture of Er-doped V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and CdV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, the optical band gap was obtained (inset Fig. 4). Consequently, an  $E_g$  for each compound in

the same plot could be expected. Instead, only the direct band gap attributed to Er-doped V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  $E_g=1.97$  eV and  $E_g=2.05$  eV respectively, were observed. Finally,  $E_g=2.25$  eV for M6 and  $E_g=2.29$  eV for M7 could be determined (inset Fig. 4). In both cases the value of  $E_g$  must be assigned to Er-doped CdV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, since the two samples are mainly formed by this compound. Usually, in this binary system,  $E_g$  increases when the CdO content is also augmented [13], in agreement with this study. Moreover, samples with higher CdO content exhibit larger  $E_g$  values [15].

The PL measurements for this series of samples are displayed in the 500–900 nm range in Fig. 5a–d. In the spectra of samples M1–M3, a maximum in their PL is situated between 640 and 650 nm, as shown in Fig. 5a for sample M1, and in the inset, for samples M2 and M3. The line shape of these spectra has a noticeable asymmetry towards higher wavelengths, which suggests the existence of two signals, therefore, a curve-fitting was made for each spectrum. The deconvolution was carried out through two Gaussian line shapes, centered at ~650 nm (1.90 eV), and 730 nm (1.69 eV). Since  $E_g$  for these samples is in the 1.94–2.05 eV range, it can be seen that these levels, assigned to oxygen vacancies (OV), have a lower energy than  $E_g$ , as it has been previously reported [7,8]. Furthermore, the observed bands have been also detected when V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> presents nanorods in its morphology [7,8]. In our case only in sample M2 was observed a morphology similar to that of microrods which produces this type of PL. However, it could be assumed that in the three samples, their PL is also originated by OV, since these types of samples were produced in air atmosphere: during formation of the lamellar plates and microrods OV may be created.

In relation to sample M4, whose spectrum is presented in Fig. 5b, its PL spectrum, already attributed to OV, was relatively weaker than the observed for samples M1–M3. Probably, the significant presence of CdV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, as compared with its proportion in the former samples, causes a decrease in the PL caused by OV in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. In the PL spectra of samples M5–M7, different electronic transitions of the Er<sup>3+</sup> ions in the 510–900 nm range were identified, dependent on the starting chemical compositions. Some weak emissions were magnified and included in the insets of Fig. 5b–d. The identification was made in agreement with Ref. [24,25]. In regard with the spectrum of sample M5, which is exhibited in Fig. 5b, the OV emission of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> disappears. Only the PL of the electronic transition  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , was found. A magnification of this transition in the inset close to its corresponding spectrum, was made (see Fig. 5b). The PL spectrum of sample M6 is displayed in Fig. 5c showing electronic transitions  $^2H_{11/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . An amplification of these transitions is shown in the inset of this figure. In the case of sample M7 a distribution of electronic transitions such as  $^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}, ^4F_{9/2}, ^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , and  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ , presented in Fig. 5d, were detected; the latter three transitions were amplified and placed in the inset of this figure.

An explanation about the behavior of the PL spectra in the produced samples could be the following. The V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and CdV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> vanadate compounds are a kind of layered materials. However, the doping with Er<sup>3+</sup> might be different for each material, and its effects different too. In the case of Er-doped V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, it has been reported that some type of ions are trapped between layers of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [17]. This means that almost all the Er<sup>3+</sup> ions are not distributed homogeneously into the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> lattice, but between the layers surface. In this case, the PL signal associated to electronic transitions in the Er<sup>3+</sup> does not appear, but solely PL of OV in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. On the other hand, in the case of Er-doped CdV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, as shown by X-rays diffraction, the ions Er<sup>3+</sup> are incorporated substituting for Cd<sup>2+</sup> in the CdV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> network. The electronic transitions for each sample that contains Er-doped CdV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, exhibit sharp emissions and splittings for each transition. The splittings in their different electronic transitions are produced by the Stark

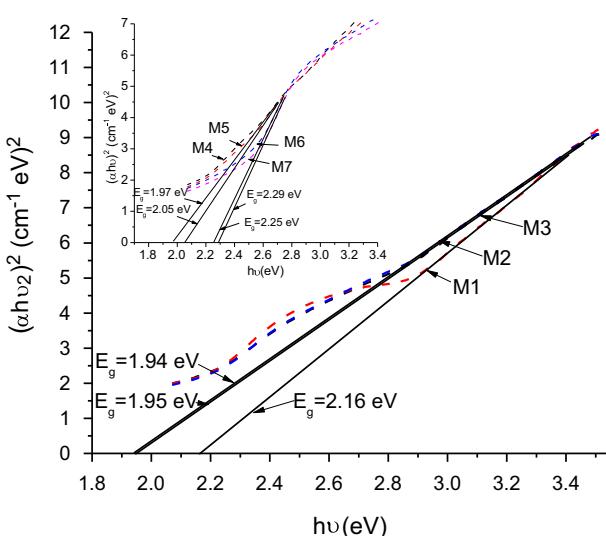
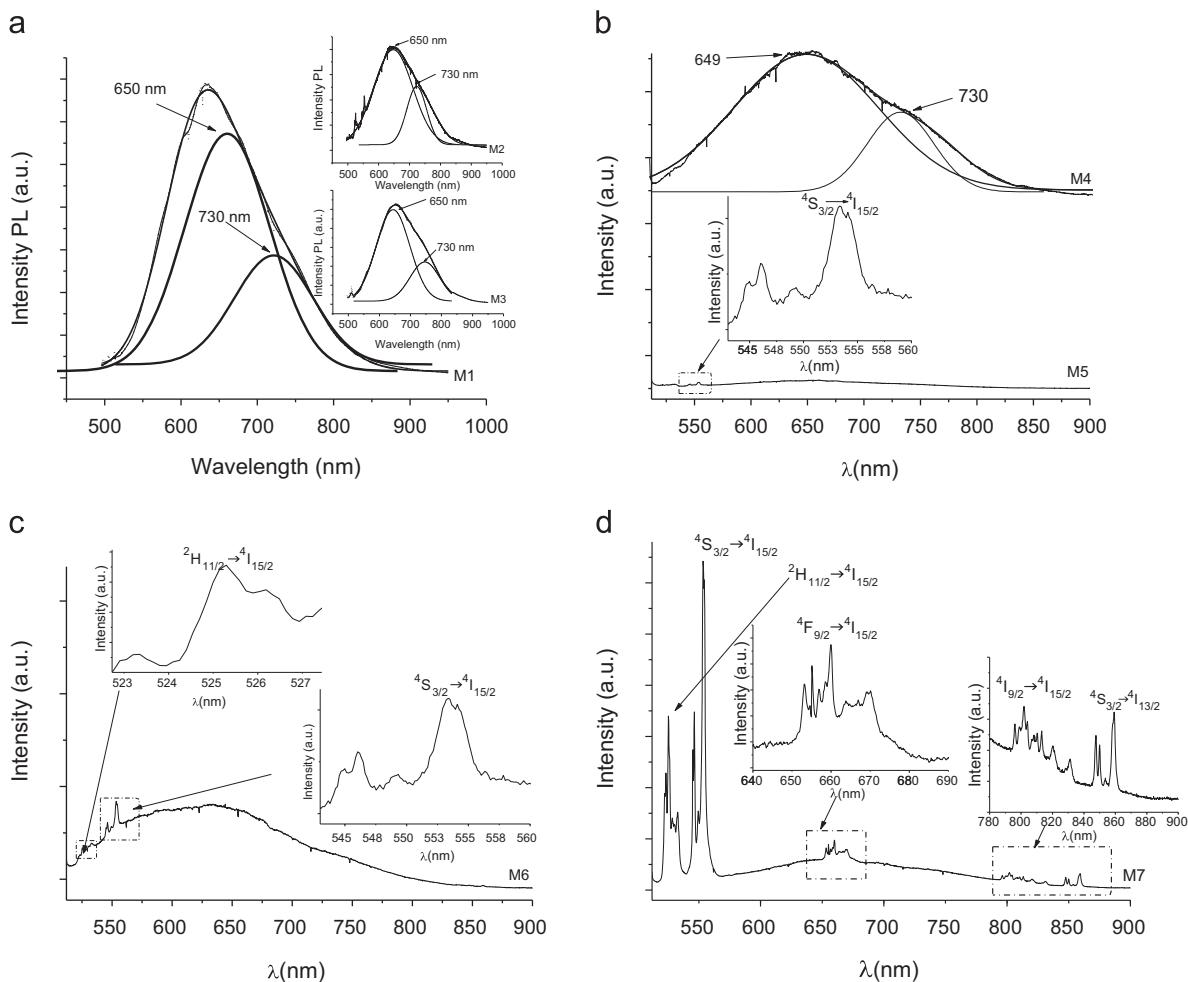


Fig. 4. OA spectra for samples M1–M3, in the inset of figure, OA spectra of samples M4–M7.



**Fig. 5.** (a) PL spectra associated to samples M1–M3. A deconvolution for each spectrum is indicated. (b) PL spectra assigned to samples M4, M5; in the inset of figure, an amplification of the transition  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  that belongs to sample M5 was made. (c) PL spectrum of the sample M6, in the inset of figure, a magnification of the electronic transitions  $\{^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{15/2}$  was made. (d) PL spectrum associated to sample M7, in the inset of figure, the weak electronic transitions  $\{^4F_{9/2}, ^4I_{9/2}\} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , and  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ , were amplified.

effect, in which the local electric field arising from the crystalline arrangements of  $\text{CdV}_2\text{O}_6$  lifts the levels degeneracy.

In summary, the analyses about the origin of the PL for each sample indicates that the existence of one type or another of PL emission is basically associated to the proportions of  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Er-doped in our case) and Er-doped  $\text{CdV}_2\text{O}_6$  in the fabricated samples. For instance, for samples with high  $\text{V}_2\text{O}_5$  contents, the proportion of Er-doped  $\text{V}_2\text{O}_5$  is also larger, and the emission of PL bands is caused by OV. In the same case, there are no emissions attributed to  $\text{Er}^{3+}$ , because the  $\text{Er}^{3+}$  immersed in this network is not able to emit light. On the contrary, when the  $\text{V}_2\text{O}_5$  contents decrease due to an increment in the CdO content, the presence Er-doped  $\text{CdV}_2\text{O}_6$  is increased. Consequently, various  $\text{Er}^{3+}$  electronic transitions emerge and the intensity of the weaker electronic transitions becomes more intense. Therefore, the number of such electronic transitions is also augmented. Simultaneously, the PL of the OV is reduced.

Concerning about why  $\text{Er}^{3+}$  emits PL signal while immersed in Er-doped  $\text{CdV}_2\text{O}_6$ , and immersed in Er-doped  $\text{V}_2\text{O}_5$  does not achieve the same effect. This fact could be associated to the nature of the band gap for each material, since it is known that when  $\text{Er}^{3+}$  is incorporated in materials with wide band gaps, its luminescence properties are more efficient [26–28]. As can be seen in the OA analyses, the  $E_g$  for  $\text{CdV}_2\text{O}_6$  is higher than that of  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Then, because of this fact and since the majority of  $\text{Er}^{3+}$  ions are not located into  $\text{V}_2\text{O}_5$  lattice sites, the PL of  $\text{Er}^{3+}$  electronic transitions in  $\text{CdV}_2\text{O}_6$  is observed to be more efficient.

#### 4. Conclusions

By the melt quenching method a batch of samples based on the  $\text{V}_2\text{O}_5$ – $\text{CdO}$  binary system was synthetized and doped with  $\text{Er}^{3+}$  ions. In the selected range of wt% of starting reactants, Er-doped  $\text{V}_2\text{O}_5$ , Er-doped  $\text{CdV}_2\text{O}_6$ , and a mixture of them were produced. This was verified by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. By optical absorption,  $E_g$  values in the 1.94–2.29 eV interval for this series of samples were found. For samples that are predominantly formed by Er-doped  $\text{V}_2\text{O}_5$ , bands of PL associated to OV located at 650 and 730 nm were observed. On the other hand, for samples particularly including Er-doped  $\text{CdV}_2\text{O}_6$ , PL associated to distinct electronic transitions of  $\text{Er}^{3+}$  was dominant. Some of those electronic transitions present sharp and narrow emissions, and their number is augmented when the  $\text{CdV}_2\text{O}_6$  content in the samples is larger. In this way, it has been shown that  $\text{CdV}_2\text{O}_6$  is an efficient host matrix for luminescent  $\text{Er}^{3+}$  ions. Finally, it was also found that samples with lamellar plates microstructure emit PL associated to oxygen vacancies in  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

#### References

- [1] V.N. Shevchuk, Y.N. Usanteko, P.Y. Demchenko, O.T. Antonyak, R.Y. Sekiz, Chem. Met. Alloys 4 (2011) 67.
- [2] Jing Xu, Chenguo Hu, Gaobin Liu, Hong Liu, Guojun Du, Yan Zhang, J. Alloys Compd. 509 (2011) 7968.
- [3] Yan Sun, Chunsheng Li, Lina Wang, Yaozu Wang, Xuegang Ma, Peijuan Ma, Mingyang Song, RSC Adv. Lett. 2 (2012) 8110.

- [4] A.G. Souza Filho, O.P. Ferreira, E.J.G. Santos, J. Mendes Filho, O.L. Alves, *Nano Lett.* 11 (2004) 2099.
- [5] C. O'Dwyer, V. Lavayen, S.B. Newcomb, M.A. Santa Ana, E. Benavente, G. González, C.M. Sotomayor Torres, *J. Electrochem. Soc.* 154 (8) (2007) K29.
- [6] Shibing Ni, Xinghui Wang, Guo Zhou, Feng Yang, Junming Wang, Deyan He, *J. Alloys Compd.* 491 (2010) 378.
- [7] Yin Hu, Zhengcao Li, Zhengjun Zhang, Daqiao Meng, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 103107.
- [8] Yuquan Wang, Zhengcao Li, Xing Sheng, Zhengjun Zhang, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 164701.
- [9] Haowen Liu, Dingguo Tang, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 656.
- [10] E. Mansour, Y.M. Moustafa, G.M. El-Damrawi, S. Abd El- Maksoud, H. Doweidar, *Physica B* 305 (2001) 242.
- [11] Shiho Iwanaga, Monika Marciniak, Robert B. Darling, Fumio S. Ohuchi, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 123709.
- [12] Di Li, Xiaojuan Bai, Chengsi Pan, Yongfa Zhu, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013) 3070.
- [13] Aloka Ghosh, S. Bhattacharya, A. Ghosh, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 083511.
- [14] Aloka Ghosh, S. Bhattacharya, DP Bhattacharya, A. Ghosh, *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 106222.
- [15] A. Cid-García, R. Lozada-Morales, G. López-Calzada, Ma. E. Zayas, O. Zelaya-Ángel, J. Carmona-Rodríguez, F. Rodríguez-Melgarejo, E. Rubio-Rosas, S. Jiménez-Sandoval, S.A. Tomas, *J. Lumin.* 132 (2012) 1511.
- [16] Franklin D. Hardcastle, Israel E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 5031.
- [17] L. Aquino-Meneses, R. Lozada-Morales, P. del Angel-Vicente, J.C. Percino-Picazo, O. Zelaya Angel, M. Becerril, J. Carmona-Rodriguez, F. Rodriguez-Melgarejo, S. Jiménez-Sandoval, *J. Mater. Sci.* 49 (5) (2014) 2298, <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-013-7927-z>.
- [18] O. Zelaya-Angel, S.A. Tomás, P. Rodríguez, J.G. Mendoza-Álvarez, R. Lozada-Morales, O. Portillo-Moreno, J. González-Hernández, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 479.
- [19] R. Lozada-Morales, A. Cid-García, G. López-Calzada, Ma. E. Zayas, O. Zelaya-Ángel, J. Carmona-Rodríguez, E. Rubio-Rosas, R. Palomino-Merino, O. Portillo-Moreno, S. Jiménez-Sandoval, *Phys. Status Solidi A* 209 (11) (2012) 2281.
- [20] R. Lozada-Morales, L. Aquino-Meneses, G. López-Calzada, Ma. E. Zayas, O. Zelaya-Ángel, J. Carmona-Rodríguez, F. Rodríguez-Melgarejo, S. Jiménez-Sandoval, P. del Angel-Vicente, E. Palacios-Gonzalez, *J. Non-Cryst. Solids* 386 (2014) 39.
- [21] J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Plenum Press, New York, N.Y. USA, 1979.
- [22] S. Beke, *Thin Solid Films* 519 (2011) 1761.
- [23] A. Chakrabarti, K. Hermann, R. Družinic, M. Witko, F. Wagner, M. Petersen, *Phys. Rev. B* 56 (16) (1999) 10583.
- [24] A.A. Kaminskii, *Laser crystals*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1981.
- [25] M.D. Shinn, J.C. Windscheif, D.K. Sardar, W.A. Sibley, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 2371.
- [26] J. Wang, Y. Xia, Y. Shi, Z. Shi, L. Pu, R. Zhang, Y. Zheng, Z. Tao, F. Lu, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 191115.
- [27] A.J. Steckl, R. Birkhahn, *Appl. Phys. Lett.* 73 (12) (1998) 1700.
- [28] M. Thaik, U. Hommerich, R.N. Schwartz, R.G. Wilson, J.M. Zavada, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2641.