



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA
AVANZADA

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE Y_2O_3
DOPADO CON TIERRAS RARAS”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADO EN TECNOLOGÍA

P R E S E N T A:
BENJAMÍN EVANI BEJARANO DE JESÚS

ASESOR:
DR. PEDRO SALAS CASTILLO
COASESOR:
DR. LUIS ARMANDO DÍAZ TORRES



agosto 2015

Juriquilla, Querétaro, México



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.

A mis padres y hermanos.

Agradecimientos

Al Dr. Pedro Salas Castillo y al Dr. Luis Armando Díaz Torres, mis directores de tesis, por sus enseñanzas, consejos, apoyo y por transmitirme el gusto por el proyecto.

Al Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses por sus enseñanzas, consejos, apoyo, guía y dedicación en mi formación académica, y porque desde el inicio de la licenciatura me contagio la pasión por la ciencia.

A la Licenciatura en Tecnología, un proyecto excepcional, íntegro y multidisciplinario.

A mis sinodales:

Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses

Dr. Remy Fernand Ávila Foucat

Dr. Beatriz Marcela Millán Malo

Dr. Pedro Salas Castillo

Dr. Luis Armando Díaz Torres

A quien fueron y aún son miembros servicios escolares de la Licenciatura en Tecnología por haberme brindado su apoyo, paciencia y toda su atención: Magdalena, Concepción, Daniela y Julieta.

A mis profesores, a quienes agradezco sus enseñanzas, tiempo, consejos y sus invaluable hábitos de estudio, siendo parte vital en mi formación.

Finalmente, y no menos importante, a mis padres Ángel Gabriel Bejarano García y Aracely de Jesús García, que su apoyo y amor incondicional a lo largo de todos estos años ha sido pilar en mi formación como persona y ahora como Licenciado en Tecnología. Y a mis colegas desde la infancia y compañeros de vida, mis hermanos, Michel, Harold y María José.

Índice

CONTENIDO

I Preliminares

1. Introducción

2. Antecedentes

2.1 Luminiscencia

2.1.1 Fotoluminiscencia

2.2. Proceso de conversión ascendente (Upconversion Process)

2.3. Sobre el Y_2O_3

2.4. Generalidades de las tierras raras

2.5. Síntesis de nanomateriales

2.5.1. Síntesis por combustión

2.6. Caracterización estructural y morfológica

2.6.1. Difracción de Rayos-X (DRX)

2.6.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

2.6.3. Espectroscopia infrarroja (FTIR)

2.7. Caracterización óptica

3. Objetivos

3.1 Objetivo General

3.2 Objetivos particulares

II Sección experimental

4. Metodología

4.1. Síntesis del material por medio del proceso de combustión

4.2. Calcinación del material

4.3. Caracterización estructural y morfológica

4.3.1. Estructura y morfología

4.3.2. Difracción de Rayos-X (DRX)

4.3.3. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

4.3.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

4.4. Propiedades luminiscentes

4.4.1. Espectroscopia de absorción

4.4.2. Emisión por proceso de conversión ascendente

4.4.3. Intensidades de emisión por proceso de conversión ascendente

III Resultados y conclusiones

5. Resultados y discusión

5.1 Síntesis y calcinación del material

5.2 Resultados de caracterización estructural y morfológica

5.2.1. Difracción de Rayos-X (DRX)

5.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

5.2.3. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

5.3 Resultados de propiedades luminiscentes

5.3.1. Espectroscopía de absorción

5.3.2. Emisión por proceso de conversión ascendente

5.3.3. Intensidades de emisión por proceso de conversión ascendente

6. Conclusiones

IV Referencias

7. Bibliografía

CONTENIDO

I Preliminares

1. Introducción

El estudio de la generación de colores primarios en materiales nanoestructurados en la última década ha sido muy extenso y se ha utilizado una amplia variedad de materiales para la generación de alguno de los colores de forma individual o la combinación de estos para la generación de color blanco [1]. Hoy en día la búsqueda para encontrar nuevos materiales de mayor eficiencia continúa, así como tampoco se han dado por terminado el entendimiento de los procesos que involucran la parte óptica y morfológica de estos materiales. El reto consiste en lograr la optimización que permita el desarrollo de dispositivos tecnológicos más avanzados.

En los últimos años se ha incrementado el interés por el estudio de los óxidos nanocristalinos [2]. Diversas investigaciones han revelado novedosas y eficientes propiedades ópticas en óxidos nanocristalinos con tierras raras [3-6]. Una de las propiedades de estos óxidos es que presentan un proceso inusual llamado conversión ascendente, en el que al fotoexcitar los óxidos con una determinada longitud de onda, se produce luminiscencia a una longitud de onda más corta.

Actualmente llama la atención las múltiples aplicaciones tecnológicas que en gran parte, se basan en alguna propiedad óptica de estos nanomateriales; tales aplicaciones destacan en el campo de celdas solares, en la iluminación de estado sólido [7] (medio activo para láseres, amplificadores ópticos, fuentes de iluminación y pantallas), y de forma más reciente en áreas como la nanomedicina y nanobiología donde las nanopartículas son utilizadas en terapias para combatir tumores, etiquetado biológico, biosensores, imágenes de diagnóstico médico, entre otras [8,9].

Los métodos de síntesis de óxidos nanocristalinos son extensos, entre los más comunes podemos mencionar el método por sol-gel, precipitación, hidrotérmal y combustión [10,11]. Con estos métodos se pueden sintetizar gran variedad de tamaños, morfologías y fases cristalinas.

Los iones lantánidos dopantes como el Tm^{3+} y Ho^{3+} producen bandas de emisión azul, verde y roja en diferentes soportes cristalinos. Es bien sabido que las propiedades fotoluminiscentes dependen fuertemente de la red cristalina anfitriona, por lo que el cristal de Y_2O_3 se ha reportado como una de las mejores matrices de tierras raras debido a su alta eficiencia luminiscente [12]. Este óxido nanocristalino se ha obtenido bajo distintos métodos de síntesis, generando diferentes formas y tamaños las cuales presentan una fuerte dependencia de las condiciones de síntesis.

De esta forma fue como se eligió trabajar con Y_2O_3 como red cristalina anfitriona, dopada con iones de Tm^{3+} y Ho^{3+} conocidos como activadores de las bandas de emisión, y con iones de Yb^{3+} que es el sensibilizador fundamental en el proceso de conversión ascendente. Así mismo, se eligió sintetizar este nanomaterial por el método de combustión con base en las ventajas que este procedimiento presenta, entre las que destacan la distribución homogénea de los componentes en su etapa líquida, la rapidez relativa del método, la escalabilidad a nivel industrial y la facilidad de implementación y control de las condiciones de reacción.

Con base en las razones expuestas, el estudio facilita el entendimiento de los procesos ópticos debido a las concentraciones de los iones lantánidos en esta matriz, y sus características morfológicas, estructurales y ópticas del material para sus posibles aplicaciones.

2. Antecedentes

2.1 Luminiscencia

Se conoce como fenómeno de luminiscencia al mecanismo físico en el cual un material se estimula (excitación electrónica) al recibir energía y como resultado emite radiación electromagnética en el intervalo ultravioleta-visible-infrarrojo del espectro. Es decir, es cuando hay un proceso de des-excitación de un átomo, molécula o cristal que da por resultado la emisión de la energía absorbida en forma de fotones. Este fenómeno se presenta en cualquier estado de la materia y puede ocurrir en materiales orgánicos e inorgánicos. En la mayoría de los sólidos inorgánicos la luminiscencia está vinculada a impurezas y defectos estructurales que actúan como activadores, como es el caso de metales de transición, actínidos, cristales iónicos puros, semiconductores y lantánidos.

El fenómeno luminiscente de un material puede clasificarse por el tiempo de decaimiento o rapidez con la que decrece la emisión de radiación electromagnética después de cesar la excitación (cuando la excitación se suspende existe un decaimiento de la luz emitida), este tiempo es denominado “*tiempo de vida* (τ)”. Se llama fluorescencia cuando $\tau \leq 10^{-8} s$, es decir, que el proceso luminiscente persiste solo si continúa la excitación. Por otra parte si $\tau \geq 10^{-8} s$, se tiene fosforescencia, en este caso la emisión de luz puede ser observada aun después de remover la fuente de excitación.

Existen distintos tipos de energía de excitación usada para estimular la emisión, estos tipos de energía son: fotoluminiscencia, catodoluminiscencia, radioluminiscencia, triboluminiscencia, bioluminiscencia[13,14].

2.1.1. Fotoluminiscencia

Se denomina fotoluminiscencia al proceso de ganancia de energía de un material debido a la absorción de un fotón de determinada longitud de onda. El electrón que es excitado es promovido de su órbita original a una órbita de mayor energía y bajo estas circunstancias se dice que se ha creado un par electrón-hueco. Ahora, el electrón que se encuentra en la banda de conducción, interactúa con los modos vibracionales y rotaciones del cristal o de la molécula y es sometido a una relajación obligándolo 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, lo que se conoce como relajación hacia abajo o down conversion.

La mayoría de los óxidos luminiscentes nanoestructurados se constituyen por un material con una estructura cristalina que recibe el nombre de “anfitrión” o “matriz”, y un catión llamado “activador” que ocupa ciertos sitios dentro de la red cristalina. También puede estar constituido por un segundo catión llamado “sensibilizador”, típicamente estos dos cationes corresponden a los elementos llamados lantánidos o tierras raras.

En un proceso de luminiscencia cuando la longitud de onda de excitación es de mayor energía que la longitud de onda emitida se denomina Stokes o conversión hacia abajo, siendo este proceso el más frecuente en la naturaleza. Por otra parte, existe un proceso poco usual en que 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.

Cuando el ión en su estado excitado adquiere suficiente energía vibracional y desencadena un desbordamiento dentro de los niveles vibracionales del estado fundamental sin ocurrir luminiscencia, ocurre el denominado proceso no-radiativo. Existen otros procesos que al tener matrices dopadas con más de un tipo de ión, donde al inducir la excitación del ión sensibilizador pasa a la banda de conducción y transfiere parte de su energía al ión activador, las probabilidades de decaimiento del ión sensibilizador y el ión activador determinarán la emisión producida[13].

2.2. Proceso de conversión ascendente (Upconversion Process)

El proceso de conversión ascendente es un proceso óptico no lineal de carácter anti-Stokes, que consiste en la generación de emisiones de fotones de alta energía a partir de la radicación de fotones de baja energía. El aumento de esta energía se consigue mediante la absorción múltiple de fotones (generalmente dos o tres) por cada fotón emitido. Este

proceso de fotoluminiscencia implica estados excitados intermedios, que pueden ser estados electrónicos reales o virtuales.

La transición desde el estado electrónico excitado hacia el estado fundamental, o a otro nivel de energía más baja, produce luminiscencia a longitudes de onda más cortas que la longitud de onda de excitación inicial. Se trata de la excitación secuencial, ya sea por absorción en estado excitado (ESA) o por transferencia energía (ET) entre los iones de tierras raras [7]. Esto es fuertemente dependiente de la energía fonónica de la matriz que induce la relajación rápida de los estados excitados evitando promoción a un nivel superior, por tanto es necesario una matriz con energía fonónica baja para conseguir un proceso de conversión ascendente eficiente. Dicha excitación es también dependiente de los activadores que al ocupar sitios dentro de la red, introducen nuevos niveles de energía que influyen directamente en las características luminiscentes del anfitrión mismo o del sistema en conjunto.

2.3. Sobre el Y_2O_3

El óxido de itrio (Y_2O_3), desde hace más de 10 años, es uno de los cristales inorgánicos más estudiados en el campo de la fotónica a razón de sus excelentes propiedades como matriz para iones de tierras raras. Este sesquióxido no sufre ninguna transformación de fase debido a su excelente estabilidad química y conductividad térmica, conservando su estructura cúbica, Figura 1. Tiene una baja energía fonónica ($\sim 430-550 \text{ cm}^{-1}$), un punto de fusión alto ($\sim 2450 \text{ }^\circ\text{C}$), baja expansión térmica ($4 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), una banda prohibida de alta energía (5.8 eV), índice de refracción de ~ 2 y un amplio espectro óptico (280-8000 nm) [16-18].

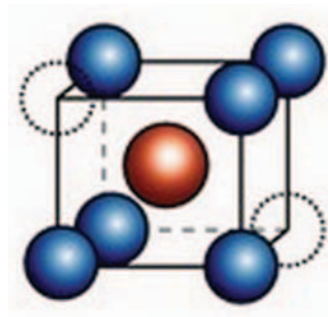


Figura 1. Estructura cristalina de Y_2O_3 , cúbica centrada en el cuerpo.

El Y_2O_3 ha sido estudiado ampliamente bajo distintas técnicas de síntesis con las que se ha logrado una variedad de tamaños y formas. Recientemente, estructuras de una-dimensión como nanotubos, nanoalambres y nanobarras han atraído mucho la atención debido a sus novedosas propiedades y prometedoras aplicaciones [12,15-19].

2.4. Generalidades de las tierras raras

Las tierras raras es el grupo de elementos químicos que se encuentran en el periodo 6 y grupo IIIB de la tabla periódica y son llamados también lantánidos. El nombre lantánidos procede del elemento químico lantano, que se incluye dentro de este grupo, teniendo un total de 15 elementos, desde el número atómico 57 del lantano al 71 del lutecio.

La principal característica electrónica de las tierras raras a excepción del elemento lantano, es que presentan una capa $4f$ parcialmente llena y se encuentra protegida de las interacciones con fuerzas externas por los electrones de orbitales $5s^2$ y $5p^2$ externos.

Este grupo de la tabla periódica se distingue por poseer transiciones electrónicas f a f , el cual es insensible a la influencia de los alrededores debido al blindaje antes mencionado, propiedad que permite que se presente una alta densidad de niveles de energía y de absorciones y excitaciones en un amplio intervalo del espectro electromagnético en la región ultravioleta, visible e infrarroja [15,20]. Además, estos elementos presentan un efecto de contracción, el cual consiste en una disminución significativa y constante del tamaño de los átomos y de los iones a medida que aumenta el número atómico y la etapa de ionización. Es por eso que las bandas de absorción y de emisión asociadas a dichas transiciones son muy estrechas y sus posiciones son poco sensibles a la red que los contiene.

Cuando las tierras raras son incorporadas en una matriz cristalina o amorfa, se encuentran como iones trivalentes ($3+$) o a veces como iones divalentes ($2+$). Iones de tierras raras trivalentes emiten como si fueran iones libres, es decir, que presentan intensa luminiscencia en la banda estrecha intra- $4f$ en una gran variedad de matrices (óxidos, fluoruros, semiconductores, compuestos orgánicos, etcétera.). Las interacciones intra- $4f$

son parcialmente prohibidas y se permiten parcialmente por medio de la interacción del cristal que mezcla funciones de onda de afinidades opuestas. Por lo tanto, los tiempos de vida de luminiscencia son usualmente largos (en rango de milisegundos)[20] .

Los iones trivalentes (por ejemplo Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+}) como dopantes son muy eficientes para los procesos de conversión ascendente. Más aún el ión Yb^{3+} , que como sensibilizador aumenta la absorción de la energía transfiriéndola a los otros iones mejorando la eficiencia luminiscente. Los iones de Tm^{3+} y Ho^{3+} son excelentes candidatos para los procesos de conversión ascendente debido a que presentan muchos niveles metaestables de energía de larga vida que pueden dar lugar a transiciones que producen diferentes emisiones a longitudes de onda en el espectro ultravioleta, visible e infrarrojo, siendo estos dos últimos los espectros con mayor literatura científica[14].

2.5. Síntesis de nanocristales de óxidos metálicos

La variedad de métodos de síntesis de nanomateriales es extensa pero se pueden clasificar en tres categorías: por proceso de estado sólido, por condensación de un vapor y por procesos químicos, que incluyen el método de rocío pirolítico, sol-gel, hidrotermal, combustión, etc.

Las principales características de los métodos químicos son que los compuestos de inicio se pueden mezclar a nivel molecular y las temperaturas de formación de los productos es baja como en los procesos de estado sólido. Además los materiales y equipos son más sencillos y se requiere poca energía, obteniendo nanomateriales de alta pureza y alta cristalinidad[17].

2.5.1. Síntesis por combustión

La síntesis por combustión es un método relativamente simple y de bajo costo, no requiere dispositivos complejos, es de fácil control en la mayoría de los parámetros involucrados, es reproducible, utiliza tiempos cortos de síntesis y genera materiales con

una gran variedad morfológica y de tamaños. Sin embargo, también presenta una desventaja que es la generación de gases que contaminan el medio ambiente.

Para sintetizar óxidos metálicos el proceso inicia cuando el combustible genera una reacción química exotérmica que se auto-sostiene y se auto-propaga a través de la mezcla recalcada (nitratos y cloruros de metales y combustible). La extensión de la reacción depende del contenido de combustible y de la temperatura de ignición (energía de activación). El proceso de combustión es controlado por la relación entre el combustible y el agente oxidante, el tipo de combustible, volumen de precursores, velocidad de calentamiento y la temperatura de ignición.

Lo atractivo de esta síntesis es la habilidad para producir materiales luminiscentes con alta pureza, cristalinidad y homogeneidad en sus tamaños de grano sin necesidad de altas temperaturas (≤ 1400 °C). Tampoco se ocupa de complicadas técnicas de separación mecánica (trituration y pulverización) y el tiempo requerido para el proceso de síntesis comparado con otras técnicas es menor.

Durante la fase de auto-propagación se descomponen los nitratos, debido al calentamiento, formando gases de óxidos de nitrógeno (NO_x) los cuales reaccionan con la urea (combustible). La fase gaseosa provoca una reacción exotérmica óxido-reducción llevándola inmediatamente a la zona de combustión adyacente donde se forman los óxidos de los metales (sólidos) y los gases secundarios (NO_x y vapor de agua).

Este proceso se sigue rápidamente a través de toda la mezcla precursora hasta que haya reaccionado la totalidad de la mezcla. El rápido incremento de la temperatura y el volumen de los gases generados durante la reacción dependen del contenido del combustible.

La naturaleza porosa del material depende de la distribución espacial del combustible en la mezcla precursora y de la cantidad de gases que son rápidamente generados durante la combustión; esto genera poros en el material del orden de los nanómetros a medida que se lleva a cabo la combustión[10].

El área superficial de las partículas de óxido de itrio sintetizado por el proceso de combustión depende del tipo de combustible usado, lo que se atribuye a las diferentes energías exotérmicas de los combustibles[12]. Siendo la temperatura de ignición un factor determinante en el valor de área superficial del óxido sintetizado, se eligió como combustible a la diaminocetona mejor conocida como Urea.

La urea, $\text{CO}(\text{NH}_3)_2$, es un compuesto relativamente económico, con bajo riesgo de manipulación y exhibe una temperatura de ignición favorable (de 500 a 600 °C). Una composición estequiométrica adecuada entre los nitratos del metal y la Urea, se presenta cuando la totalidad del combustible puede reaccionar completamente con todo el nitrato de metal, de tal manera que no queden residuos del combustible o de los nitratos utilizados.

2.6. Caracterización estructural y morfológica

La caracterización es de vital importancia ya que nos proporciona información necesaria para conocer las propiedades físicas y químicas del material en cuestión. En el presente estudio se utilizaron las siguientes técnicas para conocer sus características estructurales y morfológicas: Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Espectroscopia Infrarroja (FTIR).

2.6.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Una onda de luz es difractada cuando pasa a través de un arreglo de líneas donde la separación entre las líneas es comparada con la longitud de onda del haz de luz. Bajo este mismo principio se desarrolló la técnica de difracción de rayos X (DRX).

DRX es una de las técnicas más importantes en la determinación de la estructura cristalina de los materiales. En una estructura cristalina, el arreglo atómico es periódico en el espacio y forma planos cuyos espaciamientos interplanares tienen una magnitud del orden de Ångströms (10^{-10} m), lo que es comparable con las ondas de rayos X que tienen una longitud en el rango de 0.7 a 2 Å, de esta manera al incidir las ondas sobre un cristal se comportará como una rejilla de difracción y el haz será difractado (Figura 2.1), cumpliendo con la ley de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{ec.1}$$

Donde λ es la longitud de onda incidente, d la distancia entre los planos cristalinos y θ el ángulo de incidencia. Con estas circunstancias es posible determinar la geometría y dimensiones de la celda unitaria, así como el tipo de retícula y sistema cristalino.

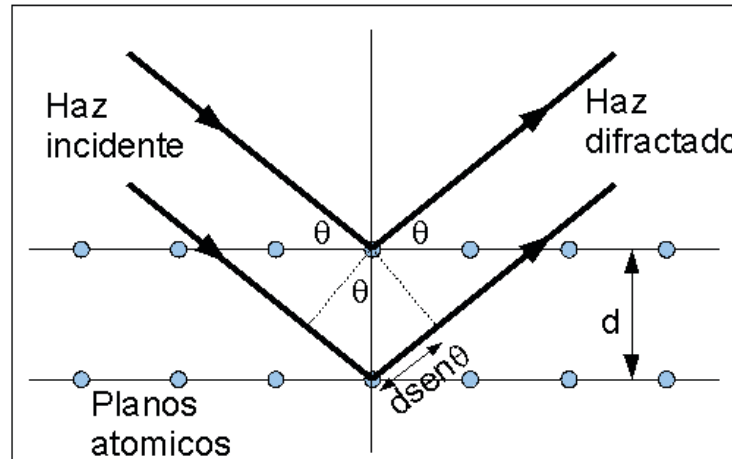


Figura 2.1 Difracción de rayos X al interactuar con una estructura cristalina

En esta técnica, en particular DRX sobre muestras en polvos, la preparación de las muestras es relativamente fácil, en comparación a otras técnicas.

La intensidad en función del ángulo de barrido 2θ proporciona los picos donde sus posiciones están determinadas por la simetría y dimensiones de la celda. Este patrón es característico al material que se analiza.

Con los patrones de DRX es posible calcular las dimensiones de los cristales empleando la ecuación de Scherrer (ec. 2) , la cual establece que el tamaño del cristal es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo,

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos\theta} \quad \text{ec. 2}$$

donde D representa el tamaño del cristal, K es el factor de forma adimensional, con un valor cercano a la unidad, con un valor típico de aproximadamente 0.89, pero varía con la forma real del cristal, λ es la longitud de onda de los rayos X, B es la línea de ampliación en la mitad del pico máximo de difracción y θ es el ángulo de Bragg de la difracción.

2.6.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La microscopía electrónica es una herramienta ampliamente utilizada en la caracterización de nanomateriales, ya que permiten resoluciones a escalas nanométricas, en los que proporcionan imágenes topográficas la superficie.

El principio de un microscopio electrónico de transmisión, consiste en un haz de electrones que es acelerado en alto vacío a más de 100 keV y dirigido hacia la muestra que deberá tener un espesor menor a los 200 nm. Los electrones que atraviesa la muestra serán detectados por debajo de la misma, formando de esta manera la imagen, con una resolución de hasta 0.2nm.

La mayoría de las muestras de nanomateriales para ser analizadas en MET, se preparan en unas rejillas de cobre depositando sobre estas una pequeña cantidad del material en dispersión.

2.6.3. Espectroscopia infrarroja (FTIR)

La espectroscopia infrarroja trata, como su nombre lo indica, de la parte infrarroja del espectro electromagnético, la cual puede usarse para identificar un compuesto o investigar la composición de una muestra. Se puede dividir de acuerdo al tipo de radiación que se analiza, ya sea espectroscopia del infrarrojo cercano (NIR por sus siglas en inglés), infrarrojo medio (MIR por sus siglas en inglés) e infrarrojo lejano (FIR por sus siglas en inglés).

La absorción en el FIR se debe a las rotaciones moleculares, mientras que en el MIR proviene de las vibraciones moleculares fundamentales. En el NIR se debe a los armónicos y bandas de combinación de las vibraciones fundamentales de las moléculas.

Una molécula absorbe radiación infrarroja cuando experimenta un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación. Si esto ocurre, el campo eléctrico asociado a la radiación puede interactuar con el campo eléctrico originado por la fluctuación del momento dipolar de las moléculas. Si la frecuencia de radiación iguala a la frecuencia de vibración natural de la molécula, ocurre una

transferencia neta de energía que da lugar a un cambio en la amplitud de la vibración molecular y como consecuencia se absorbe la radiación.

Los átomos de una molécula nunca se encuentran inmóviles, ni siquiera cerca del cero absoluto. Dicho movimiento puede aproximarse al de un oscilador armónico. Cuando se produce una vibración, la energía potencial cambia continuamente acercándose a cero cuando los átomos se acercan a la posición de equilibrio y haciéndose máxima cuando la distancia entre los átomos es mínima o máxima.

Las bandas frecuentes en NIR son debidas a enlaces que contienen átomos con diferencias de peso molecular importantes, de manera que se aumenta la armonicidad del enlace. Algunos ejemplos son C-H, N-H, S-H y O-H.

Una característica de la zona de infrarrojo cercano es que las interacciones entre moléculas, como puentes de hidrogeno, entre otros, afectan al espectro NIR, por lo que también incorpora información sobre la estructura cristalina de las sustancias.

Las interacciones entre los átomos de las redes cristalinas tienen una constante de oscilación que es proporcional a lo que se le denomina energía fonónica, esta relación entre los átomos de una red se pueden conocer en el espectro IR, que se traduce al valor energético vibracional que tiene lugar en las redes cristalinas.

El esquema básico de un espectrofotómetro de infrarrojo (Figura 2.2) consta de: fuente de radiación, selector de longitud de onda, compartimento de la muestra y el detector.

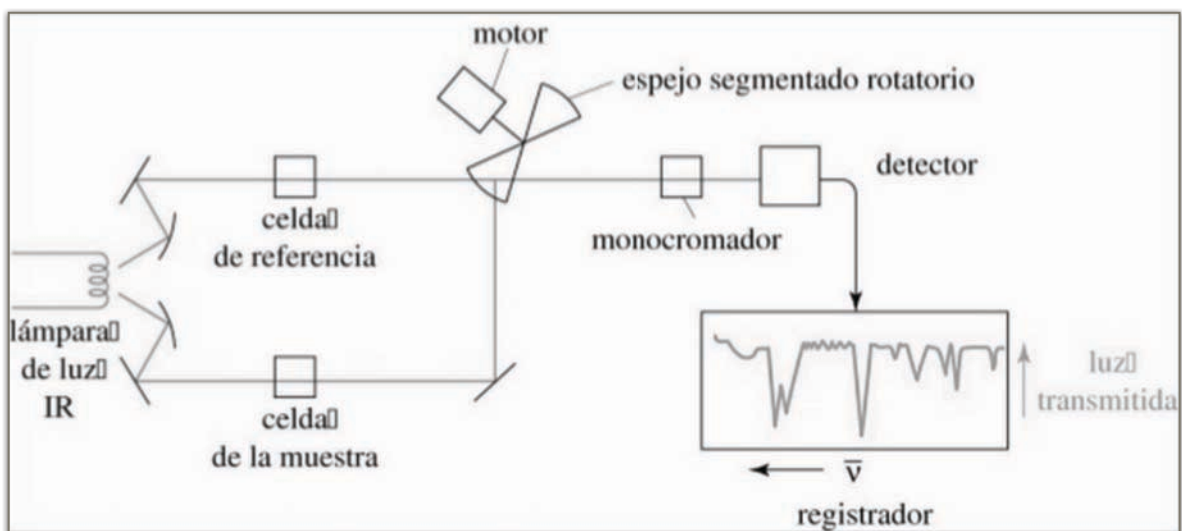


Figura 2.2 Esquema de un espectrofotómetro infrarrojo

2.7. Caracterización óptica

La caracterización óptica esencialmente consiste en determinar los procesos de luminiscencia, con los que se puede determinar las propiedades de los materiales como son la absorción y emisión de radiación electromagnética.

Las propiedades fotoluminiscentes analizadas en este trabajo fueron la emisión en el espectro visible debida al proceso de conversión ascendente (bandas azul, verde y rojo), las potencias de bombeo midiendo las intensidades de emisión a distintos mW del haz IR, con lo que se determina la cantidad de fotones involucrados en el proceso de conversión ascendente; y la absorción en el espectro UV/Vis/NIR, este último proporciona los picos de absorción que son característicos de las transiciones energéticas de los niveles presentes en los sistemas.

Para la emisión e intensidades de emisión fotoluminiscente, la instrumentación utilizada es un arreglo de una fuente de luz infrarroja (Figura 2.3), en el que el haz incide sobre la muestra a un ángulo de 45° respecto a la dirección del haz. Posteriormente la luz emitida por el material es dirigida hacia un monocromador y finalmente la señal es detectada por un fotomultiplicador y enviada a la PC. En este caso la muestra se irradia con la luz infrarroja de longitud de onda específica y el material produce su respuesta característica (emisión).

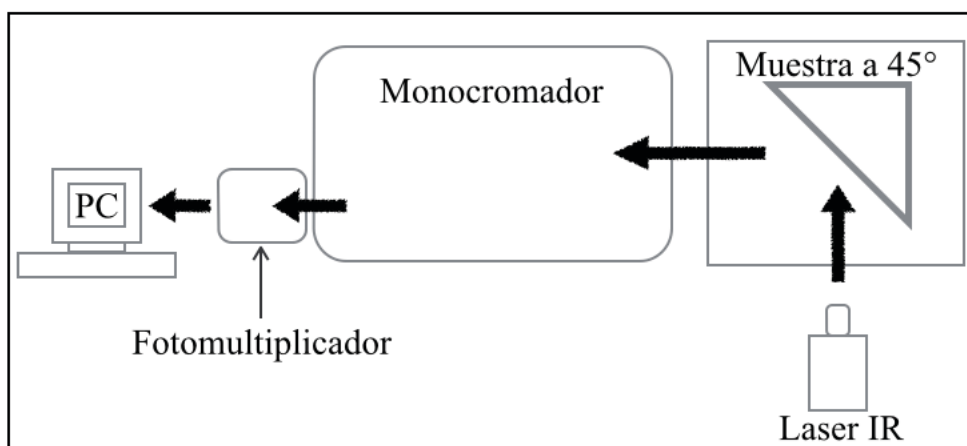


Figura 2.3 Configuración para detección de emisión fotoluminiscente

Para caracterizar un material fotoluminiscente, se necesita encontrar sus espectros de excitación y emisión. Para el proceso de conversión ascendente el espectro de emisión se obtiene al fijar la longitud de onda de excitación y hacer un barrido en el espectro de emisión. Así por ejemplo, se fija el valor de excitación en una longitud de onda de 970 nm (NIR) y se barre en el espectro de emisión desde 400 hasta 700 nm (visible). Al final del proceso se tiene un arreglo de valores de longitud de onda contra intensidad para la longitud de onda de excitación de 970 nm.

Para la absorción se utiliza un espectrofotómetro UV/Vis/NIR que, básicamente, consiste de una fuente de luz que proporciona la radiación; esta radiación se filtra por un monocromador, dejando pasar sólo la luz con una longitud de onda deseada y obstruyendo el espectro restante, de esta manera se barre todo el espectro deseado que incide sobre la muestra. Parte de la radiación es absorbida por las moléculas desde esta región del espectro, provocando transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas colectando la intensidad por medio de un detector (Figura 2.4). De de igual manera, al término del proceso, se obtiene un arreglo de valores de intensidad contra longitud de onda que podría considerarse como la firma del material fotoluminiscente.

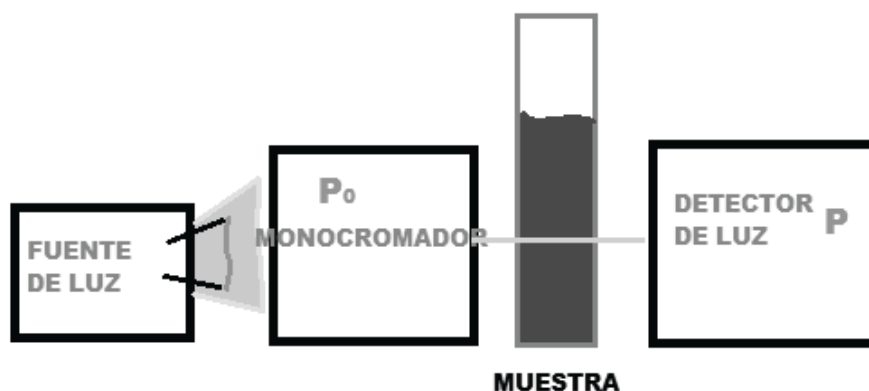


Figura 2.4 Configuración del espectrofotómetro UV/Vis/NIR

3. Objetivos

3.1. Objetivo General

El objetivo general de este trabajo es obtener óxidos de Ytrio nanocristalinos con propiedades fotoluminiscentes dopados con iones de Yb^{3+} , Tm^{3+} y Ho^{3+} , sintetizados por el método de combustión.

3.2. Objetivos Particulares

- Caracterizar los nanomateriales sintetizados para conocer sus propiedades morfológicas y estructurales, utilizando las técnicas de microscopía electrónica de transmisión (MET), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja (FTIR).
- Caracterizar las propiedades fotoluminiscentes de los nanomateriales, empleando para ello el análisis de la emisión en el espectro visible (en las bandas azul, verde y rojo) debido al proceso de conversión ascendente que se sugiere posean. Así mismo, analizar la potencia de bombeo midiendo las intensidades de emisión a distintos mW del haz de luz IR y medir su absorción en el espectro UV/Vis/NIR.
- Proponer las condiciones de los factores que involucra la síntesis para la obtención de un nanomaterial con alta eficiencia fotoluminiscente.

II Sección experimental

4. Metodología

En esta sección se presenta la obtención de nanocristales de óxido de itrio dopados, a distintas concentraciones, con átomos de Yterbio, Tulio y Holmio, mediante el proceso de combustión. Se describe también el proceso del tratamiento térmico de calcinación ejecutado, las técnicas de caracterización realizadas para determinar la estructura y morfología, así como estudios de caracterización con el fin de determinar las propiedades fotoluminiscentes de las muestras sintetizadas.

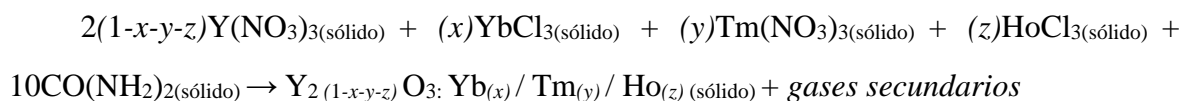
4.1. Síntesis de $Y_2O_3:Yb^{3+}/Tm^{3+}/Ho^{3+}$

La síntesis de estos óxidos se realizó por el método de combustión, mismo que fue descrito en la primera sección. La concentración molar de los iones dopantes fue distinta para analizar su efecto en la intensidad de la luminiscencia.

Se utilizaron los siguientes nitratos y cloruros comerciales (Sigma Aldrich) como precursores de la matriz anfitriona, de los dopantes y del combustible (urea):

- $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
- $Tm(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$
- $HoCl_3 \cdot 6H_2O$
- $YbCl_3 \cdot 6H_2O$
- $CO(NH_2)_2$

La reacción química de la síntesis es la siguiente:



donde x , y y z representan el valor de proporción molar del Yterbio, Tulio y Holmio respectivamente.

La Tabla 1 muestra los valores de las concentraciones molares que se emplearon de los componentes de los óxidos sintetizados. Para todos los procesos de síntesis se usó la misma cantidad de combustible, en una relación 10:1 con respecto a la cantidad de moles totales obtenidos.

Muestra	Y_2O_3 (% molar)	Yb^{3+} (% molar)	Tm^{3+} (% molar)	Ho^{3+} (% molar)
M1	97.93	2	0.02	0.05
M2	97.85	2	0.1	0.05
M3	95.89	4	0.1	0.01
M4	95.895	4	0.1	0.005

Tabla 1. Concentraciones molares de reactivos para las muestras sintetizadas por el método de combustión.

El método de síntesis fue el siguiente y se esquematiza en la Figura 2.5:

1. Calcular y pesar las masas de los reactivos de acuerdo a la concentración de dopaje deseada.
2. En vaso de precipitados disolver $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Tm(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $HoCl_3 \cdot 6H_2O$, $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ y $CO(NH_2)_2$ en una cantidad mínima de agua destilada, durante 20 minutos con agitación constante a 90 °C.
3. Introducir el vaso de precipitados en la mufla por 30 minutos, que previamente debe tener una temperatura de 550 °C.
4. Apagar la mufla pasados los 30 minutos y dejar enfriar a temperatura ambiente.
5. Moler con ayuda de un mortero y pistilo hasta pulverizar el óxido esponjoso formado.

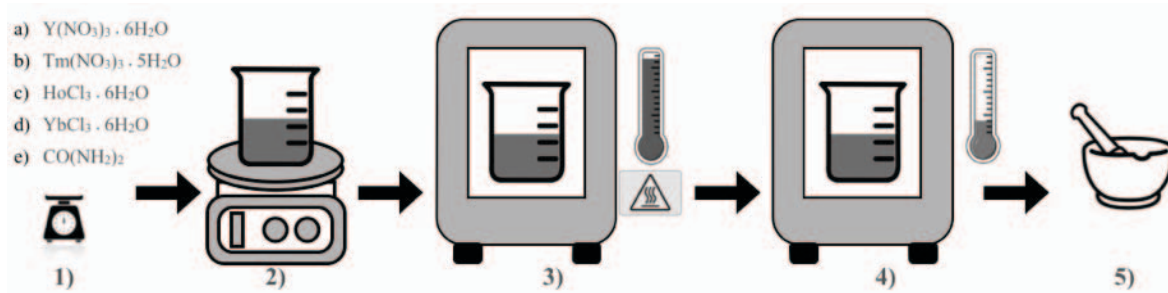


Figura 2.5 Esquema del proceso de síntesis por combustión.

La finalidad de diluir los reactivos es para que se obtenga una mezcla lo más homogénea posible. Debe ponerse especial cuidado al colocar el vaso de precipitados dentro de la mufla para evitar que descienda la temperatura de forma significativa. Una vez cerrada la mufla y pasados 7 minutos aproximadamente, se alcanza la temperatura de ignición, dando como resultado una reacción rápida y exotérmica que suele alcanzar los 870 °C. Durante esta reacción ocurre la liberación de los gases residuales que fácilmente salen de la mufla por lo que es preciso contar con una campana de extracción.

4.2. Calcinación del material

Se tomó una porción de cada una de las muestras sintetizadas para realizarles un tratamiento térmico en la mufla con una atmósfera de aire. La rampa térmica fue de 10 °C/min hasta llegar a una temperatura de 1000 °C. La temperatura permaneció constante por un lapso de 3 horas y, una vez transcurrido este tiempo, se dejó enfriar a temperatura ambiente. El nombre asignado de cada muestra nueva es similar a la clave de la muestra precedida, con la diferencia de una “c” minúscula que se situó al final del nombre como se muestra en la Tabla 2.

Nombre de las muestras SIN calcinar	Nombre de las muestras calcinadas
M1	M1c
M2	M2c
M3	M3c
M4	M4c

Tabla 2. Nomenclatura de las muestras calcinadas y sin calcinar.

4.3. Caracterización estructural y morfológica

4.3.1. Difracción de rayos-X (DRX)

La fase cristalina de los óxidos y los efectos tanto del dopaje como del proceso de calcinación en la fase cristalina formada, son analizados mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX). Se caracterizaron las muestras sin calcinar, calcinadas, y la muestra blanco de óxido de itrio puro.

Todas las muestras están en forma de polvo fino lo que garantiza que los cristales individuales se encuentren orientados al azar, de esta manera el patrón de difracción producido será análogo al que se producirá haciendo la combinación de patrones de difracción para cada una de las orientaciones posibles de un cristal individual.

Con base en los difractogramas obtenidos se estimó el tamaño promedio de los cristales de los óxidos aplicando la ecuación de Scherrer.

4.3.2. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Se utilizó una pequeña cantidad de los óxidos para realizar el análisis de espectroscopia infrarroja por el método de reflectancia difusa de las muestras calcinadas y de la muestra de óxido de itrio puro, con el fin de conocer la energía fonónica de la matriz y la influencia en esta energía debido al dopaje.

4.3.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Una porción de los óxidos calcinados se disolvió en etanol para posteriormente depositar una gota de esta dispersión sobre una rejilla de cobre, la cual se dejó secar para poder analizarla en MET. Con esto se espera conocer la morfología y tamaño de los cristales formados.

4.4. Propiedades luminiscentes

Para llevar a cabo la caracterización óptica de los materiales sintetizados se crearon pastillas con ayuda de un troquel y una prensa. Para que las muestras fueran lo más semejantes posibles se tomaron 0.3g de cada una y se prepararon las pastillas con un diámetro de 7 mm, con lo que se asegura que la cantidad de materia activa en cada proceso de excitación sea aproximadamente la misma en cada muestra.

4.4.1. Espectroscopia de absorción

En la espectroscopia de absorción óptica, se usó radiación electromagnética en el rango ultravioleta, visible e infrarrojo cercano, para excitar las transiciones entre los estados electrónicos de las muestras en estudio. Los resultados experimentales fueron graficados, la intensidad absorbida contra la energía del fotón ($E=hc/\lambda$), frecuencia ν o longitud de onda (λ). En general, la intensidad de absorción se relaciona con la longitud de onda del fotón.

La notación tradicional para el eje de las abscisas pueden ser unidades de energía E (eV se utiliza para los fotones), en números de onda $\tilde{\nu}$ (es el recíproco de la longitud de onda en cm^{-1}), en unidades de frecuencia (ν o ω) o longitud de onda (en nanómetros (nm) o micrómetros (μm)). La relación entre estas unidades es:

$$1 \text{ cm}^{-1} = 1.24 \times 10^{-4} \text{ eV}; \quad 1 \text{ eV} = 8066 \text{ cm}^{-1}; \quad \text{y } E(\text{eV}) = 1.24/\lambda(\mu\text{m}).$$

El rango de longitud de onda medida en el espectrofotómetro fue de 300 nm a 1500 nm.

4.4.2. Emisión por proceso de conversión ascendente

Los espectros de emisión en el espectro visible de las muestras de Y_2O_3 dopadas con distintas concentraciones de Yb^{3+} , Tm^{3+} y Ho^{3+} y calcinadas, se obtuvo bajo la excitación IR de 980 nm, utilizando un voltaje de 550, una corriente de 1720 A con un tiempo de integración de 10 ms.

4.4.3. Intensidad de emisión por proceso de conversión ascendente

Los espectros de las intensidades de emisión se realizaron para las bandas azul y verde, a partir de la excitación IR de 980 nm, variando los valores de potencia en mW como se muestran en la Tabla 3. Con potencias de bombeo, graficándolas contra la integral de las intensidades de los espectros de emisión, se puede conocer la cantidad de fotones que intervienen en la emisión de cada banda (azul y verde), bajo el mismo proceso de conversión ascendente.

Potencias utilizadas (mW)
125
146
177
196
236
269
302
350
388
434

Tabla 3. Potencias utilizadas para analizar las intensidades de emisión.

III Resultados y conclusiones

5. Resultados y discusión

5.1 Síntesis y calcinación del material

Distintas muestras de Y_2O_3 dopadas con Yb^{3+} , Tm^{3+} y Ho^{3+} a distintas concentraciones fueron sintetizadas por el método de combustión. Los productos sintetizados tiene una apariencia esponjosa de color blanco (Figura 3.), la cual se puede extraer del vaso de precipitados y pulverizar con facilidad. Se tomó una fracción de cada muestra sintetizada para realizarle el proceso térmico de calcinación a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por un periodo de 3 horas y, finalmente, se dispuso a tomar las cantidades necesarias para preparar las muestras que fueron utilizadas para efectuar las distintas caracterizaciones.

La síntesis presenta un rendimiento de reacción promedio del 105%, esto se debe a que la cantidad de producto obtenido presenta moléculas de nitrato. Considerando la masa obtenida después del proceso de calcinación, el rendimiento promedio es de 97.5%.



Figura 3. Imagen lateral y superior del vaso de precipitados que contiene el producto sintetizado ($Y_2O_3:Yb^{3+}/Tm^{3+}/Ho^{3+}$).

5.2 Caracterización estructural y morfológica

5.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Los patrones de difracción se muestran en la Figura 5. Estos resultados confirman la formación de Y_2O_3 puro y Y_2O_3 dopado con Yb^{3+} , Tm^{3+} y Ho^{3+} a distintas concentraciones, sintetizados a $550\text{ }^\circ\text{C}$. Todos los patrones de difracción de las muestras analizadas coinciden de acuerdo con la tarjeta de referencia JCPDS 41-1105. Los picos prominentes centrados en 29.20° , 33.80° , 48.52° y 57.70° corresponden a las reflexiones en los planos (222), (400), (440) y (622) respectivamente, y se trata de una fase cristalina cubica centrada en el cuerpo comúnmente encontrada en Y_2O_3 .

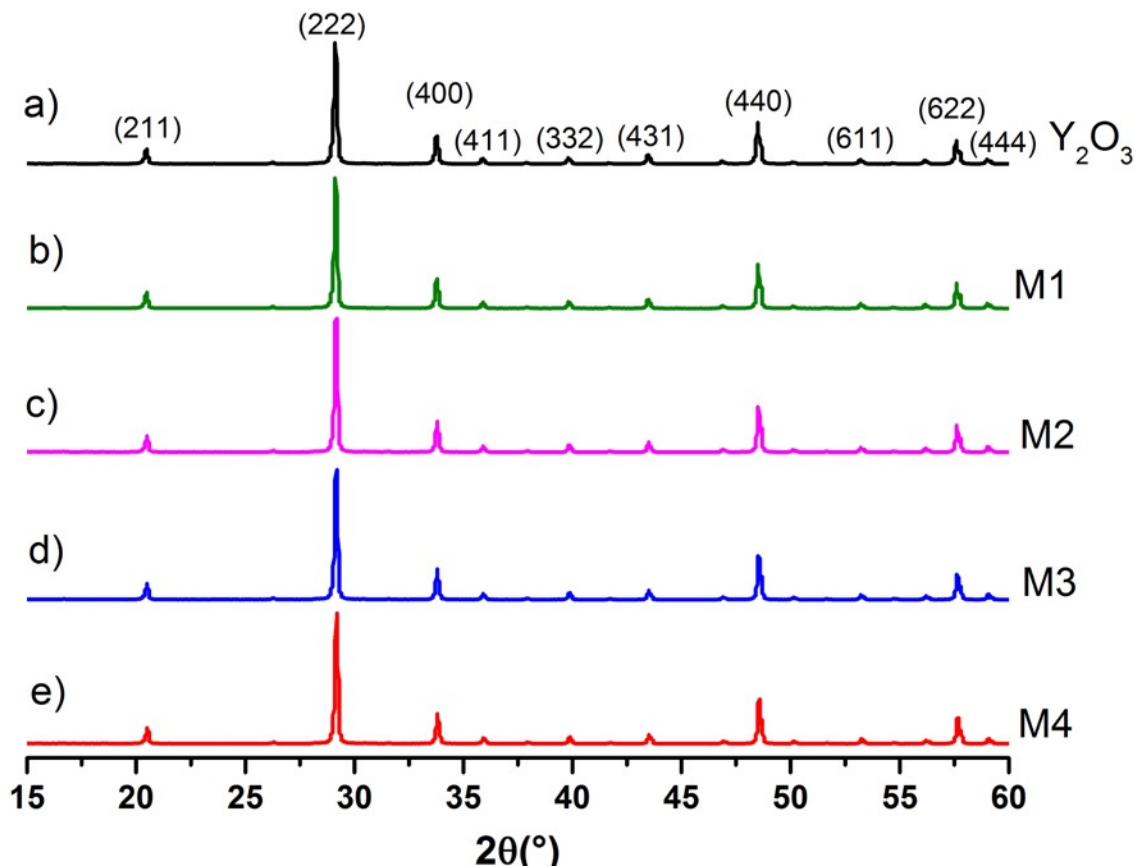


Figura 5. Patrón de difracción de rayos X de nanocristales de Y_2O_3 , a) Y_2O_3 puro, con patrón de picos correspondientes a una fase cúbica de acuerdo a la tarjeta JCPDS 41-1105, b) Y_2O_3 : Yb^{3+} 2% mol, Tm^{3+} 0.02% mol y Ho^{3+} 0.05% mol, c) Y_2O_3 : Yb^{3+} 2% mol, Tm^{3+} 0.1% mol y Ho^{3+} 0.05% mol, d) Y_2O_3 : Yb^{3+} 4% mol, Tm^{3+} 0.1% mol y Ho^{3+} 0.01% mol, e) Y_2O_3 : Yb^{3+} 4% mol, Tm^{3+} 0.1% mol y Ho^{3+} 0.005% mol.

En ninguna de las muestras se observó evidencia de segregación de fase, lo que quiere decir que, de acuerdo con los patrones de DRX, la fase cúbica se mantiene independiente del tipo de ión dopante y de su concentración. Esto ocurre debido a una sustitución isomórfica en la que los iones dopantes de tierras raras son incorporados en la estructura cristalina sustituyendo a iones de Y^{3+} .

El tratamiento térmico que se efectuó a las muestras induce la coalescencia entre nanopartículas, mejora el grado de cristalinidad y aumenta el tamaño de la partícula [15,18, 21]. En la Figura 6 se analiza el efecto del proceso de calcinación. Se comparan los patrones de difracción de cada muestra dopada antes y después del proceso de calcinado. En esta misma figura se aprecia el incremento de la intensidad de los picos de los difractogramas, lo que corrobora el incremento de cristalinidad.

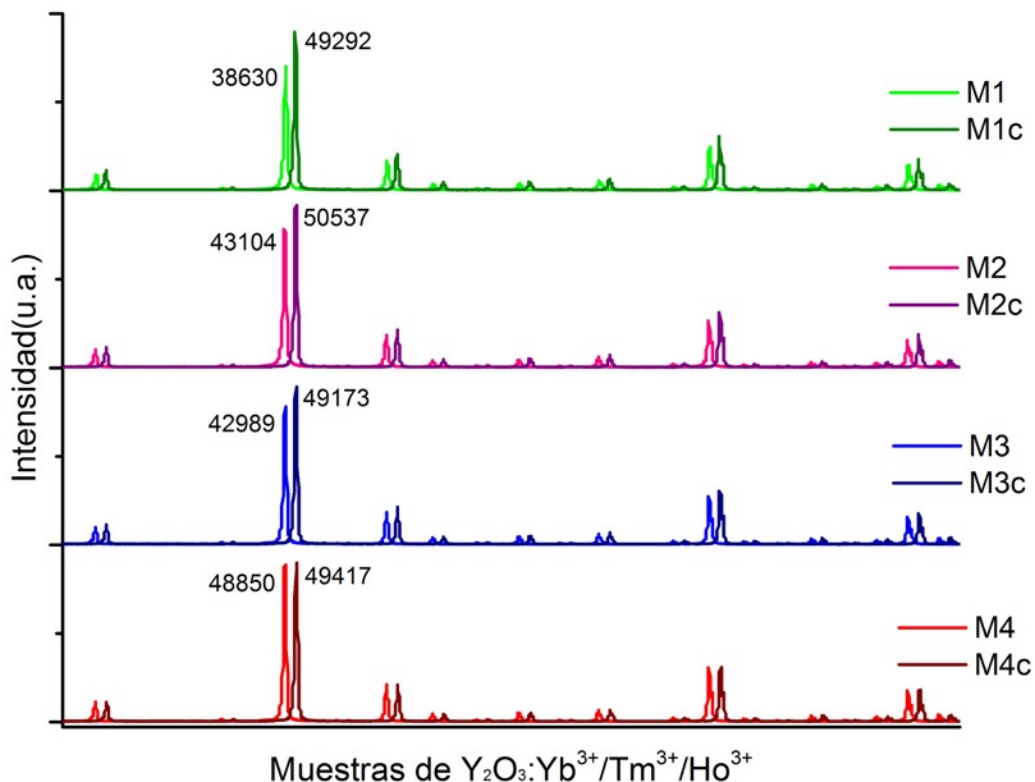


Figura 6. Patrones de difracción comparando el incremento de la intensidad de los picos para cada muestra sin calcinar y calcinadas. Las muestras calcinadas [M(1-4)c] se graficaron con un desplazamiento de 0.5° con el objeto de distinguir los picos.

Los picos de difracción antes y después del calcinado son amplios, lo que indica que el tamaño del cristal es muy pequeño, por lo que se trata de un material nanométrico. Con el fin de confirmar esto, así como el crecimiento de la celda unidad debido al aumento de concentraciones de iones dopantes (como lo establece la regla de Vegard[22]), se aplicó la ecuación de Scherrer para estimar el tamaño promedio de los cristales, y dichos valores se reportan en la siguiente Tabla 4.

Muestra	Tamaño de partícula (nm)
M1	21.2
M1c	32.4
M2	20.1
M2c	33.6
M3	27.1
M3c	35.4
M4	25.3
M4c	33.6

Tabla 4. Tamaño de cristal estimado por medio de la ecuación de Scherrer (ec. 1)

5.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

En la Figura 7 se muestran las micrografías obtenidas por MET correspondientes a las muestras calcinadas, en las que se puede observar la formación de nanorods y nanocubos. En las muestras M1c y M3c predomina la formación de barras cuadradas con un tamaño promedio de ~20 nm de ancho y ~120 nm de largo, mientras que en las muestras M2c y M4c predomina la formación de cubos irregulares con un tamaño promedio de ~50 nm.

La coalescencia de nanopartículas y la mejora de la forma se puede observar en el suavizado de las caras y aristas definidas de las nanoestructuras obtenidas, lo cual está asociado al proceso de calcinación.

El posible mecanismo de crecimiento de las partículas obtenidas inicia con la ionización de los átomos durante la etapa de solución, seguido del cambio súbito de

temperatura y la reacción extremadamente exotérmica debido a la combustión del combustible. Esto genera la descomposición de las sales inorgánicas precursoras al momento de la ignición y da lugar a la liberación en forma de gas de compuestos secundarios quedando parcialmente independientes los iones dopantes seguido de su pronta incorporación en la formaciones de los primeros cristales óxido de itrio sustituyendo átomos itrio dentro de las celdas cristalinas. Estos primeros cristales comienzan a auto-ensamblarse formándose de esta manera nanocubos o nanorods.

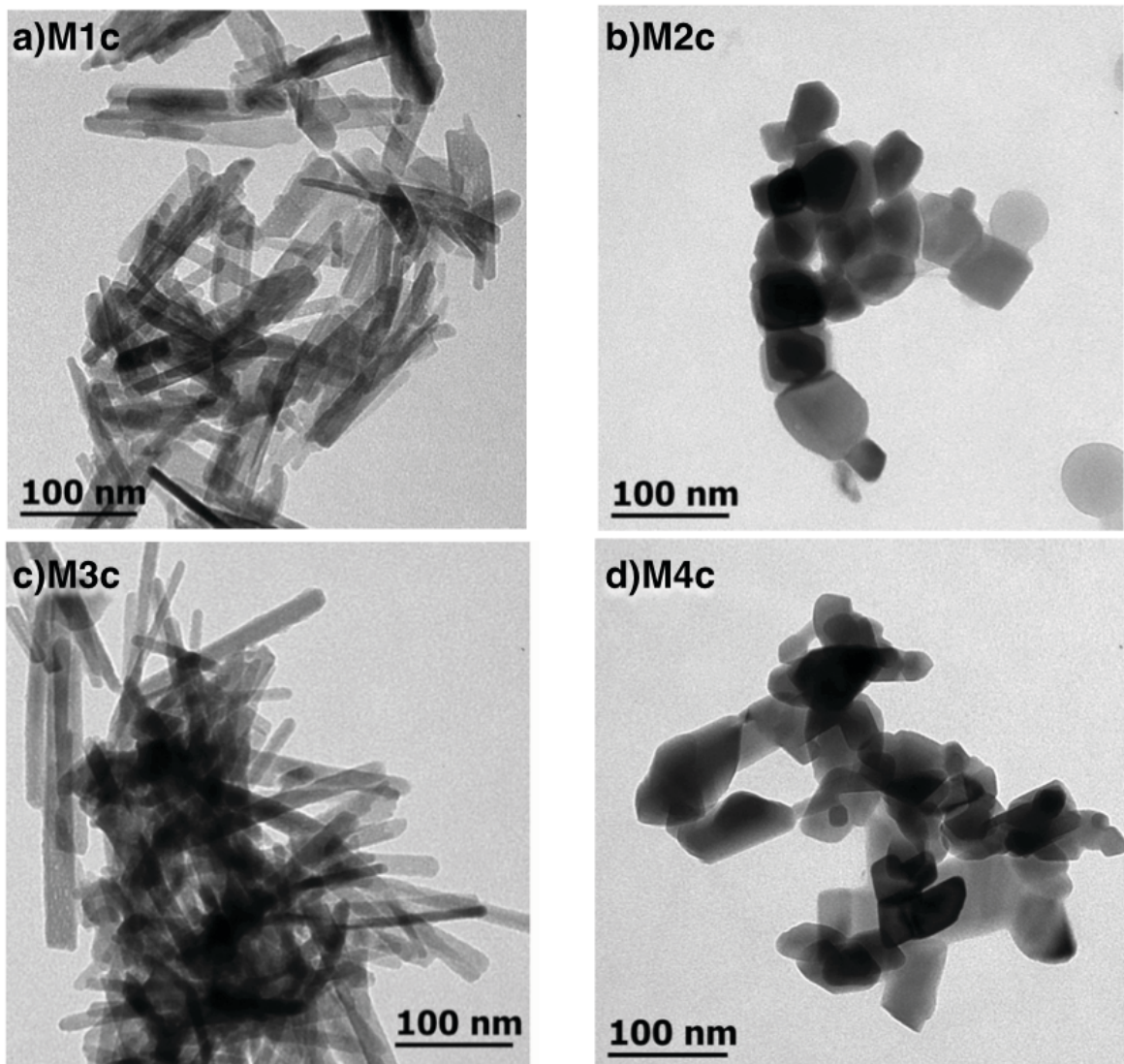


Figura 7. Imágenes de MET de nanorods y nanocubos de Y₂O₃ dopados. a)M1c Y₂O₃: Yb³⁺ 2% mol, Tm³⁺ 0.02% mol y Ho³⁺ 0.05% mol, b)M2c Y₂O₃: Yb³⁺ 2% mol, Tm³⁺ 0.1% mol y Ho³⁺ 0.05% mol, c)M3c Y₂O₃: Yb³⁺ 4% mol, Tm³⁺ 0.1% mol y Ho³⁺ 0.01% mol, d)M4c Y₂O₃: Yb³⁺ 4% mol, Tm³⁺ 0.1% mol y Ho³⁺ 0.005% mol.

Las diferentes formas de nanocristales que se obtuvieron en este estudio y dados los parámetros involucrados en la síntesis, se atribuye al momento de la ignición de la solución, que es la etapa propia de la formación de los nanocristales, ya que en ese momento la materia que entra en combustión lo hace de manera súbita y por tiempo corto, con 20 segundos duración en promedio. Sin embargo a pesar de que se obtuvieron estos dos tipos de morfología, en todas las muestras se obtiene la misma fase cristalina que es confirmada en DRX.

5.2.3. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

La Figura 8 ilustra el espectro de absorción infrarrojo de Y_2O_3 puro, de Y_2O_3 dopado y también una muestra de Y_2O_3 dopada con tratamiento térmico.

En esta figura el pico principal se ubica en 565 cm^{-1} , correspondiente a la energía fonónica de la matriz Y_2O_3 , que se atribuye la frecuencia de estiramiento de enlace Y-O. Dicha magnitud es importante ya que, básicamente, tiene que ver con las vibraciones de la red. Es el valor del mínimo fonón y los múltiplos de este, son los fonones que permiten que se lleve a cabo las transiciones energéticas, esenciales en el proceso de conversión ascendente.

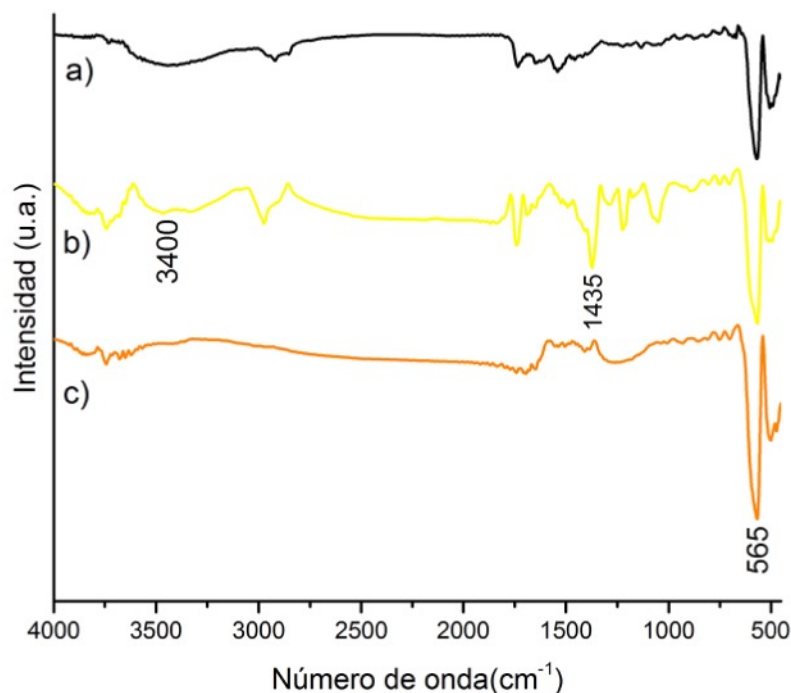


Figura 8. Espectro infrarrojo de a) Y_2O_3 puro, b) Y_2O_3 dopada sin tratamiento térmico, y c) Y_2O_3 dopada con tratamiento térmico.

En la misma figura se observa que los tres espectros presentan el pico alrededor de los 565 cm^{-1} , este pico aumenta su intensidad en la muestra “c” debido al tratamiento térmico ejecutado y que, como se mencionó, corresponde a la máxima energía fonónica típica del enlace Y-O, por lo que es preciso enfatizar que se mantiene el valor de esta magnitud aún con el efecto de la sustitución de iones lantánidos en la estructura, debido a la cantidad baja de dopantes.

El pico en 1435 cm^{-1} se asigna a los nitratos residuales y el pico ancho en 3400 cm^{-1} corresponde a la frecuencia de estiramiento de O-H, que corresponde a la absorción de agua en el sistema. Dichos picos no están presentes en la muestra calcinada, ya que el proceso promueve la eliminación de impurezas y residuos de agua presente.

5.3 Resultados de propiedades luminiscentes

5.3.1. Espectroscopía de absorción

Se realizaron espectros de absorción en el rango UV/Vis/NIR con el fin de excitar los estados base y así identificar las transiciones electrónicas de los iones presentes en el sistema. En la Figura 9 se muestran los espectros de una muestra dopada con iones Yb^{3+} y Tm^{3+} y una segunda con iones Yb^{3+} y Ho^{3+} . En las Figuras 10 y 11 se muestran los espectros correspondientes a la muestra tridopada con iones Yb^{3+} , Tm^{3+} y Ho^{3+} . Las transiciones marcadas están identificadas de acuerdo a los diagramas de energía de los iones lantánidos, mejor conocidos de como diagramas de Dieke.

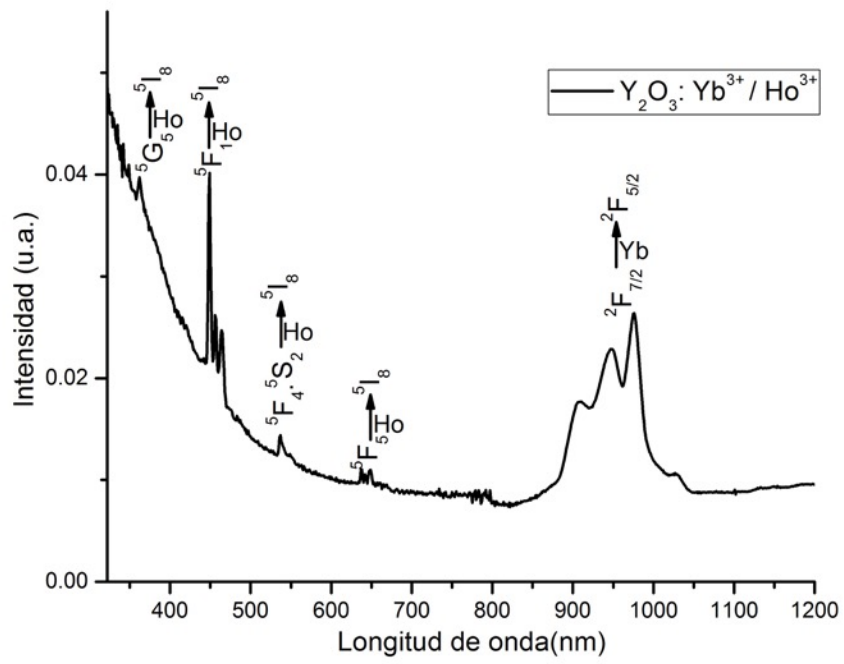


Figura 9. Espectro de absorción de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$

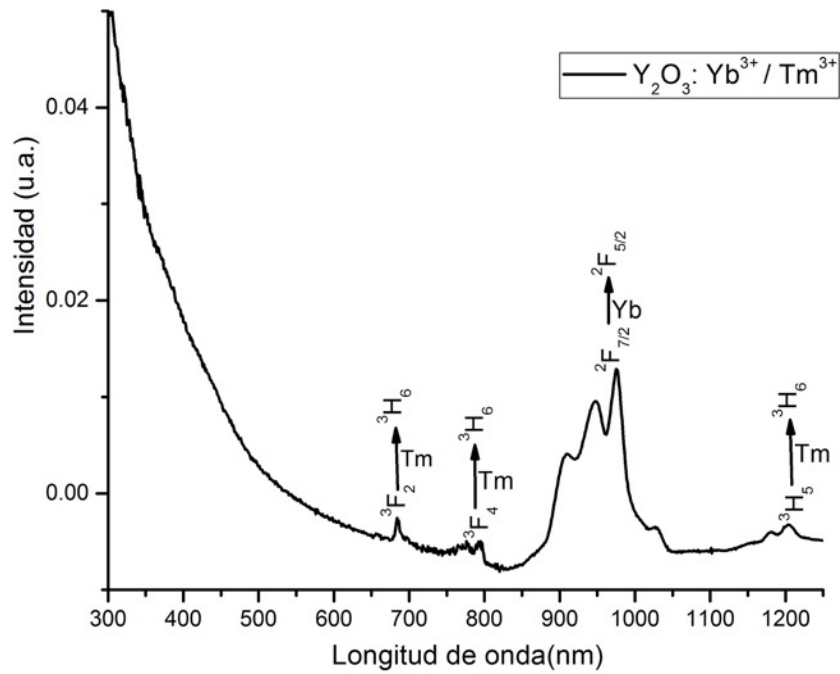


Figura 10. Espectro de absorción de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$

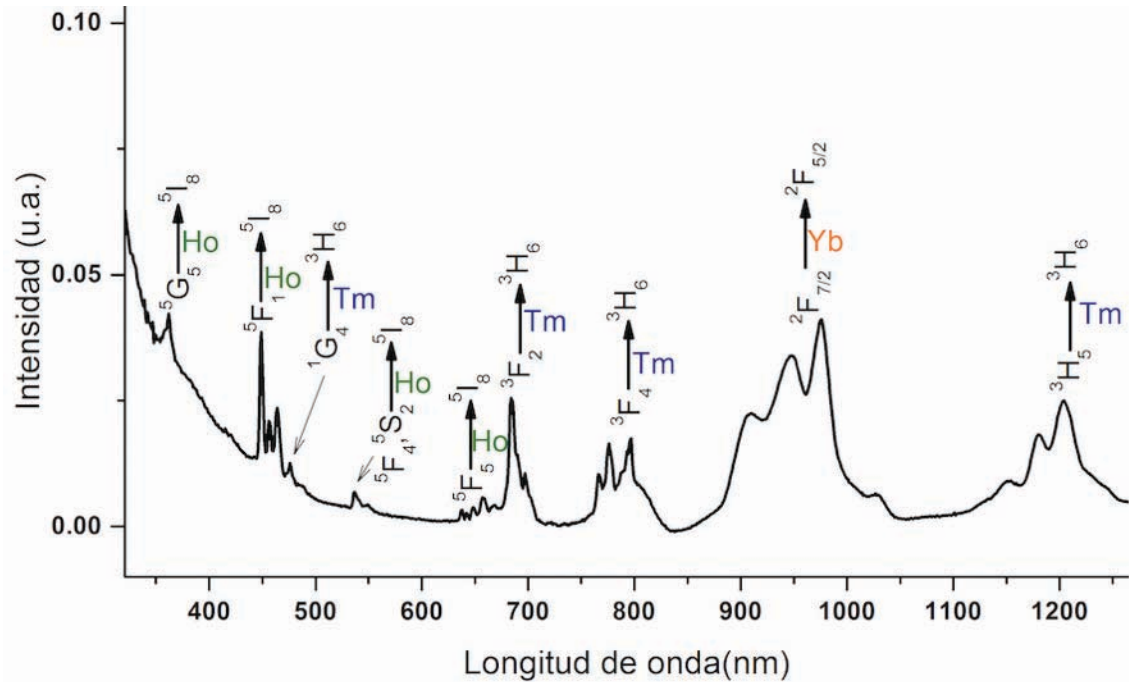


Figura 11. Espectro de absorción de $Y_2O_3: Yb^{3+}/Tm^{3+}/Ho^{3+}$

En las tres gráficas se encontró la banda de absorción del ion Yb^{3+} , correspondiente a la transición $^2F_{5/2}$. En todos los casos, es decir, en las muestras que se doparon con los iones activadores por separado y también en la tercer muestra con ambos iones presentes, se encontraron las mismas bandas de absorción. Dentro de este grupo de absorciones identificadas, están presentes algunas de las principales transiciones energéticas ya reportadas para los iones lantánidos utilizados [22]. En el caso del Ho^{3+} las bandas ubicadas en 362, 450, 550 y 650 nm pueden ser atribuidas a las siguientes transiciones: $^5G_5 \rightarrow ^5I_8$, $^5F_1 \rightarrow ^5I_8$, $^5F_4, ^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ y $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$, respectivamente. Para el ión Tm^{3+} las bandas ubicadas en 476, 685, 796 y 1200 nm pueden ser atribuidas a las siguientes transiciones: $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$, $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ y $^3H_5 \rightarrow ^3H_6$, respectivamente.

5.3.2. Emisión por proceso de conversión ascendente

En la Figura 12 se presenta la imagen de la muestra M2c cuando se le incide el haz infrarrojo.

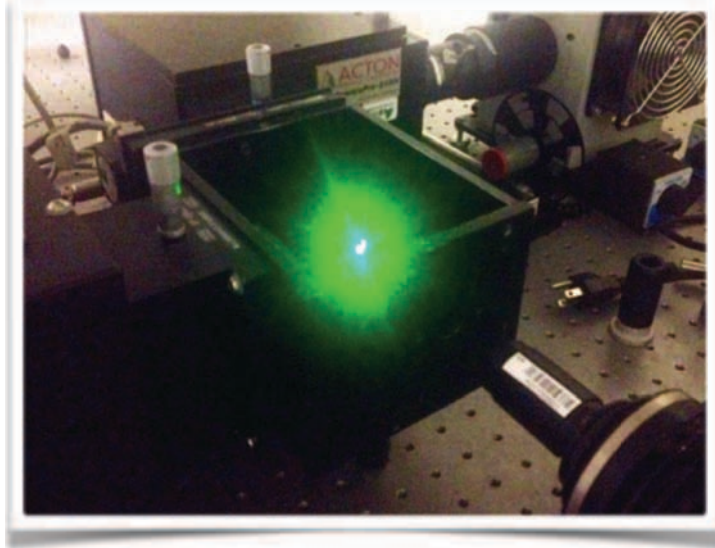


Figura 12. M1c cuando se incide haz de luz infrarroja (980 nm)

En la figura 12.1 se muestran los espectros de emisión por el proceso de conversión ascendente, a partir de la excitación con el láser infrarrojo de longitud de onda de 980 nm.

Se aprecian distintas intensidades de emisión en las bandas azul, verde, rojo y parte del infrarrojo cercano. Esta variación de intensidades de emisión se analizan de acuerdo a la concentración de los iones de dopaje utilizados apoyándonos de la Tabla 5.

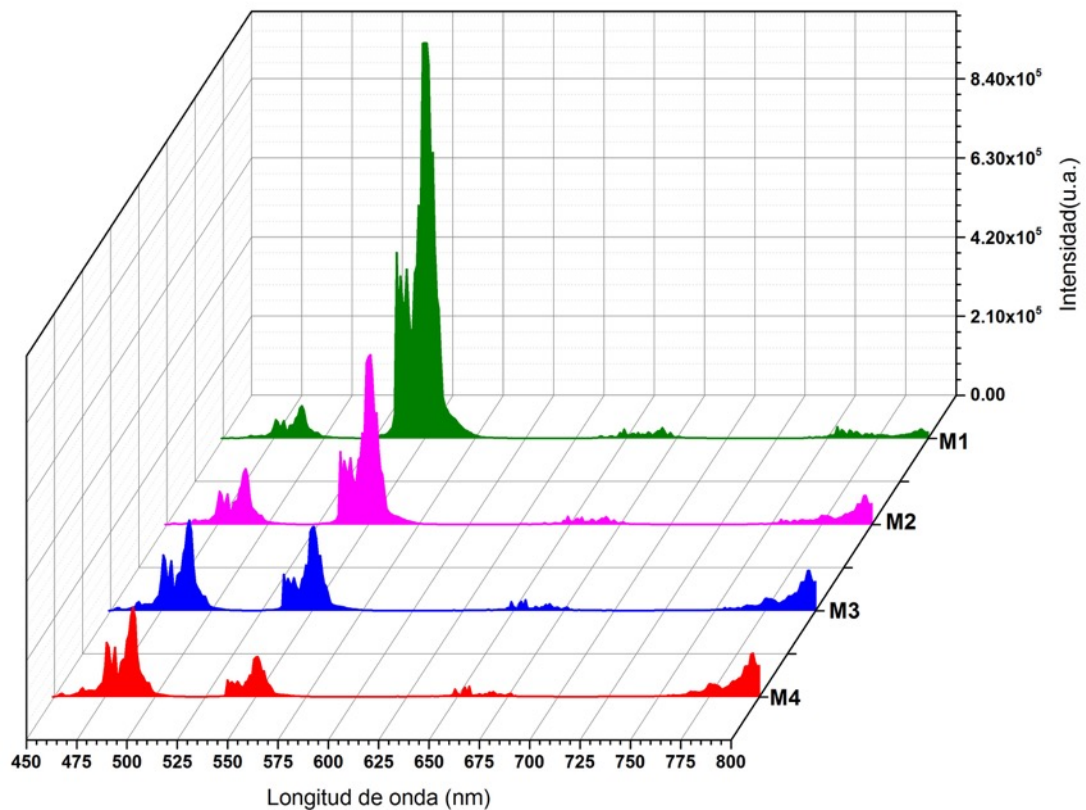


Figura 12.1. Espectros de emisión mediante proceso de conversión ascendente.

Muestra	Yb³⁺ (% molar)	Tm³⁺ (% molar)	Ho³⁺ (% molar)
M1c	2	0.02	0.05
M2c	2	0.1	0.05
M3c	4	0.1	0.01
M4c	4	0.1	0.005

Tabla 5. Relación de concentraciones molares de iones de dopaje (Yb³⁺, Tm³⁺ y Ho³⁺) en muestras.

M1c presenta la mejor emisión en la banda verde con una intensidad considerablemente alta. Manteniendo la concentración de iones Yb³⁺ y Ho³⁺ y, aumentando la concentración de iones Tm³⁺ para M2c, la emisión se modifica disminuyendo significativamente la intensidad de emisión en la banda verde, y aumentando la intensidad de emisión de la banda azul.

En contraste, comparando M3c y M4c, si se mantiene la concentración de iones Yb³⁺ y Tm³⁺, y se modifica la concentración de iones Ho³⁺, la intensidad se verá afectada principalmente en la banda de emisión verde, ya que al disminuir la concentración de iones Ho³⁺ también disminuye la emisión en la banda verde.

Comparando M2c y M3c, en ambos la concentración de iones Tm³⁺ es igual. En cuanto a iones sensibilizadores Yb³⁺ M3c tienen el doble. La energía que se absorbe a través del iterbio se distribuye en excitar a Tm³⁺ y Ho³⁺, además de que M3c presenta menos concentración de iones Ho³⁺, es decir la razón de concentración Tm³⁺:Ho³⁺ crece, lo que resulta en un aumento de la energía disponible para transmitirse al tulio, o sea que aumenta la intensidad de emisión en la banda azul y a su vez disminuye significativamente la emisión en la banda verde.

Al comparar M1c y M2c con M3c y M4c, la principal diferencia es que los primeros dos contienen la mitad de iones Yb³⁺ que los dos de las segundas muestras. Esta variación se manifiesta en el espectro de emisión con el aumento de la emisión en el espectro infrarrojo a mayor cantidad de iones Yb³⁺.

En cuanto a la emisión en la banda roja se aprecia que en todos los espectros reportados es poco eficiente. Esta baja emisión en este rango del espectro se atribuye al valor de la energía fonónica de la matriz (565 cm⁻¹) con la interacción de los iones dopantes, ya que no favorecen la generación de transiciones energéticas que emiten fotones en longitudes de onda particulares de este color.

5.3.3. Intensidades de emisión por conversión ascendente

Con la finalidad de dar una primera aproximación del mecanismo de conversión ascendente en el presente material, se registra la dependencia de la intensidad de emisión debida a la potencia de bombeo. Para un proceso de conversión ascendente insaturado el logaritmo de la intensidad de emisión es linealmente proporcional al logaritmo de la potencia de bombeo, es decir, la dependencia de la intensidad de la señal integrada (I_{upc}) para cada banda de emisión observada se analiza como una función de la intensidad de bombeo (I_{pump}). Esta dependencia se puede expresar como:

$$I_{upc} = kI_{pump}^n \quad \text{ec. 3}$$

donde n denota el número de fotones absorbidos para producir la banda de emisión por conversión ascendente. En la Figura 13 se puede observar que para las emisiones en la banda azul se requiere poco más de dos fotones con valores para n de: 2.55, 2.38, 2.35 y 2.43, mientras que para las emisiones en la banda verde, que se muestran en la Figura 14, se requiere un poco menos de dos fotones, teniendo valor de n de: 1.87, 1.86, 1.64 y 1.93.

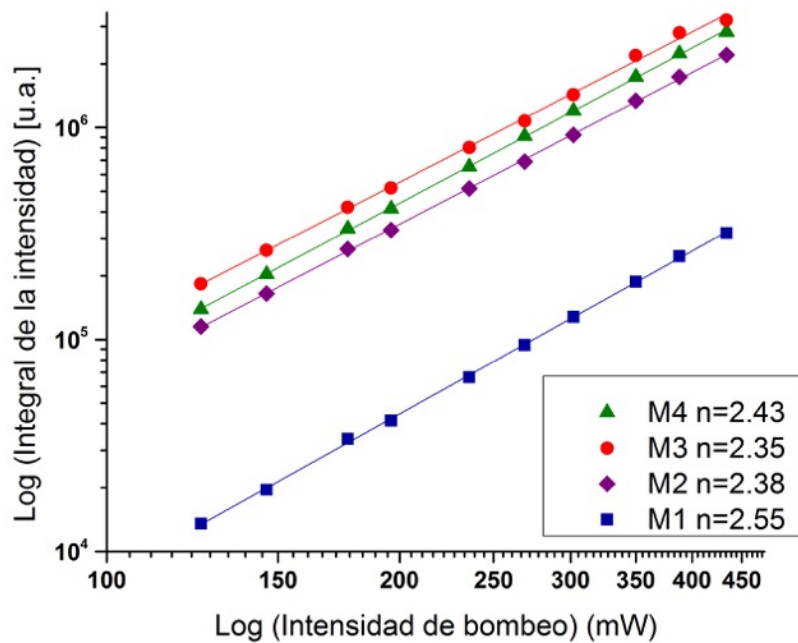


Figura 13. Dependencia de la intensidad de conversión ascendente en función de la intensidad de excitación con 980 nm para la banda de emisión azul.

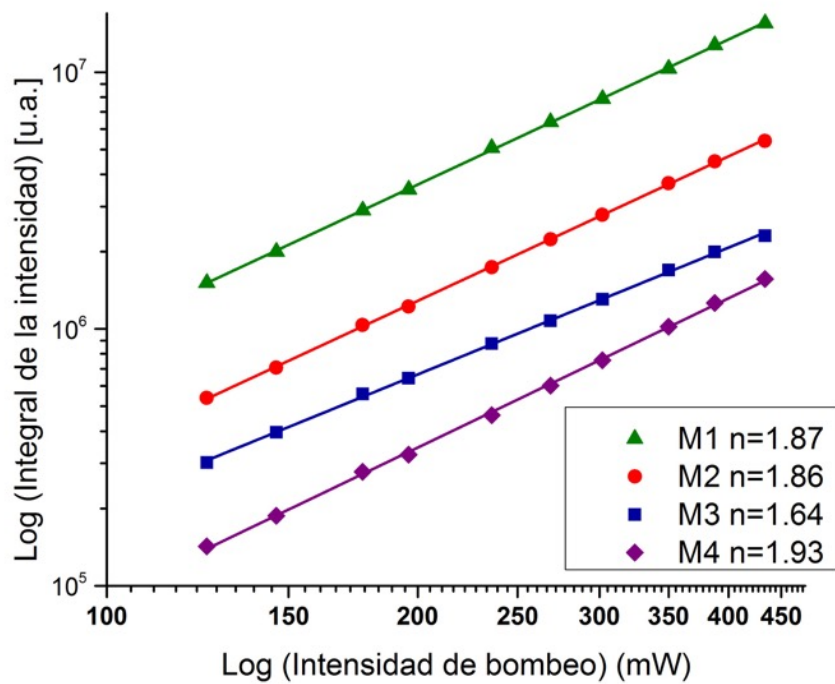


Figura 14. Dependencia de la intensidad de conversión ascendente en función de la intensidad de excitación con 980 nm para la banda de emisión verde.

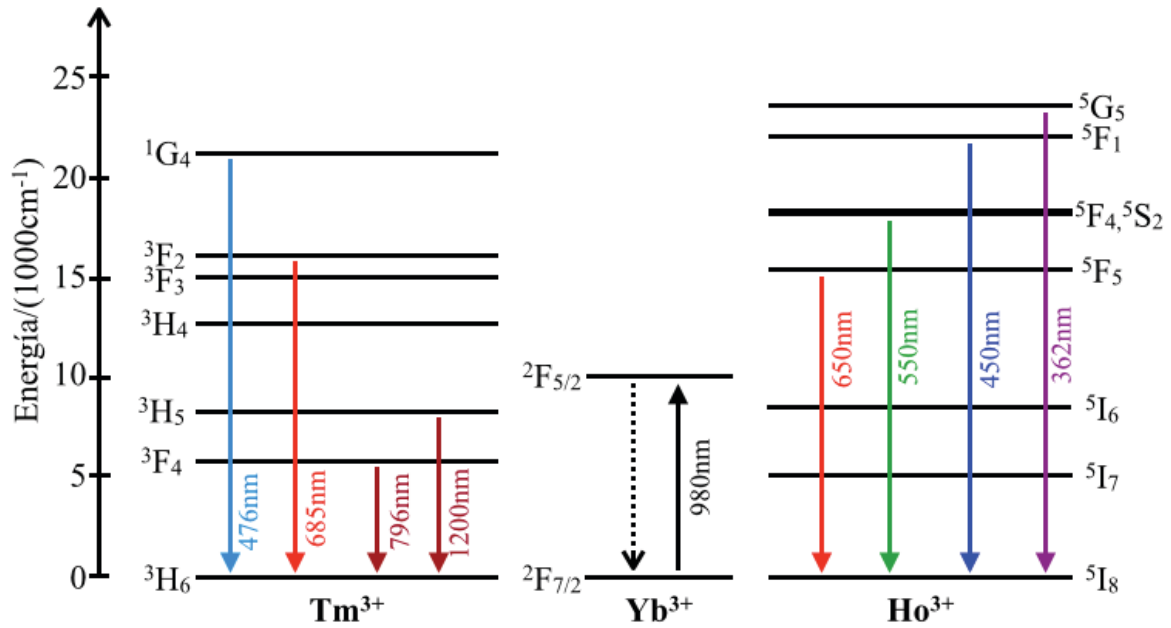


Figura 15. Diagrama de niveles de energía de los iones de Yb^{3+} , Tm^{3+} y Ho^{3+} seguido de la excitación con 980 nm.

Cómo se pretendía, dichos materiales presentan el fenómeno de conversión ascendente, debido a que las emisiones observadas requieren una excitación sucesiva de los iones de Tm^{3+} y Ho^{3+} mediante la absorción de fotones de espectro NIR, promovida por la constante transferencia de energía a partir de la excitación del ion sensibilizador Yb^{3+}

Los picos dominantes asociadas a las transiciones corresponden a las emisiones que el sistema lleva a cabo, como se describe en el diagrama de energías de los iones en la Figura 15, en el cual se muestra la dinámica que realiza específicamente la muestra tridopada seguida de la excitación con 980 nm.

7. Conclusiones

En el presente estudio se logró sintetizar óxidos de itrio dopados con iones de tierras raras (Yb^{3+} , Tm^{3+} y Ho^{3+}) por medio del método de combustión, se obtuvieron partículas de tamaño nanométrico con una alta pureza y alto grado de cristalinidad. Los óxidos presentan propiedades fotoluminiscentes particulares entre las que se destaca la emisión en el espectro visible por medio del proceso de conversión ascendente, principalmente en las bandas de color azul y verde.

La superposición entre los espectros de emisión del Yb^{3+} y absorción del Ho^{3+} y Tm^{3+} , dan lugar a una transferencia de energía de resonancia eficiente en los sistemas codopados. La emisión en las bandas está fuertemente relacionada con las concentraciones de los iones, por lo que el presente trabajo proporciona una tendencia marcada para la sintonía y la intensidad de las bandas azul y verde.

El proceso de síntesis utilizado demuestra ser un método viable, con alta eficiencia, reproducible y escalable para la generación de fósforos luminiscentes. Algunas de sus ventajas son el control de las características morfológicas y estructurales, y la obtención de la fase cristalina cúbica deseada sin realizar tratamiento térmico a altas temperaturas. El método también se caracteriza por contar con tiempos de síntesis considerablemente cortos, lo que se traduce en un bajo consumo energético.

La relación de concentración de iones dopantes con la eficiencia de la emisión es otro punto sumamente importante de resaltar debido a que las cantidades de dopantes utilizadas son muy bajas, lo que hace de este material un excelente candidato para su uso en aplicaciones tecnológicas en el campo de la fotónica y biofotónica.

IV Referencias

7. Bibliografía

[1] Hasegawa, Y., Y. Wada, and S. Yanagida, Strategies for the design of luminescent lanthanide(III) complexes and their photonic applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2004. 5(3): p. 183-202.

[2] Carlos J. Martinez, Bernard Hockey, Christopher B. Montgomery, and Steve Semancik. Porous Tin Oxide Nanostructured Microspheres for Sensor Applications. *Langmuir*. 21, (17) p. 7937-7944, (2005).

[3] Barrera, E.W., et al., White light upconversion in Yb-sensitized (Tm, Ho)-doped KLu(WO₄)₂ nanocrystals: the effect of Eu incorporation. *Phys Chem Chem Phys*, 2014. 16(4): p. 1679-8

[4] Cho, J.Y., K.-Y. Ko, and Y.R. Do, Optical properties of sol-gel derived Y₂O₃:Eu³⁺ thin-film phosphors for display applications. *Thin Solid Films*, 2007. 515(7-8): p. 3373-3379.

[5] Glaspell, G., et al., Vapor phase synthesis of upconverting Y₂O₃ nanocrystals doped with Yb³⁺, Er³⁺, Ho³⁺ and Tm³⁺ to generate red, green, blue and white light. *Phys Chem Chem Phys*, 2008. 11(2): p. 11527-11531.

[6] Guo, L., et al., Bright White Up-Conversion Emission from Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ Tri-Doped Y₂SiO₅ Phosphors. *Journal of The Electrochemical Society*, 2011. 158(7): p. J225.

[7] Desirena, H., et al., Red, green, blue and white light upconversion emission in Yb³⁺/Tm³⁺/Ho³⁺-co-doped tellurite glasses. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011. 44(45): p. 455308.

[8] Salata, O., Applications of nanoparticles in biology and medicine. *Journal of Nanobiotechnology*, 2004. 2(1).

[9] Guanying Chen, Hailong Qiu, Paras N. Prasad, and Xiaoyuan Chen. Upconversion Nanoparticles: Design, Nanochemistry, and Applications in Theranostics. *Chem. Rev.* 2014, 114, p. 5161-5214.

[10] Patil, K.C., S.T. Aruna, and S. Ekambara, Combustion synthesis. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1997. 2: p. 158-165.

[11] Fu, Z., et al., Combustion synthesis and luminescence properties of nanocrystalline monoclinic SrAl₂O₄:Eu²⁺. *Chemical Physics Letters*, 2004. 395(4-6): p. 285-289.

[12] Ekambara, S. and K.C. Patil, Combustion Synthesis of Yttria. *Materials Chemistry* 1995. 5(6): p. 905-908.

- [13] Blasse, G. y B. C. Grabmeier. Luminescent materials. Springer-Verlang. Berlín. 1994. p. 232
- [14] Pekka Hänninen, H.H., Lanthanide Luminescence. Springer Series on Fluorescence 2011. 7.
- [15] Mancic, L., et al., Effect of processing parameters on structural, morphological and optical Y₂O₃:Yb³⁺/Ho³⁺ powders characteristics. Advanced Powder Technology, 2014. **25**(5): p. 1449-1454.
- [16] Jayaramaiah, J.R., B.N. Lakshminarasappa, and B.M. Nagabhushana, Thermoluminescence studies of solution combustion synthesized Y₂O₃:Nd³⁺ nanophosphor. Materials Chemistry and Physics, 2011. **130**(1-2): p. 175-178.
- [17] Lakshminarasappa, B.N., J.R. Jayaramaiah, and B.M. Nagabhushana, *Thermoluminescence of combustion synthesized yttrium oxide*. Powder Technology, 2012. **217**: p. 7-10.
- [18] Lojpur, V., et al., Y₂O₃:Yb,Tm and Y₂O₃:Yb,Ho powders for low-temperature thermometry based on up-conversion fluorescence. Ceramics International, 2013. **39**(2): p. 1129-1134.
- [19] Xing, M., et al., Synthesis and upconversion luminescence properties of monodisperse Y₂O₃:Yb, Ho spherical particles. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(19): p. 5725-5730.
- [20] Auzel, F., Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. Chemical Reviews 2004. **104**: p. 139-173.
- [21] Lojpur, V., et al., Up-conversion luminescence in Ho³⁺ and Tm³⁺ co-doped Y₂O₃:Yb³⁺ fine powders obtained through aerosol decomposition. Optical Materials, 2012. **35**(1): p. 38-44.
- [22] Díaz-Torres, L.A., et al., X-ray diffraction evidence of the single solid solution character of the mixed [Tm_xY_{1-x}]₃Al₅O₁₂ crystalline phosphor. Optical Materials, 2001. **18**:p. 225-230.
- [23] Yinghao, CHU., et al., Low temperature selective catalytic reduction of NO_x by C₃H₆ over CeO_x loaded on AC treated by HNO₃ Journal of Rare Earths, 2015. **33**(4): p. 371-381.