



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

***Síntesis y Propiedades Foto-luminiscentes de
Nano-partículas de $Y_2O_3: Eu, Tb$.***

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTAN:

ALEJANDRA LUNA LÓPEZ

CARMEN ELENA HERNÁNDEZ ESCALERA

ASESORA DE TESIS

DRA. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2015.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

**M. en C. JORGE ALFREDO CUELLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE**

**U. N. A. M.
ASUNTO: VOTO APROBATORIO
SUPERIORES CUAUTITLÁN**



**ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán.
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**

Síntesis y Propiedades Foto-luminiscentes de Nano-partículas de Y2O3:Eu,Tb

Que presenta la pasante: **Carmen Elena Hernández Escalera**

Con número de cuenta: **306123740** para obtener el Título de la Carrera: **Ingeniería 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 28 de Enero de 2015.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dra. Ana Leticia Fernández Osorio	<i>Ana Leticia Fernández Osorio</i>
VOCAL	Q.I. Griselda Ávila Enríquez	<i>Griselda Ávila Enríquez</i>
SECRETARIO	I.Q. José Juan Monarca Rodríguez	<i>José Juan Monarca Rodríguez</i>
1er. SUPLENTE	M. en E. María Teresa Ylizaliturri Gómez Palacio	<i>María Teresa Ylizaliturri Gómez Palacio</i>
2do. SUPLENTE	M.C. Sandy María Pacheco Ortín	<i>Sandy María Pacheco Ortín</i>

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

HMI/iac



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

U.N.A.M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES
ASUNTO: VOTO APROBATORIO



M. en C. JORGE ALFREDO CUELLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE

ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán.

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

Síntesis y Propiedades Foto-luminiscentes de Nano-partículas de Y2O3:Eu,Tb

Que presenta la pasante: Alejandra Luna López

Con número de cuenta: 410079182 para obtener el Título de la Carrera: Ingeniería 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 28 de Enero de 2015.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dra. Ana Leticia Fernández Osorio	
VOCAL	Q.I. Griselda Ávila Enríquez	
SECRETARIO	I.Q. José Juan Monarca Rodríguez	
1er. SUPLENTE	M. en E. María Teresa Ylizaliturri Gómez Palacio	
2do. SUPLENTE	M.C. Sandy María Pacheco Ortín	

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

HMI/iac

Agradecimientos

Han pasado 5 años ya desde que comenzó este viaje y ha llegado el momento de agradecer a todas aquellas personas que me han acompañado incondicionalmente durante este trayecto. En primer lugar agradezco a mis padres quienes han formado a la persona que soy y que hicieron posible que cumpliera mi sueño de ser Ingeniero.

Le agradezco profundamente a mi hermana Angélica, quien ha estado conmigo en todo momento de mi vida y que brindó su tiempo, esfuerzo y confianza colaborando activamente en este proyecto.

También le agradezco a mis amigos quienes han compartido parte de su vida conmigo y me animaron siempre, realmente valoro su confianza y amistad.

A mi compañera, colaboradora, colega pero sobre todo amiga Carmen Elena, quien estuvo conmigo toda la carrera, que forma parte de este trabajo y que hoy llega a la meta conmigo.

Finalmente pero no por eso menos importante a la Doctora Ana Leticia Fernández Osorio, asesora de este trabajo por brindarnos su confianza, tiempo y dedicación.

Gracias a todos, por estar ahí, en momentos buenos y malos, pero sobre todo en el triunfo, sin su apoyo esto no habría sido posible.

Alejandra

Agradecimientos

A todas aquellas personas que contribuyeron en mi formación tanto personal como académica, en especial.

A mis padres, por enseñarme el valor de la vida, a disfrutar mis metas y a seguir adelante cumpliendo mis propósitos.

A mis hermanos, porque siempre serán parte de mi a cada instante con todo y tres pequeñas que me llenan de felicidad.

A mi novio, gracias por estar ahí siempre que he necesitado un consejo, un abrazo y por impulsarme a seguir adelante.

Muy especialmente a Ale, mi mejor amiga con la que sin duda pase los mejores años de la carrera, sin ti este proyecto no hubiera sido posible.

A mis docentes, no solo de la carrera sino de toda la vida, mil gracias por las aportaciones y la experiencia transmitida.

A los sinodales y a nuestra asesora de tesis, gracias por su confianza y paciencia.

A todos mis amigos, a todos aquellos que compartieron un salón de clase, aquellos que creyeron en mí y a los que no lo hicieron también Gracias.

Carmen

Índice

Agradecimientos	4
Introducción	8
Óxido de Ytrio dopado con Europio ($Y_2O_3: Eu^{3+}$)	9
Óxido de Ytrio dopado con Terbio ($Y_2O_3: Tb^{3+}$)	9
Métodos de Síntesis.....	9
Objetivo General.....	11
Objetivos particulares	11
Capítulo 1. Antecedentes.....	12
1.1 Luminiscencia.....	12
1.1.1 Historia	14
1.1.2 Aspectos Teóricos/Fotoluminiscencia	15
1.1.3 Mecanismos de Luminiscencia.....	19
1.1.4 Modelo configuracional coordinado.....	20
1.1.5. Centros de luminiscencia	22
1.1.6 Lantánidos y tierras raras.....	24
1.1.7 El ion Europio (Eu^{3+}) como activador luminiscente.....	25
1.1.8 El ion Terbio (Tb^{3+}) como activador luminiscente.....	26
1.2 Nanociencia y Nanotecnología.....	26
1.3 Soluciones sólidas.....	30
1.4 Óxido de Ytrio (Y_2O_3)	31
1.5 Métodos de síntesis de Nanopartículas de $Y_2O_3: Eu, Tb$	34
1.5.1 Método sol-gel.....	34
1.5.2 Método Spray pirolisis.....	35
1.5.3 Depósito Químico De Vapores (CVD).....	35
1.5.4 Método Hidrothermal.....	35
1.5.5 Método de Co-precipitación	36
1.6 Técnicas experimentales para la caracterización de materiales.....	36
1.6.1 Espectroscopia de fotoluminiscencia	36
1.6.2 Difracción de Rayos X	38

1.6.3 Microscopia electrónica de barrido	39
Capítulo 2. Desarrollo Experimental.....	41
2.1 Síntesis de Y_2O_3	41
2.2 Síntesis de las soluciones sólidas $Y_{2-x}Eu_xO_3$ para $x= 0.04, 0.07$ y 0.10	43
2.3 Síntesis de las soluciones sólidas $Y_{2-x}Tb_xO_3$ para $x= 0.04, 0.07$ y 0.10	44
2.4 Equipos empleados para la caracterización.....	47
2.4.1 Caracterización estructural	47
2.4.2 Caracterización de propiedades ópticas.....	48
2.4.3 Morfología	48
Capítulo 3. Resultados y Discusión.....	49
3.1 Análisis de estructuras cristalinas	49
3.2 Estudio de Fotoluminiscencia	56
3.3 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución	60
3.4 Aplicaciones.....	62
Conclusiones.....	64
Trabajo Futuro.....	65
Bibliografía.....	66
ANEXOS	73
Cálculos Estequiométricos.....	74
Síntesis Y_2O_3	74
Síntesis de $Y_{2-x}Eu_xO_3$	74
Síntesis de $Y_{2-x}Tb_xO_3$	75
Tarjeta 86-1326 correspondiente al Y_2O_3 en la base de datos PDF-ICSD	78
Glosario.....	79
Simbología.....	82

Introducción

Los materiales nanoestructurados constituyen una nueva clase de materiales que están formados por partículas cuyas dimensiones (al menos una) se encuentran en el régimen de nanoescala (1-100nm); dichos materiales presentan algunas propiedades físicas y químicas que dependen del tamaño de partícula, este aspecto se vuelve particularmente interesante para su desarrollo debido a sus diversas aplicaciones médicas, electrónicas, catalíticas, ópticas, magnéticas, etc. [1].

En la intensa búsqueda de nuevos materiales, en los últimos años se ha incrementado el interés por los óxidos nanocristalinos. Múltiples investigaciones han revelado unas novedosas y eficientes propiedades ópticas en óxidos nanocristalinos dopados con iones de tierras raras. Los métodos para la producción de nano-óxidos son extensos, entre las más comunes se encuentran el sol-gel, precipitación, combustión, e hidrotermal. Con los cuales se logra también una gran variedad de tamaños, morfologías y fases cristalinas.

Óxidos de metales dopados con iones de tierras raras son una clase de materiales luminiscentes llamados fósforos que han demostrado tener múltiples aplicaciones. Como ejemplo de esto se tiene el Óxido de Ytrio (Y_2O_3), que debido a su simple composición química, presenta buenas características luminiscentes, estabilidad atmosférica y reducida degradación a bajos voltajes aplicados cuando se dopa con cationes de Eu^{3+} y Tb^{3+} y constituyen los mejores fósforos rojos y verdes desde su descubrimiento hace algunas décadas. Estos materiales presentan aplicaciones en lámparas fluorescentes, diodos de luz blanca, dispositivos de panel de plasma, pantallas planas de TV, dispositivos de emisión de campos, en tubos de rayos catódicos y dispositivos laser [2].

Como se mencionó, estos materiales son luminiscentes, la definición más simple de un material de este tipo consiste en una sustancia que transforma la energía, bien sea de la luz visible, de la luz ultravioleta o de señales mucho más

energéticas como los rayos X, los rayos gamma, etc. pero en todos los casos la transformación de la señal luminiscente es siempre luz visible [3].

Se sabe que en los sistemas trabajados el mecanismo de luminiscencia está influenciado por algunos factores tales como la concentración de activadores de luminiscencia (en este caso los iones Eu^{3+} y Tb^{3+}), tamaño, forma y pureza de las partículas. Los sistemas muestran altas eficiencias cuando el tamaño de partícula disminuye al intervalo de nanoescala (1-100 nm), incrementándose también la intensidad de emisión.

Las Nanopartículas esféricas se aplican en dispositivos de alta definición, pudiendo formar películas esféricas densas hallándose, por ejemplo, en lámparas fluorescentes [4].

Óxido de Ytrio dopado con Europio ($\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$)

Es un fósforo muy conocido, presenta emisión de radiación electromagnética en 610 nm que corresponde al rojo, esto debido a transiciones electrónicas entre orbitales f del ión Eu^{3+} al ser excitado con radiación UV.

Óxido de Ytrio dopado con Terbio ($\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Tb}^{3+}$)

Este material también es un fósforo que presenta emisión en 560 nm, correspondiente al color verde, debido a transiciones electrónicas entre orbitales $d \rightarrow f$ del ión Tb^{3+} al ser excitado con radiación UV [5].

Métodos de Síntesis

Dados los requerimientos tecnológicos actuales, con el objeto de optimizar las propiedades de los materiales cerámicos funcionales, se han venido desarrollando una diversidad de métodos de síntesis de polvos cerámicos que permiten el control tanto de la pureza química como del tamaño, la distribución del mismo y la morfología de las partículas que lo conforman [6].

Convencionalmente los polvos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ se preparan a partir de mezclas de óxidos de Ytrio/Terbio e Ytrio/Europio respectivamente por el método cerámico que implica altas temperaturas y periodos de tratamiento térmico largos,

ya que las características del fósforo como la morfología de las partículas, su tamaño, la estructura, grado de orden cristalino y el rendimiento fotoluminiscente, dependerá del método de síntesis.

En comparación con los métodos convencionales, el uso de técnicas alternativas asegura suaves condiciones de síntesis térmica y un mejor control e incorporación del activador en la matriz del Óxido de Ytrio, por lo que en el desarrollo de la tesis se usará el método de co-precipitación.

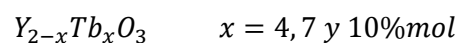
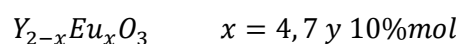
La precipitación es la formación de una nueva fase a partir de una fase aparentemente homogénea. Se puede considerar como un proceso de cristalización rápida, tal que la rapidez del proceso está determinada por la alta sobresaturación a la que ocurre.

El método de precipitación de una fase sólida en el seno de una disolución permite el control de las características indicadas, siendo el que presenta más posibilidades de implementación industrial [7].

El dopar el óxido de ytrio con europio o terbio significa formar una solución sólida sustitucional en la cual el ión Eu^{3+} o el ión Tb^{3+} sustituyen al ión Y^{3+} dentro de la celda unitaria ($\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$). Se reporta en la literatura que las concentraciones de dopantes en las diversas estructuras huésped en el régimen de micro-escala se deben ubicar entre 1-15% mol y en este intervalo se ubica una concentración de iones a la cual la intensidad de emisión es máxima [8].

Objetivo General

- Sintetizar polvos de Y_2O_3 impurificados con Eu^{3+} y Tb^{3+} , mediante la técnica de co-precipitación, utilizando sales inorgánicas: $Y(NO_3)_3$, $EuCl_3$ y $Tb(NO_3)_3$, a tres diferentes concentraciones:



Donde x representa la concentración molar.

- Caracterizar los materiales sintetizados mediante las técnicas: difracción de rayos X (método de polvos), espectroscopia de fluorescencia para sólidos y microscopía electrónica de transmisión, para conocer sus propiedades luminiscentes y estructurales.

Objetivos particulares

- Encontrar las condiciones experimentales para la síntesis de Y_2O_3 sin dopar y aplicarlas a los compuestos dopados.
- Constatar las propiedades foto-luminiscentes de los compuestos dopados según las diferentes concentraciones.
- Definir el tamaño de partícula de los compuestos.
- Identificar la influencia del tamaño de partícula en las propiedades luminiscentes de cada compuesto sintetizado.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1 Luminiscencia

La luminiscencia se define como el fenómeno en el cual los electrones de un material son excitados por un tipo de energía externa que es transformada y emitida en forma de luz [9].

La emisión luminiscente involucra transiciones entre estados electrónicos característicos de la sustancia radiante. Ésta puede observarse en todos los estados de la materia: sólido, líquido y gas.

En las transiciones se absorbe energía al promover un electrón a un estado excitado; se emite luz visible cuando el electrón cae a un estado energético inferior. La energía absorbida se aporta como radiación electromagnética tal como la luz ultravioleta, o de otras fuentes de energía [10].

La luminiscencia puede ocurrir como resultado de diferentes clases de excitación:

- Foto-luminiscencia. Cuando se utilizan fotones de baja energía para excitarlo (Visible o U.V.).
- Electro-luminiscencia. Cuando se utiliza un campo eléctrico para excitarlo.
- Quimi-luminiscencia. Cuando la energía se deriva de una reacción química.
- Cátodo-luminiscencia. Usa rayos catódicos o electrones para promover la energía.
- Bio-luminiscencia. Si la reacción química se produce en un organismo vivo.



Figura 1.1 Tipos de luminiscencia de acuerdo al origen de excitación

En la mayoría de los sólidos inorgánicos la luminiscencia está asociada a impurezas y defectos estructurales que actúan como activadores, como es el caso de metales de transición, actínidos, cristales iónicos puros, semiconductores, lantánidos o tierras raras [11].

La luminiscencia se origina en estados electrónicamente excitados en átomos y moléculas y el proceso de emisión es gobernado por las reglas de selección de la mecánica cuántica [12].

Dos tipos de fotoluminiscencia se pueden diferenciar asociados con el tiempo (τ) que transcurre entre la excitación y la emisión, para un intervalo corto de tiempo ($\tau \geq 10^{-8}$ s) entre la excitación y la emisión, el proceso se conoce como fluorescencia. La fluorescencia cesa cuando la fuente de excitación es removida. Para intervalos de tiempo mayores ($\tau > 10^{-8}$ s) el proceso se conoce como fosforescencia, la cual puede continuar aún si la fuente de excitación es removida.

Los materiales luminiscentes (también llamados fósforos) se caracterizan por la emisión de luz como consecuencia de energía absorbida, energía mayor a la de equilibrio térmico [13], presentan varias aplicaciones, en iluminación (lámparas o focos fluorescentes), se utilizan como diodos emisores de luz (Leds), en pantallas planas de TV, recubrimientos fluorescentes, pigmentos para autenticidad de documentos (billetes, facturas, etc.) y como bio-marcadores en diagnósticos médicos [14].

En forma de polvos tienen se usan en pigmentos fosforescentes que absorben luz en un corto tiempo y emiten luz visible por un tiempo largo, estos últimos pueden ser adicionados a pinturas, tintas, plásticos y otros materiales sintéticos para aprovechar esta propiedad.

Para la fabricación de lámparas ahorradoras son utilizados polvos fotoluminiscentes de: $\text{Zn}_2\text{SiO}_4: \text{Mn}^{2+}$, $\text{Mg}_6\text{As}_2\text{O}_{11}: \text{Mn}^{2+}$, $\text{BaMgAl}_{11}\text{O}_{17}: \text{Eu}^{2+}$ que emiten color verde (el primero) y rojo (los últimos), cuando son excitados con luz UV con longitud de onda de 254nm [15].

Por otra parte los polvos electroluminiscentes son sulfuros de zinc impurificados con cobre (ZnS: Cu) y sulfuros de cadmio impurificados con zinc y cobre (CdS: Zn, Cu), se utilizan en la fabricación de pantallas electroluminiscentes junto con otros productos como son: la película ITO, pastas de plata, pasta eléctrica, recubrimiento aislante, polvo medio, solvente y diluyente.

Los materiales luminiscentes también se utilizan como pigmentos en decoración de zapatos, gorras, equipo de pesca, artículos de gimnasia, en arquitectura, decoración, transportación, etc. como se observa en la Figura 1.2.



Figura 1.2 Aplicaciones como pigmentos fluorescentes

1.1.1 Historia

Contrario a lo que se cree, los materiales luminiscentes se conocen y han sido usados desde hace 2000 años. En tiempos antiguos los romanos usaban fósforos para decorar su cabello; el material usado era el CaS. Otros fósforos fueron encontrados en la naturaleza, cristales dopados de willemite, scheelita y calcita. Alrededor de 1600 la piedra de Bologna atrajo el interés de Galileo. Este mineral llamado barita BaSO_4 emite luz de amarillo a naranja con larga persistencia cuando le da el sol. Kirchner en 1671, calentando el mineral con carbón negro intensificó la luminiscencia, indicando que no era el BaSO_4 el que producía luminiscencia sino una impureza [16].

A finales del siglo XIX la realización de descargas de gas y haz de electrones en tubos de vidrio en vacío por Geissler y Braun así como el descubrimiento de rayos X por Röntgen, permitieron el desarrollo de los primeros dispositivos luminiscentes; 5 años después, los tubos de rayos catódicos, lámparas fluorescentes, y pantallas de rayos X para imágenes médicas, estimularon la investigación sobre nuevos materiales luminiscentes en la primera mitad del siglo XX [17].

El primer dispositivo luminiscente contenía solo un tipo de fósforo. La luz emitida no era blanca sino coloreada. El azul emitido por el CaWO_4 el cual es un fósforo altamente eficiente se usaba en dispositivos de rayos X, en tubos de rayos catódicos así como en las lámparas fluorescentes diseñadas por Edison [18].

En 1937 se presentaron las lámparas para iluminación de Ne/Ar/Hg llamados tubos de Neón, actualmente se combinan tres tipos de fósforos en lámparas fluorescentes (Figura 1.3).



Figura 1.3 Historia de los materiales luminiscentes

1.1.2 Aspectos Teóricos/Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia es el proceso de ganancia de energía de un material por la absorción de un fotón de determinada longitud de onda, un electrón que es excitado es promovido de su órbita original a una órbita de mayor energía. Bajo

estas circunstancias se dice que se ha creado un par electrón-hueco. El electrón que ahora se encuentra en la banda de conducción interactúa con los modos vibracionales y rotacionales del cristal o de la molécula y es sometido a una relajación obligando al electrón a moverse a un nivel metaestable y posteriormente relajarse hasta el estado base ya sea en forma no-radiativa, donde la energía liberada se transforma en calor, o emitiendo un fotón con una frecuencia menor a la del fotón que produjo la excitación, a lo que se conoce como relajación hacia abajo o down conversión [19].

El proceso de absorción óptica y emisión luminiscente es mostrado mediante el diagrama de energías de la Figura 1.4

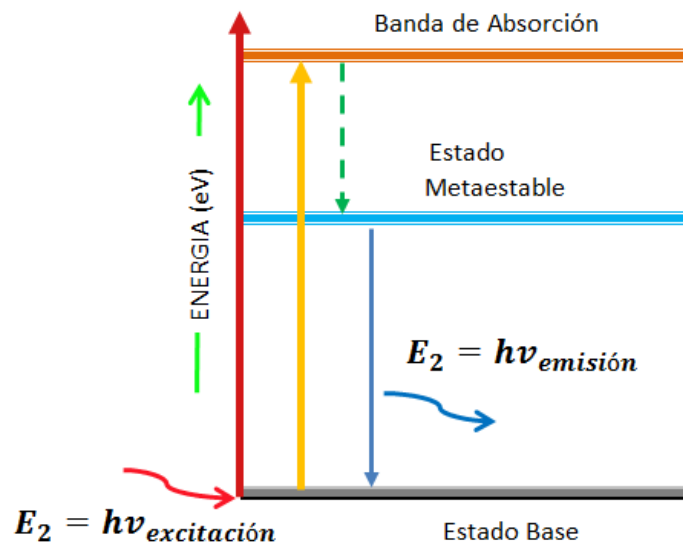


Figura 1.4 Diagrama de Energías del Proceso de Luminiscencia

En general los óxidos nanoestructurados luminiscentes están constituidos por un material con una estructura cristalina que recibe el nombre de “anfitrión” (ZrO_2 , Y_2O_3 , $BaZrO_3$) y un catión llamado “activador” (Tb^{3+} , Eu^{3+}) que ocupa ciertos sitios dentro de la red cristalina (Figura 1.5). Se puede agregar un segundo catión que actuará como sensibilizador, típicamente estos cationes corresponden a los elementos llamados lantánidos. La serie de lantánidos es el grupo de elementos químicos que siguen al lantano en el grupo IIIB de la tabla periódica. Su distinción

atómica es que ocupan el subnivel electrónico 4f. Estos elementos tienen el ion Ln^{3+} como su estado de oxidación principal es decir son altamente electropositivos.

En la mayoría de los casos los sensibilizadores mejoran la intensidad luminiscente. Es importante mencionar que en algunos casos la red cristalina funciona como sensibilizadora ya que absorbe la energía y la transfiere al activador (Figura 1.5). Sin embargo existen otro tipo de impurezas que pueden suprimir el efecto luminiscente, estas impurezas se conocen como inhibidores.

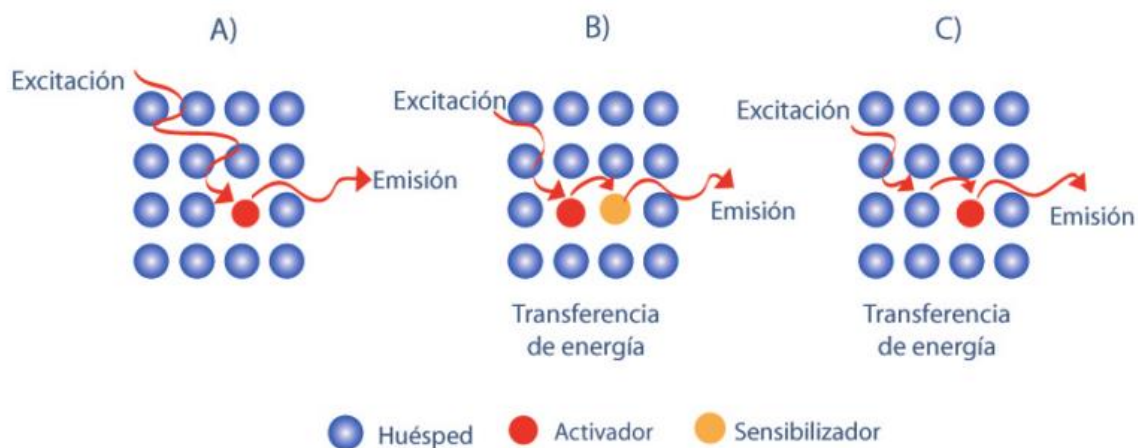


Figura 1.5 Representación del proceso de luminiscencia. A) Un activador en una red cristalina, B) Activador y sensibilizador en una red cristalina, C) red cristalina actúa como sensibilizador y transfiere energía al activador.

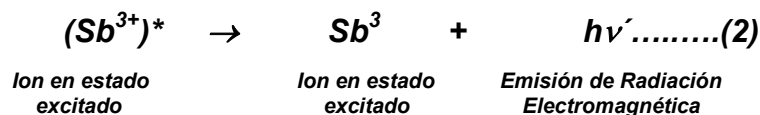
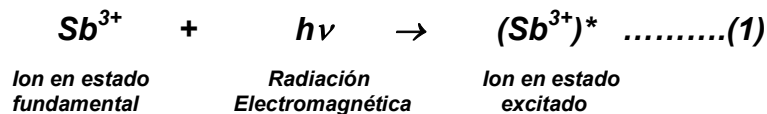
Cuando el activador ocupa sitios dentro de la red, introduce nuevos niveles de energías que influyen directamente en las características luminiscentes del anfitrión mismo o del sistema completo [20].

Es conocido que la luminiscencia se debe a bajas concentraciones de ciertos iones metálicos (impurezas), ya que compuestos con alta concentración de estos iones no presentan este fenómeno.

Como ejemplo universal se encuentra el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$ conocido como Ruby en donde la estructura huésped es el Al_2O_3 y el activador el ion Cr^{3+} . Es una gema

preciosa que muestra luminiscencia bajo excitación con radiación ultravioleta o visible. Sus propiedades de luminiscencia fueron estudiadas en 1867 por Becquerel [21].

El proceso de luminiscencia puede resumirse como sigue:



Estas ecuaciones indican absorción y emisión de radiación electromagnética, en donde $h\nu$ indica radiación electromagnética con frecuencia ν absorbida y el asterisco representa un estado excitado.

El modo de operación de materiales inorgánicos luminiscentes, se basa en que la energía de la luz emitida es generalmente menor que la de excitación, y por lo tanto es de mayor longitud de onda. Este incremento efectivo en la longitud de onda se conoce como corrimiento Stokes [22].

Por otra parte existe el proceso donde el mecanismo de luminiscencia permite obtener emisiones con longitudes de onda de mayor energía mediante excitación con longitudes de onda de menor energía y es entonces nombrado como proceso Anti-Stokes o conversión hacia arriba. Los procesos no-radiativos ocurren cuando el ion en su estado excitado adquiere suficiente energía vibracional desencadenándose un desbordamiento dentro de los niveles vibracionales del estado fundamental sin ocurrir luminiscencia [23].

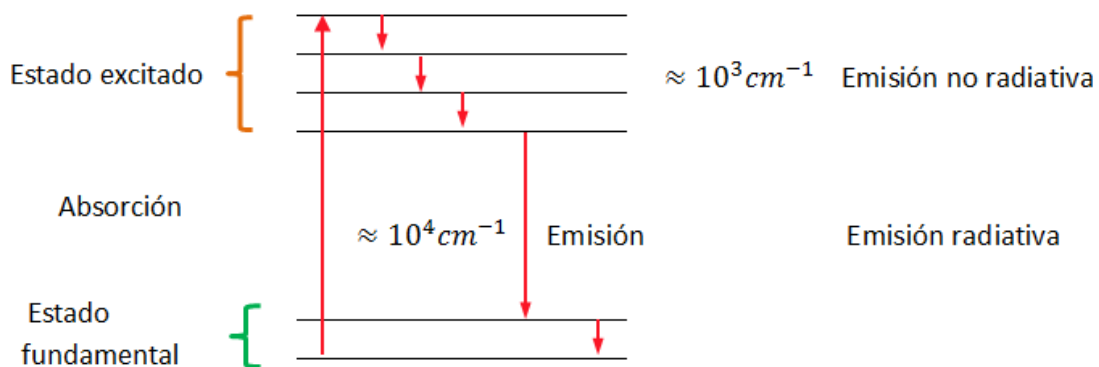
Las transiciones ópticas de absorción y emisión pueden ser entendidas en base a la teoría del campo cristalino y a los diagramas de Tanabe-Sugano.

Los materiales luminiscentes orgánicos también han ganado mucho interés, sin embargo en este trabajo solo se tratarán los fósforos inorgánicos.

1.1.3 Mecanismos de Luminiscencia

Los materiales luminiscentes son en su mayoría materiales sólidos inorgánicos que consisten de una estructura cristalina huésped, usualmente dopada con impurezas, la concentración de éstas es baja, ya que se reporta que a altas concentraciones la eficiencia de la luminiscencia disminuye. 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 [24].

La forma en que la energía de los electrones excitados regresa a su estado fundamental, puede ser de dos maneras, por estados de energía vibracionales (fonones) dando lugar a emisiones no radiativas y por emisión radiativa (fotones), como se ve en la Figura 1.6.



Possibilidad de emisión no radiativa > radiativa

Figura 1.6 Emisión radiativa y no radiativa

El color de la emisión puede ajustarse seleccionando el tipo de ion sin cambiar la estructura huésped [25].

La función de la red huésped es proporcionar soporte y una adecuada distribución a los iones activadores. Se sabe que si la concentración de impurezas en un

material es demasiado alta, presenta una disminución en la intensidad de la luz emitida, a este fenómeno se le conoce como “quenching” (Figura 1.7) [26].

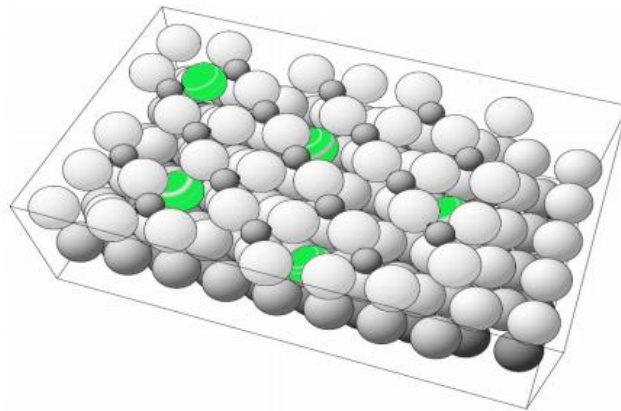


Figura 1.7 Estructura huésped con impurezas (Verdes)

Las estructuras huésped usadas como fósforos se clasifican en dos principales categorías:

- *Estructuras iónicamente enlazadas*, materiales aislantes como $\text{Cd}_2\text{B}_2\text{O}_5$, Zn_2SiO_4 y apatita $3\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{Cl}, \text{F})_2$. 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.
- *Estructuras enlazadas covalentemente*, sulfuros semiconductores tales como ZnS , en estos la distribución de la energía de bandas de la estructura huésped es modificada por niveles de energía localizados del ion activador.

1.1.4 Modelo configuracional coordinado

En el caso de un centro activador de luminiscencia que puede ser un ion o un ion complejo molecular, dentro de una estructura huésped, la emisión se genera dentro de este activador, es decir implica transiciones de estados electrónicos solamente del ion activador. Cuando se produce la emisión de luz, se manifiesta como un cambio en la distancia de equilibrio entre el ion y sus vecinos próximos y

se explica mediante el diagrama de configuración coordinado en donde la energía potencial del estado fundamental y excitado de un centro luminiscente se grafica contra una coordenada general, la distancia internuclear (Figura 1.8)

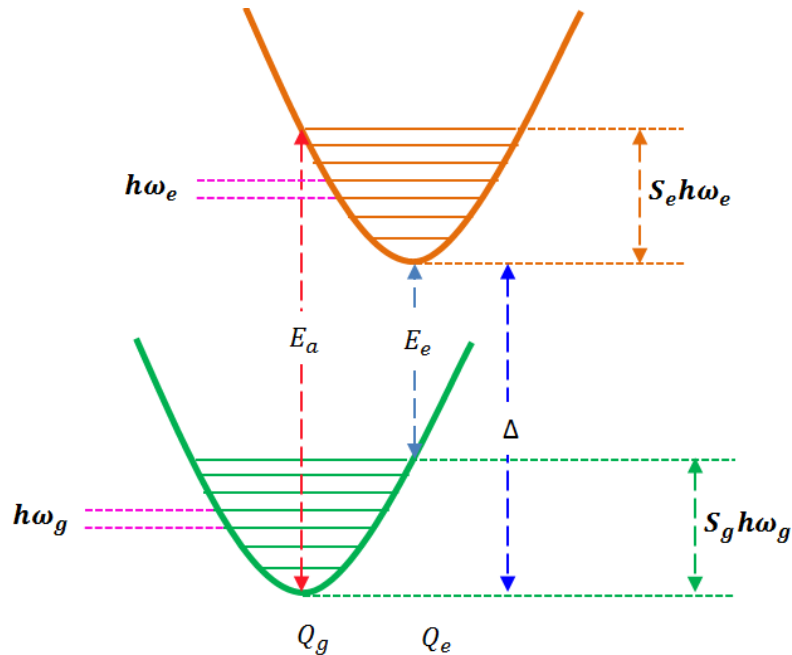


Figura 1.8 Diagrama de configuración coordinado.

El diagrama configuracional provee una vía útil de representación cualitativa del proceso de luminiscencia.

En este diagrama Q_g y Q_e representan las distancias ion-ligante en estado fundamental y en estado excitado, E_a y E_e son las energías a las cuales las bandas de absorción y emisión presentan su máxima intensidad. Δ es la energía que se libera como fonones (energías vibracionales), las frecuencias de fonón en estado fundamental y excitado son $h\omega_g$ y $h\omega_e$ respectivamente. S_e y S_g son constantes (factores de Huang-Rhys) [27].

El proceso de excitación empieza con alcanzar el nivel E_a , dentro de un nivel vibracional del estado excitado E_e una parte de la energía se disipa conforme el ion se relaja a un nivel más bajo, el intervalo $S_e \cdot h\omega_e$ en estado excitado, esta energía se transfiere a la red cristalina y aparece como calor. La energía restante E_e se libera como luz [28].

La principal aplicación de materiales fotoluminiscentes es en iluminación; es decir en lámparas fluorescentes. Un fósforo que se usa mucho es apatita doblemente dopado con Mn^{2+} y Sb^{3+} Fluorapatita $Ca_5(PO_4)_3F$ dopada con Sb^{3+} fluoresce en azul y con Mn^{2+} fluoresce naranja-amarillo, los dos juntos dan una emisión ancha que se aproxima a luz blanca.

Las pantallas de TV requieren tres colores primarios que se producen por cátodo-luminiscencia en los sistemas:

$YVO_4: Eu^{3+}$	Rojo
$ZnS: Ag^+$	Azul
$ZnS: Cu^+$	Verde

El otro ejemplo de aplicaciones de fósforos lo constituye el láser de estado sólido, el primero de ellos fue el láser de rubí reportado en 1960 de este surgieron otras aplicaciones relacionadas tales como fotografía, los diodos emisores de luz (Led), pigmentos luminiscentes, comunicaciones y dispositivos de mediciones precisas, por citar solo algunas [29].

1.1.5. Centros de luminiscencia

La emisión es generada sobre un centro óptico que puede ser un ion 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 ($d \rightarrow d$) y 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+} .

Bandas angostas son características de transiciones ópticas entre estados electrónicos con carácter de enlace químico el mismo 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) [30].

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 Mn^{2+} en $BaMgAl_{10}O_{17}: Eu, Mn$, la banda débil de emisión que se origina corresponde a transición $d \rightarrow f$ en Eu^{2+} .

La emisión verde se genera en Mn^{2+} de configuración electrónica de alto spin d^5 (todos los electrones tienen sus spin's 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 como 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 [31].

Un ejemplo de emisión $d \rightarrow d$ consiste de unas cuantas bandas angostas como es la emisión de Mn^{4+} en $Mg_4GeO_{5.5}F: Mn^{4+}$ el ion emisor es el mismo pero cambia su estado de oxidación y su configuración electrónica, la transición óptica se da en orbitales 3d. Este fósforo puede ser usado como rojo primario en lámparas fluorescentes.

La mayoría de los iones de tierras raras emiten bandas angostas debido a las transiciones electrónicas entre orbitales f por ejemplo las que presentan los iones Tb^{3+} (configuración $4f^8$) y Eu^{3+} (configuración $4f^6$).

Estos fósforos son aplicados en lámparas fluorescentes de alta calidad y el $Y_2O_3: Eu$ es también usado en TV basada en tubos de rayos catódicos. Se conocen las bandas anchas de emisión para un número de iones de tierras raras debido a emisión de $d \rightarrow f$ en Eu^{4+} o Ce^{3+} , estas transiciones son permitidas y consecuentemente muy rápidas (en el orden de μs) [32].

1.1.6 Lantánidos y tierras raras

Las tierras raras están constituidas por un grupo de 17 elementos del grupo 3 de la tabla periódica: escandio, ytrio, lantano y los lantánidos. El lantano es un metal del grupo 3, sin embargo, su gran similitud en las propiedades química con los elementos del Ce al Lu hace que estos sean clasificados como lantánidos.

	I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII
Periodo																		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	** La	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg							
Lantánidos			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
Actínidos		**	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

Alcalinos	Alcalinotérreos	Lantánidos	Actínidos	Metales de transición
Metales del bloque p	Metaloides	No metales	Halógenos	Gases nobles

Figura 1.9 Ubicación del grupo de lantánidos en la tabla periódica

Las propiedades de los lantánidos están íntimamente relacionadas con sus configuraciones electrónicas $[Xe]4f^n$ donde los orbitales $4f^n$ con gran poder de penetración se encuentran protegidos por los orbitales externos $5s^2$ y $5p^6$, como consecuencia de ello experimentan débilmente el efecto del campo eléctrico del cristal, resultante de la interacción con los iones vecinos. Esto explica las propiedades magnéticas y ópticas características que presentan estos elementos y sus compuestos.

La capa $4f^n$ requiere 14 electrones para llenarse por ello estos elementos tienen configuración electrónica de capa parcialmente llena y sus electrones, llamados de

valencia son ópticamente activos, es decir son los que efectúan las transiciones entre los orbitales $4f$ para producir radiación en la región visible.

Presentan generalmente número de oxidación trivalente (Ln^{3+}) por ello forman óxidos del tipo Ln_2O_3 .

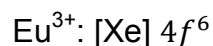
Los iones Ln^{3+} poseen propiedades ópticas que los distinguen de los demás cuando son incorporados en redes sólidas cristalinas, entre ellas:

- Las transiciones electrónicas intraconfiguracionales de los orbitales f se llevan a cabo en la región visible.
- Las bandas de absorción y de emisión asociadas a dichas transiciones son muy estrechas y sus posiciones son poco modificadas por la red huésped que los incorpora [33].

Entre la amplia gama de tierras raras, el terbio y el europio son empleados para dopar al óxido de ytrio y observar sus propiedades luminiscentes. Como es bien sabido, estos dos iones emiten en la región visible cuando actúan en su valencia $3+$. El ion Tb^{3+} por ejemplo, emite una luz verde debida a su transición $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$. Esta emisión está generalmente centrada en 545 nm y varias matrices ya han sido ampliamente estudiadas. Para el caso del ion Eu^{3+} , la emisión de luz roja es debida a su transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ la cual está centrada en 610 nm. Las transiciones de los dos iones pueden generarse bajo la influencia de una luz ultravioleta, de rayos X o de un haz de electrones [34].

1.1.7 El ion Europio (Eu^{3+}) como activador luminiscente

La configuración electrónica del ion Europio (Eu^{3+}) es:



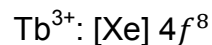
Los seis electrones del subnivel f son los encargados de efectuar las transiciones tanto en el proceso de excitación como en el de emisión. Los luminóforos más utilizados donde se encuentran incorporados estos iones son: $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}: \text{Eu}^{3+}$ debido a que presentan una mayor eficiencia en la emisión de la longitud de onda a 610nm que corresponde al color rojo. Pero en los 90`s, el luminóforo

emisor del color rojo que llamó mucho la atención fue el $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ por aplicarse en tubos proyectores de televisión, lámparas fluorescentes y en dispositivos de paneles planos.

El ion europio se caracteriza por tener el orbital $4f$ incompleto de electrones. Para este ión Eu^{3+} existen 295 niveles disponibles para la configuración $4f^6$. La transición con mayor probabilidad se lleva a cabo entre los niveles $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ la cual emite el color rojo con una longitud de onda entre 600 y 630nm normalmente centrada en 610 nm [35].

1.1.8 El ion Terbio (Tb^{3+}) como activador luminiscente

La configuración electrónica del ion Terbio (Tb^{3+}) es:



Dentro de los iones lantánidos, los de Tb^{3+} son los más usados para materiales luminiscentes que emiten en el color verde y es un componente importante para materiales fluorescentes tricromáticos. El Tb^{3+} tiene ocho electrones en el subnivel f representado como f^8 el cual tiene un electrón de más comparado con el subnivel f^7 que está al 50% ocupado de electrones, por lo que este último es estable. Para tener una configuración electrónica estable $4f^7$, el Tb^{3+} puede perder fácilmente un electrón y por lo tanto puede llevarse a cabo una transición interconfiguracional $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$. Como el orbital $5d$ es más externo entonces el campo cristalino de la red huésped tiene una gran influencia sobre los electrones $5d$ [36].

1.2 Nanociencia y Nanotecnología

La nanociencia se relaciona con el estudio de la síntesis, caracterización y propiedades de los materiales en los cuales al menos una de sus dimensiones es menor a 100 nm. Es imposible tratar de definir a la nanociencia como alguna rama de la física, química o biología, ya que en todas ellas también surge el interés de estudiar un campo dimensional sumamente pequeño que sea capaz de dar una mejor explicación al mundo que nos rodea.

La nanotecnología con el apoyo de la ingeniería, ha podido desarrollar las aplicaciones de estas nuevas propiedades que presentan los sistemas nanoestructurados [37].

Sin embargo, aunque se han comercializado varios productos que incorporan nanotecnología, el entendimiento de sus propiedades es reducido.

Debido a su reducido tamaño, se pueden lograr modificaciones o la aparición de nuevas propiedades que difícilmente se observarían en jerarquías superiores de tamaño de partículas, la más evidente es el cuantioso aumento del área superficial, así como que más de un 50 % de los átomos en sistemas menores a 5nm se encuentren ubicados en la superficie de las nanopartículas, aumentando bastante la reactividad química (Figura 1.10). El resultado de esto, es que las propiedades de un nanomaterial divergen de las del mismo material en escala micrométrica.

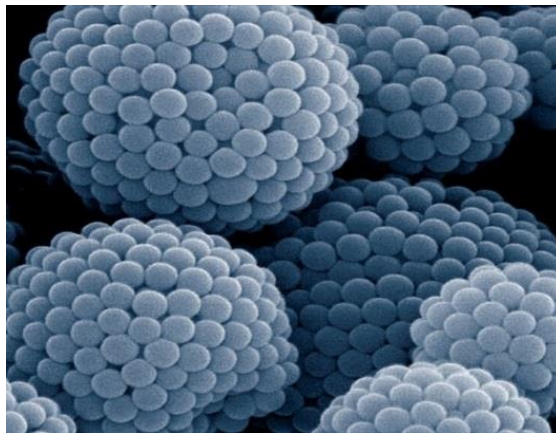


Figura 1.10 Nanopartículas de TiO_2 de 5nm de diámetro.

Aunque el interés por el estudio de los nanomateriales surgió con gran fuerza en las últimas décadas, estos ya existían desde hace varios siglos atrás.

Las nanopartículas específicamente, han existido en el planeta por siglos, algunos ejemplos son las partículas de humo y las nanopartículas dentro de bacterias. Más adelante, en algunas civilizaciones antiguas ya se utilizaban, aprovechando sus propiedades ópticas y medicinales.

Las nanopartículas metálicas en particular, poseen propiedades interesantes con aplicaciones en diversas áreas tecnológicas. Respecto a sus primeros usos puede citarse el caso de la cultura egipcia, que empleaba nanopartículas de oro como coloides medicinales para conservar la juventud y mantener buena salud (actualmente se siguen utilizando para tratamientos de artritis) y la civilización china, además de utilizarla con fines curativos, también las empleaba como colorantes inorgánicos en porcelanas [38].

Un caso de gran interés es el vaso de Lycurgus (Figura 1.11), creado por los romanos en el siglo IV DC, que quizás por accidente contenía nanopartículas. Este vaso aún se muestra en exhibición en el Museo Británico y tiene una característica muy interesante: su color es verde si la luz con la que se observa es reflejada, y cambia a rojo si la luz es transmitida a través de él. Análisis de este vaso muestran que está compuesto de una matriz de vidrio que contiene una pequeña cantidad de nanopartículas metálicas (de ~70 nm) de oro y plata en una proporción molar aproximada de 14:1, y estas son las responsables de este fenómeno óptico [27].



Figura 1.11 Vaso de Lycurgus Vista con a) luz transmitida y b) luz reflejada

Aun cuando se tenían antecedentes de la utilización de nanopartículas metálicas, no es sino hasta 1857 que Faraday realiza el primer estudio sistemático de nanopartículas, presentando un estudio de la síntesis y propiedades de coloides de oro.

La nanotecnología es una nueva área de conocimiento que promete una enorme cantidad de oportunidades en áreas tan diversas como la fabricación, la energía, la atención médica y el tratamiento de desechos. Pero aun cuando nuestra capacidad de desarrollar nanomateriales e incorporarlos en productos está avanzando rápidamente, nuestra comprensión de los posibles efectos de los nanomateriales sobre el medio ambiente, la salud y la seguridad así como los métodos más eficaces para controlar dichos efectos han progresado a una velocidad mucho menor. Debido a las novedosas propiedades que emergen a nanoescala, es probable que los nanomateriales requieran más información y de diferente tipo que la requerida por los sistemas tradicionales de gestión de riesgos. Y dados los enormes beneficios comerciales y sociales que pueden potencialmente obtenerse de esta tecnología, es probable que los nanomateriales y los productos y otras aplicaciones que los contengan, vayan a producirse y utilizarse ampliamente. Por ello, es especialmente importante comprender y minimizar los posibles riesgos [39].

Desde esa época hasta la fecha, grandes avances se han logrado en el conocimiento de las nanopartículas: se han desarrollado diversos métodos de síntesis químicos y físicos, con la finalidad de poder diseñar sus dimensiones, forma, composición, y modificadores de superficie, y con esto controlar su comportamiento frente a diversos estímulos (radiación electromagnética o reactividad química, entre otros).

En las últimas décadas la investigación se ha centrado la atención en el desarrollo de los materiales llamados nano-fósforos los cuales son estructuras huésped dopadas con cationes transicionales o lantánidos, que presentan tamaños de partícula entre 1-100 nm [40].

Al reducir el tamaño de un material se pueden lograr modificaciones o la aparición de nuevas propiedades que difícilmente se observarían en jerarquías superiores (materiales en micro-escala), las más evidentes se deben al cuantioso aumento del área superficial que presentan las nanopartículas. En estas gran parte de los

átomos se ubican en la superficie, permitiendo mayor área de contacto entre reactivos y elevando las velocidades de reacción.

Se ha reportado que las propiedades ópticas de sistemas nanoestructurados cambian drásticamente en tamaños de partículas entre 1-10 nm en comparación con sus contrapartes con tamaños de partícula ubicados en macro-escala (bulk), esto se debe a que los fenómenos de absorción y de luminiscencia se ven afectados por la manera en que interactúa la radiación electromagnética con la materia en estas dimensiones. El hecho de que radiación electromagnética con longitudes de onda entre 200-400 nm que corresponde a la región UV por ejemplo, incida sobre nanopartículas con tamaños entre 1-10 nm da origen a un campo de estudio que se llama nanofotónica que se define como la interacción de la luz con materia cuyos tamaños son más pequeños que la longitud de onda de la luz incidente [41].

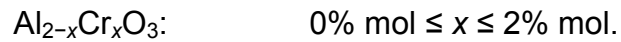
1.3 Soluciones sólidas

Los defectos en un cristal pueden ser de tipo intrínseco si ellos no cambian la estequiometría del compuesto cristalino y de tipo extrínsecos si están relacionados con impurezas o dopantes y entonces si cambian la estequiometría. En este último caso los dopantes o impurezas pueden ocupar sitios intersticiales o pueden sustituir átomos o iones dentro de la red cristalina. Cuando la concentración de estas impurezas o dopantes se encuentra entre 1 y 10 %mol se acostumbra referirlos como soluciones sólidas. Una solución sólida se define entonces, como un una fase cristalina que tiene composición variable. Las soluciones sólidas pueden ser sustitucionales e intersticiales [42].

En las soluciones sólidas sustitucionales los iones pueden diferir en tamaño hasta en un 15-20% con respecto al ion que van a sustituir y pueden tener el mismo o diferente número de oxidación.

Un ejemplo de solución sólida sustitucional es la serie de óxidos formados cuando reaccionan Al_2O_3 y Cr_2O_3 a altas temperaturas. Ambos reactivos presentan estructura cristalina de tipo corundum (estructura hexagonal en donde los iones

O^{2-} , Al^{3+} y Cr^{3+} ocupan 2/3 de sitios octaédricos) formando una solución sólida que puede escribirse como:



Además de ser un ejemplo de solución sólida sustitucional, el sistema $Al_2O_3-Cr_2O_3$ resulta ser un ejemplo de la manera en que las propiedades cambian, cuando se forma la solución sólida. Al_2O_3 es de color blanco y es un sólido aislante, con pequeñas cantidades (<1%) de Cr^{3+} substituyendo al Al^{3+} el color se vuelve rojo brillante. Esta es la composición química del Ruby (gema preciosa) y fue el material en el cual se demostró por primera vez el efecto láser [43].

Las técnicas experimentales para estudiar soluciones sólidas son Difracción de rayos X, cambios en densidad y cambios en propiedades electrónicas.

La técnica de difracción de rayos X (método de polvos) para estudiar soluciones sólidas es muy valiosa cuando se hacen los refinamientos Rietveld de las estructuras cristalinas que portan las soluciones sólidas, al obtener parámetros de red de celdas unitarias así como las concentraciones de los dopantes.

Los materiales son compuestos (composites) cuando están formados de 2 o más componentes distinguibles físicamente y separables mecánicamente. Presentan varias fases químicamente distintas, completamente insolubles entre sí y separadas por una interfase. Sus propiedades mecánicas son superiores a la simple suma de las propiedades de sus componentes [44].

1.4 Óxido de Ytrio (Y_2O_3)

Los óxidos metálicos desempeñan un papel muy importante en muchas áreas de la química, física y ciencias de los materiales. Pueden adoptar a un gran número de geometrías cristalinas distintas y estructuras electrónicas, de carácter conductor, semiconductor o aislante. Los óxidos metálicos se utilizan en la fabricación de circuitos electrónicos, sensores, dispositivos piezoeléctricos, celdas de combustible, catalizadores, entre otros [45].

Entre estos materiales se encuentra el óxido de itrio (Y_2O_3), muestra una transmitividad amplia de 280nm a $8\mu m$. También, presenta propiedades físicas relevantes tal como una banda gap (5.8eV) de alta constante dieléctrica y ópticamente isotrópico con índice de refracción (1,91), tiene una estabilidad térmica debido a su punto de fusión elevado ($2450^\circ C$). La pequeña energía de fonones (380 cm^{-1}) es suficiente para las transiciones radiativas eficaces entre los niveles de energía electrónicos de los iones de tierras raras. El Y_2O_3 es una red huésped importante para fósforos, scintiladores, láseres, y también como material para fibra óptica empleada en comunicaciones [46-47].

El Y_2O_3 es un material cerámico transparente que puede ser usado en ambientes agresivos, en lugar de los vidrios tradicionales, tiene un alto punto de fusión y buena estabilidad química lo que hace adecuado para ventanas y paredes transparentes resistentes al calor, para lámparas de luz con sodio a alta presión [48].

Tiene aplicaciones como aislante dieléctrico en equipos electroluminiscentes y como guía de ondas, para fabricar láseres policristalinos, por su alta conductividad térmica puede ocasionalmente sustituir al YAG, el Y_2O_3 dopado con Eu^{3+} es usado en los televisores a color, este tiene energía fonónica relativamente baja ($430\text{-}550\text{ cm}^{-1}$) lo cual podría incrementar la posibilidad de transiciones radiativas y en consecuencia tener un rendimiento cuántico alto. También es uno de los óxidos que funciona como red cristalina, por las propiedades químicas, físicas y sus aplicaciones antes mencionadas [49].

El Y_2O_3 tiene una estructura cristalográfica cúbica centrada en el cuerpo con el ion Y^{3+} en el centro del cubo y los iones O^{2-} localizados en los vértices. Dos de los vértices no están ocupados: los que son diagonales en el cubo y los que son diagonales a la cara (Figura 1.12)

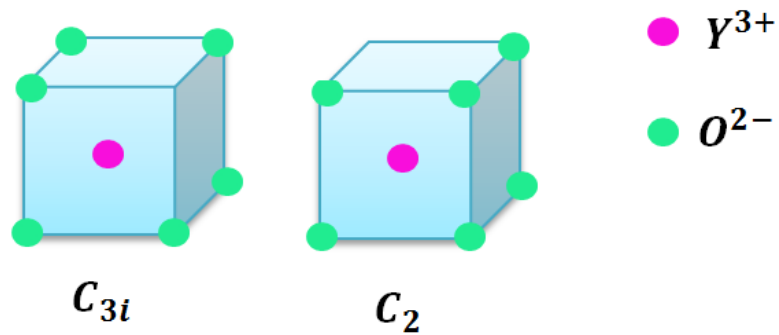


Figura 1.12 Arreglos cristalográficos C_{3i} y C_2 de los iones Y^{3+} y O^{2-}

La celda unitaria que representa la estructura es el $Ia-3$ con parámetro de red 10.68Å .

La celda unitaria contiene 16 moléculas de Y_2O_3 expresadas como $(Y_2O_3)_{16}$. Por ello cada celda tiene 48 sitios de aniones O^{2-} y 32 sitios para los cationes de Y^{3+} [50].

La figura 1.11 muestra la celda unitaria Y_2O_3 en donde las esferas rojas representan al ion Y^{3+} y las azules corresponden al O^{2-} .

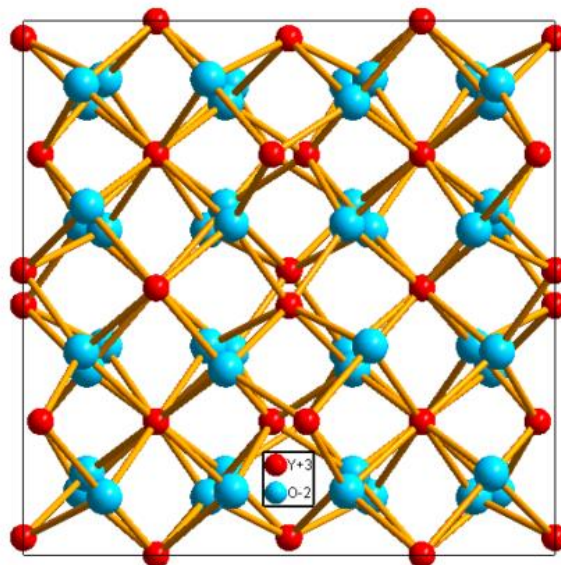


Figura 1.11 Celda unitaria del Y_2O_3

1.5 Métodos de síntesis de Nanopartículas de Y_2O_3 : Eu, Tb

Características como la morfología, tamaño de partícula, estructura cristalina y propiedades luminiscentes dependen del método y las condiciones de síntesis. Convencionalmente los polvos de Y_2O_3 : Eu, Tb son sintetizados a partir de una mezcla de óxidos de ytrio/europio o ytrio/terbio por el método cerámico que implica altas temperaturas y largos periodos de tratamiento térmico. Comparado con los métodos convencionales, el uso de métodos alternativos asegura condiciones térmicas de síntesis suaves [51].

La reducción de tamaño a nivel de nanoescala mejora el brillo y la resolución de los dispositivos en donde se utilizan los materiales luminiscentes.

Se sabe que el óxido de ytrio activado con europio o terbio constituyen los fósforos rojo y verde respectivamente usados en pantallas, dispositivos electrónicos y lámparas fluorescentes. El Y_2O_3 : Eu, Tb nanoestructurado se ha sintetizado mediante el uso de diferentes métodos tales como sol-gel, spray-pirólisis, la técnica CVD (Chemical Vapor Deposition), síntesis por combustión, método hidrotermal y por el método de co-precipitación [52-55].

1.5.1 Método sol-gel

Es un proceso en fase húmeda ampliamente utilizado para la fabricación de nanomateriales (normalmente un óxido metálico). Se parte de una solución química o sol que actúa como precursor, que sufre varias reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una dispersión coloidal, que luego de una polimerización lenta forma un gel. La deshidratación parcial del gel produce un residuo sólido elástico que se conoce como *xero-gel*. Finalmente, este material es completamente deshidratado y eventualmente tratado térmicamente en flujo de gas para obtener el material nanoestructurado final.

El método sol-gel ha sido usado en los últimos años para preparar una amplia variedad de materiales nanoestructurados. El método es atractivo porque involucra bajas temperaturas. También la alta pureza y homogeneidad son atribuibles a la forma de preparación en sistemas multicomponente [56].

1.5.2 Método Spray pirolisis

Para la obtención de materiales nanoestructurados se ha empleado el método de Spray Pirólisis. Mediante esta técnica es posible sintetizar nanopartículas esféricas, no aglomeradas y homogéneas. Se parte de una solución precursora la cual es sometida a ultrasonidos en un generador de frecuencias, capaz de generar una nube de aerosol la cual es arrastrada mediante un gas portador (aire, N₂, Ar) a un horno tubular a una temperatura específica. En una única etapa ocurren diferentes procesos como son la deshidratación, descomposición, difusión y reacción para la formación de nanopartículas de tamaño, morfología y composición controlada y libre de agregados.

La eficacia de este método ha sido exitosamente demostrada en la síntesis de diferentes materiales con propiedades funcionales.

Las propiedades finales de las nanopartículas dependen de las condiciones de preparación y descomposición del aerosol, como frecuencia del generador del aerosol, temperatura horno, tamaño de las gotas, gas portador y caudal empleado, tiempo de residencia en el horno, etc. [57].

1.5.3 Depósito Químico De Vapores (CVD)

En el caso más simple, se trata de un crecimiento Volmer-Weber sobre la superficie de un material como el grafito, donde se puede tener un buen control sobre el grosor y forma de deposición, temperatura del sustrato y velocidad de deposición. Un mejor método es hacer la deposición sobre superficies con patrones naturales tales como la superficie Au(111) en las que el metal nuclea solo en puntos específicos dando lugar a arreglos ordenados útiles en ciertas técnicas experimentales. La electrodeposición de películas se considera también en esta clasificación [58].

1.5.4 Método Hidrothermal

Con el nombre más general de solvothermal se agrupan una serie de técnicas que emplean un líquido, en un recipiente cerrado, y que es calentado por encima del punto de ebullición del solvente, lo que genera una presión superior a la

atmosférica (generalmente más por encima de 100°C y 1 atm); el solvente más comúnmente usado es el agua de esto debe el nombre de hidrotermal. En las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo la síntesis hidrotermal, muchas de las propiedades de los solventes se ven modificadas [59].

1.5.5 Método de Co-precipitación

El método de co-precipitación involucra la formación de una fase sólida a partir de una solución homogénea, es útil en la síntesis de materiales nano-compuestos.

El proceso de co-precipitación es aquel en el que la sustancia, que en condiciones normales es soluble, es acarreada con el precipitado deseado. Este proceso puede ocurrir por la formación de cristales mezclados o por la adsorción 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 adsorbidos se arrastran junto con el precipitado deseado durante el proceso de aglomeración. Este tipo de co-precipitación se puede analizar en términos de tres tipos de precipitados: cristalinos, coagulados y gelatinosos.

Los precipitados cristalinos, se originan debido a la adsorción de iones sobre la superficie de los núcleos de las partículas y quedan atrapados en el cristal luego de que dicha partícula crece. Este tipo de contaminación es conocida como oclusión, la cual no puede ser eliminada al lavar el precipitado, dado que ésta forma parte de la red cristalina de la partícula.

Los materiales resultantes presentan propiedades únicas debido a la buena combinación de matriz y fase dispersa; esto da como resultado el desarrollo de un material nano-compuesto [60].

1.6 Técnicas experimentales para la caracterización de materiales

1.6.1 Espectroscopia de fotoluminiscencia

Es una técnica espectroscópica de caracterización óptica que permite analizar los niveles electrónicos de los materiales proporcionando información sobre

propiedades tales como identificación de transiciones, bandagap entre otros. Esta técnica es no destructiva, posee alta sensibilidad y gran rapidez de análisis.

Utiliza un haz de luz generalmente ultravioleta para excitar los centros luminiscentes tales como impurezas, centros de color, defectos en la estructura presentes en la red huésped. La radiación absorbida causa que los electrones de los átomos del material pasen de su estado fundamental a estados excitados (transiciones electrónicas permitidas). Cuando estos electrones regresan a sus estados fundamentales, la energía liberada puede ser emitida en forma de luz (proceso radiativo) o liberarse a través de vibraciones fonónicas (proceso no radiativo).

Los espectros de fotoluminiscencia son obtenidos en el espectrofotómetro de luminiscencia, el cual está integrado por las siguientes partes: (ver Figura 1.13, pág. 35). Consiste en una fuente de excitación que puede ser una lámpara o un láser seguido por unas lentes que dirigen la luz hasta el monocromador de excitación con el fin de seleccionar la longitud de onda de excitación adecuada que incide sobre la red huésped. La luz emitida es dirigida hacia el monocromador de emisión mediante una lente óptica y luego al detector. La señal en el detector es procesada electrónicamente y enviada a la computadora, donde un programa especial grafica los espectros ya sea de emisión o de excitación.

El espectro de emisión se obtiene fijando longitud de onda de excitación en el monocromador y variando la longitud de onda en el rango de 400 a 900 nm para encontrar los picos característicos de emisión del luminóforo en estudio. El espectro de excitación se obtiene manteniendo fija la longitud de onda de máxima emisión y variando la longitud de onda en el rango de 200 a 500nm para encontrar la longitud de onda óptima que servirá para excitar a la muestra [61].

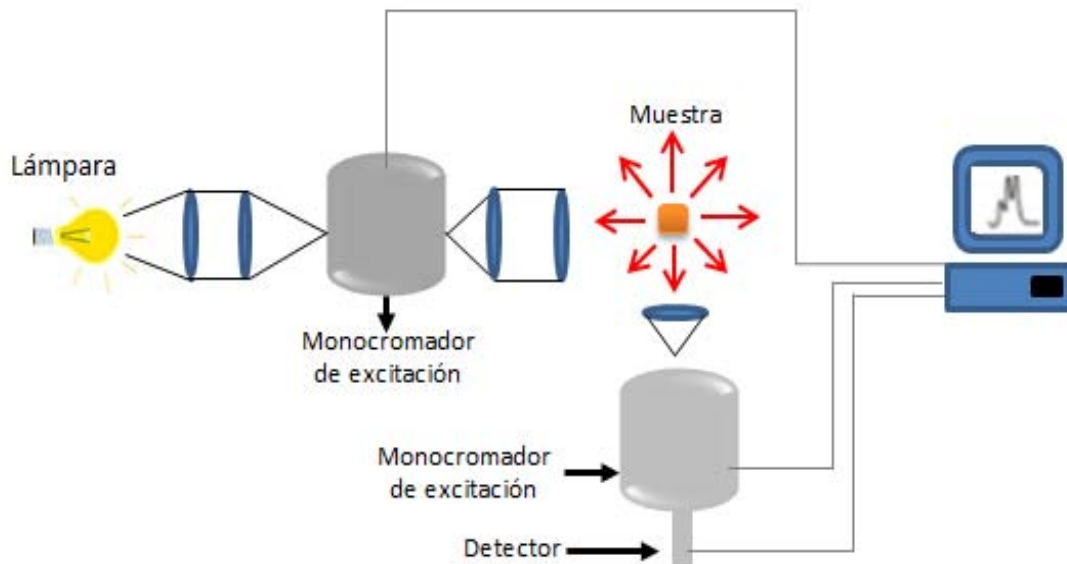


Figura 1.13 Esquema de los principales componentes de un espectrofluorímetro

1.6.2 Difracción de Rayos X

Una técnica no destructiva muy importante que ha sido usada en el estudio de la estructura cristalina de los sólidos es la difracción de rayos X.

Cuando los rayos X interactúan con los electrones de los átomos de la materia dan lugar a fenómenos tales como la dispersión. Cuando esta dispersión es originada por un cristal, se llevan a cabo interferencias constructivas y destructivas entre los rayos dispersados. Ya que las distancias entre los átomos, que son los centros de dispersión, son del mismo orden de magnitud de la longitud de onda de la radiación ($0.1-3\text{\AA}$), el resultado que se obtiene es la difracción cuando la dispersión produce una interferencia constructiva. La expresión matemática donde se relacionan las variables distancia entre planos del cristal d , longitud de onda de la radiación λ y el ángulo θ al que se está tomando la difracción, es la conocida como la ecuación de Bragg. Así que la difracción ocurre siempre y cuando se satisfaga la ley de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$). La difracción de rayos X proporciona entre otras cosas información de constantes de red, orientación de monocristales y orientaciones preferenciales de policristales [62].

En un espectrómetro de rayos X, Figura 1.13, los rayos X provenientes de una fuente de electrones T inciden sobre un cristal C el cual puede fijarse a un Ángulo deseado con respecto al haz incidente mediante la rotación alrededor de un eje a través de O, el centro del círculo del espectrómetro. D es un colimador que mide la intensidad de los rayos X difractados, que también puede rotar alrededor de O y fijarse en cualquier posición angular deseada.

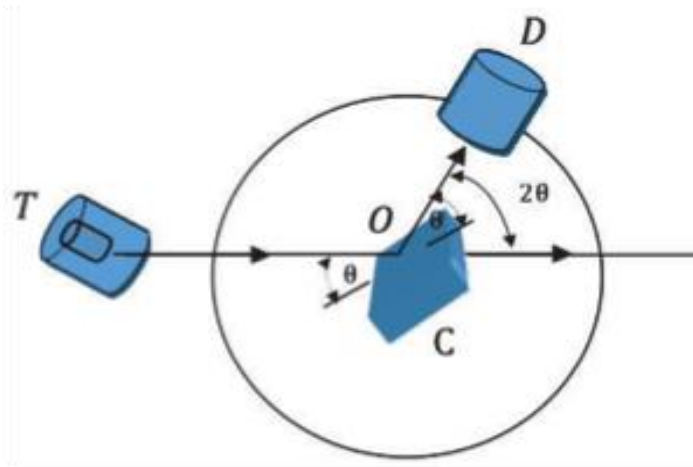


Figura 1.13 Elementos principales de un espectrómetro de Rayos X

1.6.3 Microscopia electrónica de barrido

La técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) permite realizar un análisis morfológico superficial de la película, que consiste en la formación de imágenes al hacer incidir un haz fino (5nm de diámetro) de electrones que choca en la superficie de la muestra generando una variedad de electrones entre los que se encuentran los secundarios, definidos energéticamente como aquellos electrones con energías menores a 50 eV, estos son arrancados de la superficie de la muestra, esta señal (eléctrica) detectada es amplificada y utilizada para formar la imagen superficial o morfología de la muestra, la imagen se forma mediante un tubo de rayos catódicos (TRC) sincronizado con una sonda de electrones que barre la superficie de la muestra (Figura 1.14, pág.37). La imagen formada en el TRC es un mapa de las intensidades de emisión de los electrones de la superficie de la muestra.

Para el análisis de la superficie del material se utiliza un voltaje de operación de 20kV una distancia de operación de 10mm y una corriente de prueba de 250pA.

A continuación se ilustra el esquema de un microscopio electrónico de barrido mostrando sus componentes principales [63].

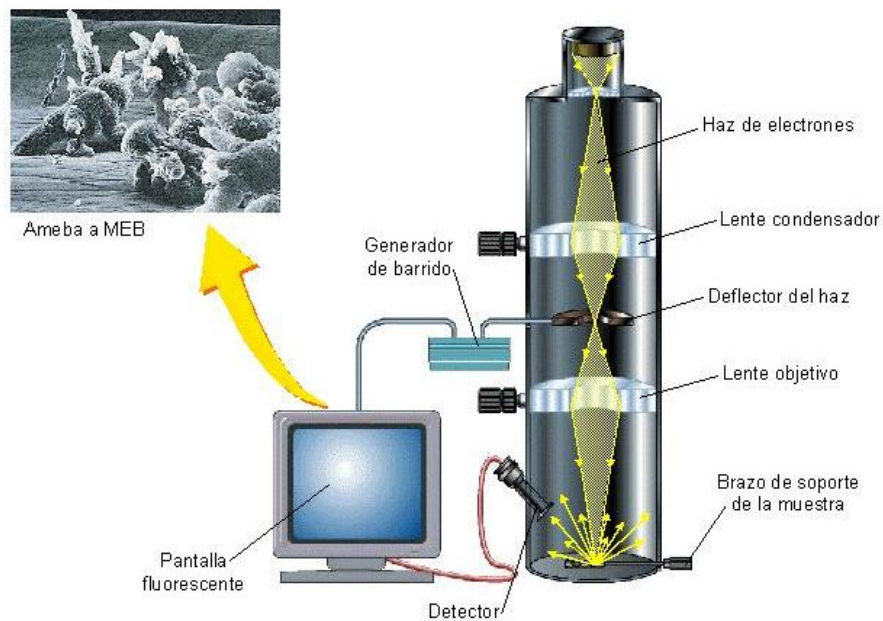


Figura 1.14 Principales componentes del MEB

Capítulo 2. Desarrollo Experimental

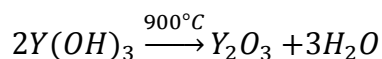
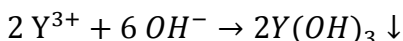
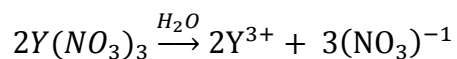
En este trabajo de tesis se sintetizaron dos sistemas luminiscentes que consisten en soluciones sólidas, cuya estequiometría es: $Y_{2-x}Eu_xO_3$ y $Y_{2-x}Tb_xO_3$ para $x= 0, 4, 7$ y 10% mol, se prepararon mediante el método co-precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico.

2.1 Síntesis de Y_2O_3

En primer lugar se sintetizó el óxido de ytrio (Y_2O_3) sin dopar para conocer la temperatura y tiempo de calcinación ideales para la formación del compuesto.

Se utilizó como precursor el Nitrato de Ytrio ($Y(NO_3)_3 \cdot H_2O$) de 99% de pureza de marca Sigma-Aldrich). El proceso de síntesis comenzó pesando la cantidad de precursor necesaria para obtener 1g de producto final que se disolvió en 20mL de H_2O destilada, a esta solución se le agregaron 2.5mL de hidróxido de amonio concentrado (NH_4OH) como agente precipitante, formándose un precipitado de color blanco a un $pH= 8.0 \pm 0.5$. Este precipitado fue secado a temperatura ambiente por 7 días y posteriormente se molió en mortero de ágata para reducir el tamaño del polvo, para después colocarlo en un crisol de porcelana y llevarlo a calcinación en una mufla a una temperatura de $900^\circ C$ por 2 horas con lo que se obtuvo un polvo de color blanco.

Las reacciones químicas de síntesis propuestas son:



El polvo blanco resultante se molió nuevamente para luego realizar la técnica de caracterización de Rayos X.

Todos los reactivos químicos utilizados en estas síntesis son de marca Sigma-Aldrich de alta pureza. Los cálculos estequiométricos para cada síntesis se muestran en el Anexo 1.

El proceso de síntesis del Y_2O_3 desarrollado en este trabajo se representa mediante el diagrama de bloques de proceso que se muestra en la Figura 2.1.

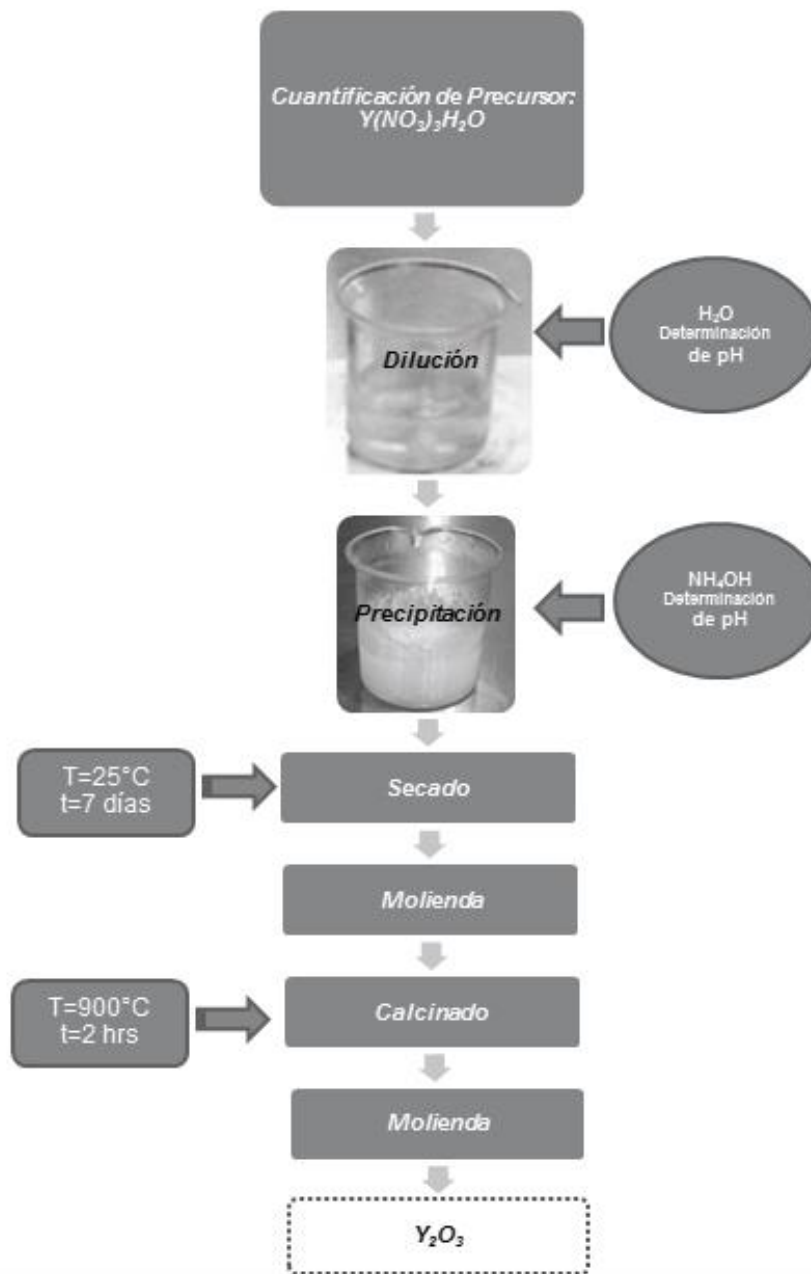


Figura 2.1 Diagrama de Bloques de Proceso de Síntesis de Y_2O_3

2.2 Síntesis de las soluciones sólidas $Y_{2-x}Eu_xO_3$ para $x= 0.04, 0.07$ y 0.10

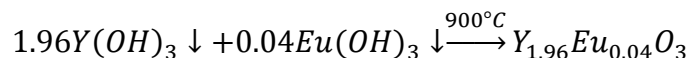
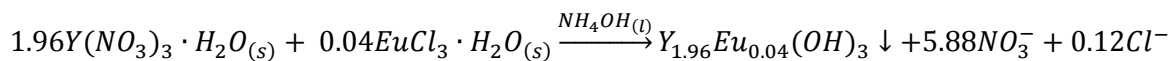
El proceso consistió en la cuantificación y mezcla de los sólidos precursores para la síntesis de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ los cuales fueron: Cloruro de Europio ($EuCl_3 \cdot 6H_2O$) y Nitrato de Ytrio ($Y_2(NO_3)_3 \cdot H_2O$). de 99% de pureza de marca Sigma-Aldrich, seguida de la dilución en 20mL de agua destilada para formar una solución homogénea e incolora, a la que se le determinó el $pH= 4.0 \pm 0.5$, el siguiente paso consistió en adicionar Hidróxido de Amonio (NH_4OH) concentrado para generar un precipitado color blanco a un $pH= 8.0 \pm 0.5$. (Figura 2.1), el cual fue secado a temperatura ambiente por 7 días y posteriormente se molió en mortero de ágata para reducir el tamaño del polvo, para después colocarlo en un crisol de porcelana y llevarlo a calcinación en una mufla a una temperatura de $900^\circ C$ por 2 horas con lo que se obtuvo un polvo de color blanco correspondiente al compuesto $Y_2O_3:Eu^{3+}$ que volvió a molerse con la finalidad de eliminar cualquier aglomeración y que se mantuviera como un polvo fino.



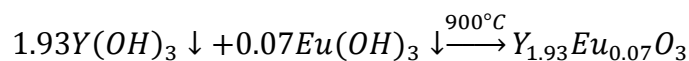
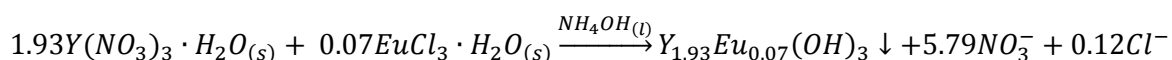
Figura 2.2 Solución homogénea (Izquierda). Precipitado de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (Derecha)

Se sintetizó $Y_2O_3:Eu^{3+}$ a tres diferentes concentraciones de Europio bajo el procedimiento descrito anteriormente variando la masa de los precursores según los cálculos realizados en base a las reacciones de síntesis de cada concentración.

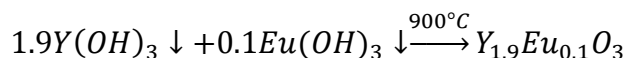
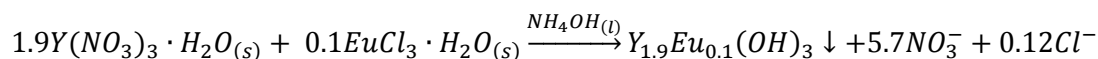
Para obtener la solución sólida de $Y_{2-x}Eu_xO_3$ para $x=0.04$ las reacciones químicas propuestas son:



En el caso de $Y_{2-x}Eu_xO_3$ para $x=0.07$:



Finalmente, para $Y_{2-x}Eu_xO_3$ para $x=0.1$:

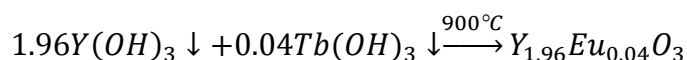
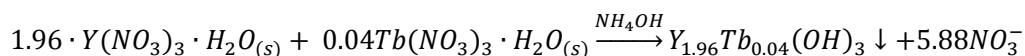


2.3 Síntesis de las soluciones sólidas $Y_{2-x}Tb_xO_3$ para $x= 0.04, 0.07$ y 0.10

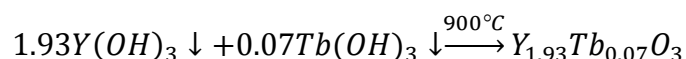
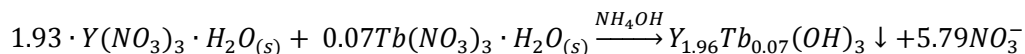
La metodología seguida para la síntesis de los compuestos dopados con Tb^{3+} al igual que con Eu^{3+} inició con la cuantificación y el pesado de las cantidades de precursores que en este caso fueron: Nitrato de Ytrio ($Y_2(NO_3)_3 \cdot H_2O$) y Nitrato de Terbio ($Tb(NO_3)_3 \cdot H_2O$) de 99% de pureza de marca Sigma-Aldrich para obtener un gramo de compuesto dopado, seguida de la dilución de los mismos en 2mL de agua destilada formándose una solución homogénea e incolora a la que adicionamos Hidróxido de Amonio (NH_4OH) concentrado para generar un precipitado blanco a un pH de 8.0 ± 0.5 que se dejó secar por 7 días a temperatura ambiente y posteriormente se llevó a calcinación a $900^\circ C$ por 2 horas, con lo que se obtuvo un polvo fino ligeramente amarillento.

Para este compuesto también manejamos tres concentraciones diferentes de Terbio y las reacciones de síntesis se muestran a continuación.

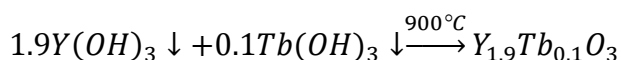
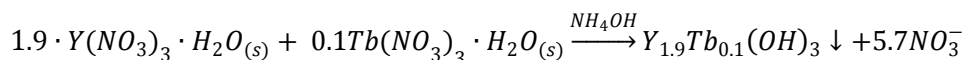
Para obtener la solución sólida de $Y_{2-x}Tb_xO_3$ para $x= 0.04$ las reacciones químicas propuestas son:



Para $x= 0.07$:



Para $x=0.1$



En la Figura 2.3, pág. 43, se muestran los compuestos luminiscentes: $Y_{2-x}Eu_xO_3$ y $Y_{2-x}Tb_xO_3$ para $x= 0, 0.04, 0.07$ y 0.10 sintetizados por el método de coprecipitación de soluciones acuosas. Se puede apreciar que los compuestos que en su estructura contienen Eu^{3+} son polvos finos de color blanco mientras que los que contienen Tb^{3+} aunque también son polvos presentan coloración amarillenta de diferente intensidad, la cual baja conforme disminuye la concentración de la impureza en la estructura.

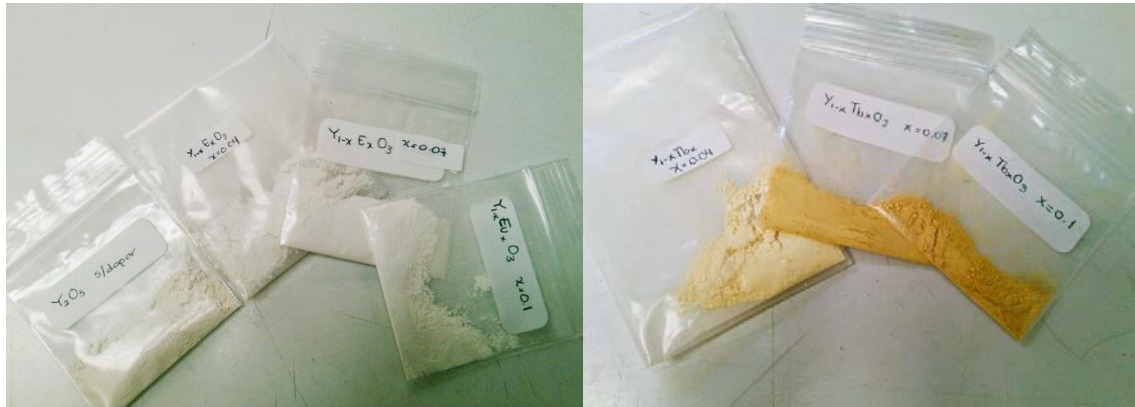


Figura 2.3 $Y_{2-x}Eu_xO_3$ (Izquierda) $Y_{2-x}Tb_xO_3$ (Derecha).

La figura 2.4 y la Tabla 2.1 presenta el diagrama general de bloques de proceso para la síntesis de los compuestos luminiscentes $Y_2O_3:Eu^{3+}$ y $Y_2O_3:Tb^{3+}$ así como los correspondientes precursores para cada luminóforo respectivamente.

Tabla 2.1 Luminóforos y sus precursores

Compuesto	Precursor
Y_2O_3	Nitrato de Ytrio, $Y(NO_3)_3 \cdot H_2O$
$Y_2O_3: Eu^{3+}$ a $x=0.04, 0.07, 0.1$	Cloruro de Europio ($EuCl_3 \cdot 6H_2O$) Nitrato de Ytrio ($Y_2(NO_3)_3 \cdot H_2O$).
$Y_2O_3: Tb^{3+}$ a $x=0.04, 0.07, 0.1$	Nitrato de Ytrio ($Y_2(NO_3)_3 \cdot H_2O$) Nitrato de Terbio ($Tb(NO_3)_3 \cdot H_2O$)

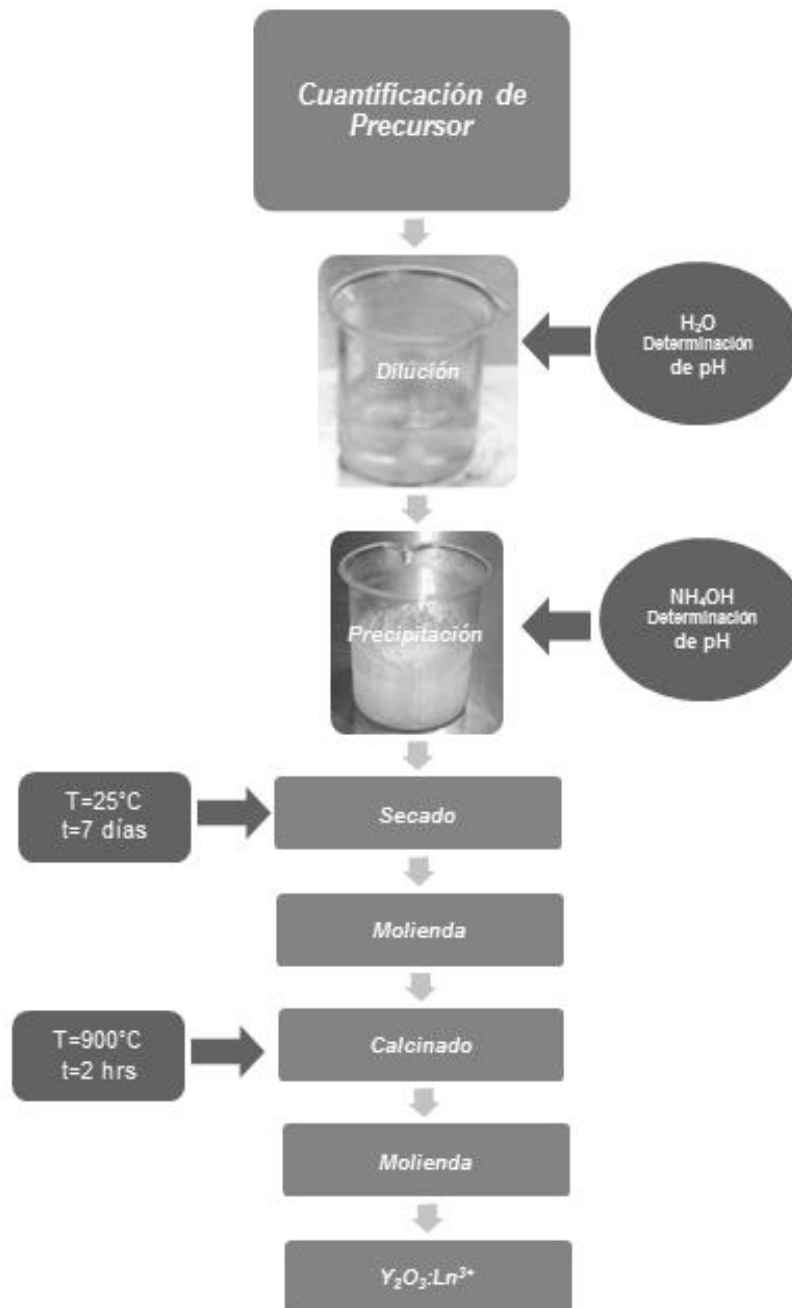


Figura 2.4 Diagrama de bloques de proceso de síntesis de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ y $Y_2O_3:Tb^{3+}$

2.4 Equipos empleados para la caracterización.

2.4.1 Caracterización estructural

Los patrones de difracción se obtuvieron de un difractómetro de Rayos X marca SIEMENS, modelo D-5000, cuyas condiciones de operación son 30 kV y 20mA,

con longitud de onda de rayos X de 1.5406 Å. Los tamaños de partícula se obtuvieron por medio de la ecuación de Scherrer utilizando el software X-Powder.

2.4.2 Caracterización de propiedades ópticas

Los espectros de fotoluminiscencia fueron obtenidos en un espectrofotómetro de fluorescencia de la marca Hitachi, modelo F-7000 configurado para muestras sólidas, con lámpara de Xenón de 150W como fuente de luz UV.

2.4.3 Morfología

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución se obtuvieron de un microscopio electrónico marca JEOL Modelo FASTEM 2010.

Capítulo 3. Resultados y Discusión

En este capítulo presentamos el análisis de los resultados obtenidos tanto para la identificación, así como caracterización morfológica y estructural los materiales luminiscentes dopados con Eu^{3+} y Tb^{3+} a tres diferentes concentraciones cada uno y para el compuesto en estado puro sintetizados durante este trabajo y cuyo proceso se detalla a lo largo del Capítulo 2.

3.1 Análisis de estructuras cristalinas

Las estructuras cristalinas de los compuestos sintetizados a 900°C por coprecipitación fueron identificadas mediante la técnica de difracción de Rayos X (Método de polvos). La figura 3.1 muestra el difractograma de la muestra sin dopar llevada a 900°C por 2 h.

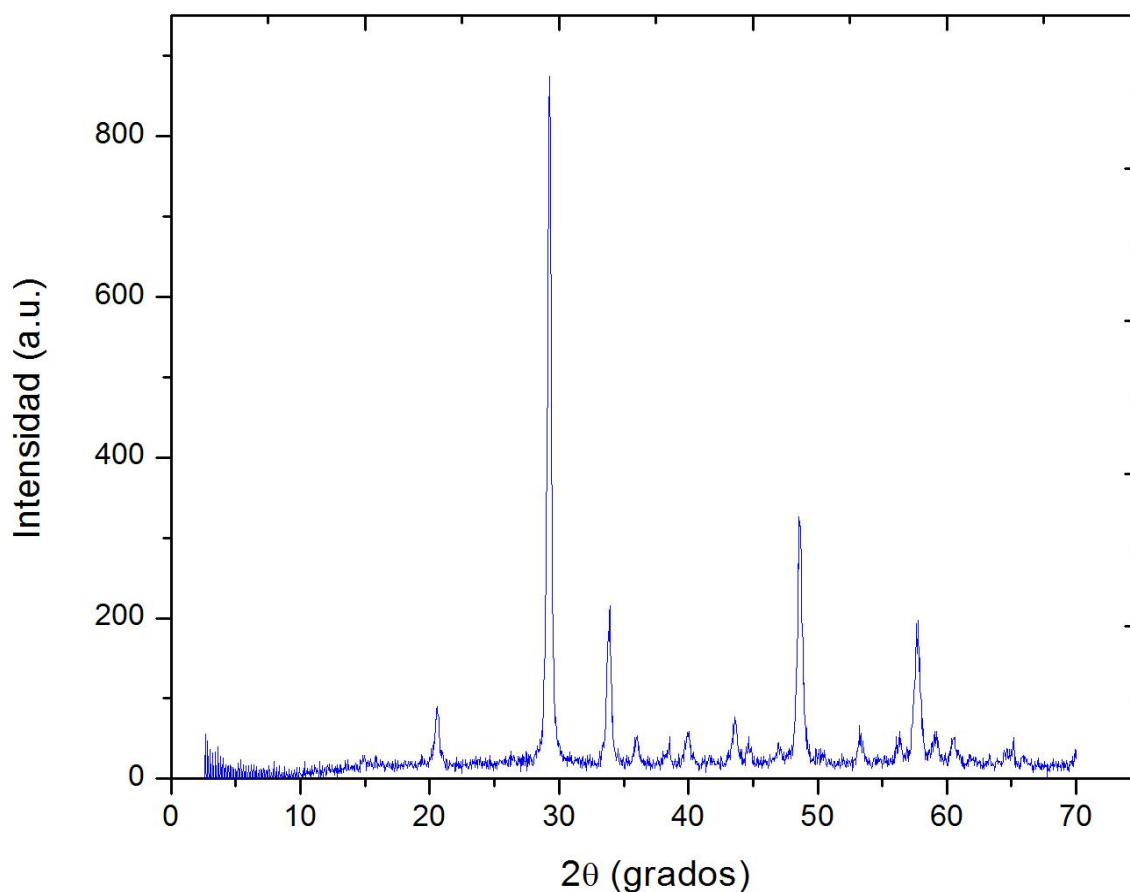


Figura 3.1 Difractograma de Y_2O_3

Se identificó como Y_2O_3 con número de tarjeta **86-1326** (Anexos, pág. 75) de la base de datos PDF-2 del ICCD [64] que muestra ser una estructura cúbica centrada en cuerpo de celda unitaria $1a_3$ y parámetro de red $a = 10.68\text{\AA}$.

No se observan otros picos de difracción en el difractograma, por lo que se considera fase única o 100% puro. De acuerdo a la ecuación de Scherrer (Programa X-Powder) el tamaño de cristalino o de partícula es de 22.5nm.

La Figura 3.2 muestra la estructura cristalina del Y_2O_3 cúbico en donde las esferas de color verde y azul representan los iones Y^{3+} y los morados al ión O^{2-} . Aparecen dos colores debido a que el Ytrio ocupa dos posiciones cristalográficas dentro de la celda unitaria.

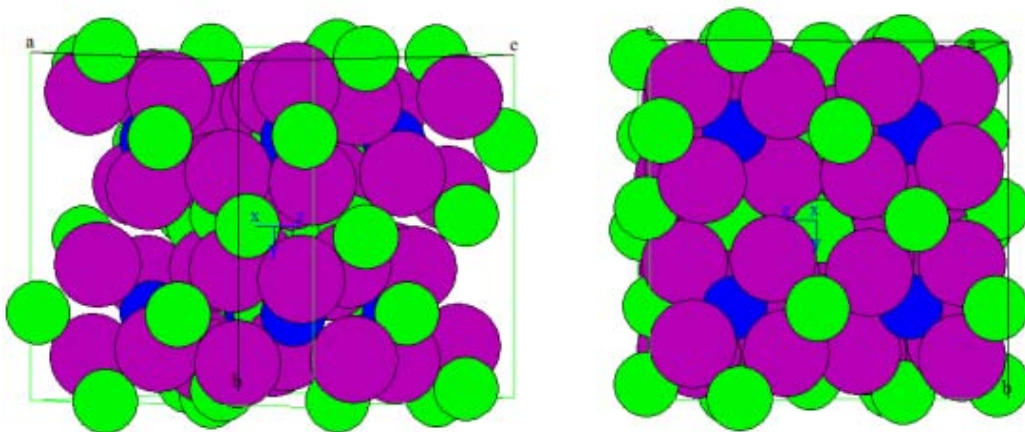


Figura 3.2 Estructura Cúbica del Y_2O_3

La Figura 3.3 muestra los difractogramas de $Y_{2-x}Eu_xO_3$ para $x = 0, 4, 7$ y 10% mol.

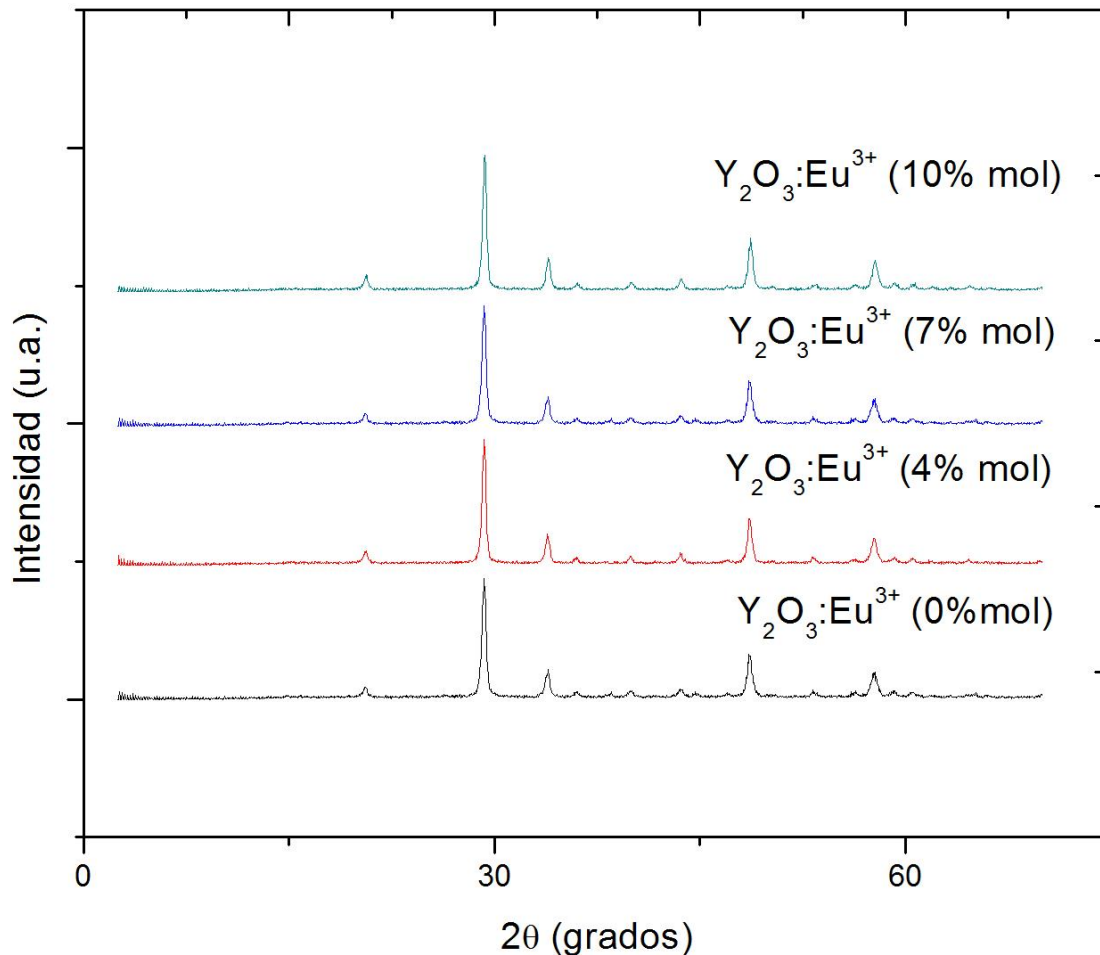


Figura 3.3 Patrones de Difracción de las muestras $Y_2O_3:Eu^{3+}$ a diferentes concentraciones de Eu^{3+}

Se observa que los difractogramas son muy similares, y que el dopante no modifica la estructura cristalina del Y_2O_3 . La fase cúbica que revela el patrón de DRX se mantiene independiente del tipo del ión dopante y su concentración. Esto sugiere que el dopante incorporado en la estructura cristalina sustituyendo a Y^{3+} siguiendo el comportamiento típico de óxidos cristalinos dopados con tierras raras, se observa el pico correspondiente a la reflexión (2, 2, 2) tal y como en la figura 3.1 y que es característico de la fase cristalina cúbica centrada en cuerpo.

La Figura 3.4 muestra los difractogramas de $Y_{2-x}Tb_xO_3$ $X=0, 4, 7$ y 10% mol.

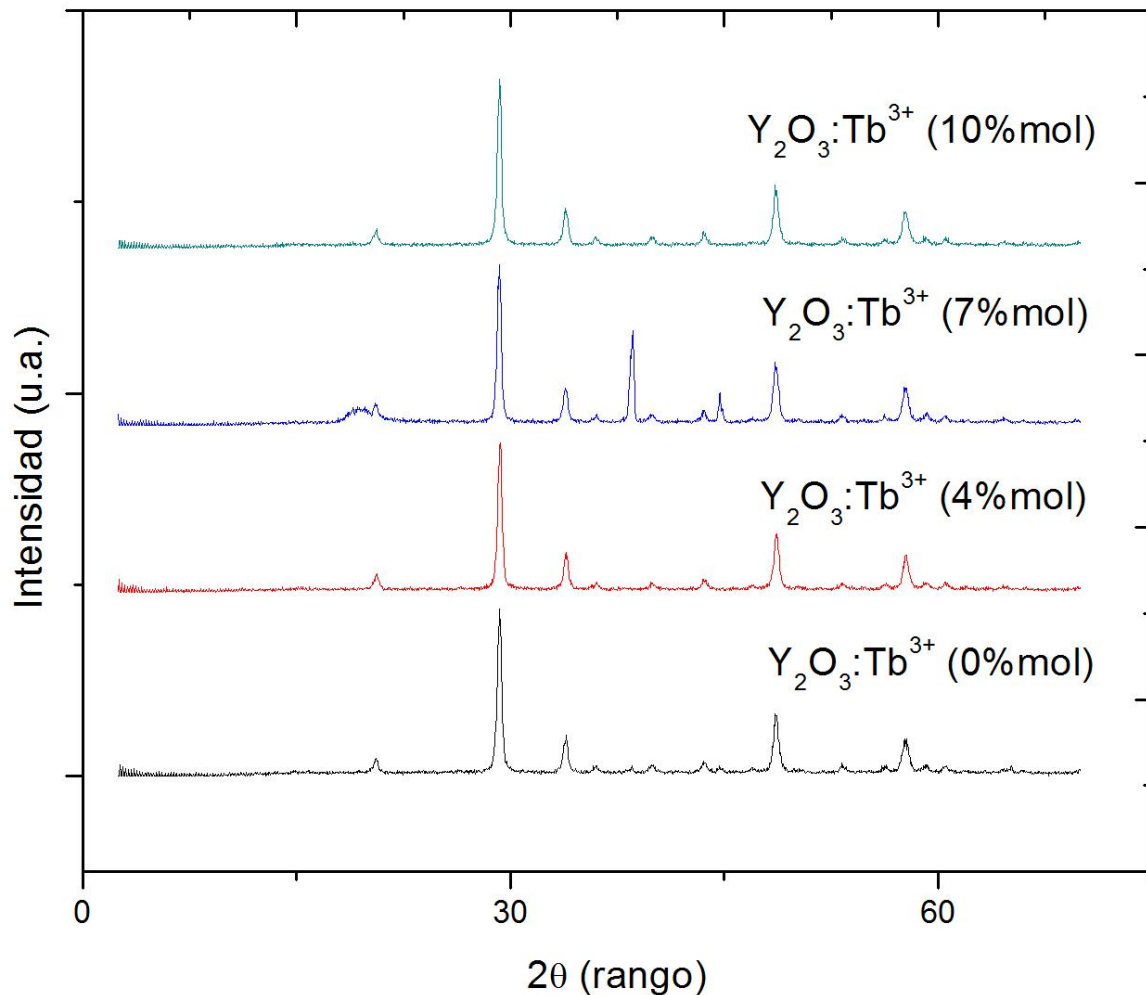


Figura 3.4 Difractogramas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ a diferentes concentraciones de Tb^{3+}

En ella también se aprecia que el dopante, en este caso el Tb^{3+} no modifica la estructura cristalina del Y_2O_3 únicamente se incorpora a la estructura cristalina sustituyendo a Y^{3+} para cualquier concentración.

Las Figuras 3.3 y 3.4 contienen los patrones DRX para cada muestra sintetizada y observamos que todos ellos presentan picos en el mismo rango que el de Y_2O_3 puro.

Con la finalidad de contrastar y verificar la identificación de la estructura huésped así como de las fases se seleccionaron dos difractogramas uno de cada serie y ambos de concentración de 7% en mol.

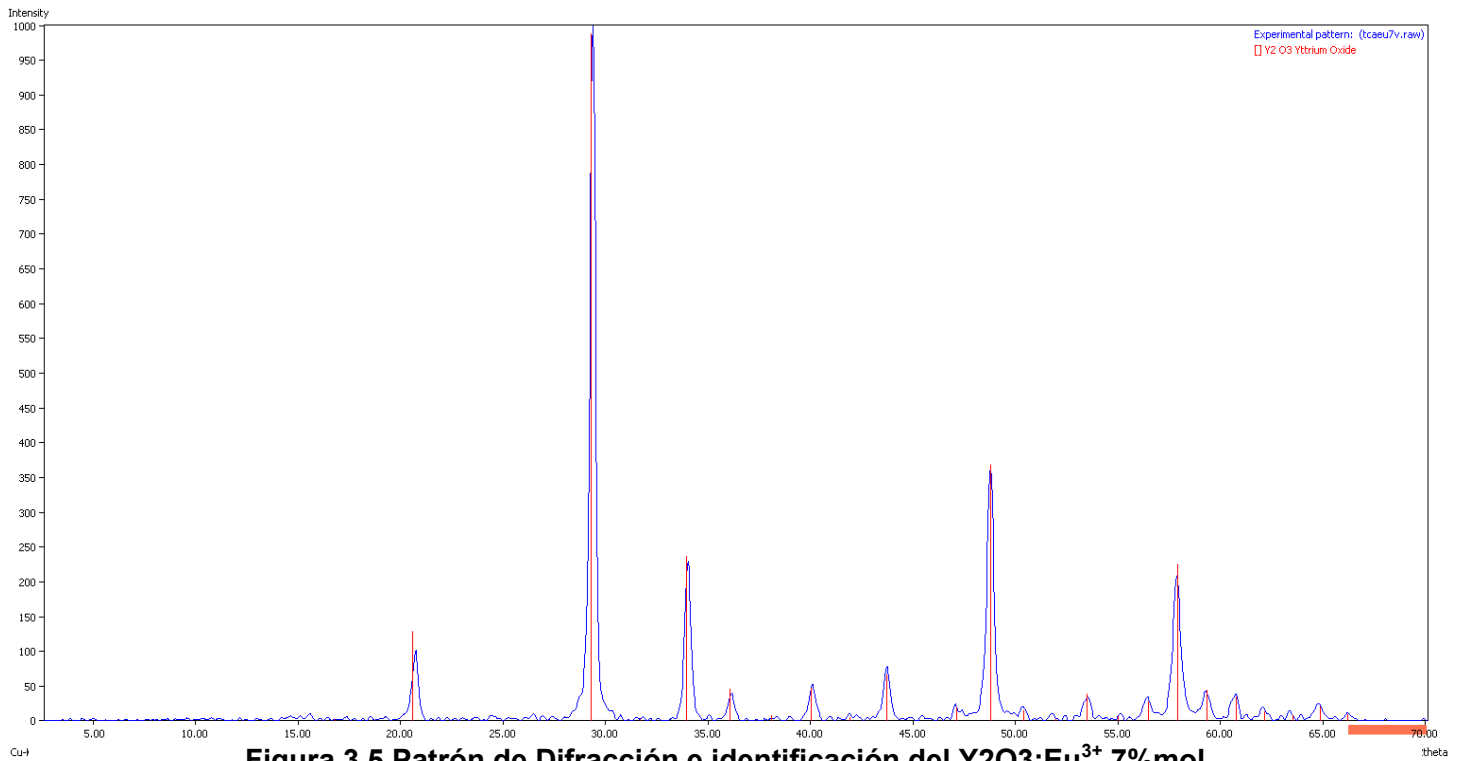


Figura 3.5 Patrón de Difracción e identificación del Y₂O₃:Eu³⁺ 7%mol

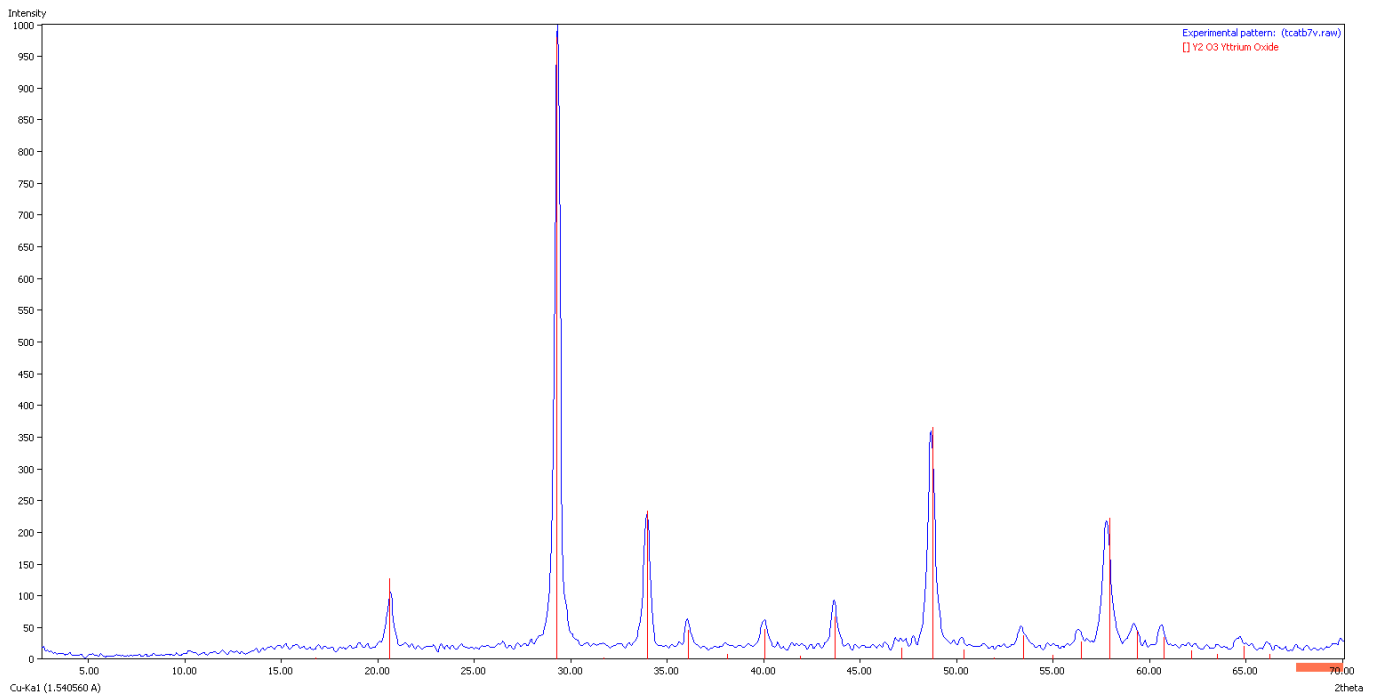


Figura 3.6 Patrón de Difracción e identificación del Y₂O₃:Tb³⁺ 7%mol

Ambos patrones de difracción se identificaron como Y₂O₃ con número de tarjeta **86-1326** del ICCD (Anexos, pág. 75), que corresponde al Y₂O₃.

Con estos resultados comprobamos que se formó la solución sólida de tipo sustitucional en la cual los átomos de soluto (impureza) sustituyen, en términos de posición, a átomos de la matriz (cristal madre o solvente). Para este tipo de solubilidad los dos átomos deben ser similares en radio atómico, estructura cristalina, electro-negatividad y valencia. El Eu^{3+} y el Tb^{3+} sustituyen algunos iones de Y^{3+} , esto debido a que los radios iónicos de $\text{Eu}^{3+} = 94.7 \text{ pm}$ y $\text{Tb}^{3+} = 92.3 \text{ pm}$, ambos son similares al radio iónico que presenta el ión $\text{Y}^{3+} = 96 \text{ pm}$ [65] y que como se mencionó anteriormente no alteran la estructura cristalina huésped.

Una vez identificado totalmente el compuesto base y su estructura cristalina, y con los datos de difracción se utilizó el software de cristalografía llamado X-Powder para calcular el tamaño de partícula por medio de la ecuación de Scherrer:

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

Donde:

$K = 0.9$ constante definida por el equipo

$\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ longitud de onda de rayos X

$\beta =$ Es el ancho de pico de difracción a la mitad de su intensidad.

$\theta =$ Es el ángulo de difracción

La Figura 3.7 representa gráficamente a la ecuación [66].

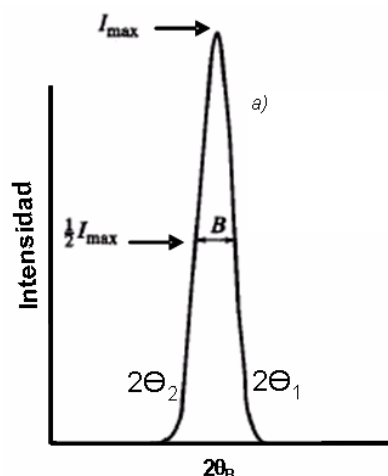


Figura 3.7 Representación de la Ecuación de Scherrer

EL software X- Powder selecciona todos los picos existentes en el difractograma, de los cuales determina el ancho de pico y la intensidad, estos valores se sustituyen en la ecuación de Scherrer con la que determina el tamaño de partícula aproximado, se realizó un promedio de los valores arrojados por el software de la ecuación para los picos representativos de cada difractograma, lo que nos permitió obtener el tamaño de partícula para cada uno. Los resultados se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Tamaño de Partícula promedio.

Tamaño de Partícula (nm)							
Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺				Y ₂ O ₃ :Tb ³⁺			
0% en mol	4% en mol	7% en mol	10 %en mol	0 % en mol	4% en mol	7% en mol	10 %en mol
26	27	22	25	27	28	27	26
24	24	24	24	24	26	22	24
21	24	26	21	24	32	24	22
19	18	21	21	22	22	21	22
Promedio							
22.5	23.25	23.25	22.75	23.6	25.8	23	23

Se observa que los sistemas luminiscentes sintetizados, se encuentran en el régimen de nano-escala.

3.2 Estudio de Fotoluminiscencia

Se obtuvieron los espectros de fotoluminiscencia de las muestras sintetizadas a 900°C y $t=2\text{hrs}$, con longitudes de onda de excitación de 242nm para la serie dopada con Eu^{3+} y de 272nm para la serie dopada con Tb^{3+} .

La Figura 3.8 (pág. 53) muestra los espectros de fotoluminiscencia de las muestras de $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$ para $x=0, 0.04, 0.07$ y 0.1 ,

En las tres muestras dopadas se aprecian dos bandas de emisión, una muy débil centrada en 556 nm y otra banda muy intensa centrada en 622 nm , la primera se debe a la transición electrónica ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ de naturaleza dipolar magnética, y la segunda banda correspondiente a la transición dipolar eléctrica ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$.

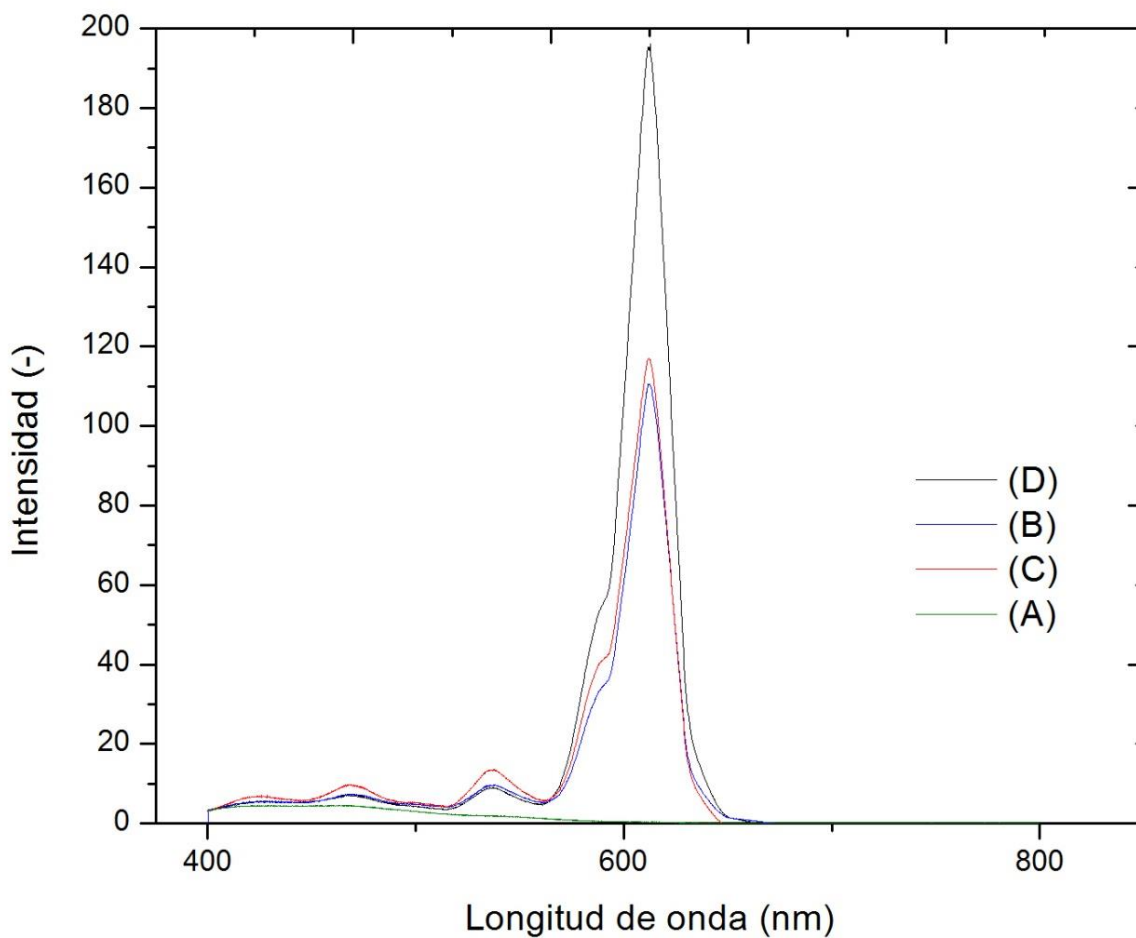
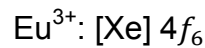


Figura 3.8 Espectros de fotoluminiscencia de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ en donde (A) $x=0$, (B) $x=0.04$, (C) $x=0.07$ y (D) $x=0.1$

Estas transiciones corresponden a transiciones de electrones de orbitales d a orbitales f del Eu^{3+} , de acuerdo a la configuración electrónica del Eu^{3+} que es:



La banda intensa ubicada en 622 nm corresponde al color rojo.

Este sistema emite en rojo profundo, comparado con otras estructuras huésped en el régimen de micro-escala, en las cuales la emisión corresponde al rojo pero de menor intensidad.

La Tabla 3.2 muestra las bandas de emisión con su correspondiente transición electrónica.

Tabla 3.2 Longitudes de onda emitidas y sus transiciones electrónicas para $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Longitud de onda (nm)	Transición electrónica
556	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$
622	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$

La mayoría de las estructuras huésped dopadas con Eu^{3+} emiten en un intervalo ubicado entre 554 y 628 nm de la región visible del espectro electromagnético que corresponden al rojo. La Figura 3.9 muestra la región visible del espectro electromagnético.

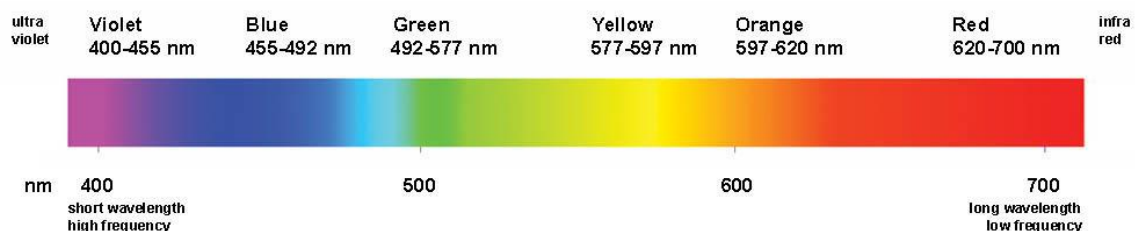


Figura 3.9 Longitudes de onda y colores en la región visible

En el espectro (pág. 54) también se visualiza que el Y_2O_3 (sin dopar) no muestra bandas de emisión, mientras las tres muestras dopadas: $Y_{1.96}Eu_{0.04}O_3$, $Y_{1.93}Eu_{0.7}O_3$ y $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3$ presentan bandas de emisión, siendo la muestra dopada con el 10 % en mol de Eu^{3+} la que presentó mayor intensidad de emisión.

En este caso se puede afirmar que la intensidad de emisión es proporcional a la concentración del ión activador en este caso Eu^{3+} .

La Figura 3.10 (pág. 55), corresponde a los espectros de fotoluminiscencia de las muestras de $Y_2O_3:Tb^{3+}$ a diferentes concentraciones y excitadas con radiación UV de longitud de onda de 272 nm.

En todos los se observan dos bandas de emisión, que corresponden a transiciones electrónicas del ión Tb^{3+} , la primera centrada en 487nm que corresponde a la transición electrónica $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ de naturaleza dipolar eléctrica y la segunda banda de emisión y la más intensa (de color verde) centrada en 549nm y que corresponde a la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ que es de tipo dipolo eléctrico.

Se observa que la intensidad de emisión es proporcional a la concentración del ión Tb^{3+} .

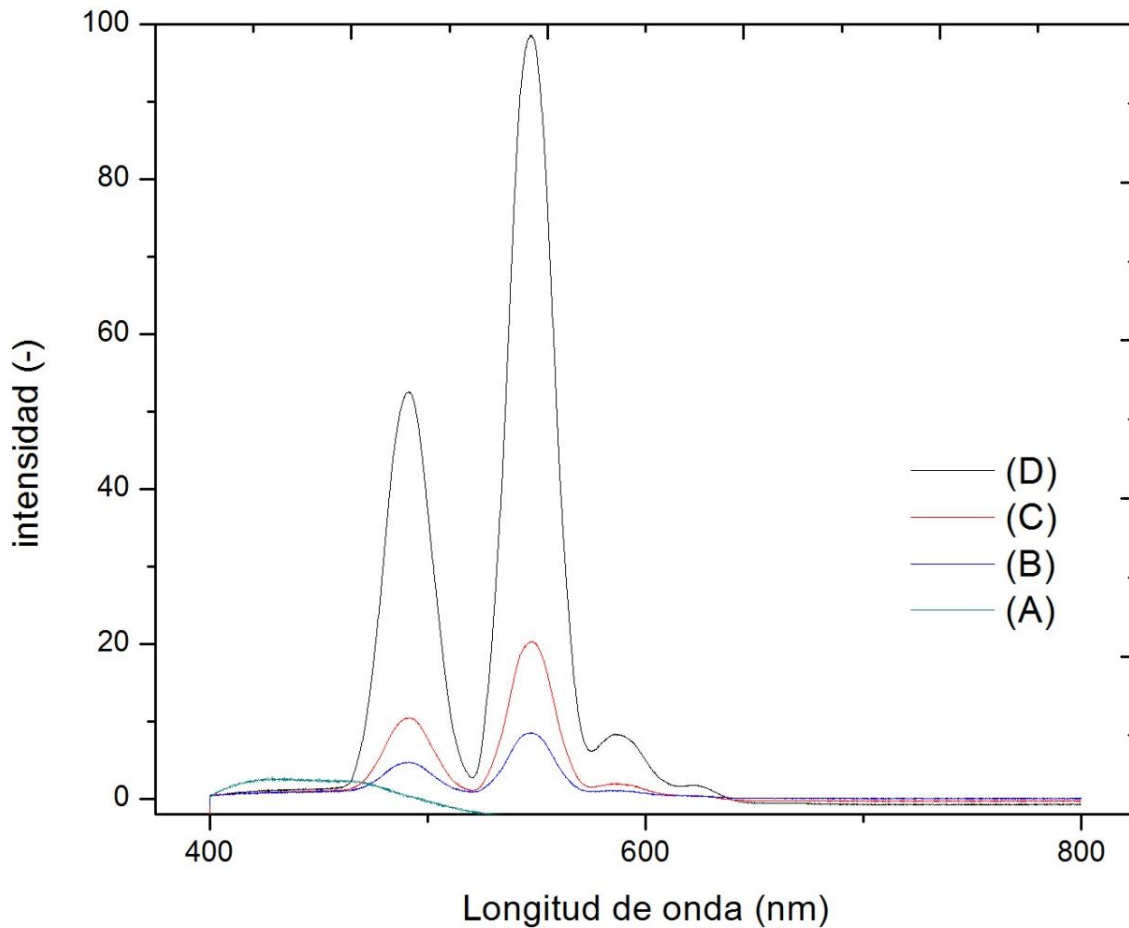


Figura 3.10 Espectros de fotoluminiscencia de $Y_2O_3:Tb^{3+}$ en donde (A) $X=0$, (B) $X=0.04$, (C) $x=0.07$ Y (D) $x=0.1$

La Tabla 3.3 muestra las bandas de emisión con su correspondiente transición electrónica para el compuesto $Y_2O_3:Tb^{3+}$.

Tabla 3.3 Longitudes de onda emitidas y sus transiciones electrónicas para $Y_2O_3:Tb^{3+}$

Longitud de onda (nm)	Transición electrónica
487	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$
549	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$

En este caso también se observa una dependencia directa entre la concentración y la intensidad de emisión de esta serie. La intensidad aumenta linealmente con la concentración de iones Tb^{3+} .

Como se observa en las figuras 3.8 y 3.11 los luminóforos que presentan mayor intensidad de emisión corresponden a las que llevan un 10 % mol de iones dopantes, con lo que podemos afirmar que a mayor concentración (en un intervalo de 0 a 10% mol) de iones impurezas de Eu^{3+} o Tb^{3+} dentro de la estructura del Y_2O_3 mayor intensidad de emisión del compuesto luminóforo.

3.3 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución

Se estudió la morfología de las muestras que presentaron mayor intensidad de emisión mediante HRTEM.

En la figura 3.11 se muestran dos imágenes de la muestra $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3$

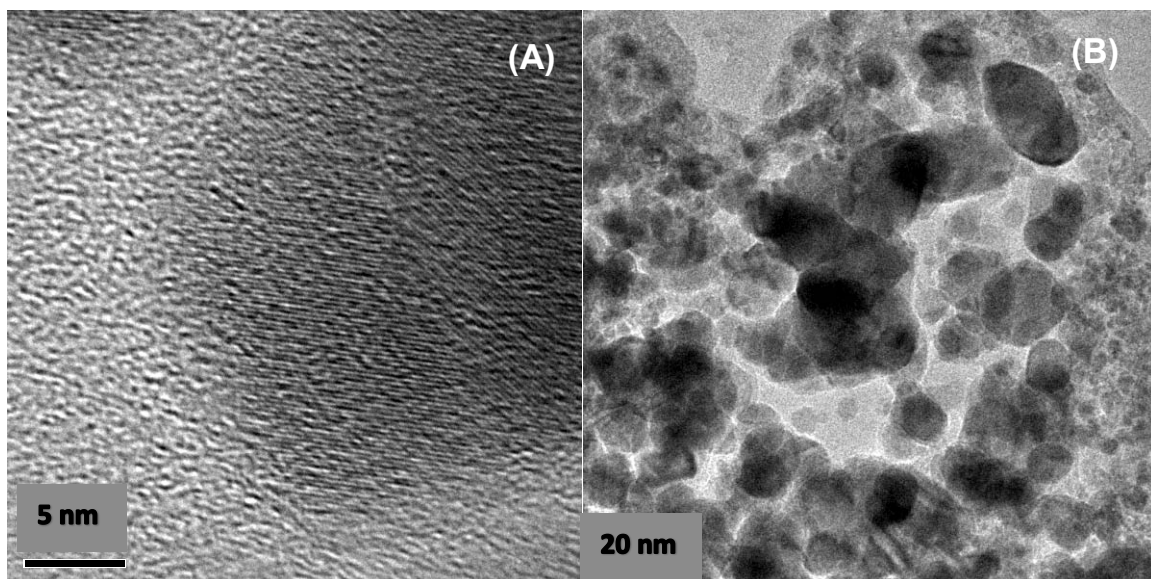


Figura 3.11 Imágenes de HRTEM de la muestra $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3$

En la imagen de 3.11(B) se aprecia una nanopartícula de forma esférica con un tamaño aproximado de 25nm, mientras que en la imagen 3.11(A) se observan Nanopartículas de formas aparentemente esféricas de diámetros ubicados entre 20-25 nm.

Estos valores corroboran los obtenidos mediante la ecuación de Scherrer de datos de difracción en los tamaños de partícula (Ver pág. 45).

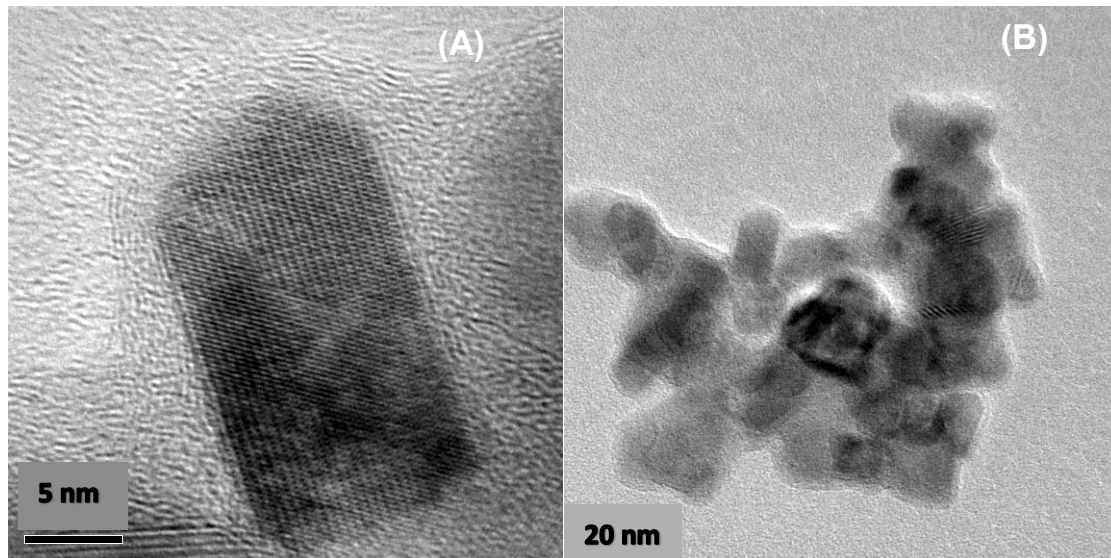


Figura 3.12 Imágenes de HRTEM de la muestra $Y_{1.9}Tb_{0.1}O_3$

En la figura 3.12 (B) se aprecian nanopartículas de forma de poliedros rectangulares de tamaños aproximados de 10 x 23 nm y en la figura 3.12(A) se observa una nanopartícula de dimensiones 13 x 30 nm, lo anterior confirma los datos obtenidos de tamaño de partícula mediante la ecuación de Scherrer (ver pág. 51).

3.4 Aplicaciones

Sólo tienes que mirar a tu alrededor y pararte un momento a pensar en los materiales que usamos para construir nuestras cosas. Metales, plásticos, cada vez menos madera y algún que otro tejido natural están por todas partes. Incluso aunque te escapes a la playa estos materiales te seguirán discretamente en forma de sombrilla o bañador. En casa y en la oficina tenemos también yeso, cemento, vidrio y otros materiales minerales, y el camino lo haremos sobre ruedas de caucho vulcanizado y asfalto derivado del petróleo. Todos estos son materiales estructurales y se usan en la construcción de todo tipo de objetos, grandes y pequeños, modernos o antiguos. Son materiales cuya utilidad reside en sus propiedades mecánicas, resistencia y bajo precio; se producen en cantidades masivas y están a la vista por todas partes.

Pero hay otros materiales mucho menos notables, casi invisibles a nuestros ojos que pasan prácticamente desapercibidos delante de nuestras narices y que no obstante son imprescindibles en numerosas aplicaciones y en dispositivos que hoy en día ya consideramos cotidianos. La televisión, un tubo fluorescente, una cinta de vídeo o la tarjeta de crédito, por ejemplo. No se trata en esta ocasión de materiales estructurales, sino de materiales funcionales, y su utilidad reside no tanto en sus propiedades mecánicas como en sus propiedades químicas, magnéticas, ópticas o electrónicas. Puede que sólo representen una pequeña parte de los dispositivos en los que actúan, pero cumplen en ellos un papel estelar [70].

Así el Óxido de itrio dopado con europio permite la obtención de fósforos utilizados ampliamente en la iluminación de los rayos catódicos además forma el componente rojo de los receptores de televisión a color. Investigaciones recientes han indicado que también este material es un buen candidato para ser empleado en dispositivos de emisión de campo (DEC) [71].

Mientras tanto el Tb^{3+} aporta coloración verde a la estructura huésped siendo el itrio aluminio dopado con Tb^{3+} (YAG) el material fosforescente más prometedor usado en las pantalla de emisión de campo (FED) gracias a sus características

más importantes, como gran brillo, una buena relación de contraste, un alto rendimiento con bajo consumo de energía, un tiempo de respuesta corto y un amplio rango de temperaturas de trabajo [72], sin embargo en este trabajo observamos que el $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ ofrece luminiscencia verde de alta intensidad y eficiencia que puede ser utilizado a nivel industrial en áreas como iluminación o electrónica.

Conclusiones

Bajo el proceso de síntesis co-precipitación de soluciones acuosas y de acuerdo con los resultados de DRX, HRTEM, y del tamaño de partícula logrados es posible obtener de manera efectiva nanocompuestos de fase única con tamaños de partícula que se encuentran en el intervalo de 20 a 25nm, bajo condiciones moderadas de temperatura así como del tiempo de calcinación, obteniendo buenos rendimientos en comparación con el Método Cerámico convencionalmente usado para la síntesis de luminóforos [67]., lo que hace a esta técnica un método efectivo y con posible aplicación industrial para la generación de compuestos en el régimen de la nanoescala.

Concluimos que la adición de iones de tierras raras como Eu^{3+} y Tb^{3+} al Y_2O_3 sustituyen a los iones Y^{3+} de simetría C_2 dentro de la estructura sin alterar su morfología (estructura cristalina) que a su vez le aportan propiedades luminiscentes proporcionales a la concentración del activador en un rango de 0 a 10% mol, apreciable al hacer incidir radiación UV en la muestra.

Observamos que el luminóforo dopado con europio presentó un desplazamiento en la banda de transición electrónica ya que el patrón de fotoluminiscencia típico para el $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ presenta bandas de emisión entre 400 y 650nm apreciándose la mayor en 612nm que corresponde a la transición electrónica $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ [68], sin embargo en nuestro caso la banda de emisión máxima se encuentra en 622nm que corresponde a la misma transición electrónica pero con mayor intensidad de emisión.

Algo similar ocurrió con el luminóforo dopado con Tb^{3+} que presenta desplazamiento en la máxima banda de emisión que típicamente se encuentra en 542.5nm y en nuestro espectro se encuentra en 549nm para la transición electrónica $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ lo que genera mayor intensidad de emisión verde, mientras que las tres transiciones complementarias fueron también claramente observadas

para ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ a 488 nm, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ a 583 nm y ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ a 621 nm características de los niveles electrónicos del ión Tb^{3+} .

Aunque es bien sabido que los iones Eu^{3+} y Tb^{3+} son los mejores activadores rojos y verdes respectivamente [69], al ser utilizados en la estructura huésped Y_2O_3 bajo el proceso de síntesis de co-precipitación de soluciones acuosas adquiere valores de intensidad de emisión mayores que los habitualmente generados, ya que se obtienen colores de emisión rojos y verdes profundos.

La obtención de dos de los colores primarios abre las posibilidades de considerar este material como candidato en aplicaciones tecnológicas como pantallas, fuentes de iluminación, aplicaciones biomédicas así como en el desarrollo de dispositivos fotónicos.

Trabajo Futuro

En la búsqueda de optimizar materiales luminiscentes para la generación de los colores primarios o secundarios queda un camino amplio por recorrer.

En el enfoque que se dio a la tesis destaca el tamaño de partícula obtenido así como el nivel de fotoluminiscencia dependiendo la concentración de un ion dopante, de igual manera se podría realizar un estudio más amplio a partir de los precursores y la matriz utilizada pero ahora con compuestos codopados analizando su mecanismo de emisión, los arreglos cristalinos que presenten, el tamaño y la morfología de la partícula y la diferencia en las tonalidades de emisión de los compuestos y con ello ampliar la gama y los usos de los mismos.

Bibliografía

- [1] ALARCÓN F. G., *Síntesis de películas y polvos luminiscentes de óxido de itrio impurificado con tierras raras*. (2011).
- [2] KISSEL T., BRUBACH J., EULER M., FROTSCHER M., LITTERSCHEID C., ALBERT B. y DREIZLER A. *Phosphor Thermometry: On the synthesis and characterization of $Y_3Al_5O_{12}:Eu$ (YAG: Eu) and $Y_2O_3:Eu$ (YAP: Eu)*. (2013).
- [3] HU Q., LI J., LI. X., et al., *Morphology-dependent crystallization and luminescence behavior of ($Y_2O_3:Eu$) red phosphors*. (2009).
- [4] GÓMEZ V. L., *Síntesis y Caracterización de Óxidos Nanoestructurados de Gadolinio e Ytrio Dopados con Europio obtenidos mediante el Método de Spray y Pirolisis*. (2008).
- [5] PSUJA P., HERENIAK D., STREK W., *Cathodoluminescent properties of Tb^{3+} doped Ytria nanocrystallites*. (2009).
- [6] HU Q., LI J., LI. X., et al., *Morphology-dependent crystallization and luminescence behavior of ($Y_2O_3:Eu$) red phosphors*. (2009).
- [7] RODRÍGUEZ P. J., *Síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación*. (2001).
- [8] MURESAN L., POPOVICI E., IMRE-LUCACI F., GRECU R., INDREA E., *Studies on $Y_2O_3:Eu$ phosphor with different particle size prepared by wet chemical method*. (2009).
- [9] BLASSE G. y GRABMAIER B.C., *Luminescent Materials*. (1994).
- [10] CALLISTER W., *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales* (2007).
- [11] ROMERO A. V., *Estudio de las propiedades luminiscentes de óxidos nanocristalinos dopados con Europio (Eu^{3+}), Terbio (Tb^{3+}) y Tulio (Tm^{3+})*. (2012).

- [12] ROPP. R., *Luminescence and the Solid State*, (2003).
- [13] RAO C., MULLER A. y CHEETHAM A., *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. (2004).
- [14] KITAI A., *Luminescent Materials and Applications*. (2008).
- [15] TANAKA S, OZAKI I, KUNIMOTO T, OHMI K, *Blue emitting CaAl₂O₄:Eu²⁺ phosphors for PDP application*. (2000).
- [16] VALEUR B. y BERBERAN M., *A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory*. (2011).
- [17] LASTUSAARI M., *et al. The Bologna Stone: history's first persistent luminescent material*. (2012).
- [18] HARVEY E. N., *A History of Luminescence from the Earliest Times until 1900*. (1957).
- [19] ROMERO A. V., *Estudio de las propiedades luminiscentes de óxidos nanocristalinos dopados con Europio (Eu³⁺), Terbio (Tb³⁺) y Tulio (Tm³⁺)*. (2012).
- [20] ROMERO A. V., *Estudio de las propiedades luminiscentes de óxidos nanocristalinos dopados con Europio (Eu³⁺), Terbio (Tb³⁺) y Tulio (Tm³⁺)*. (2012).
- [21] GOLDBERG M. C., WEINER E. R., *The Science of Luminescence. In Luminescence Applications*. (1989).
- [22] Kano T., *Principle phosphors materials and their optical properties. Inorganic Phosphors*. (2004).
- [23] ROMERO A. V., *Estudio de las propiedades luminiscentes de óxidos nanocristalinos dopados con Europio (Eu³⁺), Terbio (Tb³⁺) y Tulio (Tm³⁺)*. (2012).
- [24] HUHEEY J.E., *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad*, 4^a Ed. (1997).

-
- [24] HIRAI T., ASADA Y. y KOMASAEA I. *Preparation of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanoparticles in reverse micellar systems and their photoluminescence properties.* (2004).
- [25] VIJ D., *Luminescence of solids.* (1998).
- [26] RONDA C., *Luminescence from Theory to Applications.* (2008).
- [27] GAFT M., REISFELD R. y PANCZER G., *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials.* (2005).
- [28] BAZZI R, LOUIS C, BRENIER A, *Synthesis and luminescent properties of lanthanide oxides nanoparticles.* (2003).
- [29] PEIJZE I., et al., *A complete 4fn energy level diagram for all trivalent lanthanide ions.* (2004).
- [30] BHARGAVA R.N. *Doped nanocrystalline materials: Physics and Applications.* (1996).
- [31] WANG G., YANG Y., *Preparation and optical properties of Eu doped tin oxide nanoparticles.* (2010).
- [32] ROPP R., *Luminescence and the Solid State.* (2003).
- [33] PSUJA P., HRENIK D. y STREK W., *Cathodo-luminescent properties of Tb^{3+} doped Ytria nanocrystallites.* (2009).
- [34] ZHANG J. y HONG G., *Synthesis and photoluminescence of the $Y_2O_3:Eu^{3+}$ phosphor nanowires in AAO template.* (2004).
- [35] ZHAO F., GUO P., LIAO F., JING X., *Luminescent properties of Eu^{3+} , Tb^{3+} or Bi^{3+} activated Yttrium Germanates.* (2003).
- [36] KLABUNDE K., *Nanoscale Materials in Chemistry.* (2001).
- [37] HAHN H., *Nanostructured Materials* (1997).

- [38] FREESTONE I.; MEEKS N.; SAX M.; HIGGITT C., *The Lycurgus Cup. A Roman Nanotechnology*. (2007).
- [39] RODUNER E., *Size matters: why nanomaterials are different*. (2006).
- [40] NAVARRO C. E., GATTORNO R. G., GUZMÁN M. J., *Síntesis y Caracterización de materiales luminiscentes nanoestructurados*. (2009).
- [41] TSURUMI T., HIRAYAMA H., VACHA M., TANIYAMA T., *Nanoscale Physics Materials Science*. (2010).
- [42] WEST A. R., *Solid State Chemistry and its Applications*. (1984).
- [43] LUKASHIN A. V., VERTEGEL A. A., *Synthesis of $Al_{2-x}Cr_xO_3$ Solid Solutions*, Chemical Materials. (1999).
- [44] PRICE M. D. y JARRATT M., *Thermal conductivity of PTFE and PTFE Composites*. (2002).
- [45] PACKIYARAJ P. y THANGADURAI P., *Structural and photoluminescence of Eu^{3+} doped cubic Y_2O_3* . (2014).
- [46] MURESAN L., POPOVICI E., IMRE F., et al., *Studies on $Y_2O_3: Eu$ phosphor with different particle size prepared by wet chemical method*. (2009).
- [47] WAKEFIELD G., HOLLAND E., DOBSON P.J., HUTCHISON J.L., *Luminescence properties of nanocrystalline $Y_2O_3: Eu$* . (2001).
- [48] ROPP R.C., *The Chemistry of artificial lighting devices: Lamps, phosphors and cathode ray tubes*. (1993).
- [49] LI Y, DENG D, WANG Q, LI G., *Luminescent properties of $Mg_3Ca_3(PO_4)_4:Eu^{2+}$ blue emitting phosphors for white light emitting diodes*. (2012).

- [50] GÓMEZ L.S., MEATZA I., BOYANO I., et al., *Síntesis de partículas nanoestructuradas para materiales catódicos y anódicos obtenidos mediante Spray Pirólisis*. (2010).
- [51] WELLS A., *Química inorgánica estructural*. (1978).
- [52] ZANELLA R., *Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño*. (2012).
- [53] WILLIAMS D. K., et al., *Preparation and fluorescence spectroscopy of bulk monoclinic $Y_2O_3:Eu^{3+}$ and comparison to $Eu^{3+}:Y_2O_3$ nanocrystals*. (1998).
- [54] ZHANG J. y HONG G., *Synthesis and photoluminescence of the $Y_2O_3:Eu^{3+}$ phosphor nanowires in AAO template*. (2004).
- [55] WANG L., et al. *Microwave assisted co-precipitation synthesis and photoluminescence characterization of spherical $Sr_2P_2O_7:Ce^{3+}$, Tb^{3+} phosphors*. (2013).
- [56] ZHU Q., LI J., LI X., et al. *Morphology dependent crystallization and luminescence behavior of $(Y, Eu)_2O_3$ red phosphors*. (2009).
- [57] CHEN Q., et al., *A novel co-precipitation synthesis of a new phosphor $Lu_2O_3:Eu^{3+}$* . (2007).
- [58] ARUNA S. y MUKASYAN A., *Combustion synthesis and nanomaterials*, (2008).
- [59] RABANAL M. E., TORALBA J. M., MANCIC L., et al., *Síntesis y Evaluación de las Propiedades de Nanopartículas de Gd_2O_3 Dopadas con Centros Luminiscentes de Eu mediante Spray Pirólisis*. (2006).
- [60] NELSON J.A., BRANT E.L., WAGNER M.J., *Nanocrystalline $Y_2O_3:Eu$ phosphors prepared by alkali reduction*. (2003).

-
- [61] ZHU Q., LI J., LI X., et al. *Morphology dependent crystallization and luminescence behavior of (Y, Eu)₂O₃ red phosphors*. (2009).
- [62] ZHANG P., ZHAI T. LU X., et al. *Electrochemical preparation and photoluminescence of Y_{1.95}Eu_{0.05}O₃ hierarchical nanosheets*. (2011).
- [63] GARCÍA S. J., BAUSÁ L. y JAQUE D. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. (2005).
- [64] WARREN B.E. *X-Ray Diffraction*. (1969).
- [65] PINEDA A. N., *Microscopía electrónica de barrido*. Obtenido de: <http://cimav.edu.mx/sem>.
- [66] MARTÍNEZ L. G., *Análisis de parámetros microestructurales: tamaño de cristalina y microdeformación de compuestos Tipo Hidrotalcita de Cobalto*. (2007).
- [67] MURESAN L., POPOVICI E. J., IRME-LUCACI F., GRECU R. y INDREA E., *Studies on Y₂O₃: Eu phosphor with different particle size prepared by wet chemical method*. (2009).
- [68] PACKIYARAJ P., THANGADURAI P., *Structural and photoluminescence studies of Eu³⁺ doped cubic Y₂O₃ nanophosphors*. (2014).
- [69] MURESAN L., POPOVICI E. J., IRME-LUCACI F., GRECU R. y INDREA E., *Studies on Y₂O₃: Eu phosphor with different particle size prepared by wet chemical method*. (2009).
- [70] GÓMEZ R. P., *Materiales Invisibles*. (2014).
- [71] LÓPEZ T. D., *Elaboración de Polvos Vitrocerámicos de (Y₂O₃:Eu³⁺/SiO₂)*. (2009).
- [72] PSUJA P., HRENIK D., STREK W., *Catholuminescent properties of Tb³⁺ doped Yttria nanocrystallites*. (2009).

[73] International Centre for Diffraction Data (ICDD) 12 campus boulevard Newton Square, P.A 19073-3273 USA.

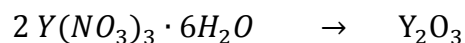
[74] Shannon R.D. and Prewitt C.T., Effective ionic radio in oxides and fluorides, Acta Crystallographic. (1969).

ANEXOS

Cálculos Estequiométricos

Síntesis Y_2O_3

Se realizaron los cálculos para obtener 1 gramo de compuesto. A partir del peso molecular tanto del precursor como de compuesto.



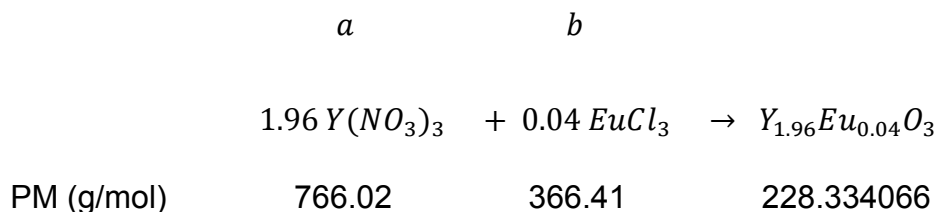
$$x = \frac{2 \left(383.01 \frac{g}{mol} \right)}{225.8 \frac{g}{mol}}$$

$$x = 3.39 \text{ grs} \rightarrow \text{Cantidad a pesar}$$

Síntesis de $Y_{2-x}Eu_xO_3$

De igual manera se obtuvo la cantidad necesaria para la obtención del compuesto (1g) dependiendo de la estequiometría y del peso molecular de cada precursor .

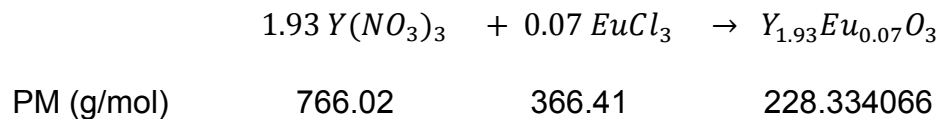
Para concentración de $x= 0.04$



$$a = \frac{(1 \text{ gramo} \left(766.02 \frac{g}{mol} \right))}{228.334066 \frac{g}{mol}} = 3.35 \text{ g}$$

$$b = \left(\frac{\left(1 \text{ gramo} \left(366.41 \frac{g}{mol} \right) \right)}{228.334066 \frac{g}{mol}} \right) * 0.04 = 0.064 \text{ g}$$

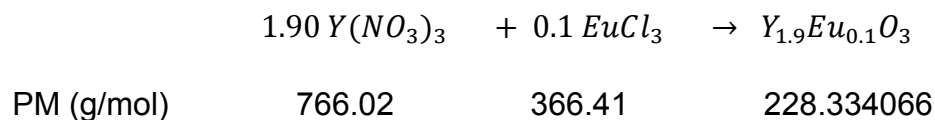
Para concentración de 0.07



$$a = \frac{(1 \text{ gramo} \left(766.02 \frac{g}{mol} \right))}{228.334066 \text{ g/mol}} = 3.35 \text{ g}$$

$$b = \left(\frac{\left(1 \text{ gramo} \left(366.41 \frac{g}{mol} \right) \right)}{228.334066 \frac{g}{mol}} \right) * 0.07 = 0.1122 \text{ g}$$

Para concentración de 0.1

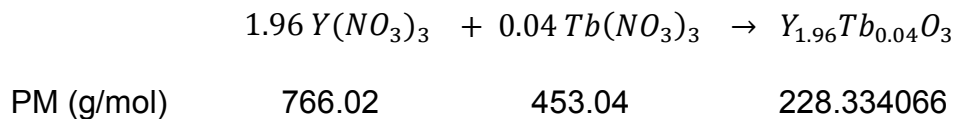


$$a = \frac{(1 \text{ gramo} \left(766.02 \frac{g}{mol} \right))}{228.334066 \text{ g/mol}} = 3.35 \text{ g}$$

$$b = \left(\frac{\left(1 \text{ gramo} \left(366.41 \frac{g}{mol} \right) \right)}{228.334066 \frac{g}{mol}} \right) * 0.1 = 0.1604 \text{ g}$$

Síntesis de $Y_{2-x}Tb_xO_3$

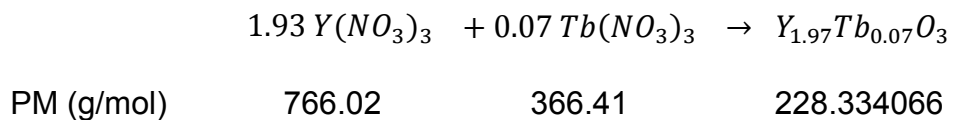
Para concentración $x= 0.04$



$$a = \frac{(1 \text{ gramo} \left(766.02 \frac{g}{mol} \right))}{228.334066 \text{ g/mol}} = 3.35 \text{ g}$$

$$b = \left(\frac{\left(1 \text{ gramo} \left(453.04 \frac{g}{mol} \right) \right)}{228.334066 \frac{g}{mol}} \right) * 0.04 = 0.07936 \text{ g}$$

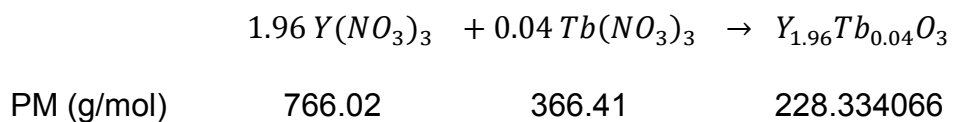
Para concentración x= 0.07



$$a = \frac{(1 \text{ gramo} \left(766.02 \frac{g}{mol} \right))}{228.334066 \text{ g/mol}} = 3.35 \text{ g}$$

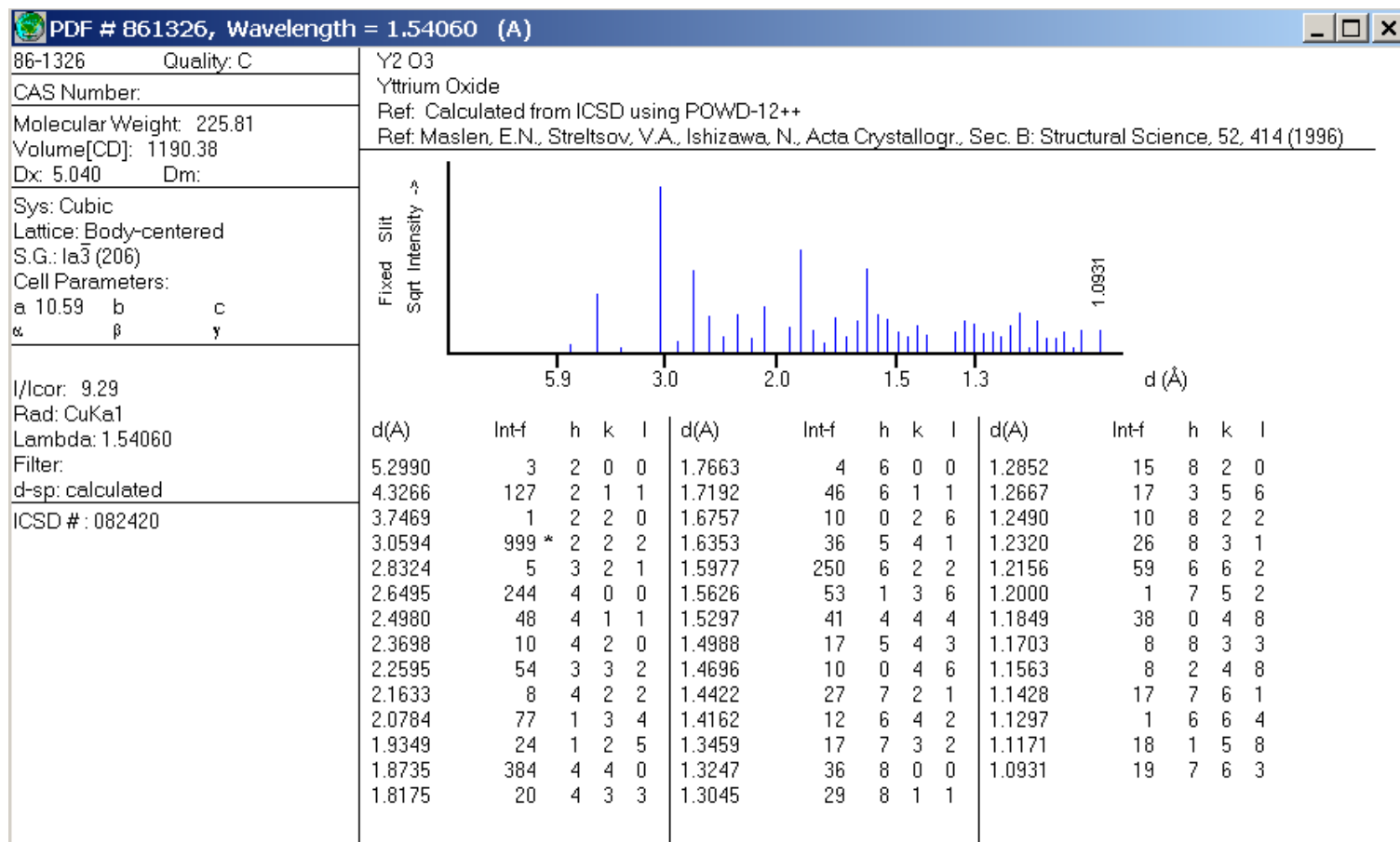
$$b = \left(\frac{\left(1 \text{ gramo} \left(453.04 \frac{g}{mol} \right) \right)}{228.334066 \frac{g}{mol}} \right) * 0.07 = 0.13881 \text{ g}$$

Para concentración x= 0.1



$$a = \frac{(1 \text{ gramo} \left(766.02 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right))}{228.334066 \text{ g/mol}} = 3.35 \text{ g}$$

$$b = \left(\frac{\left(1 \text{ gramo} \left(453.04 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \right)}{228.334066 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) * 0.1 = 0.1984 \text{ g}$$

Tarjeta 86-1326 correspondiente al Y_2O_3 en la base de datos PDF-ICSD

Glosario

Absorción. Es cuando existe una penetración física de una fase en la otra.

Aglomeración. Cosas reunidas en un lugar, muy juntas y generalmente desordenadas.

Diodos emisores de luz. Mejor conocidos como LED (*light-emitting diode*- diodo emisor de luz). Se usan como indicadores en muchos dispositivos y en iluminación. Los primeros leds emitían luz roja de baja intensidad, pero los dispositivos actuales emiten luz de alto brillo en el espectro infrarrojo, visible y ultravioleta.

Debido a su capacidad de operación a altas frecuencias, son también útiles en tecnologías avanzadas de comunicaciones y control. Los leds infrarrojos también se usan en unidades de control remoto de muchos productos comerciales incluyendo equipos de audio y video.

Electrón. Un electrón es una partícula elemental estable cargada negativamente que constituye uno de los componentes fundamentales del átomo.

Fonón. Es una cuasipartícula o modo cuantizado vibratorio que tiene lugar en redes cristalinas como la red atómica de un sólido. El estudio de los fonones es una parte importante en la Física del estado sólido debido a que desempeñan una función muy importante en muchas de sus propiedades físicas, incluidas las conductividades térmica y eléctrica.

Fotón. Es la partícula elemental responsable de las manifestaciones cuánticas del fenómeno electromagnético. Es la partícula portadora de todas las formas de radiación electromagnética, incluyendo los rayos gamma, los rayos X, la luz ultravioleta, la luz visible (espectro electromagnético), la luz infrarroja, las microondas y las ondas de radio.

Ion. Es una partícula cargada eléctricamente constituida por un átomo o molécula que no es eléctricamente neutral. Conceptualmente esto se puede entender como

que, a partir de un estado neutro de un átomo o partícula, se han ganado o perdido electrones; este fenómeno se conoce como ionización.

Impureza. Sustancia o conjunto de sustancias extrañas a un cuerpo o materia que están mezcladas con él y alteran, en algunos casos, alguna de sus cualidades.

Inhibidor. Compuesto que tiene por efecto frenar o impedir algunas reacciones químicas, como la oxidación, la corrosión, la polimerización, etc.

Intersticial. Compuesto cristalino formado por una malla a base de metales de transición en cuyos intersticios se colocan átomos de elementos ligeros.

Morfológico. La palabra morfológico es un adjetivo que se utiliza para hacer referencia a aquellos elementos, fenómenos o situaciones que tengan que ver con la morfología. La morfología es el estudio de las formas que tienen diferentes cosas.

Oclusión. Cierre o estrechamiento que impide o dificulta el paso de un fluido por una vía o conducto del organismo.

Pigmento. Un pigmento es un material que cambia el color de la luz que refleja como resultado de la absorción selectiva del color. Este proceso físico es diferente a la fluorescencia, la fosforescencia y otras formas de luminiscencia, en las cuales el propio material emite luz. Muchos materiales selectivamente absorben ciertas ondas de luz, dependiendo de su longitud de onda. Los materiales que los seres humanos han elegido y producido para ser utilizados como pigmentos por lo general tienen propiedades especiales que los vuelven ideales para colorear otros materiales. Un pigmento debe tener una alta fuerza teñidora relativa a los materiales que colorea. Además debe ser estable en forma sólida a temperatura ambiente.

Proceso. Un proceso es un conjunto de actividades mutuamente relacionadas o que al interactuar transforman elementos de entrada y los convierten en resultados.

Scintilador. Dicho de una sustancia luminiscente: Capaz de emitir luz al recibir el impacto de una radiación ionizante o fotón.

Sustrato. Especie química que se considera, de forma explícita, objeto de la acción de otros reactivos.

Tubos de rayos catódicos. Es una tecnología que permite visualizar imágenes mediante un haz de rayos catódicos constante dirigido contra una pantalla de vidrio recubierta de fósforo y plomo. El fósforo permite reproducir la imagen proveniente del haz de rayos catódicos, mientras que el plomo bloquea los rayos X para proteger al usuario de sus radiaciones.

Simbología

Símbolo	Descripción
τ	Tiempo (s)
E	Energía del proceso de luminiscencia
$h\nu$	Radiación electromagnética
$h\nu'$	Emisión de radiación electromagnética
ν	Frecuencia
L^{3+}	Ion lantánido
$(L^{3+})^*$	Ion lantánido en estado excitado
Eu^{3+}	Ion Europio en estado excitado
Tb^{3+}	Ion Terbio en estado excitado
\rightarrow	Transición Electrónica entre orbitales
Q_g	Distancias ion ligante en estado fundamental
Q_e	Distancias ion ligante en estado excitado
E_a	Energía a la cual la banda de absorción presenta su máxima intensidad
E_e	Energía a la cual la banda de emisión presenta su máxima intensidad
Δ	Energía vibracional
$h\omega_g$	Fonón en estado fundamental
$h\omega_e$	Fonón en estado excitado
S_e y S_g	Factores de Huang-Rhys
T	Temperatura ($^{\circ}C$)
t	Tiempo (hrs /s)