



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

Síntesis y propiedades luminiscentes del sistema $Y_3Al_5O_{12}$ dopado con Ce(III).

TESIS

Que para obtener el título de:

Licenciada en Química

Presenta

América Ávalos Almazán

Asesor: Dra. Ana Leticia Fernández Osorio

Cuautitlán Izcalli, Estado de México 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

U. N. A. M.
ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
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 comunicar a usted que revisamos la: **Tesis**

Síntesis y propiedades luminiscentes del sistema Y3Al5O12 dopado con Ce (III).

Que presenta la pasante: **América Ávalos Almazán**

Con número de cuenta: **307070984** para obtener el Título de la carrera: **Licenciatura en 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 HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 28 de octubre de 2015.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dra. Ana Leticia Fernández Osorio	
VOCAL	I.M.E. Ángel Rueda Ángeles	
SECRETARIO	Dr. Alejandro Solano Peralta	
1er. SUPLENTE	Q. Lidia Elena Ballesteros Hernández	
2do. SUPLENTE	Dra. Sandy María Pacheco Ortín	

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

IHM/mmgm*

ÍNDICE

Agradecimientos-----	1
Resumen-----	2
Objetivo general-----	3
Objetivos particulares-----	3
Hipótesis-----	3

Capítulo 1 Antecedentes

1.1 Luminiscencia-----	4
1.1.2 Aspectos teóricos-----	7
1.1.3 Principio de Franck-Condon-----	9
1.1.4 Campo cristalino-----	11
1.1.5 Transiciones electrónicas-----	14
1.1.6 Estructuras anfitrionas-----	15
1.2 Nanociencia y nanotecnología-----	16
1.3 Estructura cristalina de tipo granate-----	20
1.3.1 Estructura cristalina YAG-----	21
1.4 Propiedades físicas y químicas de $Y_3Al_5O_{12}$ -----	22
1.5 Metales de tierras raras-----	23
1.5.1 Características del ion Ce^{3+} como activador-----	24
1.6 Soluciones solidas-----	25
1.7 Métodos de preparación de YAG y YAG:Ce-----	26

1.8 Técnicas de caracterización-----	30
Capítulo 2 Trabajo experimental	
2.1 Síntesis del sistema $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ -----	40
Capitulo 3 Resultados y discusión	
3.1 Características físicas de los compuestos sintetizados-----	43
3.2 Análisis de estructuras cristalinas-----	44
3.3 Espectros de foto-luminiscencia-----	48
3.3 Microscopia electrónica de transmisión-----	52
Conclusiones -----	54
Referencias bibliográficas -----	55
Anexos -----	62
Anexo 1 Cálculos estequiométricos	
Anexo 2 Tarjeta de datos cristalográficos de YAG	

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por permitir forjarme en sus aulas como profesionista. Agradezco a los miembros del jurado por sus acertados comentarios y por la disposición brindada hacia mi persona, agradezco al proyecto PAPIIT IT101416 por su apoyo y de manera muy especial le doy gracias a mi tutora la Doctora Ana Leticia Fernández ya que sin su ayuda y conocimiento no hubiese sido posible realizar este proyecto.

A mis padres agradezco su apoyo, dedicación y el especial interés en que mi educación se basara en valores y conocimientos, a mi padre por enseñarme a ser una luchadora incansable, a mi madre por no permitir que ningún obstáculo truncara mis sueños.

Le doy las gracias a mi hermano Gerardo quien siempre ha sido mi compañero en la vida y de quien he aprendido que todo se puede conseguir con dedicación y un poco de suerte.

Gracias a mis compañeros, amigos y familiares por ser una parte fundamental de mi vida personal y profesional.

No hay que temer a nada en la vida, solo hay que comprender

Marie Curie

Resumen

La sociedad siempre ha requerido de la producción de luz, las formas en que se ha producido a través de los tiempos es un ejemplo de cómo se ha incrementado nuestro entendimiento acerca de los procesos físicos y químicos que conducen a nuevos principios de generación de luz.

Los materiales luminiscentes también llamados fósforos, tienen la propiedad de emitir luz en la región visible e infrarrojo del espectro electromagnético cuando son excitados con diferentes tipos de energía. Estos materiales pueden ser de naturaleza orgánica e inorgánica siendo estos últimos, en su mayoría materiales sólidos que consisten de una estructura anfitriona dopada con impurezas.

Los materiales luminiscentes se aplican en sistemas de iluminación, en todo tipo de pantallas, en diodos emisores de luz (LEDs por su acrónimo en inglés), como pigmentos. En el área biomédica se utilizan en diagnósticos médicos: sensores biológicos y marcadores fluorescentes de pruebas biológicas y en la técnica de bio-imágenes.

En este trabajo de tesis se sintetizaron nano-partículas del sistema luminiscente formado por la estructura anfitriona $Y_3Al_5O_{12}$, también conocido como YAG (granate de Ytrio y aluminio), dopada con el ión Ce^{3+} , es decir se forma una disolución sólida con estequiometría $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ donde $x= 0, 0.06, 0.09$ y 0.12 , mediante el método de coprecipitación en soluciones acuosas, y su caracterización mediante las técnicas de difracción de rayos X (método de polvos), espectroscopía de fluorescencia (muestras sólidas) y microscopía electrónica de transmisión. Todo ello con el fin de estudiar las propiedades foto-luminiscentes de las nano-partículas de YAG:Ce, sintetizadas en este trabajo, y comparar los resultados con los que presentan para este mismo sistema con otros tamaños de partícula.

Objetivos

Objetivo general

Sintetizar y determinar las propiedades foto-luminiscentes del sistema $Y_3Al_5O_{12}$ dopado con Ce^{3+}

Objetivos particulares

- Sintetizar el sistema $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ para $x= 0, 0.06, 0.09$ y 0.12 mediante el método de co-precipitación y posterior tratamiento térmico.
- Determinar la composición química y estructura cristalina de las diferentes fases sólidas obtenidas mediante difracción de rayos X (método de polvos).
- Determinar las propiedades foto-luminiscentes, mediante los espectros de excitación y emisión de las diferentes muestras a temperatura ambiente.
- Estudiar la morfología de los compuestos, mediante microscopia electrónica de transmisión

Hipótesis

Con el método de síntesis utilizado se espera obtener nanopartículas con tamaños menores a 10 nm y que se presenten cambios en las propiedades luminiscentes, en este caso las posiciones de las bandas de excitación y emisión dentro de los espectros.

Capítulo 1 Antecedentes

1.1. Luminiscencia

En la actualidad, la luminiscencia se define como el fenómeno donde un material previamente excitado emite radiación visible o infrarroja, sin elevar su temperatura.

Los materiales luminiscentes también llamados fósforos, tienen la propiedad de emitir luz en la región visible e infrarrojo del espectro electromagnético cuando son excitados con diferentes tipos de energía [1].

La luminiscencia puede ocurrir como resultado de diferentes fuentes de energía de excitación (Figura 1.1)

Foto-luminiscencia utiliza radiación electromagnética (Visible o U.V.) (a).

Electro-luminiscencia utiliza un campo eléctrico (b).

Quimi-luminiscencia utiliza energía derivada de una reacción química (c).

Cátodo-luminiscencia utiliza electrones para promover la energía (d) y.

Bio-luminiscencia utiliza energía derivada de reacciones bioquímicas (e). Entre otros

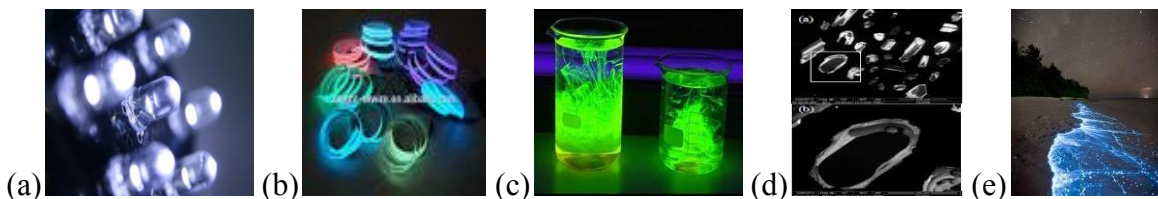


Figura 1.1 Tipos de luminiscencia de acuerdo al origen de excitación

El primer registro de luminiscencia data cuando el italiano Vincenzo Cascariolo en 1602 encontró que el mineral barita (BaSO_4) podía emitir luz durante la noche si en el día se exponía a la luz solar. Poco después, en 1669, un comerciante y aficionado alquimista alemán, Hennig Brand, logró extraer de la orina una sustancia sólida que brillaba en la oscuridad, la cual dio lugar al término fosforescencia (del griego $\phi\omega\varsigma\phi\epsilon\rho\epsilon\iota\nu$, fósforo, y que significa 'portador de luz'). Posteriormente, en 1786, el poeta y coleccionista de minerales, Johann Wolfgang von Goethe, demostró que al enviar luces de colores a un cristal de barita, sólo el color azul inducía luminiscencia pero los demás no. En 1852, Georges Stokes

observó un nuevo fenómeno de luminiscencia mientras estudiaba la fluorita (CaF_2), al cual llamó fluorescencia y describió el Desplazamiento de Stokes que enuncia que la longitud de onda emitida debe ser mayor al de la radiación de excitación. En 1859 Edmond Becquerel demostró que la fluorescencia era de hecho un fenómeno de fosforescencia pero de muy corta duración, e hizo hincapié en que la fluorescencia roja de la calcita (CaCO_3) se debía a la presencia de trazas de manganeso en el mineral, identificando por primera vez el papel de los activadores de fluorescencia [2-4].

Los materiales luminiscentes pueden ser de naturaleza orgánica e inorgánica siendo estos últimos, en su mayoría materiales sólidos que consisten de una estructura anfitriona dopada con impurezas de cationes de metales de transición o de tierras raras.

De esta manera, los fósforos inorgánicos deben su propiedad de ser emisores de luz (luminiscencia) a la presencia de defectos, ya sean algunos propios del cristal (intrínsecos) y otros generados por la incorporación de iones ajenos a la red (extrínsecos).

La estructura anfitriona debe ser transparente a la radiación de excitación para que sea precisamente el ion activador quien genere la luminiscencia. Un sitio cristalino, conformado por el ion activador y sus ligantes, es llamado centro luminiscente [5].

Las transiciones ópticas en el ion activador se dan gracias a que la capa de valencia se encuentra electrónicamente incompleta. Por excelencia los elementos que cumplen este requisito son los metales de transición (MT) y los elementos de tierras raras (ETR), también definidos como metales de transición interna, cuyas transiciones electrónicas están sujetas a la influencia electrostática que ejercen los átomos vecinos en la estructura cristalina, concepto mejor conocido como teoría del campo cristalino.

En particular, los activadores del grupo de los lantánidos (L_n) tienen propiedades íntimamente relacionadas con los orbitales $4f$, la amplitud radial de su función es menor que la de los orbitales $5s$ y $5p$, por lo que la estabilización del campo cristalino no influye en gran medida con sus propiedades espectroscópicas, como en el caso de metales de transición, mostrando por lo general líneas espectrales definidas y prácticamente insensibles a la naturaleza de los ligantes [6].

El primer dispositivo luminiscente contenía solo un tipo de fósforo. La luz emitida no era blanca sino de color. El azul emitido por 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. 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 se muestran ejemplos en la figura 1.2



Figura 1.2 Materiales luminiscentes

Dos tipos de fotoluminiscencia se pueden diferenciar asociados con el tiempo que transcurre entre la excitación y la emisión, para un intervalo corto de tiempo ($\tau \leq 10^{-8}$ s) entre la excitación y la emisión, el proceso se conoce como fluorescencia en tanto, 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 [7].

Los materiales luminiscentes se aplican en sistemas de iluminación, en todo tipo de pantallas, en diodos emisores de luz (Leds), como pigmentos. En el área biomédica se utilizan en diagnósticos médicos, sensores biológicos y marcadores fluorescentes de pruebas biológicas y en la técnica de bio-imágenes [8-11].

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's), comunicaciones y dispositivos de mediciones precisas, por citar solo algunas

En forma de polvos tienen una gran aplicación potencial como pigmentos luminiscentes que absorben luz 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. Se utilizan como pigmentos en decoración de zapatos, gorras, equipo de pesca,

artículos de gimnasia, en arquitectura, decoración, transportación, como se muestra en la figura 1.3.



Figura 1.3 Aplicaciones como pigmentos fluorescentes

1.1.2 Aspectos Teóricos

El fenómeno de luminiscencia involucra dos etapas, absorción de energía y emisión de radiación electromagnética en la región visible e infrarrojo del espectro electromagnético.

Los materiales fotoluminiscentes (se excitan con radiación electromagnética) generalmente requieren una estructura cristalina anfitriona como ZnS , $CaWO_4$, Zn_2SiO_4 , etc., las cuales admiten en sus estructuras cristalinas pequeñas cantidades de centros activos denominados activadores de luminiscencia que generalmente son cationes transicionales y de tierras raras tales como: Mn^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Eu^{2+} ó Ce^{3+} como se muestra en la figura 1.4.

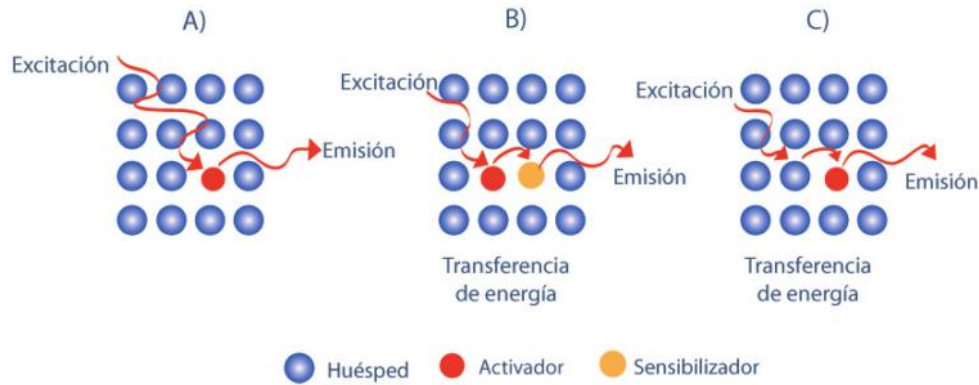
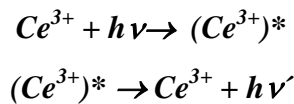


Figura 1.4 Representación de luminiscencia con un activador en la red cristalina

El proceso de luminiscencia puede resumirse de la siguiente manera, en donde $h\nu$ y $h\nu'$ representan la radiación electromagnética absorbida y emitida, respectivamente, y en donde el asterisco representa un estado excitado;



El modo de operación de los materiales 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 (la energía de la emisión de fluorescencia es menor que la energía de absorción) [12].

Los materiales luminiscentes son en su mayoría materiales sólidos inorgánicos que consisten de una estructura cristalina anfitriona, usualmente dopada con impurezas, la concentración de éstas debe ser pequeña (menor al 10 % en mol), ya que se reporta que a altas concentraciones la eficiencia de la luminiscencia disminuye.

En principio, si la concentración del ion activador en la estructura anfitriona aumenta, también lo hará la intensidad de luminiscencia; esto es válido si consideramos que se incrementa la cantidad de centros luminiscentes emisores de luz. Sin embargo, arriba de cierta concentración crítica, la intensidad de luminiscencia comienza a decrecer y es considerada como una concentración de extinción de emisión en el sistema, donde debido a la reducción de la distancia promedio entre centros luminiscentes, se favorece la transferencia de energía por relajación transversal, es decir un centro luminiscente excitado se relaja a un nivel intermedio transmitiendo parte de su energía a otro centro luminiscente

cercano, quien por la cantidad de energía adquirida solo logra excitarse a un nivel en el cual no es radiativo, esto es un mecanismo de auto-extinción. Además, durante estos mecanismos la energía puede migrar a defectos en el cristal que actúan como trampas de extinción de luminiscencia [13,14].

1.1.3 Principio de Franck-Condon

Este principio desempeña un papel importante en entender la naturaleza de las transiciones ópticas en iones activadores en sólidos [15].

De acuerdo a este principio la absorción de un fotón es un proceso instantáneo durante el cual el núcleo es enormemente pesado comparado con electrones. Las transiciones electrónicas ocurren en una escala de tiempo muy corta comparada con el movimiento nuclear, así que la probabilidad de las transiciones electrónicas se calcula con la posición nuclear fija. Entonces una transición electrónica se considera es una transición vertical, durante la absorción de luz la cual ocurre en femto-segundos a nano- segundos, los electrones se pueden mover pero el núcleo no. El núcleo no tiene tiempo para ajustarse durante el proceso de absorción, y se ajusta después del proceso de absorción, creando vibraciones. Esto se ilustra en la figura 1.5 que muestra el diagrama de energía potencial, en donde la abscisa representa la distancia entre núcleos, Q .

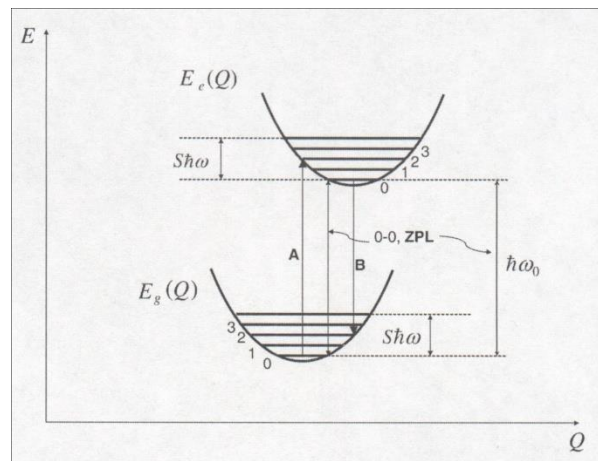


Figura 1.5 Diagrama Franck-Condon de estados fundamental y excitado del centro activador en sólidos

Las dos curvas muestran la energía potencial del centro óptico como función de esta distancia para los estados fundamental, E_g y excitado, E_e . La excitación se representa por una línea vertical, flecha A, atraviesa la curva superior más arriba que el punto más bajo, el centro activador entra en una configuración de no equilibrio y necesita relajarse a un estado de baja energía. Este proceso de relajación involucra radiación de fonones, la cual es característica de los modos de vibración de la red cristalina. Sin embargo hay una excepción: el caso de la transición 0-0 en la cual las líneas de emisión y absorción son llamadas líneas de fonón cero (ZPLs), las cuales resultan de transiciones entre los estados de vibración más bajos de los niveles electrónico fundamental y del estado excitado.

El proceso de relajación se denota con una flecha vertical hacia abajo. Este proceso de relajación toma lugar en tiempos que van de femto-segundos a nano-segundos. Durante el proceso de relajación casi toda la energía de vibración en el centro excitado se pierde por energía de intercambio con fonones, produciendo calor en el sistema. Después de la relajación, el centro necesita relajarse más a través de una transición electrónica entre los niveles del estado excitado y del estado fundamental del electrón. Este proceso se llama luminiscencia, empieza cerca del fondo de la curva de potencial superior, flecha vertical B y atraviesa la curva de potencial inferior. Similar al proceso de absorción, la transición de luminiscencia no llega hasta la parte más profunda del estado fundamental y parte de la energía se convierte en energía de vibración.

Como se muestra en el diagrama, el proceso de absorción - emisión contiene dos periodos de disipación de energía, este fenómeno crea el corrimiento de Stokes, muestra que el espectro de emisión tiene una frecuencia de luminiscencia más baja que la frecuencia de absorción. Durante las transiciones electrónicas en sólidos, un centro óptico presenta un cambio en su posición respecto a su centro de red.

Las energías de relajación en el estado fundamental y excitado pueden ser expresadas como un producto de la energía del fonón y el factor de Huang-Rhys (S).

La curvatura de la curva parabólica (determinada por la fuerza de enlace), la frecuencia del fonón, y los factores Huang-Rhys son los mismos para el estado fundamental y excitado.

Los espectros de luminiscencia pueden consistir de bandas de emisión agudas (el ancho de la banda es típicamente de unos pocos nm), pero también hay bandas anchas, las cuales pueden tener anchos que exceden los 50 nm en la parte visible del espectro. Las bandas

anchas de emisión son observadas cuando el enlace químico en el estado fundamental y excitado difiere considerablemente. Esto se relaciona con el cambio en el equilibrio de las distancias entre el ion activador y su inmediato ambiente químico [16].

1.1.4 Campo cristalino

La teoría del campo cristalino, originalmente desarrollada por van Hans Bethe y John Hasbrouck van Vleck en los años 1930 para sólidos, aplicada a la química de coordinación, establece que en el elemento central (metal) los electrones de valencia se encuentran en los orbitales "d" del metal, cuando este ión metálico se encuentra aislado (sin ninguna especie que le rodee) los 5 orbitales "d" estarán degenerados, es decir, todos estos orbitales tendrán la misma energía. Cuando los ligantes se acercan al catión central ejercerán una interacción con los orbitales de valencia debido al campo eléctrico del ligante (los ligantes son bases de Lewis que donan pares de electrones), esta interacción provocará que se rompa la degeneración en los orbitales "d" del centro metálico y habrá una separación, o desdoblamiento energético de los orbitales, el cual inicialmente depende de la geometría que adopten los ligantes alrededor del metal [17,18].

El caso más común es para la geometría octaédrica, en la cual el catión metálico se encuentra rodeado de 6 ligantes, los 5 orbitales d se desdoblan en dos tipos de orbitales d, los t_{2g} formados por 3 orbitales situados entre los ejes y los e_g formados por dos orbitales situados sobre los ejes, como se muestra en la Figura 1.6

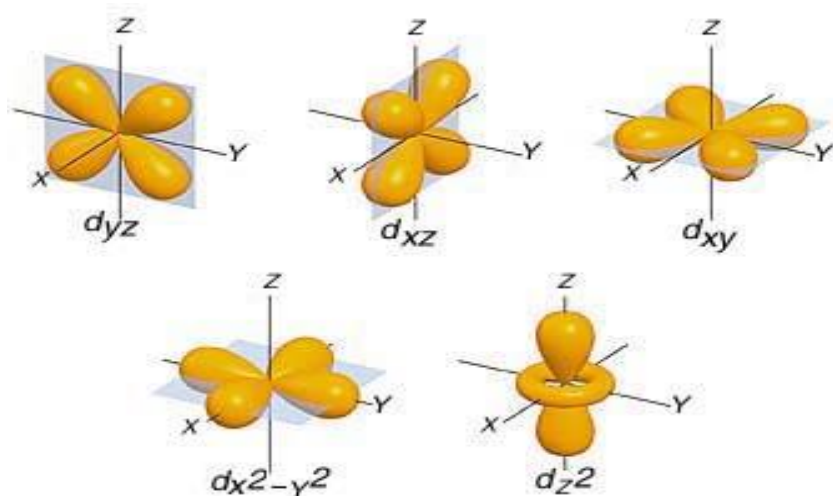


Figura 1.6 Disposición espacial de los orbitales t_{2g} y e_g

Se considera que los ligantes entrarán sobre los ejes, así que los orbitales que se encuentran sobre los ejes (d_z^2 y $d_{x^2-y^2}$) sufrirán un incremento de energía debido a la interacción directa con el campo de los ligantes, por el contrario, los orbitales que se encuentran entre los ejes bajarán su energía, entonces existe una diferencia de energía entre estos, comúnmente llamada $10Dq$, se muestra en las figura 1.7 para el caso de geometría octaédrico y tetraédrico [19].

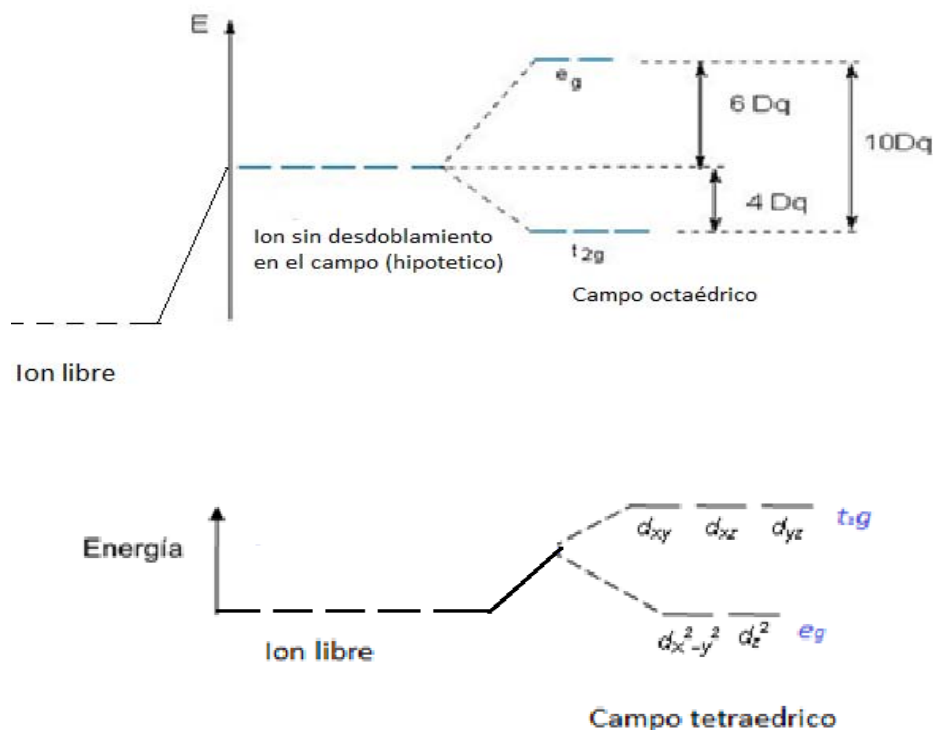


Figura 1.7 Desdoblamiento de orbitales "d" en campo tetraédrico y octaédrico

Una vez establecido el rompimiento de la degeneración de los orbitales "d" simplemente hay que seguir las reglas comunes para el llenado de los electrones tomando en cuenta la magnitud del $10Dq$.

La diferencia de energía entre los orbitales t_{2g} y e_g depende directamente de la interacción entre el catión metálico con los ligantes, aquellos ligantes que desdoblen mucho el campo se llamarán ligantes de campo fuerte y por el contrario ligantes que desdoblen poco el campo serán llamados ligantes de campo débil [20].

Cuando se incide radiación electromagnética (ultravioleta o visible) sobre compuestos de coordinación, en donde están involucrados cationes de metales de transición, se presenta el fenómeno de absorción de luz y genera transiciones electrónicas en los cationes metálicos.

Por otro lado, los lantánidos son elementos que forman parte del periodo 6 de la tabla periódica y generalmente son abundantes con un estado de oxidación trivalente para el cual se han removido los electrones de los orbitales $6s$ y $5d$ adoptando una configuración electrónica estable $[\text{Xe}]4f^n$ [21].

Los electrones son atraídos fuertemente por el núcleo impidiendo su expansión, debido a que la capa de valencia de un elemento lantánido contiene orbitales atómicos $4f$. Los orbitales atómicos $4f$ están muy ocultos y los electrones $4f$ no están disponibles para el enlace covalente. Normalmente, tampoco es posible, desde el punto de vista energético, la ionización más allá del ión M^{3+} y esto conduce a un estado de oxidación característico de +3 en toda la fila desde La hasta Lu. El gran tamaño de los metales lantánidos se debe a que en sus complejos, son comunes los números de coordinación elevados (> 6). El desdoblamiento del conjunto de orbitales f degenerados en el campo cristalino es pequeño ($\Delta_o \approx 1 \text{ KJmol}^{-1}$) y las consideraciones de estabilización del campo cristalino son de poca importancia en la química de lantánidos. Las preferencias entre diferentes números de coordinación y geometrías suelen estar controladas por efectos estéricos. En los espectros electrónicos de los iones de metales lantánidos, las absorciones debidas a transiciones $f-f$ son finas, pero las bandas debidas a transiciones $4f-5d$ son anchas.

Los 7 orbitales “f” se muestran en la figura 1.8

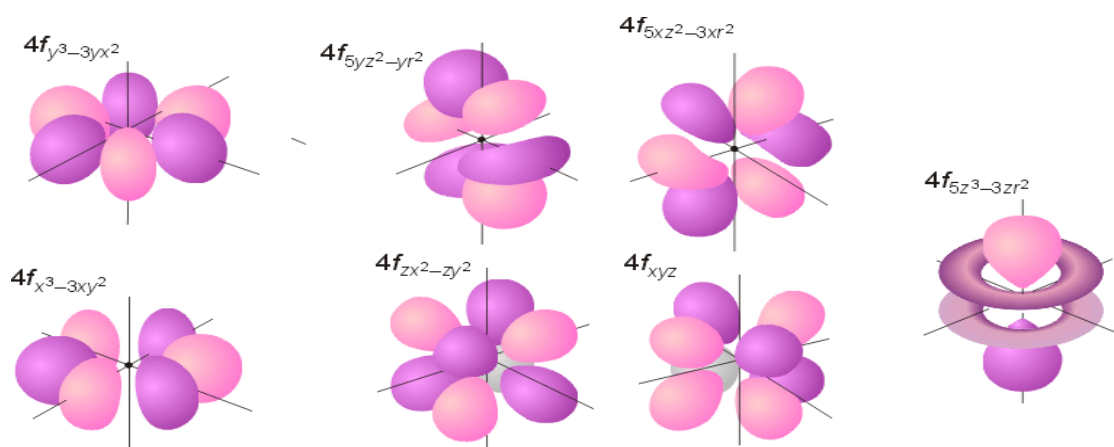


Figura 1.8 Representación esquemática y disposición espacial de los 7 orbitales f

1.1.5 Transiciones Electrónicas

Los estados electrónicos de un elemento se simbolizan con términos espectrales que representan un código de letras para las combinaciones de los números cuánticos de momento angular orbital total L , de espín total S expresado como multiplicidad $2S+1$, y de acoplamiento espín-orbita J , $^{2S+1}L_J$ [22].

1. El espín total no puede cambiar, $\Delta S=0$;
2. El cambio en el momento angular de orbital puede ser $\Delta L=0, \pm 1$, pero $L=0 \leftrightarrow L=0$ no es permitido;
3. El cambio en el momento angular total puede ser $\Delta J=0, \pm 1$, pero $J=0 \leftrightarrow J=0$ no es permitido;
4. Las funciones de onda inicial y final deben cambiar en paridad. Paridad está relacionada con la suma de el momento angular de orbital sobre todas las elecciones Σl_i , las cuales pueden ser par o impar; solo las transiciones par \leftrightarrow impar son permitidas.

Para que se produzca la emisión en un elemento primero debe producirse una transición por absorción de luz desde el estado fundamental a un estado excitado, posteriormente ocurre una relajación en el sistema antes de presentarse una transición radiativa a estados de baja energía.

Estas transiciones, inducidas por interacciones entre el elemento de dipolo eléctrico y el campo eléctrico de la radiación incidente, son llamadas transiciones dipolares eléctricas. Las transiciones ópticas que puedan ocurrir entre los niveles de energía estarán sujetas a un conjunto de reglas de selección que reflejan las restricciones sobre los cambios de estado disponibles para un átomo o molécula, cualquier transición que viole una regla de selección se considera prohibida.

La regla de selección de Laporte la cual dice que cuando la luz interacciona con un compuesto y es absorbida, se presentan transiciones electrónicas en las cuales debe existir un cambio en el momento dipolar. Esta regla permite transiciones que tienen cambio de paridad, es decir, que cumplan la condición $\Delta l = \pm 1$. Sin embargo, una transición prohibida

por esta regla puede producirse cuando la centrosimetría de un cristal se rompe debido a vibraciones que distorsionan su nube electrónica creando transiciones de tipo vibrónico parcialmente permitidas o transiciones de dipolo eléctrico forzadas.

La regla de selección de espín, enuncia que las transiciones que implican un cambio en la multiplicidad (o número de electrones desapareados) son prohibidas.

La regla de selección de espín indica que las transiciones son permitidas solo cuando no hay variación en la multiplicidad, es decir, $\Delta S=0$. Para estados J , las transiciones permitidas serán aquellas donde $\Delta J = \pm 1, 0$, pero las transiciones $J=0 \rightarrow J=0$ quedan prohibidas [23,24].

El tiempo de decaimiento se define como el tiempo para el cual la intensidad máxima de emisión disminuye a $1/e$ de su valor o bien cuando disminuye aproximadamente a un 37% de su valor máximo, después de quitar la fuente de excitación. El tiempo de decaimiento del estado excitado al estado fundamental se expresa como: $I(t) = I_0 \exp(-t/\tau)$ donde:

I_0 es la intensidad en tiempo cero; y τ es el tiempo de decaimiento [25].

1.1.6 Estructuras anfitrionas

Existe una variedad de combinaciones estructura anfitriona/activador.

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

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

Un fósforo que se usa mucho en sistemas de iluminación es apatita doblemente dopado con Mn^{2+} y Sb^{3+} . Fluorapatita es $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 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 televisión requieren tres colores primarios que se producen por catodo-luminiscencia en la Tabla 1 se muestran las estructuras anfitrionas con el activador y sus colores de emisión.

Tabla 1. Estructuras y colores de emisión

Estructura	Color de emisión
$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$	Rojo
$\text{ZnS}:\text{Ag}^+$	Azul
$\text{ZnS}:\text{Cu}^+$	Verde

Se muestran ejemplos de aplicaciones en la Figura 1.9



Figura 1.9 Variedad de combinaciones estructura anfitriona /activador para lograr distintos colores ($\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{ZnS}:\text{Ag}^+$, $\text{ZnS}:\text{Cu}^+$)

1.2 Nanociencia y Nanotecnología

La química estudia átomos y moléculas cuyas dimensiones generalmente son menores a 1 nm, la física de la materia condensada estudia sólidos de arreglos de átomos o moléculas de dimensiones mayores a 100 nm (régimen de micro-escala). Existe un intervalo entre estas dos escalas, este es el régimen de nano-escala, que se encuentra entre 1- 100 nm y equivale aproximadamente entre $10 - 10^6$ átomos o moléculas por partícula. En este intervalo de nano-escala las leyes de la química cuántica y la mecánica clásica no se sostienen [26].

En compuestos sólidos cuyas partículas presentan tamaños entre 1-100 nm y donde existe un enlace químico fuerte, la deslocalización de electrones puede ser extensiva y la extensión de la deslocalización puede variar con el tamaño del sistema. Este efecto

acoplado con cambios electrónicos estructurales genera diferentes propiedades físicas y químicas a las que presentan los mismos sistemas en el régimen de micro-escala (mayores a 100 nm).

Estas propiedades incluyen propiedades magnéticas, ópticas, puntos de fusión, calores específicos y reactividad en superficie. La nano-ciencia es el campo de la ciencia que estudia las síntesis, caracterización, de los nano-materiales y la nanotecnología estudia las aplicaciones de las propiedades que presentan los nanomateriales [27].

Este campo de estudio abarca no solo la química y la física de estado sólido, abarca también disciplinas tales como electrónica, matemáticas e ingeniería. De particular importancia para la química son las energías de superficie y morfología que presentan las nanopartículas y las cuales son dependientes del tamaño. Las grandes áreas superficiales que presentan los polvos nanocrystalinos afecta la reactividad química. Así por ejemplo una partícula de Fe de 3 nm tiene el 50% de sus átomos en superficie, y una de 30 nm solo el 5% en superficie.

Entonces las propiedades que presentan las nanopartículas dependen del tamaño de éstas, por ejemplo nanopartículas de oro de diámetro entre 1-2 nm exhiben excelentes propiedades catalíticas, mientras que el oro es químicamente inerte en diámetros mayores a 100 nm.

Las áreas de aplicación de los nano-materiales son: farmacia, dispositivos de almacenamiento de información, dispositivos magnéticos, ópticos, refrigeración, nano-cerámicos, celdas solares, purificación de agua, adsorbentes, catalizadores, sensores, baterías, etc. [28].

La nanotecnología es el diseño y la manipulación de nanomateriales de tal manera que emerjan propiedades novedosas o mejoradas. Es una nueva área del 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 aún 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 [29].

Con la nanotecnología, el reordenamiento de los átomos en un arreglo nos puede llevar a crear otros materiales; por ejemplo, tomando la mina de un lapicero y reordenando sus átomos de carbono, podemos hacer un diamante. No solo se pretende reestructurar materiales, sino también crear nuevas estructuras con características específicas, con la finalidad de hacer mejoras en las áreas de construcción, almacenamiento de datos o disminución de espacio.

Hoy existen diferentes tipos de estructuras que se fabrican a escala nanométrica; por el momento, estas estructuras suelen tener una geometría básica, siendo las más usuales los nanotubos, nanohilos, nanoesferas, nanocristales y nanoconos, entre otros. La mayoría de esas nanoestructuras aún se encuentra en una etapa de investigación y desarrollo, pero día con día se mejoran o surgen otras nuevas, por ello es muy difícil identificarlas.

Nanotubos: Los nanotubos son tubos geoméricamente cilíndricos con diámetros aproximados entre 3-7 nm (Figura 1.10).

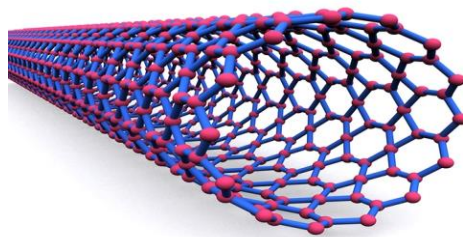


Figura 1.10 Ejemplo de la estructura de los nanotubos

Nanohilos o nanoalambres: Son nanoestructuras que tienen forma de varas largas, con un diámetro de nanoescala y una longitud de dimensiones mucho más grande (mayores a los 2 μ m), como se muestra en la figura 1.11

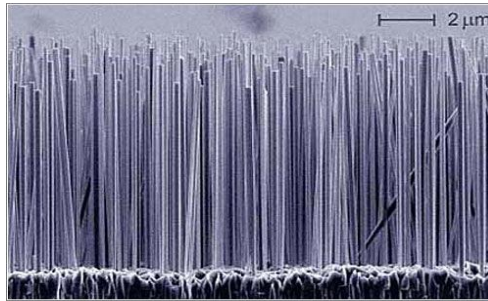


Figura 1.11 Estructura de nanohilos

Nanocrisales: Son un tipo de cristales que se preparan de manera especial para lograr la escala nanométrica tienen gran utilidad en la industria (figura 1.12).

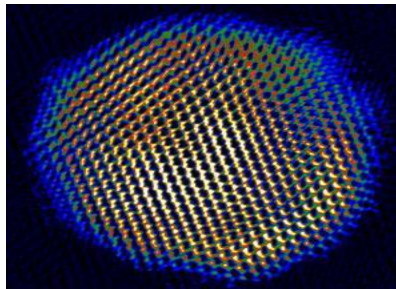


Figura 1.12 Ejemplo de nanocrisales

Nanoesferas: Cápsula metalorgánica, Con la incorporación del metal puede disponer de las propiedades intrínsecas del metal, como el magnetismo, la fluorescencia o la conductividad, que pueden ser interesantes en aplicaciones médicas como el radiodiagnóstico, la electrónica o los sensores (Figura 1.13).

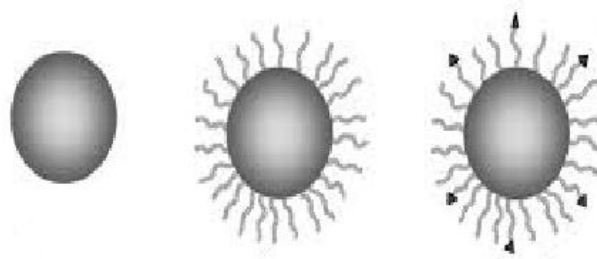


Figura 1.13. Ejemplo de nanoesferas

Nanoconos: Nanopartículas generalmente de carbono útiles en catálisis (Figura 1.14).

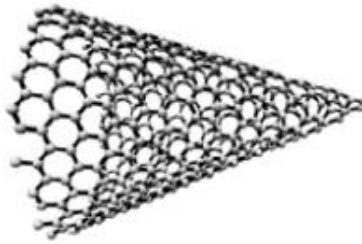


Figura 1.14. Estructura de los nanoconos

1.3 Estructura cristalina de tipo granate

Los granates son un grupo de silicatos minerales tienen como fórmula general $A_3B_2C_3O_{12}$ donde B y C pueden ser el mismo tipo de átomo o ion, como en $Y_3Al_5O_{12}$ (denominado YAG por su abreviatura en inglés) o con diferentes átomos o iones como en $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}$. La estructura es cúbica centrada en cuerpo y el grupo espacial que la representa es el $Ia3d$, presenta tres posiciones cristalográficas diferentes, adecuadas para el acomodamiento de iones dopantes: c, a y d, con números de coordinación 8, 6 y 4 respectivamente. Los iones A están rodeados por un dodecaedro distorsionado de 8 ligantes oxígeno, los iones B están rodeados por un octaedro distorsionado trigonal de ligantes oxígeno y los iones C rodeados de un tetraedro con ligantes oxígeno [30].

La estructura está formada por cadenas de tetraedros, octaedros y cubos unidos por vértices como se observa en la Figura 1.15

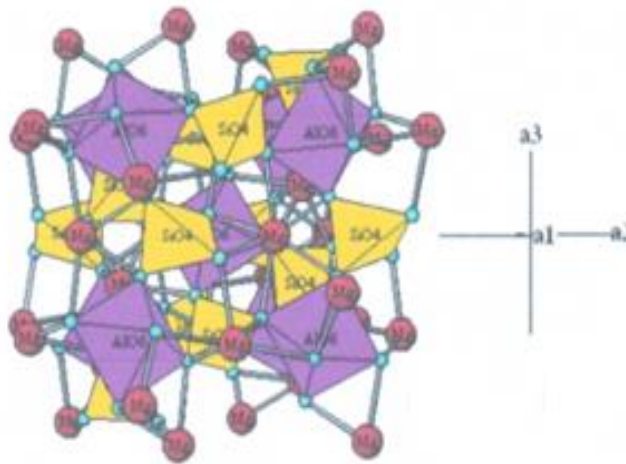


Figura 1.15 Representación de la estructura cristalina tipo granate

Se han encontrado compuestos con estructura de granate de toda la gama de colores excepto azules. La alta dureza y la ausencia de foliación favorecen el uso de los granates como gemas. Algunos ejemplos de compuestos con esta estructura son: Piropo ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), Almandino ($\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), Espesartina ($\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), Uvarovita ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, Grosularia ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) y la Andradita ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) entre otros [31].

Los granates constituyen una de las principales familias que se comportan como estructuras anfitrionas de cationes activadores de luminiscencia, especialmente para iones lantánidos trivalentes.

1.3.1 Estructura cristalina de YAG

El $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ presenta estructura cristalina cúbica centrada en cuerpo, a la cual se le conoce como estructura de tipo granate, porque los cristales del compuesto $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ con esta estructura cristalina presentaba un color rojo similar a la fruta granada. Entonces el compuesto se conoce también como YAG por las letras iniciales de Ytrio-Aluminio-Granate.

El sistema cerámico basado en óxidos de ytrio y aluminio, incluye tres fases cristalinas: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ y YAlO_3 , de los cuales las dos primeras son estables y la última es meta-estable.

Presenta estructura cúbica centrada en cuerpo con parámetro de red $a = 12.00\text{\AA}$. Los números de coordinación para los iones 3Y^{3+} se encuentran localizados en sitios pseudo-cúbicos con un número de coordinación igual a 8, dos de los cinco iones de Al^{3+} se encuentran en sitios octaédricos con número de coordinación igual a 6; los otros 3 iones de Al^{3+} se encuentran en una posición tetraédrica con número de coordinación igual a 4 y todos los oxígenos son idénticos y cada uno está unido a un sitio tetraédrico, a un sitio octaédrico y dos a sitios dodecaédricos [32].

El YAG presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo (ccc) la celda unitaria contiene 8 unidades de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ conteniendo 80 átomos por celda unitaria (160 átomos) como se ve en la figura 1.16 en donde las esferas rojas representan los átomos de oxígeno, las esferas negras representan los átomos de Y, y las esferas grises representan los átomos de Al.

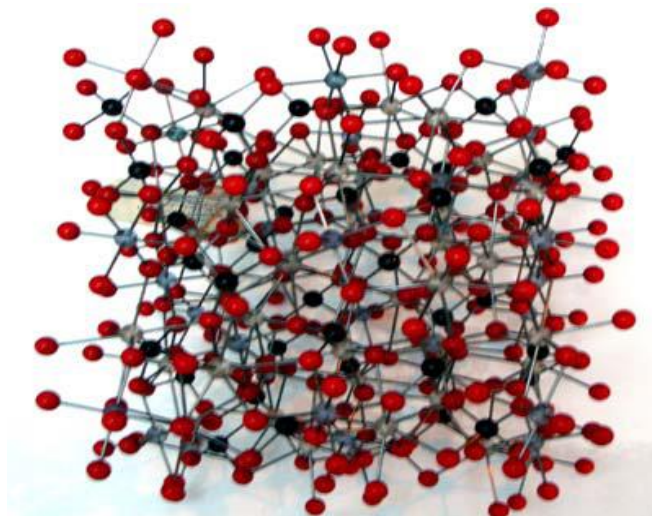


Figura 1.16 Estructura cristalina del YAG

1.4 Propiedades físicas y químicas de $Y_3Al_5O_{12}$

El YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) es un óxido con una alta importancia tecnológica que puede ser empleado en muchas aplicaciones. Su resistencia a elevadas temperaturas y su compatibilidad y carencia de reacción con la alúmina también sugiere aplicaciones cerámicas de ingeniería, ya sea en forma monolítica, como un recubrimiento, como fibras o como precipitados en compuestos cerámicos reforzados. El YAG también ha sido utilizado para aplicaciones cerámicas de alta temperatura debido a su alta estabilidad térmica.

La más interesante propiedad óptica de YAG es que es transparente a la radiación visible [33]. Cuando se introducen cationes de tierras raras en su estructura se le dota de una nueva funcionalidad que es la actividad láser. El YAG es un candidato perfecto para este tipo de aplicaciones láser debido a su baja expansión térmica, alta transparencia óptica, dureza, y estabilidad general contra cambios químicos y mecánicos, alta conductividad térmica y excelentes propiedades físicas y químicas. Así, el YAG es habitualmente dopado mediante la introducción cationes de tierras raras. Entre los cationes de tierras raras empleadas en el dopaje del YAG se destaca el Yb^{3+} (Yb:YAG) empleado como diodo-láser. El Er^{3+} (Er:YAG) ampliamente empleado en aplicaciones médicas o el Eu^{3+} (Eu:YAG) empleado como tubo catódico [34].

El YAG dopado con Nd^{3+} (Nd:YAG) es uno de los materiales láser más conocidos. Debido a su elevada conductividad térmica ha sido ampliamente utilizado en aplicaciones

comerciales, médicas (oftalmología, cosmética, dental, etc) militares e industriales desde su descubrimiento en 1964 [35].

1.5 Metales de tierras raras

Las tierras raras están constituidas por los grupos conocidos como lantánidos y actínidos de la Tabla Periódica (figura 1.17). El lantano es un metal del grupo 3, sin embargo, su gran similitud en las propiedades químicas con los elementos del Ce al Lu hace que estos sean clasificados como lantánidos.

La imagen muestra la Tabla Periódica de Elementos con los metales de tierras raras resaltados. El elemento Lantano (La) está resaltado en la tabla principal. Los lantánidos (Ce a Lu) y actínidos (Th a Lr) están mostrados en bloques separados debajo de la tabla principal, también resaltados.

TABLA PERIODICA DE ELEMENTOS																		
1	H																He	
2	Li Be												B C N O F Ne					
3	Na Mg												Al Si P S Cl Ar					
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Ku	Ha													
LANTANIDOS			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
ACTINIDOS			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figura 1.17. Metales de tierras raras en la tabla periódica

El Cerio fue descubierto en 1803 por Martin Heinrich Klaproth y Jöns Jacob Berzelius y de manera independiente también por Wilhelm von Hisinger. El elemento fue nombrado Cerio en honor al planeta descubierto dos años antes, el planeta lleva el nombre de la diosa romana Ceres.

El cerio es un elemento químico con símbolo Ce, con un radio atómico de 114.3pm y número atómico 58. Es uno de los 14 elementos químicos que siguen al lantano en la tabla periódica, denominados por ello lantánidos. El cerio está situado entre el lantano y el praseodimio. Es un metal blando, de color gris metálico similar al hierro, dúctil, que se oxida fácilmente al contacto con el aire y se torna pardo rojizo. El cerio es el más abundante de los elementos de las tierras raras, su abundancia representa solo el 0,0046% en peso de la corteza terrestre, donde aparece disperso en diversos minerales, como lacerita, bastnasita y monacita [36].

El elemento natural está constituido de los isótopos ^{136}Ce , ^{138}Ce , ^{140}Ce y ^{142}Ce . El ^{142}Ce radiactivo tiene una vida media de 5×10^{15} años. El cerio se encuentra mezclado con otras tierras raras en muchos minerales, en particular en monacita (CePO_4) y bastnasita ($(\text{La,Ce})\text{CO}_3\text{F}$), y también se halla entre los productos de la fisión de uranio, torio y plutonio. Existen numerosas aplicaciones comerciales del cerio, entre ellas se incluyen catalizadores, aditivos para combustible para reducir la contaminación ambiental, y se aplica a vidrios y esmaltes para cambiar sus colores. El óxido de cerio es un componente importante de los polvos utilizados para pulir vidrios y fósforos utilizados en pantallas y lámparas fluorescentes. Es utilizado también en la "piedra" o "yesca" de los encendedores.

1.5.1 El ion Ce^{3+} como activador de luminiscencia

Las propiedades de los lantánidos están íntimamente relacionadas con sus configuraciones electrónicas $[\text{Xe}]4f^n$ 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 [37].

La propiedad que presentan los iones de tierras raras y que los diferencia de los iones de metales de transición es que sus electrones $4f$ ópticamente activos permanecen fuertemente localizados sobre el ion y mantienen esta propiedad cuando son incorporados a estructuras anfitrionas. A diferencia de los electrones d en metales de transición cuyo comportamiento es fuertemente afectado por su entorno y muestran deslocalización y sus estados de energía se mezclan con los estados electrónicos de iones de las estructuras anfitrionas.

Los lantánidos 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 en 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 en la mayoría de ellos y sus posiciones son poco modificadas por la red huésped que los incorpora.

La configuración electrónica del ión cerio (Ce^{3+}) es: $\text{Ce}^{3+}: [\text{Xe}] 4f^1$

Los electrones del subnivel f son los encargados de efectuar las transiciones tanto en el proceso de excitación como en el de emisión.

El ión cerio (III) se caracteriza por tener el orbital $4f$ incompleto de electrones, tiene solo un electrón, en estos orbitales caben 14 electrones. La transición que da lugar a la emisión con mayor probabilidad se lleva a cabo entre los niveles $^5\text{D}_1 \rightarrow ^4\text{F}_1$ la cual emite en color amarillo.

Algunos iones de tierras raras (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+}) muestran una banda ancha de emisión, se caracterizan por la relajación de un electrón excitado que regresa del orbital $5d$ al $4f$.

En el ión Ce^{3+} ($4f^1$), su configuración excitada es $5d^1$. El estado fundamental $4f^1$ presenta dos niveles de energía, $^2\text{F}_{5/2}$ y el $^2\text{F}_{7/2}$ separados aproximadamente por 2000 cm^{-1} debido a un acoplamiento espín-órbita. La configuración $5d^1$ es desdoblada por el campo cristalino en 5 componentes. La emisión ocurre de la componente de menor energía de campo cristalino de la configuración $5d^1$, a los dos niveles del estado fundamental. Así que la transición $5d \rightarrow 4f$ es de paridad permitida [38].

Como el orbital $5d$ es más externo entonces el campo cristalino de la estructura anfitriona tiene una gran influencia sobre los electrones $5d$.

1.6 Disoluciones 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 0.1 y 1 % 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. 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 temperaturas elevadas; ambos óxidos poseen estructura cristalina hexagonal y los iones Cr^{3+} y Al^{3+} ocupan sitios octaédricos es decir presentan números de coordinación 6, y se forma la solución sólida que se representa como $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ en donde x puede tomar valores entre $0 \leq x \leq 2$

Además estos compuestos presentan propiedades diferentes a las que presentan el Al_2O_3 y el Cr_2O_3 . Alúmina, Al_2O_3 , es de color blanco y es un material aislante, pero al adicionar pequeñas cantidades de Cr^{3+} (<1%) que sustituyen a los iones Al^{3+} , adquiere un color rojo brillante, esta es la composición de la gema preciosa ruby, que además presenta el efecto láser [39].

Las soluciones sólidas intersticiales se presentan cuando el átomo o catión impureza se coloca en sitios intersticiales, es decir sitios vacíos dentro de la red cristalina.

Si el tamaño del átomo del soluto es mucho más pequeño que el del átomo del solvente, cada átomo de soluto puede ocupar una posición intersticial.

Las técnicas experimentales para estudiar soluciones sólidas son Difracción de rayos X, y métodos basados en 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 los factores de ocupación de los dopantes.

En este trabajo se estudia la solución sólida sustitucional $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ para $x= 0, 0.06, 0.09$ y 0.12

1.7 Métodos de preparación de YAG y YAG:Ce

Método de co-precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico.

Los coloides son partículas individuales, que son más grandes que las dimensiones atómicas, pero lo suficientemente pequeño como para exhibir movimiento browniano. Si las partículas son lo suficientemente grandes, entonces su comportamiento dinámico en suspensión en función del tiempo se regirá por las fuerzas de la gravedad y se dará el

fenómeno de sedimentación, si son lo suficientemente pequeños para ser coloides, entonces su movimiento irregular en suspensión puede ser atribuido a bombardeos colectivos de una multitud de moléculas térmicamente agitadas en una suspensión líquida. Este rango de tamaño de partículas en una solución coloidal suele oscilar en el rango de nanómetros, por ello el método coloidal es un método eficiente de producción de nanopartículas.

Este método consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante. Este último puede jugar el papel de reductor, de estabilizante o ambos. En principio el tamaño promedio, la distribución de tamaños y la forma o morfología de las nanopartículas pueden ser controlados variando la concentración de los reactantes, del reductor y del estabilizante así como la naturaleza del medio dispersante.

Se le llama coprecipitación a la precipitación de un material soluble (debido a su baja concentración) junto con un precipitado insoluble. El precipitado insoluble actúa de vehículo transmisor para coprecipitar los iones radiactivos de la solución, generalmente el pH se ajusta a un estado alcalino antes de la precipitación para formar núcleos de hidróxido metálico [40].

Yonming Zhang y Honming Yu, sintetizaron polvos de YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) en 2009 por la técnica de co-precipitación en el que NH_4HCO_3 se utilizó como un precipitante y Y_2O_3 , $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ como materias primas ambas a una concentración de 0.1M. Dos clases de tensoactivo se añadieron a la solución, es decir, polietilenglicol (PEG10000) como estabilizador estérico y $(NH_4)_2SO_4$ como estabilizador eléctrico ambos en una proporción del 1% en peso

El pH final de las suspensiones fue de 8. La suspensión del precipitado se dejó reposar durante 24 h, y las soluciones se filtraron y lavaron repetidamente con agua desionizada y etanol para eliminar iones. Después del lavado, el producto resultante se secó a $80^\circ C$ durante 10 h. Finalmente los precursores YAG se calcinaron a 800, 900, 1,000 y 1,100 $^\circ C$ durante 2 h.

Método de sol-Gel

Sol: Suspensión estable de partículas sólidas coloidales en un medio líquido (2-200 nm).

Disolvente: Agua, acuoso, alcohol

Gel: Red (porosa) tridimensional formada por interconexión de partículas sólidas en un medio líquido –Su crecimiento lo limita el recipiente.

Una definición corriente establece que sol-gel es la preparación de materiales cerámicos a partir de un sol que se transforma en un gel, del cual se extraen luego los solventes. Un sol es una dispersión de partículas sólidas en un líquido con tamaño suficientemente pequeño (1-100 nm) para permanecer en suspensión. Un gel es un sólido consistente en al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida (un sol concentrado). Para sintetizar sólidos a partir del método sol-gel, se prepara en primer lugar un sol de los reactivos. El sol se trata o bien se deja que forme un gel, que se calienta para:

- 1- eliminar el disolvente
- 2- descomponer aniones precursores
- 3- permitir el reordenamiento de la estructura del sólido y favorecer la cristalización.

Las ventajas del procedimiento sol-gel son:

Control de la pureza de los reactivos, del grado de homogeneidad de la mezcla de precursores y de la microestructura (uniformidad y distribución de tamaños de partículas).

La posibilidad de fabricación en formas útiles no tradicionales (fibras, películas delgadas, burbujas, elementos ópticos, etc.) con propiedades muy controladas.

Otra importante innovación que aporta el procedimiento sol-gel es la de poder preparar, a temperaturas bajas, materiales muy puros con alto grado de homogeneidad, que no siempre pueden conseguirse por los métodos tradicionales. Las posibilidades tecnológicas son inmensas, pero se requiere más estudio básico del fenómeno, especialmente en lo que se refiere a la transición sol-gel. Algunos de los temas de estudio son típicamente del área química, mientras que otros lo son del ámbito de la física. Las características suaves ofrecidas por el proceso sol-gel permiten la introducción de moléculas orgánicas en una red inorgánica. Los componentes inorgánicos y orgánicos se pueden mezclar a escala nanométrica en, virtualmente, cualquier relación que conduzca a los así llamados nanocompuestos híbridos inorgánico-orgánico. Estos híbridos son extremadamente

versátiles en su composición, procesamiento y propiedades ópticas y mecánicas. Por este método se preparan: niobatos de litio, dopado de óxido de estaño SnO₂, biosensores, etc.

S.A. Hassanzadeh-Tabrizi en 2011[41], realizó la síntesis de YAG:Ce por medio de el método de Pechini en donde se mezclaron Al(NO₃)₃ · 9H₂O, Y(NO₃)₃ · 6H₂O y Ce (NO₃)₃ · 6H₂O Las sales de nitrato se disolvieron en 80 ml de agua desionizada y ácido cítrico. Estas sales de metales se disolvieron a una relación molar , Y: Al, de 3 : 5 , respectivamente. Las concentración de Ce varió de 0.1 a 2,0 % en peso. La mezcla fue agitada magnéticamente hasta que se obtuvo una solución clara. se añadió etilenglicol a la solución. La solución se agitó continuamente a 80 C con el fin de facilitar la evaporación del exceso de agua y acelerar la reacción de poliesterificación .

Durante el proceso de poliesterificación no se observó turbidez o precipitación. El gel se calentó a 100 °C en un horno durante 24 h. El gel se trituró y se calcinado a diversas temperaturas durante 3 h. El tamaño de partícula obtenido fue mayor a 70nm.

YAN Xing-huang, ZHENG Song-sheng, YU Rui-min, CAI Jing, XU Zhi-wei, LIU Chun-jia, LUO Xue -tao realizaron la síntesis de YAG:Ce por medio del método de sol-gel a baja temperatura [42].

Método cerámico

Es la técnica tradicional de preparación en estado sólido que produce compuestos estables termodinámicamente. Es un método de síntesis a altas temperaturas (> 1,000°C), en el cual se ponen en contacto los reactivos sólidos que previamente se mezclan en un mortero o en un molino de bola, y luego se calientan a temperaturas suficientemente altas para permitir interdifusión y reacciones de estado sólido. El método tiene la ventaja de su extrema simplicidad, y su uso es esencial para preparar óxidos mixtos como es el caso de las perovskitas con morfologías especiales tales como monocristales o capas delgadas. Entre los defectos del método cerámico están la falta de homogeneidad de los materiales preparados, ya que las reacciones de estado sólido entre los óxidos precursores ocurren con muy baja velocidad y se requieren temperaturas muy elevadas, ocasionando un gran consumo de energía [43].

1.8 Técnicas de caracterización

Primeramente para tener la certeza de que se está obteniendo el producto de reacción esperado (en este caso YAG) se utiliza la técnica de difracción de rayos X la cual proporciona información sobre la composición química (esta técnica identifica compuestos cristalinos) y las estructuras cristalinas.

Para comprobar que el ion Ce(III) se aloja dentro de la estructura anfitriona (YAG) se obtienen los espectros de excitación y emisión de las muestras obtenidas

La morfología de los polvos obtenidos se estudia mediante microscopia electrónica de transmisión.

1.8.1. Difracción de rayos X (método de polvos)

El método de difracción de rayos X es una herramienta poderosa para investigar la disposición ordenada de los átomos o moléculas por medio de la interacción de la radiación electromagnética para producir efectos de interferencia con estructuras comparables en tamaño a la longitud de onda de la radiación. Si las estructuras se disponen en un conjunto ordenado o retículo las interferencias son nítidas, de tal manera que la radiación es dispersada o difractada solo bajo condiciones experimentales específicas.

Las longitudes de onda de los rayos X son comparables a las distancias interatómicas, en los cristales; la información obtenida a partir de la dispersión para ángulos amplios describe la disposición espacial de los átomos. La dispersión de rayos X a ángulos pequeños es útil en la determinación de periodicidades elevadas, que pueden surgir a partir de cristales laminares o a partir de espacios vacíos.

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. Los rayos X se producen corrientemente por un bombardeo de un anticátodo metálico con un haz de electrones de alto voltaje. Esto se efectúa en el interior de un tubo de vacío, y los rayos X salen al exterior a través de una ventana de berilio o mica en forma de un rayo bien delimitado

Los aspectos esenciales de un difractómetro se muestran en la Figura 1.18. Una muestra cristalina sólida o en polvo C, se monta sobre una mesa H, que puede girar alrededor de un

eje O perpendicular al plano del dibujo. La fuente de rayos X es S y el blanco del tubo de rayos X es T. Los rayos X divergen desde la fuente y son difractados por la muestra para formar un haz difractado convergente que focaliza en la rendija F y luego ingresa al contador G. A y B son rendijas especiales que definen y coliman a los haces incidente y difractado.

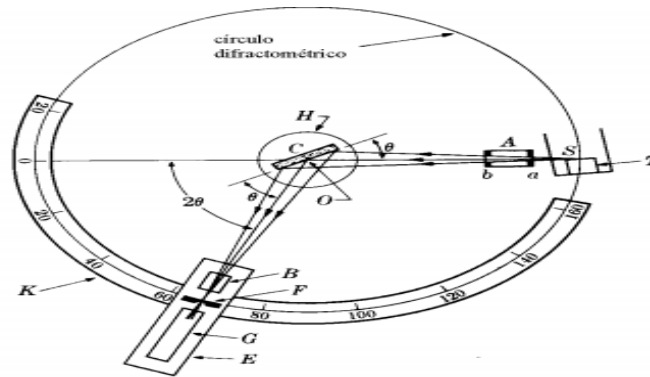


Figura 1.18 Esquema del difractómetro de rayos X

La rendija receptora F y el contador se soportan en un carril E que puede girar alrededor del eje O y cuya posición angular 2θ puede ser leída sobre la escala graduada K. Los soportes E y H están acoplados mecánicamente de tal forma que una rotación del contador a través de 2θ grados es acompañada por la rotación de la muestra a través de 2θ grados. Un motor produce el movimiento del contador a velocidad angular constante [44].

El funcionamiento de un difractómetro de rayos X, se basa en el Principio de focalización de BRAGG-BRENTANO. Este principio establece que para cualquier posición del sistema de detección de rayos X, el diafragma receptor F del sistema de detección y el diafragma de entrada S (o el foco del tubo de rayos X), están siempre localizados sobre un círculo denominado círculo difractométrico. La muestra se monta de manera que pueda rotar y su superficie se ubica en el eje de rotación de la muestra que es concéntrico al eje de rotación del sistema detector. El haz primario divergente que incide sobre los planos difractantes de la red, bajo un ángulo de Bragg θ , es difractado bajo el mismo ángulo, y debido al acoplamiento mecánico del portamuestra con el sistema de detección, los planos difractantes de la red siempre son tangentes a un círculo de focalización centrado sobre la normal a la muestra y que pasa a través de F y S. El círculo de focalización no es de tamaño constante sino que incrementa su radio cuando el ángulo de difracción 2θ disminuye, como se muestra en la figura 1.19, para dos posibles reflexiones.

En el arreglo descrito, la superficie de la muestra se comporta como un espejo con el ángulo bisector entre la dirección del haz primario y la dirección del haz reflejado. Si la muestra y el sistema detector giran exactamente en relación 1:2 de sus ángulos de rotación, la focalización está garantizada para todas las reflexiones. En un cristal perfecto, la reflexión ocurre exactamente cuando el ángulo θ que forma el haz primario y el plano de la red satisface la ecuación de Bragg.

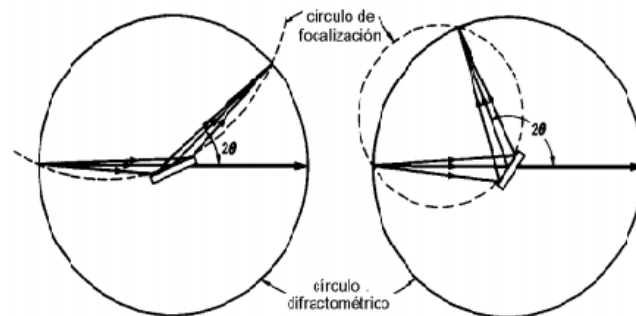


Figura 1.19 Geometría de focalización para muestras planas

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg.

La misma postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica mágica. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz.

En 1912, W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales, como se muestra en la figura 1.20.

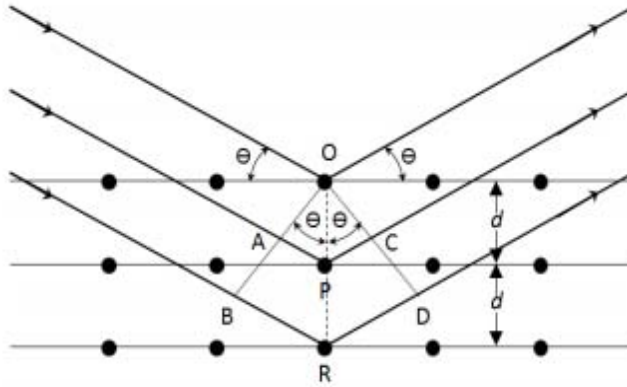


Figura 1.20 Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material

Un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R. Se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, son:

$$n\lambda = 2 d \text{ sen } \theta$$

Donde:

λ =Longitud de onda

n =número entero que representa el orden de la difracción

d =distancia interplanar del cristal.

En esta ecuación, llamada ecuación de Bragg, hay que señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición

$$\text{Sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas.

Los requisitos para la difracción de rayos X son:

Que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación

Los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

Preparación de la muestra

La muestra cristalina se muele hasta obtener un polvo fino y homogéneo. De esta forma, los numerosos pequeños cristales están orientados en todas las direcciones posibles; y, por

tanto, cuando un haz de rayos X atraviesa el material, se puede esperar que un número significativo de partículas estén orientadas de tal manera que cumplan la condición de Bragg de la reflexión para todos los espacios interplanares posibles.



Figura 1.21 Molienda de la muestra para su posterior análisis



Figura 1.22 Colocación de la muestra

Las muestras adecuadamente en polvo, van colocadas en un portamuestra que se ubica en forma horizontal o vertical, según sea el dispositivo del equipo (Figuras 1.21 y 1.22).

El difractómetro consta de un detector móvil de rayos X que para cada ángulo 2θ registra la intensidad, permitiendo obtener el difractograma propio del material (Figura 1.23).

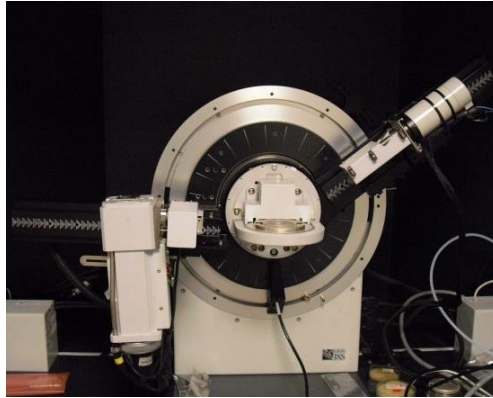


Figura 1.23 Colocación del porta-muestras en el difractómetro de rayos X

Una vez identificado totalmente el compuesto base y su estructura cristalina, y con los datos de difracción se puede utilizar el software de cristalografía llamado X-Powder para calcular el tamaño de partícula por medio de la ecuación de Scherrer [45]:

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

Donde:

d = Diámetro de partículas

$K = 0.9$ constante definida por el equipo

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

β = Es el ancho de pico de difracción a la mitad de su intensidad (Figura 1.24).

θ = Es el ángulo de difracción

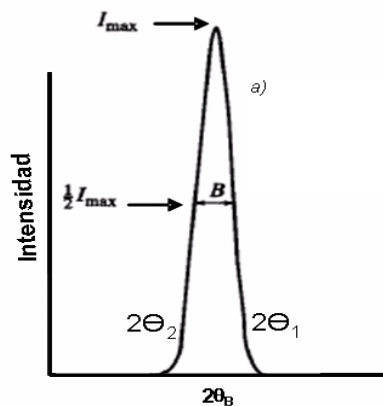


Figura 1.24 Representación gráfica de la ecuación de Scherrer

EL software X- Powder [46] 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.

1.8.2 Espectroscopía de fluorescencia

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, banda gap 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 1.25). 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 (Figura 1.25).

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 [47].

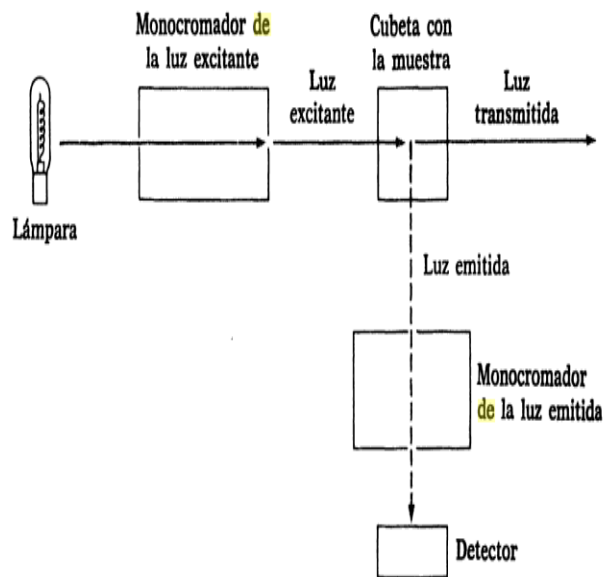


Figura 1.25 Esquema del espectrofotómetro de fluorescencia

Preparación de la muestra

La muestra puede ir en forma de polvos finos dentro de un porta-muestras cerrado con pared de vidrio de cuarzo; pero también se pueden colocar muestras sólidas sin ir colocadas dentro del porta-muestras.

1.8.3. Microscopía de electrónica de transmisión

Se observa a través del espécimen (trans- iluminación). El espécimen se corta en láminas ultrafinas (en el orden de nanómetros) que se colocan en una rejilla de cobre, la cual es bombardeada con un haz de electrones enfocado. Una silueta del espécimen se proyecta en una pantalla fluorescente o placa fotográfica situada por debajo del mismo.

Conformación del microscopio electrónico de transmisión:

- Una cámara al vacío, el cual es generado por una bomba.
- Una columna donde se genera y viaja el haz de electrones.

- Un sistema óptico que forma una imagen en una pantalla fluorescente o en una placa fotográfica.
- Circuito electrónico estabilizador de voltaje.

La figura 1.26 muestra un esquema del microscopio electrónico de transmisión

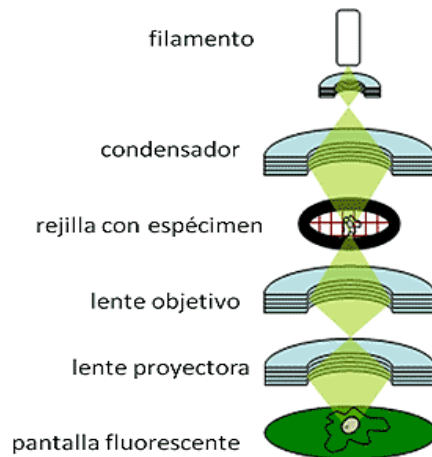


Figura 1.26 Esquema de microscopio transmisión electrónica

El haz de electrones se obtiene calentando el filamento del cátodo; los electrones se aceleran aplicando un voltaje entre el cátodo y el ánodo. El cátodo posee un potencial altamente negativo.

El sistema óptico consiste en un condensador que concentra y dirige el haz de electrones hacia el espécimen; una lente objetivo y otra lente proyectora, las cuales en conjunto producen una imagen aumentada que se proyecta en una pantalla fluorescente o una película fotográfica.

El espécimen se coloca en un dispositivo que permite moverlo en dos direcciones, en un plano perpendicular al plano del eje del microscopio. La columna posee un sistema de vaciado conectado a bombas de difusión o bombas mecánicas que crean el vacío.

El alto voltaje negativo aplicado al cátodo es producido por un circuito eléctrico de alto voltaje y las corrientes aplicadas a las lentes son producidas por circuitos de bajo voltaje. Las bombas de difusión e incluso las lentes (en ciertos modelos de microscopios) son enfriadas mediante un mecanismo de circulación de agua.

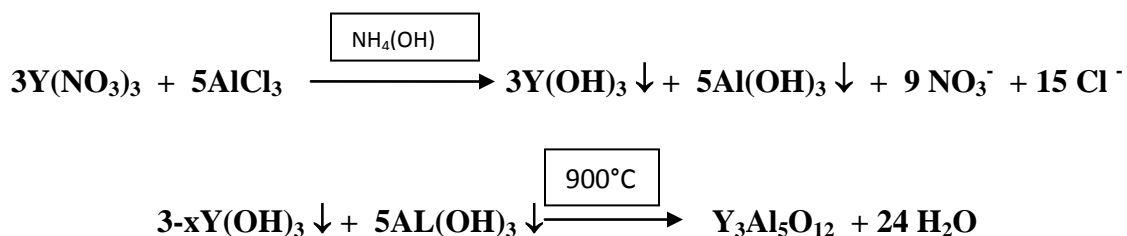
La mayoría de microscopios electrónicos emplean lentes electromagnéticas. Una razón de peso es que las lentes electrostáticas, en comparación a las magnéticas, son más sensibles a la calidad del vacío y limpieza de los componentes; de igual manera, en las primeras, algunas aberraciones son más severas y requieren de campos electrostáticos muy poderosos los cuales pueden ocasionar alteraciones eléctricas dentro de la columna del microscopio, afectando el haz de electrones. El sistema óptico consta de tres lentes y se emplea para producir una imagen del espécimen. Las imágenes pueden grabarse en una película fotográfica. Al igual que los fotones, los electrones al incidir sobre la emulsión fotográfica producen cambios en los cristales de bromuro de plata, obteniéndose un negativo en blanco y negro, que una vez revelado por métodos clásicos fotográficos puede ser copiado en papel. De esta manera se obtiene la microfotografía (micrografía) electrónica [48].

CAPITULO 2 TRABAJO EXPERIMENTAL

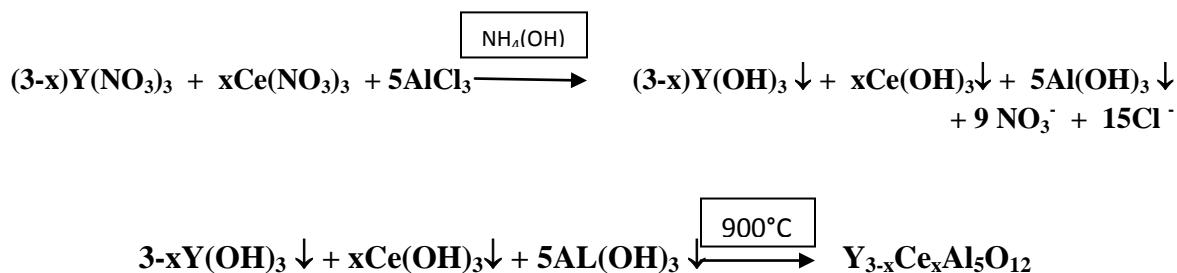
Al inicio de este trabajo se intentó sintetizar el sistema $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ para $x= 0.0, 0.06, 0.09$ y 0.12 por medio del método de aproximación coloidal, el cual se describió en el capítulo anterior. Sin embargo se presentaron problemas tales como tiempos muy largos para que se formara la solución coloidal (2 meses) y no se obtuvieron las muestras en la fase cristalina esperada. Entonces se cambió el método de síntesis, al método de coprecipitación en soluciones acuosas.

2.1-Síntesis del sistema $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ para $x= 0.0, 0.06, 0.09$ y 0.12 mediante el método de coprecipitación en soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico.

Las reacciones químicas propuestas para la muestra sin dopar ($x= 0$) son:



Las reacciones químicas para las muestras dopadas son:



En todos los casos se hicieron los cálculos estequiométricos para obtener 2 g de producto, que aparecen en el Anexo 1.

Tabla 2.1-Material y equipo utilizado para la síntesis y el análisis de YAG

EQUIPOS Y MATERIALES	VIDRIERIA	REACTIVOS
Difractometro de rayos X marca Siemens Modelo D5000 K α Cu = 1.5406Å Operado a 30 kV y 20 mA	4 vasos de precipitados de 100mL	Y(NO ₃) ₃ alta pureza de la marca Sigma-Aldrich.
Microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo 2000F operado a 200 kV	1 probeta de 25mL	AlCl ₃ alta pureza de la marca Sigma-Aldrich.
Espectrofotómetro de Fluorescencia marca Hitachi modelo F7000	4 vidrios de reloj de 5 cm	NH ₄ OH alta pureza de la marca Sigma-Aldrich.
Mufla eléctrica	Espátula	Ce(NO ₃) ₃ alta pureza de la marca Sigma-Aldrich.
Balanza analítica	4 crisoles de porcelana	
Parrilla de calentamiento con agitación magnética		
Agitadores magnéticos		

Los gramos que se pesaron de cada reactivo para cada prueba se muestran en el anexo 1, sin embargo en esta sección se observa el diagrama de bloques de la Figura 2.1 en donde muestra la secuencia de este proceso de síntesis de forma general.

Una vez obtenidos los compuestos, se obtuvieron sus patrones de difracción para identificar su composición química y sus estructuras cristalinas. Esto por el método de polvos.

Se obtuvo el tamaño de partícula en base a la ecuación de Scherrer También se obtuvieron sus espectros de emisión para determinar las propiedades luminiscentes de las muestras obtenidas. Posteriormente se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de transmisión de la muestra que presentó mayor intensidad de emisión.

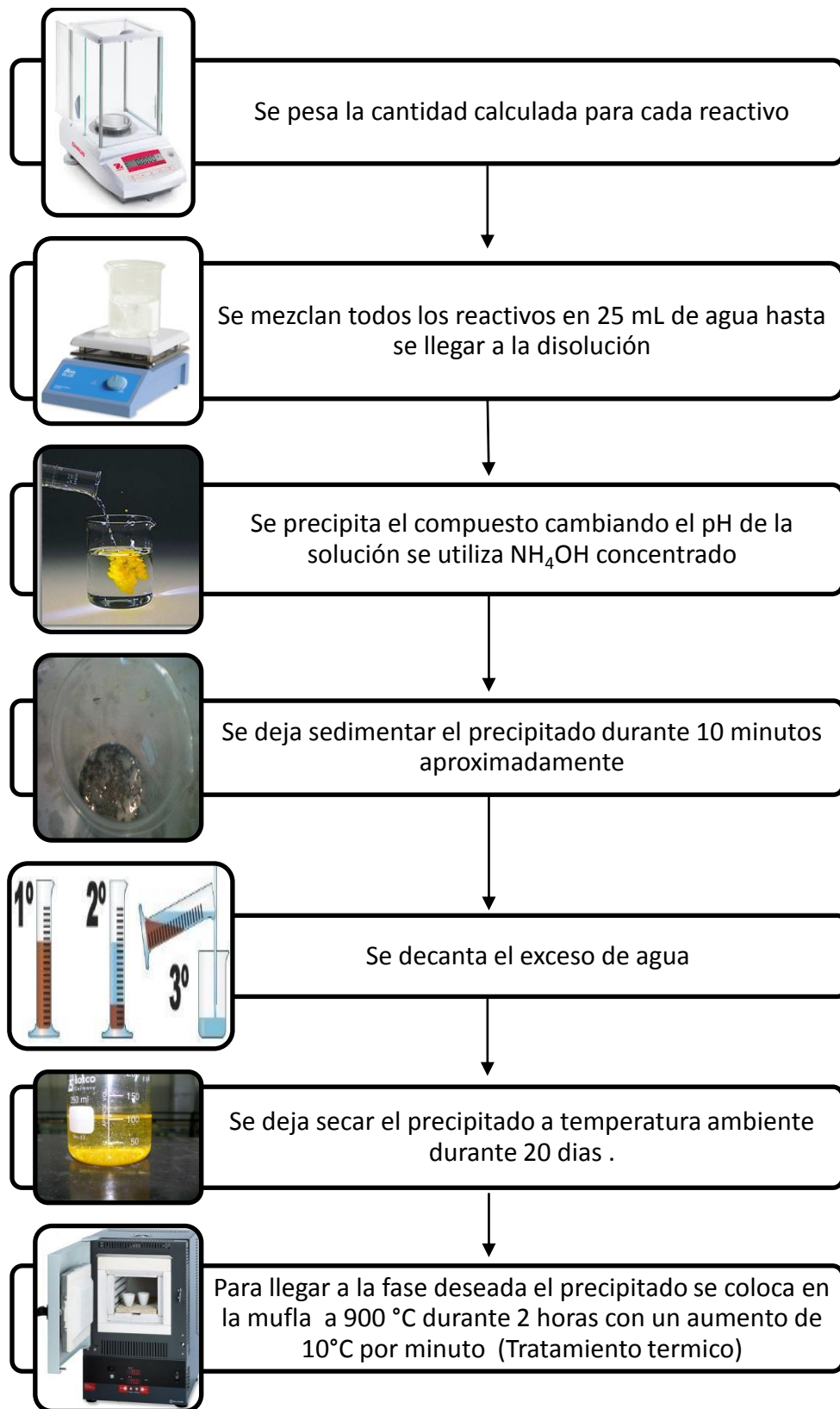


Imagen 2.1-Diagrama de bloques de la síntesis de YAG:Ce

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Características físicas de los compuestos sintetizados

La Tabla 3.1 muestra las características físicas de los compuestos sintetizados y la Figura 3.1 muestra una fotografía de las 4 muestras obtenidas.

Tabla 3.1. Características físicas de los compuestos sintetizados

Muestra	Color del sólido	Aspecto del sólido	Rendimiento %
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Blanco	Polvo fino	95
$\text{Y}_{2.94}\text{Ce}_{0.06}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Amarillo	Polvo fino	96.5
$\text{Y}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Amarillo	Polvo fino	94.5
$\text{Y}_{2.88}\text{Ce}_{0.12}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Amarillo	Polvo fino	95.5



Figura 3.1. Compuestos de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_{2.94}\text{Ce}_{0.06}\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$, y $\text{Y}_{2.88}\text{Ce}_{0.12}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (de izquierda a derecha)

3.2 Patrones de difracción de los compuestos obtenidos

La Figura 3.2 muestra el patrón de difracción de la muestra sin dopar es decir de $Y_3Al_5O_{12}$ llevada a 900°C por 2 h. El patrón de difracción es el gráfico de color azul, las líneas rojas muestran los picos de difracción del compuesto que aparece en la base de datos del difractómetro y que corresponde a la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD-PDF2) [49].

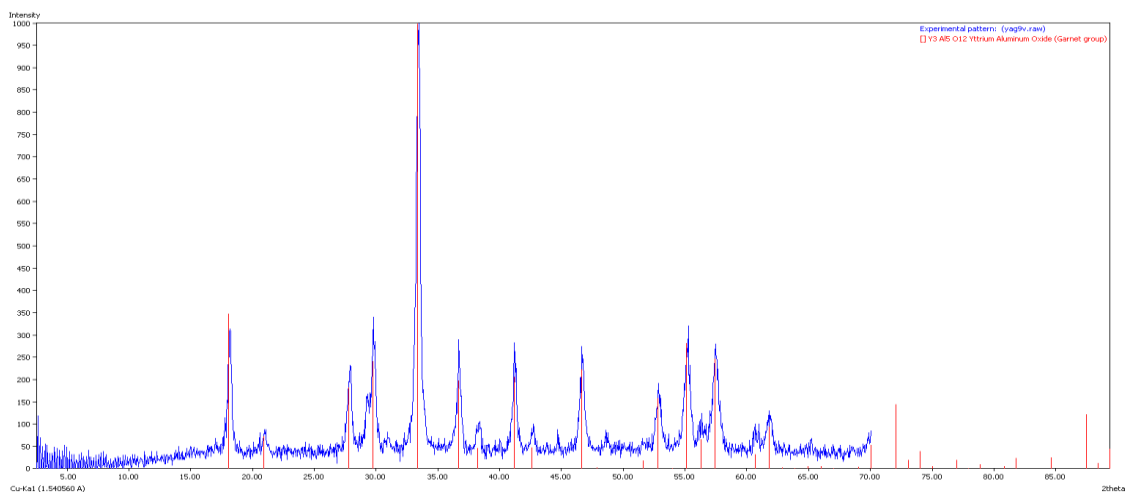


Figura 3.2 Patrón de difracción de la muestra $Y_3Al_5O_{12}$

La Figura 3.3 muestra el patrón de difracción de la muestra $Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_5O_{12}$

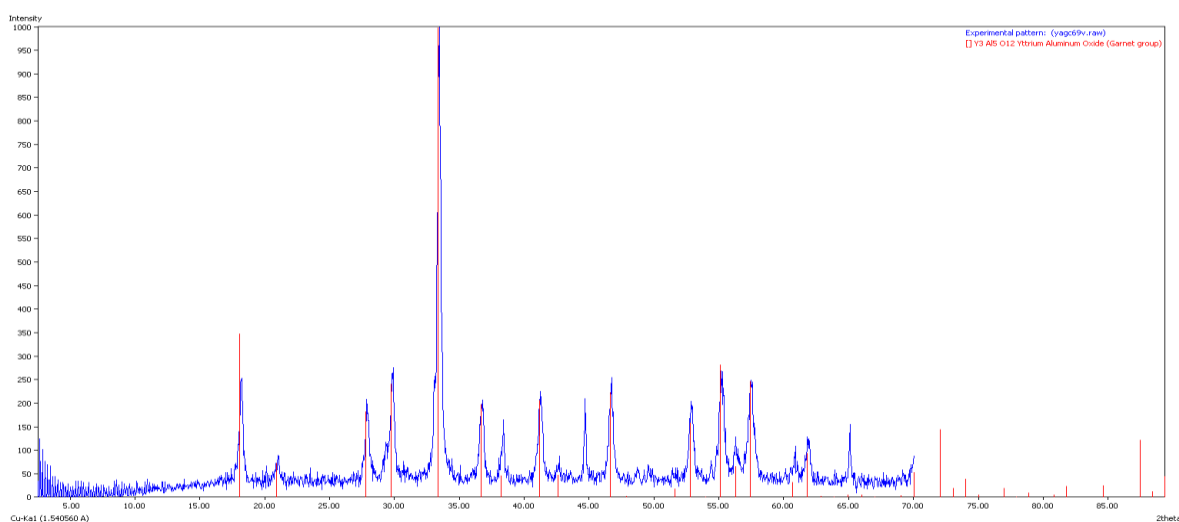


Figura 3.3 Patrón de difracción de la muestra $Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_5O_{12}$

La Figura 3.4 muestra el patrón de difracción de la muestra $Y_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$

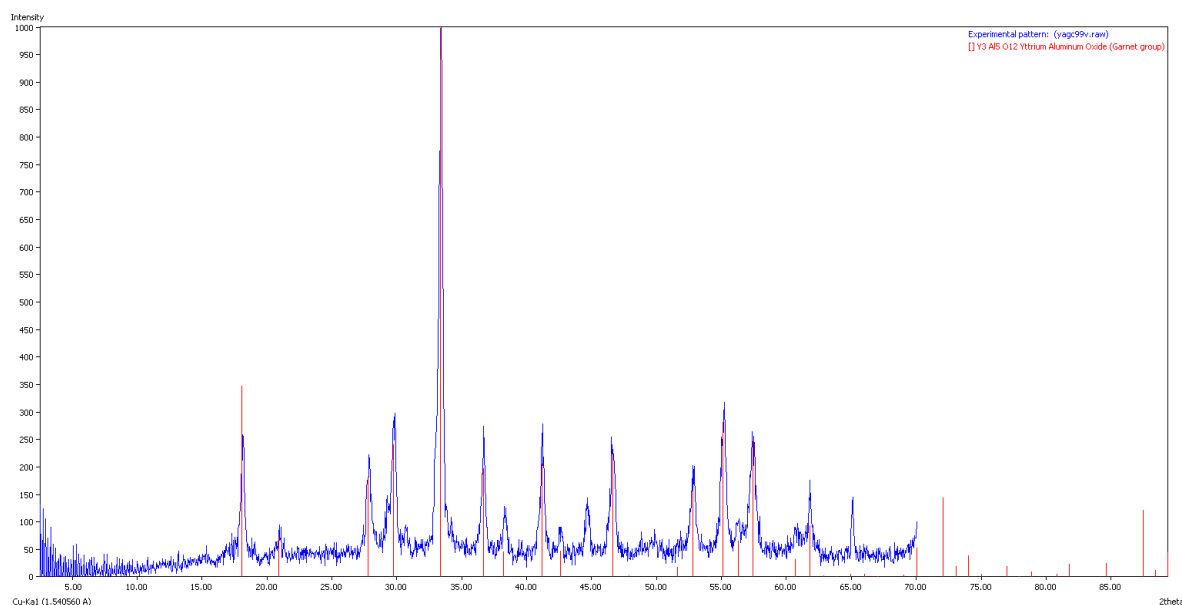


Figura 3.4 Patrón de difracción de la muestra $Y_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$

La Figura 3.5 muestra el patrón de difracción de la muestra $Y_{2.88}Ce_{0.12}Al_5O_{12}$

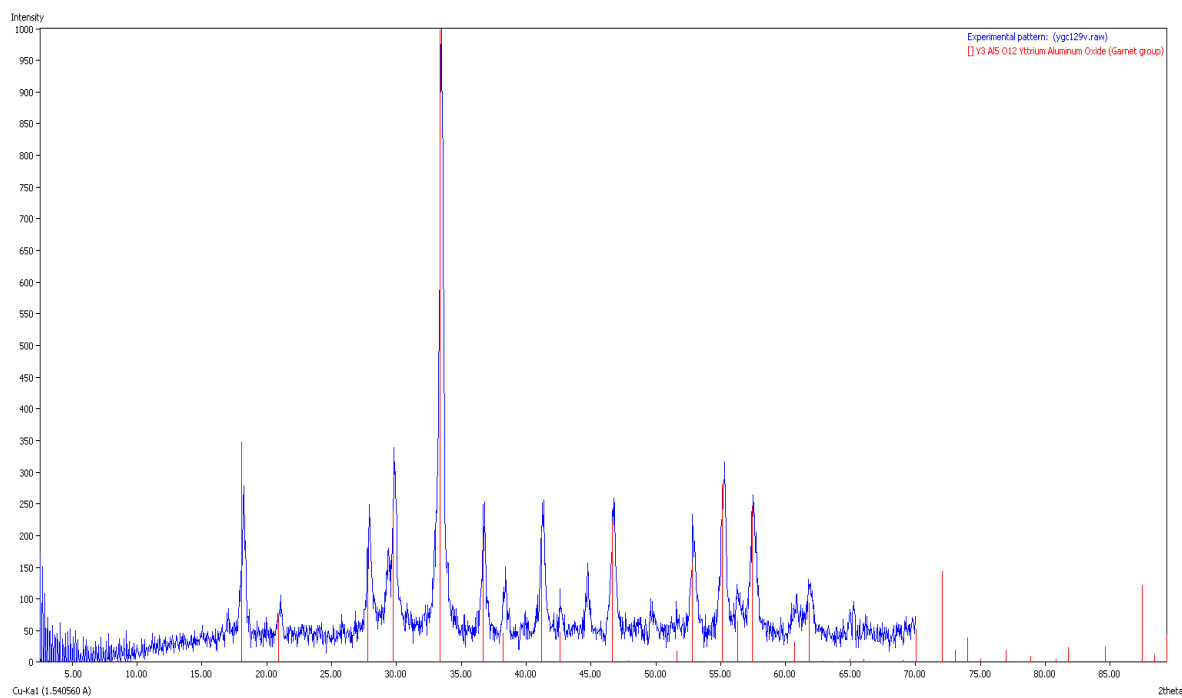


Figura 3.5 Patrón de difracción de la muestra $Y_{2.88}Ce_{0.12}Al_5O_{12}$

Se observa una gran similitud entre los difractogramas, todas las muestras se identificaron como $Y_3Al_5O_{12}$ con estructura de tipo granate, el número de tarjeta del ICDD fue el 01-088-2048 que corresponde a una estructura cúbica centrada en cuerpo, el grupo espacial que la representa es el que la representa es el $Ia3d$ con parámetros de red $a=b=c=12.002\text{Å}$ (esta tarjeta aparece en el Anexo 2). Los patrones de difracción de las muestras dopadas presentan un pico de difracción de mínima intensidad que no corresponde a la fase de YAG, ubicado en $2\theta = 44^\circ$. Al sustituir iones Y^{3+} por Ce^{3+} no se modifica la estructura cristalina, ya que ambos tienen radios iónicos similares (figura 3.6).

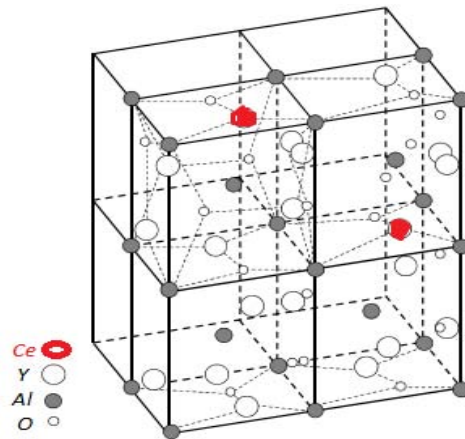


Figura 3.6 Sustitución del ion Ce^{3+} en la estructura YAG

Con estos resultados se comprobó que se formó la disolución sólida de tipo sustitucional en la cual el ion Ce^{3+} (impureza) sustituye, en términos de posición, a un ion de la estructura anfitriona. Para este tipo de solución los dos iones deben ser similares en tamaño, estructura cristalina, electro-negatividad y valencia. El Ce^{3+} sustituye algunos iones de Y^{3+} , esto debido a que el radio iónico de $Ce^{3+} = 114.3\text{pm}$ y el de $Y^{3+} = 101.9\text{pm}$ [50]. Sin embargo seguramente el parámetro de red aumentará en función de la concentración de Ce^{3+} , pero esto no se determinó en este trabajo.

El producto de reacción muestra solamente una fase cristalina, aparece solo un pico de difracción de pequeña intensidad ubicado en $2\theta = 45^\circ$ que no corresponde a la fase de YAG, por lo que se puede afirmar que el método de síntesis es adecuado para obtener muestras de alta pureza de YAG:Ce.

Es importante señalar que la técnica de difracción de rayos X solo identifica el compuesto YAG y no encuentra diferencia con YAG:Ce

Una vez identificada totalmente la fase de cada sistema y su estructura cristalina, se utilizó el software de cristalografía llamado X-Powder para calcular el tamaño de partícula por medio de la ecuación de Scherrer:

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

Donde:

d=Diámetro de partículas

K = 0.9 constante definida por el equipo

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

β =Es el ancho de pico de difracción a la mitad de su intensidad.

θ =Es el ángulo de difracción

Los resultados se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Tamaños promedio de partícula

Sistema	Tamaño de partícula (nm)
Y₃Al₅O₁₂	27
Y_{2.94}Ce_{0.06}Al₅O₁₂	26
Y_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂	24
Y_{2.88}Ce_{0.12}Al₅O₁₂	23

Se obtuvieron tamaños de partícula para las diferentes muestras entre 23-27 nm, se esperaba este resultado gracias a que se utilizó el método de síntesis de co-precipitación, ya que la obtención de sistemas en nano-escala es una de sus características. También se puede observar que el tamaño de partícula disminuye conforme aumenta la concentración de Ce³⁺ es decir que el aumento sistemático del ancho de los picos de difracción indica la disminución gradual del tamaño cristalino. Además, como resultado de la incorporación de iones Ce³⁺ en la red cristalina de YAG, suprime en gran medida el crecimiento de los nanocristales. Las

deformaciones estructurales generadas por el desplazamiento de los componentes de la red (a consecuencia de la diferencia de radios iónicos entre el ion original y el que lo reemplaza) provocan la disminución del tamaño de cristalito [51].

3.3 Espectros de excitación y emisión

La Figura 3.7 muestra el espectro de excitación de la muestra sin dopar ($Y_3Al_5O_{12}$)

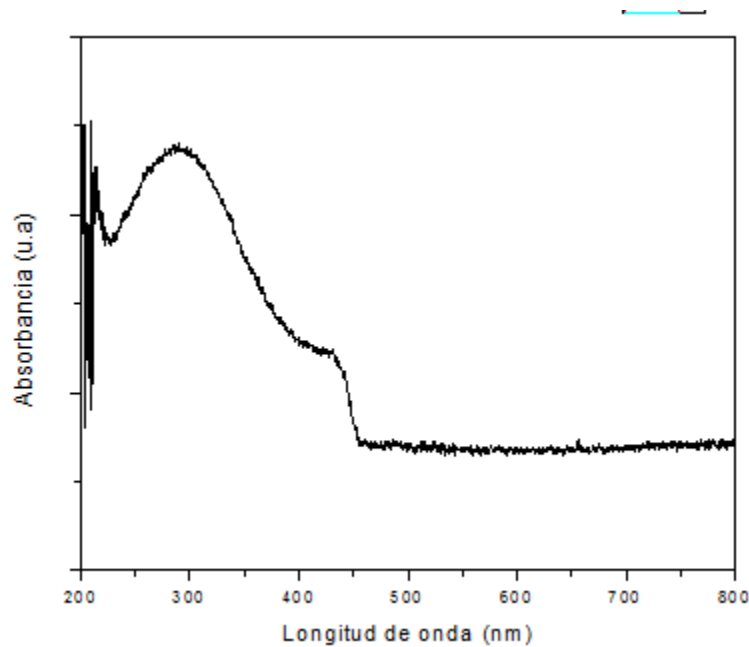


Figura 3.7 Espectro de excitación de $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)

Se observa una banda de absorción centrada en 296 nm que se atribuye a transferencia de carga del O^{2-} al ion Y^{3+} , así mismo se aprecia una banda de baja intensidad ubicada en 440 nm que se puede asignar a vacancias de oxígeno, generadas durante el tratamiento térmico a 900°C en aire; y no se observa ninguna otra banda en la región visible del espectro electromagnético, de acuerdo a resultados que muestran que YAG es transparente [52].

No se obtuvieron XRD ni espectros de absorción y emisión de los reactivos.

La Figura 3.8 muestra el espectro de excitación obtenido para el compuesto $Y_{2.94} Ce_{0.06} Al_5O_{12}$

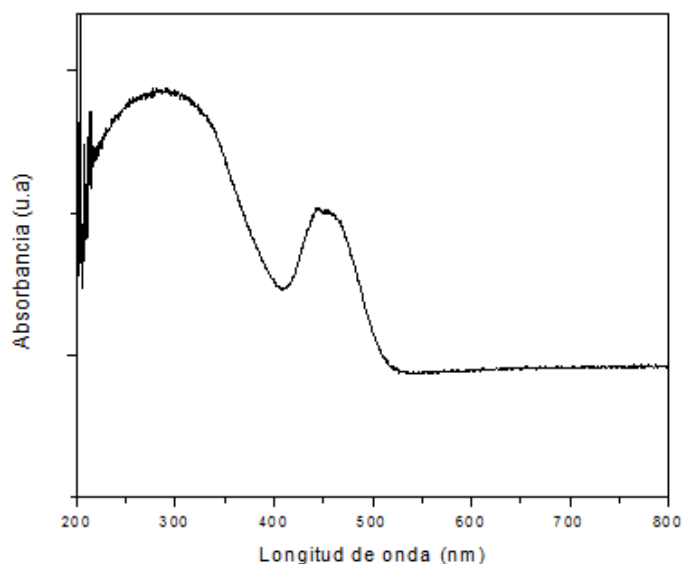


Figura 3.8 Espectro de excitación de $Y_{2.94} Ce_{0.06} Al_5O_{12}$

Se observan dos bandas intensas, una en 344 y 440 nm, se deben a transiciones electrónicas $4f \rightarrow 5d$ del ión Ce^{3+} . Transiciones del estado fundamental del ión Ce^{3+} ($^2F_{7/2}$) a los diferentes desdoblamientos de campo cristalino del estado excitado $5d$, son transiciones de paridad y espín permitidas del estado $5d$ y $4f-5d$. El estado $5d$ es desdoblado por el campo cristalino y hay una banda de absorción (excitación) que cubre de 410-490 nm [53].

En 1968 Dieke y sus colaboradores presentaron un trabajo teórico y experimental sobre la determinación energética de las transiciones ópticas de cada Ln^{3+} usando como estructura anfitriona $LaCl_3$. El Diagrama de Dieke se indica la magnitud del desdoblamiento de los estados $^{2S+1}L_J$ para cada lantánido, cuya energía puede variar ligeramente si se utilizan cristales diferentes.

El diagrama brinda información útil para predecir o asignar transiciones en espectros de emisión, además muestra que la probabilidad de una emisión radiativa está fuertemente relacionada con la separación energética entre los dos niveles próximos, donde de manera general, si los niveles energéticos tienen un gap pequeño tendrán procesos de relajación en su mayoría de tipo no radiativo, mientras que los niveles con un gap grande son emisores de luz [54].

Para el ión Ce^{3+} : $4f^1 + 5d^1$

La configuración $4f^1$ contiene los multipletes $^2F_{5/2}$ and $^2F_{7/2}$ y la configuración $5d^1$ contiene los multipletes $^2D_{3/2}$ y $^2D_{5/2}$. Recordando que en la notación espectroscópica la multiplicidad es $2S + 1$, así que $^2F_{5/2}$ representa $S = 1/2$, $L = 3$, $J = 5/2$.

La Figura 3.9, muestra los espectros de emisión obtenidos de las diferentes muestras bajo una longitud de onda de excitación de 440 nm.

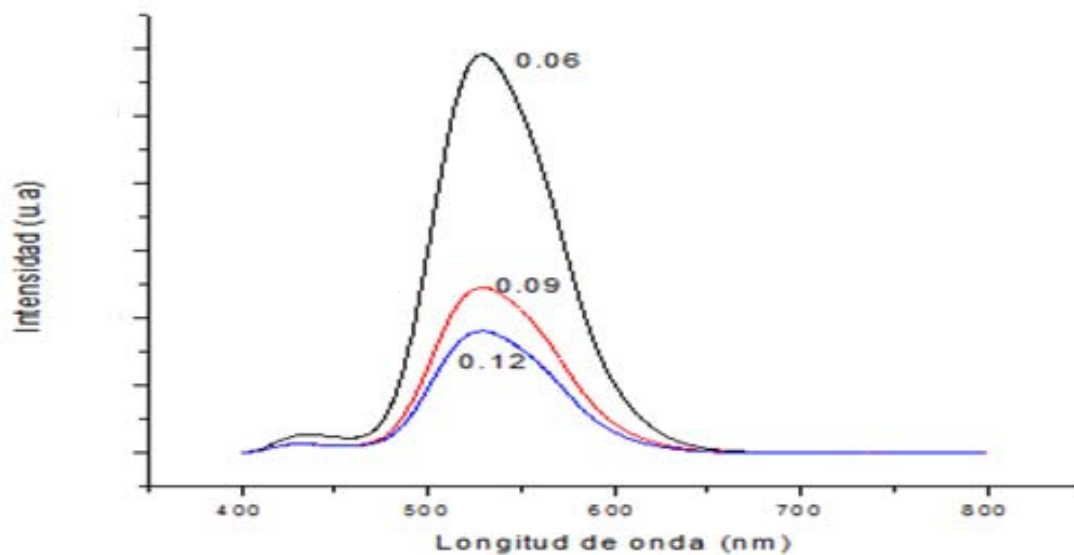


Figura 3.9 Espectros de emisión del sistema YAG: Ce^{3+} a diferentes concentraciones de Ce^{3+}

En todos los espectros de emisión se observa una banda de emisión centrada en 541 nm, que corresponde a la transición $5d \rightarrow 4f$ del ion Ce^{3+} de color verde de acuerdo a la Figura 3.10. Presenta una banda ancha en el intervalo de 470-640 nm bajo una excitación de 440 nm, se asigna a la transición que se origina de la componente de campo cristalino $5d^1$ a los dos niveles del estado fundamental del ion Ce^{3+} , $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ y $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ [55,56]

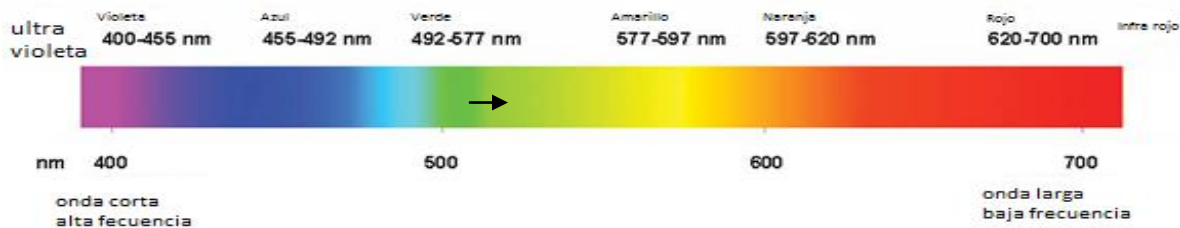


Figura 3.10 Colores de la región visible del espectro electromagnético

Según la teoría de cuerpo negro de Planck para sistemas reales la radiación emitida a una frecuencia dada es una fracción de la emisión ideal. Se considera que al aumentar la temperatura aumentara la emisión de la muestra, en este trabajo todos los sistemas fueron analizados a temperatura ambiente con lo cual se busco confirmar la fácil aplicación y manipulación de los compuestos.

En la Figura 3.10 también se observa que la muestra $Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_5O_{12}$ es la que presenta mayor intensidad de emisión, es la muestra que menor concentración de Ce^{3+} contiene.

La figura 3.11 muestra la intensidad de luminiscencia en relación con la concentración del ión activador.

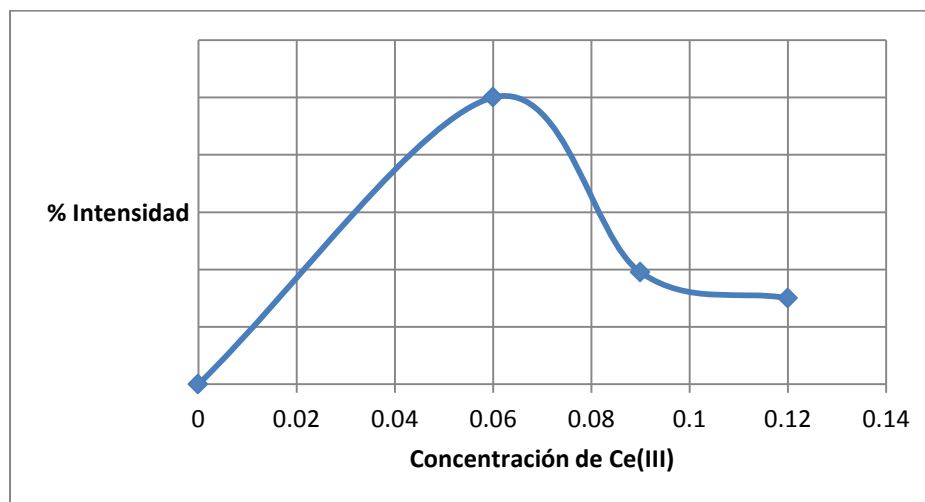


Figura 3.11 Intensidad de luminiscencia en función de la concentración de Ce^{3+} $Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_5O_{12}$ para $x = 0, 0.06, 0.09$ y 0.12

La intensidad máxima de PL se observó para la muestra $Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_5O_{12}$ que contiene el 6 % en mol de Ce^{3+} . Por arriba de esta concentración la intensidad de luminiscencia comienza a extinguirse debido a mecanismos de transferencia de energía de relajación transversal entre centros luminiscentes. Las concentraciones a las cuales la intensidad es máxima, varían dependiendo de la estructura anfitriona y del tamaño de cristalito de cada sistema [57].

Los tiempos de decaimiento para YAG:Ce que se encuentran reportados en la literatura muestran un intervalo entre 60-80 ns [58]. Como el espectrofotómetro que se tiene no registra tiempos en ns, no fue posible realizar las mediciones.

Debido a que las muestras obtenidas presentan un pequeño corrimiento de Stokes, que en estas muestras es de $541 - 440 = 101$ nm, su aplicación inmediata es en Leds, los cuales requieren de bajo consumo de energía eléctrica. Estos fósforos se aplican en Leds de color blanco, los cuales son una combinación de un fósforo azul con un fósforo amarillo-verde (YAG:Ce). Los diodos emisores de luz blanca presentan ventajas sobre las lámparas fluorescentes desde el punto de vista de bajo consumo eléctrico, alta brillantés y tiempos largos de vida media. La mayoría de los leds blancos son una combinación de un led azul y un fósforo amarillo (YAG:Ce), la función de este es absorber la luz azul emitida por el led azul y convertirla a luz amarilla, la combinación de luz transmitida azul y la amarilla fluorescente generan una luz blanca [59, 60].

3.3 Microscopia electrónica de transmisión

La Figura 3.13 muestra dos imágenes de microscopia electrónica de transmisión de la muestra $Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_5O_{12}$

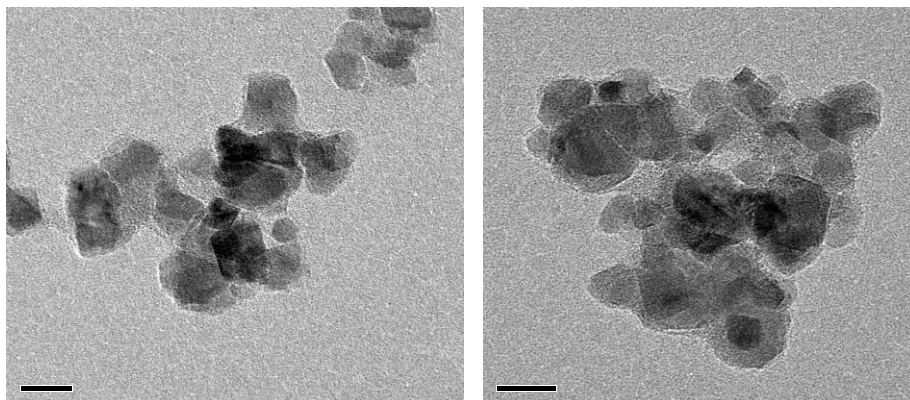


Figura 3.13 Imágenes obtenidas por microscopia electrónica de transmisión de la muestra $Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_5O_{12}$

Se observan nanopartículas entre 20-28 nm lo cual confirma el tamaño calculado mediante la ecuación de Scherrer de datos de difracción.

La Tabla 3.3 muestra resultados obtenidos en este trabajo.

Tabla 3.3. Resultados finales

Muestra	Color de emisión	Valor promedio de tamaño de partícula(nm)	Longitud de onda de emisión, λ (nm)	Número de tarjeta del ICDD
YAG	No emite	23	No emite	88-2048
YAG:Ce _{0.06}	Verde	24	541	88-2048
YAG:Ce _{0.09}	Verde	26	541	88-2048
YAG:Ce _{0.12}	Verde	27	541	88-2048

La Tabla 3.4 muestra una comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con los resultados obtenidos de otros autores.

Tabla 3.4 Resultados Comparativos

Referencia	Concentración de Ce ³⁺ (%mol)	Tamaño de partícula (nm)	λ_{exc} (nm)	λ_{em} (nm)
Este trabajo	6	23-27	440	541
Ref.61	10	70	460	525
Ref.62	0.3	800	465	530
Ref.63	9		460	538
Ref.64		4 μ	460	577
Ref.65		20-30	460	530
Ref.66	10	193	467	527
Ref.77	6	100	445	570
Ref.68		2 μ	460	540
Ref.69	0.3	19-30	429	544
Ref.70		51	340	530
Ref.71	6	39-51	254	533
Ref.72	5		460	560

El tamaño de partículas obtenido en este trabajo, 23-27 nm es un intervalo de los más pequeños comparado con los trabajos de las referencias citadas. YAG:Ce con estos tamaños de partículas no presenta variaciones considerables en las bandas de excitación y emisión en los espectros.

CONCLUSIONES

- Se sintetizó la serie de compuestos $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ para $x= 0, 0.03, 0.06$ y 0.09 en fases únicas por medio del método de co-precipitación de soluciones acuosas y tratamiento térmico de 900°C 2h, con tamaños de partícula ubicados entre 23-27 nm.
- Por medio de la técnica de difracción de rayos X (método de polvos) se logró identificar la composición química y la estructura cristalina de los compuestos obtenidos
- Por medio de la espectroscopía de fluorescencia se logró determinar que se formó la solución sólida $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$, ya que presenta una banda de emisión a 541 nm (color verde) asignada a la transición electrónica $5d \rightarrow 4f$, característica del ion Ce^{3+} ; también se determinó que el compuesto que presentó mayor intensidad de emisión fue $Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_5O_{12}$.
- Se logró observar la morfología del material por medio de la microscopía electrónica de transmisión en donde se corroboraron los tamaños de partícula que oscilan entre los 20 y 28 nm.
- La manera en que se utilizó el método de co-precipitación de soluciones acuosas para obtener este sistema, no se encuentra reportado ya que se trabajó a una sola temperatura (temperatura ambiente) y no se utilizó un estabilizador por lo que este método será factible económicamente.
- Ciertamente se esperaba obtener tamaños de partícula más pequeños (< 10 nm) y que presentaran un cambio en el color de emisión, pero no fueron así los resultados obtenidos.

Trabajo a futuro

Experimentar con otros métodos de síntesis para obtener tamaños de partículas menores a 10 nm, y estudiar sus propiedades fotoluminiscentes .

Referencias

- [1] West A, Introduction to Solid State Chemistry and its Applications. New York, EUA: John Wiley & Sons (2013). Capítulo 6
- [2] Lastusari M, et al. The Bologna Stone: history's first persistent luminescent material, European Journal of Mineralogy, 24(2012) 885-890.
- [3] Ashley K, Cordell D y Mavinic D, A brief history of phosphorus: From the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse, Chemosphere, 84(2011) 737-746.
- [4] Valeur B y Berberan M, A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory, Journal of Chemical Education, 88(2011) 731-738.
- [5] Ronda C, Luminescence. From Theory to Applications, Germany: Wiley-VCH, (2008). Capítulo 1
- [6] Kitai A, Luminescent Materials and Applications, John Wiley & Sons, Ontario, (2008). Capítulo 1: Luminescent materials.
- [7] Shinoya S, Yen W.M, Phosphor Handbook. Second edition. CRC Press, Boca Raton, (2006), Capítulo 2
- [8] Dubertret B, Skourides P, Norris D J, Noireaux V, Brivanlou A H, Libchaber A. In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles, Science 298(2002) 1759-1762.
- [9] Li Y, Deng D, Wang Q, Li G, Hua Y. Luminescent properties of $\text{Mg}_3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_4:\text{Eu}^{2+}$ blue-emitting phosphor for white light emitting diodes, Journal of Luminescence 132(2012)1179-1182.
- [10] Sanchez-Benitez J, de Andres A, Marchal M, Cordoncillo E, Regi M.V, Escribano P, Optical study of $\text{SrAl}_{1.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_4:\text{Eu}$, R (R=Nd, Dy) pigments with long-lasting phosphorescence for industrial uses, Journal of Solid State Chemistry 171 (2003) 273-277.

- [11] Fernández-Osorio A., Rivera C.E., Vázquez-Olmos A., Chávez J., Luminescent ceramic nano-pigments based on terbium-doped zinc aluminate: Synthesis, properties and performance, *Dyes and Pigments* 119 (2015) 22-29
- [12] Gaft M., Reisfeld R. y Panczer G, *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*, Springer-Verlag, Germany (2005) Ch. 2.
- [13] García Solé J, Bausá L y Jaque D. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, John Wiley & Sons, (2005) Ch. 2
- [14] Dexter DL, Shulman JH, Theory of concentration quenching in inorganic phosphors, *Journal of Chemistry and Physics* 22 (1954)1063-70.
- [15] Ter-Mikirtychev V, *Fundamentals of Fiber Lasers and Fiber Amplifiers*, Springer Series in Optical Sciences 181, Springer International Publishing Switzerland (2014).
- [16] R.G. Burns, *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*, Cambridge University Press, Cambridge, (1993), Capítulo 5
- [17] Shriver y Atkins, *Química Inorgánica*, McGraw Hill, México (2008) Capítulo 13.
- [18] W. Callister, Jr. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Volumen 1, Ed. Reverté, Barcelona (2007) Capítulo 9
- [19] Huheey J.E., *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad*, 4ª Ed., Harper&Row Publisher Inc., Editorial Harla México, (1997) Capítulo 13
- [20] Wells A. *Química inorgánica estructural*, Reverté, España (1978). Capítulo 2
- [21] Henderson B, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Clarendon, Oxford (1989) Capítulo 3
- [22] Liu G y Jacquier B, editors. *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*. Springer (2005). Capítulo 2
- [23] D. J. Newman D.J, y B. K. C. Ng, editors. *Crystal Field Handbook*. Cambridge University Press, Cambridge (2000). Capítulo 4
- [24] Newman D.J, Theory of lanthanide crystal fields, *Advanced Physics* 20(1971)197–256.

- [25] Atkins P. W y Friedman R. S, Molecular Quantum Mechanics; Oxford University Press: New York (1997) Capítulo 3
- [26] Zanella R, Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño, Mundo Nano 5 (2012) 69-81.
- [27] Rao C, Muller A y Cheetham A, The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, Willey, Weinheim (2004).
- [28] Klabunde K, Nanoscale Materials in Chemistry, Wiley-Interscience, New York (2001).
- [29] Takaaki T, Hiroyuki H, Vacha M, Tomoyasu T, Nanoscale Physics for Materials Science, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Fl (2010).
- [30] Yong n.X, Ching W.Y, Electronic structure of yttrium aluminum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$), Physical Review B 59(1999)10530-10536
- [31] F. Robert, Darius H, Witold L, Wies S, M. Hubert , Ewa G, Method of preparation and structural properties of transparent YAG nanoceramics, Optical Materials 29 (2007) 1252–1257
- [32] Li Ji-Guang, I. Takayasu, Jong-Heun Lee, Toshiyuki M, Yoshiyuki Y, Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant, Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 2395-2405
- [33] De With G, Van Dijk H, Translucent $Y_3Al_5O_{12}$ ceramics, Material Research Bulletin 29(1984) 1669-1674.
- [34] L.Yaohui, Z.Wei, Hong L, Yuanhua S, Haiming Q, Synthesis of nano-sized and highly sinterable Nd:YAG powders by the urea homogeneous precipitation method, Powder Technology 217 (2012) 140–147
- [35] A. Ikesue, K. Yoshida, K. Kamata, Effects of Nd concentration on optical characteristics of polycrystalline Nd: YAG ceramics laser, Journal of American Ceramic Society 79 (7) (1996) 1921–1926.

- [36] Pepin J.G, Vance E.R, McCarthy G, The crystal chemistry of cerium in the monazite structure-type phase of tailored-ceramic nuclear waste forms, *Materials Research Bulletin* 16(1981) 627-633
- [37] Blasse G, Grabmaier B.C. *Luminescent Materials*. Berlin: Springer-Verlag: Berlin, (1994). Capítulo 3
- [38] Jacobs R, Krupke W. F, Weber M. J, Measurement of excited-state-absorption loss for Ce^{3+} in $Y_3Al_5O_{12}$ and implications for tunable 5d-4f rare-earth lasers. *Applied Physics Letters*, 331(1978)410-412.
- [39] Eliseev A, Lukashin V, Vertegel A, Cryosol Synthesis of $Al_{2-x}Cr_xO_3$ Solid Solutions, *Chemistry of Materials* 11(1999)241-246
- [40] Zhang Li, Xia H, Qiu Y, Wang D, Jiang H, Preparation and characterization of $Y_3Al_5O_{12}:Ln$ (Ln=Eu, Ce) phosphor powders by ultrasonic atomization and co-precipitation process, *Journal of Rare Earths* 28(2010) 236.241
- [41] Hassanzadeh T, Synthesis and luminescence properties of YAG:Ce nanopowder prepared by the Pechini method, *Advanced Powder Technology* 23(2012) 324-327
- [42] Pereira P, Caiut M.A, Sidney J.L, Younes M, Katia J, Lucas A, Eduardo F, Microwave synthesis of YAG:Eu by sol-gel methodology, *Journal of Luminescence* 126 (2007) 378–382
- [43] Shikao S, Wang J, Combustion synthesis of Eu activated $Y_3Al_5O_{12}$ phosphor nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds* 327 (2001) 82–86
- [44] Cullity B.D, *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Pub. Mass. (1970) Capítulo 1
- [45] Patterson A. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Physical Review* (1939) 56 978-982.
- [46] X-Powder-12, [http:// www.xpowder.com](http://www.xpowder.com)
- [47] Ocean Optics product literature, <http://www.oceanoptics.com/products>
- [48] Fultz B, Howe J . *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Springer (2007)

- [49] International Centre for Diffraction Data. 12 Campus Boulevard. Newton Square, PA 19073-3273 U.S.A. <http://www.icdd.com>
- [50] Shannon R.D, Prewitt C.T, Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides, Acta Crystallographica
- [51] Kleinlogel C, Gauckler L.J, Sintering and properties of nanosized ceria solid solutions, Solid State Ionics 135(2000)567-573
- [52] Spina G, Bonnefont G, Palmero P, Fantozzi G, Chevalier J, Montanaro L, Transparent YAG obtained by spark plasma sintering of co-precipitated powder. Influence of dispersion route and sintering parameters on optical and microstructural characteristics, Journal of the European Ceramic Society 32 (2012) 2957–2964
- [53] Yang H, Kim Y.S, Energy transfer-based spectral properties of Tb, Pr, or Sm co-doped YAG:Ce nanocrystalline phosphors, Journal of Luminescence 128 (2008) 1570–1576.
- [54] Dieke G, Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals, Interscience Publishers, Nueva York (1968).
- [55] Li Q, Gao L, Yan D, The crystal structure and spectra of nano-scale YAG:Ce, Materials Chemistry and Physics 64 (2000) 41–44.
- [56] Yuan F, Ryu H, Ce-doped YAG phosphor powders prepared by coprecipitation and heterogeneous precipitation, Materials Science and Engineering B107(2004)14-18.
- [57] Blasse G.,Grabmaire C.G. Luminiscent materials. Ontario (2008) springer-verlag, Ch.3
- [58] Masami S, Hajime H, Shinichi S, Takagimi Y, Optical spectra of un-doped and rare-earth (Pr, Nd, Eu) doped transparent ceramic $Y_3Al_5O_{12}$. Journal of Applied Physics 69 (1991)3709-3712.
- [59] Haranath D, Harish C, Pooja S, Enhanced luminescence of $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ nanophosphor for white light-emitting diodes, Applied Physics Letters 89(2006)173118.
- [60] Nishiura S, Tanabe S, Fujioka K, Fujimoto Y, Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED, Optical Materials 33 (2011) 688–691

- [61] S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, Synthesis and luminescence properties of YAG:Ce nanopowder prepared by the Pechini method, *Powder Technology* 23 (2012) 324–327
- [62] S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, Y. Fujimoto, Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED, *Optical Materials* 33 (2011) 688–691
- [63] W. Zhao, S. Anghel, C. Mancini, D. Amans, G. Boulon, T. Epicier, Y. Shi, X.Q. Feng, Y.B. Pan, V. Chani, A. Yoshikawa, Ce³⁺ dopant segregation in Y₃Al₅O₁₂ optical ceramics, *Optical Materials* 33 (2011) 684–687
- [64] X. Ding, Y. Shi, G. Zhu, Y. Wang, Novel synthesis method of YAG: Ce³⁺ micron-sized powders and its luminescence properties, *Materials Chemistry and Physics* xxx (2014) 1e5
- [65] Y. Xing, S. Zheng, Y. Rui, C. Jing, X. Zhi, C. Liu, Preparation of YAG:Ce³⁺ phosphor by sol-gel low temperature combustion method and its luminescent properties, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 18(2008)648-653
- [66] H. Yang, L. Yuan, G. Zhu, A. Yu, H. Xu, Luminescent properties of YAG:Ce³⁺ phosphor powders prepared by hydrothermal-homogeneous precipitation method, *Materials Letters* 63 (2009) 2271–2273
- [67] Y. Hu, L. Yimin, X. Hu, L. Zhou, J. Yu, Synthesis and characterization of YAG: Ce³⁺ fluorescence powders by co-precipitation method, *Journal of Rare Earths*, 28(2010)303-310
- [68] S. Zhang, W. Zhuang, T. He, Y. Liu, R. Liu, W. Gao, Y. Hu, Z. Long, Study on co-precipitation synthesized Y₃Al₅O₁₂:Ce yellow phosphor for white LED, *Journal of Rare Earths*, 28(2010)713-717
- [69] J. Cheng, J. Liyu, L. Liuchao, S. Liming, X. Zhang, X. Wang, A. Gupta, Low-temperature solution synthesis and characterization of Ce-doped YAG nanoparticles, *Journal of Rare Earths*, 33(2015) 591-597
- [70] A. Boukerika, L. Guerbous, N. Brihi, Ce-doped YAG phosphors prepared via sol-gel method: Effect of some modular parameters, *Journal of Alloys and Compounds* 614 (2014) 383–388
- [71] A. Bhaskar, H. Yi Chang, Tsun-Hsu Chang, S. Cheng, Microwave annealing of YAG:

Ce nanophosphors, *Materials Letters* 78 (2012) 124–126

[72] B. Huang, Y. Ma, S. Qian, D. Zou, G. Zheng, Z. Dai, Luminescent properties of low-temperature-hydrothermally-synthesized and post-treated YAG:Ce (5%) phosphors, *Optical Materials* 36 (2014) 1561–1565

ANEXO 1 CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS

Para preparar 2g de YAG sin dopar



REACTIVO	PM(g/mol)
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	383.015
AlCl_3	241.43
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	593.6177

Por medio de factor de conversión se obtiene:

$$2g \text{ de YAG} \left(\frac{1 \text{ mol YAG}}{593.6177g \text{ YAG}} \right) \left(\frac{3 \text{ mol Y}(\text{NO}_3)_3}{1 \text{ mol YAG}} \right) \left(\frac{383.015g \text{ Y}(\text{NO}_3)_3}{1 \text{ mol Y}(\text{NO}_3)_3} \right) = 3.8712g \text{ de Y}(\text{NO}_3)_3$$

$$2g \text{ de YAG} \left(\frac{1 \text{ mol de YAG}}{593.6177g \text{ YAG}} \right) \left(\frac{5 \text{ mol AlCl}_3}{1 \text{ mol de YAG}} \right) \left(\frac{241.43g \text{ AlCl}_3}{1 \text{ mol AlCl}_3} \right) = 4.067g \text{ de AlCl}_3$$

Para preparar 2g de YAG dopado 0.06M



REACTIVO	PM(g/mol)
Ce^{3+}	434.2215
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	383.015
AlCl_3	241.43
$\text{Y}_{2.94} \text{Ce}_{0.06} \text{Al}_5\text{O}_{12}$	596.690

Por medio de factor de conversión se obtiene que:

$$2g \text{ de YAG} \left(\frac{1 \text{ mol YAG}}{596.690g \text{ YAG}} \right) \left(\frac{2.94 \text{ mol Y}(\text{NO}_3)_3}{1 \text{ mol YAG}} \right) \left(\frac{383.015g \text{ Y}(\text{NO}_3)_3}{1 \text{ mol Y}(\text{NO}_3)_3} \right) = 3.77g \text{ de Y}(\text{NO}_3)_3$$

$$2g \text{ de YAG} \left(\frac{1 \text{ mol de YAG}}{596.690g \text{ YAG}} \right) \left(\frac{5 \text{ mol de AlCl}_3}{1 \text{ mol de YAG}} \right) \left(\frac{241.43g \text{ de AlCl}_3}{1 \text{ mol de AlCl}_3} \right) = 4.04g \text{ de AlCl}_3$$

$$2g \text{ de YAG} \left(\frac{1 \text{ mol de YAG}}{596.690g \text{ YAG}} \right) \left(\frac{0.06 \text{ mol de Ce}^{3+}}{1 \text{ mol de YAG}} \right) \left(\frac{434.2215g \text{ de Ce}^{3+}}{1 \text{ mol de Ce}^{3+}} \right) = 0.087g \text{ de Ce}^{3+}$$

Para preparar 2g de YAG dopado 0.09M



REACTIVO	PM(g/mol)
Ce^{3+}	434.2215
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	383.015
AlCl_3	241.43
$\text{Y}_{2.91} \text{Ce}_{0.09} \text{Al}_5\text{O}_{12}$	598.2265

Por medio de factor de conversión se obtiene:

$$2g \text{ de YAG} \left(\frac{1 \text{ mol YAG}}{598.2265g \text{ YAG}} \right) \left(\frac{2.91 \text{ mol Y}(\text{NO}_3)_3}{1 \text{ mol YAG}} \right) \left(\frac{383.015g \text{ Y}(\text{NO}_3)_3}{1 \text{ mol Y}(\text{NO}_3)_3} \right) = 3.72g \text{ de Y}(\text{NO}_3)_3$$

$$2g \text{ de YAG} \left(\frac{1 \text{ mol de YAG}}{598.3365g \text{ YAG}} \right) \left(\frac{5 \text{ mol de AlCl}_3}{1 \text{ mol de YAG}} \right) \left(\frac{241.43g \text{ de AlCl}_3}{1 \text{ mol de AlCl}_3} \right) = 4.03g \text{ de AlCl}_3$$

$$2g \text{ de YAG} \left(\frac{1 \text{ mol de YAG}}{598.3365g \text{ YAG}} \right) \left(\frac{0.09 \text{ mol de Ce}^{3+}}{1 \text{ mol de YAG}} \right) \left(\frac{434.2215g \text{ de Ce}^{3+}}{1 \text{ mol de Ce}^{3+}} \right) = 0.13g \text{ de Ce}^{3+}$$

Para preparar 2g de YAG dopado 0.12M



REACTIVO	PM(g/mol)
Ce^{3+}	434.2215
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	383.015
AlCl_3	241.43
$\text{Y}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	599.7628

Por medio de factor de conversión se obtiene:

$$2g \text{ de YAG} \left(\frac{1 \text{ mol YAG}}{599.7628g \text{ YAG}} \right) \left(\frac{2.88 \text{ mol Y}(\text{NO}_3)_3}{1 \text{ mol YAG}} \right) \left(\frac{383.015g \text{ Y}(\text{NO}_3)_3}{1 \text{ mol Y}(\text{NO}_3)_3} \right) = 3.67g \text{ de Y}(\text{NO}_3)_3$$

$$2g \text{ de YAG} \left(\frac{1 \text{ mol de YAG}}{599.7628g \text{ YAG}} \right) \left(\frac{5 \text{ mol de AlCl}_3}{1 \text{ mol de YAG}} \right) \left(\frac{241.43g \text{ de AlCl}_3}{1 \text{ mol de AlCl}_3} \right) = 4.02g \text{ de AlCl}_3$$

$$2g \text{ de YAG} \left(\frac{1 \text{ mol de YAG}}{599.7628g \text{ YAG}} \right) \left(\frac{0.12 \text{ mol de Ce}^{3+}}{1 \text{ mol de YAG}} \right) \left(\frac{434.2215g \text{ de Ce}^{3+}}{1 \text{ mol de Ce}^{3+}} \right) = 0.17g \text{ de Ce}^{3+}$$

TARJETA 01-088-2048

Dec 5, 2015 8:31 AM (ma)

01-088-2048

Status Alternate **QM: Star** Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Y3Al5O12
 Empirical Formula: Al5O12Y3 Weight %: Al22.73 O32.34 Y44.93 Atomic %: Al25.00 O60.00 Y15.00
ANX: A3B5X12 Compound Name: Yttrium Aluminum Oxide Mineral Name: Unnamed, syn
 Common Name: trityttrium pentaaluminum oxide

Radiation: CuKα λ: 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/σ: 4.38

SYS: Cubic SPGR: Ia-3d (230)
 Author's Cell [AuthCell a: 12.002(2)Å AuthCell b: 12.002(2)Å AuthCell c: 12.002(2)Å AuthCell α: 90.00° AuthCell β: 90.00°
 Density [Dcalc: 4.561g/cm³ Dstruc: 4.56g/cm³] SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0000, 30)
 Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor) R-factor: 0.021

Space Group: Ia-3d (230) Molecular Weight: 593.62
 Crystal Data [XbCell a: 12.002Å XbCell b: 12.002Å XbCell c: 12.002Å XbCell α: 90.00° XbCell β: 90.00°
 XbCell γ: 90.00° XbCell Vol: 1728.86Å³ XbCell Z: 8.00]
 Crystal Data Axial Ratio [a/b: 1.000 c/b: 1.000]
 Reduced Cell [RedCell a: 10.394Å RedCell b: 10.394Å RedCell c: 10.394Å RedCell α: 109.47°
 RedCell β: 109.47° RedCell γ: 109.47° RedCell Vol: 864.43Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: cI160.00
 Subfile(s): Alternate Pattern, Common Phase, Mineral Related (Mineral), Synthetic, Inorganic, ICSD Pattern
 Entry Date: 07/27/2010 Last Modification Date: 01/17/2013

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from ICSD using POWD-12**
Additional Reference		Bagdasarov, Kh.S., Bolotina, N.B., Kalinin, V.I., Karyagin, V.F., Kuz'min, B.V., (Kuz'min, B.V.), Muradyan, L.A., Ryzanov, S.N., Uyukin, E.M., Chernaya, T.S., Fedorov, E.A., Chudakov, V.S., Simonov, V.I. Sov. Phys. Crystalogr. (Engl. Trans.) 36, 298 (1991).
Structure		"Photoinduced effects and real structure of crystals of yttrium aluminum garnet". Bagdasarov, K.S., Bolotina, N.B., Kalinin, V.I., Karyagin, V.F., Kuz'min, B.V., Muradyan, L.A., Ryzanov, S.N., Uyukin, E.M., Chernaya, T.S., Fedorov, E.A., Chudakov, V.S., Simonov, V.I. Kristallografiya 26, 715 (1991).

Database Comments: ANX: A3B5X12. Analysis: Al5O12Y3. Formula from original source: Y3Al5O12. ICSD Collection Code: 411145. Calculated Pattern Original Remarks: Wrong sign for y(01) corrected. Sample after annealing at 873 K. Wyckoff Sequence: h f c a (IA3-D). Unit Cell Data Source: Single Crystal.

d-Spacings (89) - 01-088-2048 (Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056Å

2θ	d(Å)	I	h	k	l	2θ	d(Å)	I	h	k	l	2θ	d(Å)	I	h	k	l
18.0896	4.899806	308	2	1	1	73.0501	1.294210	22	8	2	1	107.5538	0.964828	7	10	7	3
20.9174	4.243350	88	2	2	0	74.0343	1.279420	42	8	6	4	108.5466	0.948841	1	12	4	0
27.7882	3.207870	178	3	2	1	75.0141	1.265120	7	7	5	4	109.5482	0.942986	1	11	5	4
29.7507	3.000500	239	4	0	0	76.9601	1.237910	22	9	3	2	110.5501	0.937199	1	10	8	0
33.3591	2.683730	999	4	2	0	77.9271	1.224950	2	8	4	4	111.5616	0.931536	22	11	6	3
35.0387	2.558830	1	3	3	2	78.8904	1.212390	11	8	5	3	112.5604	0.925974	4	10	6	2
38.8457	2.449900	302	4	2	2	79.8513	1.200250	1	8	6	0	113.6066	0.920511	1	12	5	1
38.9540	2.353790	47	4	3	1	80.8083	1.188370	7	7	7	2	115.6540	0.909889	10	11	7	2
41.1611	2.191280	211	5	2	1	81.7642	1.176890	28	10	2	0	116.7361	0.904685	34	12	4	4
42.5757	2.121870	49	4	4	0	82.7185	1.165740	1	9	4	3	117.7981	0.899588	1	12	5	3
46.8103	1.946980	230	5	3	2	84.6180	1.144350	27	10	3	1	118.8707	0.894576	76	10	5	4
47.8958	1.897680	3	6	2	0	85.5102	1.134090	1	8	7	1	119.9544	0.889647	13	13	3	2
48.1557	1.851860	1	5	4	1	87.4932	1.114380	129	8	6	4	121.0500	0.884799	20	12	6	2
51.8058	1.709600	20	6	3	1	88.4005	1.104870	14	9	6	1	122.1588	0.880029	2	13	4	1
52.8015	1.732340	165	4	4	4	89.3440	1.095630	48	10	4	2	124.4170	0.870717	2	10	9	3
53.9778	1.697340	2	5	4	3	90.2883	1.086610	1	8	7	3	125.5694	0.866170	22	6	8	6
55.1363	1.664380	294	6	4	0	92.1772	1.069220	25	10	5	1	126.7387	0.861693	1	13	4	3
56.2788	1.633270	88	5	5	2	93.1215	1.060840	52	8	8	0	127.9258	0.857296	1	12	0	4
57.4068	1.603830	256	6	4	2	95.9637	1.034810	15	10	5	3	128.1328	0.852945	5	14	1	1
60.7088	1.524260	35	6	5	1	98.9135	1.029180	9	10	6	0	130.3053	0.848870	4	10	5	6
61.7857	1.500250	99	8	0	0	97.8547	1.021680	1	11	4	1	131.6109	0.844458	1	12	7	3
62.8520	1.477340	4	7	4	1	98.8196	1.014350	1	10	6	2	134.1885	0.836219	18	14	3	1
63.9075	1.455460	2	8	2	0	99.7751	1.007190	6	9	6	5	135.5201	0.832189	10	12	8	0
64.9544	1.434510	6	8	5	7	100.7348	1.000170	17	12	0	0	136.8640	0.828217	1	11	0	5
65.9918	1.414480	8	8	6	0	101.6874	0.993293	2	9	8	1	138.2838	0.824301	65	12	8	2
67.0214	1.395200	2	7	4	3	102.6832	0.986558	29	12	2	0	139.7227	0.820440	4	14	3	3
68.0570	1.376960	5	7	5	2	103.6326	0.979959	13	10	7	1	141.2056	0.816633	55	14	4	2
70.0647	1.341860	57	8	4	0	104.6060	0.973491	47	10	8	4	142.7381	0.812878	1	11	9	4
72.0603	1.309630	152	8	4	2	105.5837	0.967148	1	12	3	1	145.9788	0.809521	8	13	7	2

© 2015 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved. Page 1 / 2

ICDD International Centre for Diffraction Data. 12 Campus Boulevard, Newton Square, PA 1907-3273 U.S.A. www.icdd.com, última visita septiembre 2014.