



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

FACULTAD DE QUÍMICA.

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS
FOTOLUMINISCENTES: $\text{Er}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, $\text{ErLaCe}_2\text{O}_7$ y $\text{ErDyCe}_2\text{O}_7$.**

TESIS.

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

LUIS ALBERTO LOZANO MARTÍNEZ



MÉXICO, D.F.

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: CIRA PIÑA PEREZ.**

VOCAL: **Profesor: MARIA TRINIDAD MARTÍNEZ**
CASTILLO

SECRETARIO: **Profesor: MARGARITA CHAVEZ MARTÍNEZ**

1er. SUPLENTE: **Profesor: MARCOS FLORES ALAMO**

2° SUPLENTE: **Profesor: JESUS CONTRERAS TAPIA.**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, LABORATORIO 215 DE QUÍMICA INORGÁNICA, FACULTAD DE QUÍMICA UNAM.

ASESOR DEL TEMA: DRA. CIRA PIÑA PEREZ

Firma: _____

SUSTENTANTE: LUIS ALBERTO LOZANO MARTÍNEZ.

Firma: _____

ÍNDICE.

1. INTRODUCCIÓN	2
1.1 OBJETIVOS	3
2. ANTECEDENTES	4
2.1 Cristalografía.....	4
2.2 Estructura tipo Pirocloro.....	7
2.3 Estructura tipo Fluorita y Fluorita defectuosa con estequiometría $A_2B_2O_7$ tipo Pirocloro.....	10
2.4 Lantanoideos.....	15
2.5 Luminiscencia.....	19
2.6 Métodos de síntesis.....	20
3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	24
3.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	24
3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	26
3.3 Análisis Elemental por Energía Dispersiva de Rayos X (EDRX).....	27
3.4 Espectrofluorimetría.....	28
4. SECCIÓN EXPERIMENTAL	29
4.1 Reactivos.....	29
4.2 Síntesis.....	30
4.3 Rendimientos.....	31
4.3 Mediciones físicas: DRX, MEB, EDRX y Espectrofluorimetría.....	31

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
5.1 Caracterización por DRX.....	33
5.2 Caracterización por MEB.....	35
5.3 Caracterización por EDRX.....	38
5.4 Espectros de Fotoluminiscencia.....	39
6. CONCLUSIONES	42
BIBLIOGRAFÍA	43

1. INTRODUCCIÓN.

Actualmente se han reportado un sinnúmero de estructuras luminiscentes a base de óxidos metálicos predominando compuestos de fórmula, $A_2B_2O_7$ (A y B son cationes metálicos), representantes de fases isoestructurales del mineral pirocloro. El grupo espacial de un pirocloro ideal es $Fd3m$ y el de fluorita defectuosa es $Fm3m$, ambos con ocho unidades por celda unitaria. A puede ser un catión monovalente, divalente o trivalente y B con un estado de oxidación apropiado para mantener la electroneutralidad requerida por la estequiometría del compuesto. A y B pueden ser cationes metálicos de cualquier grupo con predominio de metales de transición 3d, 4d o 5d. Sin embargo, recientemente en la literatura se reporta estos compuestos a base de cationes lantanoides con estados de oxidación 3+, sobre todo por la importancia que tienen desde el punto de vista de aplicación tecnológica en: luminiscencia, catálisis, óptica, biología, magnetismo, conductividad iónica, inmovilización de desperdicios nucleares, etc. En especial, las aplicaciones más prometedoras de los materiales luminiscentes son en lámparas de iluminación, detectores de radiación UV, pantallas para microscopios electrónicos, computadoras, televisores y señalización luminosa¹⁰.

En este trabajo de tesis, tomando en cuenta lo anterior se sintetizaron compuestos de fórmula: $Er_2Ce_2O_7$, $ErDyCe_2O_7$ y $ErLaCe_2O_7$, para ello se seleccionó el método de combustión explosiva que resultó excelente desde el punto económico. Los resultados de la morfología, el tamaño de partícula y el análisis elemental concuerdan con los requisitos que se requieren para este tipo de materiales.

Estos compuestos presentan propiedades fotoluminiscentes, principalmente por la presencia del erbio, disprosio y cerio que pueden ser utilizadas en las aplicaciones tecnológicas anteriormente señaladas.

1.1 OBJETIVOS.

Sintetizar mediante un método económico compuestos fotoluminiscentes de fórmulas: $\text{Er}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, $\text{ErDyCe}_2\text{O}_7$ y $\text{ErLaCe}_2\text{O}_7$.

Caracterizar la estructura por Difracción de Rayos X de polvos (DRX); la morfología y tamaño de partícula por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB); el análisis elemental por Energía Dispersiva de Rayos X (EDRX) y sus propiedades fotoluminiscentes por Espectrofluorometría.

2. ANTECEDENTES

2.1 Cristalografía.

La Cristalografía es una ciencia que se ocupa del estudio de la materia cristalina, de sus propiedades geométricas, químicas y físicas. Se clasifica en cristalografía geométrica, cristalokuímica y cristalofísica. En la cristalografía geométrica, se estudia la morfología externa de los cristales y su simetría. En la cristalokuímica se estudia la disposición de los átomos, iones o moléculas en la materia cristalina; es decir su estructura e imperfecciones de los cristales. Finalmente en la cristalofísica se estudia las propiedades físicas de los cristales relacionadas con la composición química y la estructura.²⁴

El estado cristalino es aquel que bajo condiciones termodinámicas de temperatura, presión y composición le corresponde una determinada estructura cristalina con una periodicidad microscópica⁴⁰. La principal propiedad de los sólidos en estado cristalino es la periodicidad de la que se derivan otras características macroscópicas como: la isotropía o anisotropía y la simetría. La anisotropía se define como una propiedad que depende de la orientación. Es decir, una sustancia en estado cristalino será anisótropa para alguna propiedad, como puede ser la diferente disposición de los átomos a lo largo de distintas direcciones (anisotropía estructural). La simetría es la propiedad que hace que un objeto no se distinga de su posición original después de haberle aplicado una operación de simetría. Teniendo en cuenta las características anteriores a nivel macroscópico podemos definir a una sustancia en estado cristalino como un medio isótropo o anisótropo y simétrico. Sin embargo una sustancia en estado cristalino muestra defectos y variaciones locales en su composición y una desviación de la estructura respecto a la ideal⁴⁰.

Una estructura cristalina tridimensional* es la disposición periódica y ordenada en el espacio de tres dimensiones de los constituyentes en estado cristalino, al patrón utilizado para medir la repetitividad en las estructuras cristalinas se le denomina celda unidad, la cual contiene una descripción completa de la estructura cristalina. La celda unidad tiene una geometría específica que está definida por sus parámetros de red como se describe en la figura 1.

*Hay cristales de una y dos dimensiones.

Solo existen siete celdas unidad que pueden abarcar todo el espacio tridimensional para formar un cristal y son llamados sistemas cristalinos, ver tabla 1.

Los puntos reticulares colocados en los sistemas cristalinos se encuentran dispuestos en el espacio tridimensional y representan centros atómicos, iónicos o moleculares. Mediante los siete sistemas cristalinos y los puntos reticulares se pueden obtener catorce arreglos que son conocidos como redes de Bravais en honor a Auguste Bravais quien fue fundador de la cristalografía⁴⁰.

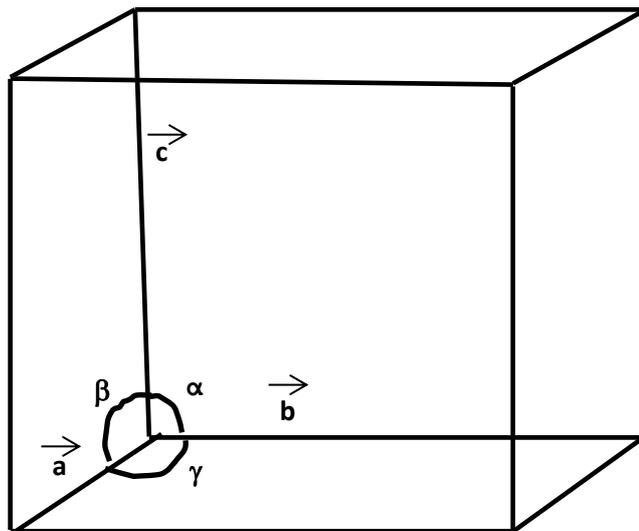


FIGURA 1. Los parámetros de red de una celda unidad son los vectores unitarios (\vec{a} , \vec{b} , \vec{c}) y los ángulos formados entre ellos (α , β , γ).

Tabla I. Los siete sistemas cristalinos, sus parámetros de red y las catorce redes de Bravais.

Sistema Cristalino.	Parámetros de red.	Redes de Bravais = 14.
Cúbico.	$a=b=c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Cúbica simple. Cúbica centrada en el cuerpo (bcc). Cúbica centrada en las caras(fcc)
Tetragonal.	$a=b\neq c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Tetragonal Simple. Tetragonal centrada en el cuerpo.
Ortorrómbico.	$a\neq b\neq c; \alpha =\beta=\gamma=90^\circ$	Ortorrómbica centrado en el cuerpo. Ortorrómbica simple. Ortorrómbica centrado en las bases. Ortorrómbica centrada en las caras.
Romboédrico.	$a=b\neq c; \alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$	Romboédrica.
Hexagonal.	$a=b\neq c; \alpha =\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	Hexagonal.
Monoclínico.	$a\neq b\neq c; \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	Monoclínica Simple Monoclínica centrada en las bases.
Triclínico.	$a\neq b\neq c; \alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$	Triclínica simple.

2.2 Estructura tipo pirocloro.

Los óxidos con fórmula general $A_2B_2O_7$ (donde A y B son cationes metálicos) representan a una familia de fases isoestructurales del mineral pirocloro (NaCa) $O_6 F / (OH)$. Los pirocloro se representan como $A_2B_2X_7$ ¹².

El grupo espacial de la estructura pirocloro ideal corresponde al $Fd3m$ y tiene un parámetro de red entre 10.35 Å y 10.47 Å. La celda cristalina pirocloro es susceptible a la sustitución e intercambio de los cationes ubicados en los sitios cristalográficos A y B, respetándose la electroneutralidad de la estructura^{Mandal B.P., Tyag A.K.}. En los pirocloros del tipo $A_2B_2O_7$ A es usualmente un catión trivalente de la familia de los lantanoides pero también puede ser un catión monovalente o divalente, B puede ser un catión de lantanoides o de elementos de transición. La estructura cristalina pirocloro está ampliamente relacionada con la estructura Fluorita AX_2 solo que en las estructuras del tipo pirocloro existen dos cationes diferentes y 1/8 de los aniones se encuentran ausentes como se muestra en la Figura 2²⁵.

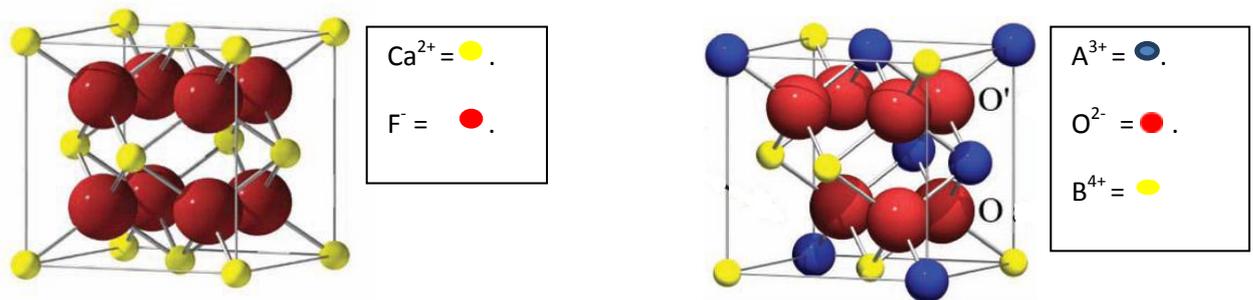


FIGURA 2. Semejanzas y diferencias entre la celda unitaria del tipo fluorita (izquierda) y 1/8 de la celda unitaria del pirocloro (derecha).

El pirocloro cuando se representa con la fórmula $A_2B_2O_6O'$ muestra dos sitios cristalográficos distintos para los oxígenos, el O (representado por esferas rojas en la figura 2) y el O'. El oxígeno representado mediante O ocupa la posición cristalográfica 48f y se encuentra tetracoordinado por dos iones B^{4+} (representados por esferas amarillas) y por dos cationes A^{3+} (representados por esferas azules). El oxígeno representado mediante O' ocupa la posición cristalográfica 8b y se encuentra tetracoordinado por cationes A^{3+} (representados por esferas azules).

El catión A^{3+} se encuentra en el sitio cristalográfico 16 d coordinado por 8 aniones oxígeno, ubicándose dentro de un poliedro cúbico distorsionado. El catión B^{4+} se localiza en la posición 16c coordinado por seis aniones oxígeno, finalmente se tiene para la descripción de la estructura pirocloro un sitio intersticial vacío en la posición 8a²⁵.

En la figura 3 se presenta la celda unitaria para una estructura tipo pirocloro, donde se puede observar la coordinación cubica distorsionada para el catión A^{3+} y un número de coordinación de 6 para el catión B^{4+} .

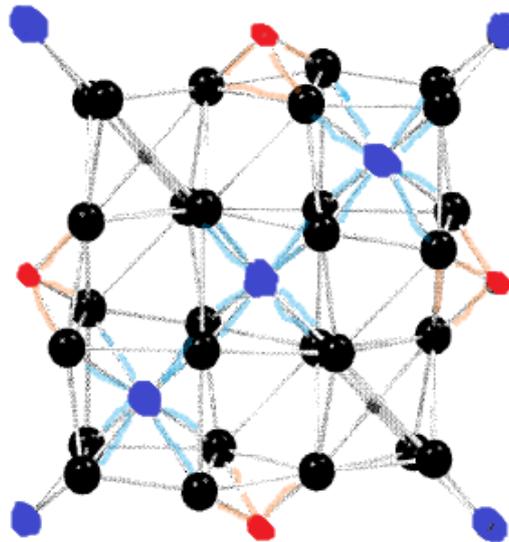


FIGURA 3. Celda unitaria de una estructura tipo pirocloro, en negro se presentan los aniones O^{2-} , en rojo los cationes B^{4+} y en azul los cationes A^{3+} . Si son sustituidos los cationes A^{3+} por los cationes B^{4+} se obtiene una estructura tipo fluorita defectuosa con estequiometria $A_2B_2O_7$ tipo pirocloro.

La estabilidad de una estructura del tipo pirocloro está básicamente determinada por la relación de radios presente entre los cationes A^{3+} y B^{4+} .

Se reporta que compuestos con radios catiónicos similares tienden a formar estructuras fluoritas defectuosas; por ejemplo, el compuesto $Er_2Zr_2O_7$ con una relación de radios $r_A/r_B = 1.39$ cristaliza con una estructura tipo fluorita con defectos mientras que el compuesto $Er_2Ti_2O_7$ con una relación de radios $r_A/r_B = 1.66$ cristaliza con una estructura tipo α -pirocloro ordenada²⁵.

La relación de radios entre los cationes A^{3+} y B^{4+} ideal para la síntesis de compuestos con estructura tipo pirocloro reportada en la literatura es de 1.46 a 1.66 y cuando se tienen valores inferiores a este intervalo se presentan las estructuras tipo fluorita con defectos con estequiometría pirocloro ²⁵. Los compuestos con estructura tipo pirocloro presentan una variedad de interesantes propiedades físicas debido a la diversidad en la elección de sus iones constituyentes. Un gran número de compuestos con estructura tipo pirocloro han sido sintetizados con una impresionante variedad de propiedades físicas; entre ellas: la ferroelectricidad, la conductividad iónica, la conductividad metálica, la semiconductividad, la superconductividad, el ferromagnetismo, el antiferromagnetismo, el comportamiento spin-glass, la magnetoresistencia, propiedades catalíticas y refractarias. ²⁵. Los pirocloros son excelentes matrices huésped para la inmovilización de desechos radioactivos dado que pueden disolver a compuestos de lantanoideos, actínoides y a otros elementos generados en reactores nucleares. La propiedad de los pirocloros de poder contener compuestos radioactivos se basa en el intercambio catiónico ocurrido entre los iones A^{3+} y los B^{4+} presentes en la estructura pirocloro y que es ocasionado por la emisión de radiaciones ionizantes por parte de los compuestos radioactivos.

Dichos intercambio catiónicos se conocen como defectos antisitio y dan lugar a la formación de una estructura tipo fluorita con defectos con estequiometría pirocloro originada a partir de una estructura pirocloro ²⁵.

Variando la composición química en una estructura pirocloro se pueden obtener distintos compuestos pirocloro, ya sea variando la naturaleza de los cationes o bien de la especies aniónicas y siguiendo la estequiometría general $A_2B_2O_7$ donde el catión A tiene un estado de oxidación de +3 y el catión B un estado de oxidación de +4. También se pueden tener compuestos con estructura tipo pirocloro con la fórmula $A_2B_2O_7$ pero en donde el catión A tiene un estado de oxidación de +2 y el catión B un estado de oxidación de +5.¹² Para ver las posibles combinaciones de elementos en una estructura pirocloro referirse a la figura 4.

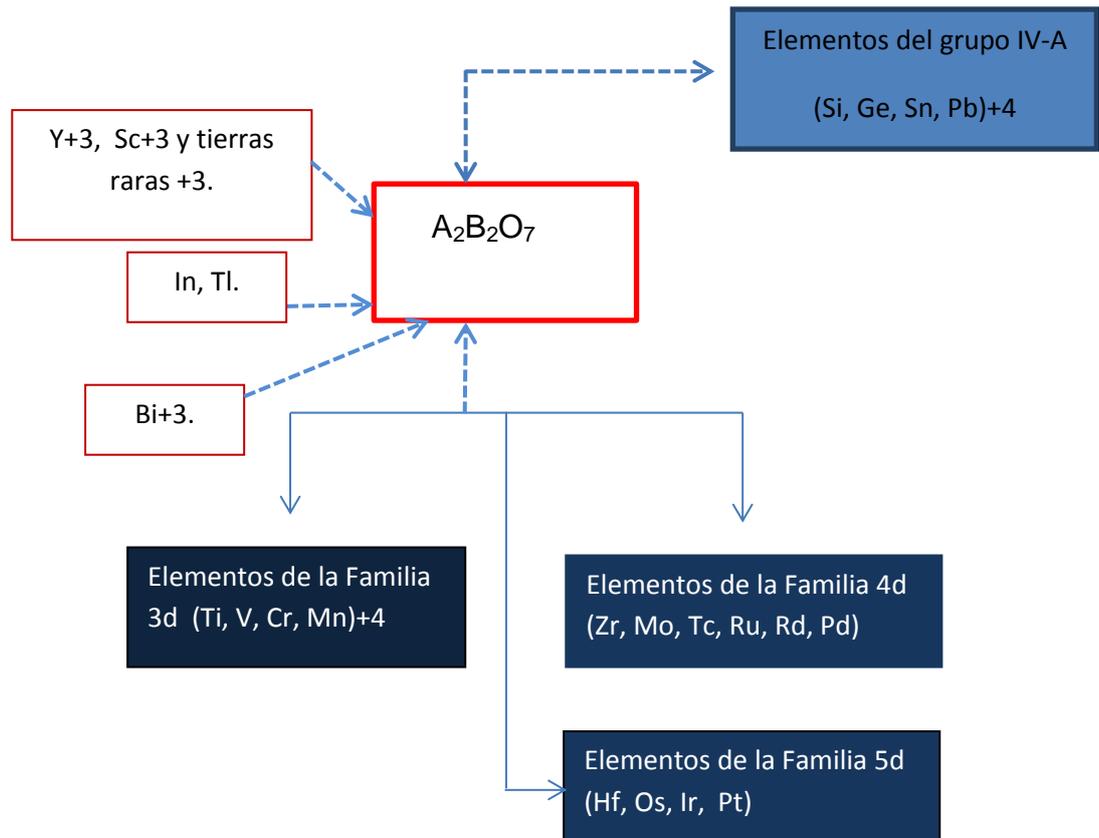


FIGURA 4. Algunas combinaciones posibles de elementos químicos para la síntesis de pirocloros.

2.3. Estructura tipo Fluorita y Fluorita defectuosa con estequiometría $A_2B_2O_7$ tipo pirocloro.

Estructura tipo Fluorita: la fluorita es un mineral con fórmula CaF_2 que cristaliza en un sistema FCC (cúbico centrado en las caras), donde los cationes Ca^{2+} se encuentran centrados en las caras del cubo y los iones F^- ocupan todos los huecos tetraédricos. La fluorita pertenece al grupo espacial $Fm\bar{3}m$ y tiene un parámetro de red de 5.46 \AA^{12} , ver figura 5.

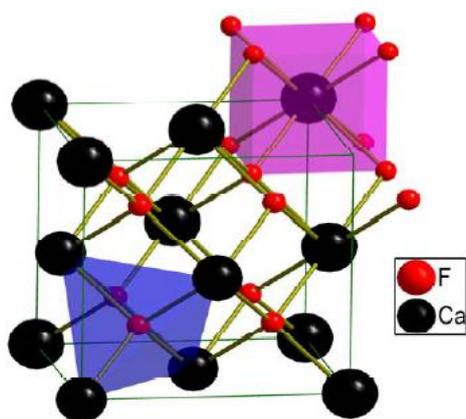


FIGURA 5. Celda tipo Fluorita: coordinación cúbica para los iones Ca^{2+} con 8 iones F^- y tetraédrica para los iones F^- coordinados con 4 iones Ca^{2+} .

Para mantener una estructura tipo fluorita ideal la relación de radios entre un catión y un anión debe ser de 4.38. En una estructura tipo antifluorita los aniones adoptan un arreglo cúbico centrado en las caras con los cationes ocupando todos los huecos tetraédricos²⁵.

Todos los sólidos contienen defectos o imperfecciones de estructura o composición, es útil distinguir a los defectos puntuales que se presentan en posiciones aisladas, como puede ser la ausencia de un ion de su posición usual (vacancia) o la presencia de un ion en una posición que ordinariamente no está ocupada (defecto intersticial).¹³ Los sólidos presentan una tendencia termodinámica a tener defectos puntuales, porque los defectos introducen desorden en una estructura que de otro modo sería perfecta.

El defecto Schottky es el principal defecto puntual en los haluros alcalinos y se presenta de tal forma que existen igual número de vacancias aniónicas y catiónicas con el fin de preservar la electroneutralidad del cristal⁴⁰.

Otro tipo de defecto puntual es el Frenkel que se produce cuando un ion se desplaza de su sitio cristalográfico y ocupa un intersticio que normalmente se encuentra vacío⁴⁰ formando una vacancia catiónica o aniónica.

Los tipos de defectos presentes en la estructura tipo fluorita defectuosa con estequiometría $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ tipo pirocloro consisten en la deficiencia de aniones, y en la formación de los defectos antisito definidos como el intercambio de posiciones entre los cationes A^{3+} y B^{4+} .

La estructura tipo pirocloro da origen a la estructura fluorita defectuosa con estequiometría $A_2B_2O_7$ tipo α -pirocloro debido a que un decremento en el valor de 1.46 en la relación de radios (A^{3+}/B^{4+}) provoca una transformación estructural desde un α -pirocloro ordenado a una estructura fluorita defectuosa con estequiometría $A_2B_2O_7$ tipo pirocloro. También conforme el valor en la relación de radios (A^{3+}/B^{4+}) tiende al valor de 1.46 y hasta el valor de 1.66 la estructura fluorita defectuosa con estequiometría $A_2B_2O_7$ tipo α -pirocloro se transforma a una tipo pirocloro ordenada²⁴. Ambas estructuras la α -pirocloro y la fluorita defectuosa con estequiometría $A_2B_2O_7$ tipo pirocloro difieren esencialmente en el desorden local alrededor de los cationes A^{3+} y B^{4+} resultado del intercambio entre estos dos iones y de la ocupación de distintos intersticios o huecos de los que se localizaban originalmente²⁴.

Se presenta una vacancia de un ion oxígeno como defecto puntual.

La presencia de dos sitios catiónicos el A^{3+} y el B^{4+} .

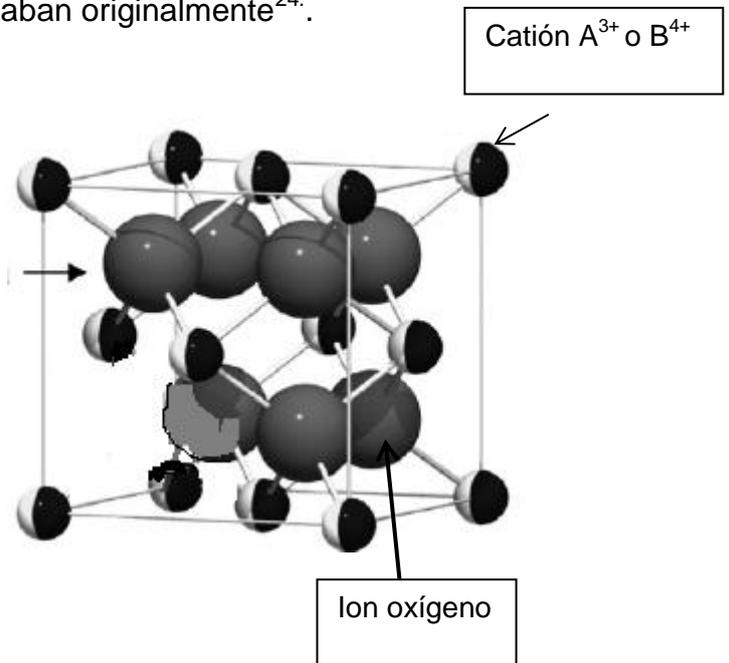


FIGURA 6. 1/8 de la celda unitaria de la Estructura Fluorita con defectos con estequiometría tipo pirocloro.

En la figura 6 se presenta 1/8 de la celda unitaria de la estructura tipo fluorita defectuosa con estequiometría del tipo pirocloro y en la figura 3 se indica su celda unitaria.

La transición ocurrida por la exposición a la radiación nuclear sobre las estructuras pirocloro consiste en su transformación a una estructura tipo fluorita defectuosa con estequiometría $A_2B_2O_7$ tipo pirocloro y posteriormente con una dosis mayor de radiación vuelve a cambiar a un estado amorfo²³, el cambio estructural desde una estructura tipo fluorita defectuosa con estequiometría $A_2B_2O_7$ tipo pirocloro al estado amorfo es de 10 dpa¹⁴. Un dpa es un desplazamiento por ion y significa que cada átomo en un material es desplazado en promedio una vez de su posición en la red cristalina, provocando defectos estructurales. Para el diseño de blindaje en los reactores nucleares con protección radiactiva es básico poseer un material resistente al daño producido por la exposición a la radiación nuclear, existen blindajes de reactores nucleares que para su fabricación requieren de materiales con valores de 3 dpa, lo que hace a los compuestos con estructura tipo fluorita con defectos materiales idóneos a utilizar para la construcción de los mismos²⁸.

El interés inicial en las estructuras tipo fluorita con defectos consistió en que se descubrió que son compuestos capaces de mantener sus estructuras cristalinas es decir resistir a la amorfización después de ser sometidos a radiación nuclear, por ejemplo compuestos como el $Er_2Ce_2O_7$ y el $Er_2Zr_2O_7$ han mostrado resistencia a la amorfización bajo radiación nuclear²⁸. La resistencia excepcional bajo radiación nuclear que poseen los compuestos con estructura tipo fluorita defectuosa con estequiometría $A_2B_2O_7$ tipo pirocloro es una propiedad crucial para promover su uso extensivo en la industria nuclear y en aplicaciones espaciales²⁸, ver figura 7.

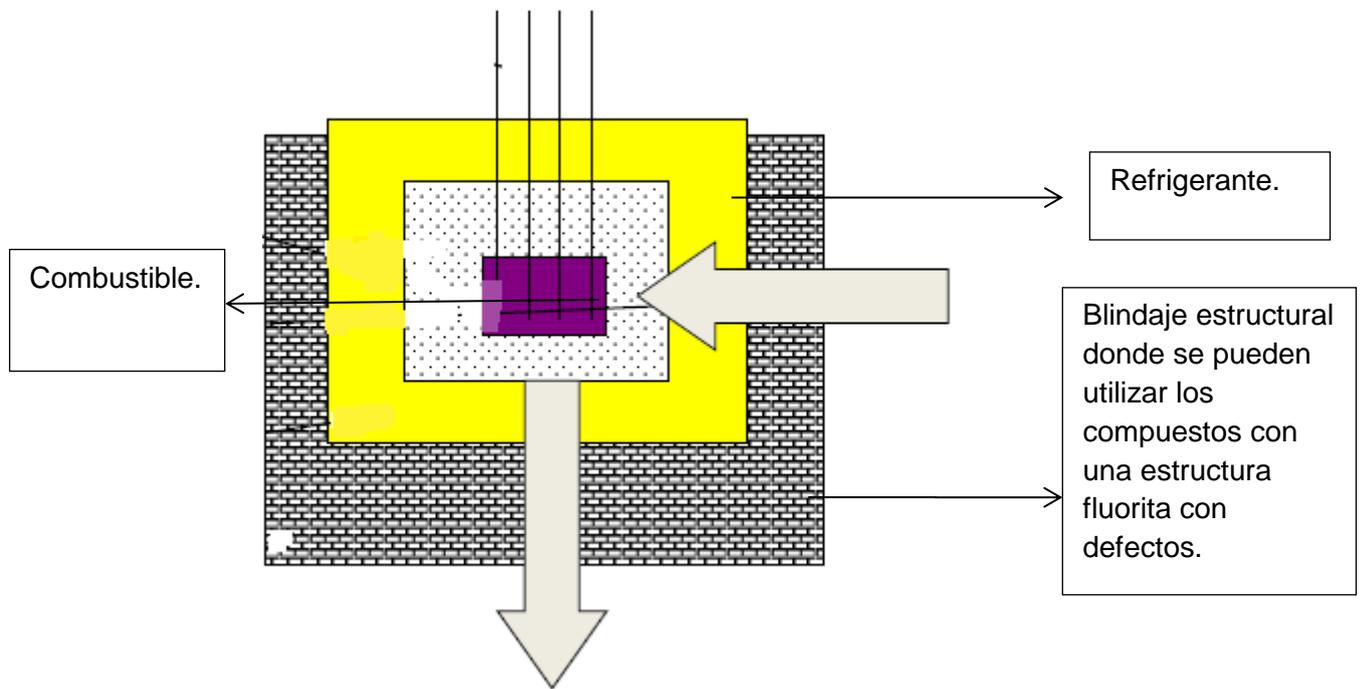


FIGURA 7. Esquema de un reactor nuclear de fisión.

Los óxidos que adoptan una estructura tipo fluorita con defectos tienen una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas que incluyen a los conductores iónicos utilizados como componentes de celdas de combustible ²⁴. La conductividad iónica de este tipo de compuestos es dependiente del ordenamiento de las vacancias del ion oxígeno presente en la estructura fluorita con defectos.

Este tipo de estructuras también presentan importantes propiedades físicas y químicas como: alta temperatura de fusión, alto coeficiente de expansión térmica, baja conductividad térmica, alta estabilidad térmica, alta estabilidad a la radiación y alta conductividad eléctrica.²⁴ Las características anteriores son útiles para el diseño de materiales que pueden funcionar como barreras térmicas o electrolitos sólidos.

En el área de la catálisis las estructuras de los compuestos utilizados como catalizadores suelen ser las del tipo fluorita, α -pirocloro y perovskita ¹⁷, también se tiene reportado en la literatura ¹⁷ casos de compuestos que presentan el fenómeno óptico de la luminiscencia con una estructura fluorita con defectos en vez de una del tipo pirocloro.

2.4. Lantanoides.

La serie de lantanoides involucra a los elementos químicos con número atómico del 57 hasta el 71 y también son conocidos como tierras raras porque fueron encontradas en minerales escasos presentes en la naturaleza. En 1778 fue encontrado en Suecia el mineral Iterbita que es una fuente de los elementos químicos Itrio, Erblio y Terbio, ocho años más tarde Berzelius aisló del mineral cerita el elemento lantanoide Cerio. Para el año 1968 todos los elementos lantanoides exceptuando el Prometio ya habían sido aislados e identificados¹⁷. En general los cambios en las propiedades químicas y físicas a lo largo de la serie de los Lantanoides son pequeños, por ejemplo el Lantano y el Lutecio encontrándose en lados opuestos de la serie son más similares en comportamiento químico que elementos alcalinos adyacentes como lo son el Na y el K. Los lantanoides se caracterizan por una ocupación gradual del subnivel 4f. Su estado de oxidación característico es de +3 aunque también el estado +2 es importante²² siendo el Eu^{2+} y el Yb^{2+} las especies más estables con este último estado de oxidación, el estado +4 se presenta en el ion estable Ce^{4+} . Los elementos lantanoides se encuentran en depósitos cuantiosos en minerales como la monazita en países como Escandinavia, Rusia y Estados Unidos. La distribución individual de los lantanoides en los minerales es tal, que en general el La, Ce, Pr y Nd constituyen aproximadamente el 90 % y el resto está formado por el resto de los lantanoides²².

La producción comercial de los lantanoides ha aumentado en la actualidad puesto que dentro de sus aplicaciones se encuentran la producción de magnetos permanentes, su uso como material fosforescente en las pantallas de televisión y como catalizadores en los automóviles²².

La separación de los lantanoides de otros elementos químicos se logra al precipitarlos como oxalatos o fluoruros en soluciones de ácido nítrico, para posteriormente conseguir aislar a los lantanoides entre si al utilizar técnicas de intercambio iónico.

Erbio.

El erbio es un elemento cuyo símbolo es Er, con un número atómico de 68, de color plateado, con una configuración electrónica de $(Xe)4f^{12}6s^2$ y presente en el mineral gadolinita procedente de Suecia. El Er es un elemento trivalente, maleable y relativamente estable en el aire.

Los iones Er^{3+} exhiben emisiones características en la región visible del espectro electromagnético, a continuación se enlistan las transiciones electrónicas con sus respectivas longitudes de onda y sus símbolos de términos atómicos: $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$ (546nm), $^2H_{11/2} - ^4I_{15/2}$ (523nm), $^2H_{9/2} - ^4I_{13/2}$ (554nm), $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$ (448nm) $^4I_{15/2} - ^4F_{9/2}$ (654nm)²⁵. y $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$ (675nm)²⁵.

Las aplicaciones del erbio son variadas; es utilizado habitualmente como filtro fotográfico y debido a su resistencia es útil como aditivo en metalurgia. Se utiliza en tecnología nuclear como absorbedor de neutrones, como dopante en amplificadores de fibra óptica, en conjunto con el vanadio rebaja la dureza de las aleaciones.

Los iones del elemento Er han sido ampliamente utilizados en dispositivos ópticos como: sensores, detectores infrarrojos y celdas solares porque poseen la propiedad de emitir radiación electromagnética en la región del visible cuando son excitados con radiación ultravioleta.

El Er_2O_3 es de color rosa y es utilizado como colorante en gafas de sol, joyería vidrios y esmaltes. Las fibras ópticas de silicio dopadas con erbio son el elemento activo en los amplificadores utilizados en comunicaciones ópticas. La fibra dopada conjuntamente con erbio e iterbio se utiliza en fibras láser de gran potencia, las cuales están reemplazando gradualmente a las fibras láser de CO_2 en aplicaciones de soldadura y corte.

El compuesto Er_2O_3 se caracteriza por su estabilidad química y térmica, su alta constante dieléctrica y su alto índice de refracción, películas del Er_2O_3 han sido utilizadas como protección contra la corrosión química³³.

Disproso.

El Disproso es un elemento cuyo símbolo es Dy, su número atómico es 66, su configuración electrónica es $(Xe)4f^{10}6s^2$ es un lantanoide que presenta brillo metálico plateado. El Disproso se encuentra principalmente en minas de China. Su estado de oxidación más estable es el +3, se disuelve fácilmente en ácidos minerales, concentrados o diluidos, con emisión de hidrógeno al momento de oxidarse. Los iones disproso exhiben emisiones características en la región visible del espectro electromagnético localizadas alrededor de 484nm y 575nm correspondiendo a luz de color azul y amarilla respectivamente que son propias de las transiciones electrónicas $^4F_{9/2} - ^6H_{15/2}$ y $^4F_{9/2} - ^6H_{13/2}$ ⁴.

Una de las aplicaciones del disproso consiste en usarlo para la fabricación de magnetos permanentes y retener el magnetismo a elevadas temperaturas²⁹. Existen capacitores cerámicos que para su fabricación requieren del disproso y en la producción del Terfenol-D (una aleación metálica utilizada en sistemas de sonar, en sensores, en inyectores de combustible y otros dispositivos mecatrónicos).

El disproso se usa con vanadio y otros elementos como componente de materiales para láseres. Su alta sección eficaz de absorción de neutrones y su alta temperatura de fusión de 1407°C sugieren su uso para barras de control en un reactor nuclear.

Lantano.

El lantano es un elemento químico cuyo símbolo es La, su número atómico es 57, su configuración electrónica es $(Xe)5d^16s^2$, presenta los estados de oxidación +3 y +2 siendo más estable el primero. Es un elemento maleable, dúctil y se encuentra en los minerales monazita $(Ce, La, Th, Nd, Y)PO_4$ y bastnasita $(Ce, La, Y)CO_3F$ en un porcentaje del 25% al 35% en contenido de lantano. Su obtención se basa en la reducción del LaF_3 con calcio.

El lantano se disuelve rápidamente en ácido sulfúrico diluido para formar soluciones de iones La(III) que existen en forma de complejos $((La(OH_2)_9)^{3+}$.

Los compuestos de lantano tienen numerosas aplicaciones como catalizadores, aditivos en vidrios, elementos de ignición en encendedores, en la fabricación de electrodos, el compuesto $La_2(CO_3)_3$ es usado como medicamento en enfermedades renales²⁵.

En automóviles híbridos gasolina- eléctricos se utilizan baterías de níquel con hidruros metálicos y grandes cantidades de lantano son requeridas para la producción de este tipo de carro, un típico automóvil híbrido eléctrico modelo Toyota Prius requiere de 10 a 15 kg de lantano³.

El compuesto La_2O_3 al ser agregado a los vidrios les confiere la propiedad de ser resistentes a los álcalis y también es usado en la fabricación de vidrios absorbentes de radiación infrarroja. Pequeñas cantidades de La agregadas al acero le ofrecen maleabilidad y ductilidad. El La también es utilizado como componente de las pantallas de rayos X.

Cerio.

El cerio es un elemento químico cuyo símbolo es el Ce, su número atómico es el 58, su configuración electrónica es $(\text{Xe})4f^26s^2$, presenta los estados de oxidación +3 y +4 siendo más estable el segundo. Resulta ser el elemento químico más abundante de la familia de los lantanoides y se encuentra en minerales como la cerita y la monazita.

Es un agente oxidante muy fuerte en solución acuosa ($E^\circ = 1.74 \text{ V}$) y se emplea como estándar volumétrico en titulaciones redox, algunas de sus sales como el nitrato de amonio y cerio (IV) ó el sulfato de cerio(IV) se utilizan en química orgánica como agentes oxidantes.¹⁹

El compuesto CeO_2 exhibe propiedades electrónicas excepcionales como la transparencia óptica en la región visible del espectro electromagnético, un alto índice de refracción, una alta constante dieléctrica y absorbe radiación electromagnética en la región del ultravioleta⁵

El elemento Ce tiene aplicaciones en el pulido de lentes, en las aleaciones de los imanes permanentes y en los catalizadores de los automóviles, el CeO_2 tiene la propiedad de funcionar como un almacenador de oxígeno y de aquí su uso en procesos catalíticos de oxidación.

El CeO₂ también tiene aplicaciones en la remoción de hollín del diésel y en la extracción de compuestos orgánicos de aguas contaminadas¹⁶.

El CeO₂ tiene la cualidad de ser transparente en la región del infrarrojo cercano en el espectro electromagnético lo que lo hace muy útil para la fabricación de cubiertas protectoras contra esta radiación. Recientemente el CeO₂ ha sido utilizado como electrolito sólido en celdas de combustible y para la fabricación de sensores de oxígeno, de CO y de biosensores de glucosa³⁵.

2.5. Luminiscencia.

Por luminiscencia se entiende la emisión de luz por un cristal, bajo la influencia de energía que le es impartida (por luz ultravioleta, rayos X, rayos gamma, partículas cargadas rápidas). Si el tiempo que media entre la introducción de la energía de excitación y la emisión de la luz es muy corto ($<10^{-8}$ s)³⁸, se denomina fluorescencia, si el tiempo es más largo, se denomina fosforescencia. Con respecto a los medios por los cuales es excitada la luminiscencia, se habla de:

1. Fotoluminiscencia, si la excitación es debida a la luz, radiación electromagnética, rayos X o rayos gamma.
2. Cátodo luminiscencia, si la excitación es causada por electrones rápidos.
3. Electroluminiscencia, si la excitación es debida a campos eléctricos.

De acuerdo con el tercer postulado de Bohr, durante una transición electrónica de un estado de energía E_1 hasta un estado de energía E_2 se emiten cuantos de luz $h\nu$, $h\nu = E_1 - E_2$. En un tipo de luminiscencia denominada como característica los niveles energéticos involucrados en la emisión de luz son los correspondientes a iones activadores como pudieran ser: el Dy³⁺ y el Er³⁺³⁸. En la luminiscencia no característica una transferencia de carga a través de la red cristalina constituye una parte esencial del proceso de luminiscencia³⁸. Una transferencia de carga implica que un electrón se desplaza de un orbital que tiene principalmente un carácter de metal a un orbital que tiene principalmente un carácter de ligando.¹⁹

Los espectros de emisión de iones libres están compuestos de un número de frecuencias discretas (espectros de líneas), los espectros de activadores luminiscentes se encuentran extendidos sobre un rango de frecuencias aunque siguen siendo bandas estrechas.³⁸

Las líneas espectrales que pueden ser absorbidas por un átomo pueden también ser emitidas dando lugar a espectros de absorción y emisión.

En general, el espectro de emisión contiene muchas más líneas espectrales que el espectro de absorción. Esto se debe a que a temperatura ambiente todos los átomos están en su estado normal (base o fundamental); por tanto, solo las transiciones permitidas del estado normal a los estados excitados pueden contribuir al espectro de absorción. En cambio, pueden contribuir al espectro de emisión las transiciones permisibles entre todos los estados excitados, incluyendo, por supuesto el estado normal. Si un átomo ha sido llevado desde el estado normal de energía E_0 , a un estado excitado de energía E_i , mediante la absorción de un cuanto $hf=(E_i-E_0)$ puede, posteriormente, volver a emitir el cuanto, mientras retorna al estado normal, o emitir cuantos más pequeños hf' correspondientes a transiciones desde el estado de energía E_i hasta estados excitados de energía E_k tales que $E_0 < E_k < E_i$. El espectro así emitido se llama espectro de fluorescencia o fluorescente y las longitudes de onda de las líneas espectrales emitidas son mayores que la correspondiente a la línea absorbida³⁸.

2.6. Métodos de Síntesis.

Probablemente es el método clásico el más usado para la síntesis de compuestos en estado sólido, consiste en la reacción directa de sólidos de una mezcla de los materiales iniciales. Usualmente los sólidos reaccionan con temperaturas de 800°C a 1500°C y el que se lleve a cabo la reacción química en estado sólido depende de factores como: el tamaño de partícula, de su homogenización y del grado de contacto entre los granos de los reactivos.

Las desventajas de utilizar el método clásico de síntesis de estado sólido consiste en que la formación de sólidos es controlado por la difusión de átomos y especies iónicas, lo que lo hace requerir de moliendas repetidas y de largos tiempos de calcinación (hasta de 48h)⁴⁰, convirtiéndole en un método de síntesis económicamente caro.

Un segundo método de síntesis para compuestos en estado sólido es el de coprecipitación y consiste en disolver sales metálicas de los cationes de interés para después evaporar gradualmente el solvente. Los cationes metálicos son precipitados juntos y el polvo obtenido resulta ser una solución sólida que contiene a los cationes de interés mezclados a escala atómica. La solución sólida presenta un alto grado de homogenización y por ello se requieren temperaturas menores a los 1000°C en los posteriores tratamientos térmicos, dichos tratamientos suelen ser de 700°C durante 2 horas para la obtención de la fase cristalina, las desventajas de este método de coprecipitación consisten en que es un método que no funciona en casos donde los reactivos a utilizar durante la síntesis tengan diferentes solubilidades en el solvente o que los reactivos no precipiten en el mismo grado al momento de evaporar el solvente. Tampoco resulta ser un método viable para la preparación de fases puras⁴⁰.

Un tercer método de síntesis es el sol-gel y es descrito con la formación de una 'suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido' (sol) y la posterior condensación de este sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel)³⁰. Posteriormente el gel se seca para formar una cerámica porosa y se calcina para obtener la fase cristalina.

Las propiedades de los materiales derivados del proceso sol-gel son influenciadas por las condiciones que se dan durante la formación del sol, del gel, del secado del gel y de la calcinación, una modificación de alguno de los parámetros del procesado sol-gel pueden cambiar las propiedades físicas y químicas del producto final³⁴.

La desventaja en el método sol-gel es la necesidad de utilizar precursores como lo son los alcóxidos metálicos para la formación del gel, dichos precursores son económicamente caros. Otro inconveniente resulta en que el tiempo de formación del gel puede tardar hasta 24 horas a una temperatura de 37°C³⁴.

En 1967, Munir et al desarrollaron el proceso de combustión explosiva como método de síntesis alternativo a las vías tradicionales. El proceso involucra una reacción autosostenida en una solución homogénea de diferentes oxidantes (nitratos metálicos) y combustibles (urea, glicina, hidrazidas)³² y está basado en la gelificación por concentración térmica de la mezcla de nitratos de los cationes metálicos de interés y del combustible orgánico, para llevar a cabo una posterior autocombustión del gel obtenido.

En este proceso se utiliza como fuente energética el calor liberado en la reacción a partir de los reactivos, dando lugar a un proceso autosostenido. En algunos casos es preciso activar el proceso ya que la entalpia de la reacción de síntesis no es suficiente para lograr que el proceso se autopropague, la activación se puede realizar al adicionar un combustible que puede oxidarse con los reactivos de la síntesis. La elección del combustible es importante, debido a que la exotermicidad de la combustión varía con el combustible modificando las características de los productos obtenidos. Los combustibles más utilizados son el tetraformato de triazina ($C_4H_{16}N_6O_2$), hidrazidas como la hidrazida maleica ($C_4H_4N_2O_2$), la carbohidrazida (CH_6N_4O), urea (CH_4N_2O) y el ácido cítrico ($C_6H_8O_7$). Todos estos compuestos difieren entre sí por su poder reductor y por la cantidad de N_2 (g), H_2O (v) y CO_2 (g) que liberan durante la combustión, siendo estos dos factores determinantes tanto de las condiciones de reacción (como la temperatura de flama, caracterizada por un aumento rápido de la temperatura de hasta $30^\circ C$ en un periodo de aproximadamente 5 minutos al inicio del proceso de combustión), como de la morfología, la porosidad y la formación de estructuras más o menos cristalinas de los productos obtenidos. Las proporciones de los combustibles se expresan usualmente en relación a la concentración y carga de los cationes que participaran en la síntesis por combustión, siendo la relación molar de urea respecto a los cationes metálicos trivalentes de 1:1.666 y de 1:2.5 para los cationes tetravalentes²⁰.

La urea es uno de los combustibles que se emplean con mayor frecuencia porque se trata de un compuesto de bajo costo económico y porque es capaz de suministrar temperaturas de flama (la temperatura de flama es indicativa del inicio de la reacción de combustión) más altas que los otros combustibles.

La reacción exotérmica que ocurre en el método de combustión es la oxidación del compuesto urea descrito con la siguiente ecuación química:



La combustión de la urea proporciona el calor necesario para la reacción de síntesis, el carácter exotérmico de la combustión provoca el calentamiento del sistema y con ello una elevación de su temperatura que termina con su autoignición.

Se tiene reportado en métodos de síntesis por combustión explosiva⁹ que el proceso experimental consiste en calentar con agitación magnética a una temperatura entre 100°C y 150°C la mezcla de nitratos metálicos y de urea presentes en solución acuosa, a esa temperatura se forma una solución homogénea. A continuación se introduce la solución acuosa a una mufla precalentada a una temperatura de 300°C a 500°C donde ocurre la ignición de la mezcla de reacción que es indicativa de la formación de los productos deseados y que se manifiesta de manera instantánea mediante una flama, con la formación de una espuma voluminosa de aspecto esponjoso.

Para obtener fases cristalinas de los productos deseados suelen realizarse calcinaciones de 12 horas a 500°C⁹.

Para la Síntesis de CeO₂ nanocristalino por el método de combustión explosiva se tiene reportado³⁴ después de la formación de la espuma calcinaciones a una temperatura de 400°C por tres horas.

También se tienen reportados en la literatura²⁹ la formación de los productos deseados por medio del método de combustión explosiva desde el momento de la formación de la espuma, con la diferencia que la reacción de combustión ocurre a una temperatura de 1000°C.

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

3.1 Difracción de Rayos X. (DRX)

Los rayos X fueron descubiertos por Wilhem Roentgen en 1895 y consisten en ondas electromagnéticas con una longitud de onda del orden de 1 \AA , la difracción es un fenómeno físico característico de las ondas y se basa en la desviación de la onda al encontrar un obstáculo. Max Von Laue sugirió que las distancias interatómicas de los cristales son también del orden de 1 \AA , por lo que propuso que las estructuras periódicas de los cristales pueden usarse para difractar los rayos X, basándose en las siguientes tres hipótesis: los cristales poseen una estructura periódica, los rayos X son ondas electromagnéticas, la longitud de onda de los rayos X es del mismo orden de magnitud que la distancia entre los planos presentes en los cristales.¹⁸

Los rayos X se producen cuando un haz de electrones es acelerado por una diferencia de potencial de 3 kV y colisionado contra una placa metálica frecuentemente compuesta del elemento cobre. Al ocurrir lo anterior los electrones incidentes tienen suficiente energía para ionizar los electrones situados en el nivel energético 1s de los átomos de Cu, a continuación un electrón en un orbital 2p o 3p ocupa la vacante del nivel 1s y la energía liberada aparece en forma de rayos X.

Cuando un haz de rayos X incide sobre un cristal parte de los rayos X lo atraviesan y parte de ellos son dispersados por los electrones externos de los átomos de los cristales, los rayos X dispersados interfieren constructivamente o destructivamente con señales de rayos X emitidas por parte de átomos vecinos, pero cuando la interferencia es constructiva las ondas se refuerzan creando un haz de rayos X difractado.

La ley de Bragg considera a los cristales como estructuras que poseen conjuntos de planos paralelos que actúan como espejos semitransparentes al reflejar un haz de rayos X incidente, para estudiar el fenómeno de la difracción en los cristales la ley de Bragg se enuncia matemáticamente con la siguiente igualdad: $n\lambda = 2d\sin\theta$ donde: λ es la longitud de onda de los rayos X; d es la distancia interplanar en los cristales; θ el ángulo de incidencia de los rayos X o ángulo de Bragg, y n es un número entero o un múltiplo de la longitud de onda de los rayos X.

En materiales cristalinos la ley de Bragg restringe los ángulos en los cuales la difracción puede ocurrir y la condición para que aquello ocurra es que la diferencia en sus caminos ópticos sea cero o un múltiplo entero de λ , en un cristal la diferencia en el camino óptico entre átomos situados en posiciones equivalentes en distintas celdas unitarias es $2d\sin\Theta$. La ley de Bragg puede ser utilizada para determinar la distancia interplanar de los planos en un cristal¹⁸.

En el método de polvos la muestra a ser analizada se pulveriza y se distribuye homogéneamente en un porta muestras al que se le hace incidir un haz de rayos X, en el polvo los cristales se encuentran distribuidos al azar respecto al haz incidente, algunos de los cristales estarán correctamente orientados de tal manera que sus planos podrán reflejar el haz incidente originando que la red cristalina sea capaz de difractar los rayos X incidentes en el ángulo de Bragg. Los rayos difractados son detectados por un detector móvil de estado sólido, la difracción proporciona una serie de picos en una tira de papel ofreciendo las posiciones e intensidades de los picos en un intervalo de 10 a 80 grados, dicho patrón es característico para cada compuesto cristalino y sirve para su identificación.

Para la identificación de los compuestos cristalinos se revisa que las posiciones y las intensidades de los picos proporcionados por el difractograma experimental coincidan con el de una colección de patrones de difracción editado por un comité de estándares de difracción de polvos.²¹.

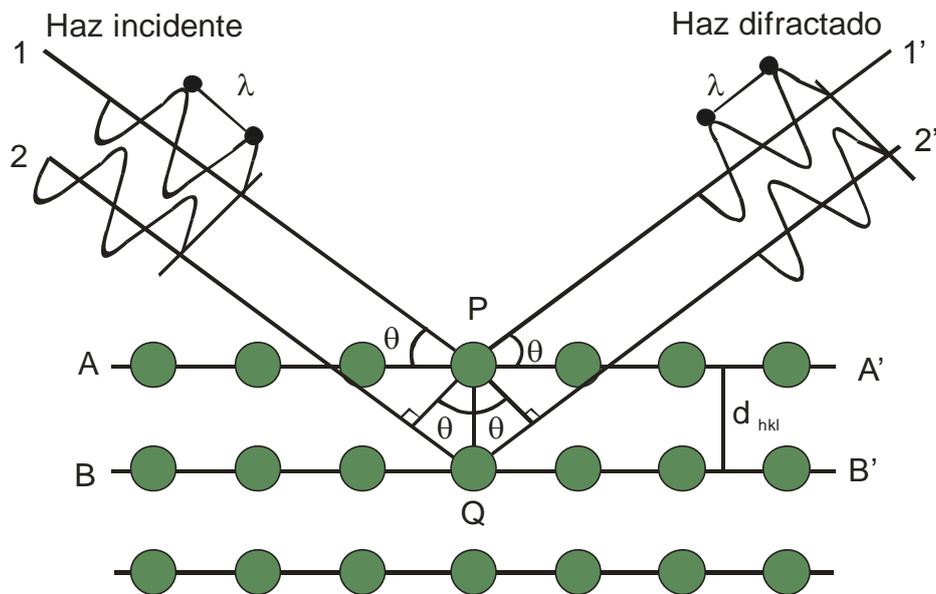


FIGURA 8. Representación de la difracción de un haz de rayos X en una familia de planos

3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Para examinar un sólido es necesario poder magnificarlo, lo anterior involucra instrumentos como el microscopio electrónico de barrido. Las morfologías presentes en los diferentes cristales pueden ser observados con éste microscopio el cual utiliza un haz de electrones para dar lugar a la imagen microscópica del cristal o del objeto de estudio, las características del microscopio electrónico de barrido se basan en una gran profundidad de campo lo que permite el enfoque de una gran parte de la muestra y una alta resolución que consigue la observación de características especialmente cercanas en la muestra.

La resolución del microscopio se encuentra entre los 4 y 20 nm, la información proporcionada se basa en la textura, forma, topografía, tamaño de partícula y detalles superficiales de los compuestos examinados.

El microscopio electrónico de barrido forma la imagen con los detalles más profundos de la superficie de la muestra, por lo tanto puede ser muy útil para estudiar las características morfológicas de la muestra y puede adaptarse a otras técnicas analíticas (fluorescencia de rayos X, por ejemplo) ⁸.

El microscopio electrónico de barrido se basa en barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña de alta energía para generar una imagen punto a punto siendo esta imagen la que representa las características topográficas de la muestra.

La muestra al ser observada requiere ser conductora, en caso de serlo la muestra se limpia y se pega a un pequeño portamuestras de aluminio, usando para ello un pegamento conductor (generalmente pintura hecha a base de plata o de carbón), en caso de no tener una muestra conductora, la muestra se recubre con una capa delgada de carbón o de metal para posteriormente ser barrida con el haz de electrones⁸.

3.3. Análisis elemental por Energía Dispersiva de Rayos-X (EDRX).

La técnica de espectrometría por dispersión de energía de rayos X (EDRX) se basa en la adquisición, identificación y cuantificación de rayos X emitidos desde una zona microscópica en una muestra que es bombardeada por un haz de electrones. Esta técnica se basa en que la configuración electrónica de cada elemento químico es diferente y al excitarlo emite un patrón característico de rayos X. La ventaja de este análisis es que permite identificar a los elementos químicos de la muestra a nivel cualitativo y cuantitativo. Los análisis elementales por energía dispersiva de rayos X usan una sonda electrónica microanalizadora (EDX) y un sistema de análisis (EDAX) para identificar, cualificar y cuantificar la composición química elemental de materiales sólidos incluidas las partículas microscópicas mediante imágenes adquiridas en el Microscopio Electrónico de Barrido.

La técnica se aplica en el estudio de la composición química de inclusiones o pequeñas partículas de material desconocido, en el análisis de la distribución de la concentración de los elementos químicos en una muestra heterogénea, ya sea en un punto, a lo largo de una línea o un área y en la composición química de películas delgadas sobre un sustrato. Esta técnica analiza todos los elementos químicos de la tabla periódica y su concentración mínima detectada varía desde el 0.1% al 1% en peso.

El mecanismo de identificación de elementos químicos en una muestra problema por EDRX es el siguiente: al incidir un haz electrónico acelerado sobre la superficie de un sólido se produce la pérdida de electrones localizados en orbitales atómicos internos de la estructura electrónica de los elementos químicos procedentes de la muestra problema, en este estado ocurre una transición electrónica desde un orbital atómico encontrado en un nivel energético superior al orbital vacío, dicha transición implica liberación de energía y son los análisis por energía dispersiva de rayos X los que se utilizan para detectarla, medirla y cuantificarla de acuerdo con la proporción de los diferentes elementos presentes en una muestra.

3.4. Espectrofluorimetría.

La técnica de Espectroscopía de Fotoluminiscencia se basa en hacer incidir luz de una longitud de onda sobre un material que la absorbe (excitación) y se mide la relajación por emisión de fotones de diferente energía, para constituir un espectro de emisión³¹. Los distintos componentes de los instrumentos para la medida de la fluorescencia son similares a los que se encuentran en los espectrofotómetros UV-Visible. El haz de la muestra pasa primero a través de un filtro o monocromador de excitación que transmite la radiación que provocará la fluorescencia pero excluye o limita la radiación con longitud de onda de la emisión fluorescente. La fluorescencia se propaga desde la muestra en todas direcciones, pero lo más conveniente es observar la que forma un ángulo recto con el haz de excitación, la radiación emitida llega a un fotodetector después de haber pasado por un segundo filtro o monocromador que aísla la fluorescencia para su medida.

En los espectrofluorímetros se utilizan filtros para seleccionar las longitudes de onda de los haces de excitación y emisión. Los componentes de los espectrofluorímetros generalmente constan de fuentes (lámparas, láseres,), filtros y monocromadores, detectores (fotomultiplicador), sistema electrónico.

Con la técnica de espectrofluorimetría se pueden obtener dos tipos de espectro, el de excitación que es una representación del número de fotones absorbidos por el material analizado en función de la longitud de onda y el de emisión donde se miden los fotones emitidos por parte del material luminiscente³⁹.

5. SECCIÓN EXPERIMENTAL.

4.1 Reactivos.

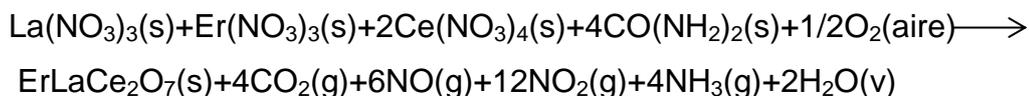
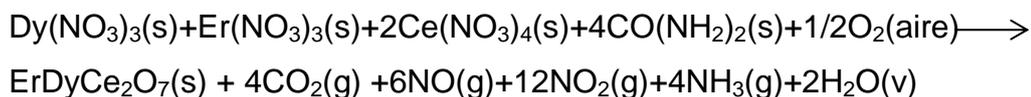
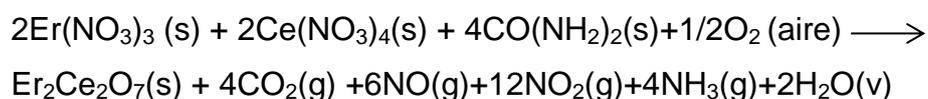
Tabla II. Substancias utilizadas en la síntesis de los compuestos luminiscentes.

Compuesto.	Pureza.	Marca.	Características.
Er_2O_3 (s)	99.99 %	Aldrich Chemical Co.	Higroscópico, absorbe CO_2 del aire, masa molar: 382 g/mol
$\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ (s)	99.99 %	Sigma.	Agente oxidante, masa molar: 548.2 g/mol.
Dy_2O_3 (s)	99.99 %	Aldrich Chemical Co.	Higroscópico, masa molar: 373.9988 g/mol.
La_2O_3 (s)	99.99 %	Aldrich Chemical Co.	Higroscópico, masa molar: 325.809 g/mol.
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (s)	99.99 %.	Sigma.	Soluble en agua, Masa molar: 60.06 g/mol,

4.2 Síntesis.

Para la síntesis de los compuestos: $\text{Er}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, $\text{ErLaCe}_2\text{O}_7$, $\text{ErDyCe}_2\text{O}_7$ se utilizó el método de combustión explosiva, respetando los siguientes pasos experimentales.

1. Pesar los reactivos: Er_2O_3 (s), $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ (s), Dy_2O_3 (s), La_2O_3 (s) y $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (s) para obtener 4 gramos de los productos deseados con base a la estequiometría de la reacción de síntesis.



2. Pesar la urea utilizada como combustible en el método de combustión explosiva considerando una relación molar de 1:1.666 y 1:2.5 para los cationes metálicos trivalentes y tetravalentes respectivamente³⁰. La cantidad total de urea a utilizar es la suma requerida para cada uno de los cationes metálicos.
3. Para la formación de los nitratos metálicos: $\text{Er}(\text{NO}_3)_3(\text{ac})$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{ac})$ y $\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{ac})$ agregar gradualmente y por separado 20 mL de HNO_3 concentrado con 68% de pureza a los reactivos: Er_2O_3 (s), Dy_2O_3 (s), La_2O_3 (s) hasta su completa disolución.
4. Por otra parte agregar H_2O (l) al compuesto $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ hasta su completa disolución.

5. Mezclar en una cápsula de sílice las soluciones de los nitratos metálicos por separado y el combustible urea respetando lo indicado en el punto 2³⁰.
6. Colocar la mezcla de reacción en una parrilla de agitación magnética a una temperatura de 100°C hasta la formación de una disolución homogénea y evaporación de la mayor parte del agua.

La disolución obtenida se colocó por un periodo de 10 minutos en una mufla precalentada a 500°C, e inmediatamente se bajó la temperatura hasta 25°C para sacar el producto obtenido. La síntesis para los compuestos Er₂Ce₂O₇, ErLaCe₂O₇ y ErDyCe₂O₇ se realizaron para obtener 4 g de dichos productos. A continuación se resume en una tabla la cantidad de materia obtenida de cada compuesto, el valor esperado de 4 g y el rendimiento.

Tabla III. Rendimientos obtenidos de los compuestos luminiscentes.

Compuesto.	Valor esperado en g.	Valor obtenido en g.	Rendimiento.
Er ₂ Ce ₂ O ₇	4.0	3.66	91.5%
ErLaCe ₂ O ₇	4.0	3.62	90.5 %
ErDyCe ₂ O ₇	4.0	3.64	91 %

Cálculo de rendimientos.

$$3.66 \text{ g de Er}_2\text{Ce}_2\text{O}_7 (100\%/4\text{g}) = 91.5\%$$

$$3.62 \text{ g de ErLaCe}_2\text{O}_7 (100\%/4\text{g}) = 90.5 \%$$

$$3.64 \text{ g de ErDyCe}_2\text{O}_7 (100\%/4\text{g}) = 91 \%$$

4.3 Mediciones Físicas.

Los equipos utilizados fueron: un difractómetro Siemens D5000 con radiación K_α de Cu con una longitud de onda de 1.54060nm; el equipo Jeol Modelo JFC 1100 en la MEB y EDRX; un Espectrómetro Marca Spectra-Pro Princeton Instruments, Modelo 1345 con un rayo láser de He-Cd con una λ= 325nm, a una potencia de 20 mw.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.1 Difracción de Rayos-X de Polvos.

El resultado de los difractogramas obtenidos experimentalmente de los compuestos: $\text{Er}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, $\text{ErLaCe}_2\text{O}_7$ y $\text{ErDyCe}_2\text{O}_7$ muestran el mismo tipo de estructura cúbica con grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, lo que significa que son isoestructurales. Ver figuras 9, 10 y 11.

También se utilizó el programa Match denominado "*Identificación de fases a partir de un patrón de difracción – versión 2.0*" para realizar la indexación utilizando las señales de difracción presentes en los difractogramas de rayos X. Ver resultados en las tablas IV, V y VI. Estos confirman la estructura tipo fluorita que corresponde al CeO_2 PDF [89-8436] dada la concordancia entre los patrones de difracción experimental en cuanto a los ángulos, intensidad e índices de Miller y el contenido en su base de datos. De la observación de las tablas, es pertinente señalar un desplazamiento mínimo (0.01- 1.00) de las distancias interplanares al sustituir el Er por el Dy y el Er por el La. Para las estructuras tipo pirocloro, se reporta en la literatura²⁶ los valores característicos 2θ de 14° , 27° , 36° y 50° con los índices de Miller (111), (311), (331) y (531) correspondientes. Estos valores de 2θ y sus índices de Miller descartan la estructura tipo pirocloro, y la ausencia del ángulo de 14° característico de dicha estructura.

La relación de radios A^{3+}/B^{4+} de los compuestos: $\text{Er}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, $\text{ErDyCe}_2\text{O}_7$, $\text{ErLaCe}_2\text{O}_7$ son: 1.035, 1.0587 y 1.195 respectivamente y están más cercanos a la fluorita defectuosa y no a la del α -pirocloro²⁴. La fórmula $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ indica la estequiometría.

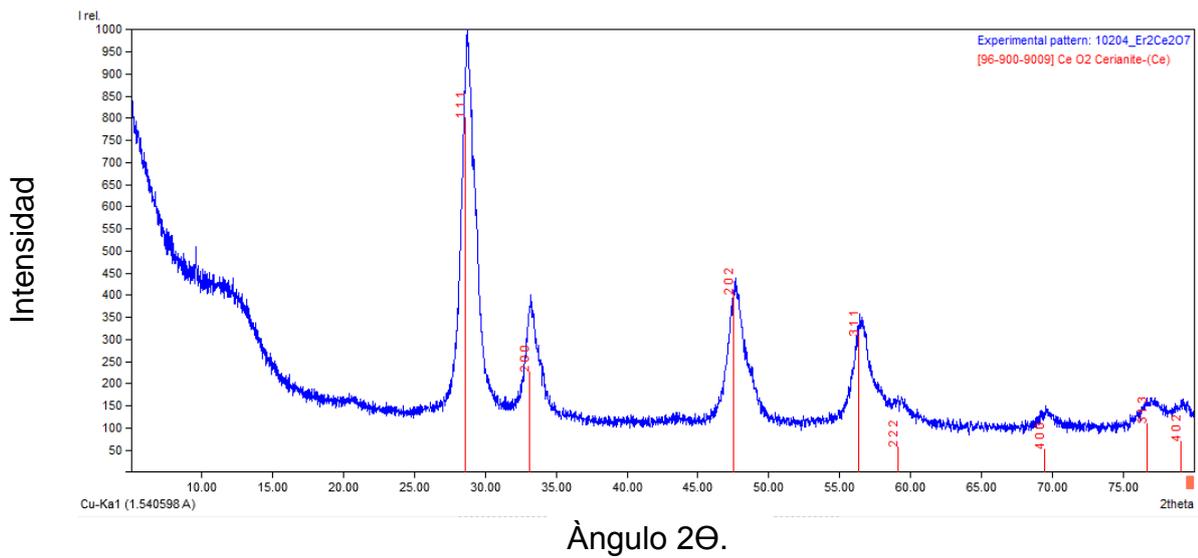


Figura 9. Difractograma de Rayos X del compuesto $\text{Er}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$.

Tabla IV. Ángulos, intensidades e índices de Miller del difractograma indexado para $\text{Er}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$.

Ángulo 2θ	Intensidad	Índices de Miller.
28.54	1000.0	(111)
33.04	299.4	(200)
47.52	357.4	(202)
56.40	264.7	(311)
59.17	48.4	(222)
69.46	37.1	(400)
76.72	43.0	(313)

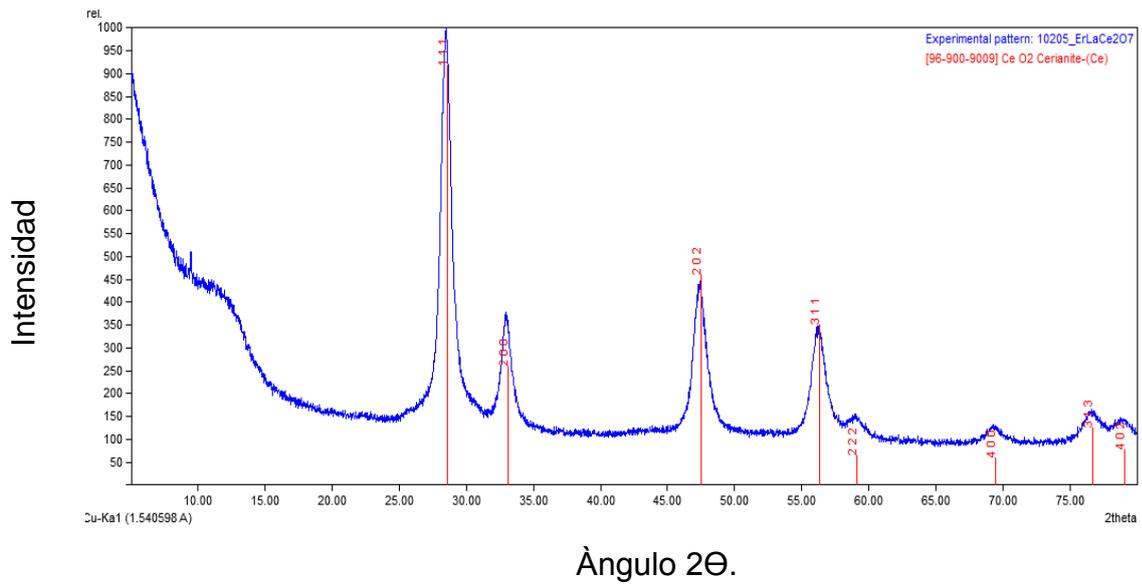


Figura 10. Difractogramas de Rayos X del compuesto $\text{ErLaCe}_2\text{O}_7$.

Tabla V. Ángulos, intensidades e índices de Miller del difractograma indexado para $\text{ErLaCe}_2\text{O}_7$.

Ángulo 2θ	Intensidad	Índices de Miller.
28.55	1000.0	(111)
33.04	281.7	(200)
47.53	367.4	(202)
56.30	270.5	(311)
59.08	54.1	(222)
69.42	44.1	(400)

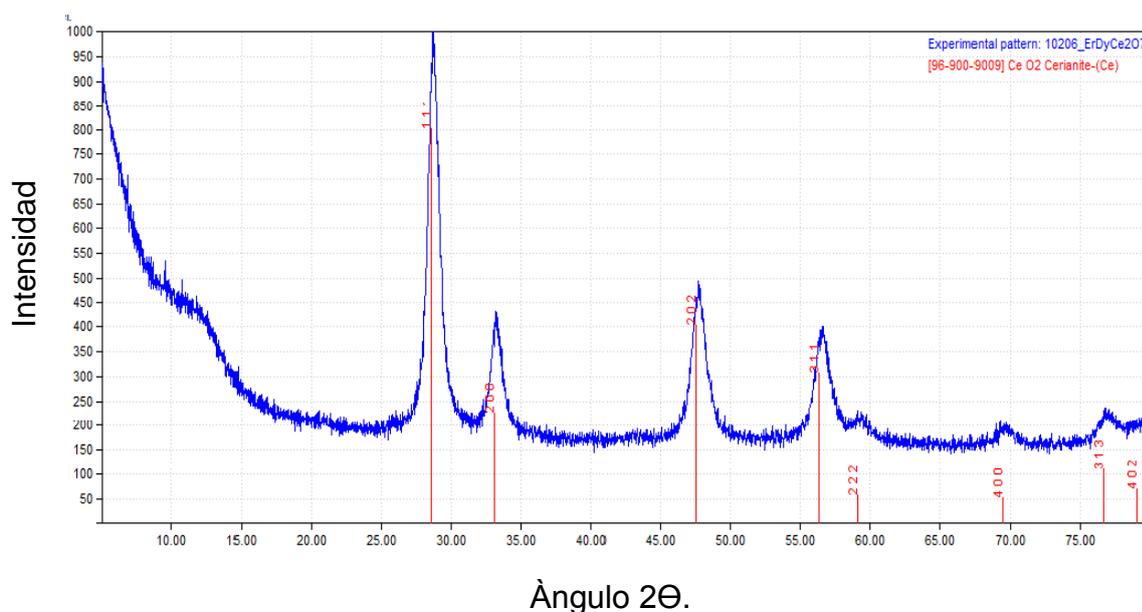


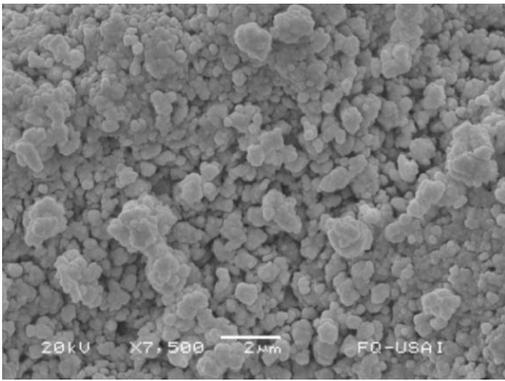
Figura 11. Difractogramas de Rayos X del compuesto $\text{ErDyCe}_2\text{O}_7$.

Tabla VI. Ángulos, intensidades e índices de Miller del difractograma indexado para $\text{ErDyCe}_2\text{O}_7$.

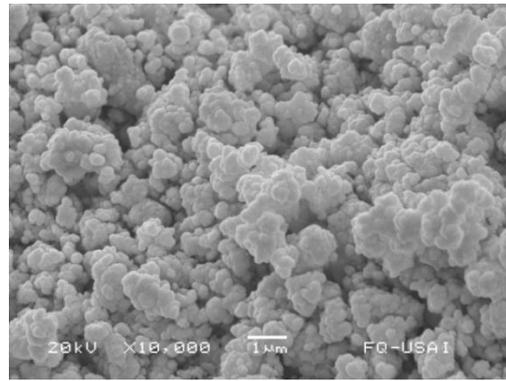
Ángulo 2θ	Intensidad	Índices de Miller.
28.60	871.4	(111)
33.00	204.2	(200)
47.58	346.5	(202)
56.35	242.7	(311)
59.16	53.3	(222)
69.53	40.7	(400)
76.74	56.8	(313)

5.2 Microscopía Electrónica de Barrido.

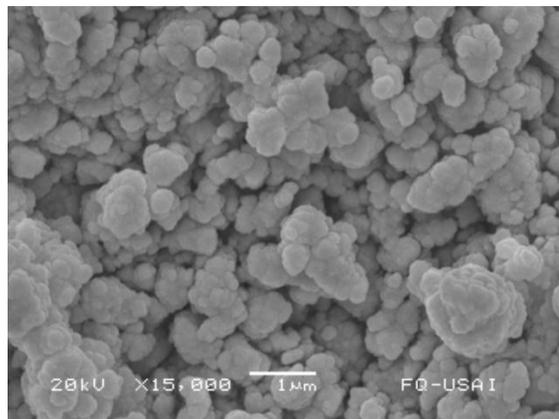
Las micrografías obtenidas con el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) de los compuestos $\text{Er}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, $\text{ErDyCe}_2\text{O}_7$, $\text{ErLaCe}_2\text{O}_7$, ver figuras 12, 13 y 14 muestran partículas globulares aisladas de aproximadamente $0.1\ \mu\text{m}$ y aglomeradas en cúmulos de $1.0\ \mu\text{m}$. Se puede observar que todos presentan el mismo tipo de morfología y tamaño.



(a) Aumento de 7500
Tamaño de 2 μm

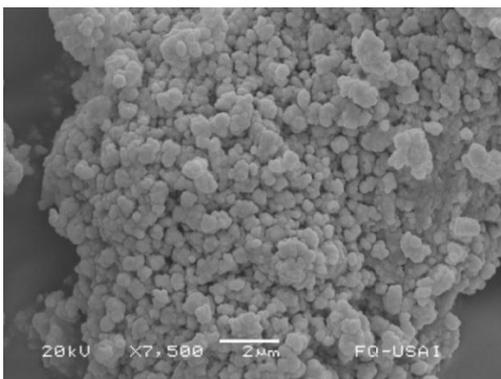


(b) Aumento de 10,000
Tamaño de 1 μm

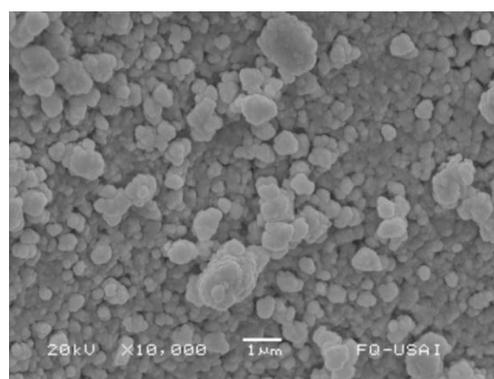


(c) Aumento de 15,000.
Tamaño de 1 μm

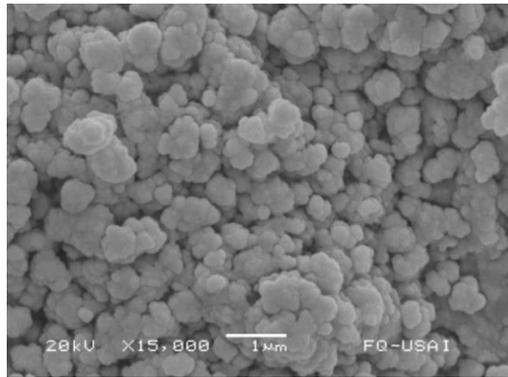
Figura 12. Micrografías del compuesto $\text{Er}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ (a), (b) y (c).



(a) Aumento de 7500
Tamaño de 2 μm



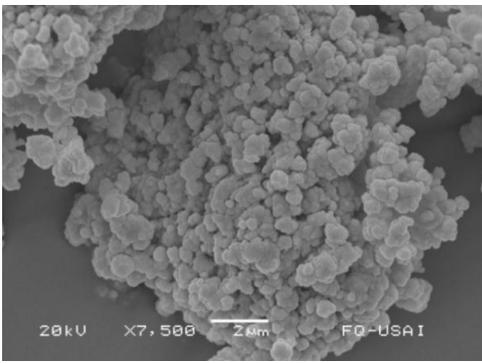
(b) Aumento de 10000
Tamaño de 1 μm



(c) Aumento de 15000

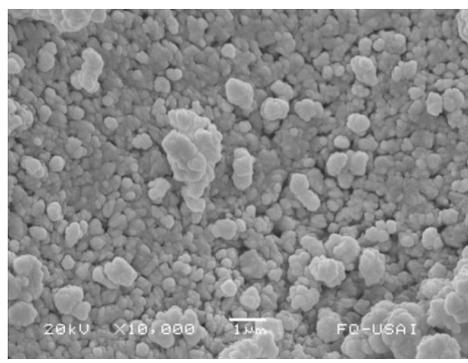
Tamaño de 1 μm

Figura 13. Micrografías del compuesto ErDyCe₂O₇ (a), (b) y (c).



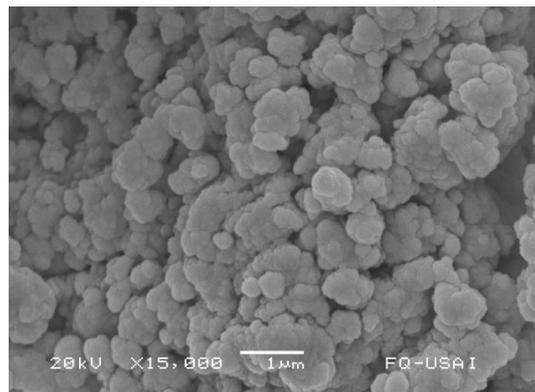
(a) Aumento de 7500

Tamaño de 2 μm



(b) Aumento de 10000

Tamaño de 1 μm



(c) Aumento de 15000

Tamaño de 1 μm

Figura 14. Micrografías del compuesto ErLaCe₂O₇ (a), (b) y (c)

5.3 Análisis Elemental por Energía Dispersiva de Rayos-X (EDRX)

Los resultados obtenidos mediante el Análisis Elemental por Energía Dispersiva de Rayos X, se muestran en las figuras 15, 16 y 17, lográndose observar únicamente los elementos correspondientes a cada uno de los compuestos obtenidos.

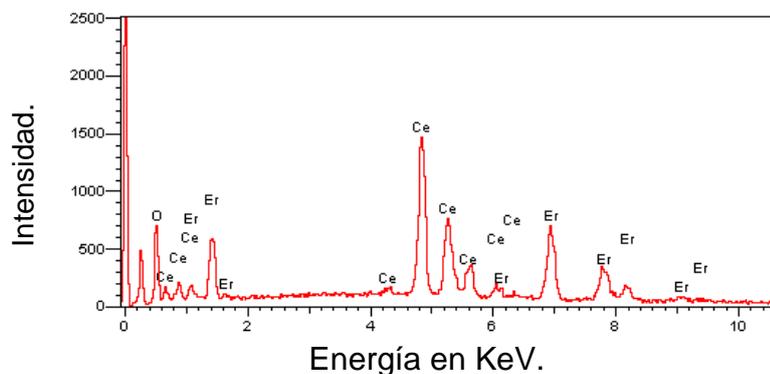


Figura 15. Análisis elemental por EDRX de $\text{Er}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$.

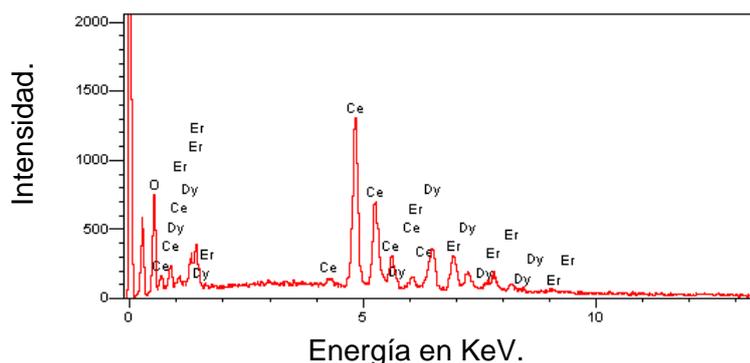


Figura 16. Análisis elemental por EDRX de $\text{ErDyCe}_2\text{O}_7$.

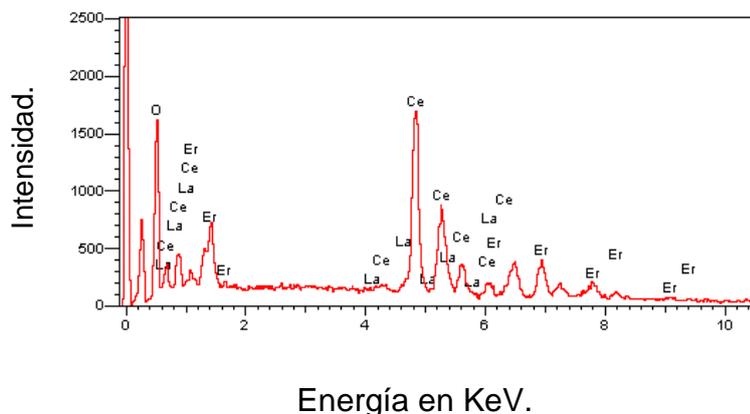


Figura 17. Análisis elemental por EDRX de $\text{ErLaCe}_2\text{O}_7$

5.4 Fotoluminiscencia.

El análisis del Espectro de Fotoluminiscencia del compuesto $\text{Er}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ mostrado en la Figura 18 presenta señales de emisión en la región visible del espectro electromagnético: de 400nm hasta 700nm. Las transiciones electrónicas atómicas suelen representarse en los espectros con bandas estrechas, se tienen presentes 4 picos de distinta intensidad: en 547nm, 561nm, 659nm y 679nm asociados a las transiciones electrónicas del Er^{3+} representados con los siguientes términos espectroscópicos:

$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (546nm), $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (554nm), $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ (654nm) y $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (675nm) respectivamente³³.

La banda ancha de 400nm hasta aproximadamente los 500 nm con un máximo de intensidad en los 475 nm es característica de transiciones electrónicas³¹ entre orbitales metálicos f del ion Ce^{4+} y orbitales moleculares t_{1g} de los iones O^{2-} también conocidas como transferencias de carga donde el Ce^{4+} actúa como centro metálico y el O^{2-} como ligando y son representadas como $f \rightarrow t_{1g}$.

El espectro de fotoluminiscencia revela un máximo de intensidad en 679 nm que corresponde a la luz roja del espectro electromagnético de la región visible.

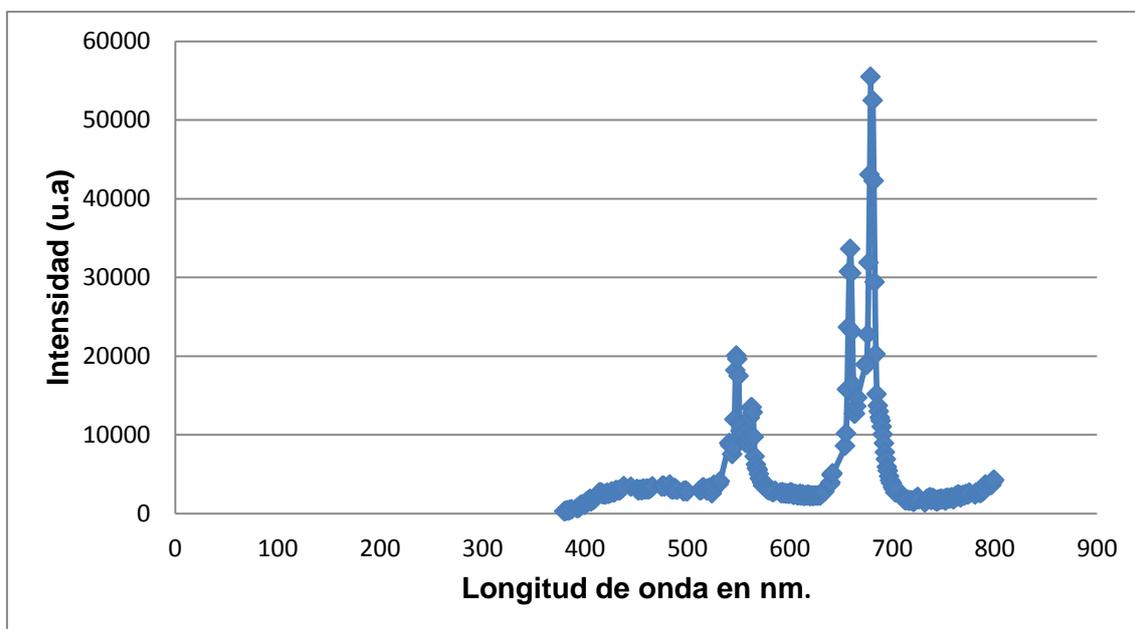


Figura18. Espectro de fotoluminiscencia del compuesto $\text{Er}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$.

En el espectro de fotoluminiscencia del compuesto $\text{ErDyCe}_2\text{O}_7$ que exhibe la figura 19 se pueden observar dos señales estrechas que son características de transiciones electrónicas atómicas del ion Er^{3+} , una en 676nm asociada a la transición $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ y otra en 653nm asociada a la transición electrónica $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$. Y la banda ancha que empieza desde los 400 nm y termina hasta aproximadamente los 650 nm con una intensidad similar a la del compuesto $\text{Er}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ y con un máximo en 476 nm que es típico de las transiciones electrónicas del ion Ce^{4+} al orbital molecular del O^{2-} que actúa como ligando³¹ ($f \rightarrow t_{1g}$).

Las transiciones electrónicas propias del ion Dy^{3+} son $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ ocurren a una longitud de onda de 484nm y 575nm respectivamente.²⁷ Aunque no se observan, pues de ocurrir tendrían una intensidad menor que la transición $f \rightarrow t_{1g}$.

El máximo de intensidad se registra en 476 nm correspondiente a la luz azul y con un ancho de banda que abarca desde los 400nm hasta los 620 nm característica de la transición $f \rightarrow t_{1g}$ ligando.³¹

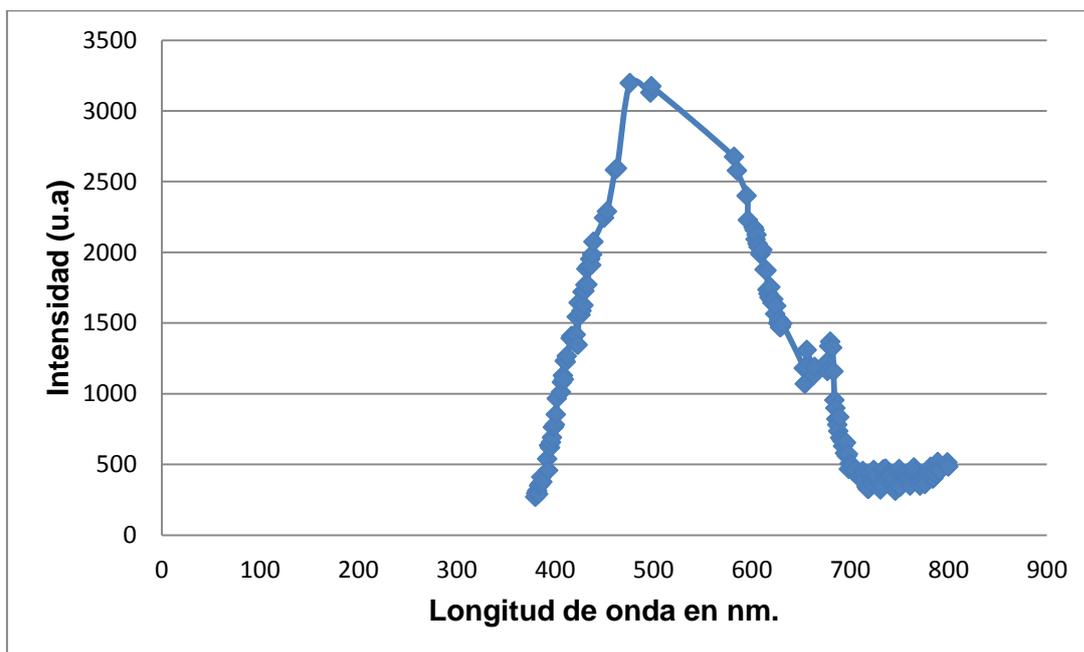


Figura 19. Espectro de fotoluminiscencia del compuesto $\text{ErDyCe}_2\text{O}_7$.

El espectro de fotoluminiscencia del compuesto $\text{ErLaCe}_2\text{O}_7$ que aparece en la figura 20 presenta cuatro señales estrechas en 547 nm, 551 nm, 657 nm y 678 nm correspondientes a las siguientes transiciones electrónicas del ion Er^{3+} : $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (546nm), $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (554nm), $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ (654nm) y $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (675nm) respectivamente³³.

También se presenta una banda de mayor intensidad con un máximo entre 430 y 450 asociado a transiciones electrónicas $f \rightarrow t_{1g}$ del orbital f del ion Ce^{4+} a un orbital molecular del ion O^{2-} que actúa como ligando³¹

En la literatura científica no se tienen reportados transiciones electrónicas para el ion La^{3+} en la región visible del espectro electromagnético.

El máximo de intensidad se registra en 450 nm correspondiente a la luz azul y con un ancho de banda que abarca desde los 400nm hasta los 600 nm característica de la transición $f \rightarrow t_{1g}$ ³¹.

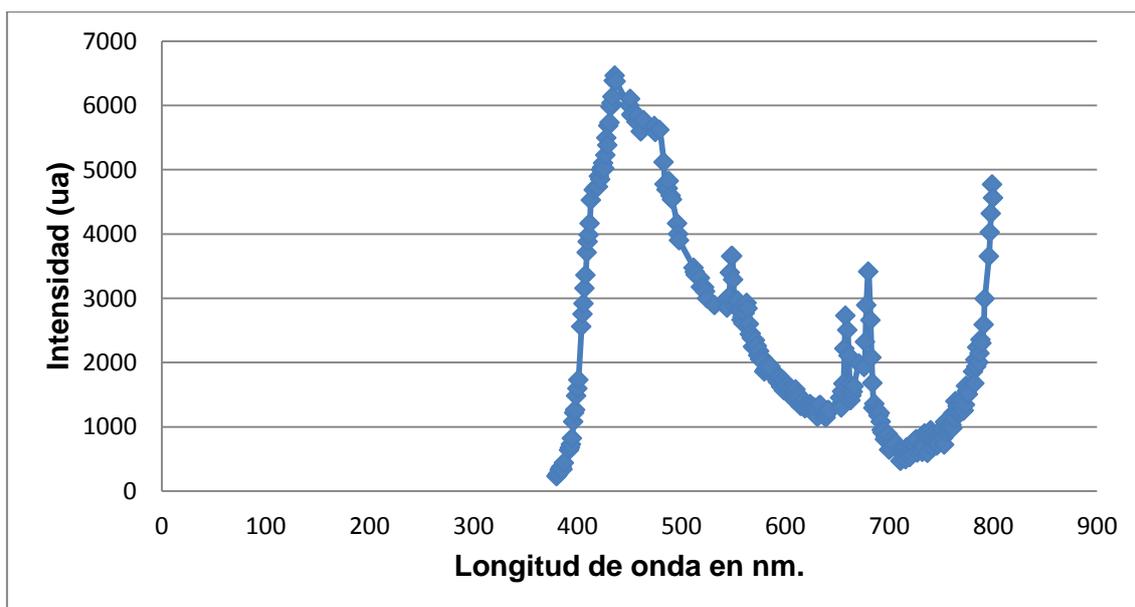


Figura 20. Espectro de Fotoluminiscencia del compuesto $\text{ErLaCe}_2\text{O}_7$.

6. CONCLUSIONES.

Se lograron los objetivos planteados al realizar la síntesis de los compuestos: $\text{Er}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, $\text{ErLaCe}_2\text{O}_7$ y $\text{ErDyCe}_2\text{O}_7$ por el método de combustión explosiva. Esta síntesis presentó la ventaja de obtener las fases puras y cristalinas de los compuestos deseados a una temperatura de 500°C en un lapso de tiempo de 10 minutos sin la necesidad de realizar calcinaciones posteriores como lo señalan diferentes autores algunos aumentan la temperatura hasta 1000°C durante dos horas lo que significa que el proceso térmico se realiza a temperaturas más elevadas y tiempos más largos lo anterior se refleja en un mayor costo energético. En este trabajo el método de combustión explosiva resultó ser: rápido, eficaz y económico para obtener $\text{Er}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, $\text{ErLaCe}_2\text{O}_7$ y $\text{ErDyCe}_2\text{O}_7$. Además los rendimientos obtenidos de los compuestos sintetizados fueron mayores al 90%, indicando la viabilidad del método de combustión explosiva.

Los difractogramas de rayos-X de los compuestos sintetizados muestran una estructura tipo cúbico de cerianita, grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. La relación de radios presente entre los cationes $\text{A} = \text{Er}^{3+}$, Dy^{3+} , La^{3+} y $\text{B} = \text{Ce}^{4+}$ y la estequiometría de pirocloro señalan se trata de fluoritas defectuosas.

La microfotografías de la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) revelan partículas aisladas globulares o formando aglomerados con un orden de magnitud en el tamaño de partícula de $0.1 \mu\text{m}$.

En las gráficas de la Dispersión Electrónica de Rayos X (EDRX) se registran únicamente los elementos involucrados en la composición química de los compuestos. Es decir los compuestos fotoluminiscentes no presentan impurezas.

Los compuestos sintetizados son luminiscentes de acuerdo a los espectros de emisión de fotoluminiscencia.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Al-kuhaili M.F, Durrani S.M.A , Optical properties of erbium oxide thin films deposited by electron beam evaporation. Journal of thin solid films, Vol.1, (2006), 213-220.
3. Baurlen P. Antonius,. Toyota Prius. <http://www.cs-re.orgc.n/en/modules>, (2008).
4. Bin Yan, Bin Zhou, Photophysical properties of dysprosium complexes with aromatic carboxylic acids by molecular spectroscopy. Journal of Photochemistry and Photobiology, Vol. 171, (2005), 181-186.
5. Bin Yan, Xiaowen Cai, Photoluminescence Enhancement Effect of CeO₂ in Rare Earth Composites MM' O₃/CeO₂: Pr³⁺ (M= Ca,Si, M' = Ti,Zr). Journal of Fluorescence, Vol19, (2009), 221-228.
6. Blas P. Uberuaga, Kurt E. Sickafus, Journal of Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Vol.255, (2007), 151-157.
7. Castañeda Contreras J., Meneses Nava M.A, Visible Erbium Luminiscence in SiO₂-TiO₂-Er³⁺ sol gel powders. Journal of Optical Materials, Vol. 29, (2006), 38-42.
8. Cangalaya V. Luis., Curso de Microscopía Electrónica de Barrido, 3^a ed., Reverte, (2009), 47-57.
9. Chinarro E., B Moreno, D. Martín, L. González, E. Villanueva, D. Guinea, J.R. Jurado, Posibilidades del análisis de imagen para el estudio de la síntesis de materiales por combustión, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y vidrio, Vol. 44, (2005), 105-112.
10. Corella Chora Raúl, Tesis: Caracterización de películas luminiscentes de óxido de hafnio activadas con Eu³⁺ depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, Facultad de Química, UNAM, (2009), 1-5.

11. Cosio Castañeda Carlos, Tesis: Análisis Estructural y electrónico de un sistema magnéticamente frustrado por geometría: $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$, Facultad de Química UNAM, **(2011)**, 7-12.
12. Flores Sánchez C.N, Caracterización cristalográfica, eléctrica y magnética del α -pirocloro $\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{YO}_7$, Tesis de Licenciatura. UNAM **(2011)**, 12-17.
13. Fuentes Luis, Introducción al Método de Rietveld, Sociedad Mexicana de Cristalografía A.C, Centro de Investigación en Materiales Avanzados.**(2004)**, 27-32.
14. Garrido F., Fréderico Garrido., Sandra Moll, Gael Sattonnay, Lionel Thomé, Radiation tolerance of fluorite-structured oxides subjected to Swift heavy ion irradiation, Journal of Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 267, **(2009)**, 1451-1455.
15. Gellings J. Paul, Henry J.M, Solid state aspects of oxidation catalysis, Catalysis Today, Vol. 58, **(2000)**, 1-53.
16. Geordana Cornejo Pantelli, Realn Pereira Raquel, Alves Kopp Annelise, Berutti Amorin Felipe, Bergmann Pérez Carlos, Application of cerium oxide electrospum fibers in the catalytic combustión of methane, Journal of Applied Catalysis, Vol. 405, **(2011)**, 79-83.
17. Gunter H., Akos K., Kleinschmit P., Blue luminescent glasses, Registro Europeo de Patentes, **(1988)**, 1-11.
18. Hammond Christopher, The basics of crystallography and diffraction, 3^a edición, Oxford, **(2009)**, 223-229.
19. Huheey E. James, Keiter A. Ellen, Keiter L. Richard., Química Inorgánica: Principios de Estructura y Reactividad 4^a ed., Oxford, **(1997)**, 156-160.
20. J.J Kingsley, K.C. Patil, Materials Letters, Vol.6, **(1988)**, 6-17.
21. Jenkins R, Introduction to X-ray Power Diffractometry , 19 edición, Wiley-iner-science publication, **(1996)**, 178-186.

22. Johnson D.A , Adv. Inorg. Chem. Radiochemistry, Vol. 20, **(1991)**, 1-132
23. Kiel, Sarah Finkeldei, Stefan Neumeir, Clemens Walther, Dirk Bosbachí, Thorsten Stumpf, TRLFS of Eu^{3+} and Cm^{3+} doped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$: A comparison of defect fluorite to pyrochlore structures, Journal of Nuclear Materials, Vol. 433, **(2013)**, 479-485.
24. Lian J., Wong L., J Chen, K.Sun, The order-disorder transition in ion-irradiated pyrochlore, Journal of Acta Materials, Vol. 51, **(2003)**, 1493-1502.
25. Mandal B.P, Nandini Garg, Surinder M. Scharma, Preparation XRD and Raman spectroscopic studies on new compounds $\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (RE= Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Y) Pyrochlores or defect-fluorite?, Journal of Barc Newsletter, Vol. 26, **(2006)**, 400-407.
26. Mandal B.P, Tyag A.K, Pyrochlores: Potential multifunctional materials, Journal of Barc Newsletter, Vol. 313, **(2010)**, 6-13.
27. Martínez Chavez M., Morosini Meijuero M., Banco de Prácticas de Química del Estado Sólido, Facultad de Química, UNAM, **(2009)**, 11-12.
28. Mckittrick J., L.E. Shea, C.F. Bacalski, E.J. Bosze, La influencia de los parámetros en el procesado de óxidos metálicos luminiscentes producidos por combustión, Departamento de Mecánica Aplicada y Ciencia de Materiales, Estados Unidos, **(1999)**, 169-172.
29. Mimani T., Somrat Ghosh, Combustion synthesis of cobalt pigments: Blue and pink, Research Communications, **(2000)**, 892-896.
30. Meyer. G., Chem Review, Vol. 88, **(1988)**, 93-107.
31. Mora S. E., Laboratorio Central-IFUAP , Módulo de Espectrofluorometria, **(2008)** www.ifuap.buap.mx

32. Mukasyan S. Alexander, Singanahally T. Aruna, Combustion synthesis and nanomaterials, Journal of Current Opinion in Solid State Materials Science, Vol.17 , **(2008)** , 32-36.
33. Ogando Serrano M. Francisco, Sanz Gozalo Javier, Sauvan Patrick, Protección Radiactiva y Seguridad en el diseño de aceleradores de alta intensidad destinados a simular el daño por irradiación en materiales de fusión nuclear, **(2009)**.<http://www.portal.uned.es/portal/page>
24. Pascual Marcos Celia, Introducción a la Cristalografía y Mineralogía, **(2011)**.<http://www.ocw.uniovi.es/mod/resource/view.php>
25. Patterson A. Leigh, US FDA Approves Fosrenol (Lanthanum Carbonate) to Reduce Phosphate Levels in End-Stage Renal Disease Patients, Journal of Medical Physician, Vol. 27, **(2004)**, 4-9.
26. Qunigtao Li, Wenbo Ma, Mingjie Zhou, Luminiscent borate glass and preparation method thereof, Registro Europeo de Patentes, **(2012)**, 1-24.
27. Reddy A., Das S., Goel A., $\text{KCa}_4(\text{BO}_3)_3: \text{Ln}^{3+}$ (Ln= Dy, Eu, Tb) phosphors for near UV excited white-light-emitting diodes, Journal of AIP Advances, Vol. 126, **(2013)**, 1-15.
28. Rushton M.J.D, Cleave R.A, Christopher R. Stock, Antony R. Cleave, Simulation of defects and defect process in fluoride and fluorite related oxides: Implications for radiation tolerance, Journal Of Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Vol. 255, **(2007)**, 151-157.
29. Sander Hoenderdaal, Espinoza Tercero Luis, Weidemann-Marsheider Frank, Graus Wina, Can a dysprosium shortage threaten green energy technologies? Journal of Energy, Vol. 49, **(2013)**, 344-355.

30. Sandoval D.M, Sonia G., Caneiro A., Síntesis por Combustión de Geles, Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, Vol.28, **(2008)**, 29-37.
31. Seema R., Sandeep C.S, Philip R., Luminiscence and Optical properties of Sr_2CeO_4 Blue emitter, Journal of AIP Conference Proceedings, Vol 134, **(2011)**, 1273-1274.
32. Shriver F. Doward, Química Inorgánica Vol.2, Reverte **(1998)**, 795-780.
33. Streck W., Deren P.J. , K. Maruszewki., E Pawlik, W. Wojcik, Spectroscopic properties of erbium doped silica glasses obtained by sol-gel method, Journal of alloys and compounds,**(1998)**, 420-423.
34. Sharma Ashutosh, Sumit Bhattacharya, Das Siddhartha, Synthesis of Nanocrystalline Cerium Oxide by both Solid and Liquid Processing Routes, International Conference on Nanotechnology and Biosensiser, Vol.2, **(2010)**, 11-14.
35. Tadeusz Wiktorczyk, Piotr Bieganski, Eunika Zielany, Preparation and optical characterization of e-beam deposited cerium oxide films, Optical Materials, Vol. 34, **(2012)**, 2101-2107.
36. Terrel A. Vanderah, Igor Levin, Michael W. Lufaso, J. Inorganic Chemistry, An Unexpected Crystal-Chemical Principle for the Pyrochlore Structure, **(2005)**, 2895-2901.
37. Vasconcelos H.C., Meirelles M.G., Rivera López F., Journal of Rare Earths, **(2013)**, 18-26.
38. Van Der Ziel A., Electrónica Física del Estado Sólido, Prentice-Hall, **(1972)**, 232-240, 33.
39. Willar, Métodos Instrumentales de Análisis, Iberoamericana, **(2002)**, 215-220.
40. West A.R., Introduction to Solid State Chemistry, Ed. Willy Int. USA.1984.