



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO DE CIENCIAS E INGENIERÍA EN MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES  
FÍSICA

Síntesis y caracterización estructural de óxido de circonio dopado con disprosio  
( $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}$ ) preparado con la técnica de co-precipitación.

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA EN MATERIALES

PRESENTA:

DAVID DE JESÚS ALBARRÁN ARREGUÍN

TUTOR DE TESIS

DR. OCTAVIO ÁLVAREZ FRAGOSO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MÉXICO D.F. DICIEMBRE DE 2014.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**Síntesis y caracterización estructural de óxido de circonio dopado con disprosio ( $ZrO_2:Dy^{3+}$ ) preparado con la técnica de co-precipitación.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA EN  
MATERIALES

P R E S E N T A:

DAVID DE JESÚS ALBARRÁN ARREGUÍN

DIRECTOR DE TESIS

DR. OCTAVIO ÁLVAREZ FRAGOSO



2014

**SOY UN TRIUNFADOR POR TODO LO QUE**

**HE OBTENIDO A PESAR DE HABER ESTUDIADO**

**HASTA SEXTO AÑO DE PRIMARIA.**

**JAIME ALBARRÁN GUZMÁN.**

## **DEDICATORIA**

A la memoria de mis padres y hermano,

Jaime Albarrán Guzmán†

Celia Arreguín Pérez†

Alejandro Albarrán Arreguín†

Quienes me acompañaron en este nuevo camino y donde quieran que estén muchas gracias por su cariño y educación. A las familias Arreguín y Albarrán quienes no dejaron de impulsarme y apoyarme en los momentos difíciles, a todos ellos mil gracias, por lo que les dedico el presente trabajo.

A mi pareja América Ojeda y su hijo Emiliano Ojeda, quienes me recordaban que los círculos de la vida debían cerrarse, además de no olvidarlos en los reconocimientos. Mil Gracias

A Sergio E. Loyola, Ma. Elena Arreguín, Héctor Portillo, Pedro Vergara y Adrián Valverde, entre otros quienes en todo momento me apoyaron incondicionalmente ofreciendo su amistad y animó para finalizar el trabajo. Gracias.

Este trabajo no habría sido posible sin la ayuda del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM y la colaboración del Dr. Carlos Hernández quienes agradezco su paciencia, apoyo y conocimientos que me brindaron en la elaboración de este trabajo. Gracias.

Tengo una gratitud con el Dr. Ciro Falcony quién ofreció todas las facilidades para el uso de los Laboratorios de Física del CINVESTAV-IPN y en forma muy especial al Dr. Octavio Álvarez Fragoso y al Dr. Manuel García Hipólito, por su comprensión, apoyo y amistad, por las etapas que pase en la realización del trabajo. Gracias por permitirme haber alcanzado el objetivo.

Por este conducto, agradecemos el apoyo financiero otorgado por PAPIIT-UNAM, al proyecto: IN213912-3 con lo cual se ayudo al buen desarrollo de esta tesis, así como al CONACYT por su apoyo económico por medio de una beca de maestría.

*“Cuánto más se aproxima uno al sueño, más se va convirtiendo la leyenda personal en la verdadera razón de vivir.”*

*Paulo Coelho*

*“Es la valía personal moneda que tenemos que acuñar nosotros mismos pues recibe cada cual la estimación que a si mismo se concede.”*

*Anónimo.*

*“Todos, al menos por un momento experimentamos la realización de nuestro sueño.”*

*Edgar López Vargas*

## ÍNDICE

	Pag.
<i>INTRODUCCIÓN</i>	5
<i>ANTECEDENTES</i>	7
<i>OBJETIVO</i>	8
<b>CAPÍTULO I</b>	
<i>DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL.</i>	
1.1 Descripción de la Técnica de evaporación de solventes.	9
1.2 Condiciones de preparación de $ZrO_2:Dy^{3+}$ .	11
<b>CAPÍTULO II</b>	
<i>TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</i>	
2.1 Generalidades.	13
2.2 Difracción de Rayos-X.	13
2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	16
2.4 Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS).	18
<b>CAPÍTULO III</b>	
<i>ASPECTOS BÁSICOS DEL FENÓMENO LUMINISCENTE.</i>	
3.1 Generalidades.	21
3.2 Luminiscencia.	22
3.3 Mecanismo de la Luminiscencia.	23
3.4 Absorción.	25
3.5 Modelo del Diagrama de Coordenada Configuracional.	26
3.6 Notación espectroscópica.	27
<b>CAPÍTULO IV</b>	
<i>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</i>	
4.1 Estructura cristalina.	30
4.2 Composición química.	31
4.3 Morfología superficial	32
4.4 Catoluminiscencia y fotoluminiscencia	34
<i>CONCLUSIONES</i>	41
<i>BIBLIOGRAFÍA.</i>	43

## INTRODUCCIÓN

La investigación de materiales en propiedades ópticas con iones de tierras raras ha sido tema de varios estudios en las últimas décadas; los descubrimientos realizados entre el efecto del tamaño del cristal con la intensidad de emisión han sido hechos [1], esto sigue siendo estudio actual para matrices cristalinas y no cristalinas, tal como vidrios [2-4], óxidos metálicos [5,6], compuestos orgánicos metálicos [7,8] y una gran variedad de materiales semiconductores [9,10]. Entre los materiales cerámicos, el óxido de circonio es un material con potencial debido a sus propiedades ópticas, como son: baja energía fonónica cuando es dopada por tierras raras [11], incrementa el número y las posibilidades de transiciones radiativas su transparencia al espectro visible, estabilidad química, alto coeficiente de expansión térmica, baja conductividad térmica, etc. [12]. La circonia ha sido dopada con iones de tierras raras (ER) e iones de transición para obtener sus propiedades ópticas. Existe una cantidad considerable de trabajos realizados y reportados, tales como  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$  [13],  $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$  [14],  $\text{ZrO}_2:\text{Mn}^{3+}$  [15], etc.

La circonia cuenta con tres distintas fases cristalinas que son: la cúbica, la monoclinica y la tetragonal. La fase monoclinica corresponde a una temperatura por debajo de los  $1000^\circ\text{C}$ , en cuanto a la fase intermedia que es la estructura tetragonal esta es a  $1200^\circ\text{C}$  y por último, se transforma a la fase cúbica a una temperatura por encima de  $2285^\circ\text{C}$  [16]. Estas dos últimas fases son estables y se ocupan para aplicaciones tecnológicas, pero a temperatura ambiente son inestables y no sirven como aplicación, se reportaron trabajos en los cuales al circonio se le incorporan cationes de baja valencia como son el  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Y}^{2+}$  para hacerlo estable a temperatura ambiente, ya que pueden sustituir al circonio en la estructura [17].

El desarrollo de los desplegados de emisión de campo por sus siglas en inglés FED, ofrece un potencial de niveles superiores a los utilizados en los tubos de rayos catódicos (CRT's). Los FED's operan regularmente significativamente a bajos voltajes ( $\leq 15$  kV), pero altas densidades de corriente ( $10\text{-}100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) que los CRT's. Los fósforos utilizados en los FED's debe tener una alta eficiencia en bajos voltajes, alta resistencia a corrientes, alta longevidad en su tiempo de vida e igual o mejor cromaticidad que los fósforos utilizados en los CRT's [18-23]. Se han usado fósforos en base a sulfatos, pero estos se corroen con un bombardeo electrónico de alta energía, la reacción entre el sulfato y el soporte genera una especie de gas que contamina la emisión y corta el tiempo de vida. A pesar de que la mayoría de los fósforos son aislantes, la comparación entre fósforos de óxido y sulfatos, reside en que los primeros son más estables. Con el fin de mejorar el rendimiento de los dispositivos de FED, fue necesario encontrar un nuevo fósforo con alta eficiencia luminiscente, buena estabilidad y razonable conductividad [24-29].

Los fósforos activados con tierras raras (RE, earth rare) atraen gran interés por su mercado, mejora en dispositivos luminiscentes, índice de color, eficiente energía y mayor estabilidad en la emisión [30-34]. Los iones de RE o lantánidos están caracterizados por tener su capa incompleta  $4f$ . El orbital  $4f$  está dentro del ión y es escudado por los orbitales  $5s^2$  y  $5p^6$ . Por tanto, la influencia de la matriz en las transiciones ópticas en la configuración  $f^n$  es pequeña, pero esencial. Para las RE describimos tres transiciones electrónicas, pero además esta emisión puede cambiar debido a la matriz o huésped.

1ro. Las transiciones  $4f - 4f$  están prohibida por naturaleza (paridad prohibida), la pequeña probabilidad de emisión es parcialmente permitida por el campo del cristal de la matriz que produce un tiempo de decaimiento largo de varios milisegundos, la baja eficiencia en la luminiscencia está determinada por la razón entre transiciones radiativas y no radiativas, además otra contribución a la pequeña emisión de las transiciones  $4f - 4f$  también es debido al efecto de apantallamiento de los electrones externos.

2do. Las transiciones  $f - d$  ocurren en el campo del cristal en el nivel más bajo de la división  $5d$ , en los niveles  $^2D_{1/2}$  y  $^2D_{3/2}$  a los niveles  $4f$ . Tal emisión  $f - d$  es generalmente representada como una transmisión entre la configuración  $4f^n - 4f^{n-1} 5d$ , aparte la emisión  $f - d$ , en general, tiene un gran espectro estrecho espectral en contraste a la forma de las líneas  $f - f$ . También el color de la emisión  $f - d$  cambia con las diferentes matrices debido a la interacción externa del orbital  $5d$  con el entorno.

3er. Las transiciones electrónicas están relacionadas con el espectro óptico de los iones de las RE en la matriz, en resumen las transiciones  $f - f$  y  $f - d$ , están asociadas con la transferencia de carga (CT), banda que tiene un amplio espectro de absorción. Las transiciones aquí están acompañadas por la transferencia de un electrón del anión más cercano al activador RE.

Se sabe que los iones lantánidos han jugado un importante rol en los dispositivos de iluminación y en los FED's debido a su variedad de colores que emiten, basado por sus características electrónicas  $4f - 4f$  (por los átomos trivalentes  $\text{Ln}^{3+}$ ) o las transiciones  $5d - 4f$  (para átomos divalentes  $\text{Ln}^{2+}$ ) [35].

Las transiciones  $f - f$  del grupo de las RE ( $\text{Ln}^{3+}$ ) tiene un bajo índice de oscilación ( $10^{-6}$ ) debido a su paridad prohibida, resultando en una baja eficiencia de excitación. Como resultado, la sensibilización de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  por otras especies, permite eficiencias de los iones de las bandas de excitación y emisión. La sensibilización de la matriz por los iones  $\text{Ln}^{3+}$ , presenta una transferencia de energía eficiente entre la matriz al ión  $\text{Ln}^{3+}$ , lo que es una de las principales rutas significativas para incrementar la eficiencia de emisión de ion.

La luminiscencia del ión disprosio trivalente  $Dy^{3+}$  consiste de líneas en la región de longitud de onda en el azul (470 - 500 nm,  $^4F_{9/2} - ^6H_{15/2}$ ) y amarillo (570 - 600 nm,  $^4F_{9/2} - ^6H_{13/2}$ ).

## ANTECEDENTES

La circonia (óxido de circonio) llama mucha la atención por sus aplicaciones tecnológicas debido a sus notables propiedades tales como: *conductividad térmica baja, temperatura de fusión alta, alto índice de refracción, resistencia a la corrosión, constante dieléctrica alta, banda prohibida alta, índice de dureza alta, conductividad iónica a temperaturas altas, etc.* Lo que la hace adecuada para una amplia variedad de aplicaciones tales como: películas dieléctricas en dispositivos de la microelectrónica, electrólitos sólidos para celdas de combustible, películas “buffer” para capas superconductoras de alta temperatura de transición, dispositivos ópticos (láseres), catalizadores, barreras térmicas en forma de películas, etc.

Existe un extenso estudio de las propiedades mecánicas y ópticas de la circonia, pero en los años recientes ha crecido el interés en el estudio de las propiedades luminiscentes, como en el caso del disprosio, en donde existen pocas publicaciones [36].

Actualmente, los materiales luminiscentes tienen una gama amplia de aplicaciones, tales como: desplegados visuales planas, pantallas de monitor activados mediante tubo de rayos catódicos, paneles de iluminación con base en plasma AC, dosímetros termoluminiscentes, pantallas intensificadoras de rayos X, lámparas de iluminación y, en general, en dispositivos electroluminiscentes. Para este tipo de aplicaciones es necesario obtener polvos y películas de calidad que emitan en los tres colores básicos (azul, verde y rojo). En especial, existe un gran interés en el desarrollo de dispositivos electroluminiscentes multicolores.

A partir del desarrollo de los dispositivos *lumocen* (luminescence from molecular center), que incorporan iones lantánidos (*tierras raras*) que tienen como mecanismo fundamental la luminiscencia de la región del visible.

Recientemente, los iones de tierras raras tienen un uso potencial para proporcionar emisiones en los tres colores primarios (azul, rojo, verde) que son necesarios en todo dispositivo multicolor, es por ello que se ha incrementado el estudio sobre la activación de centros luminiscente de los compuestos II-IV.

## OBJETIVO

El objetivo de esta investigación es, en primer lugar, la obtención de polvos de circonia sin dopar y dopadas con disprosio mediante la técnica de evaporación de solventes; que tengan buena uniformidad de tamaño y calidad de propiedades luminiscentes. En segundo lugar, realizar el análisis de los polvos mediante una caracterización general que permita entender sus propiedades ópticas, de cambio de fase por el tratamiento térmico y composición química, presentes en la síntesis de los polvos obtenidos por la técnica de evaporación de solvente. Esta caracterización estará dirigida hacia el conocimiento de las propiedades **estructurales** (mediante difracción de rayos-X); de **composición elemental** (vía espectroscopia de dispersión de energía); de **morfología superficial** (por medio del microscopio de barrido electrónico) y **ópticas** (mediante espectroscopias de fotoluminiscencia y catodoluminiscencia). En tercer lugar la caracterización incluirá también, el estudio del papel que desempeñan algunos parámetros de depósito, sobre las propiedades del material preparado, tales como las concentraciones (en las soluciones de partida) de los iones activadores de la luminiscencia (disprosio) y tratamiento térmico. Finalmente en el cuarto lugar, la investigación y el estudio que se presentan tienen como objetivo general el de mostrar que la circonia es una matriz adecuada para hospedar al ion antes mencionado y producir el fenómeno de luminiscencia con emisiones blanco - amarillas. Esto contribuirá al aporte científico sobre el estudio de nuevos materiales con propiedades mejoradas y a generar conocimientos sobre la naturaleza de los mismos.

# CAPÍTULO I

## DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

### 1.1 Descripción de la Técnica de Evaporación de Solventes.

Los cationes y los aniones en una solución acuosa, al sobrepasar el producto de solubilidad, formarán el precipitado, los iones comenzarán a unirse formando una red cristalina.

Estos núcleos irán creciendo conforme se depositan partículas más pequeñas sobre ellos, hasta que por gravedad se precipitan en la solución.

La Cristalización, es una técnica de separación de disoluciones en la que las condiciones se ajustan de tal forma que sólo puede cristalizar alguno de los solutos permaneciendo los otros en la disolución. Esta operación se utiliza con frecuencia en la industria para la purificación de las sustancias que, generalmente, se obtienen acompañadas de impurezas.

La cristalización es una importante operación en la industria química, como método de purificación y de obtención de materiales cristalinos de una gama de tamaños. En un cristal, las moléculas, iones o átomos que lo constituyen están dispuestos de forma regular, con el resultado de que la forma del cristal es independiente del tamaño, y si un cristal crece, cada una de las caras se desarrolla de forma regular (invariantes). La presencia de impurezas, sin embargo, dará lugar normalmente a la formación de un cristal irregular. Generalmente, los cristales grandes y regulares constituyen una garantía de la pureza del material, aunque existe un cierto número de pares de sustancias que forman «cristales mixtos». En los últimos años, las técnicas para conseguir un crecimiento perfecto de los cristales individuales han experimentado un desarrollo considerable, utilizándose en la producción de dispositivos semiconductores, rayos láser y gemas artificiales.

#### 1.1.1 Formación y propiedades de los precipitados.

Los precipitados formados como resultado de la mezcla de dos soluciones presentan enormes variaciones con respecto a su tamaño de partícula. En algunos casos, las partículas individuales son tan pequeñas que son invisibles a simple vista; entonces éstas tienden a quedar suspendidas indefinidamente y no pueden separarse por ninguno de los dispositivos filtrantes corrientes. Un sistema sólido-líquido de esta clase recibe el nombre de *suspensión coloidal*. En contraposición, otros precipitados se forman en partículas discretas que pueden llegar a tener grandes dimensiones de hasta varias décimas de milímetro; estas partículas se sedimentan rápidamente y se pueden separar fácilmente por los medios filtrantes ordinarios. La dispersión temporal de estas partículas en el medio líquido recibe el nombre de *suspensión cristalina* [37].

El tamaño de las partículas de un precipitado viene determinado hasta cierto punto por las condiciones experimentales que prevalecen en el momento de su formación. La temperatura, la velocidad con que se mezclan los reactivos, las concentraciones de los mismos y la solubilidad del precipitado en el momento de la precipitación son las variables que afectan el tamaño de las partículas como se muestra en la fig. 1.1, sobre las cuales se puede actuar de algún modo. Todas estas variables se pueden relacionar a una sola propiedad, la llamada *sobresaturación relativa* del sistema.

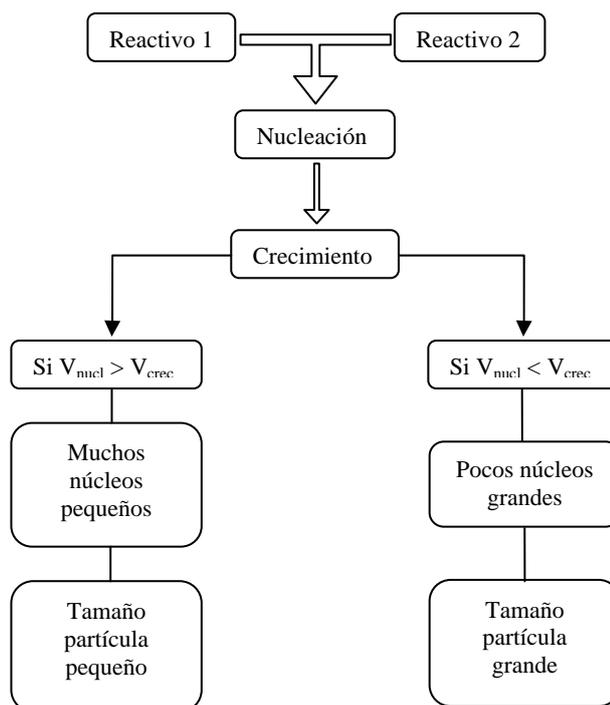


Fig. 1.1 Esquema del mecanismo de co-precipitación

La precipitación depende de la velocidad a la que se forman los agregados sólidos suficientemente grandes en la solución. La velocidad de agregación depende de las propiedades fisicoquímicas de los solutos en la solución.

Al proceso mediante el cual una sustancia, que en condiciones normales es soluble es acarreada junto con el precipitado deseado, se le llama co-precipitación, esta ocurre cuando las impurezas se incorporan al precipitado durante su formación.

La co-precipitación puede ocurrir por la formación de cristales mezclados o por la absorción de iones durante el proceso de precipitación. En el primer caso, que casi no ocurre, la impureza penetra la red cristalina del precipitado. En el último caso, los iones absorbidos se arrastran junto con el precipitado durante el proceso de coagulación. La co-precipitación que resulta de la absorción se puede analizar mejor en términos de los tres tipos de precipitado que son: cristalinos, coagulados y gelatinosos.

Existen 4 tipos de co-precipitación:

- *adsorción superficial*, el precipitado queda en parte como partículas coloidales (partículas cargadas) por lo cual adsorbe impurezas también cargadas.
- *oclusión*, cuando las impurezas quedan atrapadas al crecer el precipitado.
- por *formación de cristales mixtos*, alguno de los iones de la red cristalina se sustituye por otro elemento de tamaño y carga similar.
- *atrapamiento mecánico*, cuando dentro del precipitado queda parte de la solución.

### 1.1.2 Coloides.

Los iones en solución tienen un diámetro del orden de 10 a 1000 Å. La *precipitación* ocurre cuando los *cationes* y *aniones* de una sal en solución acuosa comienzan a unirse formando una *red cristalina* que crece lo suficiente para que la fuerza de gravedad la lleve al fondo del recipiente. La regla general sugiere que el diámetro de una partícula esférica que precipita debe ser mayor que  $10^{-4}$  cm (1 micra a 1 mm). Las partículas cuyo tamaño se encuentra entre 1 Å y 1 mm se conocen como *coloides*.

La *adsorción* de iones en la superficie de las partículas coloidales provoca que éstas se carguen eléctricamente. Las partículas pequeñas poseen una relación grande de superficie/masa y los iones de la superficie atraen a iones de carga opuesta de la solución. La *regla Paneth-Fajans-Hahn* sugiere que el ión soluble que se adsorbe con mayor fuerza a la partícula es el *ión común* entre la red cristalina de la partícula y la solución. El ión común forma la *capa primaria* de iones sobre la partícula y le confiere su carga eléctrica. Los iones de la capa primaria atraen a los iones de carga opuesta, formando una *capa secundaria*; la capa secundaria tiene menor adhesión a la partícula que la capa primaria.

### 1.2 Condiciones de preparación de $ZrO_2:Dy^{3+}$ .

La técnica de precipitación se emplea cuando mezclamos dos soluciones que contienen sustancias iónicas disueltas, todos los iones se mezclan e interactúan unos con otros. Si cualquiera de los iones mezclados permanecen en una sustancia insoluble, éstos se combinarán formando agregados que se separan de la solución en forma de un sólido insoluble. La reacción que implica la combinación de iones en solución para formar una fase sólida se llama *precipitación*. El sólido insoluble que se separa de la solución se denomina *precipitado* [38]. Con esta técnica producimos polvos de óxido de circonio ( $ZrO_2$ ) con impureza de disprosio (Dy) utilizando como solución alcohol etílico. Para separar el precipitado de la solución se procedió a secar y se realizó tratamiento térmico para optimizar la energía del cristal.

### 1.2.1 Preparación de las Muestras

La preparación de la mezcla consiste, para el caso de la impurificación con iones de *disprosio*, de oxiclورو de circonio monohidratado ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 99.9% de pureza, FLUKA) con una concentración 0.5 M y como solvente alcohol etílico. La impurificación con iones de disprosio se logra agregando a la solución antes mencionada cloruro de disprosio hexahidratado ( $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , con una pureza de 99.9%) en porcentajes atómicos de 0, 0.5, 2, 5, 10%, respecto del contenido de Zr en la solución. Se agitaron los solutos en el solvente para lograr una mejor distribución de la impureza, posteriormente la mezcla fue secada a una temperatura de  $250^\circ\text{C}$  por 15 minutos, hasta obtener un polvo amarillo-anaranjado. Los materiales en forma de polvos así obtenidos fueron recocidos (crisoles de alúmina) a cinco diferentes temperaturas: 600, 700, 800, 900 y  $1000^\circ\text{C}$  durante 14 horas en promedio cada una de ellas. Estos recocidos se efectuaron en una atmósfera oxidante. Por último se utilizó el mortero para homogeneizar el polvo, los cuales al ser expuestos a una fuente de luz ultravioleta emitieron en una tonalidad blanquiazul, posteriormente se realizó la correspondiente caracterización de rayos x, fotoluminiscencia y cátodoluminiscencia.

## CAPÍTULO II

### TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

#### 2.1 Generalidades

Las características generales de un material, como pueden ser sus propiedades morfológicas, ópticas, mecánicas, eléctricas, etc., se encuentran relacionadas con la composición y estructura cristalina del mismo. Debido a que resulta de gran interés analizarlas, tales propiedades pueden estudiarse mediante diversas técnicas como son: *la difracción de Rayos X*, para conocer su estructura cristalina; *microscopía electrónica de barrido (SEM)* para la topografía superficial; *espectroscopia de dispersión de energía (EDS)* para conocer su composición química, entre otras. La microestructura de cualquier material depende de los parámetros de depósito, los cuáles influirán sobre los siguientes fenómenos: de la velocidad con que se forman los agregados, crecimiento del grano y finalmente el proceso de síntesis y recristalización; la recristalización regularmente es posible cuando las muestras se colocan en horno para alcanzar altas temperaturas y estas se reconfiguran o reagrupan. Los polvos obtenidos por la técnica de coprecipitación en algunos casos son policristalinos con un tamaño de grano del orden 1 Å a 1 mm, en función de las soluciones que se trabajen en la preparación de las muestras.

#### 2.2 Difracción de Rayos X.

El fenómeno de Rayos X ha sido estudiado desde que Röntgen [39] los descubrió caracterizándolos como radiación electromagnética de muy corta longitud de onda ( $10^{-9}$  a  $10^{-11}$  m aproximadamente) producidas por colisiones de electrones de alta velocidad. En 1895, al estudiar la descarga en gases Röntgen ocupó un tubo de rayos catódicos de varias decenas de kilovoltios y en él observó que las sales de bario emitían luz cuando se les acercaba el tubo, el efecto persistió aún cuando envolvió al tubo de rayos catódicos con un cartón negro. Encontró que los Rayos X velaban las placas fotográficas cubiertas, descargaban electroscopios y producían fluorescencia en diferentes materiales, además sustancias de número atómico muy bajo y espesor considerable son transparentes a los Rayos X, mientras las sustancias de número atómico alto son relativamente opacas a ellos. El problema de encontrar al espectro de longitudes de onda para la radiación emitida por un tubo de Rayos X pareció difícil al principio, una opción era usar una rejilla de difracción, pero la longitud de onda de estos es pequeña comparada con el espaciamiento de las líneas de las mejoras rejillas que se podían producir. Por lo que una opción atinada fue utilizar como rejilla un cristal, el cual tiene la ventaja de que los espaciamientos de sus planos atómicos son del orden de la longitud de onda de los Rayos X. Debido a que los cristales son formaciones simétricas de átomos conteniendo filas y planos de elevada densidad

atómica son capaces de actuar como retículas tridimensionales. Cuando los Rayos X de una frecuencia dada golpeaban a un átomo, estos interactuaban con los electrones haciendo que vibren a la misma frecuencia del haz de los Rayos X. Como los electrones se vuelven cargas eléctricas vibratorias, retransmiten la radiación electromagnética (Rayos X) sin cambio de frecuencia. Estos rayos reflejados se alejan de los átomos en cualquier dirección, en otras palabras, los electrones de un átomo dispersan los haces de Rayos X en todas direcciones. Cuando los átomos espaciados a intervalos regulares son irradiados por un haz de Rayos X, la radiación dispersada sufre interferencia. En ciertas direcciones se producen interferencias constructivas, en otras se producen interferencias destructivas [40]. La figura 2.1 muestra esquemáticamente este proceso constructivo.

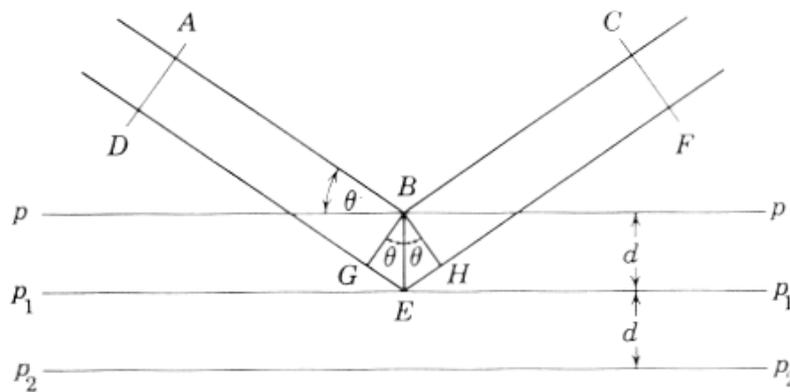


Fig. 2.1 Esquema de planos cristalinos separados entre sí por una distancia  $d$  y los rayos difractados 1 y 2 dispersados por los átomos, mostrando la diferencia de camino  $EH$  y  $n\lambda$ .

El fenómeno de difracción ocurre siempre que la onda encuentra un conjunto de objetos dispersores regularmente espaciados. La longitud de onda ( $\lambda$ ) de la radiación incidente debe ser del mismo orden de magnitud que la distancia entre los centros dispersores. La difracción es debida fundamentalmente a la existencia de ciertas relaciones entre las fases de dos o más ondas, que provienen de la diferencia de camino recorrido por dichas ondas y que a su vez implica un cambio en la amplitud de las ondas difractadas. De una forma muy simple, la difracción de Rayos X por un cristal y la reflexión de la luz por un espejo son parecidas ya que en ambos fenómenos el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. Difieren al menos en tres aspectos:

- i) El haz difractado por un cristal está constituido por rayos X dispersados por los átomos del cristal que están en el camino del haz incidente. La dispersión constructiva de los rayos X tiene lugar en aquellos átomos que se encuentran alineados u ordenados.

- ii) La difracción de Rayos X monocromáticos, es decir con una única longitud de onda, tiene lugar sólo para algunos ángulos de incidencia que satisfacen la Ley de Bragg. La reflexión de la luz visible en un buen espejo tiene casi un cien por ciento de eficiencia.
- iii) La intensidad de un haz difractado de Rayos X es extremadamente pequeña comparada con la del haz incidente.

Las direcciones de difracción están determinadas por la Ley de Bragg,

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

donde  $n$  es el orden de la difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda,  $d$  es la distancia interplanar y  $\theta$  ángulo de difracción. Para que la difracción de Bragg se pueda llevar a cabo se necesitan dos condiciones: la longitud de onda incidente debe de ser del orden de la distancia entre los átomos y debe haber un ordenamiento de la estructura para que se pueda llevar a cabo dicho fenómeno por lo tanto, en nuestro caso, solo depende de la estructura cristalina y el tamaño de la celda unitaria del cristal, por lo que midiendo las direcciones de los haces difractados por un cristal, sólo podemos conocer su estructura y tamaño de la celda unitaria. Las intensidades de los haces difractados están determinadas por las posiciones de los átomos dentro de la celda, por lo que debemos medir las intensidades si queremos obtener cualquier información sobre las estructuras cristalinas. Debemos observar que si  $d \gg \lambda$  el ángulo de difracción es despreciable para  $n$  grande teniendo como consecuencia que la intensidad a altos órdenes es muy débil.

Cabe resaltar que la aportación que han tenido los Rayos X en el campo de la *investigación*, *industria* y *medicina* han sido enormes para nuestro conocimiento de la estructura cristalina, en el campo de ciencia en materiales y como una aplicación en el área médica.

### 2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Cuando un material interactúa con haz de electrones pueden observarse las distintas emisiones que pueden contribuir a la formación de imágenes en el microscopio electrónico [41] como se muestra en la figura 2.2.

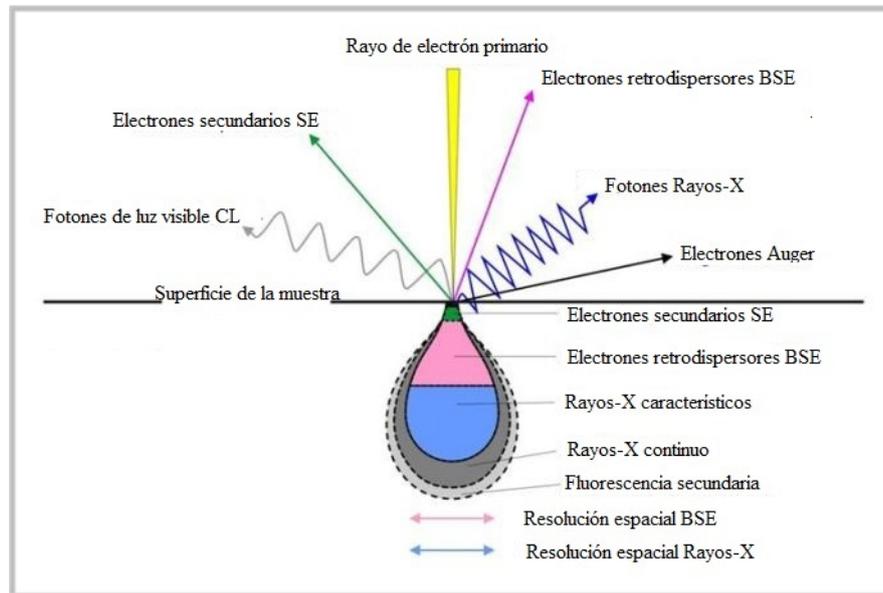


Fig. 2.2 Esquema de la dispersión electrónica del haz electrónico con la muestra.

Durante la década de los setenta surgió una nueva técnica dentro de la microscopía electrónica de barrido la cual consta de un instrumento diseñado para estudiar, en alta resolución, superficies sólidas. En este aspecto el *microscopio de barrido (Scanning Electron Microscope)* facilita la información debido a que tiene un mayor número de señales que provienen de la interacción de electrones con sólidos y que permite tener información tanto morfológica como topográfica del material en observación.

Los parámetros que permiten conocer la calidad de un microscopio electrónico de barrido son: la profundidad del foco, el ruido de la imagen y la resolución. La profundidad del foco es la distancia a lo largo del eje óptico del microscopio, en la cual la muestra puede ser movida sin que la imagen sea borrosa.

Un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación por analogía con un sistema óptico. Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producidos por el filamento. Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra. Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica. Los sistemas antes mencionados cuentan con un sistema de vacío que permite tener un ambiente libre de partículas que interfieran con el haz de electrones.

Además, el microscopio posee diversos sistemas que permiten observar las señales eléctricas procedentes de los detectores, en forma de imágenes con un monitor TV, fotografías espectro de elementos, etc. Como se muestra en la figura 2.3.



Fig. 2.3 Esquema y sus componentes del microscopio electrónico de barrido.

El microscopio de esta naturaleza se basa en el hecho de poder barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ) y de alta energía (20 keV) dando como resultado una imagen punto a punto. Si se repite el proceso de barrer la muestra, la imagen punto a punto representa las características topográficas de la muestra. Si se hace a lo largo y ancho de la muestra resultará en las características morfológicas de la superficie. Por lo que la imagen en el monitor de la televisión del microscopio electrónico es un mapa de intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en la observación siendo muy parecida a la visión del ojo humano debido a la gran profundidad del foco.

Las características que presentan estos tipos de microscopios en la presentación de imágenes son:

- ◆ La brillantez de la imagen no disminuye con la amplificación.
- ◆ No hay rotación de la imagen al incrementar la amplificación.
- ◆ Las fotografías se toman en forma externa al sistema de vacío del microscopio.
- ◆ Se pueden conectar varios sistemas de análisis o detección fácilmente, sin implicaciones de adaptaciones o modificaciones del diseño del microscopio.

## 2.4 Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS).

El análisis por fluorescencia de Rayos X, junto con otras técnicas han sido aplicados al estudio de la composición química en materiales, dicho análisis es cualitativo y cuantitativo en materiales sólidos y en forma de polvos.

En 1913 W.L. Bragg realizó experimentos de difracción con placas cristalinas interpretando la difracción como una reflexión sobre planos seleccionados en el cristal de acuerdo con la ecuación.

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

Posteriormente M. Laue demostró que la difracción y la reflexión son dos interpretaciones distintas del mismo fenómeno, concluyendo que la ecuación de Bragg puede ser derivada directamente de la ecuación de Laue para la interferencia sobre una red tridimensional. En 1913 N. Bohr publica sus trabajos sobre el átomo excitado y sobre la constitución de los átomos y moléculas, en donde señala que las líneas espectrales de un átomo excitado son transiciones electrónicas entre varios niveles de energía de los electrones en torno a su núcleo atómico, como se muestra en la siguiente figura 2.4.

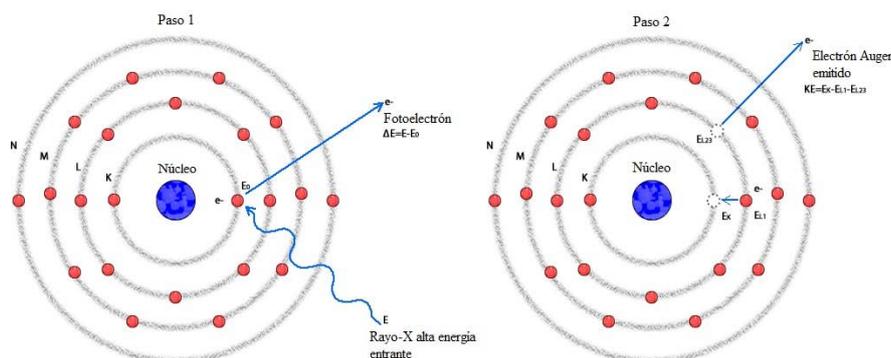


Fig. 2.4 Esquema de las transiciones electrónicas, a partir del modelo Niels Bohr.

Simultáneamente Henry Moseley estudio los espectros de Rayos X producidos por elementos desde el calcio hasta el cinc y encontró que la frecuencia de las líneas de emisión es proporcional al cuadrado de las cargas de los núcleos.

Esta ley podía ser comprendida por la teoría del átomo de N. Bohr, extendida a elementos más pesados. Si fuera por demás, Moseley había mostrado que el espectro del latón contiene los espectros del cobre y del cinc, indicando así que la composición química de una sustancia puede determinarse con la ayuda del espectro de Rayos X. Este fue el comienzo de la aplicación de la espectroscopia de Rayos X al análisis químico (EDS).

Para el análisis EDS se hace bombardear la muestra con radiación electromagnética de alta energía, en este proceso los elementos de la muestra son excitados para que emitan radiación de Rayos X característica, consecuencia de un rearrreglo de la distribución electrónica en ésta. Cuando un electrón es arrancado de una capa electrónica interna, por efecto de la interacción de un haz de electrones de alta energía, el resultado es un ión en un estado excitado. A causa de los procesos de relajación o desexcitación, el ión excitado cede energía para volver a su estado normal o fundamental. El proceso más probable, en la mayoría de los casos, es una serie de transformaciones que tiene como resultado que un electrón de otra capa “caiga” a la vacante de la capa interna. Cada caída está asociada a la pérdida de una determinada cantidad de energía, la cual es la diferencia de energía entre los dos niveles electrónicos comprendidos en el proceso. Esta energía se pone de manifiesto en forma de Rayos X. La energía de la radiación indica el elemento químico del que proviene, -de aquí el nombre de emisión característica- para nuestros propósitos: Rayos X característicos. Los Rayos X recorren más distancias en la muestra, muchos mayores que los electrones y por ello pueden profundizar aún más a diferencia de los electrones incidentes que terminan difundiéndose.

La intensidad detectada de la emisión de Rayos X característicos está influenciada por tres factores. El primer factor es el número atómico. Hay dos parámetros que caracterizan la dependencia con el número atómico del emisor: el primero es la sección eficaz de ionización, que expresa la probabilidad de que se produzca una vacante inicial (una ionización), y el segundo es la producción de fluorescencia, que es la probabilidad de que una vacante, una vez creada, produzca Rayos X característicos. Por otra parte, el promedio de un número atómico en la muestra masiva afecta a la cantidad de energía perdida en otros procesos de dispersión (energía que no interviene en la ionización de átomos de la muestra). El segundo factor que influye sobre la intensidad, es la probabilidad de que los Rayos X característicos emitidos sean absorbidos antes de que salgan de la superficie de la muestra. El tercer factor es la fluorescencia secundaria, que es el resultado de la absorción. Por ejemplo, Rayos X característicos del elemento A pueden ser absorbidos por un átomo del elemento B apareciendo una emisión característica de baja energía del segundo elemento. La presencia de los elementos A y B en la misma muestra hace que aumente la emisión característica del elemento B y disminuya la del A. Este es el denominado efecto matriz, esto es, un efecto que depende de la composición de la muestra y que requiere un tratamiento especial en el análisis cuantitativo.

El espectro de radiación secundaria consiste en varias líneas, las cuales son estudiadas mediante un sistema analizador multicanal, con este sistema podemos apreciar la intensidad de los Rayos

X, además este sistema separa las diferentes líneas del espectro que pueden corresponder al mismo componente proveniente de transiciones entre distintos grupos o a los distintos componentes de la muestra.

Un análisis cuantitativo de la muestra mediante EDS, determina la composición química de ésta, y un análisis cuantitativo proporciona la concentración relativa de los elementos que componen la muestra, gracias a que la intensidad de radiación emitida por la muestra es proporcional a la concentración del elemento.

## CAPÍTULO III

### ASPECTOS BÁSICOS DEL FENÓMENO LUMINISCENTE

#### 3.1 Generalidades

La emisión de luz de los sólidos fue reportada por primera vez en el año 1603 por Vincenzo Cascariola quién calentó polvos de barita natural (sulfato de bario) con carbón y encontró que la mezcla resultante en forma de torta brillaba en la noche y supuso que la piedra se cargaba de luz solar por el día y brillaba durante horas en la oscuridad. Por eso le llamó “Lápis Solaris”. En el año de 1640 Fortuni Liceti escribió la primera monografía acerca de la piedra del Sol mencionando que éste material también era conocido por los griegos quienes la llamaban *Litósforo* o piedra de fósforo que significa “dador de luz”.

A partir de Cascariolo se designó a las sustancias que presentan estas propiedades de brillar durante varios minutos e inclusive horas después de haber sido excitadas como sustancias fosforescentes. En el año 1888 el químico alemán E. Wiedemann introdujo el término *Luminiscencia* para abarcar los dos fenómenos de *fluorescencia* y *fosforescencia*, y lo definió como el proceso por el cual un material emite luz sin generar radiación térmica [42].

La *Fosforescencia* presenta dos manifestaciones que están asociadas al comportamiento que se tiene respecto a la presencia de la fuente de excitación. Es decir, en el fenómeno de fluorescencia cuando se retira el estímulo, todos los electrones regresan al estado base, por lo tanto se emiten fotones dentro de un intervalo menor a  $10^{-8}$  seg. En la fosforescencia la emisión puede llegar a  $10^{-7}$  seg., a minutos e incluso horas. A este tipo de materiales luminiscentes se les denomina de larga persistencia, ya que cuando se elimina la fuente de excitación los electrones regresan a su estado base, pero lo hacen de una forma lenta, teniendo como consecuencia luminiscencia prolongada.

La aplicación de materiales luminiscentes a las necesidades humanas, son enormes, como por ejemplo, *Lámparas fluorescentes, también particularmente en los tubos de rayos catódicos de las pantallas de la televisión, electroluminiscencia en diodos, pantallas fluoroscópicas de rayos-X, detectores y aplicaciones a dispositivos opto-electrónicos* [42].

### 3.2 Luminiscencia.

Luminiscencia, es el término generalmente aplicado a todas las formas de “emisión de luz en frío”, contrario a la incandescencia que es la emisión de luz que se obtiene al utilizar como fuente el calor, tal como sucede en la radiación del cuerpo negro.

Al estudiar las propiedades luminiscentes del óxido del circonio, daremos una breve introducción del fenómeno luminiscente. El proceso de luminiscencia puede ser descrito como la emisión de radiación de baja energía, debido a la absorción de radiación de alta energía incidente (en la mayoría de los casos). Cuando la radiación incide en el cristal algo de energía es absorbida y remitida como luz de una longitud de onda más grande (espectro visible). La interacción entre el estado local de la carga y el campo del cristal puede llevar a la emisión de un fonón, el cual resulta en el desplazamiento de una longitud de onda más grande en la emisión (llamado desplazamiento Stokes). Las características de la radiación emitida son independiente de la radiación incidente, en otras palabras, las características de la radiación emitida son una propiedad del material luminiscente. La luminiscencia es en general causada por una pequeña cantidad de dopantes, conocidos como activadores, también se puede presentar por defectos del cristal.

La luminiscencia es clasificada en diferentes categorías dependiendo del modo de excitación y el tiempo de duración entre la excitación y la emisión, como se muestra en la figura 3.1.

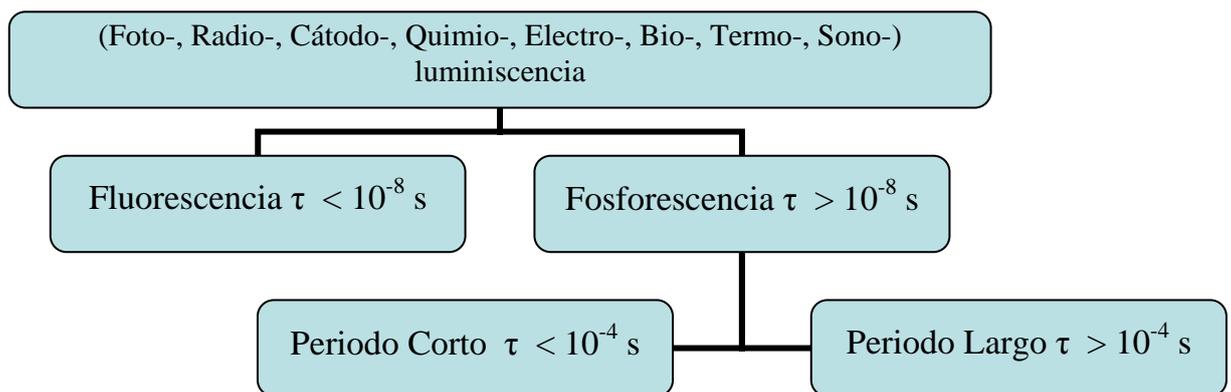


Fig. 3.1. Diagrama de la clasificación del fenómeno de luminiscencia.

La luminiscencia se clasifica primero de acuerdo al proceso de excitación, como se demuestra en la figura 3.1, los principales modos de excitación son: foto (excitación por ultravioleta), radio (excitación por radiación nuclear, i.e., rayos  $\gamma$ , rayos  $\beta$ , rayos X, etc.), cátodo (excitación por

electrones energéticos), quimio (emisión por reacciones químicas), electro (emisión por dipolos eléctricos), bio (emisión por reacciones químicas en organismos) y termo (emisión debido a estados en resonancia). El proceso es de nuevo categorizado de acuerdo al tiempo de relajación, en el cual, la energía es re-emitada, sin antes haber absorbido la radiación incidente,  $\tau_c$ . Si  $\tau_c < 10^{-8}$  s, entonces se clasifica como emisión *fluorescente*. Para,  $\tau_c > 10^{-8}$  s, la transición se clasifica como *fosforescente*. Fosforescente es de nuevo dividido en dos categorías dependiendo del tiempo, cuando  $\tau_c$  es más grande que  $10^{-4}$  segundos, el fenómeno es nombrado termoluminiscencia, donde el tiempo de relajación puede ser de billones de años.

### 3.3 Mecanismos de la Luminiscencia.

La luminiscencia es el resultado de las transiciones electrónicas entre estados electrónicos de diferentes energías, como se muestra en la figura 3.2.

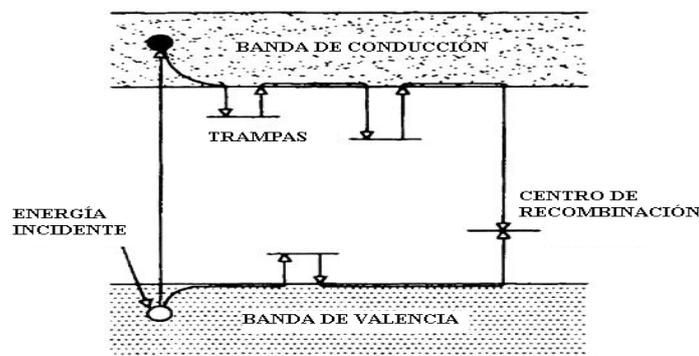


Fig. 3.2. Esquema del proceso de absorción-emisión del fenómeno luminiscente extrínseco.

El proceso luminiscente implica la creación de pares electrón-hueco, como se observa en la figura 3.2. Un electrón es primero excitado a la banda de conducción por una energía incidente, transcurrido un tiempo el electrón decae a la banda de valencia, y se recombina con el hueco, entonces la transición es nombrada *intrínseca*, y la luz emitida corresponde a la energía  $E_g$  (energía prohibida) que hay entre las bandas, esto es la descripción de un material intrínseco. Ahora cuando las transiciones implican dopantes o impurezas, se forman estados entre las bandas, llamados centros de recombinación como se muestra en la figura 3.2; por lo que la transición es nombrada *extrínseca*, y la emisión característica corresponderá al dopante (también conocido como activadores) incorporado.

Los materiales luminiscentes están divididos en dos categorías dependiendo de la localización del máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, cuando la energía de las bandas son graficados como función del vector de onda  $\mathbf{k}$ , obtenemos una gráfica como se

demuestra en la figura 3.3. Cuando el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción ocurren en el mismo valor de  $\mathbf{k}$ , el material se llama **banda directa**. En este tipo de material, las transiciones son las de mayor probabilidad. Si no ocurre en el mismo valor de  $\mathbf{k}$ , el material se llama **banda indirecta**. La recombinación de los pares electrón-hueco en este tipo de material requiere de emisiones simultáneas de un fotón y un fonón para la conservación del momento.

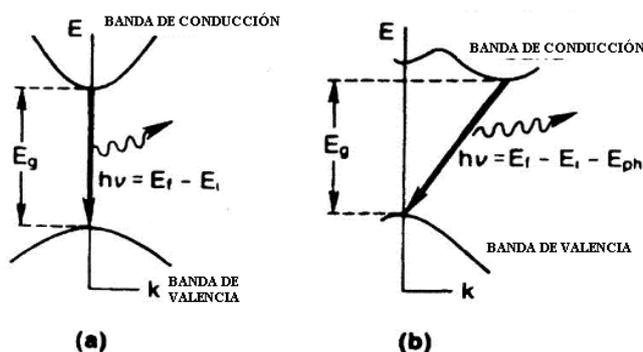


Fig. 3.3. Diagramas de bandas directa e indirecta del fenómeno luminiscente.

Una vez que un par electrón-hueco se ha producido, éste se puede recombinar de numerosas maneras, como se muestra en la figura 3.4, por lo que estas transiciones electrónicas se llevan a cabo por las impurezas contenidas en el material para la emisión.

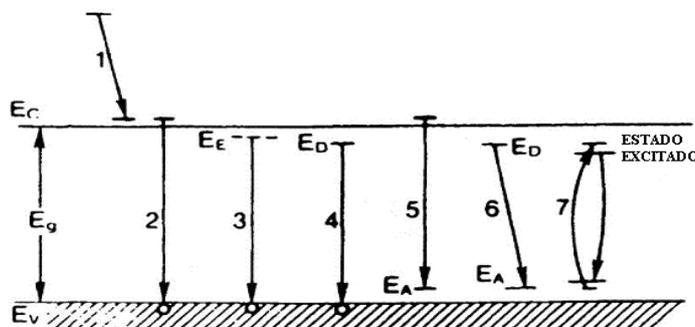


Fig. 3.4. Recombinación de las transiciones electrónicas del par electrón-hueco.

La transición 1 muestra un electrón excitado por encima de la banda de conducción, decae lentamente y alcanza el equilibrio térmico con el material. Este proceso puede llevar a un fonón a asistir en la emisión de un fotón, pero es más común la emisión de un fonón. En la transición 2 se muestra la recombinación directa entre un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia, resultando en la emisión de un fotón de energía  $E_g = h\nu$ . La distribución térmica de los portadores en estos estados será en general, para un espectro de banda de emisión ancha. La transición 3 muestra el decaimiento de un excitón (ambos excitones libres y unidos) observables a bajas temperaturas. Las transiciones 4, 5 y 6 implican impurezas que

existen en el material. En cualquier proceso de inicio y/o final en estados localizados de impurezas (es decir donadores y aceptores) en la banda prohibida, se produce una luminiscencia extrínseca. La transición 7 representa la excitación y desexcitación de un dopante con capas internas, tal como los iones de tierras raras o metales de transición.

La impureza que activa al sólido para emitir luminiscencia es referida como activador, mientras que el sólido en sí mismo es referido como anfitrión o matriz. La matriz tendrá una brecha de banda prohibida que será transparente para esta radiación electromagnética, mientras que el activador es susceptible a ser excitado por radiación electromagnética ultravioleta (UV); esta transición electrónica, de un estado base (banda de valencia) a un estado excitado (banda de conducción) genera una diferencia de energía entre estas bandas, lo que resultará en la emisión de un fotón en el espectro visible cuando el activador retorne a su estado base. Desde el punto de vista práctico, la matriz debe ser químicamente y térmicamente estable, para albergar al activador.

### **3.4 Absorción**

El espectro de absorción provee información de las longitudes de onda que son absorbidas por el sólido, dentro del espectro electromagnético. Este se toma variando la longitud de onda de la fuente del haz (espectro electromagnético) que se hace pasar a través de la muestra y registrando la intensidad del haz transmitido. Entonces la luz absorbida por el sólido, se utiliza para promover transiciones entre niveles electrónicos, este proceso comienza por el estado electrónico basal, la energía electromagnética lo lleva a un estado excitado, que modifica el estado de energía del sólido que dependerá de la radiación electromagnética absorbida, por lo que el electrón ocupará un estado de energía excitado. Para medir la emisión, el electrón debe alcanzar el mínimo del estado excitado, pasando por estados de vibración reticulares del sólido. Mediante el espectro de absorción, se puede conocer la posición de los niveles de energía de los estados electrónicos excitados del material, así como identificar su estructura cristalina.

Los trabajos realizados entre los siglos XIX y XX en la interpretación de un modelo atómico, generaron el conocimiento que permitió explicar la mecánica de la absorción y emisión de radiación electromagnética así como la producción de las líneas espectrales que vinculan los estados electrónicos y los estados disponibles para llevar a cabo estas transiciones electrónicas del átomo. Ello fundamentó las bases para el desarrollo de áreas de investigación de materiales. Para ello podemos recurrir a un modelo que simplifica las ideas de los párrafos anteriores y se llama el Modelo de Coordenadas Configuracional [32].

### 3.5 Modelo del Diagrama de Coordenadas Configuracional.

Al incorporar iones de tierras raras en un material con un amplio ancho de banda (gap), se crean niveles fuertemente localizados en el gap, asociados a estados electrónicos de la configuración  $4f$  de estos iones. Por lo anterior, los espectros de emisión de materiales activados ópticamente con iones de tierras raras trivalentes presentan picos muy estrechos debido a las transiciones  $f \rightarrow f$ . Las características del espectro de emisión para materiales que presentan centros ópticos localizados, se pueden interpretar de una manera unificada con el modelo del diagrama de coordenada configuracional, el cual se muestra gráficamente en la figura 5. Éste diagrama representa los cambios en la energía  $E$  en función del vector de posición  $q = \sum q_i$  de todos y cada uno de los iones que representan un mismo centro óptico, en el caso de las tierras raras, el vector de posición es aquel que represente la posición de todos los iones de la tierra rara en cuestión, que se han incorporado a la red huésped. Si se compara el movimiento electrónico respecto al movimiento nuclear, se tiene que los cambios de posición para electrones son de tres órdenes de magnitud más rápidos que los cambios de posición de los átomos. De aquí que se considere que los electrones siempre ocupan un estado energético estacionario, correspondiente a cada posición del núcleo, y los primeros se encuentran vibrando dentro de un potencial determinado por la posición del electrón respecto al núcleo. La ordenada del modelo de diagrama de coordenada de configuración representa esta energía potencial para el material en el estado base y para los estados excitados. El vector  $q$  es esencialmente  $3N$  dimensional, donde  $N$  es el número de iones en este caso de tierras raras que se incorporan en la red huésped. El modo de vibración que influye de manera más intensa en la estructura electrónica de los iones óptico-activos, es aquel en el cual, los iones vecinos al centro óptico vibran de tal forma que se mantiene la misma simetría espacial. Si solo se toma en cuenta este modo de vibración, entonces el vector  $q$  se vuelve aproximadamente unidimensional.

Los procesos de absorción y emisión están dominados por el principio de Frank-Condon, el cual se interpreta de la siguiente manera: El tiempo para una transición electrónica entre dos estados electrónicos es del orden de  $10^{-16}$  s, lo cual es extremadamente corto por mucho respecto al tiempo de  $10^{-13}$  s, que es el periodo de vibración de los núcleos. Por lo que durante el tiempo que se realiza una transición electrónica, se pueden considerar los núcleos fijos, o en estado estacionario, por lo que en la figura 3.5, las transiciones electrónicas entre dos estados electrónicos se dibujan como una línea recta entre los dos niveles en cuestión.

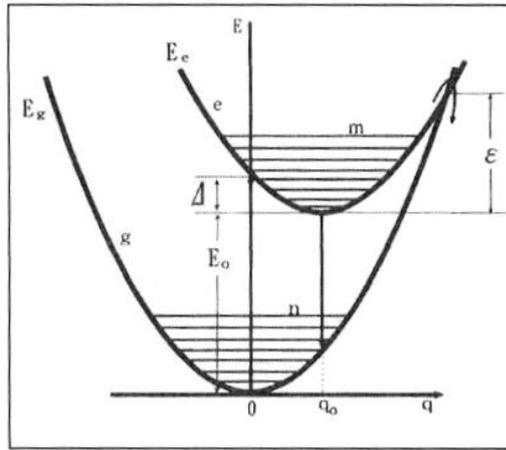


Fig. 3.5. Modelo de coordenada configuracional para un centro óptico localizado.

Generalmente las funciones de onda de los estados excitados de un centro óptico tienden a ser más extendidas que la asociada a su estado base, por lo que el mínimo  $q_0$  del estado excitado está corrido respecto al mínimo del estado base, que podemos tomar como cero. Por lo anterior, el estado donde termina un electrón asociado a un estado de absorción, no será en el punto de energía mínima, sino que uno más alto, posteriormente, al decaer este electrón a su estado base, asociado a un proceso de emisión, éste decae del mínimo de energía situado en  $q_0$ , a un estado de energía en el estado base que no corresponde al mínimo situado en  $O$ , por lo que, la energía del fotón emitido será menor que la energía del fotón absorbido, esto se aprecia experimentalmente casi siempre, y es conocido como la ley de Stokes. El tiempo de vida de un electrón en el estado excitado es del orden de  $10^{-8}$  s en el caso de transiciones permitidas y es mucho más largo que el periodo de vibración de la red. De aquí que, justo en el momento después de que la absorción termina, el decaimiento del electrón al mínimo del estado excitado es acompañado por la emisión de fotones.

### 3.6 Notación espectroscópica

El estado cuántico de un electrón en un átomo se caracteriza por tres números cuánticos  $n$ ,  $l$ ,  $m$  y un número cuántico de espín  $s$ . El primer número cuántico (entero  $n$ ) determina la distribución radial de la probabilidad de encontrar al electrón en ese radio y es el principal determinante de la energía del electrón. El segundo número cuántico,  $l$ , puede tomar cualquier valor desde 0 hasta  $n-1$  y determina el momento angular orbital el cual estrictamente es  $[l(l+1)]h/2\pi$  que frecuentemente se aproxima con  $h/2\pi$ . El tercer número cuántico,  $m$ , describe la orientación del momento angular (cuyo tamaño es determinado por  $l$ ) con respecto a un campo externo y puede tomar cualquiera de los  $2l+1$  valores entre  $-1$  y  $+1$ . El número cuántico de espín,  $s$ , se refiere al momento angular del espín del electrón mismo y

es siempre  $\frac{1}{2}$  (es decir el valor de espín es  $\frac{h}{4\pi}$ ) pero puede tener diferentes direcciones con respecto al momento angular orbital, alcanzando diferentes momentos angulares totales.

Los electrones simples son descritos por un símbolo usando letras pequeñas tales como  $4f$  donde el 4 es el número cuántico  $n$  y  $f$  da el número cuántico  $l$  de acuerdo a la secuencia:

$$s, p, d, f, g, h, i, j, \dots \quad l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$$

Luego entonces, el símbolo  $1s^2 2s$  significa que hay dos electrones en la primera capa con  $n = 1$ ,  $l = 0$  y con sus espines en direcciones opuestas y un electrón en la segunda capa con  $n = 2$  y  $l = 0$ .

Cada electrón en un átomo con muchos de ellos está en un estado cuántico diferente, según el principio de exclusión de Pauli. Sin embargo, diferentes estados pueden tener la misma energía, en este caso los estados se denominan "degenerados". Al someter al átomo a un campo externo (Ejem: campo cristalino de una red huesped), los electrones tendrán diferentes componentes de momento angular a la largo de la dirección del campo y diferentes energías se asociarán con los diferentes grados de interacción. Se dice entonces, que el campo remueve la degeneración del estado cuántico.

El momento angular total de un átomo con varios electrones se obtiene sumando vectorialmente los momentos angulares individuales para dar un número cuántico total  $L$  (necesariamente entero y su valor aproximado es ese número de veces  $\frac{h}{2\pi}$ ), de la misma forma al sumar vectorialmente los espines electrónicos se obtiene un número cuántico total  $S$  (entero o semientero). Los valores de  $L$ ,  $S$  y  $J$  pueden ser desarrollados de varias posibles maneras por electrones con diferentes valores individuales de  $l$ . Al conjunto de estados que dan un mismo valor para  $L$ ,  $S$  y  $J$  es conocido como la "multiplicidad" del término y es numéricamente igual a  $(2J + 1)$ . Cada uno de esos  $2J+1$  estados tiene una orientación diferente del vector de momento angular total, el cual asocia diferentes energías en la presencia de un campo externo.

Los átomos multielectrónicos se describen por un símbolo tal como  $^3H_4$  donde el superíndice 3 es el valor de  $2S+1$ ,  $H$  representa al vector  $L$  de acuerdo a la secuencia

$$S, P, D, F, G, H, I, \dots \quad L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$$

y el subíndice es el valor de  $J$ . Haciendo notar que hay  $2S+1$  posibles configuraciones diferentes para los diferentes espines electrónicos individuales. Se dice que se tiene un

singulete si  $2S + 1 = 1$ , y si  $2S + 1 = 2, 3, \dots$  doblete, triplete, etc. L y S son constantes independientes, excepto que ellas deben combinarse para dar un valor constante de J, situación a la que se le llama comúnmente "acoplamiento Russell-Saunders".

## CAPITULO VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Estructura Cristalina.

En la figura 1 (a y b) se presentan los resultados de difracción de rayos X de los polvos sintetizados de  $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}$ , con una concentración atómica de 0.5 % de  $\text{DyCl}_3$  en la solución inicial. Las temperaturas de recocido de las muestras van desde 600 °C hasta 1000 °C. Con el incremento de la temperatura se produce un aumento en la intensidad de los picos, mostrando la generación de la fase monoclinica correspondiente a la circonia, coincidiendo con el espectro de referencia Powder Diffraction File #37-1484 de la circonia, por lo que el material al modificar su estructura la hace ser más compacta y estable.

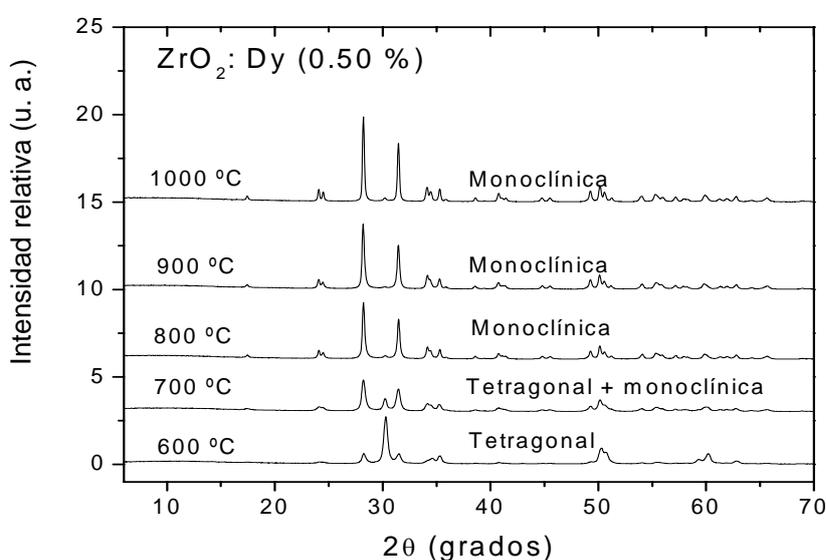


Fig 1.a) Patrones de difracción de Rayos-X para polvos de  $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}$  (0.50% atómico en la solución inicial) para diferentes temperaturas.

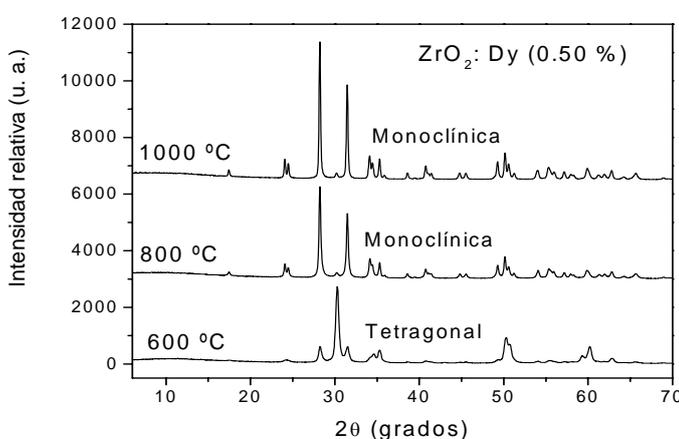


Fig 1.b) Amplificación de los patrones de difracción de Rayos-X para polvos de  $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}$  (0.50% atómico en la solución inicial) para temperaturas de 600, 800 y 1000 °C.

La fórmula de Scherrer, en difracción de rayos X, es una fórmula que relaciona el tamaño de los cristales en un sólido, debido al ensanchamiento de un pico de difracción en un patrón de rayos X. La ecuación de Scherrer se puede escribir como:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

donde:

- D es el tamaño medio de los cristalitas ordenados denominado;
- K es un factor de forma adimensional, con un valor próximo a la unidad. El factor de forma tiene un valor típico de alrededor de 0.89, pero varía con la forma real del cristallito;
- $\lambda$  es la longitud de onda de rayos X;
- $\beta$  es el ensanchamiento del pico de difracción y se obtiene a partir de la mitad de la intensidad máxima, después de restar el ensanchamiento de la línea instrumental en radianes.  $\beta = \theta_f - \theta_0$  rad.
- $\theta$  es el ángulo de Bragg.

A partir de lo anterior calcularemos el tamaño de cristal para los polvos  $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}$  en condiciones de temperatura de recocido  $T_1 = 1000^\circ\text{C}$ ,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 28.218^\circ$

y  $\beta = 0.3114979^\circ = 0.0005437 \text{ rad}$ , por lo cual:

$$D_T = 286.10 \text{ \AA} = 28.61 \text{ nm}$$

ahora, para la muestra  $T_2 = 600^\circ\text{C}$ ,  $\theta = 30.270^\circ$  y  $\beta = 0.5313788^\circ = 0.0092743 \text{ rad}$ , por lo cual:

$$D_T = 171.11 \text{ \AA} = 17.11 \text{ nm}$$

## 4.2 Composición elemental.

Las mediciones EDS se realizaron sobre polvos en una rejilla en el microscopio electrónico de barrido. En la tabla 1 se muestran las concentraciones relativas de oxígeno, circonio y disprosio presentes como función del contenido  $\text{DyCl}_3$  incorporado en la solución. Estos polvos corresponden a unos polvos recalentados a  $600^\circ\text{C}$  a distintas concentraciones. En la concentración de 2% se observa un caso singular en la distribución del disprosio, como es la proporción de dos – uno entre el circonio y el oxígeno, a pesar de mantener una concentración mínima del disprosio, suponemos que esta se distribuye uniformemente en todo el material, ahora en los casos inferiores al 2% la proporción es de tres – uno, por lo que el disprosio se volatiliza con el cloro, y en los casos superiores el disprosio sustituye al circonio, incrementado el número de centros luminiscentes.

DyCl <sub>3</sub> Concentración (a/o)	Oxígeno	Circonio	Disproso
0	66.47	32.53	0
0.25	65.50	34.28	0.22
0.5	63.46	36.48	0.06
2	68.69	31.08	0.23
5	65.47	33.54	0.99
10	65.65	32.07	2.29

Tabla 1. Porcentaje Atómico de Oxígeno, Circonio y Disproso en los polvos medidos en EDS para diferentes concentraciones DyCl<sub>3</sub> en la mezcla precursora. Para una temperatura de 600°C

### 4.3 Morfología superficial.

En las figuras 2(a, b, c, d y f) se presentan micrografías por SEM, que muestran la morfología de los polvos sintetizados a diferentes concentraciones (0.25, 0.5, 2.0 5.0 y 10.0%) y a una temperatura de recocido de 1000 °C. Se observa que a menores concentraciones de disproso se observa en la superficie de este mayor número de poros, en la medida que aumenta la concentración se reduce la cantidad de poros (quebradizo), esto puede ser debido a gases de oxígeno que se generan al hornear, cuando se incrementa la concentración de disproso este se asocia más al oxígeno, adquiriendo una superficie más suave y limpia.

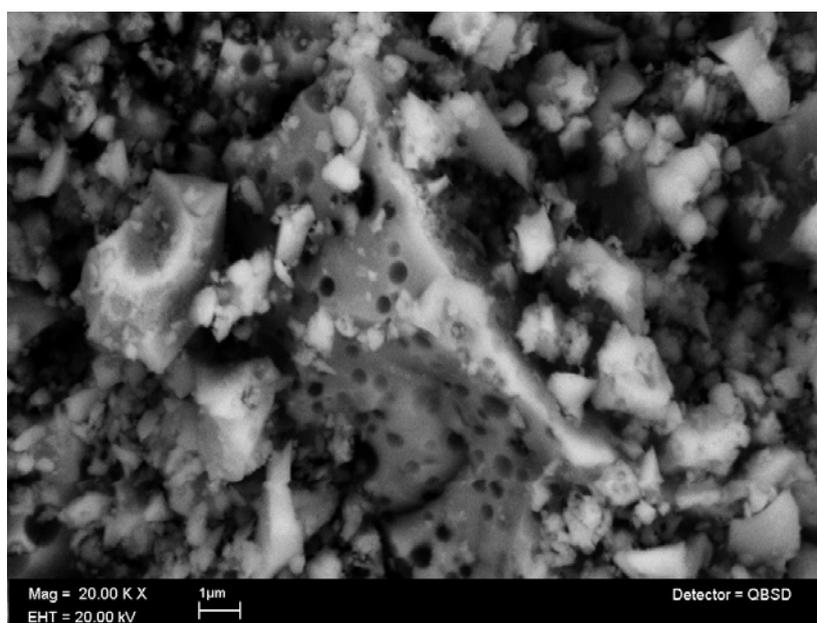


Fig 2.a Micrografías obtenidas por SEM, de los polvos ZrO<sub>2</sub>:Dy<sup>3+</sup>. Concentración 0.25%.

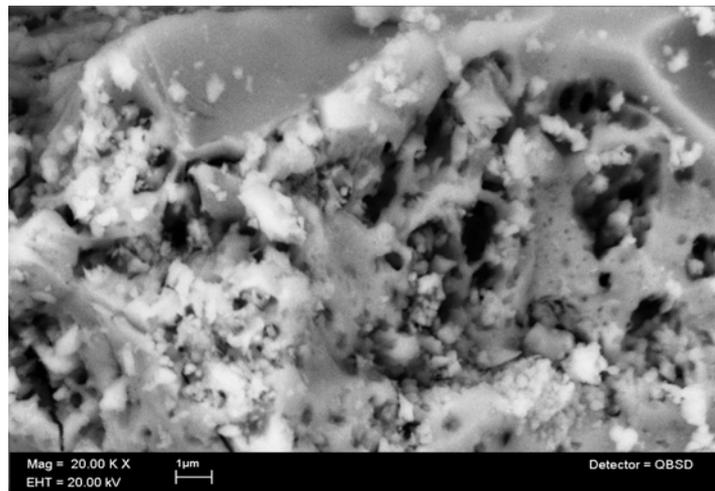


Fig 2.b Micrografías obtenidas por SEM, de los polvos ZrO<sub>2</sub>:Dy<sup>3+</sup>. Concentración 0.5%.

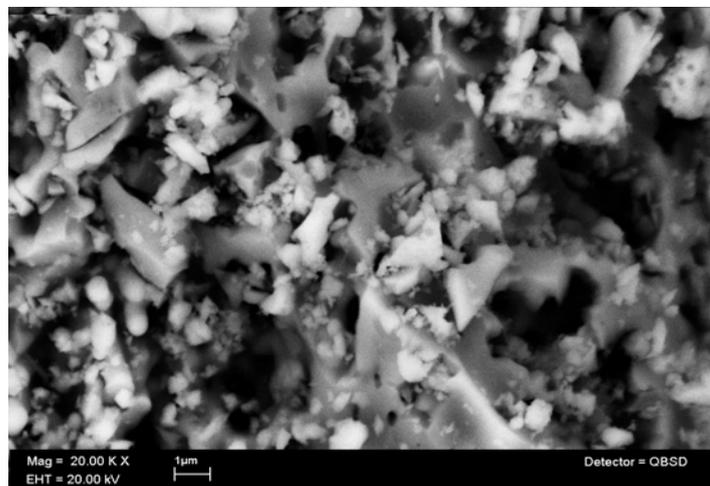


Fig 2.c Micrografías obtenidas por SEM, de los polvos ZrO<sub>2</sub>:Dy<sup>3+</sup>. Concentración 2.0%.

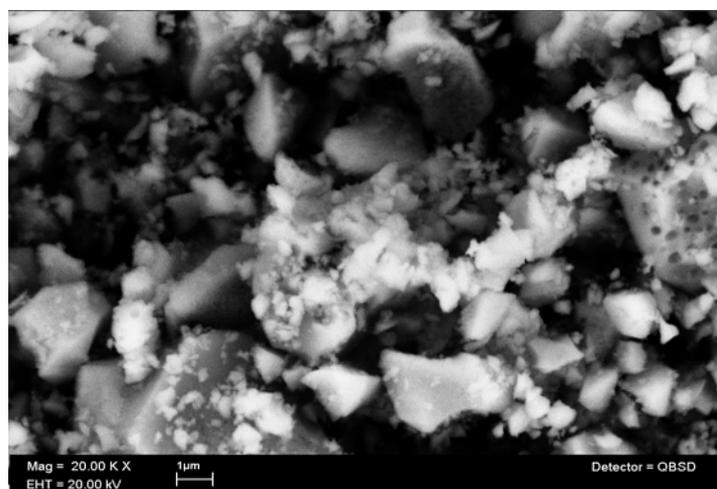


Fig 2.d Micrografías obtenidas por SEM, de los polvos ZrO<sub>2</sub>:Dy<sup>3+</sup>. Concentración 5.0%.

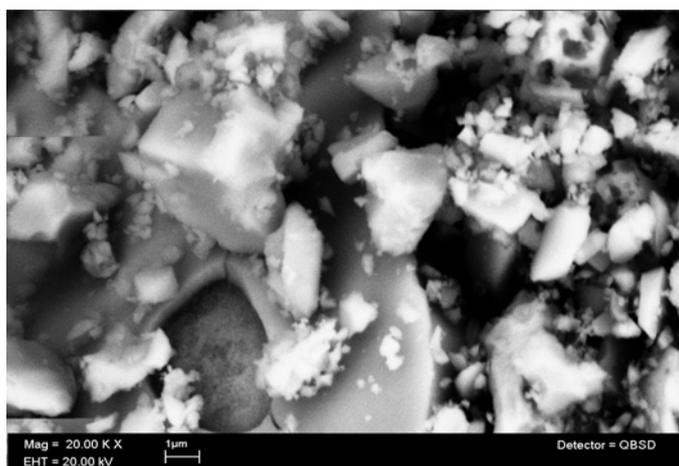


Fig 2.e Micrografías obtenidas por SEM, de los polvos  $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}$ . Concentración 10.0%.

#### 4.4 Fotoluminiscencia (PL) y Cátodoluminiscencia (CL).

En la figura 3, la emisión de los cristales respecto a la concentración de disprosio (%) en la solución inicial, cuando la temperatura es constante (1000 °C), tenemos una emisión azul que se encuentra en el rango de 455 – 492 nm., una emisión amarilla entre el rango 577 – 597 nm. y una emisión roja en el rango de 622 – 780 nm. El amarillo resulta de la combinación del verde y rojo, que corresponde a los colores primarios y al combinar este con el color azul, se obtiene el color blanco. En la figura 4 el diagrama de cromaticidad nos permite visualizar el tipo de color que se observaría al excitar a los cristales con una concentración de 0.5% atómico. En la figura 5 se presenta el espectro de emisión típico para circonia impurificada con iones de disprosio para una longitud de onda de excitación de 237 nm, con una concentración de disprosio del 0.5% de la solución inicial; todo el espectro fotoluminiscente demuestra picos localizados en 482, 572, 680 y 770 nm, asociada a las transiciones electrónicas  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$  del ión de  $\text{Dy}^{3+}$ .

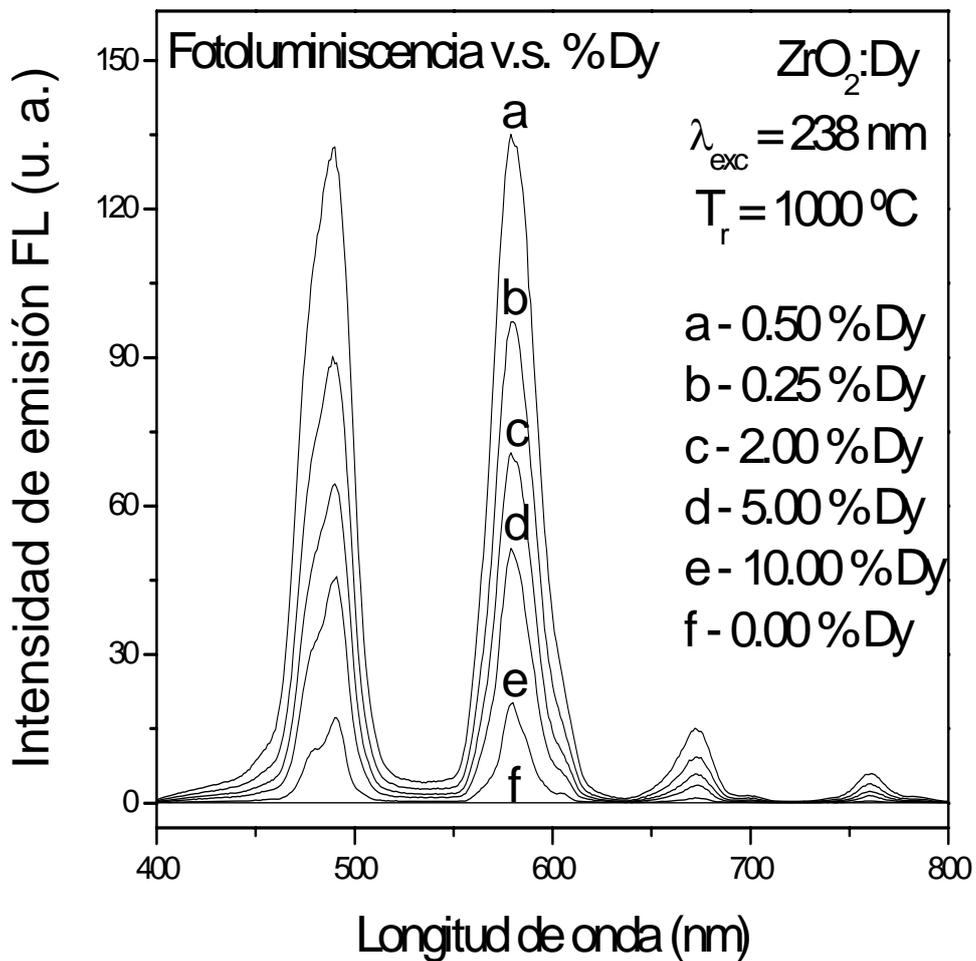


Fig 3. Emisión fotoluminiscente de polvos de  $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}$ , en función de la concentración respecto de la solución inicial.

El siguiente diagrama muestra la emisión de los polvos en el espectro visible que corresponde a la cromaticidad de los picos de mayor emisión de la figura 3, de la curva *a*. Como se observa, estos tiene una tonalidad blanco-amarilla de los dos picos de emisión obtenidos a una concentración 0.5% y a una temperatura de 1000°C.

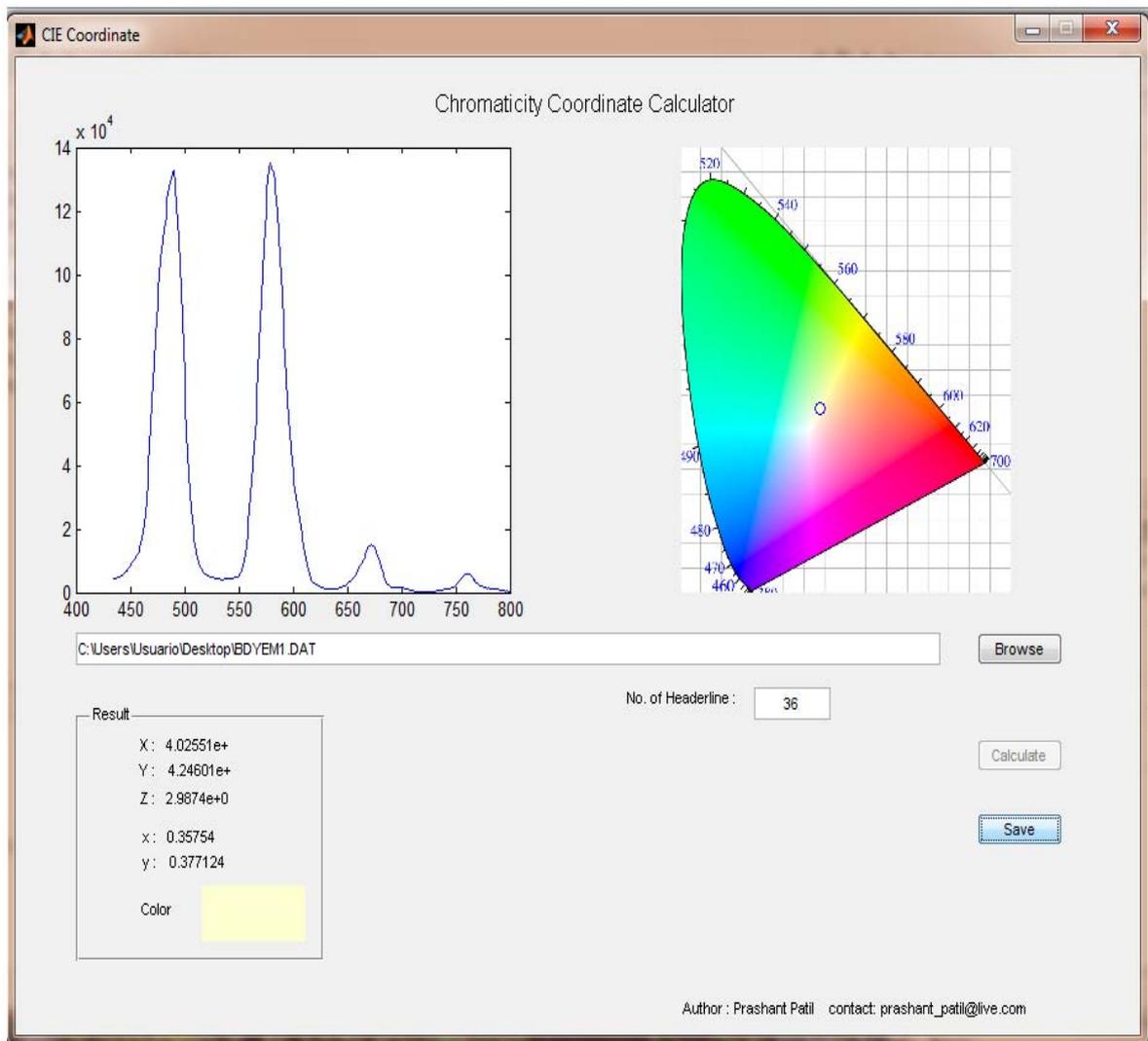


Fig 4. Diagrama de cromaticidad de polvos de  $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}$ , del espectro de emisión.

En la figura 5 tenemos los espectros de emisión del disprosio en función de la temperatura: La longitud de onda de excitación correspondió a 238 nm, los espectros de emisión fotoluminiscentes incrementan su intensidad conforme lo hace la temperatura. Por lo cual, podemos decir que la matriz es transparente a la luz de excitación y los estados electrónicos del disprosio son los que emiten.

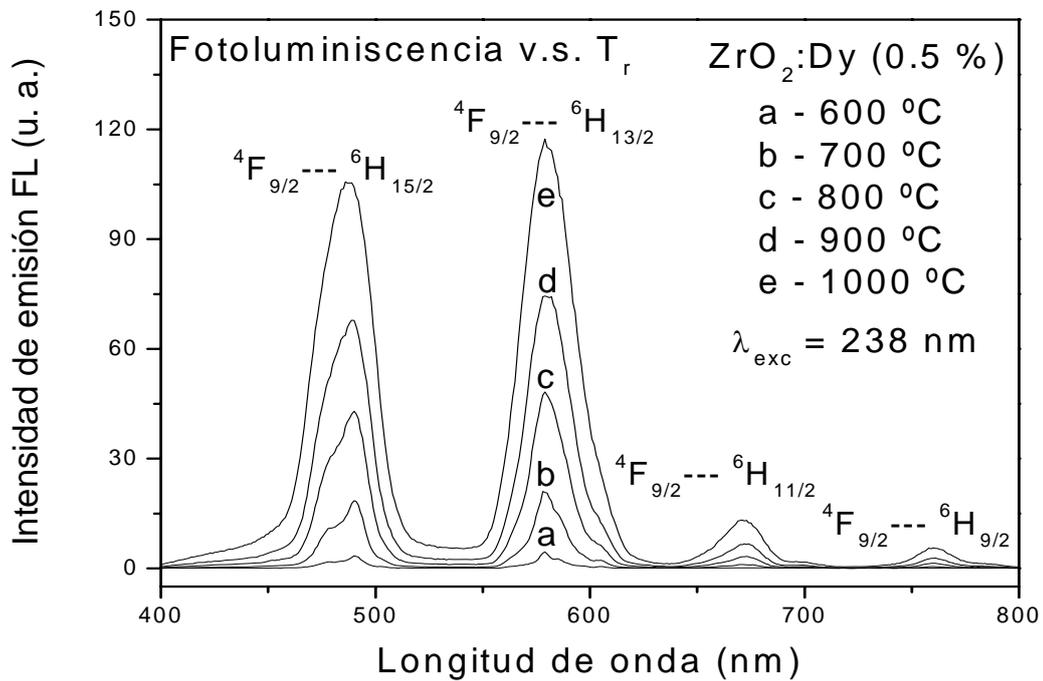


Fig 5. Emisión fotoluminiscente de polvos de  $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}$ . Se muestran las transiciones radiativas propias del ión de Dy.

En la figura 6, se muestra el espectro de excitación a 238 nm; este pico corresponde a la transferencia de carga del átomo de oxígeno al átomo de disprosio, que corresponde a la contribución del estado electrónico de la matriz con el centro luminiscente y es la luz ultravioleta quien excita a la estructura, el resto de los espectros mostrados, corresponden a los estados electrónicos de absorción del disprosio [43]. Este espectro muestra la optimización de los parámetros utilizados en los polvos, recordando la concentración del material dopante (disprosio) con respecto a la solución inicial y el tratamiento térmico aplicado a dichos polvos de circonio impurificado con disprosio.

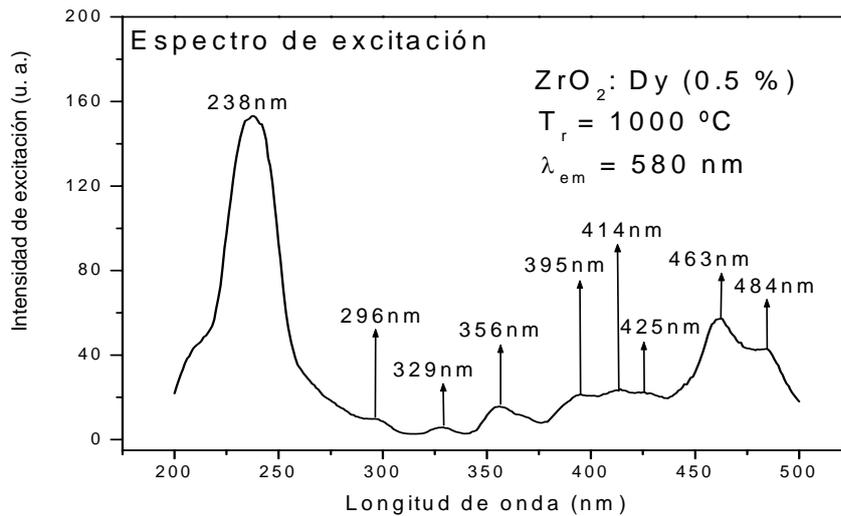


Fig 6. Espectro de excitación de polvos de ZrO<sub>2</sub>:Dy<sup>3+</sup>. Concentración atómica de Dy y temperatura de recocida optimizadas.

La figura 7 ilustra la dependencia de la intensidad de la emisión cátodoluminiscente, CL, en función del voltaje aplicado en la excitación.

Las mediciones se realizaron bajo excitación en estado estacionario con voltajes de aceleración desde de 4 hasta 14 kV. El espectro de emisión observado consiste de las cuatro bandas características del ión de disprosio trivalente ocurriendo en la capa 4f. En este caso, el voltaje de aceleración más alto (14 kV) produce la mayor emisión.

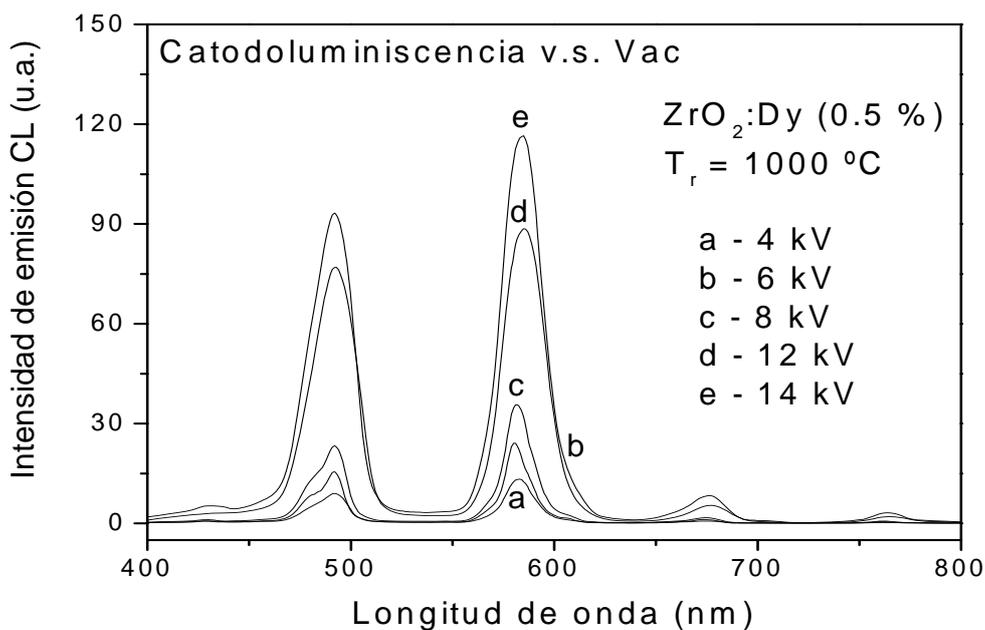


Fig 7. Espectro de cátodoluminiscencia de polvos de ZrO<sub>2</sub>:Dy<sup>3+</sup> en función del voltaje acelerador de los electrones incidentes.

En la figura 8, se presenta el espectro CL en función de la temperatura, donde se muestra que la mayor intensidad se da a una temperatura de 1000 °C, con un voltaje de aceleración de 14 kV y una concentración de 0.5% de disprosio de la solución inicial.

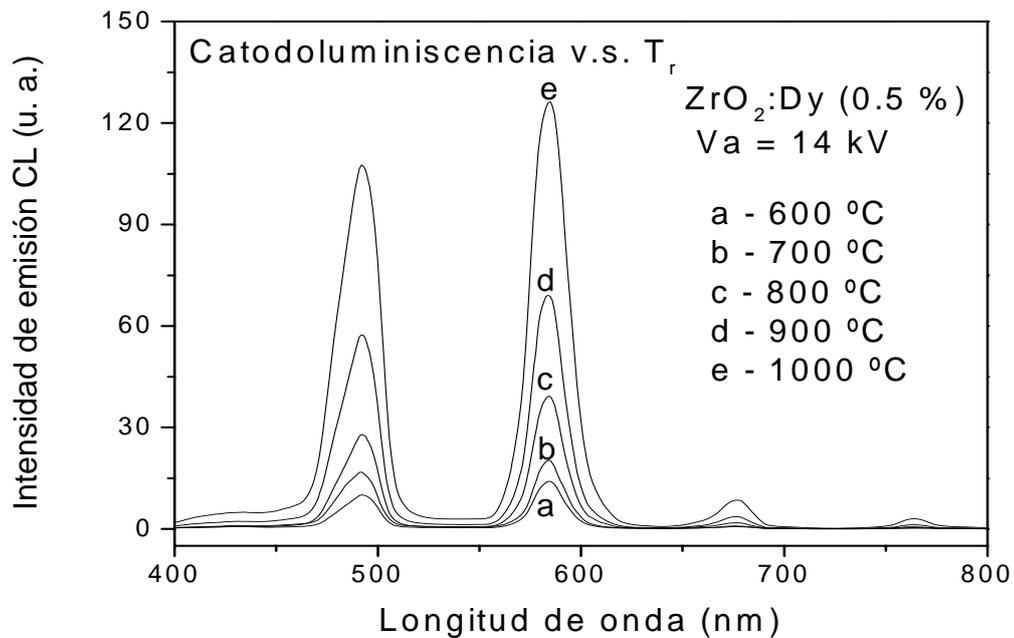


Fig 8. Espectro de cátodoluminiscencia de polvos de  $ZrO_2:Dy^{3+}$  en función de la temperatura y el voltaje de los electrones incidentes.

En la figura 9 se presenta el espectro de CL en función de la concentración del Dy, bajo un voltaje de aceleración de 14 kV de electrones incidentes. Se puede mostrar que a mayor concentración de Dy la intensidad luminiscente decrece, mientras que a menores concentraciones la intensidad se incrementa y que las óptima corresponde a 0.25 a/o de iones de disprosio en la solución inicial. En materiales luminiscentes activados con tierras raras, el valor óptimo de la concentración de los activadores se presenta en diferentes valores dependiendo del tipo de excitación, por ejemplo, excitación con electrones acelerados o con fotones sobre la matriz o directamente sobre los iones activadores [44].

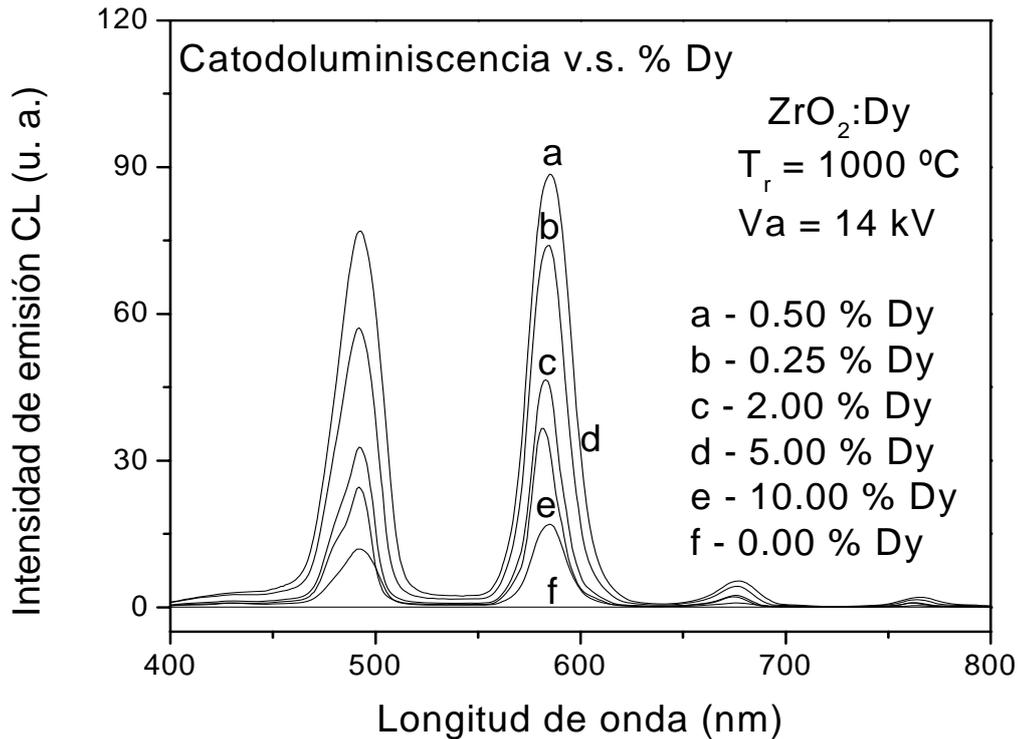


Fig 9. Espectro de catodoluminiscencia de polvos de ZrO<sub>2</sub>:Dy<sup>3+</sup> en función de la temperatura y el voltaje de los electrones incidentes.

Las curvas de emisión en función de la concentración de activadores son similares cuando se activa mediante electrones acelerados o con fotones excepto por el hecho de que la concentración óptima siempre es menor en el caso de la excitación con electrones [45].

Las impurezas absorbidas en la superficie de un luminóforo y los defectos superficiales a menudo se transforman en extintores (*quenchers*) de la luminiscencia y pueden, mediante extinción de la emisión cercana a la superficie, producir una “capa de voltaje muerto” (dead voltage layer). El espesor de esta capa debe ser superado por los electrones incidentes para excitar el centro luminiscente de la región más profunda. En el caso de los activadores de tierras raras (RE) la migración de la excitación mediante transferencia de energía por resonancia entre los iones de RE puede ser tan eficiente que la energía puede ser llevada hasta un extintor (killer o quencher) en la superficie del luminóforo. Luego entonces, la agregación de impurezas activadoras a concentraciones altas, puede transformar algunos activadores en extintores e inducir el efecto de la extinción de la luminiscencia (concentration quenching) [46].

## CONCLUSIONES

La técnica de evaporación de solventes demostró ser una técnica relativamente económica y con buena calidad, para su aplicación como un material opto-luminiscente, en particular, de los polvos de óxido de circonio impurificadas con disprosio trivalente.

Los análisis mediante difracción de rayos-X, muestran que la cristalinidad depende de las condiciones de preparación y de las temperaturas de tratamiento térmico utilizadas de 600°C a 1000°C, en pasos de 100. Los resultados indicaron que la estructura cristalina de los polvos de  $\text{ZrO}_2 : \text{Dy}^{3+}$  es similar a la de  $\text{ZrO}_2$ . Se observa que a una temperatura de 600°C el material tiene una estructura cristalina tetragonal, a 700°C se muestra un cambio de fase de tetragonal a monoclinica y cuando se alcanza los 800°C los picos principalmente corresponden a la fase cristalina monoclinica, Por lo tanto, a 1000°C al adoptar una nueva fase cristalina se reordenan los estados electrónicos que favorecen las transiciones electrónicas del disprosio con el campo del cristal del óxido de circonio.

Por lo que respecta a las propiedades luminiscentes, se obtuvieron las emisiones de color: azul que se encuentra en el rango de 455 – 492 nm, una emisión amarilla entre el rango 577 – 597 nm y una emisión roja en el rango de 622 – 780 nm, todo el espectro fotoluminiscente muestra picos localizados en 482, 572, 680 y 770 nm, asociados a las transiciones electrónicas  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$  del ión  $\text{Dy}^{3+}$ . La mayor intensidad que se observó en la fotoluminiscencia correspondió a 0.5% atómico de la solución y a una temperatura de 1000°C. Cuando se incrementó la concentración del disprosio la intensidad luminiscente disminuyó, posiblemente por el efecto de templado (quenching) por concentración o tendencia a la extinción de la emisión de iones de disprosio, mientras que para 0.25% se genera la segunda intensidad más alta. Para ello, el EDS por sus iniciales (Energy Dispersive Spectroscopy) fue la técnica para medir la composición elemental atómica del polvo.

Notable y sorpresivamente se observó, que en el caso de la cátodoluminiscencia, la muestra tratada a 1000°C también presenta una alta emisión a 0.5% atómico, a una diferencia de potencial de 14 kV, por lo que el material puede resistir altas energías, sin que éste se corrosione o queme. Además, se observa un aumento de la intensidad de la emisión amarilla en función del tratamiento térmico. Con este resultado, se demuestra que el óxido de circonio es una adecuada matriz para los iones de disprosio que genera centros activos productores de emisiones luminiscentes en varios colores, como son el azul, el amarillo y el rojo.

Se establecieron los parámetros de síntesis de la muestra a una temperatura de 1000°C y una concentración del disprosio de 0.5%. Bajo estas condiciones los polvos tienen una morfología

porosa, esto puede ser causado por el oxígeno fijado a la pequeña concentración de disprosio y cuando ésta es tratada térmicamente parte del disprosio oxigenado se escapa dejando estos huecos. Se observa de las micrografías del SEM que conforme se aumenta la concentración la superficie se alisa.

Finalmente, se puede concluir, que sobre la base del trabajo de investigación y experimentación, la técnica de *evaporación de solventes* ha producido materiales de alta calidad en sus propiedades estructurales, de composición elemental, morfología superficial y luminiscente. El óxido de circonio se ha constituido como una matriz adecuada para iones de tierras raras como centros activos emisores de luz. Se presentaron los espectros foto y catodoluminiscentes generados por esta investigación sobre los materiales arriba mencionados. Después de lo cual puede afirmarse que se ha cumplido con los objetivos planteados al inicio de este trabajo.

Por último, están las aplicaciones como recubrimiento luminiscente en pantallas de rayos catódicos para diferentes equipos electrónicos tales como: osciloscopios, pantallas planas y microscopios electrónicos (TEM y SEM).

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] R.N. Bhargava, D. Gallagher, *Phys. Rev.* **72** (1994) 416 p.
- [2] Y.C. Ratnakaram, D. Thirupathi Naidu, A. Vijayakumar, J.L. Rao, *Opt Mater.* **27** (2004) 409 p.
- [3] S. Tanabe, J. Kang, T Handa, N. Soga, *J.Non-Cryst. Solids* **239** (1998) 170 p.
- [4] P. Babu, C.K. Jayasankar, *Opt. Mater.* **15** (2000) 65 p.
- [5] H.W. Zhang, X.Y. Fu, S.Y. Niu, C.G. Sun, Q Xim, *Solid State Commun.* **132** (2004) 527 p.
- [6] D. Van der Voort, G. Blasse, *Chem. Mater.* **3** (1991) 1041 p.
- [7] K. Hanaoka, K. Kikuchi, H. Kojima, Y. Urano T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004)12470 p.
- [8] Z. Hong, W.L. Li, D. Zhao, C. Liang, X. Liu, J. Peng, *Synth. Met.* **111** (2000) 43 p.
- [9] I.T. Weber, A.P. Maciel, P.N. Lisboa-Filho, E. Longo, E.R. Leite, *Nano Lett.* **2** (2002) 969 p.
- [10] H. Choi, C.H. Kim, C.H. Pyun, S.J. Kim, *J. lumin.* **82** (1999) 25 p.
- [11] Urlacher C., Dumas J. Serughetti, Mugnier J. & Muñoz M., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **8** (1997) 999 p.
- [12] A. Gendaken, R. Reisfeld, E. Sominsky, O. Palchik, Yu Kiltypin, G. Pancer, M. Gaft, H. Minti, *J. Phys. Chem. B* **204** (2000) 7057 p.
- [13] H.W. Zhang, X.Y. Fu, S.Y. Niu, Q. Xin, *Materials Chem. Phys.* **91** (2005) 361 p.
- [14] J.C. Pivin, N.V. Gaponenco, I. Molchan, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, *J. alloys Compd.* **341** (2002) 272 p.
- [15] M. Garcia-Hipolito, O. Alvarez-Fregoso, E. Martinez, C. Falcony, M.A. Aguilar-Frutis, *Opt. Mater.* **20** (2002) 113 p.
- [16] A. Shrivastar, M.K. Dongare, *Mater. Lett.* **5** (1987) 111 p.
- [17] X. Bokhimi, A. Morales, A. Garcia-Ruiz, T.D. Xiao, H. Chen, P.R. Strutt, *J. Solid State Chem.* **142** (1999) 409 p.
- [18] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, *Angew, Chem. Inte Ed.* **35** (1998) 3084 p.
- [19] Y.D. Jing, F. Zhang, C.J. Summers, Z.L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 1677 p.
- [20] B.G. Wakefield, E. Holland, P.J. Hutchison, *Adv. Mater.* **13** (20) (2001) 1557 p.
- [21] S. Yang, C. Stoffes, F Zhang, S.M. Jacobsen, B.K. Wagner, C.J. Summers, N. Yocom, *Appl. Phys. Lett.* **72** (2) (1998) 158 p.
- [22] C.E. Hunt, A.G. Chakhovskoi, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15** (2) (1997) 516 p.
- [23] Z. Lou, J. Hao, *Thin Solid Films* **450** (2004) 334 p.
- [24] P.H. Holloway, T.A. Trottier, B. Abrams, C. Kondoleon, S.L. Jones, J.S. Sebastian, W.J. Thomes, H. Swart, *J. Vac. Sci. Tecnol. B* **17** (2) (1999) 758 p.
- [25] P. Guo, F. Zhao, G. Li, F. Liao, S Tian, X. Jing, *J. Lumin.* **105** (2003) 61 p.
- [26] A Vecht, C. Gibbons, D. Davies, X. Jing, P. Marsh, T. Ireland, J. Silver, A. Newport, D. Barber, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17** (2) (1999) 750 p.
- [27] V.A. Bolchouchine, E.T. Goldburt, B.N. Levonovitch, V.N. Litchmanova, N.P. Sochtine, *J. Lumin.* **87-89** (2000) 1277 p.
- [28] X. Jing , T. Ireland, C. Gibbons, D.J. Barber, J. Silver, A. Vecht, G. Fern, P. Trowga, D.C. Morton, *J. Electrochem. Soc.* **146** (12) (1999) 4654 p.
- [29] F.L. Zhang, S. Yang, C. Stoffers, J. Penczek, P.N. Yocom, D. Zaremba, B.K. Wagner, C.J. Summers, *Appl. Phys. Lett.* **72** (18) (1998) 226 p.
- [30] D.M. Burland, R.D. Miller, C.A. Walsh, *Chem. Rev.* **94** (1994) 31 p.

- [31] L.L. Beecroft, C.K. Ober, *Chem. Mater.* **9** (1997) 1302 p.
- [32] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescence Materials*, Edit. Springer-Verlag, Berlin, Heidenberg, 1994.
- [33] L. Hesselink, S.S. Orlow, A. Liu, A. Akella, D. Lande, R.R. Neurgaonkar, *Science* **282** (1998).
- [34] F.M. Nirwan, T.K. Gundu Rao, P.K. Gupta, R.B. Pode, *Phys. Stat. Sol. (a)* **198** (2003) 447 p.
- [35] Takashi Hase, Tsuyoshi Kano, et. al. *Advances in Electronics and Electron Physics* **79** (1990), 278-279 p.
- [36] Xiaoyan Fu, Shuyun Niu, Hongwu Zhang, Qin Xin, *Mater. Sci. and Engi. B.* **129** (2006) 14 p.
- [37] Douglas A. Skoog, Donald M. Vest, *Introducción a la Química Analítica*. Edit Reverte. 1986. Cap 7
- [38] Dickson T.R, *Introducción a la Química*. Edit. Publicaciones Culturales. 2005. Cap. 13
- [39] C. Kittel, “*Introducción a la Física de Estado Sólido*”, Reverté 1981.
- [40] Lohan D. Verhooven. “*Fundamentos de Metalurgia Física*”. Limusa 1987.
- [41] Barrio Paredes Rafael, “*Formación de imágenes en el Microscopio Electrónico*”, cuadernos del Instituto de Investigaciones en Materiales 3, UNAM, 1982.
- [42] H.W. Leverentz. *An Introduction to Luminescence of Solids*, John Wiley & Sons. New York, 1950.
- [43] Qingqing Du, Guangjun Zhou, Juan Zhou, Xiao Jia, Haifeng Zhou. *Enhanced luminescence of novel  $Y_2Zr_2O_7:Dy^{3+}$  phosphors by  $Li^+$  co-doping*, *Journal of Alloys and Compounds* **552** (2013) 152–156p.
- [44] L. Osawa, H. Forest, P.M. Jaffe, G. Ban, *Journel Electrochem. Soc.: SOLID-STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 118 (1971) **482**.
- [45] H. Forest, L. Osawa, Paper 211RNP presented at the Electrochemical Society Meeting, Washington, D.C. may 9-13, 1971.
- [46] T. Hase, T. Kano, E. Nakasawa, H. Yamamoto. *Phosphors Materials for Cathode-Ray Tubes*, in. *Advances in Electronics and Electron Physisc*, Vol **42** (1971) 387 p.