



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

ESTUDIO DE YAG: Eu, Tb, Mn; SÍNTESIS Y  
PROPIEDADES ÓPTICAS

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:  
CORDERO CRUZ MIRIAM YEZET

ASESORA: DRA. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLÁN



DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO  
DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE

ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ  
Jefa del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán.

DEPARTAMENTO DE  
EXÁMENES PROFESIONALES

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos a comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Estudio de YAG: Eu, Tb, Mn; Síntesis y propiedades ópticas

Que presenta la pasante: Miriam Yezet Cordero Cruz

Con número de cuenta: 406012368 para obtener el Título de: Ingeniera Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

“POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU”

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 16 de agosto de 2013.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dra. Ana Leticia Fernández Osorio	
VOCAL	Dr. José de Jesús Pérez Saavedra	
SECRETARIO	Q. Aurora Karina Franco Francisco	
1er. SUPLENTE	M. en C. Bernardo Francisco Torres	
2do. SUPLENTE	M. en C. Pablo Hernández Matamoros	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

HHA/iac

---

## DEDICATORIAS

*A mis padres por todo el apoyo brindado, por su tiempo, comprensión y amor he logrado este sueño que comparto con ellos ya que esta es solo una forma de agradecerles todo lo que han hecho por mí.*

*Muy en especial a la mujer más importante de mi vida, mi mejor amiga, a la que le debo la vida y agradezco su comprensión y su gran apoyo emocional incondicional durante el tiempo que escribía esta tesis. Te quiero mamá.*

*A mi hermana, que gracias a ella veo la vida de otra forma, y siempre estaré con ella para cuidarla y protegerla.*

*Ingrid, gracias por ser el angelito que llegó a mi vida para darle luz. Con tu sonrisa, tu amor cambiaste mi vida, mi tiempo y mi forma de pensar. Hoy doy mi vida, mi alma y mis energías para sacarte adelante y enseñarte a vivir. Le pido a Dios que me permita vivir muchos años para acompañarte en lo dulce y lo amargo a lo largo de tu vida. Te prometo que nunca te fallaré y siempre estaré a tu lado. Te amo chaparrita.*

*Arturo, porque a pesar de la distancia siempre estás motivándome a seguir adelante, puesto que siempre creíste en mí y sobre todo por que puedo compartir contigo la bendición de poder ver crecer a nuestra hija. Te quiero, gracias por compartir este sueño conmigo.*

*A todos los miembros de mi familia, que ocupan un lugar especial en mi mente y corazón. Gracias por el apoyo brindado a lo largo de mi vida.*

*A mis amigos y amigas que siempre se han preocupado por mí y que comparten conmigo la felicidad de cumplir con este logro.*

---

## AGRADECIMIENTOS

*A todos los miembros del jurado quienes estudiaron mi tesis y la aprobaron. Gracias por dejarme concluir este sueño.*

*A mi asesora, la Dra. Ana Leticia por brindarme su apoyo incondicional durante todo este proceso y por creer en mí. Y sé que no sólo gané una buena asesora, sino que gané una bonita amistad la cual espero perdure por mucho tiempo.*

*A la FES Cuautitlán, por permitirme ser parte de esta gran institución de la cual me siento muy orgullosa. Por todos los conocimientos que adquirí y todos los profesores que conocí y que creyeron en mí, llegué a ser la persona y profesionista que soy ahora.*

*Un especial agradecimiento al Proyecto CONACYT CB-2011/165539 ya que sin su apoyo no habría podido completar y concluir con este trabajo de tesis.*

*Miriam Yezet Cordero Cruz*

# INDICE

Objetivos .....	1
Introducción .....	2
Capítulo I: Generalidades .....	3
1.1 Materiales luminiscentes .....	4
1.2 Aplicaciones de los materiales luminiscentes .....	7
1.3 Propiedades ópticas del $Y_3Al_5O_{12}$ .....	8
1.4 Estructura cristalina de tipo granate .....	8
1.5 Métodos de preparación .....	10
Capítulo II: Técnicas de caracterización .....	12
2.1 Difracción de Rayos X .....	13
2.2 Método de polvos: principios y usos .....	15
2.3 Espectrofotometría de fluorescencia .....	16
2.3.1. Teoría de la fluorescencia .....	16
2.4 Microscopía Electrónica de Barrido .....	18
Capítulo III: Parte Experimental .....	20
3.1 Materiales, Equipos y Reactivos .....	21
3.2 Preparación del YAG .....	22
3.3 Preparación de YAG:Eu <sup>3+</sup> .....	25
3.4 Preparación de YAG:Tb <sup>3+</sup> .....	25
3.5 Preparación de YAG:Mn <sup>2+</sup> .....	25
Capítulo IV: Resultados y Discusión .....	27
4.1 Identificación de fases cristalinas .....	28
4.2 Espectros de fluorescencia .....	36
4.3 Micrografías electrónicas de barrido .....	39

Capítulo V: Conclusiones .....	41
APÉNDICE I .....	43
APÉNDICE II .....	48
GLOSARIO .....	51
ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS .....	54
BIBLIOGRAFÍA .....	56

### ***Objetivo General***

1. Sintetizar mediante el método de co-precipitación de soluciones acuosas y posteriores tratamientos térmicos el compuesto cerámico  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) en fase única así como los sistemas dopados YAG:Eu<sup>3+</sup>; YAG:Mn<sup>2+</sup> y YAG:Tb<sup>3+</sup> a diferentes concentraciones de activadores de luminiscencia para contemplar sus aplicaciones en iluminación, LED's y recubrimientos cerámicos.

### ***Objetivos particulares:***

1. Caracterizar los sistemas cristalinos obtenidos mediante el método de difracción de rayos X (Método de polvos) para conocer sus estructuras cristalinas.
2. Obtener los espectros de fluorescencia de los diferentes sistemas para comprobar que son sistemas fotoluminiscentes y medir sus intensidades de emisión.
3. Obtener las micrografías de microscopía electrónica de barrido para estudiar la morfología de los sistemas sintetizados.



## *Introducción*

El sistema cerámico basado en óxidos de itrio y aluminio, incluye tres fases cristalinas:  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $Y_4Al_2O_9$  y  $YAlO_3$ , de los cuales las dos primeras son estables y la última es meta-estable.

La fase  $Y_3Al_5O_{12}$  presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo de tipo granate y el compuesto se conoce como YAG (itrio- aluminio- granate). Se caracteriza por presentar excelentes propiedades ópticas y por su gran estabilidad química.

Cuando esta estructura se dopa con cationes de tierras raras desarrolla interesantes propiedades ópticas (fluorescencia o fosforescencia) muy interesantes, las cuales los hacen aplicables en LED's (Light Emission Diode), lámparas fluorescentes, pigmentos fluorescentes, pantallas de plasma, etc. A estos materiales se les conoce también con el nombre de fósforos. Además el YAG dopado con  $Sb^{3+}$  se usa como láser de estado sólido.

El método más conocido para obtener este tipo de fósforos en esta fase cristalina es a través de la reacción en estado sólido entre  $Y_2O_3$  y  $Al_2O_3$  llevados a temperaturas superiores a los 1600 °C pero es difícil controlar la homogeneidad y la pureza a estas temperaturas. Por lo tanto, se han propuesto otras rutas de síntesis que aseguren la obtención de un material de alta calidad, tales como el método de sol-gel así como métodos hidrotérmicos.

En este trabajo de tesis se sintetizaron los sistemas:  $YAG:Eu^{3+}$ ;  $YAG:Tb^{3+}$ ;  $YAG:Mn^{2+}$  utilizando el método de síntesis basado en coprecipitación de soluciones acuosas, partiendo de sales metálicas y tratamientos térmicos posteriores para obtener los siguientes sistemas policristalinos:  $YAG:Eu^{3+}$ ;  $YAG:Tb^{3+}$ ;  $YAG:Mn^{2+}$ . El catión  $Mn^{2+}$  no es un catión de tierras raras, sin embargo está reportado como activador de luminiscencia. Las técnicas de caracterización de estos sistemas sintetizados en el presente trabajo son: Difracción de Rayos X (XRD) por el método de polvos, Espectrofotometría de Fotoluminiscencia (PL) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

# ***Capítulo I: Generalidades***

### ***1.1 Materiales luminiscentes***

Los materiales luminiscentes (también llamados fósforos) se caracterizan por la emisión de luz como consecuencia de energía absorbida, energía mayor a la del equilibrio térmico. El fenómeno de luminiscencia puede ocurrir como resultado de diferentes clases de excitación.

Fotoluminiscencia usa fotones o luz, frecuentemente radiación electromagnética en la región ultravioleta (UV) del espectro electromagnético para excitación, electroluminiscencia usa energía eléctrica, cátodo-luminiscencia usa rayos catódicos o electrones para proveer energía, bio-luminiscencia utiliza energía de reacciones bioquímicas. La Figura 1.1.1 muestra imágenes de materiales fluorescentes.



*Figura 1.1.1 Materiales fluorescentes*

La fluorescencia efectivamente cesa cuando la fuente de excitación es removida. Para intervalos de tiempos mayores el proceso se conoce como fosforescencia, la cual puede continuar aún si la fuente de excitación es removida [1].

La luminiscencia se origina en estados electrónicamente excitados en átomos y moléculas, el proceso de emisión es gobernado por las reglas de selección de la mecánica cuántica. Generalmente las intensidades debidas a transiciones prohibidas son más bajas que las debidas a transiciones ópticas permitidas.

El tiempo durante el cual la intensidad de la emisión disminuye como  $1/e$  o  $1/10$  (para decaimiento exponencial e hiperbólico respectivamente) se llama tiempo de decaimiento. En

fluorescencia el tiempo que dura la emisión se ubica entre 100 ps - 50µs y para fosforescencia es de 1µs – 10 s.

Los fósforos, son en su mayoría materiales sólidos inorgánicos que consisten de una estructura cristalina huésped, usualmente dopada con impurezas también llamadas activadores de luminiscencia, la concentración de estas impurezas es muy baja, ya que se reporta que a altas concentraciones la eficiencia de la luminiscencia disminuye [2].

La energía de absorción, la cual es necesaria para producir la luminiscencia toma lugar en la estructura huésped y en impurezas, esta energía puede ser transferida a la estructura huésped por un proceso llamado transferencia de energía, pero la emisión se produce solo en los iones impureza. El color de la emisión puede ajustarse seleccionando el tipo de ion sin cambiar la estructura huésped.

Las estructuras huéspedes utilizadas como fósforos se clasifican en dos principales categorías:

a) Estructuras iónicamente enlazadas, materiales aislantes como  $\text{Cd}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  y apatita  $3\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{ClF})_2$ . En estos existen niveles discretos de energía que están asociados con el ion activador y estos niveles son modificados por el ambiente de la estructura cristalina huésped. Para fósforos iónicos el modelo coordinado configuracional es un modelo útil para representar cualitativamente el proceso de luminiscencia [3].

b) Estructuras enlazadas covalentemente, sulfuros semiconductores tales como  $\text{ZnS}$ , en estos la estructura de la energía de bandas de la estructura huésped es modificada por niveles de energía localizados del ion activador.

La emisión es generada en un centro óptico que puede ser un ion de tierras raras o un ion complejo molecular. La emisión podría ocurrir en vacío cuando la transición óptica involucra solo estados electrónicos del ion. La luminiscencia característica puede consistir de bandas angostas o anchas, las anchas son observadas cuando el carácter del enlace químico en estado fundamental y excitado difieren considerablemente, estas son observadas en muchas

transiciones ópticas en metales de transición con orbitales d parcialmente llenos ( $d \rightarrow d$ ), también para transiciones en los niveles 5d y 4f de iones de tierras raras ( $d \rightarrow f$ ) y para emisiones en iones  $s^2$  (estos iones poseen un par perdido de electrones s) como en  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$ , o  $Sb^{3+}$  [4].

Bandas angostas son características de transiciones ópticas entre estados electrónicos con carácter de enlace químico del mismo valor para el estado fundamental y el excitado y por la misma razón para transiciones ópticas entre estados electrónicos que difícilmente participan en el enlace químico (transiciones  $f \rightarrow f$  en iones de tierras raras).

En procesos ópticos relacionados con estados electrónicos que participan en el enlace químico, la naturaleza del enlace (covalente, iónico) y la simetría del sitio en el cual el ion emite, desempeña un factor muy importante. Un ejemplo de una banda de emisión ancha ( $d \rightarrow d$ ) en la parte verde del espectro es la emisión de  $BaMgAl_{10}O_{17}: Eu^{2+}, Mn^{2+}$ , la banda débil de emisión corresponde a la transición  $d \rightarrow f$  en el ion  $Eu^{2+}$  [5].

La emisión verde se genera en iones  $Mn^{2+}$  de configuración electrónica de alto spin  $d^5$  (todos los electrones tienen sus spins orientados en la misma dirección), la transición óptica que da lugar a la emisión es  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$ . La configuración electrónica en estado fundamental y excitado son  $(t_{2g})^3 (e_g)^2$  y  $(t_{2g})^4 (e_g)^1$  respectivamente, la emisión generada refleja la manera en que las propiedades ópticas del ion dependen de su ambiente químico. Este material luminiscente puede ser aplicado como un fósforo verde en lámparas fluorescentes de alta calidad y en dispositivos de paneles de plasma.

Un ejemplo de emisión  $d \rightarrow d$  consiste de unas cuantas bandas angostas como es la emisión de  $Mn^{4+}$  en  $Mg_4GeO_5F$ : Mn el ion emisor es el mismo pero cambia su estado de oxidación y por lo tanto su configuración electrónica, la transición óptica corresponde a  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_2$ . Este fósforo puede ser usado como rojo primario en lámparas fluorescentes. Estas transiciones son transiciones prohibidas de spin y son lentas, el tiempo de decaimiento es del orden de ms.

La mayoría de los iones de tierras raras emiten bandas angostas debido a las transiciones ópticas dentro del orbital f, un ejemplo son los iones  $Tb^{3+}$  (configuración  $4f^9$ ) y  $Eu^{3+}$  (configuración  $4f^7$ ) [6].

Estos fósforos son aplicados en lámparas fluorescentes de alta calidad y el  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  es también usado en TV basada en tubos de rayos catódicos; los cuales al ser un haz de electrones actúan como fuente de excitación de los fósforos. Se conocen las bandas anchas de emisión para un número de iones de tierras raras debido a emisión debidas a transiciones electrónicas  $d \rightarrow f$  en  $Eu^{4+}$  o  $Ce^{3+}$ , estas transiciones son permitidas y consecuentemente muy rápidas (en el orden de  $\mu s$ ).

Las transiciones ópticas tienen lugar entre diferentes clases de orbitales o entre diferentes estados electrónicos de iones. Aquí también el ancho y la posición dependen del ambiente químico (número de coordinación) de iones.

El sistema fluorescente  $CaWO_4$  usado por décadas para la detección de rayos X se caracteriza por mostrar fluorescencia sin estar dopado, muestra luminiscencia debido a un mecanismo de transferencia de carga que se origina en el grupo  $(WO_4)^{2-}$  la transición implica transferencia de carga de iones oxígeno a un nivel vacío de niveles d en el ion tungsteno. Aquí el carácter del enlace químico cambia fuertemente reflejado en una banda ancha de emisión, en este material no hay dopantes introducidos, es activado por sí mismo [7].

## ***1.2 Aplicaciones de los materiales luminiscentes***

Una de sus principales aplicaciones es en iluminación (lámparas o focos fluorescentes), se utilizan como diodos emisores de luz (LED`s), en pantallas planas de TV, recubrimientos fluorescentes, para autenticidad de documentos (billetes, facturas, etc.), bio-marcadores en diagnósticos médicos.

### ***1.3 Propiedades ópticas del $Y_3Al_5O_{12}$***

$Y_3Al_5O_{12}$ , también conocido como YAG (granate de itrio y aluminio) es un óxido de itrio y aluminio que presenta estructura cristalina de tipo granate. Es el más importante material usado como láser de estado sólido cuando se encuentra dopado con  $Nd^{3+}$ , Nd:YAG, constituye el láser con  $\lambda_{emisión} = 1.06\mu m$ , este material ha sido ampliamente usado en aplicaciones médicas, militares e industriales desde su descubrimiento en 1964 [8].

YAG presenta un bajo coeficiente de expansión térmica, alta transparencia óptica, dureza y gran estabilidad química y mecánica, por lo que presenta importantes aplicaciones como material cerámico de alta temperatura, además de sus propiedades ópticas desarrolladas cuando se dopa con cationes de tierras raras [9].

Adicionalmente, cristales de granate en forma policristalina activados con  $Ln^{3+}$  presentan importantes aplicaciones en el campo de materiales ópticos, tales como escintiladores para detección de radiación de alta energía [10], LED blancos [11], y termometría de fluorescencia [12].

Debido a sus propiedades físicas y químicas el compuesto cerámico YAG presenta grandes aplicaciones como fósforo cuando se dopa con cationes activadores de luminiscencia tales como: Eu, Tb, Cr, Dy, Ce, Sm o Tm [13,14]. La intensidad de la radiación emitida depende del tipo de catión con que se dopa así como de su concentración, también depende de la pureza de la estructura huésped en este caso de YAG [15].

### ***1.4 Estructura cristalina de tipo granate***

Los granates deben su denominación a la semejanza del color de los cristales del granate inicialmente estudiados con el color de los granos del fruto de la granada.

Se han encontrado compuestos con estructura de granate de toda la gama de colores excepto azules. La alta dureza y la ausencia de foliación favorecen el uso de los granates como gemas.

Los granates tienen como fórmula general  $A_3B_2C_3O_{12}$  donde B y C pueden ser el mismo (como Y y Al en YAG) o con diferentes átomos o iones como en  $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}$ .

La estructura es cúbica centrada en el cuerpo y el grupo espacial que la representa es el  $1a3d$ , presenta tres posiciones cristalográficas diferentes, en las cuales se ubican los cationes dopantes: c, a y d dentro de la celda unitaria de YAG con números de coordinación 8, 6 y 4 respectivamente. Los iones A están rodeados por un dodecaedro distorsionado de 8 ligantes oxígeno, los iones B están rodeados por un octaedro distorsionado trigonal de ligantes oxígeno y los iones C rodeados de un tetraedro con ligantes oxígeno [16].

Algunos ejemplos de compuestos con esta estructura son:

Piropo  $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$

Almandino  $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$

Espesartina  $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$

Uvarovita  $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$

Grosularia  $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$

Andradita  $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$

La Figura 1.4.1 muestra imágenes de la estructura de tipo granate en poliedros de coordinación.

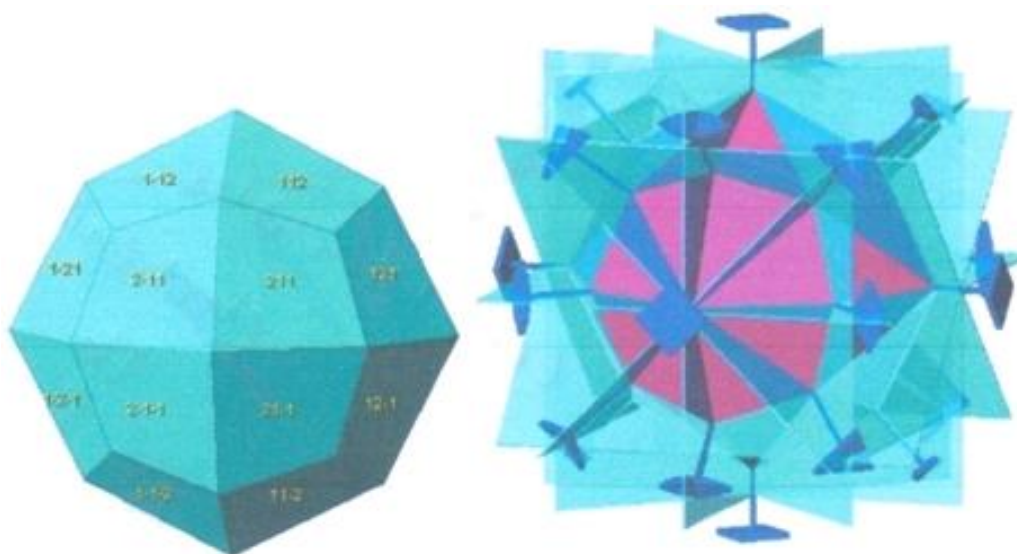
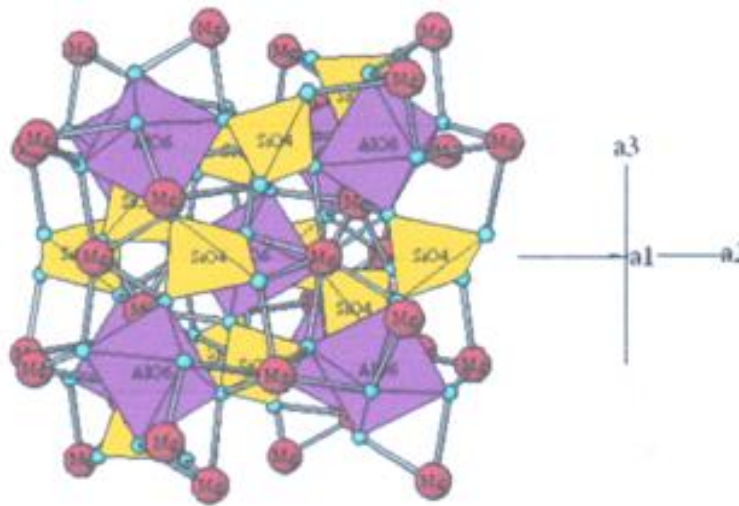


Figura 1.4.1 Formas cristalinas (izquierda) y simetría (derecha) de granate



La estructura está formada por cadenas de tetraedros, octaedros y cubos unidos por vértices como se observa en la Figura 1.4.2.



*Figura 1.4.2 Estructura cristalina de granate*

Los granates constituyen una de las principales familias que se comportan como huéspedes de dopantes luminiscentes, especialmente para iones lantánidos trivalentes.

En YAG, los iones  $Y^{3+}$  ocupan los sitios cristalográficos 24(c) y se encuentran dodecaédricamente coordinados a 8 iones oxígeno ( $O^{2-}$ ). Los iones  $Al^{3+}$  ocupan dos sitios diferentes: 16(a) coordinado octaédricamente, es decir ligado a 6 iones  $O^{2-}$ ; y ocupan también la posición 24(d) con simetría tetraédrica. La estructura de granate se puede visualizar como un sistema interconectado de octaedros, tetraedros y dodecaedros unidos por  $O^{2-}$  ubicados en vértices [17].

### ***1.5 Métodos de preparación***

Polvos de YAG generalmente se preparan por reacciones en estado sólido [18,19] entre los óxidos  $Y_2O_3$  y  $Al_2O_3$  los cuales requieren un mezclado mecánico y un tratamiento extensivo de calor a  $1700^{\circ}C$ . No se utilizó el método de reacción en estado sólido debido a que el laboratorio de materiales cerámicos no cuenta con un horno que alcance dicha temperatura ( $1700^{\circ}C$ ), ni con los crisoles adecuados, los cuales deben ser de platino.

Además con este método se obtienen partículas de tamaño grandes (10-30  $\mu\text{m}$ ), y no es posible tener un control de la estequiometría.

También existen los métodos que utilizan soluciones acuosas los cuales presentan muchas ventajas como la excelente homogeneidad química en el producto final y temperaturas mucho más bajas. Estos métodos incluyen sol-gel [20,21], co-precipitación de hidróxidos [22,23], precipitación homogénea [24] y spray-pirólisis [25]. Con el método de co-precipitación es posible sintetizar YAG y YAG:  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  a bajas temperaturas (900  $^{\circ}\text{C}$ ) y si hay un control sobre la estequiometría.

En general la mayoría de los métodos de síntesis generan una mezcla de fases de óxidos de itrio y aluminio, que al hacer el dopaje se vuelve complicado el proceso, por lo que se hace necesario encontrar una ruta de síntesis que permita obtener fases únicas de YAG dopadas con activadores de luminiscencia.

# ***Capítulo II: Técnicas de caracterización***

## 2.1 Difracción de rayos X

Hay tres variables que dominan las diferentes técnicas de difracción de rayos X:

- Radiación: Monocromática o de  $\lambda$  variable.
- Muestra: Monocristal simple, polvo o pieza sólida.
- Detector: Contador de radiación o película fotográfica.

La Figura 2.1.1 muestra los elementos básicos para que se lleve a cabo el experimento de difracción de rayos X; en el cual se requiere una fuente de rayos X, la muestra de estudio y un detector que captura los rayos X difractados.

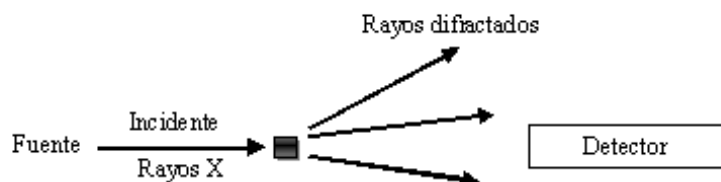


Figura 2.1.1 Experimento de la Difracción de Rayos X

En la Figura 2.1.2 se muestra un resumen de las técnicas más importantes para la difracción de rayos X.

Longitud de onda	Muestra	Detector	Método
Fija	Polvos	Contador	Difractómetro
		Película	Debye-Scherrer
	Guinier (Focussing)		
Variable	Cristal simple	Película	Rotación (Oscilación)
			Weissenberg
	Contador	Precession (Buerger)	
			Difractómetro Automático
Variable	Pieza sólida	Película	Laue

Figura 2.1.2 Técnicas de Difracción de Rayos X

Se puede obtener información sobre la estructura cristalina de un material utilizando difracción de rayos X. Cuando un haz monocromático (de una sola longitud de onda) del mismo orden de magnitud que el espaciamiento atómico del material lo golpea, los rayos X se dispersan en todas direcciones. La mayor parte de la radiación dispersa por un átomo anula la dispersada por otros átomos. Sin embargo, los rayos X que golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados. Este fenómeno se conoce como difracción.

Los rayos X se difractan de los planos de los cristales cuando se satisfacen las condiciones de la Ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Donde el ángulo  $\theta$  es el ángulo de incidencia,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia interplanar entre los planos que difractan los rayos X y  $n$  es el orden de la difracción, como se muestra en la Figura 2.1.3.

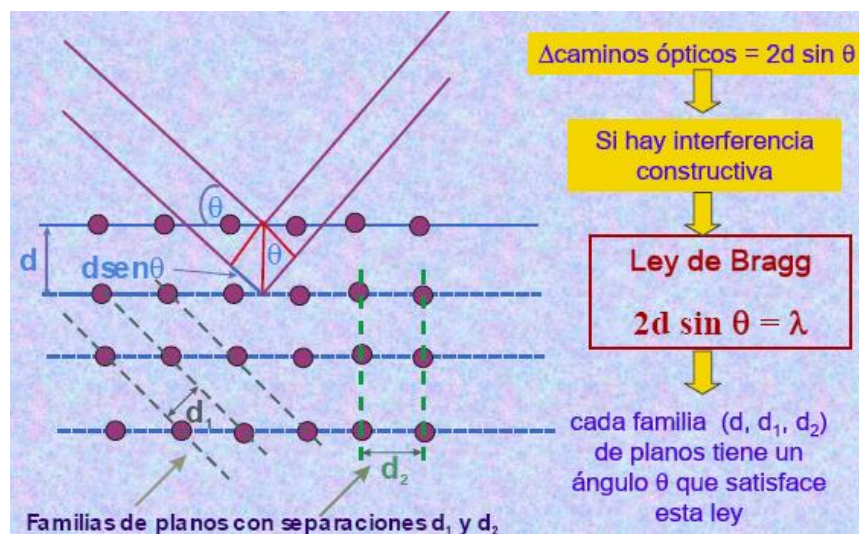


Figura 2.1.3 Ley de Bragg

## 2.2 Método de Polvos: Principios y Usos

La Figura 2.2.1 muestra una fotografía de un difractómetro de rayos X:



*Figura 2.2.1 Difractómetro de rayos X (método de polvos)*

Cuando el material se prepara en forma de polvo fino, siempre habrá algunas partículas de polvo cuyos planos (hkl) queden orientados en el ángulo  $\theta$  adecuado para satisfacer la Ley de Bragg. Por tanto, se producirá un haz difractado, a un ángulo de  $2\theta$  en relación con el haz incidente. En un difractómetro, un detector móvil de rayos X registra los ángulos  $2\theta$  en los cuales se difracta el haz, dando un patrón característico de difracción. Si se conoce la longitud de onda de los rayos X, se pueden determinar los espaciamientos interplanares y, finalmente, la identidad de los planos que causan dicha difracción.

El difractómetro identifica patrones de difracción de compuestos cristalinos, por comparación con los difractogramas del banco de datos, que forma parte del software del equipo. Este banco de datos cuenta aproximadamente con 200 000 compuestos inorgánicos; los cuales son proporcionados por “International Centre for Diffraction Data” [26]. El patrón de difracción de cada compuesto es como su huella digital. Para facilitar el trabajo de búsqueda se seleccionan los elementos que conforman el compuesto. La computadora lista posibles compuestos cristalinos. La comparación se hace por medio de los picos de intensidad de los difractogramas (donde se grafica  $I$  contra  $2\theta$ ). El difractograma que más se ajusta al obtenido

por la medición de la muestra en el análisis se considera el compuesto sintetizado, por lo cual no se requiere de un estándar interno para su caracterización. La técnica se caracteriza por ser no destructiva; es decir, puede identificar y cuantificar hasta 8 fases cristalinas en una muestra.

### ***2.3 Espectrofotometría de Fluorescencia***

La espectrofotometría de fluorescencia (también llamada fluorimetría o espectrofluorimetría) es un tipo de espectroscopía electromagnética que analiza la fluorescencia de una muestra. Se trata de utilizar un haz de luz, por lo general luz ultravioleta, que excita los electrones de las moléculas de ciertos compuestos y provoca que emitan luz de una menor energía, generalmente luz visible (aunque no necesariamente). Una técnica complementaria es la espectrofotometría de absorción. Los dispositivos que miden la fluorescencia se llaman fluorómetros o fluorímetros.

#### ***2.3.1 Teoría de la Fluorescencia***

Las moléculas tienen diferentes estados llamados niveles de energía. La espectrofotometría de fluorescencia se refiere principalmente a estados vibracionales y electrónicos. En general, las especies objeto de examen tendrán un estado electrónico basal (un estado de baja energía) de interés, y un estado electrónico excitado de mayor energía. Dentro de cada uno de estos estados electrónicos hay diferentes estados vibracionales.

En la espectroscopia de fluorescencia, primero se excita la muestra mediante la absorción de un fotón de luz, desde su estado electrónico basal a uno de los distintos estados vibracionales del estado electrónico excitado. Las colisiones con otras moléculas causan que la molécula excitada pierda energía vibracional hasta que alcanza el estado vibracional más bajo del estado electrónico excitado.

La molécula desciende luego a uno de los distintos niveles de vibración del estado electrónico basal, emitiendo un fotón en el proceso. Como las moléculas pueden caer a cualquiera de los diferentes niveles de vibración en el estado basal, los fotones emitidos tendrán diferentes energías y, por lo tanto, frecuencias. Así pues, mediante el análisis de las diferentes

frecuencias de luz emitida por espectrofotetría de fluorescencia, junto con sus intensidades relativas, se puede determinar la estructura de los diferentes niveles de vibración.

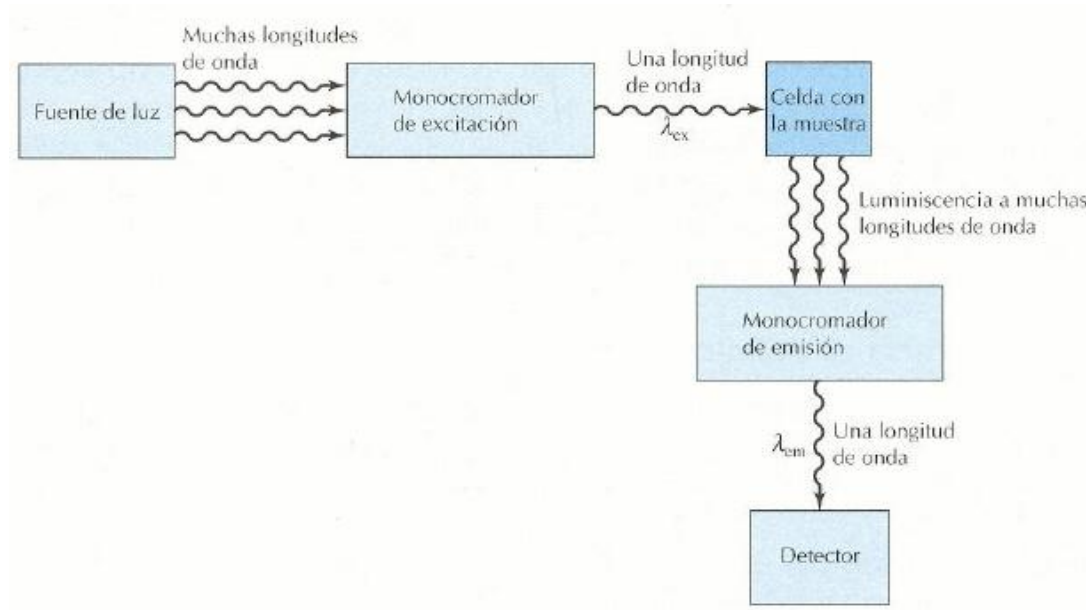


Figura 2.3.1.1 Componentes esenciales para una medida de luminiscencia

En la figura 2.3.1.1 se ilustra una medida de emisión. Se selecciona una longitud de onda de excitación ( $\lambda_{ex}$ ) mediante un monocromador y se observa la luminiscencia a través de un segundo monocromador, colocado de ordinario a  $90^\circ$  respecto a la luz incidente. Si se mantiene la longitud de onda de excitación fija y se registra la radiación emitida, se obtiene un espectro de emisión. Un espectro de emisión es la representación de la intensidad de emisión frente a la longitud de onda [27].

La intensidad de fluorescencia total,  $F$ , es dada por la ecuación:

$$F = I_a \phi_f$$

Donde  $I_a$  es la intensidad de luz de absorción y  $\phi_f$  es la eficiencia de la fluorescencia. A partir de:

$$I_o = I_a + I_t$$

Donde  $I_o$  es la intensidad de la luz incidente,  $I_t$  es la intensidad de la luz transmitida, por tanto:

$$F = (I_o - I_t) \phi_f$$



Y desde:

$$I_t = I_o e^{-\epsilon cl} \text{ (Ley de Beer - Lambert)}$$

$$F = I_o (1 - e^{-\epsilon cl}) \phi_f$$

Para soluciones débilmente absorbidas, cuando  $\epsilon cl$  es pequeña, la ecuación es:

$$F = I_o 2.3 e^{-\epsilon cl} \phi_f$$

Para soluciones muy diluídas (pequeñas ppm o menos) la intensidad de fluorescencia  $F$  es proporcional tanto a la concentración de la muestra como a la intensidad de energía de excitación.

Sin embargo para este trabajo de tesis, las ecuaciones anteriores no aplican debido a que se manejan sólidos y no líquidos. Por tanto solo se puede deducir que a mayor concentración mayor fluorescencia y viceversa.

#### ***2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)***

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores de la comunidad científica y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

En el microscopio electrónico de barrido (Figura 2.4.1) la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona

de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio.



*Figura 2.4.1 Microscopio electrónico de barrido*

En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran mediante una diferencia de potencial de 1,000 a 30,000 voltios. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño se utilizan para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional o muestras muy aislantes. Los voltajes elevados se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y se enfocan mediante las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra; puede haber, por ejemplo, electrones que reboten como las bolas de billar. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hace la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.

## ***Capítulo III: Parte Experimental***

### ***3.1 Materiales, equipos y reactivos***

#### Equipos a utilizar

Difractómetro de Rayos X marca SIEMENS Modelo D5000

Espectrofotómetro de Fluorescencia Marca Hitachi modelo F7000

Microscopio electrónico de barrido: JEOL modelo 1200EXII

#### Materiales

Balanza analítica

Vasos de precipitado de 50 ml.

Espátula

Vaso de precipitado de 100 ml.

Estufa

Mufla

Probeta graduada de 50 ml.

Crisoles

#### Reactivos

Agua destilada

Nitrato de Itrio (III) hexahidratado  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

Cloruro de Aluminio hexahidratado  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$

Cloruro de Europio (III) hexahidratado  $EuCl_3 \cdot 6H_2O$

Acetato de Manganeso (II) tetrahidratado  $Mn(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$

Nitrato de Terbio (III) hexahidratado  $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

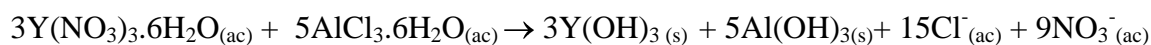
Hidróxido de Amonio  $NH_4OH$

\*Los reactivos tienen una pureza del 99.99% Marca SIGMA-ALDRICH QUIMICA

### 3.2 Preparación del $Y_3Al_5O_{12}$

Para obtener el  $Y_3Al_5O_{12}$  se utilizó el método de co-precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico.

Los reactivos utilizados fueron el nitrato de itrio  $Y(NO_3)_3$  y cloruro de aluminio  $AlCl_3$  ambos de alta pureza de la marca Sigma-Aldrich, preparando una solución acuosa con ambos reactivos y agregando hidróxido de amonio  $NH_4OH$  0.8 M como agente precipitante hasta obtener un precipitado de color blanco constituido por los hidróxidos de itrio y aluminio a un  $pH \approx 8.3$ , cabe mencionar que el pH fue medido con tiras de pH, ya que no se contaba con un medidor de pH; de acuerdo a la siguiente reacción química:



El valor del pH se justifica al estudiar el diagrama de predominio de especies tanto del aluminio como del itrio. Para el aluminio (Figura 3.2.1):

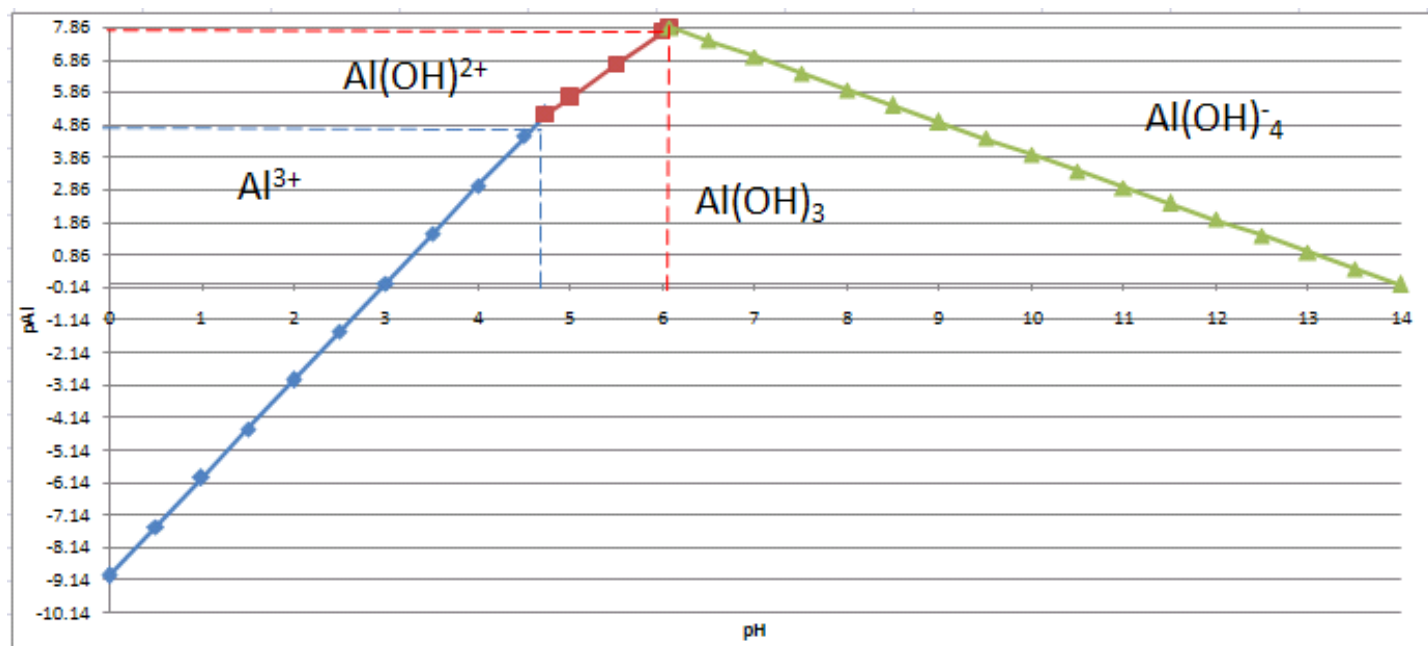


Figura 3.2.1 Diagrama de predominio de especies del sistema  $Al(III)-H_2O$

Como se puede observar en el diagrama [29], a  $pH = 6.08$  se obtiene la máxima precipitación del hidróxido de aluminio.

A continuación se presenta el diagrama de predominio de especies para el itrio, (Figura 3.2.2):

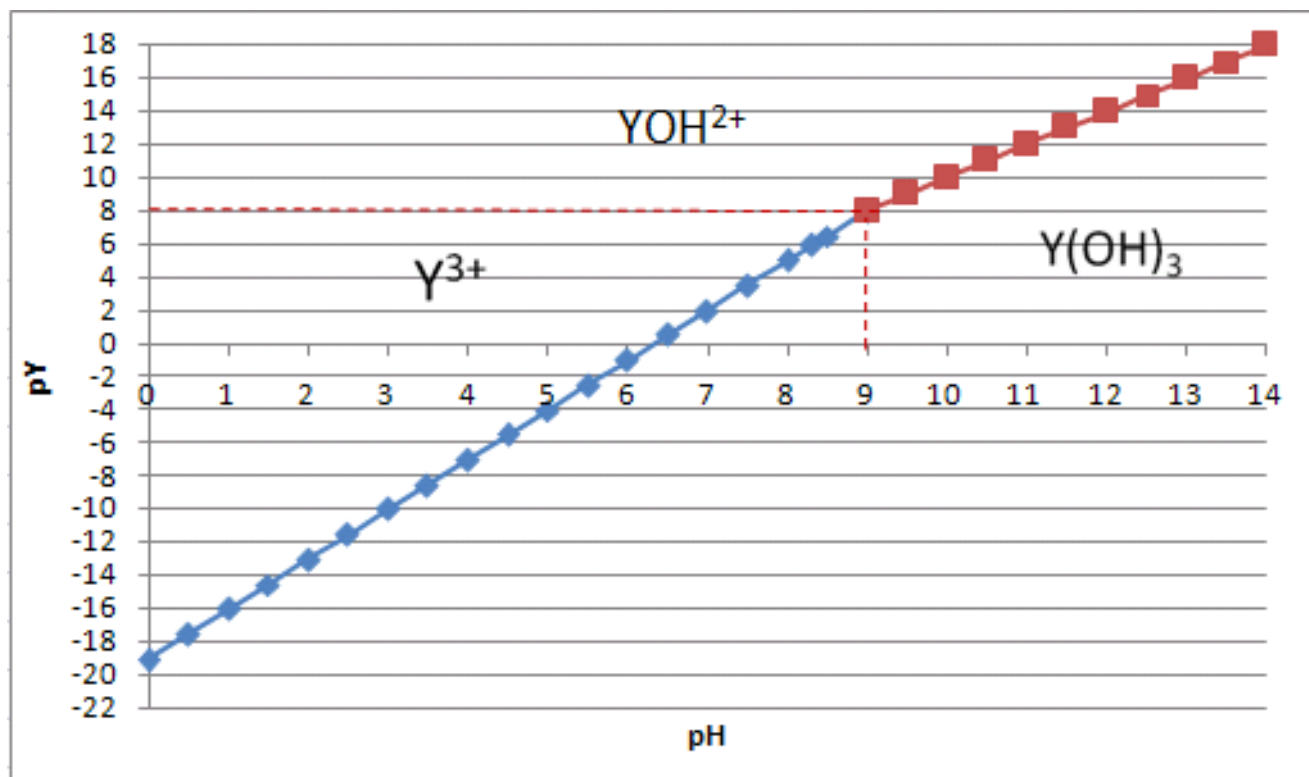


Figura 3.2.2 Diagrama de predominio de especies del sistema Y(III)-H<sub>2</sub>O

Como se puede observar en el diagrama [29], a pH= 9.0 se obtiene la máxima precipitación del hidróxido de itrio.

Ahora se presentarán los dos sistemas en la misma gráfica para poder conocer el pH donde ambos hidróxidos están precipitados, que es lo que se busca (Figura 3.2.3):

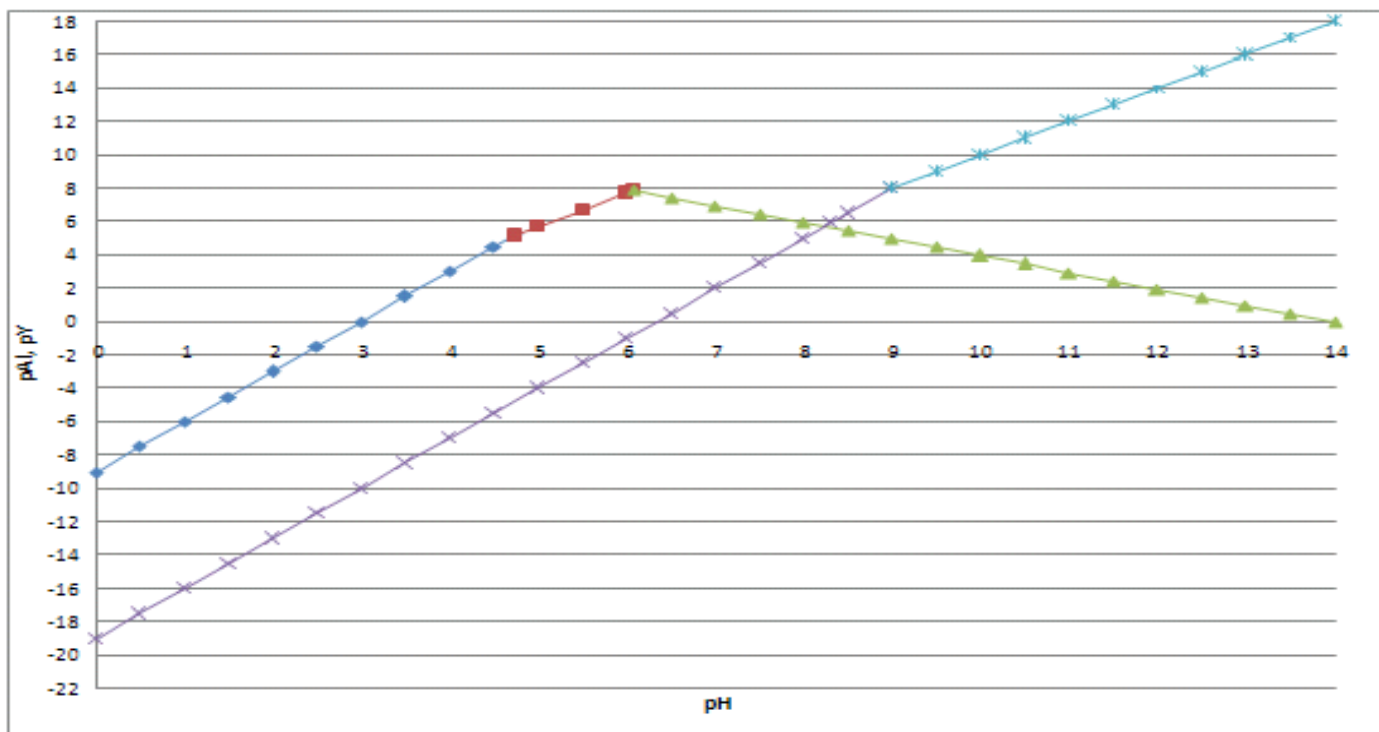
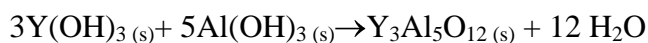


Figura 3.2.3 Diagrama de predominio de especies de los sistemas Al(III)-H<sub>2</sub>O y Y(III)-H<sub>2</sub>O

Como se puede observar en el diagrama, a pH= 8.3, están precipitados los dos sistemas; es por eso que se ajustó hasta este pH el precipitado.

Este precipitado se dejó secar a temperatura ambiente por una semana y posteriormente se le aplicó una temperatura de 900°C por 2 h, en una mufla. La reacción química que se presenta es:



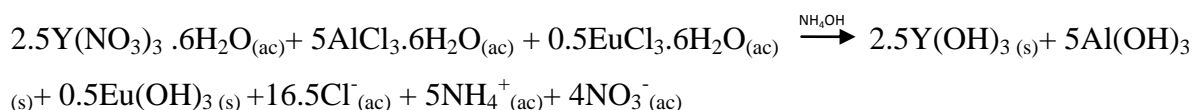
En todos los casos se prepararon cantidades estequiométricas para obtener 1 g de producto, todos los cálculos aparecen en el Apéndice I.

Las constantes de equilibrio para cada reacción aparecen en el Apéndice II.

### 3.3 Preparación de YAG:Eu<sup>3+</sup>

El método de síntesis utilizado es el mismo que se describió en el punto 3.2, solo que ahora se agrega el EuCl<sub>3</sub> a la solución acuosa. Se prepararon tres concentraciones de Eu<sup>3+</sup>, de tal manera que se formaron soluciones sólidas [28] del tipo sustitucional: Y<sub>3-x</sub>Eu<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>; x = 0.5, 1.0, 1.5

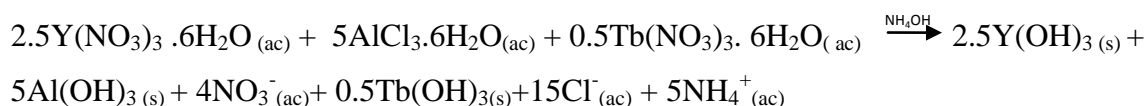
De acuerdo a las siguientes reacciones químicas, para la concentración 0.5 M de Eu<sup>3+</sup>:



### 3.4 Preparación de YAG:Tb<sup>3+</sup>

El método de síntesis utilizado es el mismo que se describió en el punto 3.2, solo que ahora se agrega el Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a la solución acuosa. Se prepararon tres concentraciones de Tb<sup>3+</sup>, de tal manera que se formaron soluciones sólidas del tipo sustitucional: Y<sub>3-x</sub>Tb<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>; x = 0.5, 1.0, 1.5

De acuerdo a las siguientes reacciones químicas, para la concentración 0.5 M de Tb<sup>3+</sup>:

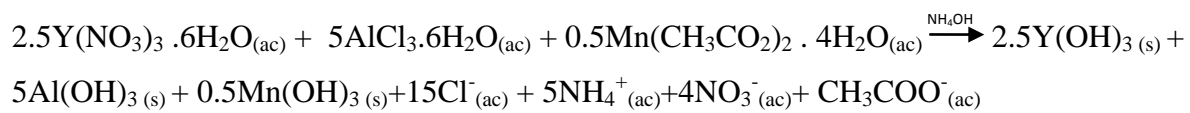


### 3.5 Preparación de YAG:Mn<sup>2+</sup>

El método de síntesis utilizado es el mismo que se describió en el punto 3.2, solo que ahora se agrega el Mn(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> a la solución acuosa. Se prepararon tres concentraciones de Mn<sup>2+</sup>, de tal manera que se formaron soluciones sólidas del tipo sustitucional: Y<sub>3-x</sub>Mn<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>; x = 0.5, 1.0, 1.5



De acuerdo a las siguientes reacciones químicas para la concentración de Mn 0.5 M:



# ***Capítulo IV. Resultados y discusión***

#### 4.1 Identificación de fases cristalinas

Las estructuras cristalinas de los sistemas se obtuvieron mediante la técnica de difracción de rayos X (Método de polvos).

La Figura 4.1.1 muestra el patrón de difracción de la muestra  $Y_3Al_5O_{12}$  llevada a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h.

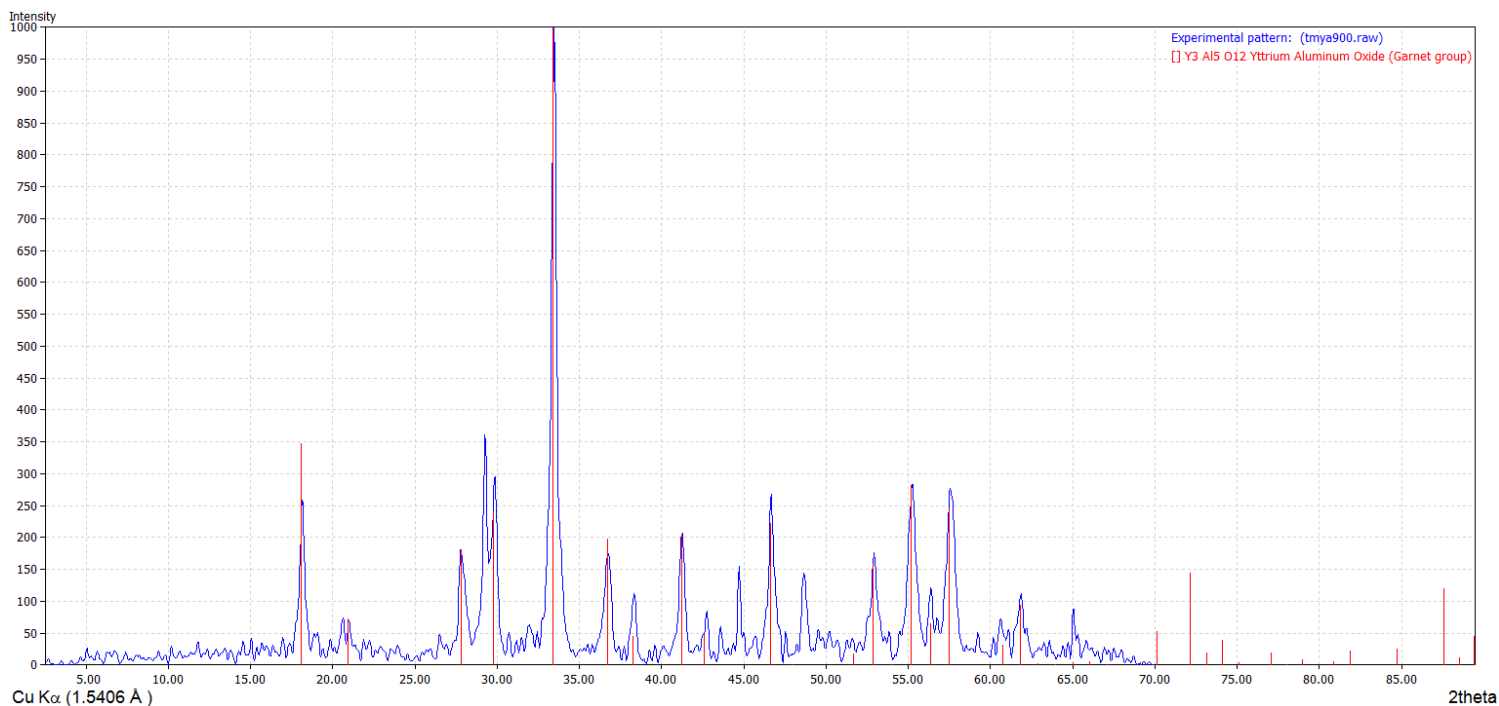


Figura 4.1.1 Patrón de difracción de la muestra  $Y_3Al_5O_{12}$

Se observan dos picos de difracción de baja intensidad que no corresponden a la fase, ubicados en  $2\theta = 29^\circ$  y  $44.5^\circ$ , los cuales no se pueden asignar a otra fase cristalina, éstas se determinan como impurezas, las cuales no afectan el comportamiento óptico del compuesto YAG, como se verá en la sección 4.2, ya que este compuesto no es fluorescente.

La figura 4.1.2 muestra la tarjeta de identificación del compuesto:

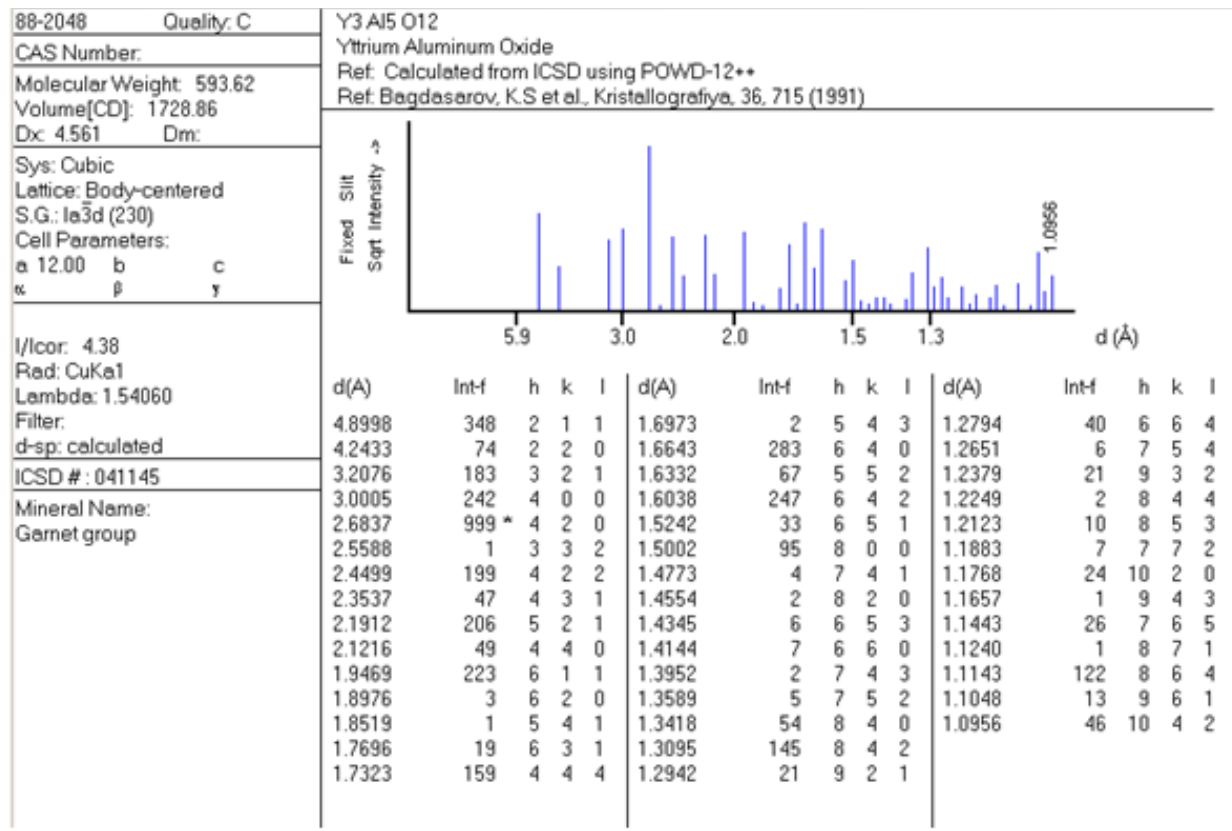
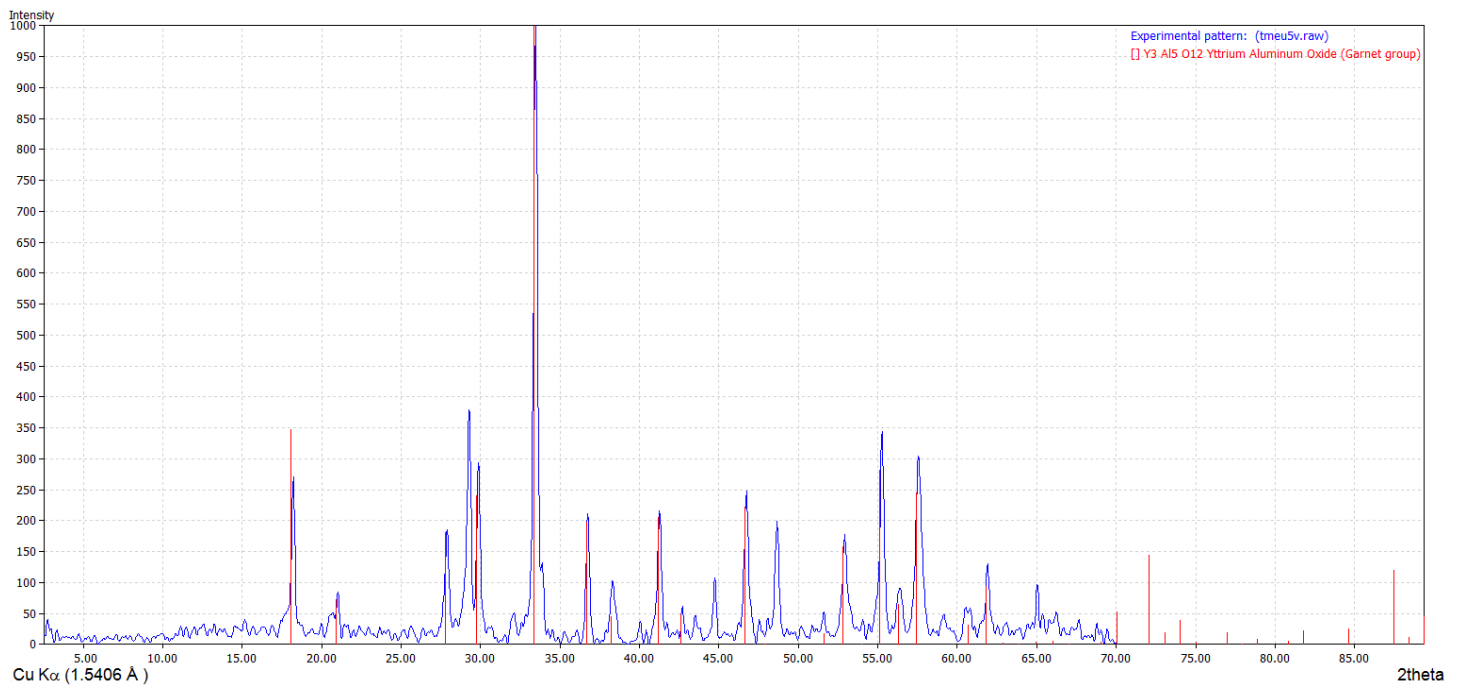


Figura 4.1.2 Tarjeta de identificación del  $Y_3Al_5O_{12}$

La muestra se identifica como el óxido de itrio y aluminio,  $Y_3Al_5O_{12}$  con estructura cúbica centrada en cuerpo, de acuerdo a la tarjeta 88-2048 del JCPDS-ICDD [30], el grupo espacial que la representa es el Ia3d con parámetro de red  $a = 12.00 \text{ \AA}$ , corresponde a la estructura de tipo granate, y se observa una fase única.

La Figura 4.1.3 muestra el difractograma de la muestra  $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ ;  $x= 0.5$  obtenidas mediante tratamiento térmico de  $900^{\circ}C$  por 2h que corresponde a la solución sólida substitucional en donde se da la substitución de  $Y^{3+}$  por  $Eu^{3+}$  dentro de la celda unitaria de YAG. La estructura no presenta cambios cuando se substituye el  $Y^{3+}$  por  $Eu^{3+}$ , ambos cationes poseen el mismo estado de oxidación y presentan radios iónicos similares, el radio iónico del Itrio  $Y^{3+}$  es  $0.89 \text{ \AA}$  y del  $Eu^{3+}$  es de  $0.95 \text{ \AA}$



*Figura 4.1.3 Patrones de difracción de  $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ ;  $x= 0.5$*

En este patrón de difracción se observa la fase de YAG con estructura de granate, se observan dos difracciones de baja intensidad ubicadas en  $2\theta= 45$  y  $49^{\circ}$ . Éstas se clasifican como impurezas, las cuales no afectan el comportamiento óptico del compuesto.

La estructura cristalina se mantiene, cuando el  $Eu^{3+}$  substituye al  $Y^{3+}$ . ya que como ya se había mencionado, ambos cationes poseen el mismo estado de oxidación y presentan radios iónicos similares.

La Figura 4.1.4 muestra el difractograma de las muestra  $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ ;  $x= 1.0$  obtenida mediante tratamiento térmico de  $900\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h.

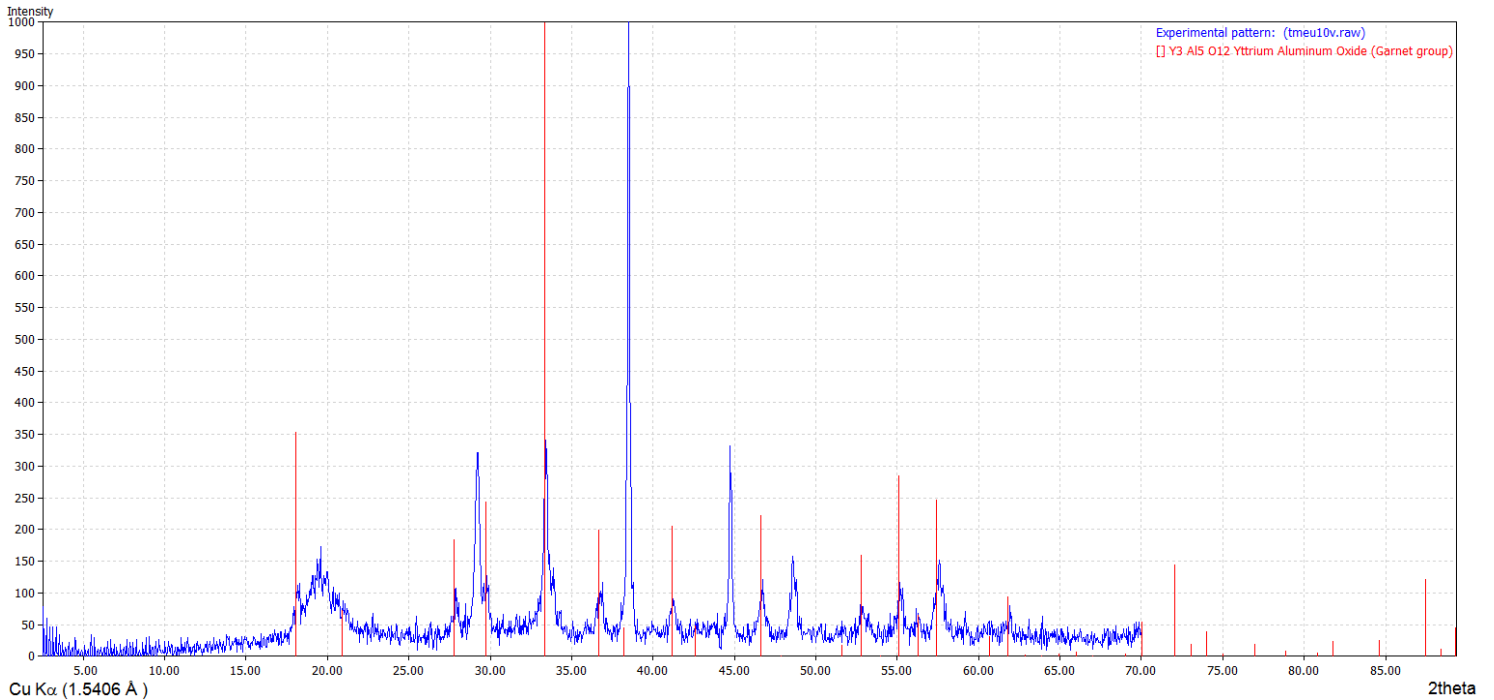


Figura 4.1.4 Patrones de difracción de  $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ ;  $x= 1.0$

Se identifica con la misma estructura de YAG, se observa que la difracción ubicada en  $2\theta = 38^\circ$  aparece muy intensa, pero es una difracción propia de la fase. Aparecen también dos difracciones que no corresponden a la fase, ubicadas en  $2\theta = 45$  y  $48^\circ$ , que no corresponden a ninguna otra fase cristalina y se clasifican como impurezas, las cuales no afectan el comportamiento óptico del compuesto.

La Figura 4.1.5 muestra el patrón de difracción de la muestra  $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ ;  $x= 1.5$  llevada a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h.

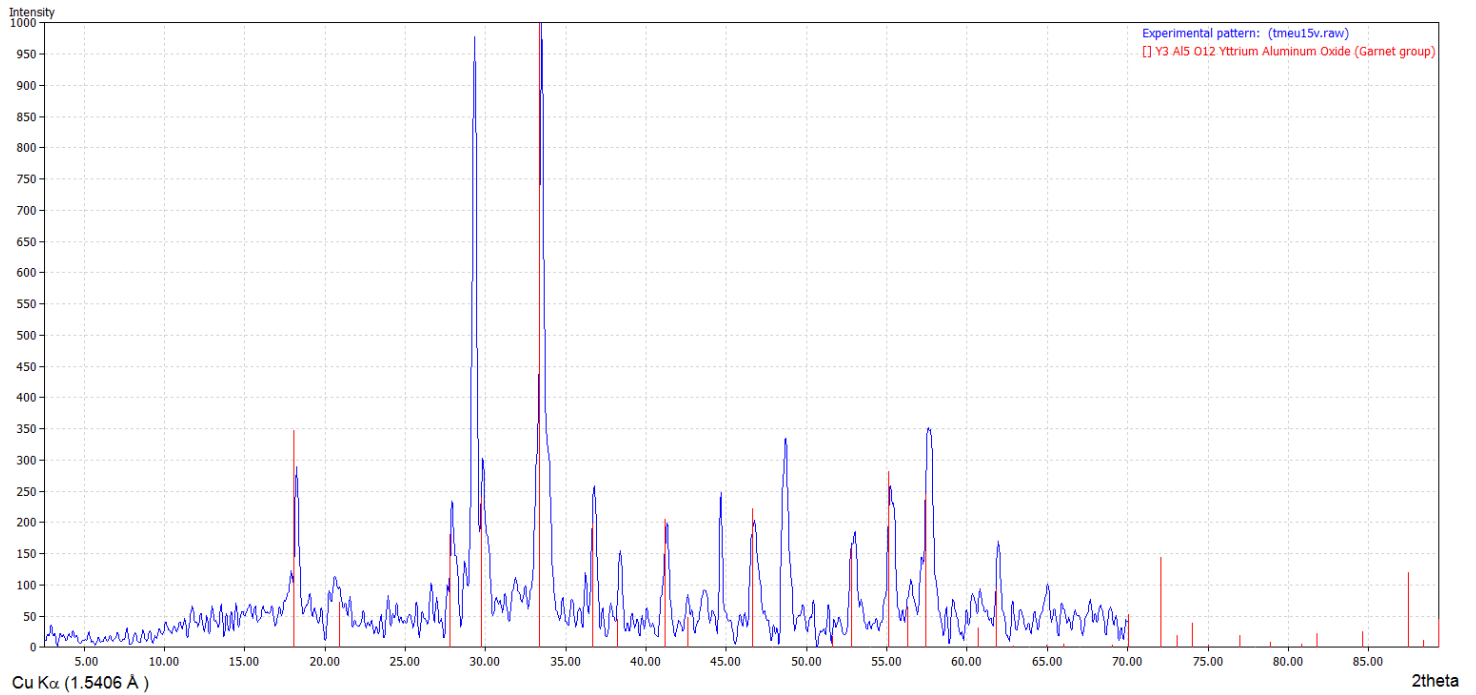


Figura 4.1.5 Patrón de difracción de  $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ ;  $x= 1.5$

Se observa la estructura de YAG con estructura de granate, sin embargo aparece una difracción de gran intensidad ubicada en  $2\theta = 29^\circ$  y otra de menor intensidad ubicada en  $2\theta = 48^\circ$  las cuales no se logró asignarlas a otra fase cristalina y se clasifican como impurezas y no afectan el comportamiento óptico del compuesto.

La Figura 4.1.6 presenta los difractogramas o patrones de difracción de las 3 muestras de las soluciones sólidas  $Y_{3-x}Tb_x Al_5 O_{12}$   $x= 0.5, 1.0, 1.5$  obtenidas mediante tratamiento térmico de  $900\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h.

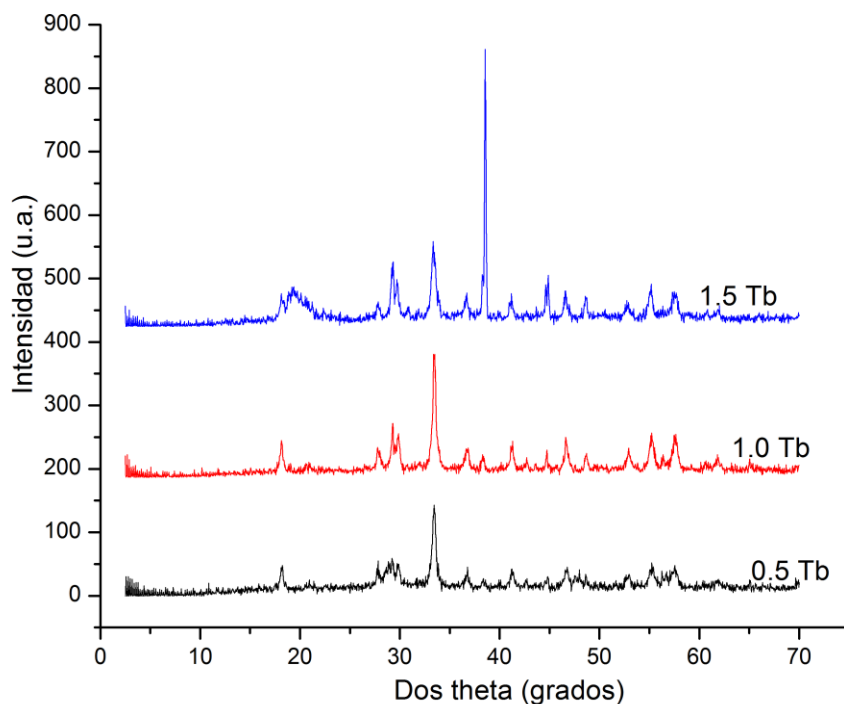


Figura 4.1.6 Patrones de difracción de la soluciones sólidas  $Y_{3-x}Tb_x Al_5 O_{12}$ ;  $x= 0.5, 1.0, 1.5$

Se observa la misma fase de YAG en los tres patrones de difracción, la estructura no presenta cambios cuando se substituye el  $Y^{3+}$  por  $Tb^{3+}$ , ambos cationes poseen el mismo estado de oxidación y presentan radios iónicos similares, el radio iónico del Itrio  $Y^{3+}$  es  $0.89\text{ \AA}$ , el radio iónico del  $Tb^{3+}$  es de  $0.92\text{ \AA}$ .

En el patrón de difracción de la muestra  $YAG:Tb^{3+}$  de concentración 1.5 M, aparece un pico de difracción ubicado en  $2\theta = 37^\circ$  que no corresponde a la fase y se caracteriza como impureza, la cual no afecta el comportamiento óptico del compuesto.



La Figura 4.1.7 muestra los difractogramas de las muestras que corresponden a las soluciones sólidas  $Y_{3-x}Mn_xAl_5O_{12}$ ;  $x= 0.5, 1.0, 1.5$  obtenidas mediante tratamiento térmico de  $900\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h.

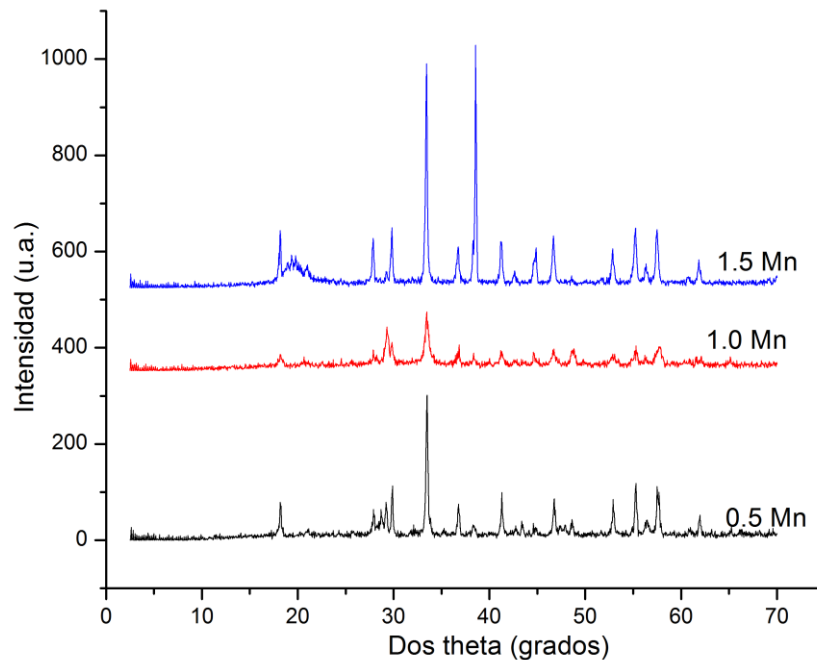


Figura 17. Patrones de difracción de  $Y_{3-x}Mn_xAl_5O_{12}$ ;  $x=0.5, 1.0, 1.5$

Se observa la misma fase de YAG en los tres patrones de difracción, la estructura no presenta cambios cuando se substituye  $Y^{3+}$  por  $Mn^{2+}$ . El radio iónico del  $Mn^{2+}$  es  $0.80\text{ \AA}$ .

En el patrón de difracción de la muestra YAG:Mn con 1.5 M, se observa un pico intenso de difracción ubicado en  $2\theta = 37^\circ$  que no corresponde a la fase y se caracteriza como impureza, la cual no afecta el comportamiento óptico del compuesto.

En esta solución sólida se presentan vacancias de oxígeno para compensar el desequilibrio en cargas eléctricas; las cuales no afectan la estructura cristalina de YAG: $Mn^{2+}$  y tampoco afectan las propiedades ópticas del sistema, como se puede ver en la sección 4.2 de este capítulo.

Cabe mencionar que con la técnica de Difracción de Rayos X (XRD) podemos determinar estructuras cristalinas de compuestos; para los compuestos dopados, se detecta la misma estructura de YAG sin dopar.

Se concluye que la estructura cristalina no cambia; para determinar la concentración de los dopantes se requiere la técnica de Refinamiento Rietveld basada en los patrones de difracción y el programa de Refinamiento de Rietveld (software); técnica que no fue posible aplicar porque se requieren patrones de difracción de 4 h de duración, por lo que queda fuera del alcance de este trabajo de tesis.

En este trabajo solo podemos concluir que los dopantes ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ ) están dentro de la celda unitaria por su respuesta a la radiación UV (espectro de emisión).

## 4.2 Espectros de fluorescencia

La Figura 4.2.1 muestra los espectros de emisión de la solución sólida  $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$  bajo una  $\lambda$  (longitud de onda) de excitación de 260 nm. El espectrofotómetro de fluorescencia no requiere de un estándar interno ya que solo mide la intensidad de emisión y determina el color de emisión de la muestra.

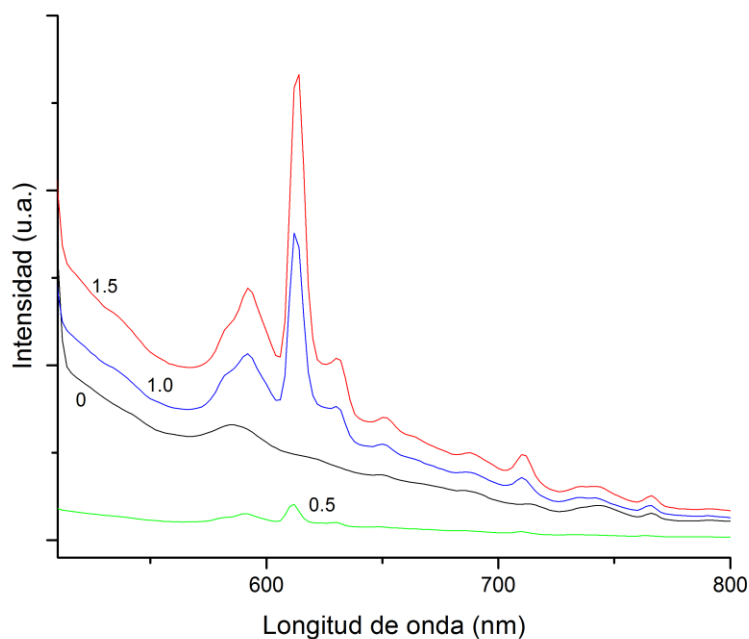


Figura 4.2.1 Espectros de emisión de  $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ ;  $x=0, 0.5, 1.0, 1.5$

Se puede observar que el compuesto YAG sin dopar,  $x=0$  corresponde a  $Y_3Al_5O_{12}$  no presenta bandas de emisión cuando se excita con radiación UV de longitud de onda,  $\lambda = 250$  nm, es decir no presenta fluorescencia.

Cuando se dopa con  $Eu^{3+}$  a tres diferentes concentraciones,  $x=0.5, 1.0, 1.5$  se forman soluciones sólidas que si presentan bandas de emisión. Los espectros de emisión de estas tres soluciones sólidas son muy similares, se observa que la Intensidad de las bandas de absorción se incrementa con la concentración del catión  $Eu^{3+}$ ; se obtiene una intensidad máxima cuando  $x=1.5$  y se tiene la solución sólida  $Y_{1.5}Eu_{1.5}Al_5O_{12}$ . Los espectros presentan una banda de

intensidad máxima centrada en 615 nm la cual se puede asignar a la transición electrónica en  $\text{Eu}^{3+}$ , representada por:  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ . El color de esta emisión de radiación es rojo.

La Figura 4.2.2 presenta los espectros de emisión de la solución sólida  $\text{Y}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  bajo una  $\lambda$  de excitación de 290 nm.

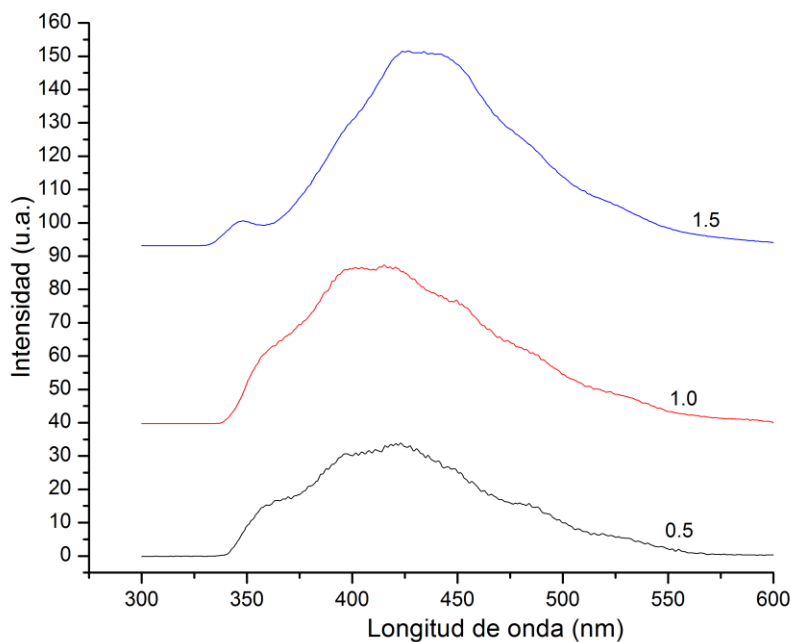


Figura 4.2.2 Espectros de emisión de  $\text{Y}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ;  $x=0.5, 1.0, 1.5$

Los tres espectros son muy similares, la Intensidad de emisión es directamente proporcional a la concentración de  $\text{Mn}^{2+}$ . En los tres espectros se observa una sola banda ancha de emisión centrada en 420 nm para las soluciones sólidas  $\text{Y}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  y  $\text{Y}_{2.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ; para la solución sólida  $\text{Y}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  se observa la mayor intensidad, y presenta un corrimiento ligero a 430 nm; el color de la radiación emitida es violeta para las tres concentraciones de  $\text{Mn}^{2+}$ . La banda de emisión se asigna a la transición electrónica en  $\text{Mn}^{2+}$  que se representa como:  ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}$

La Figura 4.2.3 presenta los espectros de emisión de la solución sólida YAG:Tb<sup>3+</sup> bajo una  $\lambda$  de excitación de 220 nm.

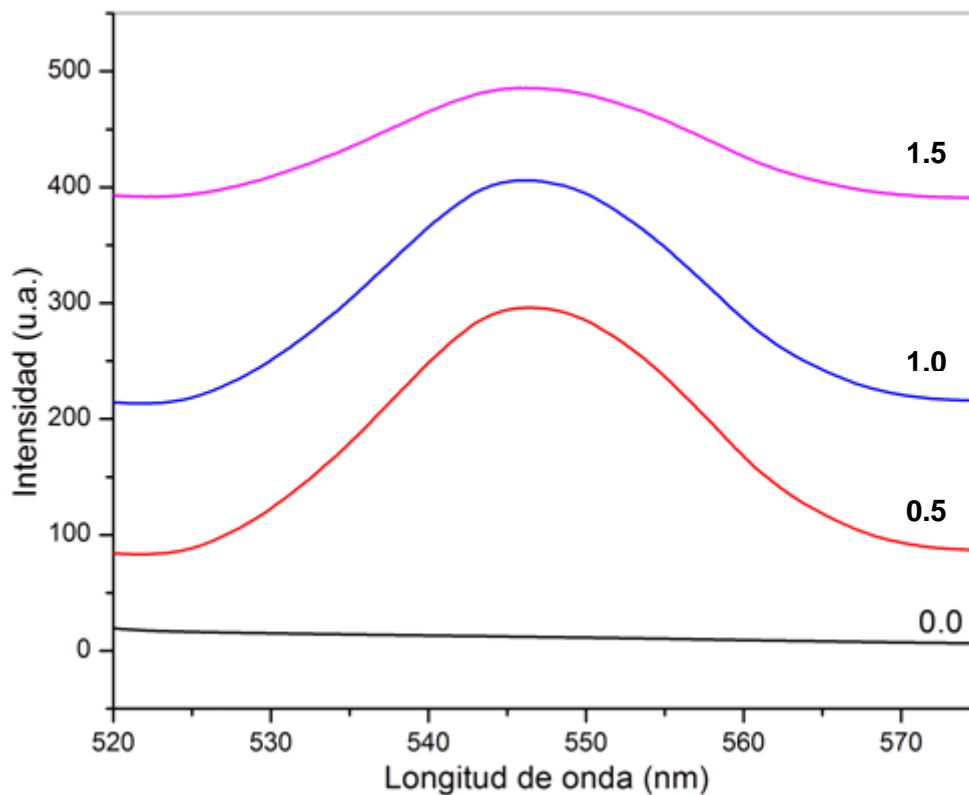


Figura 4.2.3 Espectro de emisión de  $Y_{3-x}Tb_xAl_5O_{12}$ ;  $x=0.5, 1.0, 1.5$

Los tres espectros de YAG:Tb<sup>3+</sup> presentan una única banda de emisión en la región visible del espectro electromagnético, centrada en 545 nm que se asigna a la transición electrónica en el catión Tb<sup>3+</sup> ubicado en sitios de coordinación dodecaédrica (rodeado de 8 oxígenos), que se representan como:  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  la cual es de color verde. La mayor intensidad la presenta la muestra con mayor concentración de Terbio.

### 4.3 Micrografías electrónicas de barrido

La Figura 4.3.1 muestra imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido de dos muestras una de YAG sin dopar y otra de YAG:Eu<sup>3+</sup>.

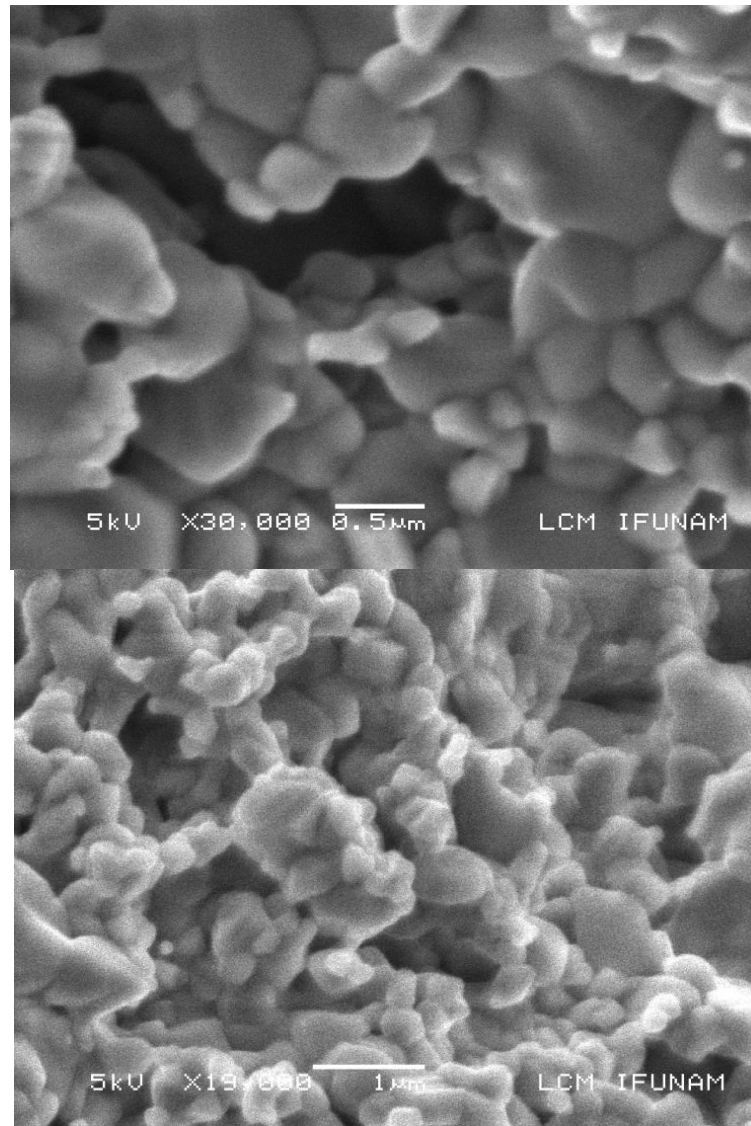


Figura 4.3.1 Micrografías de YAG (arriba) y  $Y_{2.5}Eu_{0.5}Al_5O_{12}$  (abajo).

La micrografía de YAG (arriba) muestra una imagen con resolución de 0.5 μm como se indica en la barra; donde se muestran partículas aglomeradas de forma aproximadamente esféricas.

La micrografía de YAG:Eu<sup>3+</sup> (abajo) muestra una imagen con resolución de 1  $\mu\text{m}$  como se indica en la barra; donde se muestran partículas muy similares a las de YAG, pero con más aglomeración.

Es importante señalar que con esta técnica (SEM) se aprecian formas de partículas; para determinar el tamaño certero de las partículas se requiere la técnica de Microscopio Electrónico de Trasmisión (TEM).

## ***Capítulo V: Conclusiones***



## Conclusiones

Se logró sintetizar el compuesto YAG y las soluciones sólidas de YAG:Eu<sup>3+</sup>, YAG:Tb<sup>3+</sup> y YAG:Mn<sup>2+</sup> por el método de co-precipitación de soluciones acuosas.

Se caracterizaron los sistemas cristalinos mediante difracción de rayos X, la cual resultó ser una excelente técnica para identificar las fases cristalinas de los compuestos obtenidos en este trabajo.

Se obtuvieron los espectros de foto-luminiscencia (PL) y éstos permitieron comprobar la formación de los fósforos: YAG:Eu<sup>3+</sup>, YAG:Tb<sup>3+</sup> y YAG:Mn<sup>2+</sup>; así como determinar que en los tres casos la intensidad de emisión resultó ser proporcional a la concentración de los iones activadores de fluorescencia.

La estructura de granate mostró ser una buena estructura huésped que puede alojar activadores de luminiscencia.

Los fósforos obtenidos se caracterizaron por emitir radiación visible, YAG: Eu emite en rojo, YAG: Mn en violeta y YAG: Tb en verde.

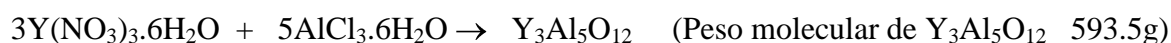
# *APÉNDICE I*

Los pesos moleculares de los reactivos utilizados son:

Reactivo	Peso molecular g/mol
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	383.01
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	241.43
$EuCl_3 \cdot 6H_2O$	366.41
$Mn(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$	245.09
$Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	453.04

En todos los casos se pesaron cantidades estequiométricas de los reactivos para obtener 1 g de producto.

### ***Preparación de YAG***



$$3(383.01) + 5(241.43) \rightarrow 593.5$$

Para preparar 1 g de  $Y_3Al_5O_{12}$  se hace uso de una regla de tres:

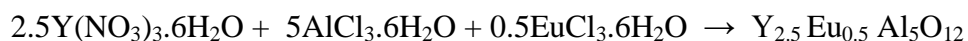


$$X = 3(383.01) / 593.5 = 1.93 \text{ g de } Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$$

$$Y = 5(241.43) / 593.5 = 2.03 \text{ g de } AlCl_3 \cdot 6H_2O$$

### ***Preparación de YAG:Eu<sup>3+</sup>***

- De acuerdo a las siguientes reacciones químicas, para la concentración 0.5 de  $Eu^{3+}$ :



$$2.5(383.01) + 5(241.43) + 0.5(366.41) \rightarrow 625.01$$

$$957.52 + 1207.15 + 183.20 \rightarrow 625.01$$

- Para la concentración 1.0 de  $Eu^{3+}$ :



$$2(383.01) + 5(241.43) + 1.0(366.41) \rightarrow 572.77$$

$$766.02 + 1207.15 + 366.41 \rightarrow 572.77$$

- Para la concentración 1.5 de  $\text{Eu}^{3+}$ :

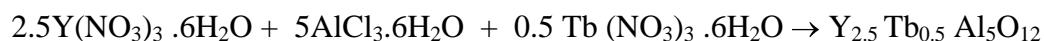


$$1.5(383.01) + 5(241.43) + 1.5(366.41) \rightarrow 688.20$$

$$574.51 + 1207.15 + 549.61 \rightarrow 688.20$$

### ***Preparación de YAG:Tb<sup>3+</sup>***

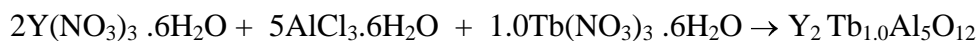
- De acuerdo a las siguientes reacciones químicas, para la concentración 0.5 de  $\text{Tb}^{3+}$ :



$$2.5(383.01) + 5(241.43) + 0.5(453.04) \rightarrow 628.62$$

$$957.52 + 1207.15 + 226.52 \rightarrow 628.62$$

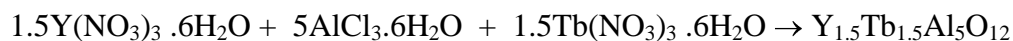
- Para la concentración 1.0 de  $\text{Tb}^{3+}$ :



$$2(383.01) + 5(241.43) + 1.0(453.04) \rightarrow 663.63$$

$$766.02 + 1207.15 + 453.04 \rightarrow 663.63$$

- Para la concentración 1.5 de  $\text{Tb}^{3+}$ :

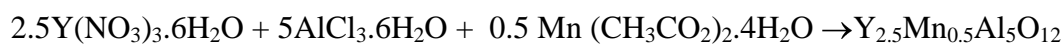


$$1.5(383.01) + 5(241.43) + 1.5(453.04) \rightarrow 698.64$$

$$574.51 + 1207.15 + 679.56 \rightarrow 698.64$$

### ***Preparación de YAG:Mn<sup>2+</sup>***

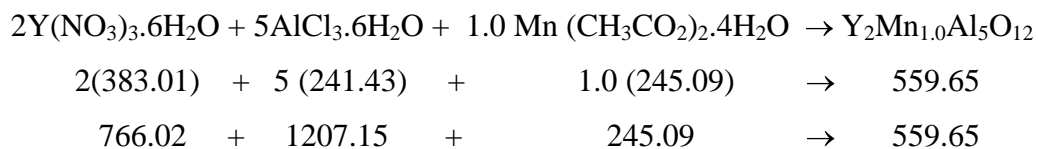
- De acuerdo a las siguientes reacciones químicas, para la concentración 0.5 de  $\text{Mn}^{2+}$ :



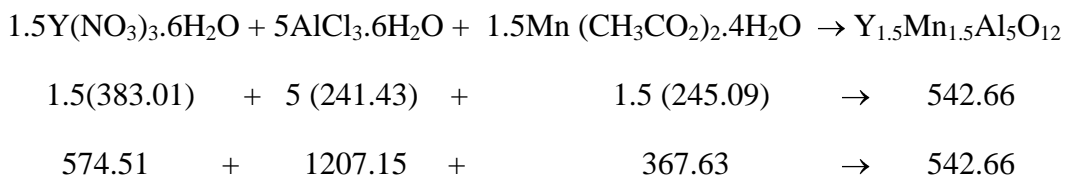
$$2.5(383.01) + 5(241.43) + 0.5(245.09) \rightarrow 576.99$$

$$957.52 + 1207.15 + 122.54 \rightarrow 576.99$$

- Para la concentración 1.0 de  $Mn^{2+}$ :



- Para la concentración 1.5 de  $Mn^{2+}$ :



A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada caso:

Concentración	Compuesto sintetizado	Peso del reactivo analítico (g)	Reactivo analítico
0	$Y_3Al_5O_{12}$	1.93	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
		2.03	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$
0.5	$Y_{2.5}Eu_{0.5}Al_5O_{12}$	1.53	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
		1.93	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$
		0.29	$EuCl_3 \cdot 6H_2O$
1	$Y_2Eu_{1.0}Al_5O_{12}$	1.33	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
		2.1	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$
		0.63	$EuCl_3 \cdot 6H_2O$
1.5	$Y_{1.5}Eu_{1.5}Al_5O_{12}$	0.83	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
		1.75	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$
		0.79	$EuCl_3 \cdot 6H_2O$
0.5	$Y_{2.5}Tb_{0.5}Al_5O_{12}$	1.52	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
		1.92	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$
		0.36	$Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
1	$Y_2Tb_{1.0}Al_5O_{12}$	1.51	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
		1.81	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$
		0.68	$Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
1.5	$Y_2Tb_{1.5}Al_5O_{12}$	0.82	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

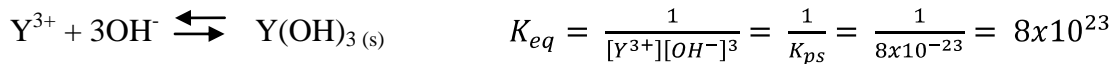
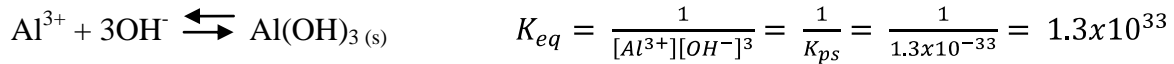
		1.72	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
		0.97	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
0.5	$\text{Y}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1.65	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
		2.09	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
		0.21	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
		1.36	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1	$\text{Y}_2\text{Mn}_{1.0}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	2.15	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
		0.43	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
		1.05	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1.5	$\text{Y}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	2.22	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
		0.67	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

# ***APÉNDICE II***

## Cálculo de las constantes de equilibrio

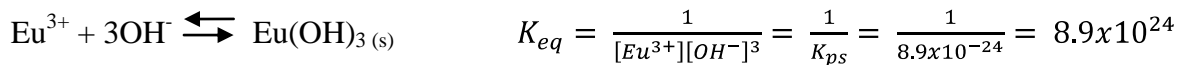
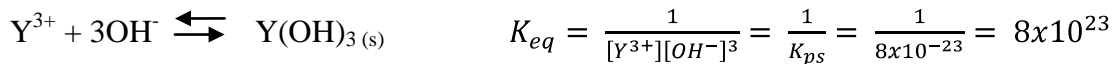
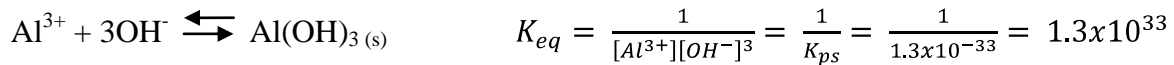
### 1. Para la síntesis de YAG:

Las constantes de equilibrio asociadas para cada reacción individual por medio de la precipitación de los dos hidróxidos: Y(OH)<sub>3</sub> y Al(OH)<sub>3</sub> son:



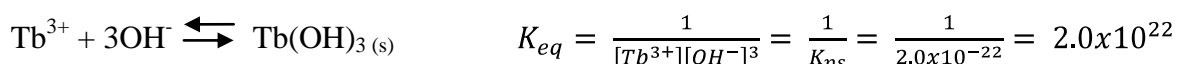
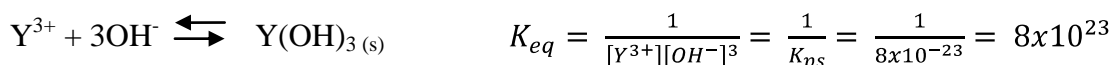
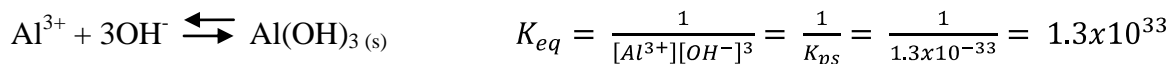
### 2. Para la síntesis de YAG:Eu<sup>3+</sup>

En este caso, se dopó el sistema con Eu<sup>3+</sup> por lo que se buscó la precipitación ahora de los tres hidróxidos: Y(OH)<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub> y Eu(OH)<sub>3</sub> para la síntesis de YAG:Eu<sup>3+</sup> las constantes de equilibrio asociadas para cada reacción individual son:



### 3. Para la síntesis de YAG:Tb<sup>3+</sup>

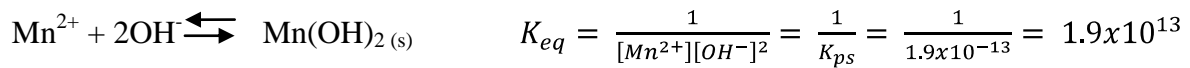
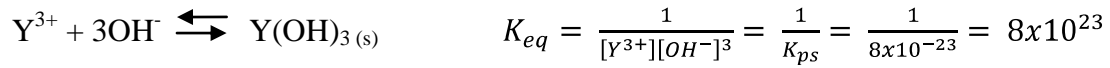
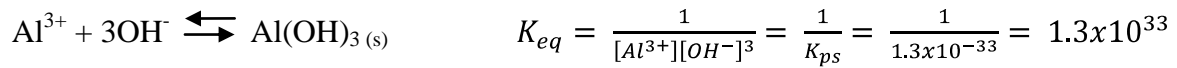
En este caso, se dopó el sistema con Tb<sup>3+</sup> por lo que se buscó la precipitación ahora de los tres hidróxidos: Y(OH)<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub> y Tb(OH)<sub>3</sub> para la síntesis de YAG:Tb<sup>3+</sup> las constantes de equilibrio asociadas para cada reacción individual son:





#### 4. Para la síntesis de YAG:Mn<sup>2+</sup>

En este caso, se dopó el sistema con Mn<sup>2+</sup> por lo que se buscó la precipitación ahora de los tres hidróxidos: Y(OH)<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub> y Mn(OH)<sub>2</sub> para la síntesis de YAG:Mn<sup>2+</sup> las constantes de equilibrio asociadas para cada reacción individual son:



# ***GLOSARIO***

## GLOSARIO

**Celda unitaria:** Subdivisión de la red que aún conserva las características generales de toda la red.

**Difracción:** Interferencia constructiva, o refuerzo, de un haz de rayos x que interactúa con un material. El haz difractado proporciona una información útil en relación con la estructura cristalina del material.

**Distancia interplanar:** Separación entre dos planos paralelos adyacentes con los mismos índices de Miller.

**Escintilador:** Sólido o líquido luminiscente que, después de haber absorbido partículas cargadas eléctricamente, emite una radiación visible o ultravioleta detectable por un fotomultiplicador.

**Estructura cristalina:** Arreglo regular repetible de los átomos en un material.

**Fósforos:** Término utilizado para nombrar materiales luminiscentes.

**Láser:** Amplificación de luz por emisión estimulada de radiación.

**Ley de Bragg:** Relación que describe el ángulo en que se difracta un haz de rayos X de una longitud de onda particular en planos cristalográficos con un espaciamiento interplanar dado.

**Orden de corto alcance:** Arreglo regular y predecible de los átomos en una distancia corta por lo general una o dos distancias entre átomos.

**Orden de largo alcance:** Arreglo regular repetitivo de los átomos en un sólido, que se extiende en una distancia muy grande.

**Red:** Conjunto de puntos que dividen el espacio en segmentos más pequeños de igual dimensión.

**Soluciones sólidas:** Son básicamente una fase cristalina que puede tener una composición variable. A menudo, ciertas propiedades de materiales por ejemplo la conductividad o el ferromagnetismo, son modificadas cambiando la composición de tal manera que se forman

soluciones sólidas y nuevos usos pueden ser generados de éstas diseñando nuevos materiales que tienen propiedades específicas.

# ***ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS***

## ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS

**Å:** Angstroms

**°C:** Grados centígrados

**$\lambda$ :** Longitud de onda

**$K_{eq}$ :** Constante de equilibrio de la reacción

**ml:** Mililitros

**M:** Molaridad

**nm:** nanómetros

**PL:** Fotoluminiscencia

**SEM:** Microscopía Electrónica de Barrido

**TEM:** Microscopía Electrónica de Transmisión

**$\mu\text{m}$ :** micrómetros

**YAG:** Granate de Itrio Aluminio

**XRD:** Difracción de Rayos X

# ***Bibliografía***

## Bibliografía

- [1] Blasse G., Grabmair B.C. *Luminiscent materials*. Berlin: Springer Verlag (1994).
- [2] Ropp R.C. “*The chemistry of artificial lighting devices: lamps, phosphors, and cathode ray tubes*”. New York: Elsevier, (1993), **128**.
- [3] Bhargava R.N. *Doped nanocrystalline materials - Physics and applications*. Journal of Luminiscence, (1996), **70**, 85-91.
- [4] Tanaka S., Ozaki I., Kunimoto T., Ohmi K. *Blue emitting  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  phosphors for PDP application*. Journal of Luminiscence, (2000), **89**, 1250-1253.
- [5] R. Bazzi, M.A. Flores-Gonzalez, C.Louis, A. Brenier. *Synthesis and luminescent properties of sub 5 nm lanthanide oxides nanoparticles*. Journal of Luminiscence, (2003), **102** 445-450.
- [6] P.N. Prasad, *Nanophotonics John Wiley & Sons, Inc.* Hoboken, New Jersey, (2004).
- [7] Ropp R.C. *The chemistry of artificial lighting devices: Lamps, phosphors and cathode ray tubes*. New York: Elsevier, (1993), **237**.
- [8] J. E. Geustic, H. M. Marcos, and L. G. Van Uitert, *Applied Physics Letters*, **4**, 182 -1964
- [9] De With, G. and Van Dijk, H. J. A. *Translucent  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ceramics*. Material Research Bulletin, (1984), **29**(12), 1669-1674.
- [10] S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, Y. Fujimoto. *Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED*. Optical Materials, (2011), **33**, 688-691.
- [11] Mu-Tsun Tsai, Yu-Xiang Chen, Yen-Kai Wang. *Photoluminiscence of manganese doped  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  nanophosphors*. Thin Solid Films, (2010), **518**, 9-15.



- [12] A. Ikesue, T. Kinshita, K. Kamata. *Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd-YAG ceramics for solid state lasers*. Journal of American Ceramic Society, 1995, **78** (4), 1033-1040.
- [13] Li Y., Deng D., Wang Q., Li G., Hua Y. *Luminescent properties of  $Mg_3Ca_3(PO_4)_4:Eu^{2+}$  blue-emitting phosphor for white light emitting diodes*. Journal of Luminescence, (2012), **132**, 1179-1182.
- [14] Guifang Li, Quanxi Cao, Zhimin Li, et al. *Photoluminescence properties of YAG:Tb nanopowders under vacuum ultraviolet excitation*. Journal of Alloys and Compounds, (2009), **485**, 561-564.
- [15] Hu Yucai, Lu Yimin, Yu Xuehua, Zhou Li, Yu Junsheng. *Synthesis and characterization of YAG:  $Ce^{3+}$  fluorescence powders by co-precipitation method*. Journal of Rare Earths, (2010), **28**, 303-310.
- [16] Y. Nian Xu, Ching W.Y. *Electronic structure of yttrium aluminum garnet*. Physical Review B, (1999), **59**(16), 10530-10536.
- [17] A. Speghini, F. Piccinelli, M. Bettinelli. *Synthesis, characterization and luminescence spectroscopy of oxide nanopowders activated with trivalent lanthanide ions: The garnet family*. Optical Materials, (2011), **33**, 247-257.
- [18] M.B. Kakade, S. Ramanathan, P.V. Ravindran. *Yttrium Aluminum garnet powders by nitrate decomposition and nitrate urea solution combustion reactions*. Journal of Alloys and Compounds, (2003), **50**, 123-129.
- [19] Fu Y. P., Wen S. B., Hsu C. S. H. *Preparation and characterization of  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  and  $Y_2O_3:Eu$  phosphors powders by combustion process*. J. Alloy. Compd, (2008), **458**(1-2), 318-322.

- [20] Manalert, R. and Rahaman, M. N. *Sol-gel processing and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders*. Journal of Materials Science, (1996), **31**, 3453-3458.
- [21] S.A. Hazadeh-Tabrizi. *Low temperature synthesis and luminescence properties of YAG:Eu nanopowders prepared by modified sol-gel method*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, (2011), **21**, 2443-2447.
- [22] Su J, Zhang Q. L., Shao S. F, Liu W. P., Wan S. M, Yin S. T. *Phase transition, structure and luminescence of Eu:YAGnanophosphors by co-precipitation method*. J. Alloy. Compd., (2009), **470**(1-2), 306-310.
- [23] G. Spina, G. Bonnefont, P. Palmero, et al. *Transparent YAG obtained by co-precipitated powder*. Journal of the European Ceramic Society, (2012), **32**, 2957-2964.
- [24] Ji-Wang Li, Takayasu Ikegami, Jong-Heun Lee, et al. *Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: The effect of precipitant*. Journal of the European Ceramic Society, (2000), **20**, 2395-2405.
- [25] Zhou Y. H., Lin N. J., Yu M., Han S. M., Wang S. B., Zhang H. J. *Morphology control and luminescence properties of YAG:Eu phosphors prepared by spray pyrolysis*. Mater. Res. Bull, (2003), **38**(8), 1289-1299.
- [26] International Centre for Diffraction Data. Pennsylvania, USA. 12 Campus Boulevard. Newton Square, PA 19073-3273 USA. [www.icdd.com](http://www.icdd.com)
- [27] Dean A. John, formerly compiled and edited by Lange, Norbert Adolph. *Lange's handbook of chemistry*. 13 ed. New York; México, Mc Graw Hill, (1985), **5**, 5.7-5.47
- [28] West R. Anthony. *Solid state chemistry and its Applications*. Nueva York, John Wiley & Sons, (1984), **10**, 358-373.

[29] Harris, Daniel C. *Quantitative chemical analysis*. 2 ed. New York; México, Reverté, S.A., (2001), **19**, 515-520.

[30] R.D. Shannon and C.T. Prewitt. *Effective ionic radii in oxides and fluorides*, Acta Cryst, (1969), **B25**, 925-946.