



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

**SÍNTESIS Y PROPIEDADES LUMINISCENTES DE
NANOFÓSFOROS DE $YVO_4: Eu^{3+}$**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA:

JACQUELINE MEDINA PÉREZ

ASESORA:

DRA. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MÉXICO 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

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 el: Tesis y Examen Profesional

Síntesis y propiedades luminiscentes de nanofósforos de $YVO_4:Eu^{3+}$.

Que presenta la pasante: Jacqueline Medina Pérez

Con número de cuenta: 309286350 para obtener el Título de la carrera: Ingeniería Química

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

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 26 de Febrero de 2016.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	<u>Dra. Ana Leticia Fernández Osorio</u>	
VOCAL	<u>Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez</u>	
SECRETARIO	<u>M. en C. Gilberto Atilano Amaya Ventura</u>	
1er. SUPLENTE	<u>Dra. Esther Agacino Valdés</u>	
2do. SUPLENTE	<u>Q. I. Elizabeth Cruz Ruíz</u>	

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

Dedicatoria

Dedico este trabajo de tesis a mis padres Mercedes e Ismael, porque gracias a su apoyo incondicional hemos logrado cumplir uno de mis mas grandes sueños.

Los amo y admiro

“Los planes de Dios para tu vida son tan perfectos que se cumplirán exactamente en el tiempo trazado por él y no por nosotros”.

“Todos tenemos sueños. Pero para convertir los sueños en realidad, se necesita una gran cantidad de determinación, dedicación, autodisciplina y esfuerzo”. J.O.

“Pon tu corazón, mente, intelecto y alma incluso en tus actos más pequeños. Ese es el secreto del éxito”. S.S.

Agradecimientos

A Dios porque ha conspirado a mi favor durante toda mi vida.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente al Colegio de Ciencias y Humanidades Plantel Azcapotzalco y a la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, por permitirme realizar mis estudios de bachillerato y licenciatura, porque estudiar en esta institución no tiene precio. Y también porque fue en esta institución donde pude conocer a grandes personas, tanto compañeros, profesores y amigos.

A mi mamá, Mercedes, porque me ha brindado todo su amor, cariño, comprensión y apoyo. Por todo aquello que has hecho por mí, y que hoy en día sigues haciendo. Porque eres un gran ejemplo a seguir, porque tu valentía para enfrentar las circunstancias adversas te hacen una gran mujer. La mayor bendición en mi vida es el tener una mamá como tú. Siempre serás mi persona preferida y la mejor mamá que alguien pudiera tener. ¡Te amo!

A mi papá, Ismael, por todo el apoyo, amor y cariño. Porque has sido uno de los pilares más importantes en mi vida, y es gracias a ti que he logrado cumplir muchos de mis sueños. Gracias por estar en esta etapa de mi vida. ¡Te amo!

A mi familia, porque a lo largo de este camino que se llama vida me han apoyado, me han brindado su confianza, cariño, amor y es gracias a ellos que hoy en día soy la persona que soy, siempre estaré infinitamente agradecida con ustedes.

A mi asesora de tesis, la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio, por darme la oportunidad de realizar este trabajo de tesis, por su apoyo, confianza y paciencia.

A los miembros del jurado y sinodales; la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio, el Maestro Gilberto Atilano Amaya Ventura, la Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez, la Dra. Esther Agacino Valdés y la Q.I. Elizabeth Cruz Ruíz; por su tiempo, sugerencias y correcciones para con la tesis.

A cada uno de ustedes: ¡Gracias!

Índice

Lista de Figuras.....	7
Lista de Tablas.....	9
Resumen.....	10
Introducción.....	11
Capítulo 1 Marco de referencia.....	12
1.1 Luminiscencia.....	12
1.1.1 Aspectos Teóricos.....	17
1.1.2 Principio de Franck-Condon.....	20
1.1.3 Campo cristalino.....	22
1.1.4 Lantánidos.....	23
1.1.5 El ión Europio (III) como centro activador de luminiscencia.....	27
1.1.6 Transiciones Electrónicas.....	29
1.2 Nanociencia y nanotecnología.....	30
1.3 Soluciones sólidas.....	32
1.3.1 Soluciones sólidas sustitucionales.....	33
1.3.2 Soluciones sólidas intersticiales.....	35
1.4 Propiedades de YVO_4	35
1.5 Métodos de síntesis de $YVO_4:Eu^{3+}$	39
1.5.1 Método de reacción en estado sólido.....	39
1.5.1.1 Difusión en sólidos.....	42
1.5.1.2 Mecanismos de difusión.....	42
1.5.1.3 Modelos Matemáticos.....	43
1.5.2 Método de co-precipitación de soluciones acuosas y su posterior tratamiento térmico.....	47
1.6 Técnicas de caracterización.....	47
1.6.1 Difracción de Rayos X (Método de polvos).....	47
1.6.2 Espectroscopía de fluorescencia (Muestras sólidas).....	50
1.6.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	51
CAPÍTULO 2 Objetivos e Hipótesis.....	53

2.1	Objetivo General	53
2.2	Objetivos Particulares	53
2.3	Hipótesis	53
CAPÍTULO 3 Materiales y Metodología		54
3.1	Método de reacción en estado sólido	55
3.2	Método de co-precipitación de soluciones acuosas	58
CAPÍTULO 4 Resultados y discusión		62
4.1	Resultados obtenidos del método cerámico	62
4.1.1	Patrones de difracción	62
4.1.2	Espectros de excitación	65
4.1.3	Espectros de emisión	67
4.1.4	Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión	70
4.2	Resultados obtenidos del método de coprecipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico	71
4.2.1	Patrones de difracción de las soluciones sólidas	71
4.2.2	Espectros de absorción (excitación)	74
4.2.3	Espectros de emisión	75
4.2.4	Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión	76
4.3	Comparación entre ambos métodos	77
Conclusiones		81
Referencias bibliográficas		83
ANEXO 1. Cálculos estequiométricos		90
ANEXO 2. Tarjeta de identificación		95
ANEXO 3. Tamaño de partícula		96

Lista de Figuras

Figura 1.1 Tipos de luminiscencia. (De izquierda a derecha: bioluminiscencia, electroluminiscencia, quimioluminiscencia y fotoluminiscencia) -----	12
Figura 1.2. Diagrama de la luz emitida por un LED-chip con partículas de fósforo para la conversión de color. -----	16
Figura 1.3. El principio de una tomografía empleando rayos-X. El paciente está en el centro de la imagen, la fuente y el detector rotan alrededor del paciente. -----	17
Figura 1.4 Representación esquemática de los factores involucrados en el fenómeno de luminiscencia -----	18
Figura 1.5 Espectro de emisión y excitación de LaOCl: Bi^{3+} -----	19
Figura 1.6 Diagrama Franck-Condon de estados fundamental y excitado del centro activador en sólidos. -----	20
Figura 1.7 Disposición espacial de los orbitales t_{2g} y e_g -----	22
Figura 1.8. Desdoblamiento de orbitales “d” en campo tetraédrico y octaédrico. -----	23
Figura 1.9 Orbitales f -----	25
Figura 1.10 Orbitales f y la estructura cúbica. -----	26
Figura 1.11 Transiciones electrónicas correspondientes a la emisión de Eu^{3+} -----	29
Figura 1.12 Soluciones sólidas sustitucionales e intersticiales. -----	33
Figura 1.13 Rubí. -----	34
Figura 1.14 Estructura cristalina en poliedros de coordinación de ZnSiO_4 -----	37
Figura 1.15 Estructura cristalina de YVO_4 -----	37
Figura 1.16 Mecanismo de difusión por vacantes. -----	43
Figura 1.17. Mecanismo de difusión intersticial -----	43
Figura 1.18 Se requiere de una energía alta para hacer pasar los átomos entre otros durante la difusión. Esta energía, es la energía de activación Q. -----	44
Figura 1.19 Esquema de un tubo de rayos X. -----	48
Figura 1.20 Generación de rayos X -----	49
Figura 1.21 Espectrofluorímetro. -----	51
Figura 1.22 Componentes de un microscopio electrónico de barrido -----	52
Figura 3.1. Diagrama de bloques para el método de síntesis de reacción en estado sólido -----	56

Figura 3.2 Interdifusión de cationes -----	57
Figura 3.3 Compuesto sin dopar antes del tratamiento térmico.-----	59
Figura 3.4. Filtración de compuestos dopados. (Etapa para facilitar el secado). -----	59
Figura 3.5. Diagrama de bloques para el método de síntesis de co-precipitación de soluciones acuosas y su posterior tratamiento térmico -----	59
Figura 4.1 Patrón de difracción de la muestra YVO_4 -----	62
Figura 4.2 Patrón de difracción de la muestra $Y_{0.97}Eu_{0.03}VO_4$ -----	63
Figura 4.3 Patrón de difracción de la muestra $Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ -----	63
Figura 4.4 Patrón de difracción de la muestra $Y_{0.91}Eu_{0.09}VO_4$ -----	64
Figura 4.5 Espectro de excitación de la muestra sin dopar, YVO_4 -----	65
Figura 4.6. Espectros de excitación de las muestras: $Y_{0.97}Eu_{0.03}VO_4$, $Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ y $Y_{0.01}Eu_{0.09}VO_4$ -----	66
Figura 4.7 Espectros de emisión de las muestras: YVO_4 , $Y_{0.97}Eu_{0.03}VO_4$, $Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ y $Y_{0.01}Eu_{0.09}VO_4$ -----	67
Figura 4.8 Región Visible del Espectro Electromagnético-----	68
Figura 4.9 Imagen de HRTEM de la muestra $Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ -----	70
Figura 4.10 Patrón de difracción de la muestra sin dopar (YVO_4)-----	71
Figura 4.11 Difractograma de la muestra $Y_{0.97}Eu_{0.03}VO_4$ -----	72
Figura 4.12 Difractograma de la muestra $Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ -----	72
Figura 4.13 Difractograma de la muestra $Y_{0.91}Eu_{0.09}VO_4$ -----	73
Figura 4.14 Espectros de excitación de las muestras: $Y_{0.97}Eu_{0.03}VO_4$, $Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ y $Y_{0.91}Eu_{0.09}VO_4$ -----	74
Figura 4.15 Espectros de emisión de las muestras: YVO_4 , $Y_{0.97}Eu_{0.03}VO_4$, $Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ y $Y_{0.01}Eu_{0.09}VO_4$ -----	75
Figura 4.16 imágenes de microscopía electrónica de transmisión de la muestra $Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ -----	76
Figura 4.17 Espectros de emisión de la muestra $Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ sintetizada por ambos métodos de síntesis-----	77
Figura 4.18 Fósforo dentro del espectrómetro.-----	78
Figura 4.19 Fotografía de las muestras obtenidas -----	79

Lista de Tablas

Tabla 1.1 Avances en el Descubrimiento de los Materiales y Dispositivos Luminiscentes.....	14
Tabla 1.2. Materiales Empleados en Lámparas Fluorescentes.....	15
Tabla 1.3. Los Fósforos de Mayor Uso Práctico.....	15
Tabla 1.4. Números cuánticos.....	24
Tabla 1.5. Propiedades de YVO_4	38
Tabla 3.1 Materiales y equipos.....	54
Tabla 3.2 Valores de pH antes y después de añadir NH_4OH	60
Tabla 4.1 Tamaño de partícula obtenido por medio del método de reacción en estado sólido.....	65
Tabla 4.2 Tamaño de partícula obtenido por medio del método de co precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico.....	74
Tabla 4.3. Rendimiento para ambas rutas de síntesis.....	77
Tabla 4.4 Tabla final de resultados.....	79
Tabla 4.5 Datos reportados en algunos artículos de divulgación científica.....	80
Tabla A 1.1 Pesos moleculares de los elementos que componen el sistema de trabajo (Método Cerámico).....	90
Tabla A 1.2 Peso molecular del compuesto $YVO_4:Eu^{3+}$ (Método cerámico).....	91
Tabla A 1.3 Cantidades necesarias de cada uno de los reactivos (Método cerámico).....	92
Tabla A 1.4. Pesos moleculares de los elementos que componen el sistema de trabajo (Método de co-precipitación).....	92
Tabla A 1.5 Peso molecular del compuesto $YVO_4:Eu^{3+}$ (Método de co-precipitación).....	93
Tabla A 1.6 Cantidades necesarias de cada uno de los reactivos (Método de co-precipitación).....	94
Tabla A 3.1 Tamaño de partícula para los diferentes sistemas de cada uno de los métodos de síntesis.....	96

Resumen

La sociedad siempre ha requerido de la producción de luz y 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) y 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, vanadato de ytrio, YVO_4 , dopada con el ión Eu^{3+} ; es decir, se forma una disolución sólida con estequiometría $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ donde $x= 0, 0.03, 0.06$ y 0.09 , mediante dos métodos de síntesis: el método de co-precipitación en soluciones acuosas y el método de reacción en estado sólido (Método cerámico).

La caracterización se llevó a cabo 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 $YVO_4:Eu^{3+}$, en función del tamaño de partícula.

Introducción

Los materiales inorgánicos luminiscentes se caracterizan por mostrar absorción de energía y emisión en forma de luz visible. Se aplican en diferentes campos de la ciencia y tecnología, por ejemplo en iluminación se utilizan en todo tipo de pantallas y en diodos emisores de luz; en el área biomédica se emplean en diagnósticos médicos como biomarcadores y en imagenología; mientras que como pigmentos se utilizan para certificar la autenticidad de documentos y billetes, así como para marcar salidas de emergencia y que éstas se vean en la oscuridad, en señalamientos de carreteras, en decoración y en juguetes.

El vanadato de ytrio (YVO_4) presenta una estructura cristalina tetragonal, además se comporta como una buena estructura huésped que puede alojar dentro de su celda unitaria a cationes trivalentes de tierras raras, tales como el Europio (Eu^{3+}). Cuando se dopa con este último, se transforma en un sistema luminiscente que emite luz de color rojo; esto hace que se pueda utilizar como un fósforo rojo en todo tipo de pantallas de televisión.

El vanadato de ytrio es un compuesto que no presenta toxicidad y presenta estabilidad química. Los métodos de síntesis de este sistema son: el método cerámico, la co-precipitación de soluciones acuosas, el método sol-gel, el hidrotérmico, por combustión y pirólisis. Los compuestos obtenidos en este trabajo de tesis se prepararon mediante los dos primeros métodos mencionados anteriormente.

Los resultados publicados hasta hoy en relación con la síntesis de $YVO_4:Eu^{3+}$ se refieren a sistemas que presentan tamaños de partículas mayores a 60 nm; en este trabajo se sintetizaron estos sistemas con tamaños de partícula menores (15-44nm en promedio), y en función de su tamaño se realizó una comparación de sus propiedades luminiscentes. También se analizaron aspectos como su composición química, estructura cristalina, y su morfología.

Capítulo 1 Marco de referencia

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 fósforos¹, 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.)
- Electro-luminiscencia utiliza un campo eléctrico
- Quimi-luminiscencia utiliza energía derivada de una reacción química
- Cátodo-luminiscencia utiliza electrones para promover la energía
- Bio-luminiscencia utiliza energía derivada de reacciones bioquímicas



Figura 1.1 Tipos de luminiscencia. (De izquierda a derecha: bioluminiscencia, electroluminiscencia, quimioluminiscencia y fotoluminiscencia)

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

¹ Cabe destacar que el término fósforo no se refiere al elemento químico.

ajenos a la red (extrínsecos). Un sitio cristalino, conformado por el ion activador y sus ligantes, es llamado centro luminiscente [2].

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 [3].

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 [4-7]

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; 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.

Los materiales luminiscentes inorgánicos han sido conocidos desde aproximadamente el siglo X en China y Japón. Los primeros materiales luminiscentes se encontraron en la naturaleza en forma de cristales naturalmente dopados de willemita (Zn_2SiO_4), scheelita ($CaWO_4$) y calcita ($CaCO_3$). Alrededor del año 1600, la piedra de Bologna llamo la atención de Galileo Galilei, tal como se reporta en la tabla 1.1 [8]

A finales del siglo XIX, se dio un gran avance en relación con los materiales luminiscentes; cabe destacar la realización de descargas de gas, así como del haz de electrones en tubos de vidrio aislados efectuados por Geissler y Braun, además del descubrimiento de los rayos X por Röntgen. La visualización de descargas de gas, de rayos catódicos, o bien de rayos X, también representaban los primeros usos prácticos de los materiales luminiscentes. Basándose en esos resultados, los primeros dispositivos luminiscentes fueron desarrollados solo unos cuantos años después como tubos de rayos catódicos, lámparas fluorescentes y pantallas que intensificaban los rayos X. Después de eso, las investigaciones en tubos de rayos catódicos y en los fósforos más relevantes fueron estimuladas durante la segunda guerra mundial (para uso en pantallas de radar). Además de que la aplicación rápida y exitosa de las lámparas fluorescentes para propósitos de iluminación, así

como el uso de los rayos X para usos médicos (imagenología), intensificó la búsqueda de nuevos materiales luminiscentes en la primera mitad del siglo XX [9].

La tabla 1.1 muestra los avances en el campo de la luminiscencia.

Tabla 1.1 Avances en el Descubrimiento de los Materiales y Dispositivos Luminiscentes.

Año	Descubrimiento	Fuente de excitación	Material luminiscente	Color de emisión
1600	Piedra de Bologna	Luz de día	BaSO ₄ (BaS)	Amarillo
1858	Tubo de Geißler	Descarga de gas (Hg)		UV
1859	Becquerel	Descarga de gas (Hg)	ZnS	Amarillo-Blanco
1895	Rayos X (Röntgen)		Ninguno	
1896	Intensificador de rayos X (Pupin)	Rayos X	CaWO ₄	Azul
1896	Lámpara fluorescente (Edison)	Descarga de gas (Hg)	CaWO ₄	Azul
1897	Tubo de Braun	Rayos catódicos	CaWO ₄	Azul
1925	Televisión B/N	Rayos catódicos	ZnS: Ag ⁺ ; (Zn, Cd)S: Ag ⁺	Azul; Amarillo
1937	Lámpara de descarga Neón (Claude)	Descarga de Gas (Ne)	CaWO ₄ , Zn ₂ SiO ₄ : Mn ²⁺	Azul, Verde
1938	Lámpara fluorescente	Descarga de gas (Hg)	MgWO ₄ ; (Zn, Be) ₂ SiO ₄ : Mn ²⁺	Azul-Verde; Verde-Rojo
1941	Pantalla de radar	Rayos catódicos	(Zn, Cd)S: Cu ⁺ , Al ³⁺	Verde
1960	Televisión a color	Rayos catódicos	ZnS: Ag ⁺ ; (Zn, Cd)S: Cu ⁺ , Al ³⁺ ; (Zn, Cd)S: Ag ⁺	Azul; Verde; Rojo
1972	Tomografía Computarizada	Rayos X	NaI: Tl ⁺	Verde
1972	Fósforos de tierras raras	Descarga de gas (Hg)	Sr ₃ (PO ₄) ₅ Cl: Eu ³⁺ ; LaPO ₄ : Ce ³⁺ , Tb ³⁺ ; Y ₂ O ₃ : Eu ³⁺	Azul; Verde; Rojo

Los primeros dispositivos luminiscentes contenían solo un fósforo. La luz emitida normalmente no era blanca, pero sí de colores. Por ejemplo la luz azul emitida por CaWO₄, el cual es un fósforo altamente eficiente que fue usado en pantallas para intensificar los rayos X por medio del tubo de rayos catódicos de Braun.

En 1971, Koedman y Opstelten sugirieron el uso de elementos de tierras raras en los materiales luminiscentes, lo que marco otro gran avance. Basado en las transiciones de energía, un fósforo puede emitir luz en el rango visible, sin embargo debido a las bandas de emisión de tipo línea, las oportunidades para hacer color en el amplio espectro son pocas. Consecuentemente, por lo menos

tres fósforos son combinados (un fósforo con emisión de color azul en el espectro, uno verde y uno rojo). Hoy en día, la mezcla de tres fósforos es empleada en lámparas fluorescentes de luz blanca [10].

Los fósforos frecuentemente empleados en cuestiones de iluminación se muestran en la tabla 1.2.

Tabla 1.2. Materiales Empleados en Lámparas Fluorescentes.

Fósforo	Activador	Color
Zn ₂ SiO ₄ , willemita	Mn ²⁺	Verde
Y ₂ O ₃	Eu ³⁺	Rojo
CaMg(SiO ₃) ₂ , diópsida	Ti	Azul
CaSiO ₃ , wollastonita	Pb, Mn	Amarrillo-Naranja
(Zr, Zn) ₃ (PO ₄) ₂	Sn	Naranja
Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F, Cl), fluorapatita	Sb, Mn	Blanco

Además, hay lámparas fluorescentes con requerimientos especiales, tales como aquellas que se utilizan para el bronceado, desinfección de agua, señalizaciones de seguridad. Otro campo importante de aplicación es la intensificación de los rayos-X (por ejemplo, en los monitores de detección de rayos-X). Para todos estos propósitos, algunas decenas de miles de fósforos se han sintetizado y caracterizado, sin embargo, solo alrededor de 50 materiales exhiben propiedades que son útiles para las aplicaciones tecnológicas, la tabla 1.3 ejemplifica lo anterior.

Tabla 1.3. Los Fósforos de Mayor Uso Práctico

Color de emisión	Aplicación			
	Tubo de rayos catódicos	Panel pantalla plasma	Lámpara fluorescente	Intensificación de Rayos X
Azul	ZnS: Ag ⁺ , Cl ⁻	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ : Eu ²⁺	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ : Eu ²⁺ Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ : Eu ²⁺ Sr ₃ (PO ₄) ₅ Cl: Eu ²⁺	NaI: Tl ⁺ Ba(F, Br): Eu ²⁺ LaBr ₃ : Ce ³⁺ Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ Gd ₂ SiO ₅ : Ce ³⁺ Lu ₂ SiO ₅ : Ce ³⁺ LuAlO ₃ : Ce ³⁺ YTaO ₄ : Nb ⁵⁺
Verde	ZnS: Cu ⁺ , Au ⁺ , Al ³⁺ ZnS: Cu ⁺ , Al ³⁺	BaAl ₁₂ O ₁₉ : Mn ²⁺ Zn ₂ SiO ₄ : Mn ²⁺ BaMgAl ₁₀ O ₁₇ : Eu ²⁺ , Mn ²⁺	GdMgB ₅ O ₁₀ : Ce ³⁺ , Tb ³⁺ LaPO ₄ : Ce ³⁺ , Tb ³⁺ CeMgAl ₁₁ O ₁₉ : Tb ³⁺	CsI: Tl ⁺ Gd ₂ O ₂ S: Tb ³⁺

Amarillo	$Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$		
Rojo	$Y_2O_2S: Eu^{3+}$	$Y_2O_3: Eu^{3+}$	$Y_2O_3: Eu^{3+}$ $(Y, Gd)(P, V)O_4: Eu^{3+}$
Blanco	$Ca_5(PO_4)_3(F, Cl): Sb^{3+}, Mn^{2+}$		

- Fósforos para LEDs: Una reciente área de aplicación de los fósforos comenzó con el invento de Nakamura con la emisión azul de LEDs de InGaN en 1994. Aquí, los materiales luminiscentes son depositados sobre un chip de LED, véase la Figura 1.2, para convertir parte de la luz azul de tal manera que mediante la mezcla aditiva de color, se genera luz blanca.



Figura 1.2. Diagrama de la luz emitida por un LED-chip con partículas de fósforo para la conversión de color.

Actualmente, este enfoque proporciona una mayor eficiencia y una mejor distribución de la luz en comparación con por ejemplo, una combinación de los distintos chips de LED's que emiten luz de color azul, verde y rojo [11].

- Intensificador de rayos X: Los nuevos intensificadores de rayos X tienen como objetivo el tener un rápido tiempo de respuesta (10-100 ns) para así conseguir una mejor resolución y un alto rendimiento de luz absorbida. Se han utilizado un número limitado de materiales con éxito durante bastante tiempo; por ejemplo, $CaWO_4$ que se ha empleado por alrededor de 80 años.

Con el desarrollo de novedosas técnicas de imagen en el campo de la medicina, tales como la tomografía computada (CT), la tomografía por emisión de positrones (PET) y la tomografía computada por emisión de fotón (SPECT), se han preparado y caracterizado una gran variedad de nuevos materiales luminiscentes. Además, la investigación de materiales acerca de intensificadores de rayos X se dirige a fósforos de almacenaje fotoestimulable como el $Ba(F, Br): Eu^{2+}$ y materiales de

conversión directa como PbO o HgI_2 [12]. La Figura 1.3 muestra la manera en que se emplean los rayos X en una tomografía.

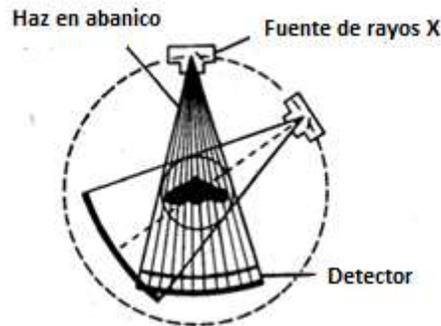


Figura 1.3. El principio de una tomografía empleando rayos-X. El paciente está en el centro de la imagen, la fuente y el detector rotan alrededor del paciente.

1.1.1 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 foto-luminiscentes (se excitan con radiación electromagnética) generalmente requieren de 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+} .

La absorción de energía (o energía de excitación) generalmente se da en los iones activadores (A en la Figura 1.4), pero en muchos materiales luminiscentes la radiación de excitación no es absorbida por el activador, si no que se absorbe en la estructura anfitriona, tal como se muestra en la Figura 1.4. Por ejemplo, se pueden añadir otros iones a la red anfitriona, éste ión puede absorber la radiación de excitación y subsecuentemente transferírsela al activador. En este caso el ión que absorbe la radiación se llama sensibilizador [13].

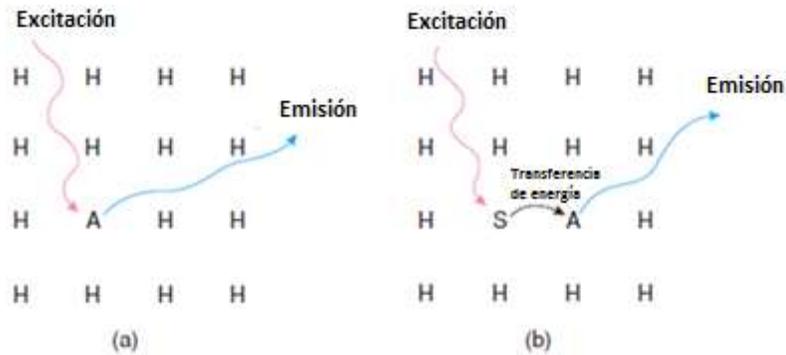
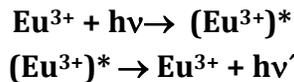


Figura 1.4 Representación esquemática de los factores involucrados en el fenómeno de luminiscencia

En muchos casos la red anfitriona transfiere su energía de excitación al activador, por lo que la red anfitriona actúa como un sensibilizador. Un ejemplo de esto es el sistema $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, ya que la radiación ultravioleta excita a los grupos vanadato, los cuales constituyen la red anfitriona. Sin embargo la emisión se genera en el ión Eu^{3+} . Lo anterior demuestra que la red anfitriona es capaz de transferir su energía de excitación a los iones Eu^{3+} [14].

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 de Stokes. La energía de la emisión de fluorescencia es menor que la energía de absorción [15].

La emisión ocurre a una energía más baja en comparación con la de absorción debido al proceso de relajación. Como ejemplo, podemos ver la Figura 1.5, la cual muestra los espectros de excitación y de emisión de $\text{LaOCl}:\text{Bi}^{3+}$. La diferencia de energía entre el máximo de la banda de excitación y la banda de emisión es el corrimiento de Stokes.

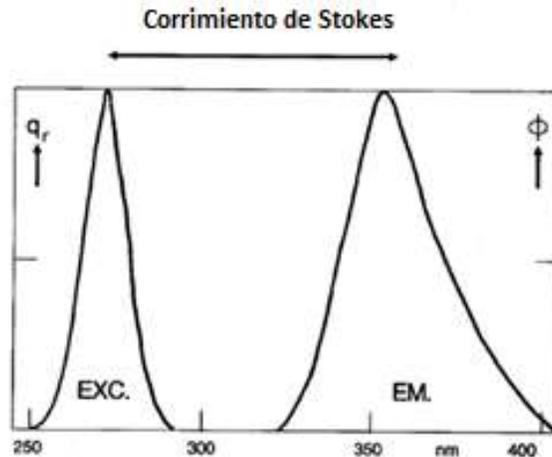


Figura 1.5 Espectro de emisión y excitación de LaOCl: Bi³⁺

Las transiciones electrónicas 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 las 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 (Ln) 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 [16].

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 [17,18].

1.1.2 Principio de Franck-Condon

Este principio desempeña un papel importante en entender la naturaleza de las transiciones ópticas en iones activadores en sólidos [19].

De acuerdo a este principio, la absorción de un fotón es un proceso instantáneo durante el cual el núcleo es enormemente pesado comparado con los 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 una transición vertical, tal como se observa en la figura 1.6; durante la absorción de luz la cual ocurre en intervalos de tiempo de 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 1.6 que muestra el diagrama de energía potencial, en donde la abscisa representa la distancia entre núcleos, Q .

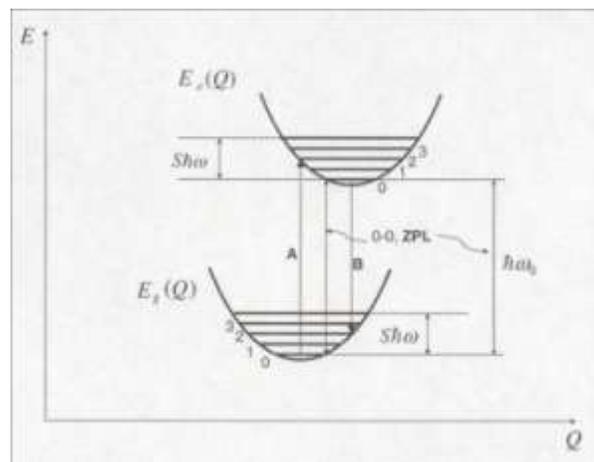


Figura 1.6 Diagrama Franck-Condon de estados fundamental y excitado del centro activador en sólidos.

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 en la figura 1.6), la cual atraviesa la curva superior más arriba que el punto más bajo de la misma; 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, el cual 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.

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 difieren considerablemente. Esto se relaciona con el cambio en el equilibrio de las distancias entre el ion activador y su inmediato ambiente químico [20].

1.1.3 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 ion 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 [21,22].

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 1.7.

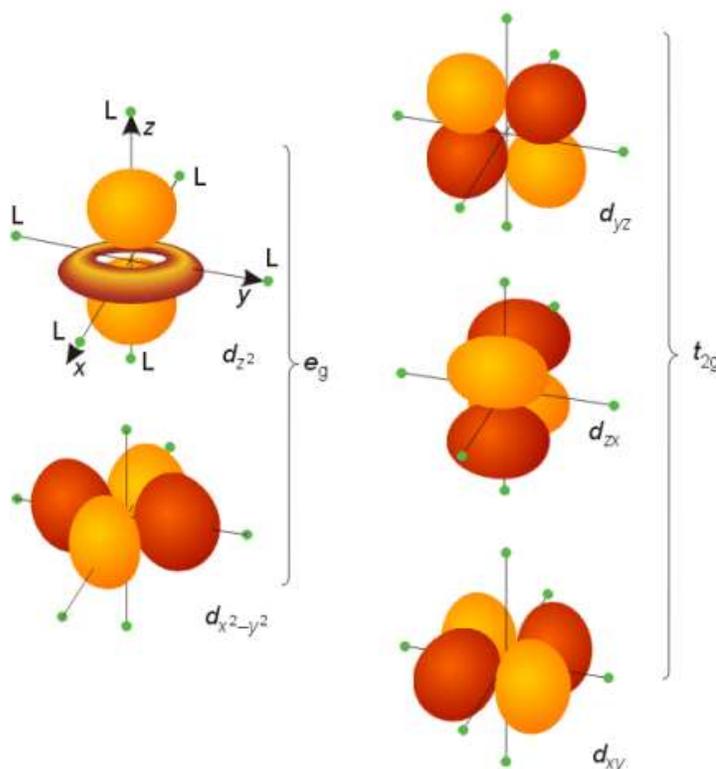


Figura 1.7 Disposición espacial de los orbitales t_{2g} y e_g .

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 1.8 para el caso de geometría octaédrico y tetraédrico [23].

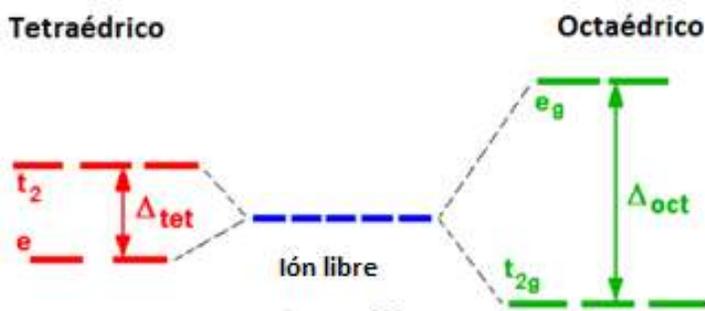


Figura 1.8. Desdoblamiento de orbitales "d" en campo tetraédrico y octaédrico.

Una vez establecido el rompimiento de la degeneración de los orbitales "d" simplemente hay que seguir las reglas para el llenado de los electrones tomando en cuenta la magnitud del $10Dq$, así como también considerando si el ligante es de campo fuerte o débil.

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 [24].

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.

1.1.4 Lantánidos

A partir de la segunda mitad del siglo XX, los elementos de tierras raras han jugado un papel cada vez mayor en las tecnologías de nuestra sociedad moderna. Las propiedades únicas de estos elementos han mejorado el potencial de las tecnologías establecidas y también en la innovación de nuevas tecnologías, las cuales involucran muchos aspectos de nuestras vidas. Los beneficios de estos

elementos van desde la televisión a las telecomunicaciones y materiales empleados en el procesamiento informático, en medicina y en aspectos ambientales [25].

Entre las muchas aplicaciones que poseen los elementos de tierras raras, la creación y manipulación de la luz es una de las más importantes en el ámbito científico y económico. Debido a sus propiedades únicas, las últimas tres décadas han representado una revolución en la tecnología luminiscente, la cual involucra el uso de materiales activados con elementos de tierras raras en una gran variedad de aplicaciones prácticas [26].

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 $[Xe]4f^n$ [27].

Cabe destacar que existen varios orbitales en un átomo. Cada uno tiene su propio nivel de energía específico, así como sus propiedades, ya que cada orbital es diferente, se asignan números cuánticos específicos: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p. Los números ($n = 1, 2, 3$, etc.) se llaman números cuánticos principales y sólo pueden ser números positivos. Las letras (s, p, d, f) representan los números cuánticos del momento angular (l), cuyo valor puede ser 0, o algún número positivo, sin embargo no puede ser mayor que $n-1$. Cada letra está relacionada con un valor específico de l : $s=0$, $p=1$, $d=2$, $f=3$. [28]

Un orbital también es descrito por su número cuántico magnético (m_l), su valor puede ir desde $-l$ hasta l . Este número indica cuántos orbitales hay y por lo tanto cuántos electrones pueden residir en cada átomo.

La tabla muestra los números cuánticos correspondientes a cada orbital electrónico.

Tabla 1.4. Números cuánticos correspondientes a cada orbital

Subcapa s	Subcapa p	Subcapa d	Subcapa f
$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$
$m_l = 0$	$m_l = -1, 0, +1$	$m_l = -2, -1, 0, +1, +2$	$m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$
Un orbital s	Tres orbitales p	Cinco orbitales d	Siete orbitales f

Los primeros 5 orbitales tienen grandes diferencias de energía (1s, 2s, 2p, 3s y 3p). A partir del orbital 4s, disminuyen las diferencias de energía entre los mismos, lo que afecta el cómo se llenan los orbitales. Para el llenado de los orbitales de

menor energía, se sigue un patrón 1s, 2s, 2p, 3s, 3p 4s. Este orden cambia una vez que se llega al orbital 3d, ya que este se llena antes que el orbital 4p, y el 4d se llena antes que el orbital 5p. El llenado de electrones se realiza en los orbitales disponibles de acuerdo a la regla de Hund, es decir primero se añade un electrón en cada posible sitio, estos deben tener la misma dirección de giro (spin), a continuación, los electrones restantes se añaden con el espín opuesto.

Los orbitales f tienen 7 suborbitales, con dos electrones en cada uno, es decir en total se necesitan 14 electrones para llenar los suborbitales. Para estos elementos, el conjunto de orbitales f está degenerado siete veces, tal como lo muestra la Figura 1.9 y hay más de un modo de representarlo. Se utiliza normalmente el conjunto cúbico y se relaciona fácilmente con el campo ligando tetraédrico, octaédrico y cúbico. El conjunto cúbico comprende los orbitales atómicos f_x^3 f_y^3 f_z^3 f_{xyz} $f_z(x^2-y^2)$ $f_y(z^2-x^2)$ $f_x(z^2-y^2)$; la Figura 1.10 muestra cómo se relaciona la dirección de los lóbulos del orbital atómico f_{xyz} con los vértices de un cubo. Cada orbital f contiene tres planos nodales [29].

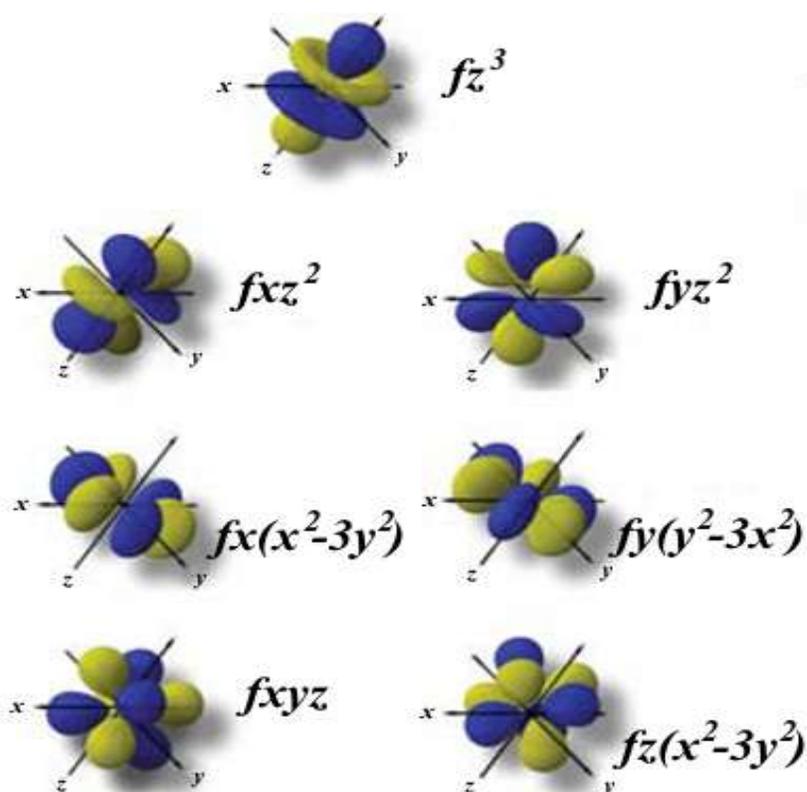


Figura 1.9 Orbitales f

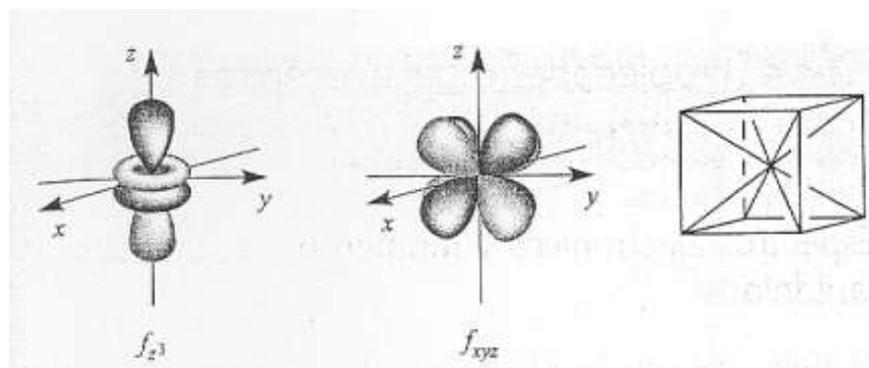


Figura 1.10 Orbitales f y la estructura cúbica.

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. [30].

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 ($\Delta o \approx 1 \text{ KJ mol}^{-1}$) 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 lantánidos ganan estabilidad transfiriendo un electrón del bloque d al bloque f. Los electrones f no participan fácilmente en reacciones químicas, sus orbitales están fuertemente atraídos al núcleo, y cuando forman enlaces hay muy poco traslape, lo que provoca que estos enlaces sean muy débiles.

Los electrones de orbitales f tienen un importante efecto físico: las transiciones f-f en las que un electrón salta entre diferentes orbitales f producen espectros en el rango visible y U.V. del espectro electromagnético. [31]

La irradiación con luz UV de muchos complejos de lantánidos provoca su fluorescencia. En algunas especies se necesitan temperaturas bajas para observar este fenómeno. La fluorescencia lleva al uso de los lantánidos en fósforos para televisión y luces fluorescentes. El origen de la fluorescencia son las

transiciones 4f-4f. La irradiación produce un estado excitado que pasa al estado fundamental bien con emisión de energía (observada como fluorescencia) o por mecanismo sin radiación. Los iones comercialmente importantes por sus propiedades de emisión son Eu^{3+} (emisión roja) y Tb^{3+} (emisión verde).

La capacidad de proteger la carga positiva del núcleo por parte de los orbitales disminuye en el siguiente orden $s > p > d > f$. Para el caso de los lantánidos, hemos visto que el orden de llenado de los orbitales es un poco menos sencillo, así como también se llena un orbital 3d antes de llenar un orbital 4s, y un orbital 5s y 5p antes que un 4f. Las posiciones relativas de los orbitales con respecto al núcleo es un poco diferente; el orbital 4f está entre los orbitales 5s, 5p y el núcleo. El orbital 4f actúa como un escudo pobre para el llenado de los orbitales 5s y 5p, por lo que sus electrones sienten un poco más el efecto del núcleo, lo que provoca que el radio del átomo sea más pequeño. Es decir a medida que se va avanzando en la serie de los lantánidos, del lantano (La) al Lutecio (Lu), se agrega un electrón f adicional. Dado que el electrón se añade a la misma subcapa el átomo no se vuelve más grande, por lo que hay un pequeño efecto en la protección del núcleo (normalmente solo subcapas llenas presentan este fenómeno). En cuanto se añade un electrón, también se añade un protón, y es la carga de este último el encargado de atraer con una fuerza adicional a los electrones del orbital f, lo que ocasiona que el átomo se contraiga, es decir se vuelve más pequeño

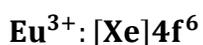
1.1.5 El ión Europio (III) como centro activador de luminiscencia

El europio se descubrió en 1896 por el químico francés Eugène-Anatole Demarçay. Es de color gris plateado, con una dureza similar a la del plomo, bastante dúctil y bastante reactivo. Se obtiene a partir de la arena de monacita, que es una mezcla de fosfatos de calcio, torio, cerio. Se usa en tubos de televisores en color como activador de sustancias fluorescentes, y también en reactores nucleares.

El elemento es atractivo para la industria atómica, dado que puede usarse en barras de control y como veneno nuclear. Los venenos son materiales adicionados al reactor nuclear para equilibrar el exceso de reactividad en el inicio, y se eligen de tal manera que son consumidos a la misma velocidad con que disminuye el exceso de actividad. La industria de la televisión emplea grandes cantidades de sustancias fluorescentes, como ortovanadatos de ytrio activado con europio y otros que están patentados. Estas sustancias dan un color rojo brillante y se emplean en la fabricación de pantallas de televisión.

El Europio es un miembro de la serie de los lantánidos y se caracteriza por tener una capa 4f incompleta. La configuración electrónica del Europio es $[\text{Xe}]4f^7 6s^2$, mientras que para el Eu^{3+} es $[\text{Xe}]4f^6$. Cuando el ión Europio (Eu^{3+}) está libre los seis electrones de la capa 4f sólo presentan seis niveles de energía para estos electrones [32].

La configuración electrónica del catión Eu (III) es:



Como podemos observar el catión Europio tiene el orbital 4f incompleto, los electrones localizados en este nivel son los encargados de las transiciones electrónicas tanto en el proceso de excitación como en el de emisión.

Pero cuando el ión no está libre, la interacción debida al acoplamiento spin-spin, órbita-órbita y spin-órbita, generan una mayor cantidad de niveles de energía para los electrones pertenecientes a una configuración dada. Por ejemplo, para el ión Eu^{3+} existen 295 niveles disponibles para la configuración $4f^6$. [33].

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 . En 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 otras estructuras anfitrionas.

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 presentan una brecha prohibida de energía (gap) pequeña tendrán procesos de relajación en su mayoría de tipo no radiativo, mientras que los niveles con un gap grande serán emisores de luz. [34]

En una red anfitriona, la degeneración de los niveles de energía de los iones están divididos y desdoblados debido a la interacción de los iones con el campo eléctrico de los alrededores. Como resultado, el espectro de los iones en una red anfitriona esta normalmente ensanchada. Algunas de las transiciones entre los niveles de energía son prohibidas debido a la simetría de la estructura de la red anfitriona.

La probabilidad de transición entre los niveles de energía está determinada por la red anfitriona. En el caso del Eu^{3+} la transición hacia el nivel $7F_6$ es normalmente muy débil y es apenas detectable. Mientras que la transición más intensa se da

entre los niveles $5D_0 \rightarrow 7F_2$, figura 1.11, la cual genera el color rojo con una longitud de onda entre 600-630 nm (normalmente centrada en 615 nm).

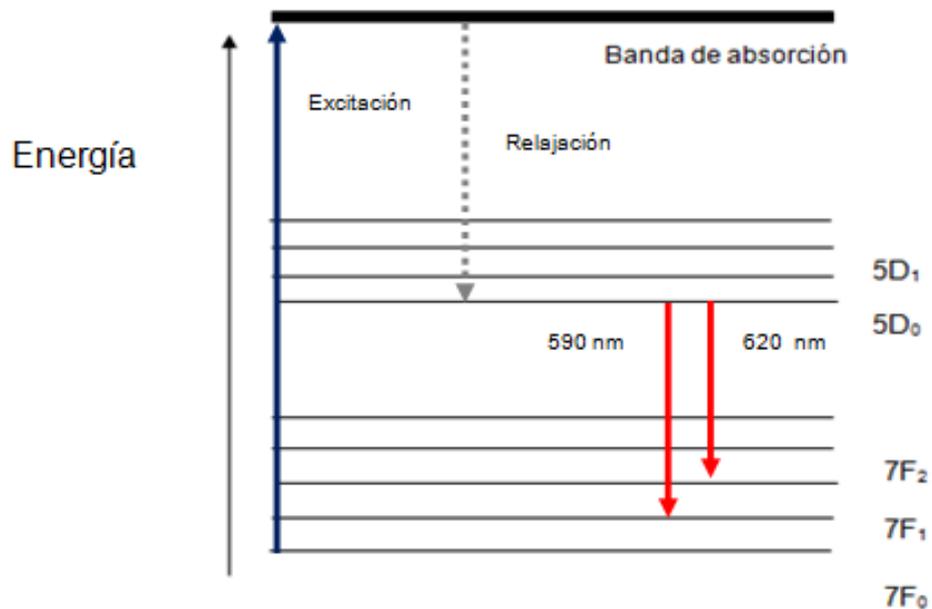


Figura 1.11 Transiciones electrónicas correspondientes a la emisión de Eu^{3+}

1.1.6 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 total de orbital, L ; de espín total S expresado como multiplicidad $2S+1$, y de acoplamiento espín-órbita J , $^{2S+1}L_J$. [35].

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.

Estas reglas son:

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 del momento angular de orbital sobre todas las elecciones $\sum l_i$, las cuales pueden ser par o impar; solo las transiciones par \leftrightarrow impar son permitidas.

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 [36,37].

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 $10^5 - 10^6$ átomos o moléculas por partícula. En este intervalo de nano-escala las leyes de la química cuántica y la mecánica clásica no se sostienen [38].

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 [39].

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 las cuales son dependientes del tamaño. Las grandes superficies específicas que presentan los polvos nanocristalinos 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. [40]

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. [41]

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 encuentran en una etapa de investigación y desarrollo, pero día con día se mejoran o surgen otras nuevas [42]

Respecto a los nanomateriales que se pueden formar, se ha trabajado básicamente sobre tres tipos: metales, polímeros y cerámicos. El uso de estos materiales está determinado por sus propiedades mecánicas y químicas. La elasticidad, dureza, facilidad para romperse y conductibilidad son propiedades importantes. Estos análisis son respaldados por un conocimiento de las propiedades químicas de los materiales, tal como el análisis elemental y molecular o de la estructura atómica.

Mediante la aplicación de técnicas de fabricación en nanomateriales se han podido realizar distintas estructuras, como por ejemplo material de aislamiento, herramientas mecánicas, fósforos, baterías, imanes de alta potencia, motores de vehículos, turbinas e implantes y otros usos médicos.

Otra razón por la cual la Nanotecnología es muy importante está dada en el hecho de que los sistemas nanoestructurados tales como nanopartículas y nanocapas tienen una altísima relación superficie/volumen, siendo esta razón ideal para el uso en materiales compuestos, reacciones químicas, liberación controlada de drogas y almacenamiento de energía. Por último debe destacar que las nanoestructuras son sistemas tan pequeños que ellos pueden ser usados para construir dispositivos que contengan una mayor densidad de componentes en comparación con los dispositivos micrométricos; controlando las interacciones y la complejidad de las nanoestructuras pueden lograrse nuevos conceptos de dispositivos electrónicos, circuitos más pequeños y más rápidos, funciones más sofisticadas y una gran reducción de la potencia consumida.

1.3 Soluciones sólidas

Los defectos cristalinos pueden ser intrínsecos, si se asocian con cristales estequiométricos (la composición química no cambia), o extrínsecos si se asocian con dopantes o impurezas (la composición química cambia). En el último de los

casos, los dopantes ocupan cualquiera de los sitios intersticiales o bien, sustituyen átomos o iones en la red. Como las concentraciones del dopante alcanzan alrededor de 0.1-1% es común referirse a los materiales dopados como soluciones sólidas, aunque en realidad estas dos terminologías son intercambiables. [43]

Una solución sólida es básicamente una fase cristalina que puede tener composición variable. Como se mencionó anteriormente, si se trata de un cristal dopado las soluciones sólidas son de dos tipos, tal como se muestra en la figura 1.12:

- Sustitucional, en la que el átomo o ión que se está introduciendo reemplaza directamente a otro átomo o ión de la misma carga en la red.
- Intersticial, en la que las especies que se introducen ocupan un sitio que está normalmente vacío.

A partir de estos dos tipos básicos de soluciones sólidas, una gran variedad de soluciones complejas pueden obtenerse.

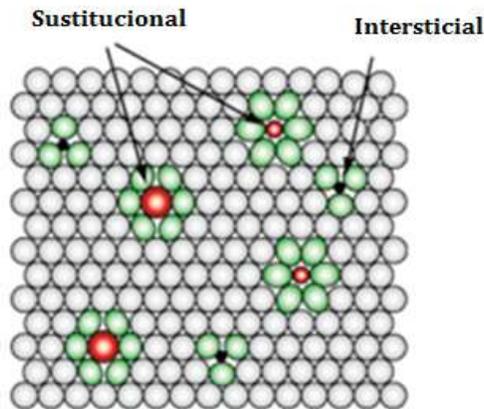


Figura 1.12 Soluciones sólidas sustitucionales e intersticiales.

1.3.1 Soluciones sólidas sustitucionales

Como ejemplo de una solución sólida sustitucional, el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ nos muestra como las propiedades pueden cambiar en la formación de una solución sólida. El compuesto Al_2O_3 es un sólido de color blanco, el cual con pequeñas cantidades (<1%) de Cr^{3+} , ión que sustituye al Al^{3+} , se convierte en un color rojo brillante, tal como se puede observar en la figura 1.13. Esta es la composición de la piedra preciosa rubí, y fue el material en el que el principio de acción del laser

se demostró por primera vez. Aunque el color característico del rubí se pierde si se añade mucho Cr^{3+} , con lo cual la solución sólida regresa a un color verde, característicos del compuesto Cr_2O_3 .

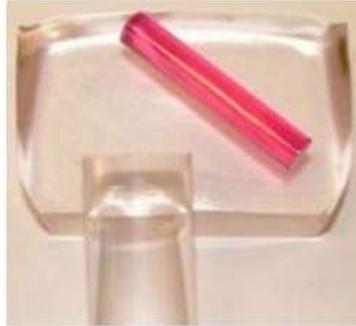


Figura 1.13 Rubí.

Para formar una gran variedad de soluciones sólidas sustitucionales simples hay ciertos requisitos que se deben cumplir. En primer lugar, los iones que sustituyen a otros deben tener la misma carga, si esto no se cumple entonces sucederán otros cambios estructurales, los cuales involucran vacancias o puestos intersticiales, para que de esta manera se mantenga la electro neutralidad. En segundo lugar, los iones que reemplazan a otros deben ser similares en tamaño. La formación de soluciones sólidas es a menudo muy dependiente de la temperatura. Por consiguiente, gran cantidad de soluciones sólidas pueden formarse a altas temperaturas, mientras que a bajas temperaturas su formación podría estar más restringida o prácticamente no llevarse a cabo. [44]

En resumen, los iones de tamaño similar sustituyen uno al otro fácilmente y forman una amplia variedad de soluciones sólidas que son estables a todas las temperaturas. Con iones que difieren en tamaño en un 15 – 20% se pueden formar soluciones sólidas a altas temperaturas.

Mientras variedades completas de soluciones sólidas se forman en casos favorables, como entre Al_2O_3 y Cr_2O_3 , es mucho más común tener variedades limitadas o parciales de solución sólida. En tales casos, los miembros no tienen que ser iso-estructurales. Por ejemplo, Mg_2SiO_4 (fosforita) y Zn_2SiO_4 (willemita) puede disolver aproximadamente el 20% el uno del otro en la formación de la solución sólida, incluso aunque sus estructuras cristalinas sean diferentes. [45]

Los silicatos y germanatos frecuentemente son iso-estructurales y forman soluciones sólidas por el reemplazo de $\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ge}^{4+}$. Los lantánidos debido a sus

semejanzas en tamaño son notoriamente buenos en la formación de soluciones sólida, sobre todo en óxidos. En efecto, la gran dificultad experimentada por químicos en la separación de los lantánidos era debido a esta facilidad en la formación de soluciones sólidas.

En este trabajo de tesis, se forma la solución sólida sustitucional $Y_{1-x}Eu_xVO_4$, debido a los radios iónicos de ytrio y europio ($Y^{3+} = 115.9 \text{ pm}$, $Eu^{3+} = 120.6 \text{ pm}$). [46]

1.3.2 Soluciones sólidas intersticiales

Muchos metales forman soluciones sólidas intersticiales en las cuales los pequeños átomos, sobre todo átomos de hidrógeno, carbono, boro y nitrógeno, entran en sitios intersticiales vacíos dentro de la estructura del metal de la red anfitriona.

Posiblemente la solución sólida intersticial tecnológicamente más importante es la de carbono, para el caso de los sitios octaédricos de γ -Fe con estructura cristalina FCC; esta solución sólida es el punto de partida para la fabricación de acero. Es útil considerar por qué el carbono se disuelve en γ -Fe, pero no en α -Fe BCC, ya que esto ilustra aspectos estructurales de la formación de soluciones sólidas intersticiales. El hierro existe en tres formas polimorfas: BCC α -Fe, el cual es estable a temperaturas por debajo de los $910 \text{ }^\circ\text{C}$; γ -Fe, que es estable entre 910 y $1400 \text{ }^\circ\text{C}$; y δ -Fe, BCC estable entre $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ y cuyo punto de fusión es de $1534 \text{ }^\circ\text{C}$. El γ -Fe puede disolver cantidades apreciables de C, hasta 2.06% del peso, mientras que el α -Fe y el δ -Fe disuelven muchísimo menos C, hasta un máximo de 0.02 y 0.1% del peso, respectivamente [47].

Aunque el γ -Fe FCC está más densamente empacado que la estructura α -Fe BCC, los huecos intersticiales son mayores pero menos numerosos en γ -Fe. Las distancias entre Fe – C, y por lo tanto, los tamaños de los sitios son más grandes en γ -Fe que en α -Fe. En α -Fe, estos sitios están también distorsionados. En el γ -Fe, los sitios octaédricos no están distorsionados, además de que la longitud de enlace a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ es probable que sea un poco más grande. En α -Fe estas longitudes son más cortas por lo que hacen de éste un sitio intersticial poco atractivo para un átomo de carbono.

1.4 Propiedades de YVO_4

El vanadio es uno de los metales más abundantes, está extensamente distribuido en la corteza terrestre. Forma parte de aproximadamente 152 minerales diferentes. Alrededor del 5% de la producción anual de vanadio es para catálisis.

Los catalizadores de vanadio son usados en la manufactura de importantes químicos (por ejemplo ácido sulfúrico, anhídrido ftálico) y en la reducción de la contaminación ambiental. Es el metal más importante usado en catalizadores como óxidos metálicos [48].

El vanadio es un elemento químico de número atómico 23 situado en el Grupo V, período 4 de la tabla periódica de los elementos, tiene la configuración electrónica [Ar] $3d^3 4s^2$. Los principales estados de oxidación son: +2, +3, +4 y +5, que se encuentran en forma de VO, V_2O_3 , VO_2 y V_2O_5 . Sin embargo, también existen óxidos de valencia mixta conteniendo dos estados de oxidación, tales como V_6O_{13} con V^{+5} y V^{+4} y una serie de óxidos entre VO_2 y V_2O_3 (por ejemplo V_8O_{15} , V_7O_{13} , V_6O_{11}), que contienen especies V^{+4} y V^{+3} [49].

El vanadio (V), (d^0) puede estar presente en el entorno de coordinación tetraédrico (VO_4), pentaédrico (VO_5) y octaédrico (VO_6) y tiende a formar polioxoaniones.

Un vanadato es un compuesto que contiene un oxo-anión de vanadio, en general, en su estado de máxima oxidación (+5). El ion más simple es el vanadato tetraédrico, ortovanadato, $(VO_4)^{-3}$, que está presente por ejemplo en el ortovanadato de sodio y en soluciones básicas fuertes de V_2O_5 . En la nomenclatura química, cuando “vanadato” forma parte del nombre del compuesto, está indicando que el compuesto contiene un anión con un átomo de vanadio central.

El compuesto a sintetizar en el desarrollo de este trabajo de tesis es el vanadato de ytrio (YVO_4), el cual posee una estructura cristalina de tipo zircón ($ZrSiO_4$) es tetragonal, (centrada en el cuerpo), el grupo espacial que la representa es el $I4_1/amd$ con parámetros de red de: $a = b = 7.12 \text{ \AA}$, y $c = 6.29 \text{ \AA}$. El número de coordinación del ión Y^{3+} es 8, y para el ión V^{5+} es 4, es una estructura formada por tetraedros y cubo-octaedros, como se observa en la Figura 1.14

Se simuló la estructura del vanadato de ytrio por medio del software CaRIne Crystallography versión 3.1, tal como se muestra en la figura 1.15, en donde las esferas de color azul representan los iones oxígeno, las esferas de color verde representan a los iones ytrio, y las esferas de color rojo representan los iones vanadio.

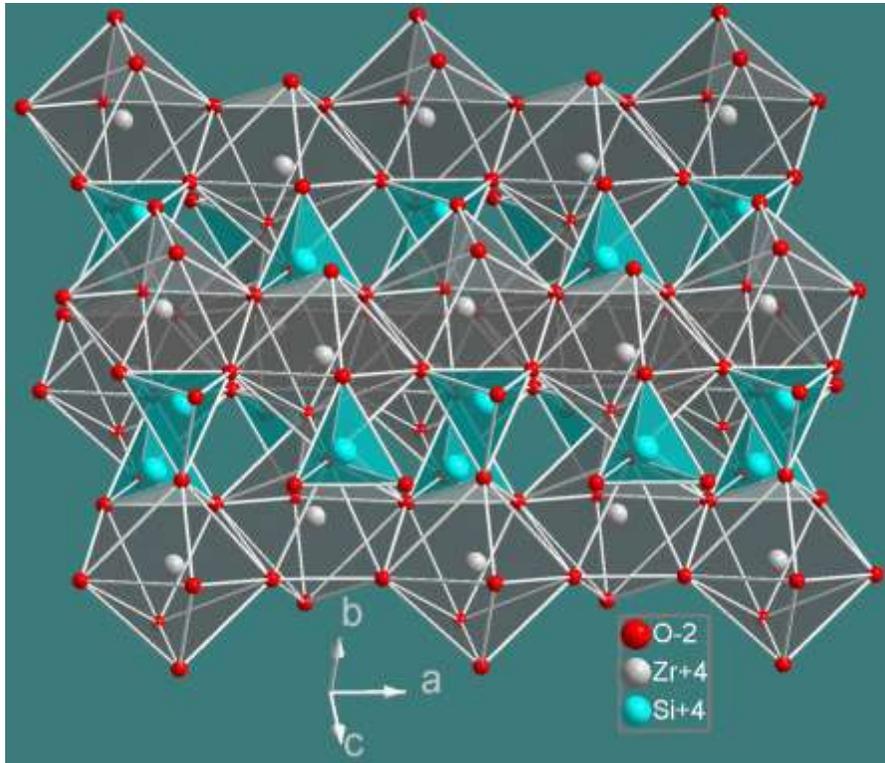


Figura 1.14 Estructura cristalina en poliedros de coordinación de ZnSiO_4

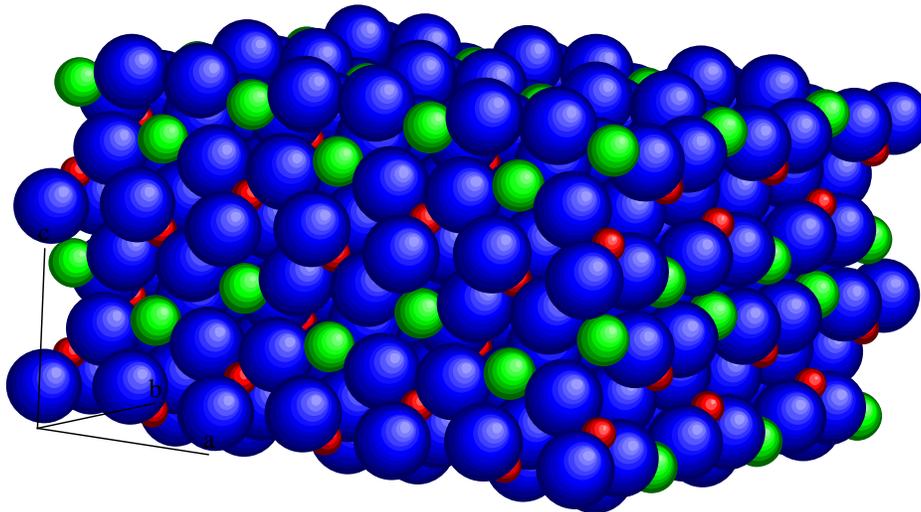


Figura 1.15 Estructura cristalina de YVO_4

La Tabla 1.4 muestra las propiedades del vanadato de ytrio.

Tabla 1.5. Propiedades de YVO₄

	Propiedades típicas de YVO₄
Estructura cristalina	Tetragonal: $a = b = 7.12 \text{ \AA}$, $c = 6.29 \text{ \AA}$
Densidad	4.22 g/cm^3
Densidad atómica	$\sim 1.3 \times 10^{20} \text{ atomos/cm}^2$
Dureza (Mohs)	~ 5
Expansión térmica	$a_a = 4.43 \times 10^{-6} / \text{K}$; $a_c = 11.37 \times 10^{-6} / \text{K}$
Concentración de Nd³⁺	0.1– 4.0%
Coefficiente térmico óptico	$dn_a/dT = 8.5 \times 10^{-6} / \text{K}$ $dn_c/dT = 3.0 \times 10^{-6} / \text{K}$
Rango espectral	0.45-5 μm
Punto de fusión	1825°C
Susceptibilidad higroscópica	No higroscópico

En comparación con la calcita (CaCO₃), YVO₄ tiene una mayor estabilidad térmica, así como mejores propiedades físicas y mecánicas, además de que la calcita es difícil de obtener con una alta calidad óptica debido a su baja susceptibilidad a la humedad y a su baja dureza [50].

Comparado con el rutilo (TiO₂) que exhibe una alta dureza, YVO₄ es más fácil de manejar lo que reduce costos de fabricación, especialmente para producción por lotes. En comparación con LiNbO₃, aunque tienen propiedades mecánicas y físicas similares, YVO₄ tiene mayor birrefringencia (tres veces mayor), que hace su diseño más compacto.

Aplicaciones adicionales de YVO₄

- 1 Fibra de vidrio
- 2 Desplazamiento de haz
- 3 Circuladores
- 4 Polarizadores

1.5 Métodos de síntesis de YVO₄:Eu³⁺

Muchos métodos pueden utilizarse para sintetizar sólidos inorgánicos no moleculares, algunos sólidos pueden prepararse por una gran variedad de rutas, pero otros, especialmente aquellos que no son termodinámicamente estables, pueden ser mucho más difíciles de preparar y pueden requerir métodos especiales, además de que también pueden prepararse en diversas formas, como fibras, películas, espumas, cerámica, polvos, nanopartículas y monocristales. Para estas diversas formas, la síntesis no es el problema; si no que lo es la optimización de los procedimientos de procesamiento y fabricación, los cuales son de crucial importancia. Esto, ligado a las posibilidades del dopaje, la modificación de propiedades y las posibilidades de nuevas aplicaciones, hace que el estudio de los sólidos inorgánicos sea una variada, desafiante y estimulante área de la ciencia.

1.5.1 Método de reacción en estado sólido

Este método también se conoce como método cerámico. Es la técnica tradicional de preparación en estado sólido que produce compuestos termodinámicamente estables. Es un método de síntesis a altas temperaturas (> 1 300 K), en el cual se pone en contacto los reactivos sólidos que previamente se mezclan en un mortero o en un molino de bolas (> 20 g), y luego se calientan a temperaturas suficientemente altas para permitir la interdifusión y que se lleven a cabo las reacciones en estado sólido [51].

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 en estado sólido entre los óxidos precursores ocurren con muy baja velocidad y se requieren temperaturas muy elevadas, ocasionando un gran consumo de energía. A pesar de las limitaciones

de este método no hay duda de que siempre quedarán reacciones y procesos en estado sólido muy importantes y útiles a altas temperaturas [52].

Las reacciones en estado sólido son intrínsecamente lentas porque, aunque los reactivos puedan estar bien mezclados a nivel de partículas individuales (por ejemplo en una escala de $1\ \mu\text{m}$ o $10^{-3}\ \text{mm}$), a nivel atómico no son muy homogéneos. A fin de conseguir la mezcla a nivel atómico, la contra-difusión de iones entre partículas diferentes o el transporte de una fase líquida o gaseosa son necesarios para mezclar los átomos de diferentes elementos en la proporción correcta y así formar el producto deseado. [53]

La metodología empleada por Zuo Y., et al [54], para la síntesis de Vanadato de ytrio dopado con europio mediante el método cerámico, consta en un primer punto en la mezcla estequiométrica de los reactivos, los cuales son Y_2O_3 , Eu_2O_3 (99.99%) y V_2O_5 (99%), posteriormente esta mezcla se lleva a un tratamiento térmico a una temperatura de 900°C durante 6 h.

Consideraciones prácticas en las reacciones en estado sólido

- **Materiales de partida**

Los materiales ideales de partida deben ser de estequiometría conocida con precisión, además deben ser puros y reactivos. Problemas con la estequiometría y con la pureza pueden surgir si los reactivos son sensibles al agua o al CO_2 de la atmósfera o bien si contienen elementos de transición con estados de valencia inciertos o mixtos. Para la síntesis de óxidos, puede ser útil usar reactivos de oxisales, como carbonatos, acetatos o nitratos (pero no sulfatos, los cuales son muy térmicamente estables), ya que éstos se descomponen durante las etapas iniciales de reacción en la calefacción, este paso de descomposición puede disminuir enormemente el tamaño de la partícula del reactivo, aumentar su área superficial y por lo tanto aumentar su potencial de reactividad. Además, la evolución de gases durante la descomposición puede ayudar a mezclar los reactivos sólidos [55,56].

- **Mezcla de reactivos**

Para que se lleve a cabo una reacción en estado sólido, es esencial que las partículas de los reactivos estén en contacto, esto se facilita aumentando el área superficial de los mismos. Por lo tanto muestras de reactivos son mezcladas y molidas. Esto puede hacerse manualmente utilizando un mortero y un pistilo; aunque también hay técnicas mecánicas tales como el molino de bolas, en el que

la mezcla de reactivos se coloca en un recipiente giratorio junto con un número de bolas de, por ejemplo, ágata, posteriormente se gira el recipiente por un período de tiempo (3 – 24 h), y el efecto del movimiento de rotación con las bolas de ágata reducen el tamaño promedio de partícula de los reactivos además de lograr una mezcla íntima. Mientras que los procesos de mezclado y molienda se llevan a cabo rápidamente y con eficacia, existe el peligro de contaminación de los medios de molienda, es por ello que el mortero y pistilo utilizado en la parte experimental de esta tesis son de ágata, ya que así no se contaminan las muestras.

- **Contenedor**

Si la sensibilidad atmosférica de la fase del producto deseada no es un problema, la mezcla de reacción puede ser simplemente calentada en el aire en un horno en un contenedor conveniente, es decir en un crisol. La consideración principal para el crisol consiste en que no debe reaccionar con la muestra. Los principales materiales usados para la fabricación de crisoles son: platino, aleaciones de platino (con Rh o Ir), oro, aleaciones de oro, plata, níquel, circonio, molibdeno, tántalo, hierro, inconel (58% níquel, 21% cromo, 19% hierro), grafito, porcelana, sílice, cuarzo, vidrio, polímeros fluorados, etc.

Los crisoles empleados en la experimentación de este trabajo de tesis, son de porcelana, ya que las temperaturas a manejar son menores a los 1200 °C, además de que su precio es bajo, su único inconveniente es su fragilidad.

- **Tratamiento térmico**

El tratamiento térmico debe diseñarse para (a) causar descomposición de cualquier reactivo perteneciente a una oxisal sin la excesiva formación de espuma, excesiva fusión o fuga del reactivo del recipiente, (b) evitar que se fundan y particularmente la volatilización de uno o más de los reactivos y (c) aplicar una temperatura en la que los reactivos reaccionen en un plazo razonable (por ejemplo de 12 – 24 h). Las reacciones pueden llevarse a cabo en presencia de aire, o si se dispone de un horno de tubo puede usarse una variedad de atmósferas controladas.

1.5.1.1 Difusión en sólidos

La difusión puede ser considerada como el mecanismo mediante el cual la materia (átomos o iones) puede ser transportada. En gases y líquidos, debido a la alta energía de las partículas y la debilidad de los enlaces, los átomos se mueven con gran libertad, y la difusión de unos en otros es rápida y sencilla. Sin embargo, en los sólidos los enlaces restringen fuertemente el movimiento, y solo las vibraciones térmicas permiten que algunos átomos se muevan, siendo siempre en cualquier caso un proceso lento. No obstante, es una evidencia que incluso en materiales absolutamente puros se producen movimientos atómicos que provocan un intercambio continuo de posiciones.

La difusión en sólidos es de gran importancia para muchos procesos como la preparación de aleaciones y materiales cerámicos con determinadas propiedades, y en general para que puedan producirse las reacciones en estado sólido. Por este motivo, es de gran importancia conocer cómo se produce este fenómeno para poder desarrollar métodos y técnicas que permitan mejorarlo o adaptarlo a cada caso concreto [57].

1.5.1.2 Mecanismos de difusión

En realidad, la primera condición que necesita un átomo para moverse es tener un sitio donde poder hacerlo, es decir un hueco vacío próximo. Además necesitará poseer la energía necesaria para moverse, esto es para romper los enlaces a los que está sometido y desplazarse. Esta energía es de naturaleza vibratoria y por tanto crecerá exponencialmente con la temperatura de acuerdo a la estadística de Boltzmann, y lo mismo ocurrirá con la velocidad de difusión.

Existen fundamentalmente dos mecanismos mediante los cuales los átomos difunden a través de una red cristalina: Difusión por vacantes y Difusión Intersticial.

- Difusión por vacantes: Cuando un átomo tiene en sus proximidades una posición reticular vacante, y suficiente energía para moverse, se desplazará hasta ella. Dejará a su vez una nueva vacante que podrá ser ocupada por otro átomo, generándose de esta manera un flujo continuo de vacantes y átomos en direcciones opuestas. Evidentemente las posibilidades de que este mecanismo sea efectivo depende del número de vacantes presentes en el sólido y recordemos que la elevación de la temperatura incrementa el número de vacantes, al mismo tiempo que aumenta la energía vibracional y con ello la movilidad de los átomos [58]. Este mecanismo se ejemplifica en la figura 1.16

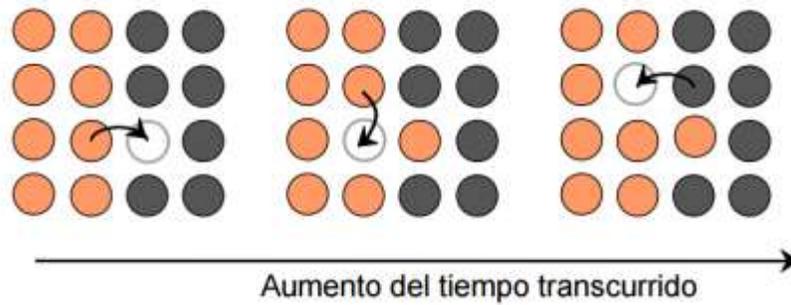


Figura 1.16 Mecanismo de difusión por vacantes.

- **Difusión Intersticial:** Este proceso tiene lugar cuando los átomos se mueven desde una posición intersticial a otra vecina que se hallaba desocupada, sin desplazar a ninguno de los átomos que ocupaban las posiciones reticulares originales. Obviamente, para que este mecanismo sea efectivo se precisa que el tamaño de los átomos que se desplazan sea pequeño en comparación con el de los átomos que ocupan las posiciones reticulares. Teniendo en cuenta que en una estructura hay muchas más posiciones intersticiales que vacantes, y que por tratarse de átomos pequeños su energía vibracional es mayor, es evidente que la difusión por este mecanismo es mucho más rápida que por el anterior. Este mecanismo se ejemplifica en la figura 1.17.

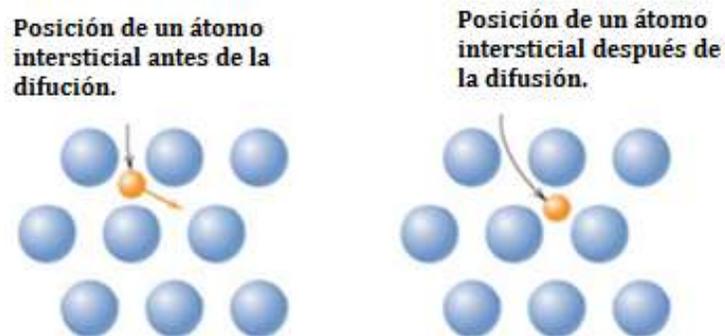


Figura 1.17. Mecanismo de difusión intersticial.

1.5.1.3 Modelos Matemáticos

La capacidad de los átomos y de las imperfecciones para difundirse aumenta conforme se aumenta la temperatura. La razón de movimiento está relacionada con la temperatura o energía térmica, mediante la ecuación de Arrhenius [59].

$$\text{Raz\ n de movimiento} = C e^{-\frac{Q}{RT}}$$

Donde:

Q = Energ\u00eda de activaci\u00f3n para que un defecto se mueva

R = constante universal de los gases ideales = $8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ o $1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$

T = Temperatura K

C = constante de velocidad, independiente de la temperatura

Energ\u00eda de activaci\u00f3n para la difusi\u00f3n

Un \u00e1tomo que se difunde debe oprimir a los \u00e1tomos circundantes para llegar a su nuevo sitio. Para que esto ocurra, deber\u00e1 proporcion\u00e1rsele energ\u00eda a fin de que llegue a su nueva posici\u00f3n como se ve de una manera esquem\u00e1tica en la difusi\u00f3n por vacancias e intersticial de la figura 1.18. El \u00e1tomo originalmente est\u00e1 en una ubicaci\u00f3n de baja energ\u00eda y relativamente estable. A fin de pasar a un nuevo sitio, el \u00e1tomo debe vencer una barrera energ\u00e9tica. La barrera energ\u00e9tica es la energ\u00eda de activaci\u00f3n Q, tal como se muestra en la figura 1.18. El calor le proporciona al \u00e1tomo la energ\u00eda que requiere para vencer esta barrera [60].

Normalmente se requiere menos energ\u00eda para hacer pasar un \u00e1tomo intersticial entre los \u00e1tomos circundantes; en consecuencia, en la difusi\u00f3n intersticial las energ\u00edas de activaci\u00f3n son menores que en la difusi\u00f3n por vacancias.

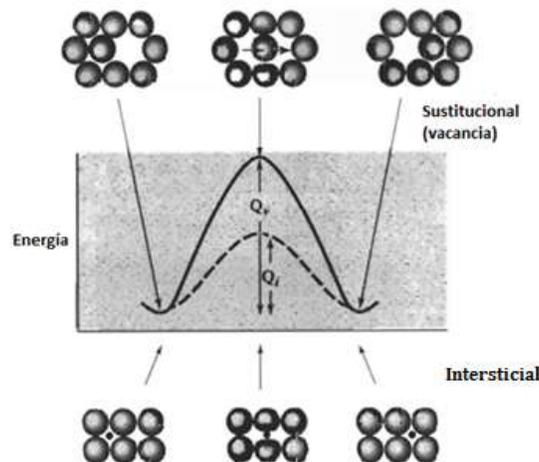


Figura 1.18 Se requiere de una energ\u00eda alta para hacer pasar los \u00e1tomos entre otros durante la difusi\u00f3n. Esta energ\u00eda, es la energ\u00eda de activaci\u00f3n Q.

Velocidad de difusión (primera ley de Fick)

La velocidad a la cual se difunden los átomos en un material se puede medir mediante el flujo J , que se define como el número de átomos que pasan a través de un plano de superficie unitaria por unidad de tiempo. La primera ley de Fick determina el flujo neto de átomos.

$$J_x = -D \frac{dc}{dx}$$

Donde

$$J_x = \text{Flujo} \left(\frac{\text{átomos}}{\text{cm}^2 \text{s}} \right)$$

$$D = \text{difusividad o coeficiente de difusión} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)$$

$$\frac{dc}{dx} = \text{Gradiente de concentración} \left(\frac{\text{átomos}}{\text{cm}^3 \text{ cm}} \right)$$

El flujo a una temperatura en particular es constante sólo si también es constante el gradiente de concentración, esto es, las composiciones a cada lado del plano se conservan sin modificación. En muchos casos prácticos, sin embargo, estas composiciones varían al irse redistribuyendo los átomos, por lo que también el flujo cambia. A menudo encontramos que el flujo es inicialmente alto y después se reduce gradualmente, conforme disminuye el gradiente de concentración por difusión.

El coeficiente de difusión y la temperatura

El coeficiente de difusión D está relacionado con la temperatura a través de una ecuación de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

Q = Energía de activación (cal/mol)

T = Temperatura absoluta (K)

D_0 = Constante para un sistema de difusión dado

Cuando se incrementa la temperatura de un material, también se incrementa el coeficiente de difusión y el flujo de átomos. A temperaturas más altas, la energía térmica suministrada a los átomos en difusión permite que éstos venzan la barrera de energía de activación y se muevan con mayor facilidad a nuevos sitios en la red. A bajas temperaturas, frecuentemente por debajo de aproximadamente 0.4

veces la temperatura de fusión absoluta del material, la difusión es muy baja y puede no ser significativa. Por esta razón, el tratamiento térmico de metales y el procesamiento de cerámicos se efectúa a altas temperaturas; así los átomos se mueven rápidamente para completar reacciones o para llegar a condiciones en equilibrio.

La difusividad, y por tanto la velocidad de difusión depende de los siguientes factores:

- El mecanismo de difusión: D es mayor para mecanismos intersticiales
- La temperatura: la difusividad aumenta exponencialmente con la temperatura según la ecuación de Arrhenius.
- La estructura de la red del disolvente: Cuanta más compacta es una estructura más dificulta la difusión.
- Las características químicas de la red del disolvente: Las redes covalentes con enlaces fuertes, dificultan la difusión. En materiales iónicos la difusividad es menor que en los metales, pues los iones tienen que recorrer mayores distancias. Obviamente, por su menor tamaño la difusividad de los cationes es mucho mayor que la de los aniones.
- El tipo de defectos presentes: En las zonas de la estructura en las que el empaquetamiento sea más pobre la difusión será más rápida. Así, puede distinguirse claramente entre la difusión de volumen (los átomos se mueven a través del cristal de un sitio de red, o de un sitio intersticial a otro; la energía de activación es grande), menor que la difusión de borde de grano (La compactación atómica no es buena), a su vez menor que la difusión de superficie, que se produce en un material.
- La difusión requiere de tiempo. Si un gran número de átomos debe difundir para producir una estructura uniforme, pudieran requerirse extensos períodos, incluso a temperaturas altas. Puede reducirse el tiempo para los tratamientos térmicos mediante temperaturas más altas o haciendo que las distancias de difusión sean lo más pequeñas posibles. [61]

Sin embargo, en la mayoría de los casos la difusión se produce en un régimen no estacionario, en el cual las concentraciones no permanecen constantes en el tiempo.

En estos casos, la difusión debe ser descrita por la Segunda Ley de Fick :

$$\frac{dC_x}{dt} = \frac{d}{dx} \left[D \left(\frac{dC_x}{dx} \right) \right]$$

La cual establece que la velocidad a la que cambia la composición de la muestra es igual a la difusividad por la velocidad de cambio del gradiente de concentración. La resolución de esta ecuación será diferente para cada caso particular.

Para más información acerca de la difusión en sólidos consulte la referencia [62].

1.5.2 Método de co-precipitación de soluciones acuosas y su posterior tratamiento térmico

La co-precipitación es un método que permite la precipitación de iones en solución, por adición de un precipitante, cambios de temperatura y/o presión etc., en una disolución próxima a la saturación.

En esta técnica de precipitación se parte de soluciones de sales -sulfatos, nitratos, cloruros- las cuales a su vez se precipitan con distintos aniones -hidróxidos, carbonatos, oxalatos.

En este proceso además de controlar la concentración de las sales a precipitar para conseguir una determinada composición, se exige el control de pH, tiempo y temperatura de tratamiento que modificarán las características del material a obtener, como morfología, tamaño o superficie específica. [63]

Cabe destacar que una vez que el precipitado está completamente seco, se realiza un tratamiento térmico.

La metodología empleada por Takeshita S., et al [64] para la síntesis de Vanadato de ytrio dopado con europio mediante el método de co-precipitación de soluciones acuosas y su posterior tratamiento térmico, consta en un primer punto en disolver en 40 mL de agua ultrapura 2.6 mmol de $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.99%) y 0.2 mmol de $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.95%), posteriormente se le añaden 21 mL de una solución 0.1M de citrato de sodio dihidratado (99.0%) formándose así una suspensión de Y-Eu. Después en otro recipiente se disuelven 3 mmol de ortovanadato de sodio (V) en 40 mL de una solución de NaOH a un pH=12.5. Finalmente se agrega la primera solución a la última, se agita y se lleva a una temperatura de 60°C.

1.6 Técnicas de caracterización

1.6.1 Difracción de Rayos X (Método de polvos)

La difracción de rayos X (povos) es una técnica no destructiva que sirve para analizar un amplio rango de materiales. La radiación proveniente de un tubo de rayos X incide sobre la muestra con un espacio interplanar. Este haz sale reflejado

con un ángulo θ , de acuerdo a la ley de Bragg ($\text{sen } \theta = n\lambda/2d$). Un detector se mueve variando el ángulo que forma con la muestra y va registrando dicho haz reflejado. El resultado de intensidad en función del ángulo proporciona información sobre la estructura cristalina de la muestra (difractograma). Cabe destacar que la muestra para su análisis se prepara reduciéndola a polvo fino, el cual se extiende sobre un porta muestras [65].

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda de 10^{-10}m . Se localizan en el espectro electromagnético entre los rayos gamma y la región UV. Los rayos X se producen cuando una alta energía carga partículas, por ejemplo cuando los electrones acelerados a 300 V chocan con la materia, los electrones son ralentizados, o bien frenados debido a la colisión y algunos de ellos pierden energía en forma de radiación electromagnética.

Al entrar en contacto los rayos X con el cristal, el haz se divide en varias direcciones debido a la simetría y agrupación de los átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos de los cristales, aplicando la ley de Bragg. [66]

El tubo de Rayos X, figura 1.19, está formado por una envoltura en cuyo interior se sitúan dos electrodos. El cátodo está constituido por un filamento de Tungsteno, mientras que el ánodo está formado por materiales capaces de soportar altas temperaturas y disipar rápidamente el calor. Cuando el generador aplica una tensión de unos pocos voltios ($\sim 12\text{V}$) entre los extremos del filamento de Tungsteno, se liberan electrones, formando una nube que permanece alrededor del filamento, estos electrones se aceleran al aplicarse una tensión elevada (25kV-125kV); entre el cátodo y el ánodo se genera un campo eléctrico intenso que impulsa y dirige los electrones generados hacia un blanco (Cu). Los electrones incidentes tienen suficiente energía para ionizar una parte del Cu. Un electrón de una capa más exterior (2p o 3p) inmediatamente ocupa la vacante (1s) y la energía liberada aparece como rayos X. Lo anterior se ejemplifica por medio de la figura 1.20.

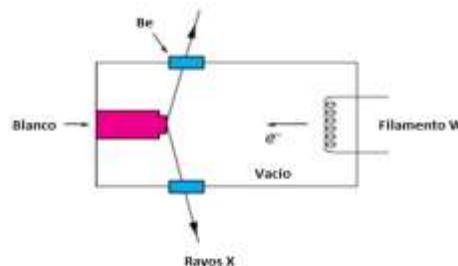


Figura 1.19 Esquema de un tubo de rayos X.

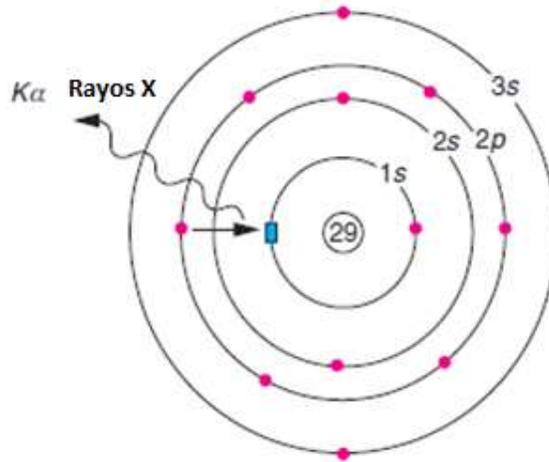


Figura 1.20 Generación de rayos X. Un electrón 1s es ionizado; un electrón 2p ocupa el lugar vacío del nivel 1s, así el exceso de energía se libera como rayos X.

La información que proporciona el patrón de difracción de Rayos X, se puede ver como dos aspectos diferentes pero complementarios: por un lado, la geometría de las direcciones de difracción (condicionadas por el tamaño y forma de la celda elemental del cristal) nos ofrecen información sobre el sistema cristalino. Y por otro lado la intensidad de los rayos difractados, están íntimamente relacionados con la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red, tal que su medida constituye la información tridimensional necesaria para conocer la estructura interna del cristal. Básicamente por medio del patrón de difracción experimental es posible determinar su estructura química y su estructura cristalina, esto es posible mediante la comparación del patrón experimental y los patrones del banco de datos, comparación que brinda información acerca de la estructura anfitriona.

Para poder determinar el tamaño de partícula de una muestra a través de un difractómetro de polvos, es decir por medio del difractograma correspondiente se emplea la ecuación de Debye-Scherrer, la cual se muestra a continuación:

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

Donde:

d = Diámetro de partícula

K = Factor de forma (definido por la óptica del difractómetro)

λ =Longitud de onda del difractómetro=1.5405 Å

B= Ancho medio del pico

θ =Ángulo correspondiente con el máximo del pico

1.6.2 Espectroscopía de fluorescencia (Muestras sólidas)

La espectrometría de fluorescencia (también llamada fluorimetría o espectrofluorimetría) es un tipo de espectroscopia electromagnética que analiza la fluorescencia de una muestra. Se trata de utilizar un haz de luz, por lo general luz ultravioleta, que excita los electrones de ciertos compuestos y provoca que emitan luz de una menor energía, generalmente luz visible. Los dispositivos que miden la fluorescencia se llaman fluorómetros o fluorímetros.

Teoría de la fluorescencia

Las moléculas tienen diferentes estados llamados niveles de energía. La espectrometría de fluorescencia se refiere principalmente a estados vibracionales y electrónicos. En general, las especies objeto de examen tendrán un estado electrónico basal (un estado de baja energía) de interés, y un estado electrónico excitado de mayor energía. Dentro de cada uno de estos estados electrónicos hay diferentes niveles vibracionales. En la espectroscopia de fluorescencia, primero se excita la muestra mediante la absorción de un fotón de luz, desde su estado electrónico basal a uno de los distintos estados vibracionales del estado electrónico excitado. Las colisiones con otras moléculas causan que la molécula excitada pierda energía vibracional hasta que alcanza el estado vibracional más bajo del estado electrónico excitado.

La molécula desciende luego a uno de los distintos niveles de vibración del estado electrónico basal, emitiendo un fotón en el proceso. Como las moléculas pueden caer a cualquiera de los diferentes niveles de vibración en el estado basal, los fotones emitidos tendrán diferentes energías y, por lo tanto, frecuencias. Así pues, mediante el análisis de las diferentes frecuencias de luz emitida por espectrometría de fluorescencia, junto con sus intensidades relativas, se puede determinar la estructura de los diferentes niveles de vibración.

En espectroscopía de fluorescencia se registran espectros de excitación y de emisión. El espectro de excitación se corresponde con el espectro de absorbancia. Ambos espectros son una representación de la intensidad de fluorescencia en unidades arbitrarias en función de la longitud de onda en nm. [67].

En la figura 1.21, se presenta el esquema típico de un aparato para la medición de la fluorescencia. Un rayo de luz de elevada intensidad atraviesa un monocromador para seleccionar la longitud de onda de excitación (es decir, una longitud de onda

eficientemente absorbida por el compuesto fluorescente). El haz de luz excitadora atraviesa, a continuación, una cámara que contiene la muestra. Para evitar la detección del rayo incidente se aprovecha el hecho de que la fluorescencia se emite en todas direcciones, y se mide ésta únicamente desde un ángulo recto respecto al rayo incidente. La fluorescencia se hace pasar por un monocromador para analizar las longitudes de ondas y finalmente pasa por un detector [68].

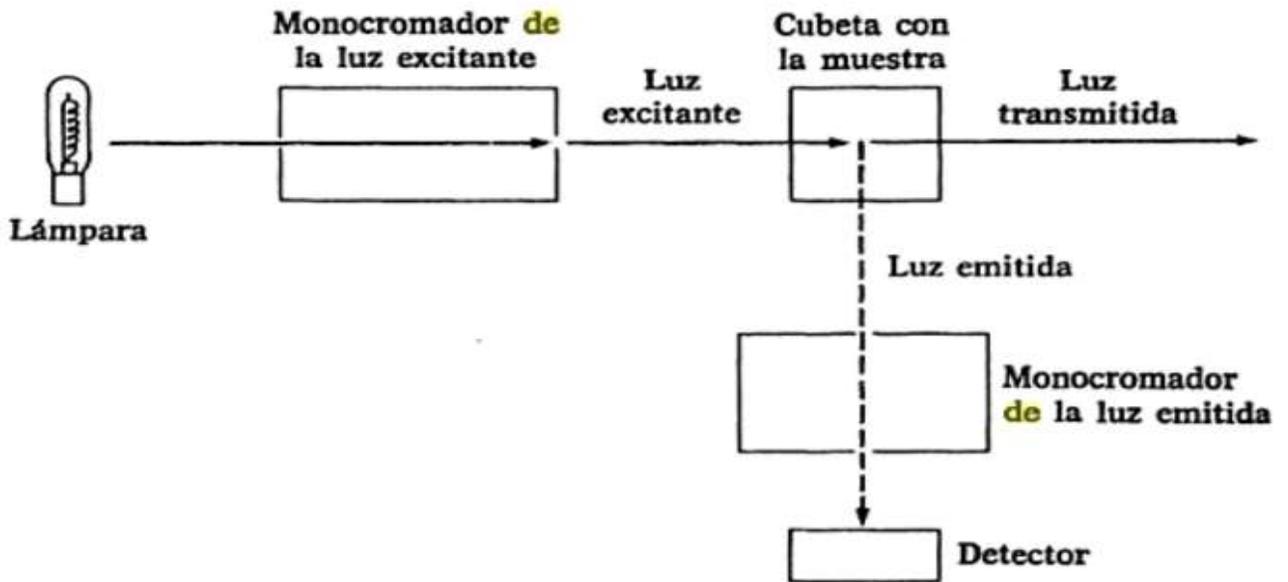


Figura 1.21 Espectrofluorímetro.

1.6.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final que puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes [69]. La figura 1.22 muestra de manera esquemática un microscopio electrónico de transmisión.

La imagen del TEM tal como se ha descrito ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina.

Además, si la muestra es cristalina, es decir, hay una estructura de planos periódica, puede ocurrir que varias familias de esos planos cumplan la condición de Bragg y difracten de forma coherente la onda electrónica incidente. Esto da lugar a un diagrama de difracción, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central (electrones transmitidos no desviados) que nos aportan información sobre la orientación y estructura de los cristales presentes.

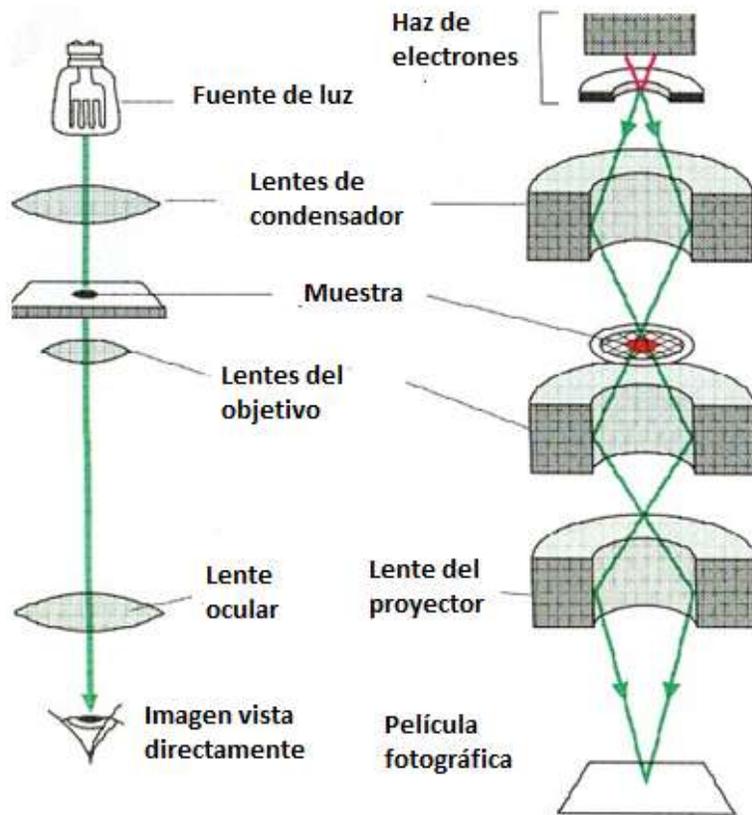


Figura 1.22 Componentes de un microscopio electrónico de barrido

CAPÍTULO 2 Objetivos e Hipótesis

2.1 Objetivo General

- Sintetizar el sistema $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ (para $x=0, 0.03, 0.06$ y 0.09) mediante dos métodos de síntesis, el método de reacción en estado sólido, y el método de co-precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico, así como también determinar la composición química, estructuras cristalinas y las propiedades luminiscentes de las muestras obtenidas.

2.2 Objetivos Particulares

- Sintetizar el sistema $Y_{1-x}Eu_xVO_4$, mediante el método de reacción en estado sólido.
- Sintetizar el sistema $Y_{1-x}Eu_xVO_4$, mediante el método de co-precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico.
- Determinar las composiciones químicas y estructuras cristalinas que presentan las muestras obtenidas mediante difracción de rayos X.
- Determinar las propiedades luminiscentes de las muestras obtenidas mediante espectroscopía de fluorescencia.
- Estudiar la morfología de los sistemas mediante microscopía electrónica de transmisión.
- Comparar los resultados obtenidos de ambos métodos de síntesis

2.3 Hipótesis

Por medio del método de co-precipitación de soluciones acuosas y su posterior tratamiento térmico se obtienen fósforos con tamaño de partícula menores a 10 nm.

CAPÍTULO 3 Materiales y Metodología

Los materiales y equipos empleados, se muestran en la tabla 3.1

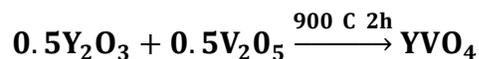
Tabla 3.1 Materiales y equipos

Material	Equipo	Reactivos
Un mortero de ágata con pistilo	Difractómetro de rayos X marca Siemens modelo D5000	Y_2O_3 MM=225.81g/mol E=99.99%
Una espátula	Espectrómetro de fluorescencia marca Hitachi modelo F7000	Eu_2O_3 MM=351.93g/mol E=99.9%
Un vidrio de reloj	Microscopio electrónico de transmisión JEOL FASTEM 2010	V_2O_5 MM=181.88g/mol E=99.6%
Crisoles de porcelana	Balanza analítica (± 0.0001)	$NaVO_3$ MM=121.93g/mol E=98%
6 vasos de precipitados de 50 mL	Mufla eléctrica	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ MM=383.01g/mol E=99.8%
Barras magnéticas	Parrilla con agitación magnética	$EuCl_3 \cdot 6H_2O$ MM=366.41g/mol E=99.9%
Dos probetas de 10 mL		Agua destilada
Tiras de pH		NH_4OH
4 embudos		
4 matraces Erlenmeyer		
Papel filtro		

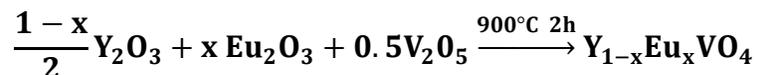
En este trabajo de tesis se sintetizó el sistema luminiscente $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ para las concentraciones $x=0$, $x=0.03$, $x=0.06$ y $x=0.09$, mediante los métodos de síntesis: método de reacción en estado sólido y el método de co-precipitación de soluciones acuosas y su posterior tratamiento térmico.

3.1 Método de reacción en estado sólido

El primer sistema que se sintetizó fue el compuesto sin dopar (YVO_4), mediante la siguiente reacción química:



La temperatura idónea para que se efectuarán las reacciones químicas fue de 900°C por un tiempo de 2 horas. Las reacciones químicas que se efectuaron con un 3, 6 y 9% en mol de Europio (III) se resumen de forma general, como se muestra a continuación.



Donde:

x = Concentración de Eu^{3+}

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

El procedimiento experimental se resume en el diagrama de bloques que se muestra en la Figura 3.1

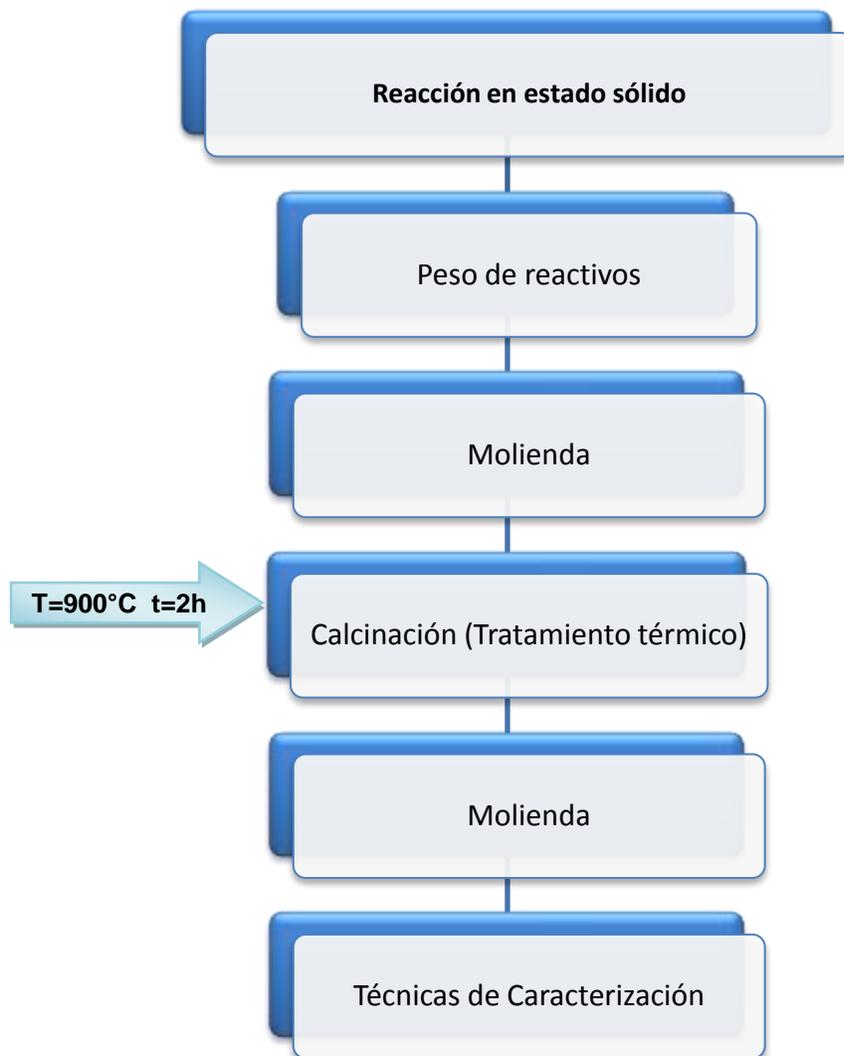


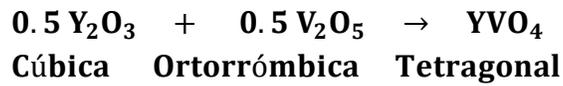
Figura 3.1. Diagrama de bloques para el método de síntesis de reacción en estado sólido

Primero se pesaron las cantidades estequiométricas de los reactivos (Y_2O_3 , Eu_2O_3 , V_2O_5) con ayuda de la balanza analítica, todo esto para sintetizar 2g de producto, posteriormente se molió la mezcla de reactivos, empleando para ello un mortero y pistilo de ágata (son útiles puesto que son no-porosos, de fácil limpieza y no contaminan las muestras). Después se realizó un tratamiento térmico a $900^\circ C$ durante 2 horas, finalmente se volvió a moler la muestra. Se obtuvieron 4 muestras, posteriormente se obtuvieron los patrones de difracción, los espectros y las imágenes de microscopía electrónica de transmisión.

En este método, es esencial que las partículas de los reactivos estén en contacto, esto se facilita aumentando el área superficial de los mismos. Por lo tanto los reactivos se mezclaron y posteriormente se molieron.

Básicamente lo que sucede en este tipo de reacciones en un primer punto es la ruptura de enlaces, es decir el rompimiento de la red cristalina de los reactivos debido a la energía térmica que se les está brindando (altas temperaturas 900°C), posteriormente hay una difusión de los átomos lo que produce un reacomodo de los mismos, obteniéndose así un nuevo compuesto.

En realidad, las reacciones en estado sólido requieren de altas temperaturas para poder llevarse a cabo debido a que, como se mencionaba anteriormente, es necesario romper las estructuras cristalinas, y que los elementos o iones se reorganicen, todo esto es un tanto difícil, ya que los reactivos entre sí, así como con el producto poseen una estructura cristalina diferente, para el caso del sistema en estudio, tenemos que estas estructuras cristalinas son:



Analizando las reacciones que se llevan a cabo en esta ruta de síntesis, tenemos que se pueden representar de forma esquemática tal como se muestra en la figura 3.2.

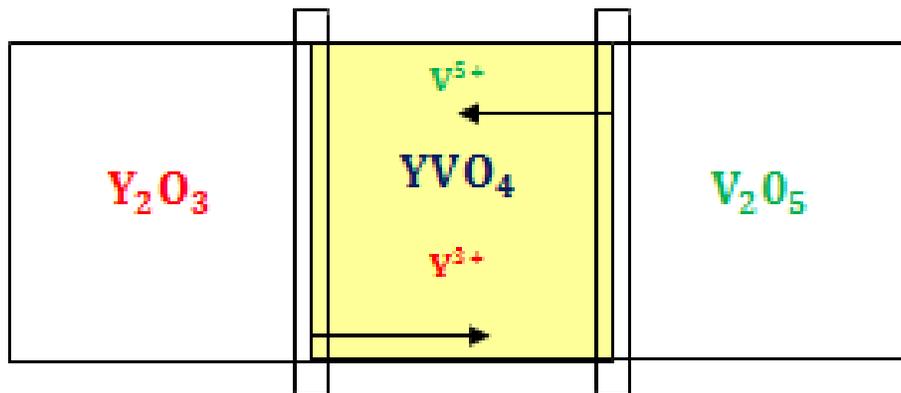
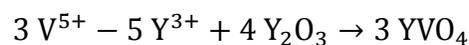


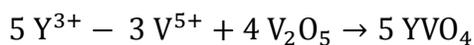
Figura 3.2 Interdifusión de cationes

Así, las reacciones que ocurren en la interfaz, son:

Interfaz $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YVO}_4$



Interfaz YVO_4/V_2O_5



Reacción Completa

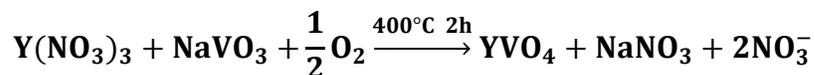


Dividiendo entre 8 la reacción anterior, tenemos que:

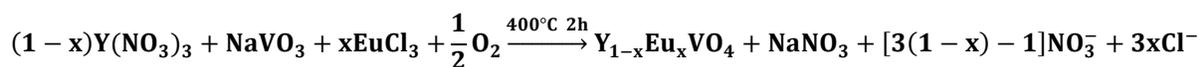


3.2 Método de co-precipitación de soluciones acuosas

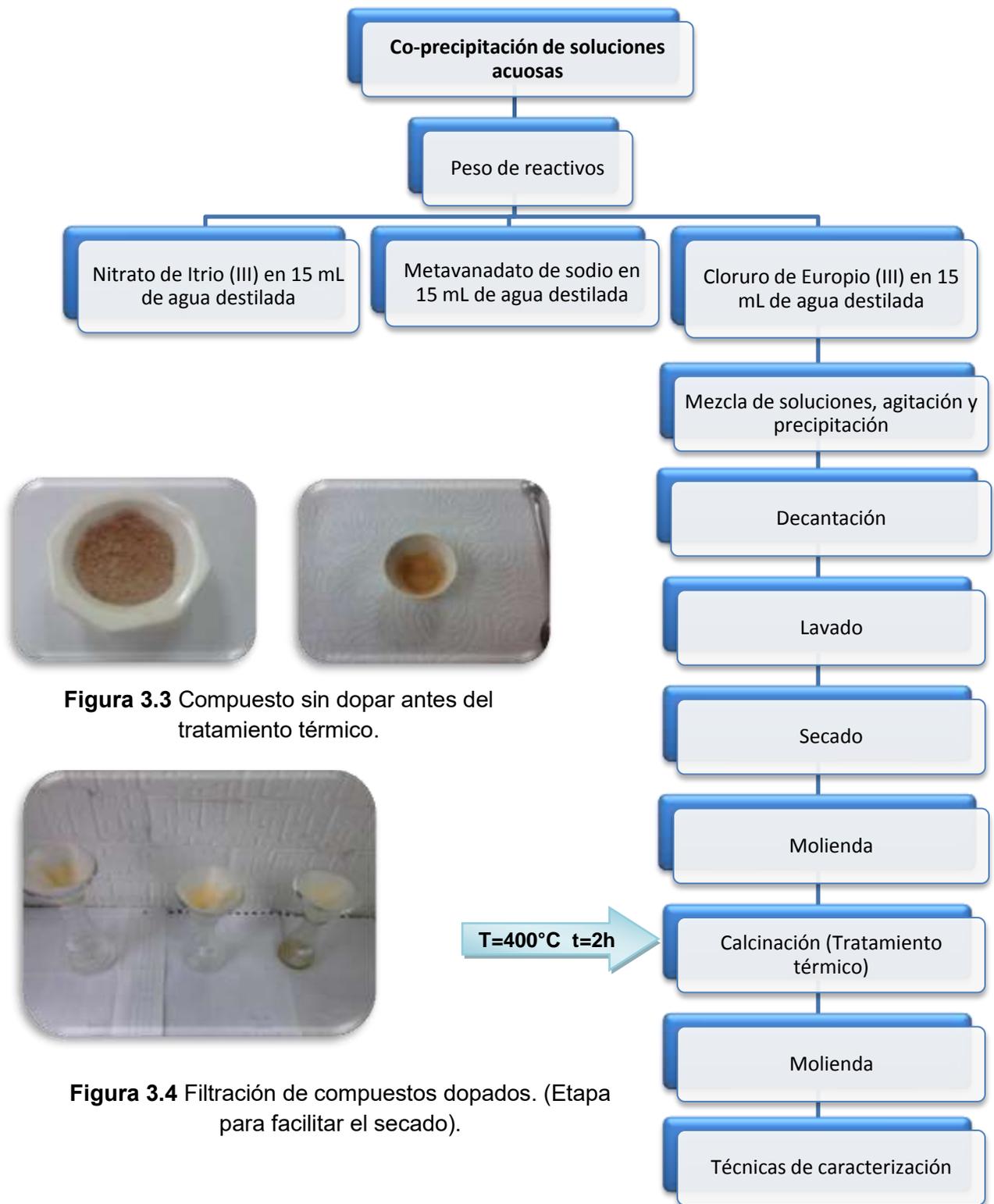
El primer sistema que se sintetizó fue el compuesto sin dopar (YVO_4), mediante la siguiente reacción química:



La temperatura idónea para que se efectuarán las reacciones químicas fue de $400^\circ C$ por un tiempo de 2 horas. Las reacciones químicas que se efectuaron con un 3, 6 y 9% de Europio (III), se resumen de forma general, como se muestra a continuación.



El procedimiento experimental se resume en la Figura 3.5



Primero se pesaron las cantidades estequiométricas de los reactivos (NaVO_3 , $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, EuCl_3) con ayuda de la balanza analítica, todo esto para sintetizar 1g de compuesto, (Ver Anexo 1), posteriormente cada una de las cantidades de los reactivos se depositaron en un vaso de precipitados que contenía 15 mL de agua destilada, después se disolvieron los reactivos acelerando este proceso por medio de agitación magnética .

Una vez que cada uno de los reactivos se disolvieron completamente, se mezclaron, y la solución final se agitó. Luego se añadieron 5 mL de NH_4OH obteniendo así una gran cantidad de precipitado, así como también un cambio en el valor de pH. En la tabla 3.2 se presentan los valores de pH.

Tabla 3.2 Valores de pH antes y después de añadir NH_4OH

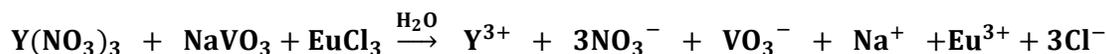
	Inicial	Final
pH	3	9

Se decantó la mayor cantidad de sobrenadante, se lavó el precipitado con agua destilada para eliminar NH_4^+ , NO_3^- , Cl^- y se dejó secar a temperatura ambiente ($T=25^\circ\text{C}$, $P=545\text{ mmHg}$) durante 7 días. Para lograr un mejor secado, se procedió a filtrar la solución, por medio de un embudo y papel filtro.

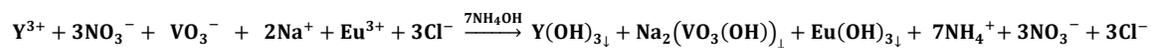
El precipitado se molió, empleando para ello un mortero y pistilo de ágata. Después se realizó un tratamiento térmico a 400°C durante 2 horas, finalmente se volvió a moler la muestra. Se obtuvieron 4 muestras, posteriormente se obtuvieron los patrones de difracción, los espectros y las imágenes de microscopía electrónica de transmisión.

Las figuras 3.3 y 3.4, muestran algunas etapas del procedimiento experimental.

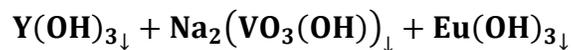
A continuación se detalla la reacción química que se llevo a cabo.



Disolución en medio acuoso



Adición de agente precipitante
(NH₄OH)



Se enjuagó el precipitado con
agua destilada



Tratamiento térmico

CAPÍTULO 4 Resultados y discusión

4.1 Resultados obtenidos del método cerámico

4.1.1 Patrones de difracción

Los patrones de difracción o difractogramas obtenidos para el sistema en estudio ($Y_{1-x}Eu_xVO_4$) mediante el método de reacción en estado sólido se muestran a continuación. Cabe destacar que los picos de color azul representan el patrón experimental, mientras que las líneas de color rojo representan el patrón del banco de datos.

La Figura 4.1 muestra el patrón de difracción de la muestra YVO_4 llevada a 900°C durante 2h.

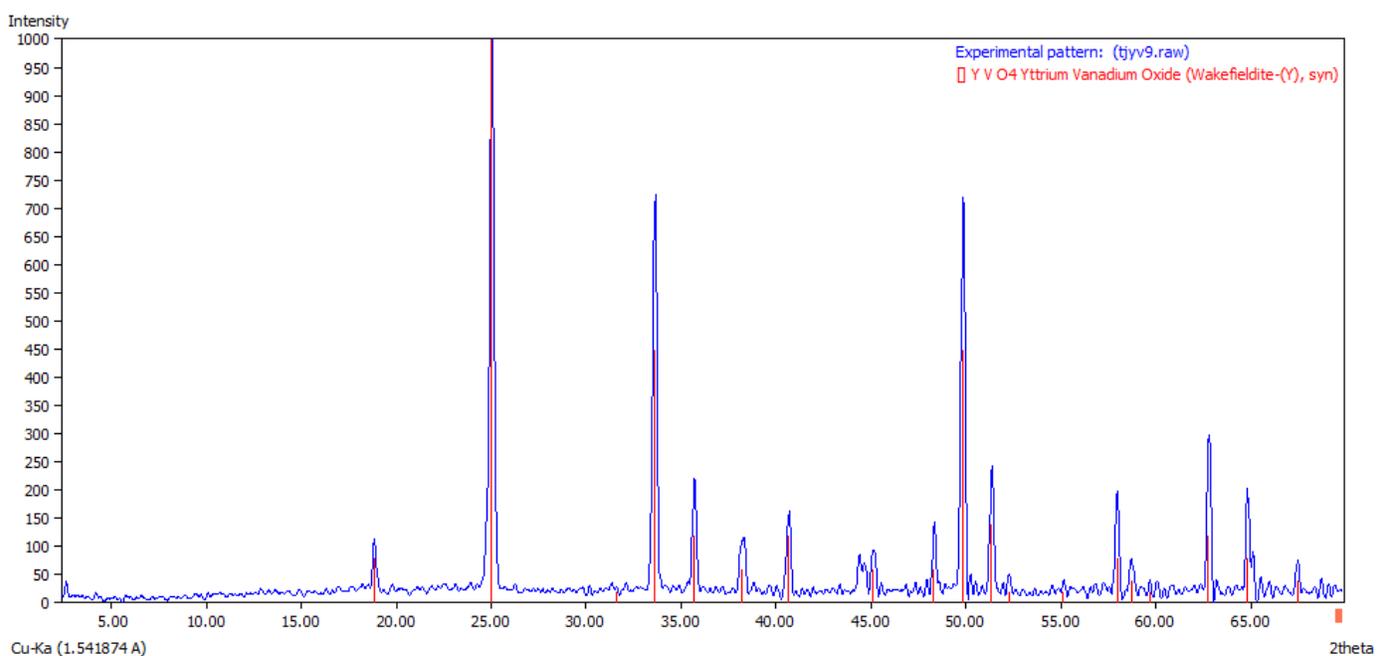


Figura 4.1. Patrón de difracción de la muestra YVO_4

La Figura 4.2 muestra el patrón de difracción de la muestra $Y_{0.97}Eu_{0.03}VO_4$ llevada a 900°C durante 2h.

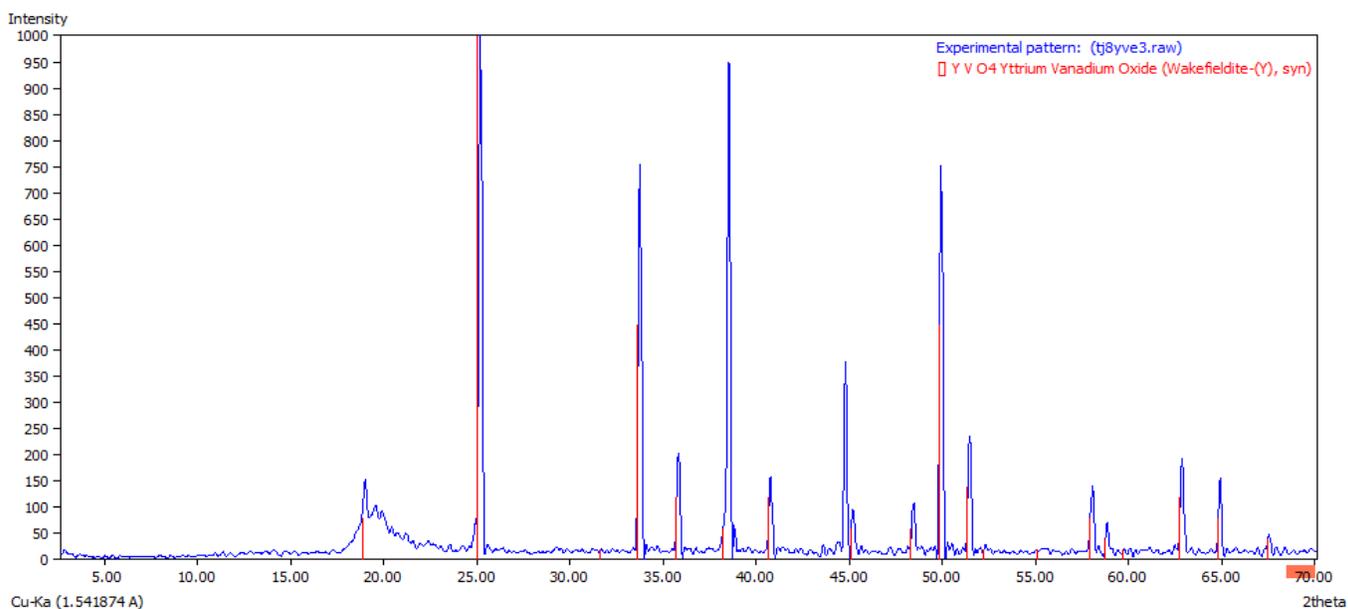


Figura 4.2. Patrón de difracción de la muestra $Y_{0.97}Eu_{0.03}VO_4$

La Figura 4.3 muestra el patrón de difracción de la muestra $Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ llevada a 900°C durante 2h.

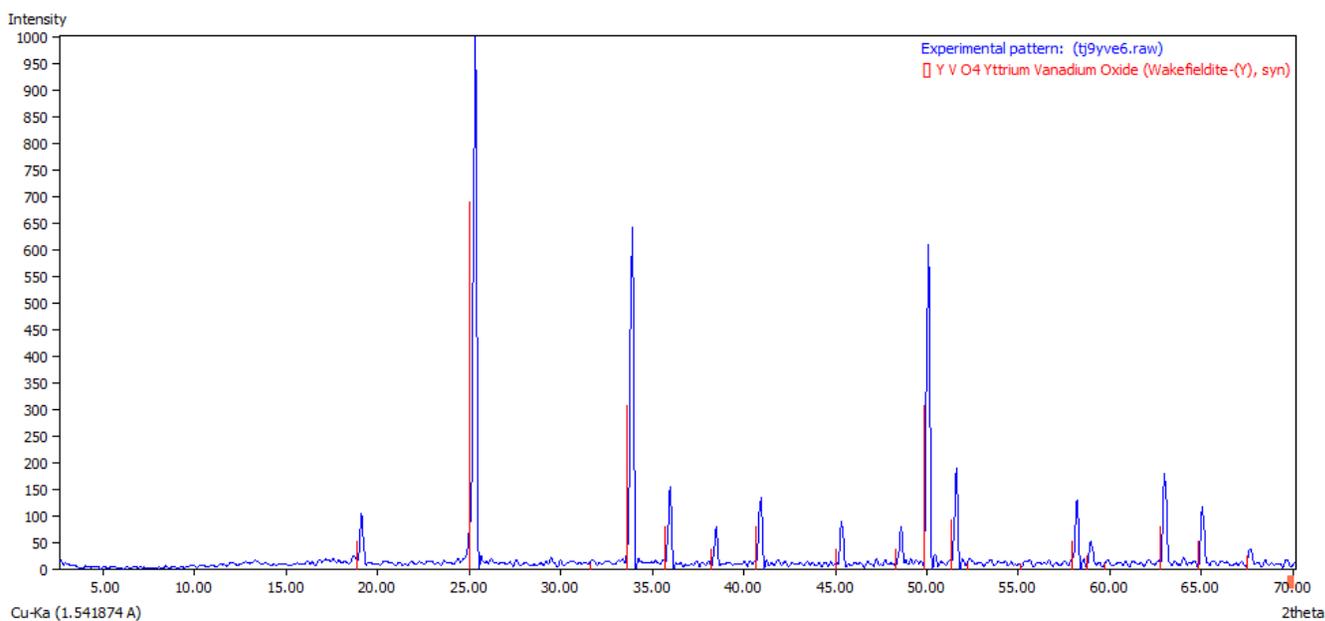


Figura 4.3. Patrón de difracción de la muestra $Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$

La Figura 4.4 muestra el patrón de difracción de la muestra $Y_{0.91}Eu_{0.09}VO_4$ llevada a 900°C durante 2h.

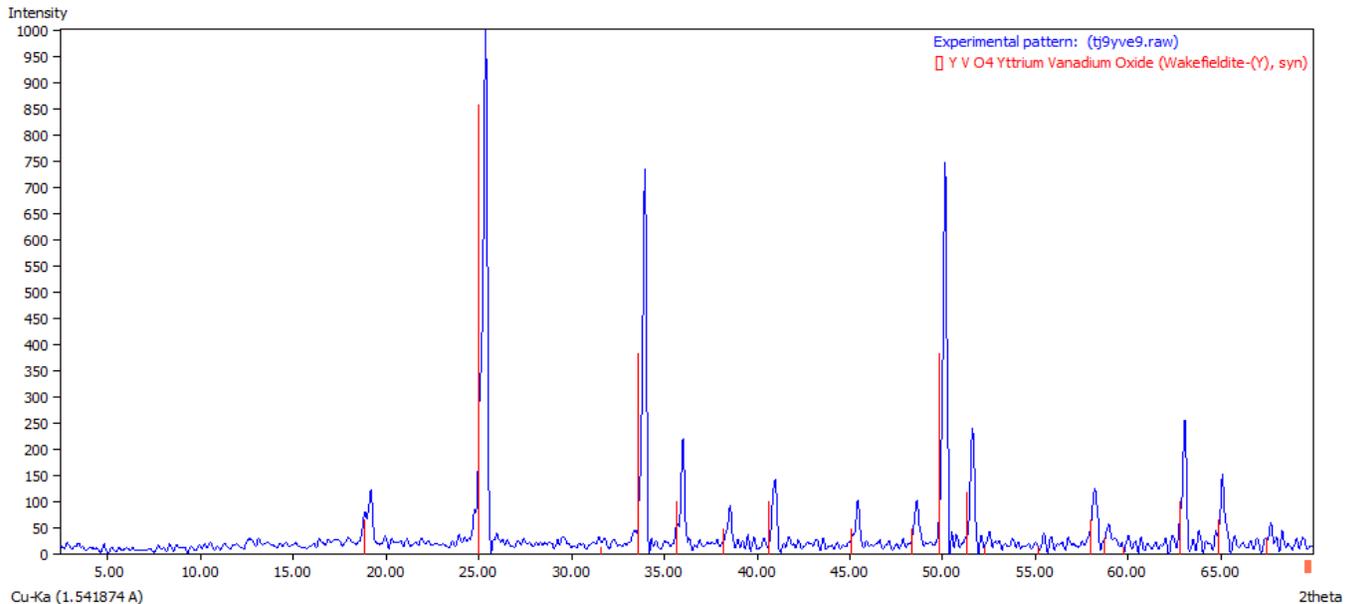


Figura 4.4. Patrón de difracción de la muestra $Y_{0.91}Eu_{0.09}VO_4$

Las 4 muestras presentan difractogramas muy similares, se observa únicamente una fase cristalina, que se identifica con la tarjeta número 17-341 del ICDD [70] que corresponde al vanadato de ytrio, YVO_4 (líneas rojas); la estructura cristalina es tetragonal centrada en cuerpo, el grupo espacial que la representa es el $I4_1/amd$ con parámetros de red: $a = b = 7.1192 \text{ \AA}$ y $c = 6.2898 \text{ \AA}$.

La muestra sin dopar es de color amarillo ocre, mientras que las tres muestras dopadas son del mismo color pero de un tono menos intenso.

De acuerdo a estos resultados se puede afirmar que se forma la solución sólida sustitucional en donde algunos iones Y^{3+} son sustituidos por los iones Eu^{3+} , sin alterar la estructura cristalina del YVO_4 . Los radios iónicos de los iones [71] Y^{3+} y Eu^{3+} son de 115.9 y 120.6 pm, respectivamente, satisfacen el requerimiento para la formación de la solución sólida sustitucional.

El tamaño de partícula de estas muestras se calculó mediante la ecuación de Debye-Scherrer, utilizando el software X-Powder.

El software X-Powder calcula por medio de la ecuación de Debye-Scherrer el tamaño de partícula, para lo cual en un primer momento determina el ancho e intensidad de los picos más significativos del difractograma, es decir se realizó un promedio (Ver Anexo 3) de estos valores.

La Tabla 4.1 muestra los tamaños de partícula obtenidos.

Tabla 4.1 Tamaño de partícula obtenidos por medio del método de reacción en estado sólido

Sistema	Tamaño (nm)
YVO_4	36.46
$Y_{0.97}Eu_{0.03}VO_4$	53.09
$Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$	52.14
$Y_{0.91}Eu_{0.09}VO_4$	33.6
PROMEDIO	43.8225

4.1.2 Espectros de excitación

La figura 4.5 muestra el espectro de excitación de la muestra sin dopar, YVO_4

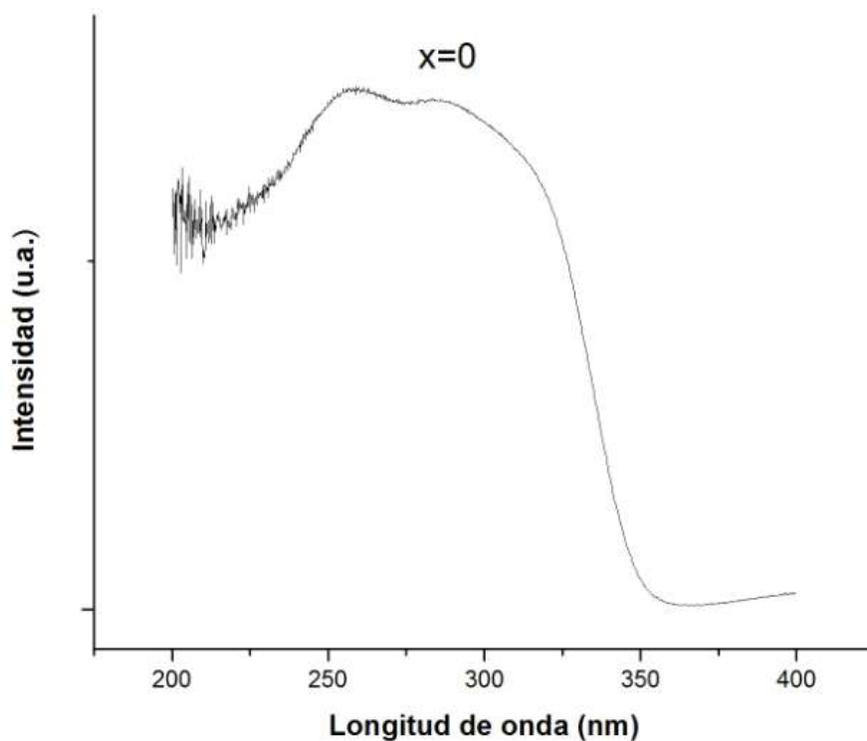


Figura 4.5 Espectro de excitación de la muestra sin dopar, YVO_4

Como podemos observar en la figura 4.5, se presenta una banda centrada en 254 nm y otra en 280 nm que corresponden a transiciones de carga de los orbitales 2p del oxígeno a los orbitales vacíos 3d⁰ del ion V⁵⁺ en el grupo vanadato.

La Figura 4.6 muestra los espectros de excitación obtenidos para el sistema Y_{1-x}Eu_xVO₄ para x= 0.03, 0.06 y 0.09.

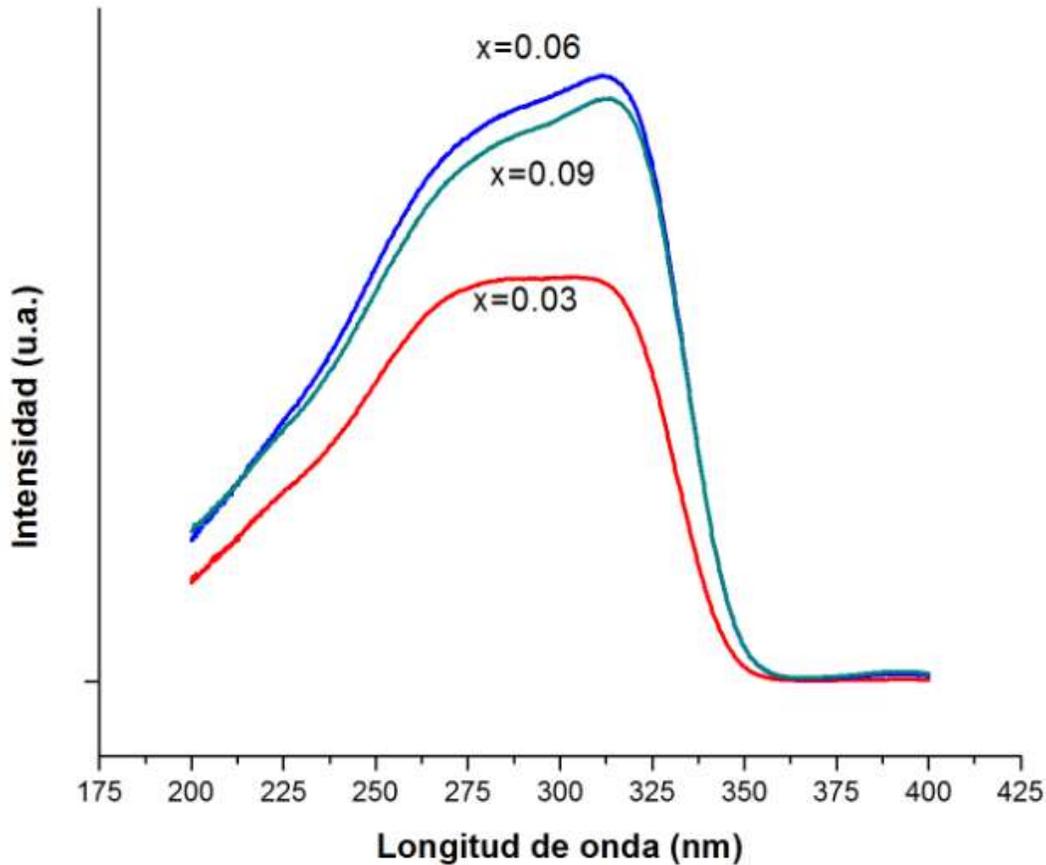


Figura 4.6. Espectros de excitación de las muestras: Y_{0.97}Eu_{0.03}VO₄, Y_{0.94}Eu_{0.06}VO₄ y Y_{0.01}Eu_{0.09}VO₄

Los espectros son muy similares y consisten de una banda ancha que inicia en 200 nm y termina en 360 nm y muestra un máximo en 305 nm; esta banda se asigna a la absorción que presenta el grupo (VO₄)³⁻ y se asigna la transferencia de carga del oxígeno al orbital 3d vacío del V⁵⁺; es importante notar que no aparece la absorción por parte de los iones Eu³⁺.

4.1.3 Espectros de emisión

La Figura 4.7 muestra los espectros de emisión obtenidos para la solución sólida $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ para $x=0, 0.03, 0.06$ y 0.09 , bajo una $\lambda_{exc} = 300$ nm.

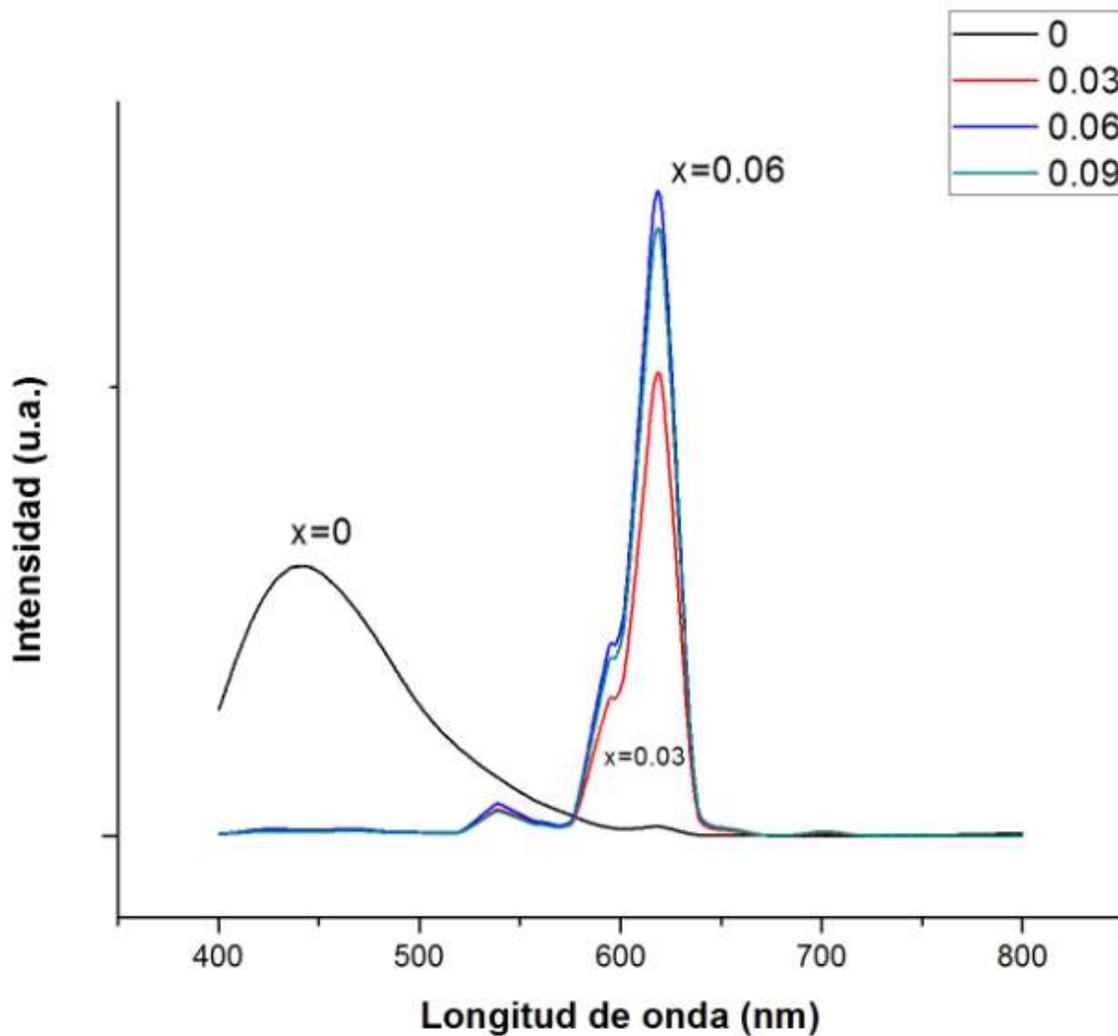


Figura 4.7 Espectros de emisión de las muestras: YVO_4 , $Y_{0.97}Eu_{0.03}VO_4$, $Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ y $Y_{0.91}Eu_{0.09}VO_4$

Los espectros de emisión son muy similares para los compuestos dopados presentan 3 bandas de emisión, dos bandas de muy baja intensidad centradas en 540 y 590 nm; y una de muy alta intensidad centrada en 620 nm.

La estructura anfitriona transmite su energía absorbida a los iones Eu^{3+} .

El estado excitado del Eu^{3+} se representa como $4f^6 \rightarrow 4f^5 5d^1$

La emisión se da cuando se presenta la transición electrónica del $5d^1 \rightarrow 4f$

Las tres bandas se asignan a transiciones del estado excitado 5D_0 a los niveles 7F_J ($J=0, 1, 2, 3$) del ion Eu^{3+} .

La banda de emisión centrada en 590 nm corresponde a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$; la banda ubicada en 620 nm, la de mayor intensidad, se asigna a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Este valor grande de intensidad se debe a que los sitios cristalográficos en donde se ubican los iones Eu^{3+} no presentan simetría de inversión.

Es una emisión de color rojo brillante, de acuerdo a la región visible del espectro electromagnético (Figura 4.8).

Luz visible		
Color	Frecuencia	Longitud de onda
Violeta	668–789 THz	380–450 nm
Azul	631–668 THz	450–475 nm
Ciano	606–630 THz	476–495 nm
Verde	526–606 THz	495–570 nm
Amarillo	508–526 THz	570–590 nm
Naranja	484–508 THz	590–620 nm
Rojo	400–484 THz	620–750 nm

Figura 4.8 Región Visible del Espectro Electromagnético

El compuesto que presenta mayor intensidad de emisión es la solución sólida $\text{Y}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{VO}_4$; arriba de esta concentración de Eu^{3+} (6 % en mol) la intensidad de emisión disminuye.

Cuando la concentración del ion Eu^{3+} supera el valor de 6 % en mol, la distancia entre iones Eu^{3+} adyacentes se vuelve más pequeña, y se presenta el fenómeno de relajación transversal entre ellos. La principal contribución a la extinción de

emisión es el proceso de relajación cruzada entre las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

El proceso de relajación depende de una distancia crítica, R_c , entre iones activadores que se da por la ecuación:

$$R_c = 2 \left(\frac{3V}{4\pi x_c N} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Donde, V = volumen de la celda unitaria, N = número de cationes sustituidos en la celda unitaria, x_c = es el valor de la concentración del ion activador. Este cálculo no es posible hacerlo ya que se requiere de un refinamiento Rietveld de la estructura cristalina del $Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$.

De acuerdo a la teoría de Dexter, la relación entre intensidad luminosa y la concentración de activador se da por la ecuación:

$$\frac{I}{x} = K[1 + \beta(x)^\theta]^{-1}$$

Donde x es la concentración del activador; I/x es la intensidad de emisión por concentración de activador; K y β son constantes para la misma longitud de onda de excitación para la estructura anfitriona y θ depende del tipo de interacción cruzada que presente el activador, sus valores pueden ser 3, 6, 8 y 10 y corresponden a interacciones multipolo-multipolo, las cuales pueden ser de 4 diferentes tipos: interacción de intercambio, dipolo eléctrico-dipolo eléctrico, dipolo eléctrico-cuadrupolo eléctrico, cuadrupolo eléctrico-cuadrupolo eléctrico, respectivamente. El hacer un análisis más detallado de este proceso de aniquilación de luminiscencia queda fuera del alcance de este trabajo de tesis.

El compuesto sin dopar, el YVO_4 presenta una banda de emisión de baja intensidad ubicada en 440 nm, de color violeta, que se asigna a la transferencia de carga, ahora del ion V^{5+} al oxígeno del grupo vanadato, VO_4^{3-} .

4.1.4 Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión

La Figura 4.9 muestra la imagen obtenida de microscopía electrónica de transmisión, para el fósforo con un 6% de Europio sintetizado por medio del método cerámico.

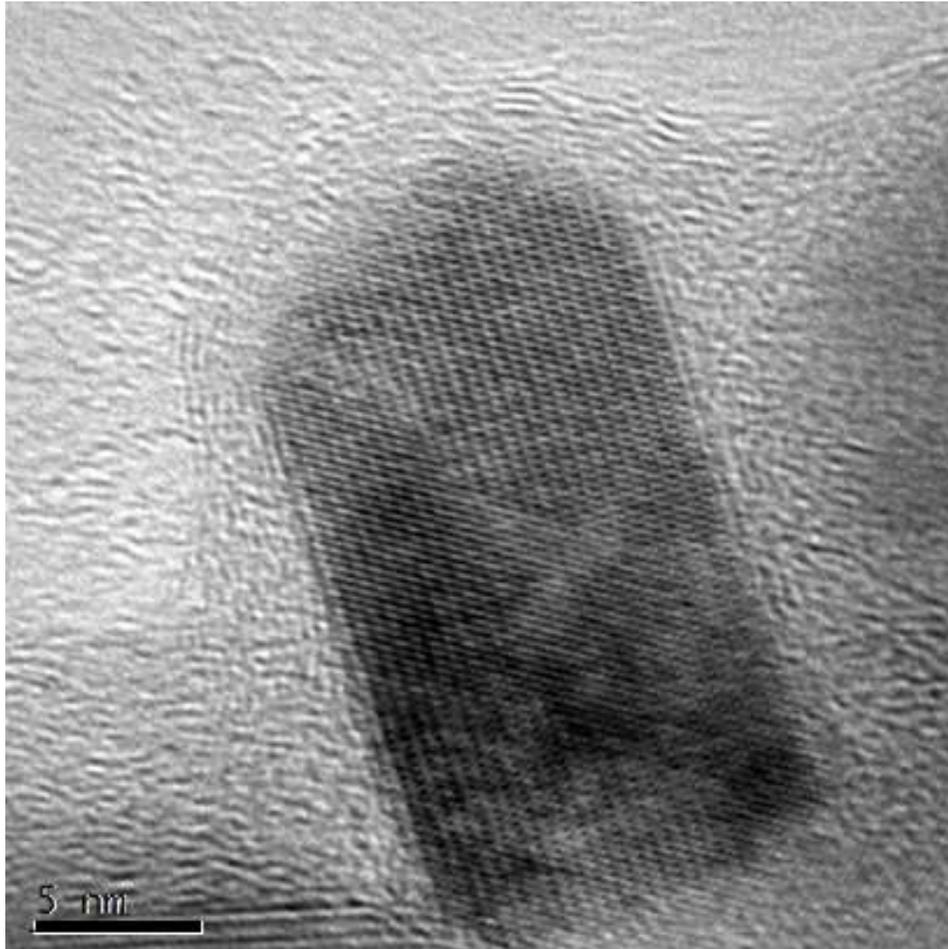


Figura 4.9 Imagen de HRTEM de la muestra $Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$

Es posible observar una nanopartícula sola, en forma de prisma rectangular con dimensiones 13 nm y 30 nm que coinciden con los tamaños promedio de cristalito obtenidos de datos de difracción, es decir por medio de la ecuación de Scherrer. La imagen indica que las partículas no presentan aglomeración.

4.2 Resultados obtenidos del método de coprecipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico

4.2.1 Patrones de difracción de las soluciones sólidas

Los difractogramas obtenidos para el sistema en estudio ($Y_{1-x}Eu_xVO_4$) mediante el método de coprecipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico se muestran a continuación. Los picos de color azul representan el patrón experimental, mientras que las líneas de color rojo representan la identificación del compuesto del banco de datos de difracción.

La Figura 4.10 muestra el patrón de difracción de la muestra YVO_4 llevada a 400°C durante 2h.

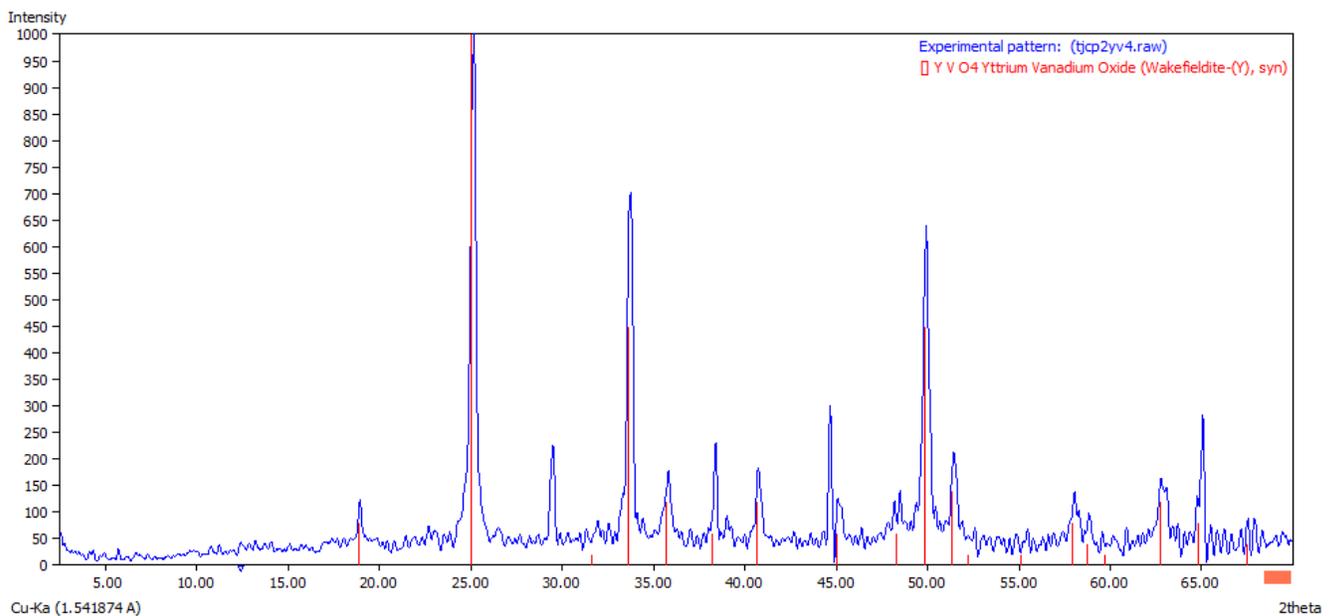


Figura 4.10 Patrón de difracción de la muestra sin dopar (YVO_4)

La Figura 4.11 muestra el patrón de difracción de la muestra $Y_{0.97}Eu_{0.03}VO_4$ llevada a 400°C durante 2h.

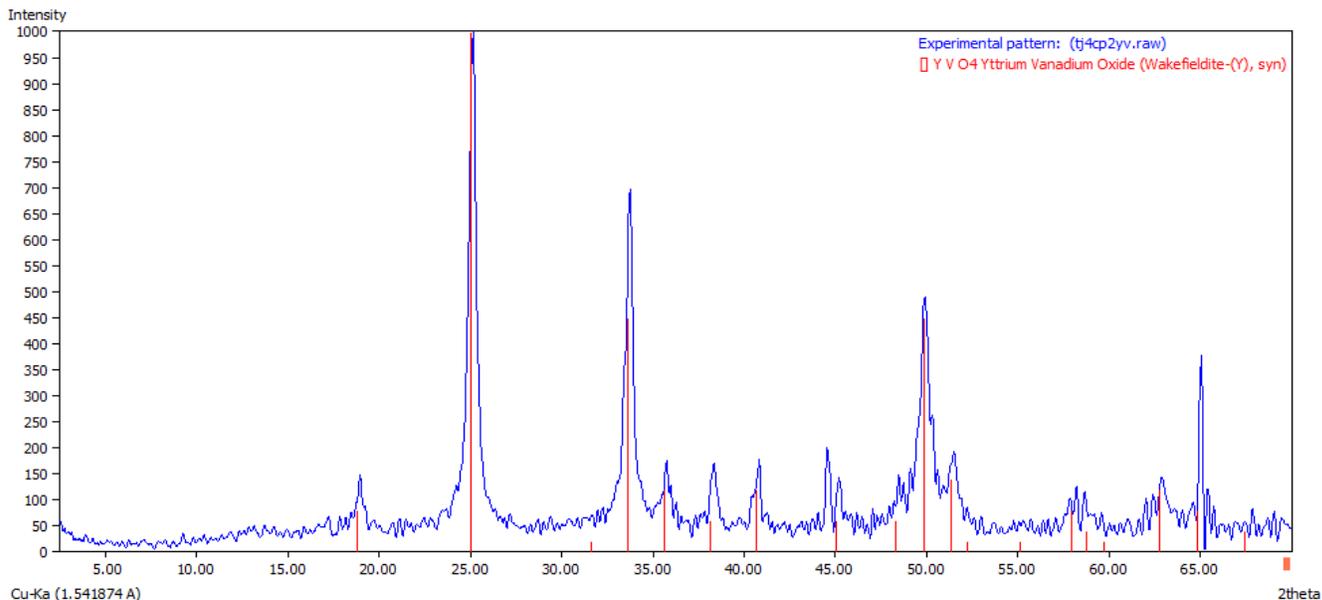


Figura 4.11 Difractograma de la muestra $Y_{0.97}Eu_{0.03}VO_4$

La Figura 4.12 muestra el patrón de difracción de la muestra $Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ llevada a 400°C durante 2h.

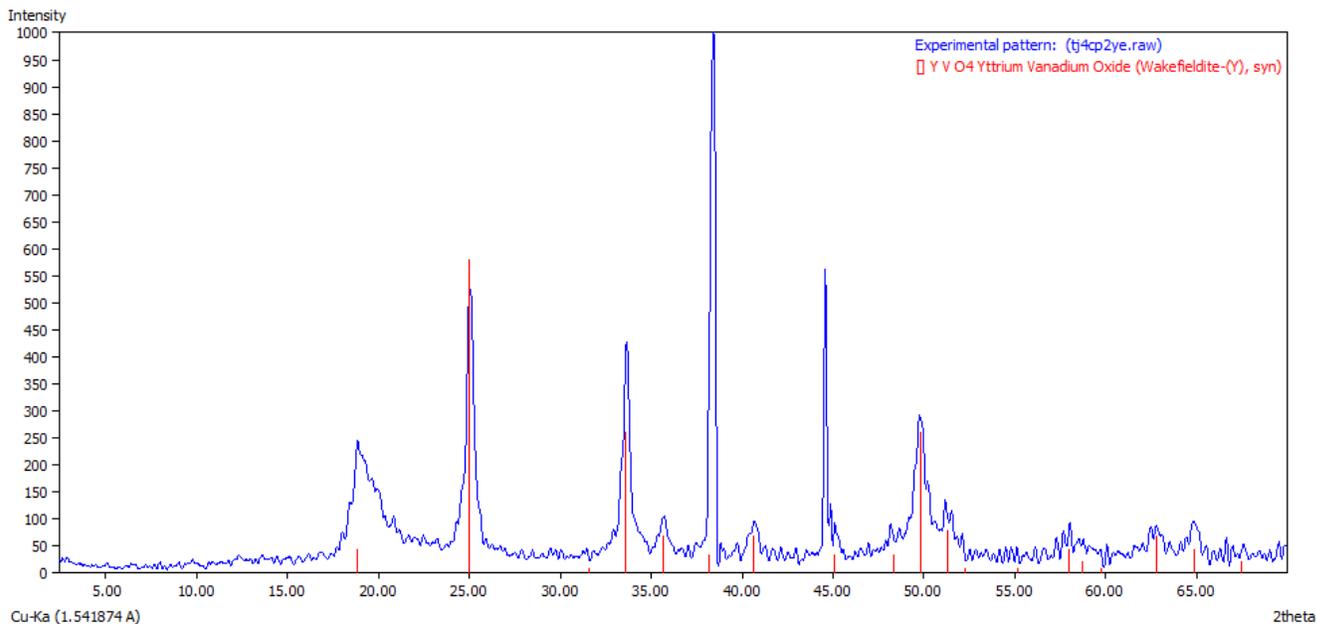


Figura 4.12 Difractograma de la muestra $Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$

La Figura 4.13 muestra el patrón de difracción de la muestra $Y_{0.91}Eu_{0.09}VO_4$ llevada a 400°C durante 2h.

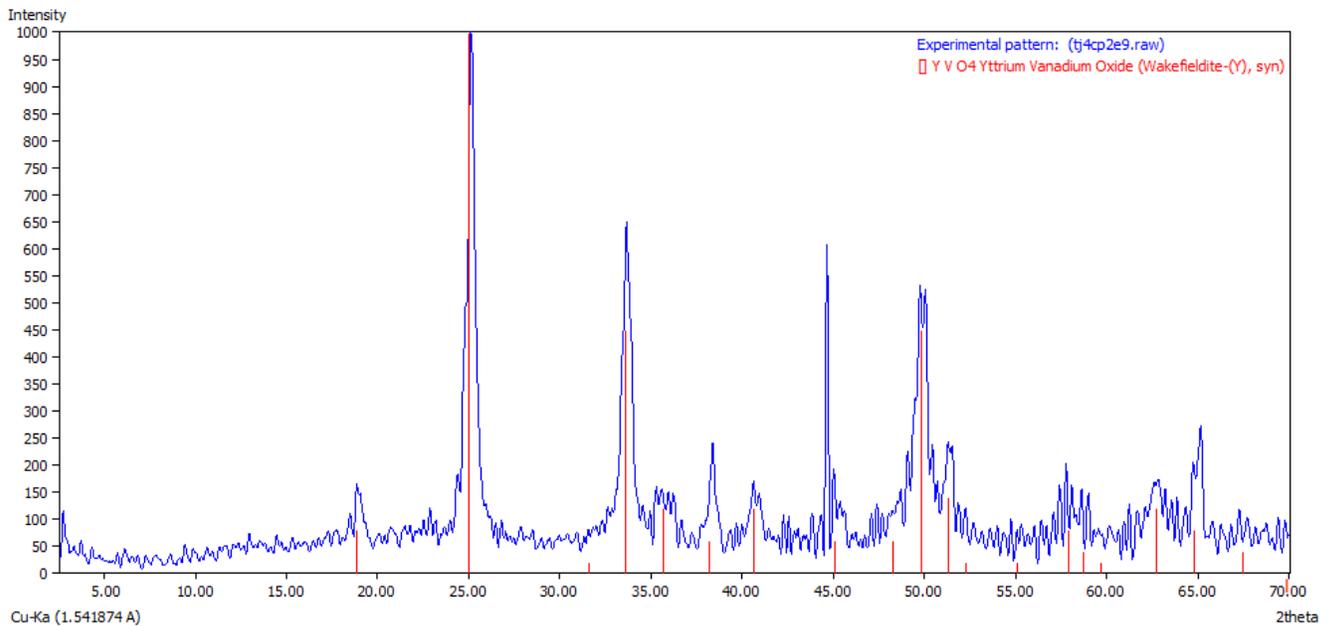


Figura 4.13 Difractograma de la muestra $Y_{0.91}Eu_{0.09}VO_4$

Las 4 muestras presentan difractogramas muy similares, se observa únicamente una fase cristalina, que se identifica con la tarjeta número 17-341 del ICDD que corresponde al vanadato de ytrio, YVO_4 (líneas rojas); la estructura cristalina es tetragonal centrada en cuerpo, el grupo espacial que la representa es el $I4_1/amd$ con parámetros de red: $a = b = 7.1192 \text{ \AA}$ y $c = 6.2898 \text{ \AA}$.

La muestra sin dopar es de color amarillo pastel, mientras que las tres muestras dopadas son una mezcla de color gris y amarillo.

En el difractograma de la muestra sin dopar aparecen dos picos de difracción que no corresponden a la fase de YVO_4 , están ubicados en $2\theta = 29$ y 44° ; en los difractogramas de las tres muestras dopadas solo aparece un pico que no corresponde a la fase de YVO_4 ubicado en $2\theta = 44^\circ$.

Los tamaños de partícula calculados con la ecuación de Debye-Scherrer, de estas muestras se muestran en la Tabla 4.2

Tabla 4.2 Tamaño de partícula obtenidos por medio del método de co precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico

Sistema	Tamaño (nm)
YVO_4	21
$Y_{0.97}Eu_{0.03}VO_4$	14.56
$Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$	13
$Y_{0.91}Eu_{0.09}VO_4$	12.56
PROMEDIO	15.28

4.2.2 Espectros de absorción (excitación)

La Figura 4.14 muestra los espectros de excitación obtenidos para el sistema en estudio, por medio del método de co-precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico.

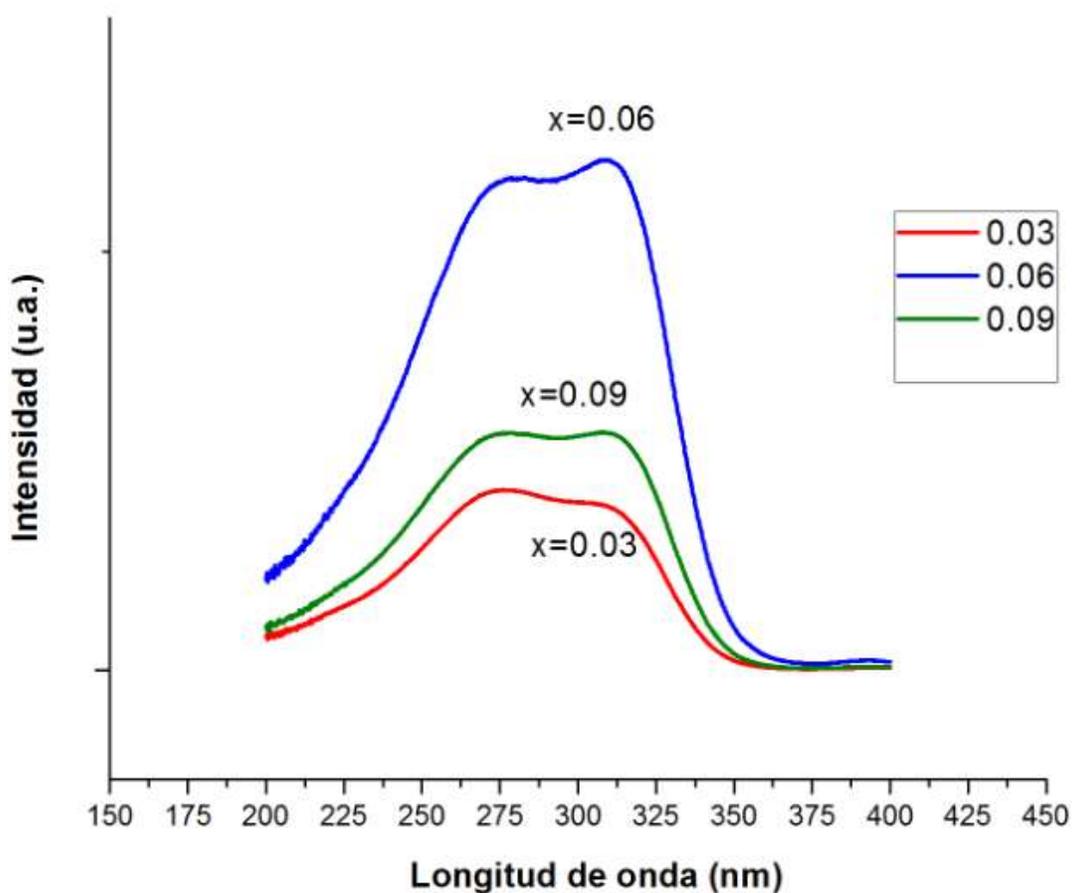


Figura 4.14 Espectros de excitación de las muestras: $Y_{0.97}Eu_{0.03}VO_4$, $Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ y $Y_{0.91}Eu_{0.09}VO_4$

Los espectros son muy similares y consisten de una banda ancha que inicia en 200 y termina en 370 nm, muestra un máximo en 312 nm, esta banda se asigna a la absorción que presenta el grupo $(VO_4)^{3-}$, se asigna a transferencia de carga del oxígeno del grupo VO_4^{3-} al orbital 3d vacío del V^{5+} , es importante notar que no aparece la absorción por parte de los iones Eu^{3+} .

4.2.3 Espectros de emisión

La Figura 4.15 muestra los espectros de emisión obtenidos para el sistema en estudio sintetizado por medio del método de co-precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico.

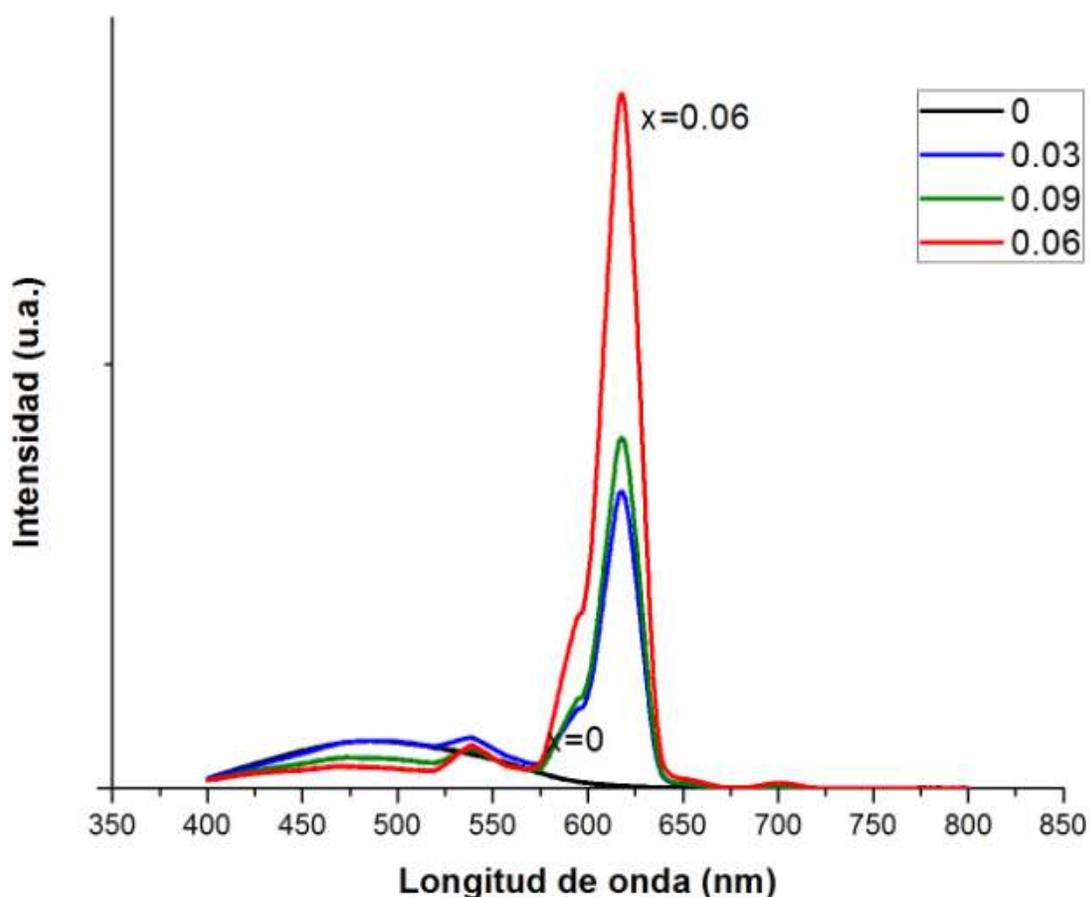


Figura 4.15 Espectros de emisión de las muestras: YVO_4 , $Y_{0.97}Eu_{0.03}VO_4$, $Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ y $Y_{0.01}Eu_{0.09}VO_4$

Los espectros de emisión son muy similares para los compuestos dopados presentan 3 bandas de emisión, dos bandas de muy baja intensidad centradas en 540 y 590 nm; y una de muy alta intensidad centrada en 620 nm. Las tres bandas se asignan a transiciones del estado excitado 5D_0 a los niveles 7F_J ($J=0, 1, 2, 3$).

La banda de emisión centrada en 590 nm corresponde a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$; la banda ubicada en 620 nm, la de mayor intensidad, se asigna a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Este valor grande de intensidad se debe a que los sitios cristalográficos en donde se ubican los iones Eu^{3+} no presentan simetría de inversión.

Es una emisión de color rojo brillante, de acuerdo a la región visible del espectro electromagnético (Figura 4.8).

El compuesto sin dopar, el YVO_4 presenta una banda de emisión de baja intensidad ubicada en 470 nm, de color azul, que se asigna a la transferencia de carga, ahora del ion V^{5+} al oxígeno del grupo vanadato, VO_4^{3-} .

4.2.4 Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión

La Figura 4.16 muestra la imagen de microscopía electrónica de transmisión de la muestra $\text{Y}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{VO}_4$ sintetizado por medio del método de coprecipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico.

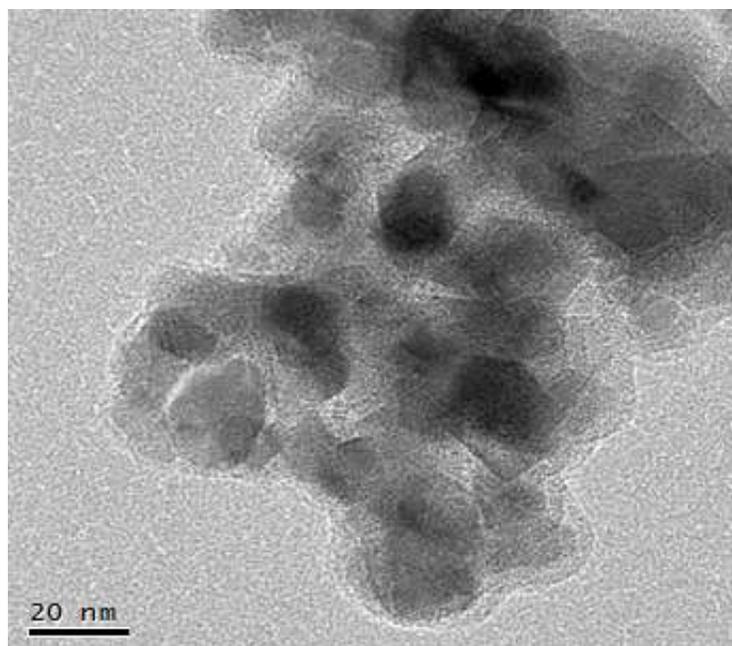


Figura 4.16 imágenes de microscopía electrónica de transmisión de la muestra $\text{Y}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{VO}_4$

Se observan nanopartículas de forma aproximadamente esféricas de radio aproximadamente igual a 15 nm con cierto grado de aglomeración, el tamaño de partícula coincide con el obtenido por medio del cálculo de la ecuación de Scherrer, es decir tamaños de partículas que oscilan entre 15-20 nm. Es importante mencionar que TEM es una técnica puntual y XRD es extensiva.

4.3 Comparación entre ambos métodos

En cuanto al rendimiento de los dos métodos de síntesis; el método cerámico, de acuerdo a la tabla 4.3, tiene en promedio un 96.4%, valor superior al rendimiento del método de co-precipitación, cuyo valor es de 91.4%.

Tabla 4.3. Rendimiento para ambas rutas de síntesis

Sistema	Edo. Sólido		Co-precipitación	
	Masa obtenida (g)	Rendimiento (%)	Masa obtenida (g)	Rendimiento (%)
YVO_4	1.8538	92.69	0.9785	97.85
$Y_{0.97}Eu_{0.03}VO_4$	1.9433	97.165	0.9099	90.99
$Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$	1.9545	97.725	0.8952	89.52
$Y_{0.91}Eu_{0.09}VO_4$	1.9630	98.15	0.8743	0.8743
	PROMEDIO	96.4325	PROMEDIO	91.4475

La Figura 4.17 muestra los espectros de emisión de intensidad máxima obtenidos de la muestra $Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ sintetizada por ambos métodos de síntesis.

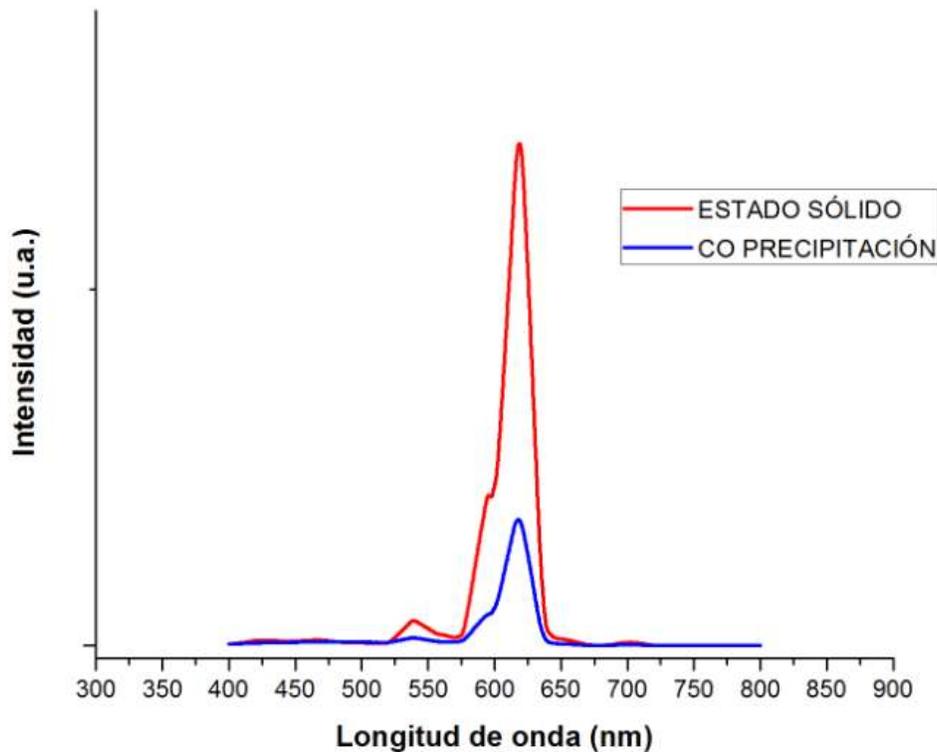


Figura 4.17 Espectros de emisión de la muestra $Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ sintetizada por ambos métodos de síntesis

Se observa que la muestra preparada por el método cerámico presenta una intensidad 4 veces mayor que la que presenta la muestra preparada por el método de co-precipitación; la muestra preparada por el método cerámico presenta un tamaño de partícula mayor, 52.14 nm, posee una superficie específica² menor y por lo tanto presenta menos defectos los cuales actúan como aniquiladores de luminiscencia, además, la estructura cristalina es más pura, al no presentarse picos de difracción ajenos al patrón de difracción del YVO_4 .

Respecto a las imágenes de microscopía electrónica de transmisión, podemos observar que la morfología de las muestras depende del método de síntesis, ya que por medio del método de co-precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico se obtuvieron partículas esféricas con aglomeraciones, mientras que mediante el método cerámico se obtuvieron partículas con forma de prisma rectangular sin aglomeración.

La Figura 4.18 muestra una fotografía de la muestra $Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ dentro del espectrómetro emitiendo luz roja.



Figura 4.18 Fósforo dentro del espectrómetro.

² La superficie específica es la relación: área superficial/volumen.

La Figura 4.19 muestra una fotografía de las muestras obtenidas.

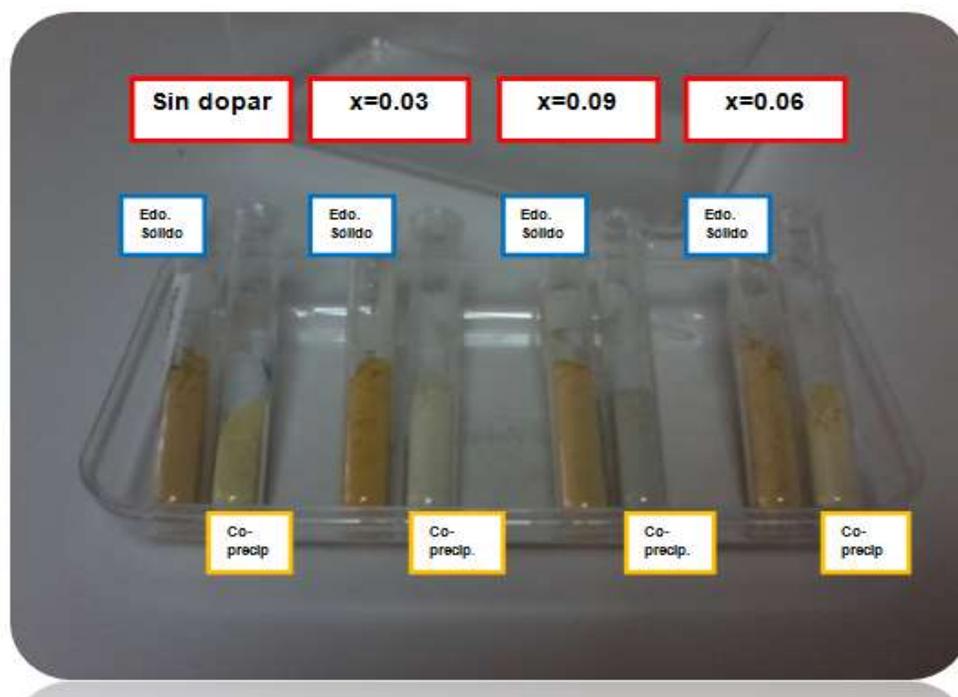


Figura 4.19 Fotografía de las muestras obtenidas

La Tabla 4.4 muestra los resultados finales de ambos métodos de síntesis, es decir resume los datos obtenidos para la estructura cristalina, el tamaño de partícula, las longitudes de onda de excitación y emisión, así como el color de ésta última.

Tabla 4.4 Tabla final de resultados

Sistema	Estructura cristalina	Tamaño de partícula (nm)	λ_{exc} (nm)	λ_{em} (nm)	Color de emisión
Método Cerámico					
YVO_4	Tetragonal	36.46	300	450	Violeta
$Y_{0.97}Eu_{0.03}VO_4$	Tetragonal	53.09	300	620	Rojo
$Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$	Tetragonal	52.14	300	620	Rojo
$Y_{0.91}Eu_{0.09}VO_4$	Tetragonal	33.6	300	620	Rojo
Promedio: 43.82					

Método Co-precipitación					
YVO_4	Tetragonal	21	277	470	Azul
$Y_{0.97}Eu_{0.03}VO_4$	Tetragonal	14.56	277	620	Rojo
$Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$	Tetragonal	13	277	620	Rojo
$Y_{0.91}Eu_{0.09}VO_4$	Tetragonal	12.56	277	620	Rojo
Promedio: 15.28					

Como vemos, los tamaños de partícula promedio de los sistemas oscilan entre 15-44 nm, con lo que se puede afirmar que se sintetizaron nano-fósforos. Aunque claro está que el método por medio del cual se obtienen tamaños de partícula más pequeños es con el de precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico.

La Tabla 4.5 muestra resultados comparativos de este trabajo de tesis con los de otros autores; cómo podemos observar mediante este trabajo se lograron sintetizar fósforos de menor tamaño en comparación con los reportados en la literatura, además los valores de longitudes de onda de emisión son muy similares, así como las longitudes de onda de excitación.

Tabla 4.5 Datos reportados en algunos artículos de divulgación científica

Autores (Artículos)	Longitud de onda de excitación (nm)	Longitud de onda de emisión (nm)	Tamaño de partícula (nm)
Este trabajo de tesis	300, 277	620 nm Transición: $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	15-44
Wang, Y., et al [72]	325	618 nm Transición: $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	
Zuo, Y., et al	256	619 nm Transición: $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	
Iso, Y, et al [73]	365	619.5 nm Transición: $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	

Li, Y., et al [74]	200-350	618 nm Transición: $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	100-200
Tavares, C.D., et al [75]	324	616 nm Transición: $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	28
Saltarelli, M., et al [76]	250-330	619 nm Transición: $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	24
Kolesnikov, I.E., et al [77]	300	618.3 nm Transición: $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	
Luo, A., et al [78]		621 nm Transición: $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	87
Klaush, A., et al		628 nm Transición: $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	

Conclusiones

Por medio del desarrollo de este trabajo de investigación se lograron cumplir los objetivos, es decir se lograron sintetizar nanofósforos de vanadato de ytrio dopado con europio por medio de dos métodos de preparación, los cuales fueron el método de reacción en estado sólido y el método de co-precipitación de soluciones acuosas y su posterior tratamiento térmico, así como también se pudo determinar su estructura cristalina, sus propiedades luminiscentes y su morfología.

La estructura cristalina que se obtuvo para cada uno de los sistemas en ambas rutas de síntesis fue tetragonal. El vanadato de ytrio es una buena estructura anfitriona, aunque a medida que la concentración de agente dopante aumenta (europio), tal es el caso para donde $x=0.09$, la red de esta estructura comienza a deformarse.

El fósforo que presentó una mayor intensidad de emisión para ambos métodos fue el que lleva un 6% de agente dopante.

Los sistemas de fósforos para ambos métodos de síntesis, presentan dos bandas de emisión, ambas corresponden a transiciones electrónicas; la segunda banda, ubicada en 620 nm, corresponde a la emisión de color rojo, razón por la cual este material luminiscente ($YVO_4:Eu^{3+}$) suele emplearse en tubos de televisión en conjunto con otros fósforos (color azul y verde).

De acuerdo con los resultados obtenidos con relación al tamaño de partícula, tenemos que se sintetizaron nanofósforos de tamaño promedio entre 15 y 44 nm,

aspecto que permite refutar parcialmente la hipótesis, ya que no se lograron preparar fósforos de 10 nm de tamaño por medio del método de coprecipitación de soluciones acuosas y su posterior tratamiento térmico, no obstante el valor promedio de estos fósforos es muy cercano (15nm).

Existen algunas diferencias en cuanto a los resultados obtenidos a través de las dos rutas de síntesis. Por una parte, empleando el método cerámico, se obtuvieron nanofósforos de mayor tamaño, en promedio 44nm; así como también, en cuanto a sus propiedades luminiscentes, presentó una mayor intensidad de emisión, esto último está estrechamente relacionado con el valor de temperatura a la cual se efectuó el tratamiento térmico (900°C), ya que a medida que este valor aumenta, los átomos y/o iones ganan una gran cantidad de energía cinética, lo cual favorece la difusión y por ende el grado de pureza del fósforo; evidencia de esto último son los difractogramas reportados, es decir no existen picos adicionales del patrón de las muestras con respecto al patrón del banco de datos. En cuanto a su morfología se obtuvieron partículas de forma de prisma rectangular sin aglomeraciones.

Para el método de coprecipitación de soluciones acuosas y su posterior tratamiento térmico, se lograron sintetizar nanofósforos de menor tamaño; en promedio 15nm, aunque con relación a sus propiedades luminiscentes presentó una menor intensidad de emisión en comparación con el método cerámico, posiblemente esto se deba al valor de la temperatura del tratamiento térmico (400°C), ya que las especies reactivas no se difundieron totalmente, lo que resultó en un mayor grado de impurezas, tal como lo muestran los difractogramas, donde existen picos adicionales con respecto al patrón del banco de datos. Además de que presentan una morfología esférica con aglomeraciones.

Un aspecto positivo de ambos métodos es que los valores de rendimiento son superiores al 90%; particularmente con el método de reacción en estado sólido se obtuvieron los valores de rendimiento más elevados, en comparación con el método de co-precipitación de soluciones acuosas y su posterior tratamiento térmico.

Básicamente con base en los resultados obtenidos se puede afirmar que ambos métodos de síntesis son adecuados para la preparación de nano fósforos de vanado de ytrio dopado con europio,

En realidad la investigación en materiales luminiscentes hoy en día sigue siendo un gran reto, como hemos visto muchas investigaciones están en continuo desarrollo, las cuales pronto lograrán implementar nuevos materiales útiles para la sociedad.

Referencias bibliográficas

- [1] West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its applications Student edition*. Reino Unido: Wiley. pp. 473-476
- [2] Ronda C, Luminescence. From Theory to Applications. (2008). Germany: Wiley-VCH, Capítulo 1
- [3] Shinoya S, Yen W.M. (2006). Phosphor Handbook. Second edition. CRC Press, Boca Raton. Capítulo 2
- [4] Dubertret B, Skourides P, Norris D J, Noireaux V, Brivanlou A H, Libchaber. (2002). A. In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles, *Science* 298, 1759-1762.
- [5] Fernández-Osorio A., C.E. Rivera, A. Vázquez-Olmos, J. Chávez. (2015). Luminescent ceramic nano-pigments based on terbium-doped zinc aluminate: Synthesis, properties and performance, *Dyes and Pigments* 119, 22-29
- [6] Li Y, Deng D, Wang Q, Li G, Hua Y. (2012). 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, 1179-1182.
- [7] Sanchez-Benitez J, de Andres A, Marchal M, Cordoncillo E, Regi M.V, Escribano P. (2003). 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, 273–277.
- [8] Feldmann, C. Jüstel, T. Ronda, C.R. & Schmidt, P.J. (2003). Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application. *Advanced Functional Materials*, núm.7. Recuperado el 03 de julio de 2015, de <http://www.researchgate.net/publication/229505341> Inorganic Luminescent Materials 100 Years of Research and Application. p. 511
- [9] Feldmann, C. Jüstel, T. Ronda, C.R. & Schmidt, P.J. (2003). Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application. *Advanced Functional Materials*, núm.7. Recuperado el 03 de julio de 2015, de <http://www.researchgate.net/publication/229505341> Inorganic Luminescent Materials 100 Years of Research and Application p. 511-512

- [10] Feldmann, C. Jüstel, T. Ronda, C.R. & Schmidt, P.J. (2003). Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application. *Advanced Functional Materials*, núm.7. Recuperado el 03 de julio de 2015, de [http://www.researchgate.net/publication/229505341 Inorganic Luminescent Materials 100 Years of Research and Application](http://www.researchgate.net/publication/229505341) p. 512-313
- [11] Feldmann, C. Jüstel, T. Ronda, C.R. & Schmidt, P.J. (2003). Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application. *Advanced Functional Materials*, núm.7. Recuperado el 03 de julio de 2015, de [http://www.researchgate.net/publication/229505341 Inorganic Luminescent Materials 100 Years of Research and Application](http://www.researchgate.net/publication/229505341) p. 514
- [12] Feldmann, C. Jüstel, T. Ronda, C.R. & Schmidt, P.J. (2003). Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application. *Advanced Functional Materials*, núm.7. Recuperado el 03 de julio de 2015, de [http://www.researchgate.net/publication/229505341 Inorganic Luminescent Materials 100 Years of Research and Application](http://www.researchgate.net/publication/229505341) p. 515
- [13] Blasse, G.B. & Grabmaier, C. (1994). *Luminescent Materials*. Berlín: Springer-Verlag, pp. 2-10.
- [14] Blasse, G.B. & Grabmaier, C. (1994). *Luminescent Materials*. Berlín: Springer-Verlag, pp. 11-17.
- [15] Gaft, M., Reisfeld, R. & Panczer, G. (2005). Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials, Springer-Verlag, Germany. Capítulo 2.
- [16] Klausch, A. Althues, H. Freudenberg, T. & Kaskel, S. (2012). Wet chemical preparation of YVO₄:Eu thin films as red-emitting phosphor layers for fully transparent flat dielectric discharge lamp. *Thin Solid Films*, 520, 4297-4301.
- [17] Dexter D. L, Shulman J. H. (1954). Theory of concentration quenching in inorganic phosphors, *Journal of Chemistry and Physics* 22, 1063-70.
- [18] García S. J., L. Bausá & D. Jaque. (2005). An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, John Wiley & Sons. Capítulo 2.

- [19] Ter-Mikirtychev V. (2014). Fundamentals of Fiber Lasers and Fiber Amplifiers, Springer Series in Optical Sciences 181, Springer International Publishing Switzerland.
- [20] Burns, R.G. (1993). Mineralogical Applications of Crystal Field Theory, Cambridge University Press, Cambridge. Capítulo 5
- [21] Callister, W. Jr. (2007). Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Volumen 1, Ed. Reverté, Barcelona. Capítulo 9
- [22] Shriver, D.F, Atkins, P.W. & Langford G.H. (1998). Química Inorgánica. España. Editorial Reverté. Cap. 1 y 2.
- [23] Wells, A. (1978). Química inorgánica estructural, Reverté, España. Capítulo 2
- [24] Huheey, J.E., Keiter, E.A., Keiter R.I. (2003). *Química Inorgánica principios de estructura y reactividad*. México: Oxford University Press Mexico. pp. 418-426
- [25] Warren, T.C. (2003). Energies of rare-earth ion states relative to host bands in optical materials from electron photoemission spectroscopy. Montana State University. Cap. 1
- [26] Warren, T.C. (2003). Energies of rare-earth ion states relative to host bands in optical materials from electron photoemission spectroscopy. Montana State University. Cap. 2
- [27] Henderson B. (1989). Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, Clarendon, Oxford. Capítulo 3
- [28] General Chemistry Principles & Modern Applications. (2007). New Jersey: Pearson Education.
- [29] Los metales del bloque f. Recuperado el 15 de enero de 2016, de: http://joseluismesarueda.com/documents/TEMA_22_000.pdf
- [30] Shriver, D.F, Atkins, P.W. & Langford G.H. (1998). Química Inorgánica. España. Editorial Reverté. Cap. 3

- [31] Recuperado el 29 de febrero de 2016, de: http://cronodon.com/files/f_block.pdf
- [32] Zaleta, A.E. (2009). Estudio de las propiedades estructurales y luminiscentes de películas de TiO₂ impurificadas con Eu³⁺ sintetizadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasonico. Tesis de Doctorado. Instituto Politécnico Nacional. pp 13-15
- [33] Zaleta, A.E. (2009). Estudio de las propiedades estructurales y luminiscentes de películas de TiO₂ impurificadas con Eu³⁺ sintetizadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasonico. Tesis de Doctorado. Instituto Politécnico Nacional. pp 16
- [34] Dieke G. (1968). Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals, Interscience Publishers, Nueva York.
- [35] Liu G & Jacquier B, editors. (2005). Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials. Springer. Capítulo 2
- [36] Newman D.J, & B. K. C. Ng, editors. (2000). Crystal Field Handbook. Cambridge University Press, Cambridge. Capítulo 4
- [37] Newman D.J. (1971). Theory of lanthanide crystal fields, Advanced Physics 20, 197–256.
- [38] Zanella R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño, Mundo Nano 5, 69-81.
- [39] Rao C, Muller A. & Cheetham A. (2004). The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, Willey, Weinheim.
- [40] Klausch, A. Althues, H. Freudenberg, T. & Kaskel, S. (2012). Wet chemical preparation of YVO₄:Eu thin films as red-emitting phosphor layers for fully transparent flat dielectric discharge lamp. *Thin Solid Films*, 520, 4297-4301.
- [41] Takaaki T, Hiroyuki H, Vacha M, Tomoyasu T. (2010). Nanoscale Physics for Materials Science, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL .
- [42] Cerecedo, N.H.H., Vazquez, H.E.E. & Sosa, P.P. (2010). *Revista de divulgación científica y tecnológica de la Universidad Veracruzana*, 23, 5-8.

- [43] West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its applications Student edition*. Reino Unido: Wiley. pp. 95
- [44] West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its applications Student edition*. Reino Unido: Wiley. pp. 96-97
- [45] West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its applications Student edition*. Reino Unido: Wiley. pp. 98
- [46] Wang, Y. Wang, S. Wu, Z. Li, W. & Ruan, Y.. (2012).Photoluminescence properties of Ce and Eu co-doped YVO4 crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 551, 262-266.
- [47] West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its applications Student edition*. Reino Unido: Wiley. pp. 99
- [48] Vanadio. Generalidades. Recuperado el 10 de julio de 2015, de [http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/III -
_Vanadio_Generalidades.pdf?sequence=7](http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/III_-_Vanadio_Generalidades.pdf?sequence=7)
- [49] Vanadio. Generalidades. Recuperado el 10 de julio de 2015, de [http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/III -
_Vanadio_Generalidades.pdf?sequence=7](http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/III_-_Vanadio_Generalidades.pdf?sequence=7)
- [50] CASIX A fabrinet company. *Yttrium Vanadate (YVO4) Crystal*. Recuperado el 21 de julio de 2015, de http://www.fabrinet.co.th/custappl/casix/aa/product/prod_cry_yvo4.html
- [51] Palacio, S. (2004). *Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición*. Facultad de Ingeniería, 32, 55.
- [52] Palacio, S. (2004). *Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición*. Facultad de Ingeniería, 32, 56.
- [53] West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its applications Student edition*. Reino Unido: Wiley. pp. 187-188

- [54] Zuo, Y. Ling, W. & Wang, Y. (2012). Synthesis and photoluminescence properties of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Al}^{3+}$ phosphor. *Journal of Luminescence*, 132,61-63.
- [55] Palacio, S. (2004). *Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición*. Facultad de Ingeniería, 32, 57.
- [56] West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its applications Student edition*. Reino Unido: Wiley. pp.189-191
- [57] *Crystal Defects, Non-Stoichiometry and Solid Solutions*. Recuperado el 05 de julio de 2015, de <http://research.pbsci.ucsc.edu/chemistry/li/teaching/chem268/Crystal%20Defects,%20Non-Stoichiometry%20and%20Solid%20Solutions.pdf>
- [58] Difusión en estado sólido. Recuperado el 11 de diciembre de 2015, de: http://joseluisesarueda.com/documents/TEMA_3_001.pdf
- [59] Askeland, D.R. & Phulé, P.P. (2004). *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. Thomson, pp. 105-110.
- [60] Askeland, D.R. & Phulé, P.P. (2004). *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. Thomson, pp. 111-120
- [61] Askeland, D.R. & Phulé, P.P. (2004). *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. Thomson, pp. 120-125.
- [62] Jost, W. (1960). *Diffusion in solids, liquids, gases*. N.Y., San Francisco. Academic Press. Cap. 3
- [63] Blesa de la Parra, M. (1998). Síntesis y caracterización de ferritas obtenidas por procedimientos de “química suave” a partir de $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Tesis de Doctorado. Universidad Complutense de Madrid.
- [64] Takeshita, S. Isobe, T. & Niikura. S. (2008). Low-temperature wet chemical synthesis and photoluminescence properties of $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ nanophosphors. *Journal of Luminescence*, 128, 1515-1522.
- [65] West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its applications Student edition*. Reino Unido: Wiley. pp. 232-248

- [66] Instituto de Física de la Universidad de Guanajuato. Métodos de difracción de rayos X. Recuperado el 14 de diciembre de 2015 de: http://aida.cio.mx/clases2008/estado_solido/Los%20rayos%20X.pdf
- [67] Ávila, C. (2011). *La espectroscopía de fluorescencia en el análisis estructural de proteínas y de agregados amiloides*. Recuperado el 14 de diciembre de 2015, de: <http://www.qbiologica2.ecaths.com/ver-trabajos-practicos/14658/la-espectroscopia-de-fluorescencia-en-el-analisis-estructural-de-proteinas-y-de-agregados-amiloides/>
- [68] Freifelder, D. (2003). *Técnicas de bioquímica y biología molecular*. España: Reverté. pp.459-463.
- [69] Universidad Politécnica de Valencia. Microscopía electrónica de transmisión. Recuperado el 11 de diciembre de 2015, de: <http://www.upv.es/entidades/SME/info/753329normalc.html>
- [70] International Centre for Diffraction Data. 12 Campus Boulevard. Newton Square, PA 19073-3273 U.S.A. <http://www.icdd.com>
- [71] Shannon R.D, Prewitt C.T, Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides, Acta Crystallographica
- [72] Wang, Y. Wang, S. Wu, Z. Li, W. & Ruan, Y.. (2012).Photoluminescence properties of Ce and Eu co-doped YVO4 crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 551, 262-266.
- [73] Iso, Y., Takeshita, S. & Isobe, T. (2014). Effects of Annealing on the Photoluminescence Properties of Citrate-Capped YVO4:Bi³⁺, Eu³⁺. *The Journal of Physical Chemistry*, 118, 11006-11013.
- [74] Li, Y., Zheng, Y., Wang, Q. & Zhang, C. (2012). Synthesis of luminiscent YVO4:Eu³⁺ submicrometer crystals through hudrogels as directing agents. *Material Chemistry and Physics*, 135, 451-456.

- [75] Tavares, D.C Miura, B.A Ferreira, N.A. Oliveira, P.F. De Faria, E.H. Rocha, L.A. Ciuffi, K.J. Nassar, E.J. (2015). Functionalization of luminescent $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles by sol-gel. *Journal of Luminescence*, 159, 93-99.
- [76] Saltarelli, M., Matos. G.M., H. de Faria, E., Ciuffi, K.J., Rocha, L.A. & Nassar, E.J. (2015). Preparation of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ at low temperature by the hydrolytic sol-gel methodology. *Journal Sol.gel Technology*, 73, 283-292.
- [77] Kolesnikov, I.E., Tolstikova, D.V., Kurochkin, A.V., Pulkin, S.A., Manshina, A.A. & Mikhailov, M.D. (2015). Concentration effect on photoluminescence of Eu^{3+} doped nanocrystalline YVO_4 . *Journal of Luminescence*, 158, 469-474.
- [78] Luo, A., Du, G., Lai, H. & Shi, W. (2014). Photoluminescence of europium-doped and europium/strontium-codoped sol-gel-prepared yttrium vanadate nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 23, 20-26

ANEXO 1. Cálculos estequiométricos

Reacción en estado sólido

Para $x=0$

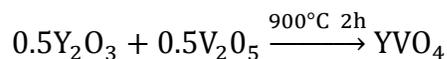


Tabla A 1.1 Pesos moleculares de los elementos que componen el sistema de trabajo (Método Cerámico)

Elemento	MM (g/mol)
Y	88.905
V	50.942
O	15.999

De acuerdo con la tabla A 1.1, el compuesto YVO_4 tiene un peso molecular de 203.843 g/mol.

Se sintetizaron 2 g del compuesto en cuestión, para lo cual se realizaron los siguientes cálculos, por medio de los cuales se determinaron las cantidades a emplear de cada uno de los reactivos de partida.

$$2 \text{ g YVO}_4 \left[\frac{1 \text{ mol YVO}_4}{203.843 \text{ g YVO}_4} \right] \left[\frac{0.5 \text{ mol V}_2\text{O}_5}{1 \text{ mol YVO}_4} \right] \left[\frac{181.88 \text{ g RP V}_2\text{O}_5}{1 \text{ mol V}_2\text{O}_5} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA V}_2\text{O}_5}{99.6 \text{ g RP V}_2\text{O}_5} \right]$$

$$= 0.8958 \text{ g RA V}_2\text{O}_5$$

$$2 \text{ g YVO}_4 \left[\frac{1 \text{ mol YVO}_4}{203.843 \text{ g YVO}_4} \right] \left[\frac{0.5 \text{ mol Y}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol YVO}_4} \right] \left[\frac{225.81 \text{ g RP Y}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Y}_2\text{O}_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA Y}_2\text{O}_3}{99.99 \text{ g RP Y}_2\text{O}_3} \right]$$

$$= 1.1078 \text{ g RA Y}_2\text{O}_3$$

Para $x=0.03$

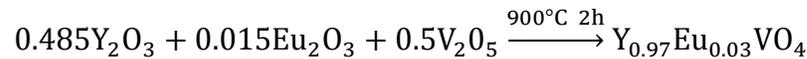


Tabla A 1.2 Peso molecular del compuesto $\text{YVO}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ (Método cerámico)

Elemento	MM (g/mol)	No. de átomos	Total
Y	88.905	0.97	86.23785
Eu	151.96	0.03	4.5588
V	50.942	1	50.942
O	15.999	4	63.996

De acuerdo con la tabla A 1.2, el compuesto $\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{VO}_4$ tiene un peso molecular de 205.73465 g/mol.

Se sintetizaron 2 g del compuesto en cuestión, para lo cual se realizaron los siguientes cálculos, por medio de los cuales se determinaron las cantidades a emplear de cada uno de los reactivos de partida.

$$2 \text{ g Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{VO}_4 \left[\frac{1 \text{ mol Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{VO}_4}{205.73465 \text{ g Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{VO}_4} \right] \left[\frac{0.5 \text{ mol V}_2\text{O}_5}{1 \text{ mol Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{VO}_4} \right] \left[\frac{181.88 \text{ g RP V}_2\text{O}_5}{1 \text{ mol V}_2\text{O}_5} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA V}_2\text{O}_5}{99.6 \text{ g RP V}_2\text{O}_5} \right]$$

$$= 0.8876 \text{ g RA V}_2\text{O}_5$$

$$2 \text{ g Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{VO}_4 \left[\frac{1 \text{ mol Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{VO}_4}{205.73465 \text{ g Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{VO}_4} \right] \left[\frac{0.015 \text{ mol Eu}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{VO}_4} \right] \left[\frac{351.93 \text{ g RP Eu}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Eu}_2\text{O}_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA Eu}_2\text{O}_3}{99.9 \text{ g RP Eu}_2\text{O}_3} \right]$$

$$= 0.0514 \text{ g RA Eu}_2\text{O}_3$$

$$2 \text{ g Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{VO}_4 \left[\frac{1 \text{ mol Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{VO}_4}{205.73465 \text{ g Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{VO}_4} \right] \left[\frac{0.485 \text{ mol Y}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{VO}_4} \right] \left[\frac{225.81 \text{ g RP Y}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Y}_2\text{O}_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA Y}_2\text{O}_3}{99.99 \text{ g RP Y}_2\text{O}_3} \right]$$

$$= 1.0648 \text{ g RA Y}_2\text{O}_3$$

Los cálculos anteriores se repitieron para las concentraciones restantes, en la tabla A.1.3 se resumen los resultados obtenidos.

Tabla A 1.3 Cantidades necesarias de cada uno de los reactivos (Método cerámico)

Sistema	Compuesto	Cantidad (g)
YVO_4	V_2O_5	0.8958
	Y_2O_3	1.1078
$Y_{0.97}Eu_{0.03}VO_4$	V_2O_5	0.8876
	Y_2O_3	1.0648
	Eu_2O_3	0.0514
$Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$	V_2O_5	0.8795
	Y_2O_3	1.0224
	Eu_2O_3	0.1018
$Y_{0.91}Eu_{0.09}VO_4$	V_2O_5	0.8715
	Y_2O_3	0.9809
	Eu_2O_3	0.1513

Reacción de co-precipitación

Para $x=0$

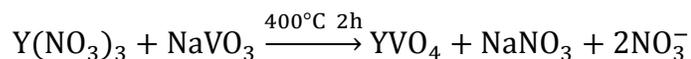


Tabla A 1.4. Pesos moleculares de los elementos que componen el sistema de trabajo (Método de co-precipitación)

Elemento	MM (g/mol)
Y	88.905
V	50.942
O	15.999

De acuerdo con la tabla A 1.4, el compuesto YVO_4 tiene un peso molecular de 203.843 g/mol.

Se sintetizó 1 g del compuesto en cuestión, para lo cual se realizaron los siguientes cálculos, por medio de los cuales se determinaron las cantidades a emplear de cada uno de los reactivos de partida.

$$1 \text{ g YVO}_4 \left[\frac{1 \text{ mol YVO}_4}{203.843 \text{ g YVO}_4} \right] \left[\frac{1 \text{ mol NaVO}_3}{1 \text{ mol YVO}_4} \right] \left[\frac{121.93 \text{ g RP NaVO}_3}{1 \text{ mol NaVO}_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA NaVO}_3}{98 \text{ g RP NaVO}_3} \right]$$

$$= 0.6104 \text{ g RA NaVO}_3$$

$$1 \text{ g YVO}_4 \left[\frac{1 \text{ mol YVO}_4}{203.843 \text{ g YVO}_4} \right] \left[\frac{1 \text{ mol Y(NO}_3)_3}{1 \text{ mol YVO}_4} \right] \left[\frac{383.01 \text{ g RP Y(NO}_3)_3}{1 \text{ mol Y(NO}_3)_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA Y(NO}_3)_3}{99.8 \text{ g RP Y(NO}_3)_3} \right]$$

$$= 1.8827 \text{ g RA Y(NO}_3)_3$$

Para $x=0.03$

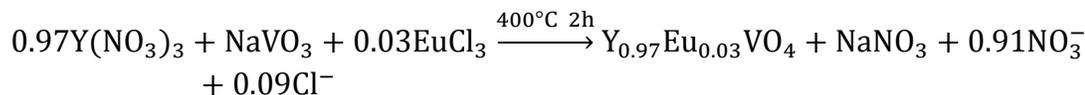


Tabla A 1.5 Peso molecular del compuesto $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (Método de co-precipitación)

Elemento	MM (g/mol)	No. de átomos	Total
Y	88.905	0.97	86.23785
Eu	151.96	0.03	4.5588
V	50.942	1	50.942
O	15.999	4	63.996

De acuerdo con la tabla A 1.5, el compuesto $\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{VO}_4$ tiene un peso molecular de 205.73465 g/mol.

Se sintetizaron 2 g del compuesto en cuestión, para lo cual se realizaron los siguientes cálculos, por medio de los cuales se determinaron las cantidades a emplear de cada uno de los reactivos de partida.

$$1 \text{ g Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{VO}_4 \left[\frac{1 \text{ mol Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{VO}_4}{205.73465 \text{ g Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{VO}_4} \right] \left[\frac{1 \text{ mol NaVO}_3}{1 \text{ mol Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{VO}_4} \right] \left[\frac{121.93 \text{ g RP NaVO}_3}{1 \text{ mol NaVO}_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA NaVO}_3}{98 \text{ g RP NaVO}_3} \right]$$

$$= 0.60475 \text{ g RA NaVO}_3$$

$$1 \text{ g Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{VO}_4 \left[\frac{1 \text{ mol Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{VO}_4}{205.73465 \text{ g Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{VO}_4} \right] \left[\frac{0.03 \text{ mol EuCl}_3}{1 \text{ mol Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{VO}_4} \right] \left[\frac{366.41 \text{ g RP EuCl}_3}{1 \text{ mol EuCl}_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA EuCl}_3}{99.9 \text{ g RP EuCl}_3} \right]$$

$$= 0.05348 \text{ g RA EuCl}_3$$

$$1 \text{ g Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{VO}_4 \left[\frac{1 \text{ mol Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{VO}_4}{205.73465 \text{ g Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{VO}_4} \right] \left[\frac{0.97 \text{ mol Y(NO}_3)_3}{1 \text{ mol Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{VO}_4} \right] \left[\frac{383.01 \text{ g RP Y(NO}_3)_3}{1 \text{ mol Y(NO}_3)_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA Y(NO}_3)_3}{99.8 \text{ g RP Y(NO}_3)_3} \right]$$

$$= 1.8094 \text{ g RA Y(NO}_3)_3$$

Los cálculos anteriores se repitieron para las concentraciones restantes, en la tabla A 1.6 se resumen los resultados obtenidos.

Tabla A 1.6 Cantidades necesarias de cada uno de los reactivos (Método de co-precipitación)

Sistema	Compuesto	Cantidad (g)
YVO₄	NaVO ₃	0.6104
	Y(NO ₃) ₃	1.8827
Y_{0.97}Eu_{0.03}VO₄	NaVO ₃	0.60475
	Y(NO ₃) ₃	1.8094
	EuCl ₃	0.05348
Y_{0.94}Eu_{0.06}VO₄	NaVO ₃	0.5992
	Y(NO ₃) ₃	1.7375
	EuCl ₃	0.10599
Y_{0.91}Eu_{0.09}VO₄	NaVO ₃	0.5938
	Y(NO ₃) ₃	1.6668
	EuCl ₃	0.15755

ANEXO 2. Tarjeta de identificación

17-341

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1989

Quality: i

		d Å	Int.	h k l
YVO ₄				
Yttrium Vanadium Oxide				
Wakefieldite-(Y), syn				
Rad: CuKα1 Lambda: 1.5405 Filter: Ni d-sp:				
Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor: 3.60				
Ref: Natl. Bur. Stand. Report, 8944 July (1965)				
Sys: Tetragonal S.G.: I41/amd (141)				
a: 7.1192	b:	c: 6.2898	A: 4	C: .8835
λ:	B:	C:	3: 4	mp:
Ref: Ibid.				
Dx: 4.25	Dm:	SS/FOM: F30=56(.014,38)		
ea: nwB: 1.98, ey: 2.05, Sign: + 2V:				
Ref: Ibid.				
Color: Yellow-white				
Pattern at 25 C. Sample obtained from Gen. Telephone and Electronics Lab., Bayside, New York, USA. Their analysis showed no impurity >0.005%. Zircon group, xenotime subgroup. PSC: tI24. Wwt: 203.85. Volume[CD]: 318.79.				
		4.711	8	1 0 1
		3.559	100	2 0 0
		2.831	2	2 1 1
		2.668	45	1 1 2
		2.518	12	2 2 0
		2.357	6	2 0 2
		2.220	12	3 0 1
		2.012	6	1 0 3
		1.884	6	3 2 1
		1.830	45	3 1 2
		1.780	14	4 0 0
		1.751	2	2 1 3
		1.666	2	4 1 1
		1.5915	8	4 2 0
		1.5722	4	0 0 4
		1.5485	2	4 0 2
		1.4805	12	3 3 2
		1.4381	8	2 0 4
		1.3884	4	4 3 1
		1.3334	8	2 2 4
		1.2894	<1	3 1 4
		1.2761	8	5 1 2
		1.2586	2	4 4 0
		1.1865	6	6 0 0
		1.1783	4	4 0 4

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.1699	2	2 1 5	1.0609	2	3 2 5			
1.1507	2	6 1 1	1.0466	2	6 3 1			
1.1383	8	5 3 2	1.0262	2	1 1 6			
1.1255	4	6 2 0	1.0218	2	6 1 3			
1.1189	6	4 2 4	1.0164	2	4 1 5			

Strong lines: 3.56/X 2.67/5 1.83/5 1.78/1 2.52/1 2.22/1 1.48/1 4.71/1

ANEXO 3. Tamaño de partícula

La tabla A 3.1 muestra los tamaños de partícula de los nanofósforos sintetizados mediante ambas rutas de síntesis.

Tabla A 3.1 Tamaño de partícula para los diferentes sistemas de cada uno de los métodos de síntesis.

	Tamaño (nm)														Tamaño (nm)
MÉTODO	YVO ₄														PROMEDIO
Estado sólido	55	38	37	32	26	45	32	37	39	35	34	37	27		36.46
	Y _{0.97} Eu _{0.03} VO ₄														
	52	60	48	58	49	64	47	36	36						53.09
	Y _{0.94} Eu _{0.06} VO ₄														
	55	61	57	50	58	53	50	46	43	67	43	40	46	51	52.14
	Y _{0.91} Eu _{0.09} VO ₄														
Co-precipitación	20	28	40	42	37	26	36	33	41	33					33.6
	YVO ₄														
	26	26	21	24	24	19	14	14							21
	Y _{0.97} Eu _{0.03} VO ₄														
	17	18	17	14	12	18	13	10	12						14.56
	Y _{0.94} Eu _{0.06} VO ₄														
	5	20	18	15	13	11	10	12							13
	Y _{0.91} Eu _{0.09} VO ₄														
9	21	13	6	22	11	14	9	8						12.56	