



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

“Síntesis y propiedades luminiscentes de los sistemas  $\text{YVO}_4:\text{Tb}^{3+}$   
y  $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}$ ”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
**LICENCIADO EN QUÍMICA**

PRESENTA:

RAFAEL BENJAMÍN CASANOVA SÁNCHEZ

ASESOR:

Dra. Ana Leticia Fernández Osorio

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2017



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  
AVENIDA DE  
MEXICO

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 CUAUTITLAN  
PRESENTE

ATN: LA. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA  
Jefa 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: Trabajo de Tesis

Síntesis y propiedades luminiscentes de los sistemas YVO4:Tb3+ y YVO4:Bi3+.

Que presenta el pasante: Rafael Benjamín Casanova Sánchez  
Con número de cuenta: 308318395 para obtener el Título de la carrera: Licenciatura en Química

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

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 08 de Marzo de 2017.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
<b>PRESIDENTE</b>	Dra. Ana Leticia Fernández Osorio	
<b>VOCAL</b>	Dr. José Franco Pérez Arévalo	
<b>SECRETARIO</b>	Dr. Adolfo Eduardo Obaya Valdivia	
<b>1er. SUPLENTE</b>	Dr. Alejandro Solano Peralta	
<b>2do. SUPLENTE</b>	Dra. Sandy María Pacheco Ortín	

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

LMCF/cga\*

## **Agradecimientos**

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por brindarme el apoyo incondicional para formarme como profesionista competente, por forjarme un carácter decidido ante los sucesos que me rodean y por mostrar compromiso con su comunidad para realizar un país capacitado.

A la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio por mostrar dedicación y paciencia en este proyecto de tesis, así como su compromiso de poner en alto a la FES Cuautitlán forjando alumnos de alta calidad.

Al jurado de este proyecto por alimentar el trabajo con sus valiosas observaciones y su compromiso con este.

Al proyecto PAPIIT IT101416 por el apoyo económico necesario para la elaboración de este proyecto.

A mis padres Paty y Rafa, por sembrar en mí los sueños, la curiosidad y una educación inigualable; por enseñarme a enfrentar los problemas con la mejor actitud y por darme la lección de que cualquier cosa que hiciera en mi vida, lo hiciera de la mejor manera posible, siempre superándome; por otra parte, también les agradezco su perseverancia para crear un pensamiento crítico; y por último, agradezco que hayan sido consejeros excelentes, padres exorbitantemente amorosos, padres sublimes.

Específicamente a mi mamá, por impregnarme de su calidez e imparcialidad y a mi papá, por darme su apoyo, comprensión y constante reflexión a pesar de la distancia.

A mi hermano Omar, por mostrarme la sencillez de la vida, dando un respiro al constante movimiento del tiempo, detenerlo y disfrutar de las pinceladas que nos rodean. Por sus grandes consejos y debates constructivos, por enseñarme a jugar, a estudiar y a crecer siempre juntos.

A mi familia en general, por enseñarme que la unidad fortalece las bases para una persona exitosa, que la comunicación es imprescindible en toda relación social, además de la necesidad de una lucha constante para superarnos cada día; que los consejos de los más grandes son para analizarnos y que la curiosidad hacia el mundo de los más pequeños es para incentivarnos.

A mis amigos, por esas pláticas interminables donde buscamos siempre una solución al más pequeño problema con el más mínimo detalle, por nunca abandonarme ni en los tiempos más difíciles y menos en los momentos de alegría, por aprender siempre de ellos y ellos de mí, por la constancia de hacernos mejores juntos. A Diego por enseñarme a no conformarme, siempre aspirar a más. A Iván por enseñarme a escuchar, a ser asertivo y ser congruente en mis palabras y en mis actos.

A Sonia por enseñarme que en los pequeños detalles están las grandes cosas, por el apoyo durante mi carrera, por la alegría recíproca de los logros obtenidos, además de enseñarme que la base del éxito está en disfrutar cada momento, siempre viendo hacia adelante, entregando el alma y sacando el niño que llevamos dentro.

En general, a todas las personas que aún por pequeños momentos compartidos han colaborado conmigo.

## Índice

Resumen	1
Objetivos	2
Hipótesis	2
Capítulo 1 Antecedentes	3
1.1 Luminiscencia	3
1.2 Historia	24
1.3 Aplicaciones de fósforos inorgánicos	25
1.4 Soluciones sólidas	28
1.5 Propiedades y aplicaciones de $YVO_4$	31
1.6 Métodos de síntesis de $YVO_4:Tb^{3+}$ y $YVO_4:Bi^{3+}$	32
1.7 Aplicaciones de vanadatos y sistemas con terbio	34
1.8 Técnicas de caracterización	35
1.8.1 Difracción de Rayos X (Método de polvos)	36
1.8.2 Espectroscopia de fluorescencia (Muestras sólidas)	39
1.8.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	41
Capítulo 2 Trabajo Experimental	44
2.1 Síntesis de $YVO_4$ por el método de reacción en estado sólido y determinación de temperatura óptima para la síntesis.	44
2.2 Síntesis de $Y_{1-x}Bi_xVO_4$ para $x= 0, 0.03, 0.06$ y $0.09$ por el método de reacción en estado sólido	45
2.3 Síntesis de $Y_{1-x}Tb_xVO_4$ para $x= 0.03, 0.06$ y $0.09$ mediante el método de reacción en estado sólido	46
2.4 Identificación de las fases cristalinas de los compuestos obtenidos mediante la técnica de difracción de rayos X (Método de polvos)	47
2.5 Obtención de imágenes de microscopía electrónica de barrido de los compuestos obtenidos	47

2.6 Obtención de los espectros de emisión de los compuestos obtenidos mediante la técnica de espectroscopia de fluorescencia	47
Capítulo 3 Resultados y discusión	49
3.1 Sistema YVO <sub>4</sub> (sin dopar)	49
3.2 Sistema YVO <sub>4</sub> :Tb <sup>3+</sup>	51
3.2.1 Patrones de difracción	51
3.2.2 Microscopía de barrido (SEM)	53
3.2.3 Espectros de emisión	54
3.2.4 Tiempos de decaimiento	58
3.3 Sistema YVO <sub>4</sub> :Bi <sup>3+</sup>	59
3.3.1 Patrones de difracción	59
3.3.2 Microscopía de barrido (SEM)	61
3.3.3 Espectros de emisión	62
3.3.4 Tiempos de decaimiento	63
Conclusiones	66
Referencias bibliográficas	68
<i>Anexo 1. Espectro electromagnético</i>	
<i>Anexo 2. Cálculos</i>	
<i>Anexo 3. Tarjeta del sistema YVO<sub>4</sub></i>	



## Resumen

Los materiales luminiscentes también llamados fósforos, tienen la propiedad de emitir luz en la región visible e infrarrojo del espectro electromagnético (véase anexo 1), 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 (LED 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 dos sistemas luminiscentes, el  $\text{YVO}_4:\text{Tb}^{3+}$  y el  $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}$ , es decir, se forman soluciones sólidas con estequiometría  $\text{Y}_{1-x}\text{Tb}_x\text{VO}_4$  y  $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$  donde  $x= 0, 0.03, 0.06$  y  $0.09$ , mediante el método de reacción en estado sólido.

La composición química de los sistemas, así como la determinación de sus estructuras cristalinas y el tamaño de partícula, se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X.

La morfología de los sistemas se estudió mediante microscopía electrónica de barrido.

Los espectros de excitación, de emisión y los tiempos de decaimiento se obtuvieron mediante la espectroscopia de fluorescencia.

## Objetivos

### Objetivo General

Sintetizar los sistemas  $YVO_4:Bi^{3+}$  y  $YVO_4:Tb^{3+}$  mediante el método de reacción en estado sólido y estudiar sus propiedades foto-luminiscentes para determinar sus posibles aplicaciones.

### Objetivos particulares

- Sintetizar el sistema  $Y_{1-x}Bi_xVO_4$  para  $x= 0, 0.03, 0.06$  y  $0.09$  mediante el método de reacción en estado sólido.
- Sintetizar el sistema  $Y_{1-x}Tb_xVO_4$  para  $x=0, 0.03, 0.06$  y  $0.09$  mediante el método de reacción en estado sólido.
- Determinar la composición química, la estructura cristalina y el tamaño de partícula de las muestras obtenidas, mediante la técnica de difracción de rayos X (método de polvos).
- Determinar las propiedades foto-luminiscentes de las muestras obtenidas, mediante la técnica de espectroscopia de fluorescencia.
- Estudiar la morfología de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido.
- Determinar las posibles aplicaciones de los sistemas, con base en sus propiedades foto-luminiscentes.

## Hipótesis

Se obtendrán nano-partículas luminiscentes en tamaños menores a 20nm de los sistemas  $YVO_4:Bi^{3+}$  y  $YVO_4:Tb^{3+}$  por medio del método de reacción en estado sólido, además de que la intensidad de emisión de los compuestos sea inversamente proporcional a la concentración del ion activador.

## Capítulo 1. Antecedentes

### 1.1 Luminiscencia

Para el presente trabajo, es necesario definir la luz. La luz, en un sentido amplio, incluye a todo el espectro electromagnético. El espectro electromagnético incluye todas las radiaciones electromagnéticas posibles, desde las ondas de radio (baja energía), pasando por la luz visible, hasta los rayos gamma (alta energía) [1]. El espectro electromagnético especifica la longitud de onda y la relación con la energía de esta (véase en anexo 1).

El término luminiscencia fue usado por primera vez por el físico alemán Eilhard Wiedemann, en 1888 que la definió como “todos los fenómenos de luz que no se asocian con un incremento de temperatura”. Actualmente la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) Gold Book [2], define la luminiscencia como “la emisión espontánea de radiación electromagnética por especies excitadas electrónicamente las cuales no están en equilibrio térmico con sus alrededores”. Esta definición por lo tanto excluye el fenómeno de incandescencia el cual es la emisión de luz por cuerpos a altas temperaturas siguiendo la ley de Wien [3].

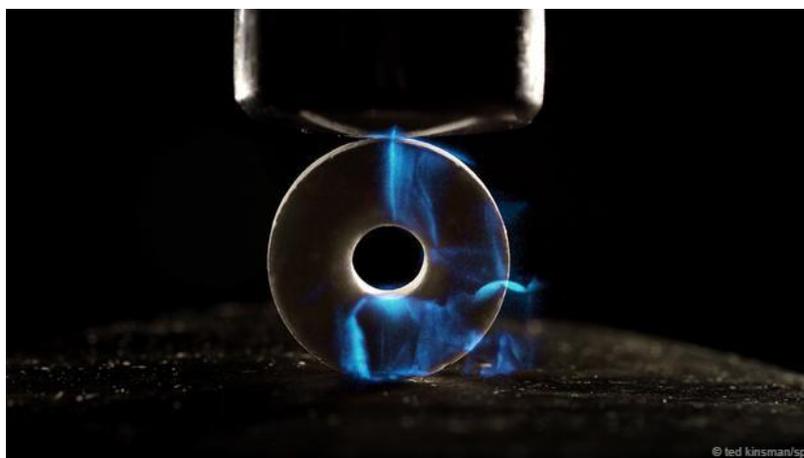
El fenómeno de luminiscencia involucra dos etapas: absorción de energía y emisión de radiación electromagnética ubicada en la región visible e infrarrojo del espectro electromagnético.

La etapa de absorción de energía también se conoce como energía de excitación. De acuerdo a las energías de excitación la luminiscencia se clasifica en:

- Foto-luminiscencia utiliza radiación electromagnética (Visible o U.V.)
- Electro-luminiscencia utiliza un campo eléctrico
- Químio-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 1.1.1.)
- Triboluminiscencia utiliza energía mecánica (figura 1.1.2.)



*Figura 1.1.1. Bioluminiscencia en luciérnagas.*



*Figura 1.1.2. Triboluminiscencia en azúcar. (Imágenes de BBC Mundo (2015). 10 cristales con propiedades asombrosas. Recuperado el 11 de octubre de 2016.*

[http://www.bbc.com/mundo/noticias/2015/07/150706\\_vert\\_fut\\_cristales\\_grandes\\_magicos\\_yv](http://www.bbc.com/mundo/noticias/2015/07/150706_vert_fut_cristales_grandes_magicos_yv))

Los materiales luminiscentes, también llamados fósforos, pueden ser de naturaleza orgánica e inorgánica, siendo estos últimos en su mayoría materiales sólidos que consisten de una estructura anfitriona, a la cual se le introducen impurezas de forma intencional. Este proceso, llamado dopaje [4], suele ser con 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 (perturbación en la periodicidad de una red cristalina), ya sean algunos propios del cristal (intrínsecos) o generados por la incorporación de iones ajenos a la red (extrínsecos). Un sitio cristalino, conformado por el ion activador y sus ligantes, es llamado centro activador de luminiscencia [5].

Es importante denotar que la palabra fósforo no se refiere al elemento fósforo (P), sino al material que es capaz de presentar algún tipo de luminiscencia, pues la raíz de la palabra proviene del griego que significa “*que da luz*”.

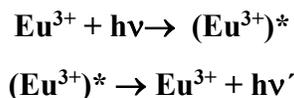
La emisión o transición electrónica radiativa es el resultado de una transición electrónica permitida que tiene alta probabilidad de ocurrir. Cuando el intervalo de tiempo que transcurre entre la absorción y la emisión es menor a  $10^{-8}$  s el fenómeno se conoce como fluorescencia, para tiempos mayores ( $10^{-3} - 10^0$  s) se conoce como fosforescencia, pero esta definición no es muy consistente porque los intervalos de tiempo son completamente dependientes de la naturaleza de los sistemas observados y varían considerablemente [6].

Esta clasificación se hace mejor de acuerdo a la regla de selección de *spin* para transiciones de dipolo eléctrico. El término fluorescencia es asociado con transiciones permitidas de *spin* ( $\Delta S = 0$ ), y fosforescencia con transiciones prohibidas de *spin* ( $\Delta S \neq 0$ ). Sin embargo, en tierras raras, como las configuraciones 4f, implican un gran número de estados electrónicos, la emisión debida a transiciones 4f-4f, no se clasifica como de fluorescencia o de fosforescencia, simplemente se nombran de luminiscencia [7].

Las transiciones ópticas en el ion activador se dan gracias a que la capa de valencia se encuentra electrónicamente incompleta. Por excelencia los elementos que cumplen este requisito son los metales de transición (MT) y los elementos de tierras raras (ETR), 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 muchos casos la red anfitriona transfiere su energía de excitación al activador, por lo que la red anfitriona actúa como un sensibilizador, es decir, que absorbe energía más fácilmente que los iones activadores. Un ejemplo, son los sistemas  $\text{CaWO}_4$ , polifosfatos y  $\text{YVO}_4$ , ya que la radiación ultravioleta excita a los grupos vanadato y tungstato, los cuales constituyen la red anfitriona y la energía absorbida es transferida a los iones activadores. Sin embargo la emisión es generada únicamente en los iones activadores de luminiscencia [8].

El proceso de luminiscencia puede resumirse de la siguiente manera, tomando al ion europio ( $\text{Eu}^{3+}$ ) como ejemplo y 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, es decir, la energía de la emisión de fluorescencia es menor que la energía de absorción [9].

En particular, los activadores del grupo de los lantánidos ( $Ln$ ) tienen propiedades íntimamente relacionadas con los orbitales  $4f$ , pues 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 es el caso de MT, mostrando por lo general líneas espectrales definidas en posición e intensidad y prácticamente insensibles a la naturaleza de los ligantes [10].

El mecanismo de los fósforos es como se ha mencionado anteriormente, requieren una estructura anfitriona y un activador en pequeñas cantidades ( $< 5\%$  mol) [11].

También hay casos donde se agrega un segundo ion a la estructura cristalina, el cual favorece la absorción de energía y después se realiza la transferencia de energía al activador (figura 1.1.3.). Generalmente la radiación emitida es de menor energía que la absorbida y por tanto será de mayor longitud de onda.

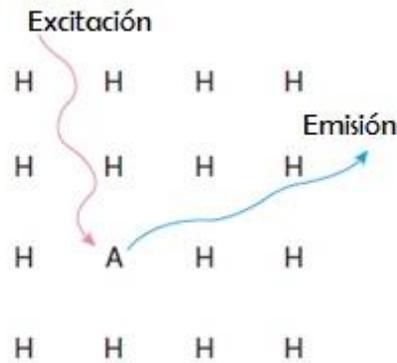


Figura 1.1.3. Absorción de energía por parte del activador y posterior emisión. (Imagen: West, Anthony R. (2014) *Solid state chemistry and its applications*. Página 477).

### Bandas de absorción

La forma de una banda de absorción puede ser explicada usando el diagrama de coordenada configuracional (figura 1.1.5.) [12]. El diagrama muestra las curvas de energía potencial del centro que absorbe como función de una coordenada configuracional la cual describe uno de los modos vibracionales del centro que absorbe. En este diagrama, se considera exclusivamente el modo vibracional simétrico en el cual los ligantes se mueven en fase con respecto al ion metálico central (Figura 1.1.4).

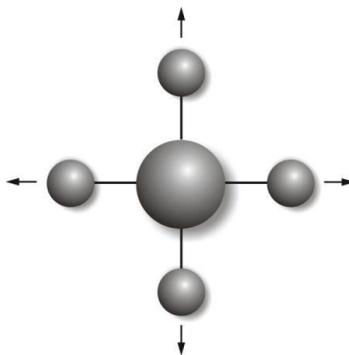


Figura 1.1.4. Movimiento simétrico de vibración de un complejo cuadrado. (Imagen:G. Blasse, B.C. Grabmaier (1980). *Luminescent Materials*. Capítulo 1)

Como se muestra en la Figura 1.1.5, el diagrama de coordenada configuracional para este modo consiste de una gráfica de energía (E) con respecto a la distancia metal-ligante (R).

La curva para el estado fundamental es una parábola con un mínimo en  $R_0$ . La forma parabólica se deriva del movimiento vibracional suponiendo un movimiento armónico.

La fuerza restauradora  $F$  es proporcional al desplazamiento:  $F = -k(R-R_0)$  y la energía potencial cuya dependencia también de  $R$ , es parabólica:  $E = \frac{1}{2} k (R-R_0)^2$ . El mínimo de la parábola  $R_0$  corresponde a la distancia de equilibrio en el estado fundamental [13].

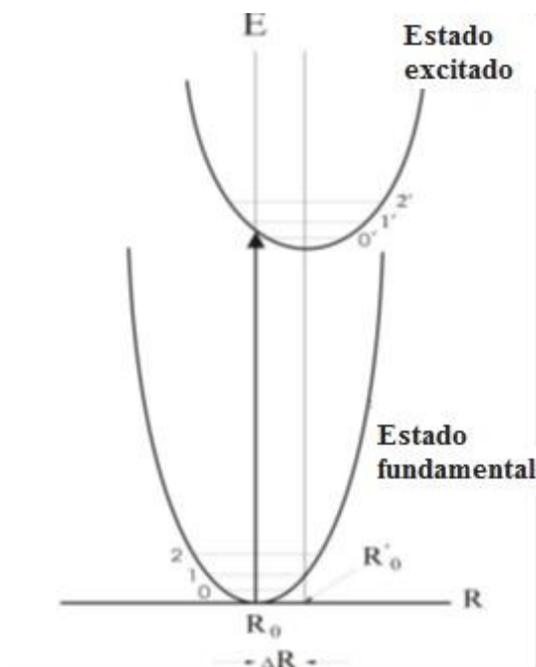


Figura 1.1.5. Diagrama de coordenada configuracional que ilustra la transición de absorción. El estado excitado tiene una distancia de equilibrio en  $R'_0$  y niveles vibracionales:  $v' = 0, 1, 2$ .  $\Delta R = R'_0 - R_0$ . (Imagen: G. Blasse, B.C. Grabmaier. (1980). *Luminescent Materials*. Capítulo 2)

La solución mecánico-cuántica es el oscilador armónico  $E_v = (v+1/2) h\nu$ , donde  $v$  es un número entero positivo y describen las energías de niveles vibracionales como se observa en la figura 1.1.5. También el estado excitado tiene forma parabólica en este diagrama, pero con diferentes valores de la distancia de equilibrio ( $R'_0$ ) y de la constante de fuerza ( $k'$ ). Estas diferencias vienen del hecho de que en el estado fundamental y en el excitado el enlace químico es diferente y el valor de  $\Delta R = R'_0 - R_0$  es una medida cualitativa de la diferencia en la interacción electrón-fonón en los dos estados. Un fonón es un modo cuantizado vibratorio que tiene lugar en redes cristalinas [14].

Una transición de absorción implica la excitación de un centro activo de su estado fundamental a un estado excitado, siendo la transición de absorción más probable, la que parte del nivel vibracional más bajo ( $v=0$  en  $R_0$ ) y termina en la arista de la parábola del estado excitado.

En el nivel vibracional más bajo ( $v=0$  en  $R_0$ ) la función de onda vibracional tiene su valor máximo y en la arista de la parábola del estado excitado, los niveles vibracionales tienen su más alta amplitud. Esta transición corresponde al máximo de la banda de absorción. Transiciones menos probables, empiezan a valores grandes de  $R$  o menores a  $R_0$ , también son posibles. La intensidad de una transición de absorción es determinada por las reglas de selección de espectroscopía electrónica que se explican más adelante.

A grandes rasgos, la regla de selección de *spin* menciona que transiciones entre niveles con diferente estado de *spin* ( $\Delta S \neq 0$ ) son prohibidas, mientras la regla de selección de paridad (o de Laporte) enuncia que transiciones entre niveles con la misma paridad (d-d, f-f, etc.) son prohibidas.

Interacciones como el acoplamiento *spin*-órbita y el acoplamiento electrón-vibración inducen a una relajación parcial de las reglas de selección y hacen posible algunas transiciones prohibidas [15].

El campo cristalino es el modelo para explicar la forma y energía de los orbitales *d* del ion metálico y es dependiente de los ligantes. Los iones de metales de transición son los mejores ejemplos conocidos de cómo la posición de las bandas en los espectros de absorción y consecuentemente el color de los compuestos, se determina por la fuerza y la geometría del campo cristalino.

Además el campo cristalino es responsable de la pérdida de la degeneración de orbitales *d*. En el caso de iones de tierras raras el efecto del campo cristalino sobre la posición de las bandas en el espectro es muy débil [16].

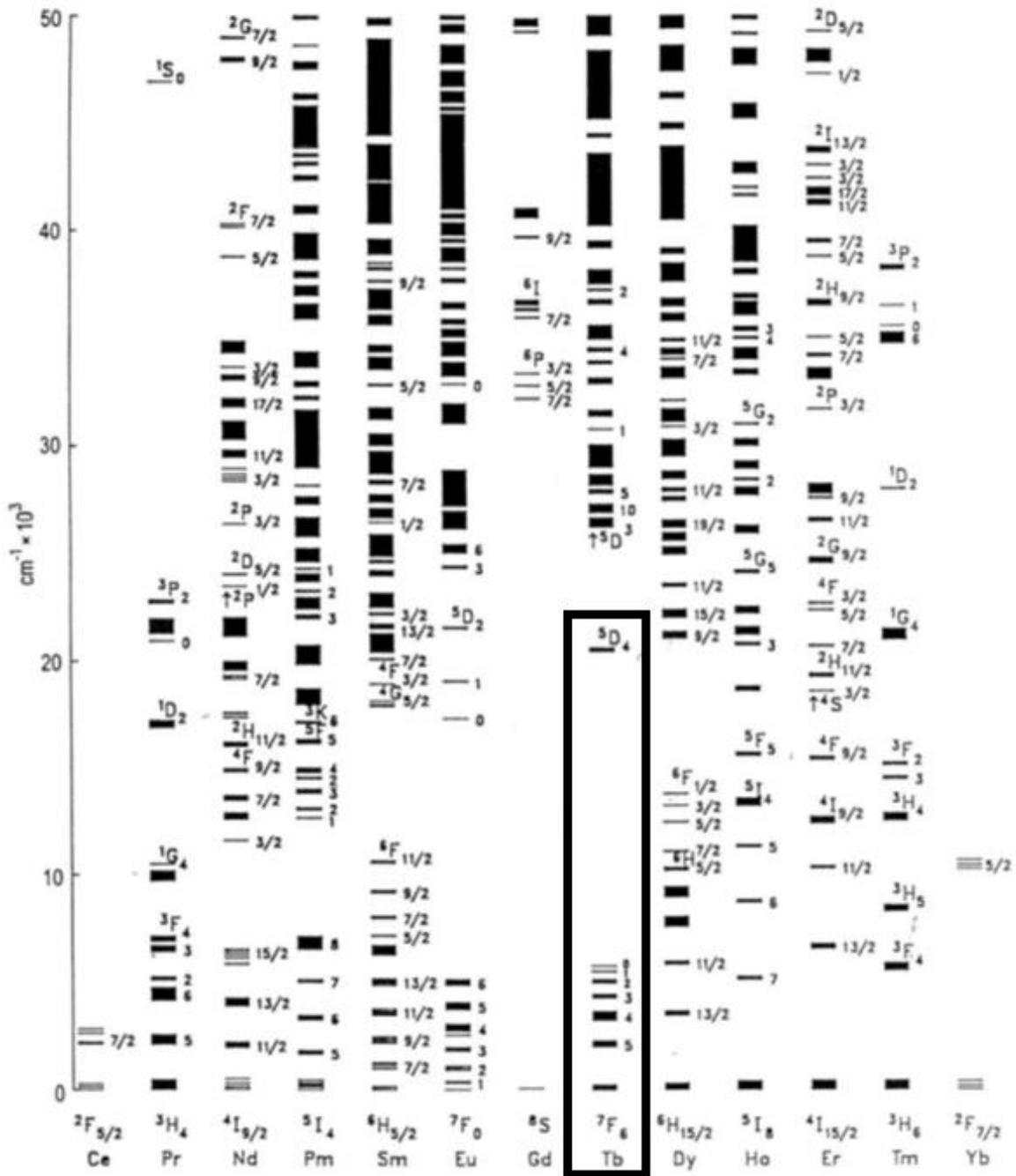


Figura 1.1.6. Diagrama de Dieke para LnCl<sub>3</sub>, donde Ln es cualquiera de los iones mostrados en la parte inferior. Resaltado en un rectángulo la transición más probable del ion Tb<sup>3+</sup>, presente en este trabajo. (Imagen: G. Blasse, B.C. Grabmaier. (1980). *Luminescent Materials*. Capítulo 2)

## Transiciones de absorción

En esta sección, se discutirá brevemente la naturaleza de las bandas de absorción de los compuestos considerados en este trabajo de tesis.

Los *iones de tierras raras* se caracterizan por tener los orbitales 4f incompletos ( $4f^n$  con  $n=1\dots13$ ). Los orbitales 4f están rodeados de los orbitales llenos  $5s^2$  y  $5p^6$ , entonces la influencia del campo cristalino sobre la configuración  $4f^n$  es relativamente pequeña.

Los niveles electrónicos se clasifican usando la notación clásica de Russell-Saunders para simetría esférica,  $^{2S+1}L_J$  (explicada más adelante) y sus valores de energía son casi independientes de la estructura anfitriona [17]. La figura 1.1.6 muestra el denominado diagrama de Dieke, el cual reporta los niveles de energía de las configuraciones  $4f^n$  como función de  $n$  para iones trivalentes en  $LnCl_3$ . En el diagrama de Dieke (figura 1.1.6.), las barras indican el orden de magnitud del desdoblamiento de campo cristalino, que es pequeño. El diagrama es muy útil para la asignación de bandas de absorción y emisión.

## Términos espectroscópicos

Los términos espectroscópicos son un tipo de notación que resume el estado de los electrones. Los términos derivan de los acoplamientos *spin*-órbita tal como se describe en la notación de Russel-Saunders o acoplamiento L-S [18]:

- El momento angular de *spin* individual de cada electrón ( $s_i$ ), tiene un valor de  $\pm 1/2$ , sin embargo, al interaccionar los momentos individuales, el valor resultante de momento angular de *spin* será la sumatoria de los momentos angulares individuales (S).

$$\sum s_i = S$$

- El momento angular del orbital de cada electrón ( $l_i$ ), puede tener valores de 0, 1, 2, 3, 4... para s, p, d, f... respectivamente, los cuales en sumatoria serán el resultante de momento angular del orbital total.

$$\sum l_i = L$$

- Ahora, existe un acoplamiento de S y L para dar un momento angular total, denotado J. Los valores de J están dados por:

$$J = (L+S), (L+S-1), (L+S-2)\dots|L-S|$$

Debido a que la multiplicidad del *spin* tiende a un valor máximo, los electrones ocuparán los orbitales degenerados con *spin* paralelo tanto como sea posible (Regla de Hund, principio empírico para llenar orbitales degenerados con electrones de mismo *spin*). También el momento angular tiende a un valor máximo, por lo que los electrones ocuparán en primer lugar los orbitales con valores positivos del número cuántico  $m$  [19].

Por último, si el número de electrones de la subcapa llenan menos de la mitad, será  $J=L-S$ , por el contrario, si llenan más de la mitad, será  $J=L+S$ .

De esta forma, el término espectroscópico estará dado por:  $^{2S+1}L_J$

*Ejemplos:*

Para  $\mathbf{Eu}^{3+}$  que es  $4f^6$

	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\_$
$m_l$	3	2	1	0	-1	-2	-3

$$S = 6(1/2) = 3; \quad \sum m_l = (3+2+1-1-2) = 3 \quad L=3;$$

$$\text{Multiplicidad de spin} = 2S+1 = 2(3)+1 = 7;$$

Como el número de electrones es menos de la mitad de la subcapa:  $J=L-S=0$

Por tanto, el término fundamental es  $\rightarrow^7F_0$

Para  $\mathbf{Tb}^{3+}$  que es  $4f^8$

	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
$m_l$	3	2	1	0	-1	-2	-3

$$S = 6(1/2) = 3; \quad \sum m_l = 3 \quad L=3;$$

$$\text{Multiplicidad de spin} = 2S+1 = 2(3)+1=7;$$

Como el número de electrones es más de la mitad de la subcapa:  $J=L+S=6$

Por tanto, el término fundamental es  $\rightarrow^7F_6$

## Transiciones electrónicas

Las transiciones electrónicas son saltos energéticos de los electrones de un estado a otro, lo que conduce a un cambio en el estado cuántico de éstos. Este cambio puede verse reflejado en los términos espectroscópicos con los que se describe.

Sin embargo, no todas las transiciones electrónicas están permitidas debido a la estructura de las especies, así como de los niveles energéticos. Las transiciones electrónicas permitidas son aquellas que se dan con alta probabilidad y las prohibidas son las que se dan con baja probabilidad.

Debido a esto, surgen ciertas reglas que permiten seleccionar aquellas condiciones para las transiciones electrónicas permitidas y no permitidas, conocidas como reglas de selección, mencionadas inicialmente en la página 9 [20].

### Reglas de selección.

- Regla de *spin*: No se pueden modificar las orientaciones relativas de un *spin* complejo, es decir que las transiciones permitidas entre estados implica que no exista variación de *spin* ( $\Delta S=0$ ).
- Regla de selección de Laporte: En una molécula o ion centrosimétrico las únicas transiciones permitidas son aquellas que implican un cambio de paridad, prohibiendo por ejemplo transiciones tipo *d-d* o *p-p*, las cuales son observadas en el espectro con baja intensidad.

Esta última regla, de Laporte, no aplica en complejos tetraédricos que no tienen centro de simetría, por lo que se observa un espectro más intenso.

Inicialmente, las transiciones f-f se encuentran fuertemente prohibidas por la regla de selección de Laporte, sin embargo, estas transiciones pueden ser permitidas si se distorsiona la simetría de inversión del ion activador dentro de la estructura anfitriona.

## Absorción

### Absorción en iones con configuración $d^0$

Compuestos como  $YVO_4$ ,  $YNbO_4$  y  $CaWO_4$  son importantes estructuras anfitrionas que tienen propiedades luminiscentes intrínsecas. Generalmente presentan sitios tetraédricos u octaédricos dentro de su estructura cristalina,  $MO_n$  ( $M= V^{5+}, Nb^{5+}, W^{6+}$ , etc.;  $n= 4$  o  $6$ ) que generan vacancias en la red cristalina, las cuales pueden ser ocupadas por los iones activadores de luminiscencia.

Su espectro de absorción presenta bandas intensas y anchas en el ultravioleta. La transición involucrada es una transferencia de carga del oxígeno al ion  $d^0$  [21].

Un electrón del oxígeno que no pertenece al enlace, es excitado hacia el orbital de antienlace, por lo que el enlace se ve muy debilitado después de una absorción óptica con  $\Delta R > 0$  y el ancho de la banda es grande. La posición en el espectro de esta transición de absorción depende de diversos factores: el potencial de ionización  $d^1 \rightarrow d^0$ , el número y la naturaleza de los ligantes, la interacción entre los iones y la estructura anfitriona, etc.

### Absorción en iones con configuración $s^2$

Los iones con configuración  $s^2$  ( $Tl^+$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ , etc.) muestran absorciones ópticas en el ultravioleta debido a la transición permitida por paridad  $s^2 \rightarrow sp$ . La configuración  $s^2$  del estado fundamental da lugar al nivel de energía  $^1S_0$ . Los estados excitados de la configuración  $sp$  en orden de menor a mayor energía son:  $^3P_0$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_2$  y  $^1P_1$  [22].

La banda más intensa observada en el espectro es asignada a la transición  $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ , ya que está permitida por *spin* y por simetría. Es una transición ancha, desde el estado fundamental y excitado hacia diferentes configuraciones, por lo que  $\Delta R > 0$ . Una segunda banda menos fuerte a menor energía también puede ser observada y está asignada a una transición prohibida de *spin*  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  la cual viene parcialmente permitida por acoplamiento *spin*-órbita.

### Absorción en el centro luminiscente

La absorción resulta de poblar un nivel vibracional alto del estado excitado. El sistema primero se relaja al más bajo nivel vibracional del estado excitado, cediendo energía a los alrededores. Esta relajación es muy rápida del orden de  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ , por lo que es razonable suponer que toma lugar antes del proceso de emisión (una emisión es del orden de  $10^8 \text{ s}^{-1}$ ). Puede haber un decaimiento radiativo del estado vibracional más bajo del estado excitado al estado fundamental. Las reglas de selección para el proceso de absorción y emisión son las mismas, con la diferencia que la emisión ocurre espontáneamente, mientras que en la absorción debe estar presente un campo externo radiativo.

### Emisión

El proceso de emisión resulta en poblar un nivel vibracional alto del estado fundamental. El sistema sucesivamente se relaja hasta el nivel vibracional más bajo del estado fundamental. Como consecuencia, la emisión ocurre a un nivel de energía menor que la transición de absorción (figura 1.1.7.).

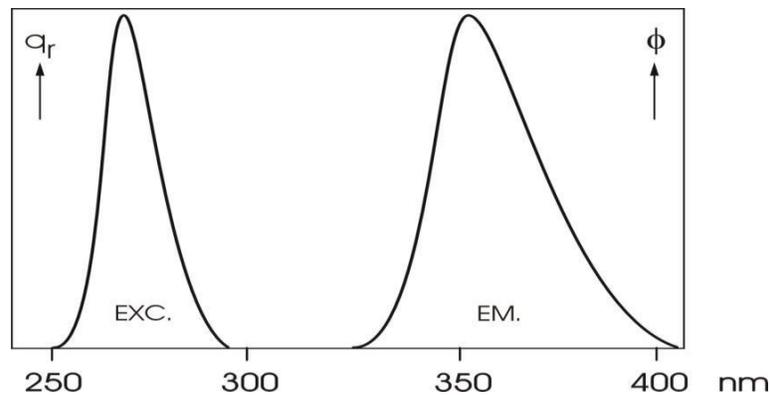


Figura 1.1.7. Ejemplo de un espectro de absorción y emisión (Imagen: G. Blasse, B.C. Grabmaier. (1980). *Luminescent Materials*. Capítulo 2)

Como ya se mencionó, a la diferencia de las bandas de emisión y excitación se le conoce como corrimiento de Stokes. De esta forma, tanto más grande sea  $\Delta R$  (diagrama de coordenada configuracional, figura 1.1.5.), más grande será el corrimiento de Stokes y más anchas serán las bandas.

En espectroscopía de absorción, la fuerza de la absorción es fácilmente detectable, pero en el caso de la espectroscopía de emisión es más complicado. En este último, la parte importante es el tiempo de vida del estado excitado. Para transiciones de emisión permitidas, el tiempo de vida es corto ( $10^{-7}$ s –  $10^{-8}$ s), mientras que para las fuertemente prohibidas son más largas ( $10^{-3}$ s).

### **Emisión en tierras raras**

Los niveles de energía de los iones trivalentes de tierras raras tienen un acoplamiento electrón-fonón débil,  $\Delta R=0$  y  $S<1$ , y las transiciones de emisión intraconfiguracionales consisten en múltiples líneas agudas, las cuales tienen una separación del orden de cientos de  $\text{cm}^{-1}$ .

Estas transiciones están prohibidas por paridad y en ocasiones por *spin*, por lo que son débiles y usualmente tienen tiempos de vida largos ( $10^{-3}$ s –  $10^{-6}$ s). La composición de la emisión y la absorción (desdoblamiento de Stark), refleja la geometría del campo cristalino actuando en el ion activo. La luminiscencia de los lantánidos son complejos debido al alto número de estados y procesos involucrados [23]. A continuación se presenta un ejemplo de las propiedades de emisión de un ion, objeto de estudio en esta tesis.

$\text{Tb}^{3+}$  ( $4f^8$ )

La emisión de  $\text{Tb}^{3+}$  es debida a las transiciones  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$  (véase figura 1.1.6.) las cuales están principalmente en la región verde del espectro. En ocasiones hay contribuciones considerables de la emisión de transiciones de alta energía,  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ , que pueden llegar al azul.

En la figura 1.1.8., se muestra el esquema de niveles de energía de  $\text{Tb}^{3+}$  y un ejemplo de un espectro de emisión. Debido a que los valores de J involucrados en la transición son altos, el campo cristalino se desdobla en subniveles que dan una estructura del espectro complicada. La intensidad relativa de la emisión de los niveles  $^5\text{D}_3$  y  $^5\text{D}_4$  dependen de la cantidad de dopaje.

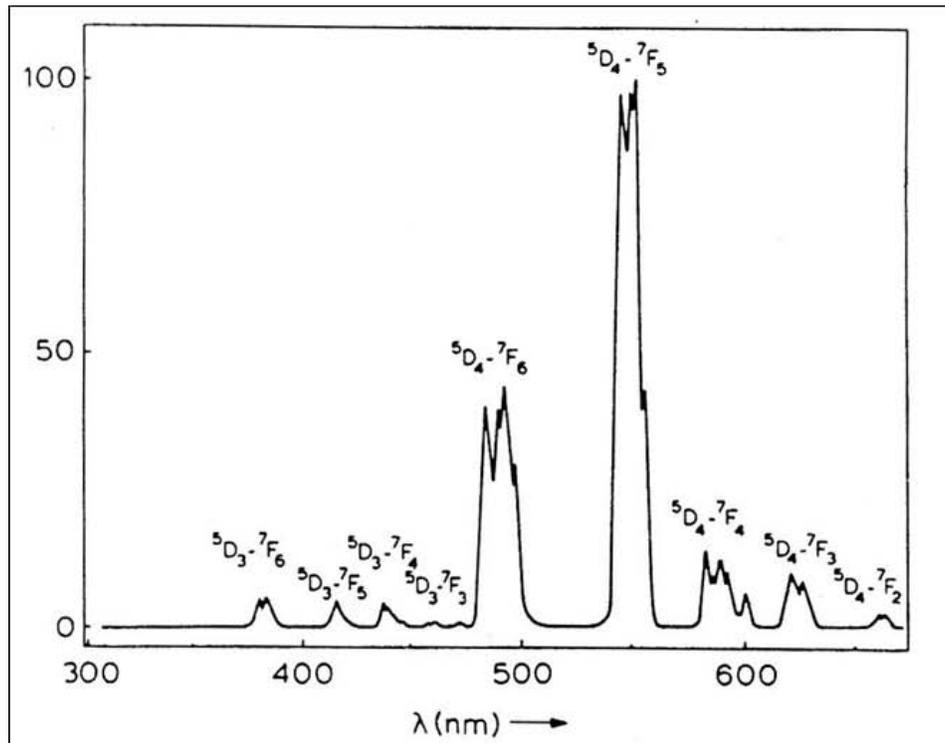


Figura 1.1.8. Espectro de emisión de  $GdTaO_4:Tb^{3+}$ . (Imagen: S. Som, et.al. (2014). Swift heavy ion irradiation induced modification in structural, optical and luminescence properties of  $Y_2O_3:Tb^{3+}$  nanophosphor. *Journal of luminescence*. Vol. 146. Páginas 162-173).

Un esquema de energía (Fig 1.1.9.) muestra las transiciones de absorción y emisión para el ion  $Tb^{3+}$ , donde se puede observar que a una longitud de onda de 274 nm o 302, hay una transición del estado fundamental a uno excitado, llevando posteriormente un proceso no radiativo (marcado con flecha punteada) y por último realizando la emisión de luz por un proceso radiativo. Dependiendo del tipo de transición, será la longitud de onda que se emitirá.

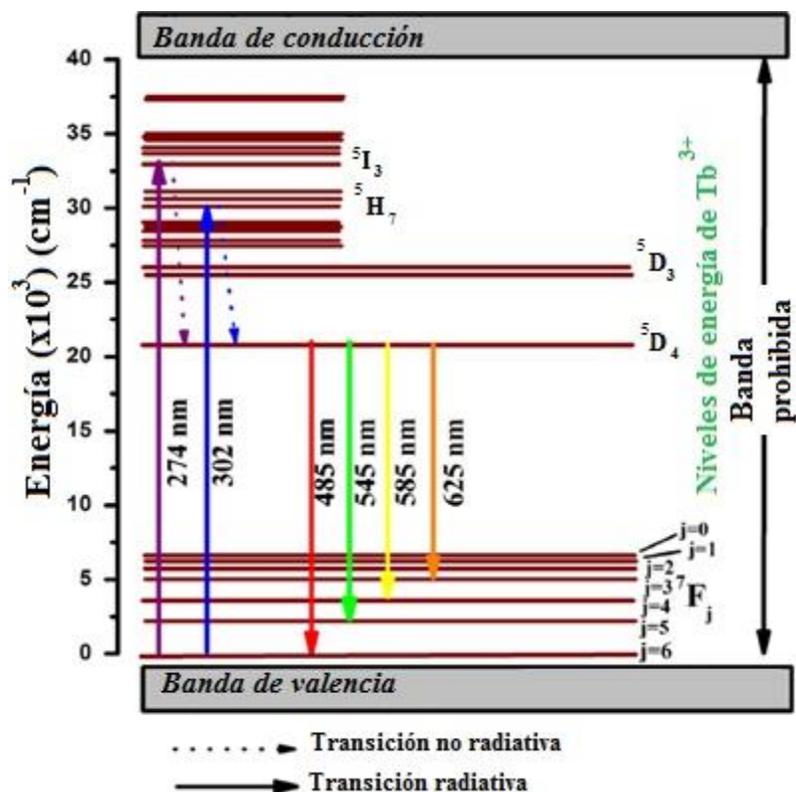


Figura 1.1.9. La imagen muestra las transiciones radiativas y no radiativas ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ), así como la energía de absorción (excitación) y emisión para el ion  $Tb^{3+}$ . (Imagen: S. Som, et.al. (2014). Swift heavy ion irradiation induced modification in structural, optical and luminescence properties of  $Y_2O_3:Tb^{3+}$  nanophosphor. *Journal of luminiscence*. Vol. 146. Páginas 162-173)

### Emisión en iones $d^0$

Los complejos de iones de metales de transición con una configuración electrónica  $d^0$ , regularmente muestran bandas anchas de emisión con un corrimiento de Stokes grande (10000 – 20000  $cm^{-1}$ ). Algunos ejemplos son  $VO_4^{3-}$ ,  $NbO_6^{7-}$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $WO_6^{6-}$  [24].

Una transferencia de carga de un estado excitado, en el cual un electrón del orbital  $2p$  es transferido a un orbital  $5d$  del ion metálico central, tiene varias implicaciones de reorganización electrónica, resultando en valores grandes de  $\Delta R$  y de corrimiento de Stokes, mostrando así bandas anchas. El estado de emisión es un triplete, por lo que los tiempos de vida son grandes, del orden de cientos de microsegundos. Los complejos octaédricos tienen corrimiento de Stokes más pequeños que los tetraédricos y su luminiscencia es más débil.

La presencia de iones con niveles de energía bajos, por ejemplo los de configuración  $s^2$ , influye drásticamente en la luminiscencia de los complejos  $d^0$ . Por ejemplo,  $\text{CaWO}_4:\text{Pb}^{2+}$  propicia una mayor longitud de onda de emisión comparado con el  $\text{CaWO}_4$  sin dopar, de igual manera en el  $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}$  tiene un color verde de emisión, mientras que en el  $\text{YVO}_4$  sin dopar, la emisión es azul.

### **Emisión en iones $s^2$**

Las propiedades de los iones con configuración  $s^2$  originan el nivel  $^3P_1$  y dependen fuertemente de la estructura anfitriona. Por ejemplo, el corrimiento de Stokes para  $\text{Bi}^{3+}$ , varía entre  $800$  y  $2000\text{cm}^{-1}$ , dependiendo de la estructura anfitriona. Esta variación tan amplia ha sido asignada a la cantidad de espacio disponible del ion  $\text{Bi}^{3+}$  en la estructura.

Un corrimiento de Stokes pequeño es observado cuando el  $\text{Bi}^{3+}$  tiene un número de coordinación igual a 6, pues el ion es demasiado grande para coordinarse con 6 ligantes y no tiene posibilidades de relajación a distancias diferentes. En un sitio más grande, se ha propuesto que el ion tiene posibilidades de relajación vibrónica más grandes, por lo que resulta en un corrimiento de Stokes más grande.

### **Transiciones no radiativas de un centro luminiscente aislado**

Un proceso radiativo, como ya se ha mencionado, es de un estado excitado a un estado fundamental y siempre está acompañado por procesos no radiativos. Es importante mencionar que todo proceso de luminiscencia debe cumplir con que los procesos radiativos deben tener mayor probabilidad que los no radiativos [17].

### **Estructuras anfitrionas**

Si se considera un mismo activador en diferentes estructuras anfitrionas, habrá diferentes propiedades ópticas debido a que los alrededores son diferentes. Entre los cambios que puede haber al cambiar la estructura anfitriona son:

- La aparición o desaparición de bandas de absorción por parte de la estructura anfitriona.
- La aparición o desaparición de bandas de transferencia de carga entre el activador y la estructura anfitriona.

El factor responsable para la influencia de la estructura anfitriona en las propiedades ópticas de cierto ion es el campo cristalino. La posición de las bandas de absorción en un espectro es determinada por la fuerza del campo cristalino desarrollado entre los ligantes y el ion activador. Cada estructura anfitriona, tendrá un campo cristalino diferente y por tanto diferente desdoblamiento [17].

### **Transiciones f-f**

Considerando las principales reglas de selección, las transiciones con diferentes niveles de configuraciones 4f por un mecanismo de dipolo eléctrico son prohibidas por paridad y en algunos casos por *spin*. En 1962, Judd y Ofelt [25], propusieron que las transiciones f-f ocurren a través de un mecanismo de dipolo eléctrico forzado. Esto es uno de los principales avances en la comprensión de las transiciones 4f.

La teoría de Judd-Ofelt describe las intensidades de las transiciones 4f en sólidos y soluciones, considerando el entorno químico alrededor del ion central como una perturbación estática del ion libre, mientras las interacciones entre electrones de diferentes configuraciones son despreciadas [25].

La teoría de Judd-Ofelt se basa en una concepción de campo cristalino, donde los ligantes son considerados como cargas puntuales que no introducen covalencia en los enlaces químicos de iones lantánidos ( $\text{Ln}^{3+}$ ), los cuales se consideran estar dentro de un medio ópticamente isotrópico.

La descripción de absorción de luz por iones lantánidos implica tres principales esquemas de bandas que dependen de la naturaleza de las transiciones electrónicas involucradas.

El primero se relaciona con transiciones intra-configuracionales 4f, donde la perturbación del ambiente del entorno químico sobre los niveles de energía es bajo en comparación con las perturbaciones de ion libre. Como resultado las absorciones 4f-4f son angostas y presentan coeficientes de absorción molar  $< 1$  y  $10 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ . Tales transiciones ocurren a través del mecanismo de dipolo eléctrico forzado propuesto en la teoría de Judd-Ofelt, aunque pueden también corresponder a transiciones de dipolo magnético permitidas, las cuales son débiles.

Las absorciones 4f-4f ( $\Delta J = 2, 4$ ) pueden también presentar comportamiento hipersensitivo, presentando alteraciones en intensidad mayores a cien veces dependiendo del ambiente químico.

El segundo esquema corresponde a transiciones comúnmente observables en iones Ln,  $4f^m \rightarrow 4f^{m-1}$  y absorciones 5d, pasando el electrón del orbital f al d. En este caso se presentan bandas anchas y muy intensas. Son transiciones permitidas de paridad y de *spin* en acoplamiento Russell-Saunders, tales procesos son asociados con coeficientes de absorción muy altos. La naturaleza ancha de estas bandas, viene de contribuciones muy altas de los estados 5d, los cuales son más fuertemente afectados por el entorno químico que los 4f.

En este caso, el gran desdoblamiento cristalino de los estados  $4f^{m-1}$  a 5d puede ser causado por distancias cortas metal-ligando o por ligandos que forman alta covalencia en enlaces químicos.

Los ligandos son ricos en electrones y son afectados por los iones Ln. Aunque las transiciones 4f-4f pueden ocurrir en un amplio intervalo de energías desde IR cercano hasta UV, las transiciones  $4f^m-4f^{m-1}$ , 5d implican estados de energía más altos, ocurren en UV y vacío UV (VUV,  $\lambda < 200$  nm). Sin embargo  $Ce^{3+}$  y  $Tb^{3+}$  pueden presentar absorciones 4f-5d de bajas energías ( $\lambda > 300$  nm) dependiendo del campo cristalino [26].

El tercer esquema contempla las transiciones de carga (CT) las cuales son transiciones permitidas de paridad y de *spin*, dando bandas anchas e intensas. Implican transferencia de un electrón de ligandos a los iones Ln con bajos estados de oxidación.

Puede ser transferencia de carga ligando-metal (LMCT) y puede ser transferencia de un electrón a ligandos aceptores (MLCT). La transferencia de carga ligando-metal son importantes para ciertas aplicaciones, son observadas en  $Ce^{4+}$ ,  $Pr^{4+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  y  $Yb^{3+}$  en la región UV.

La degeneración de una configuración electrónica  $4f^n$  está dada por el coeficiente binomial:

$$14/n = 14! / n! (14-n!)$$

donde  $n$  es el número de electrones en  $4f$ . Cada diferente arreglo electrónico se llama un micro-estado. La degeneración es parcialmente o totalmente causada por algunas perturbaciones actuando sobre el ion, como la repulsión electrónica, acoplamiento *spin*-órbita, perturbación de campo cristalino y eventualmente el efecto Zeeman.

La repulsión electrónica es la interacción electrostática entre los electrones del nivel  $4f$ . El acoplamiento *spin*-órbita resulta de la interacción entre el momento magnético de *spin* del electrón y el campo magnético creado por el movimiento del electrón alrededor del núcleo. El efecto de campo cristalino es causado por las interacciones entre los electrones  $4f$  y los electrones de los ligandos. El efecto Zeeman es el desdoblamiento de los niveles de energía por un campo magnético externo[27].

### Tiempo de decaimiento

Se define como el tiempo que transcurre después de quitar la fuente de excitación, en el que la intensidad máxima de luminiscencia disminuye a un valor de  $1/e$  del valor máximo de la intensidad. Dos tipos de decaimiento se han encontrado, el de tipo exponencial y el logarítmico [6].

Las curvas de tipo exponencial se pueden representar por una ecuación mono-exponencial del tipo [28]:

$$I = I_0 e^{(-t / \tau)}$$

donde  $I$  y  $I_0$  son las intensidades de luminiscencia en el tiempo  $t$  y en el tiempo  $0$  y  $\tau$  es el tiempo de decaimiento radiativo para las componentes exponenciales.

Las curvas de tipo exponencial también se pueden representar por una ecuación doble exponencial [28]:

$$I = A_1 e^{(-t_1 / \tau_1)} + A_2 e^{(-t_2 / \tau_2)}$$

donde  $I$  representa la intensidad de luminiscencia;  $A_1$  y  $A_2$  son constantes;  $t$  es el tiempo y  $\tau_1$  y  $\tau_2$  son tiempos de decaimiento de las componentes exponenciales.

De acuerdo a estos parámetros el tiempo de decaimiento ( $\tau$ ) se puede calcular de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\tau = A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2 / A_1\tau_1 + A_2\tau_2$$

### **Relajación transversal o cruzada**

Cuando la concentración del ion activador supera el valor de concentración de iones activadores, para el cual se obtuvo la mayor intensidad de emisión, la distancia entre iones 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 de mayor energía.

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

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

donde  $V$  es el volumen de la celda unitaria,  $N$  el 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.

De acuerdo a la teoría de Dexter [29], la relación entre intensidad luminosa y la concentración de activador se da por la ecuación:

$$\frac{I}{x} = K[1 + \beta(x)^{\theta/3}]^{-1}$$

donde  $x$  es la concentración del activador;  $I/x$  es la intensidad de emisión por concentración de activador;  $K$  y  $\beta$  son constantes para la misma longitud de onda de excitación para la estructura anfitriona y  $\theta$  depende del tipo de interacción cruzada que presente el activador, sus valores pueden ser 3, 6, 8 o 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.

## 1.2 Historia

Desde hace mucho tiempo, el humano se ha interesado en el fenómeno de la luminiscencia ya que han existido seres vivos que presentan bioluminiscencia. Con el tiempo también se encontraron minerales luminiscentes, entre los que se encuentran la barita natural (sulfato de bario) y la piedra de Bolonia[30].

Grandes avances en esta área se dieron en el siglo XIX al aplicar lo conocido de estos materiales como en el descubrimiento de rayos X (Röntgen, 1895), descargas de gas (Becquerel, 1859) y el intensificador de rayos (Pupin, 1896).

Los principales descubrimientos a través del tiempo se muestran a continuación:

- Piedra de bolgna: Barita(*Galileo 1600*)
- Descubrimiento de la fosforescencia(*Brand 1669*)
- First phosphor by reaction of shells with sulfur (*Canton 1768*)
- Aplicación de un fósforo con descarga de Hg (*Becquerel 1859*)
- Patente en el uso de  $\text{CaWO}_4$  en lámparas fluorescentes(*Edison 1896*)
- Lámparas fluorescentes con  $\text{MgWO}_4$  y  $(\text{Zn,Be})_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  (*GE 1938*)
- Desarrollo de  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$  y  $(\text{F,Cl}):\text{Sb},\text{Mn}$  (*McKeag 1942*)
- $\text{ZnS}:\text{Ag}$ ,  $(\text{Zn,Be})_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  and  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}$  para el tubo de rayos catódicos(*1958*)
- Lámparas fluorescentes con fósforos de Eu y Tb (*Verstegen 1974*)
- Primer pigmento resplandeciente con  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$  (*Nemoto 1993*)
- Fósforos de nitruro (*Schnick 1995*)
- Cerámicos transparentes para LED (*Philips 2007*)
- Banda estrecha para fósforos de tipo  $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}$  (*Schnick 2014*)

### 1.3 Aplicaciones de fósforos inorgánicos

Existen diversos tipos de fósforos inorgánicos que se utilizan actualmente, entre los que destacan  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Cd}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ,  $\text{YVO}_4$  es decir, los silicatos, tungstatos o vanadatos. Los iones activadores son generalmente metales de transición, metales del bloque  $p$  o tierras raras como  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  o  $\text{Eu}^{3+}$ .

Las aplicaciones han mejorado con el paso del tiempo. Las primeras aplicaciones en los años de 1900 fue la invención de la televisión en blanco y negro, en 1925, basado en excitación por rayos catódicos a estructuras cristalinas de sulfuro de zinc dopadas con plata ( $\text{ZnS}:\text{Ag}^+$ ) y estructuras de sulfuro de zinc y cadmio dopadas con el mismo ion ( $\text{Zn, Cd}:\text{S}:\text{Ag}^+$ ), emitiendo en azul y amarillo.

En 1941, el radar fue desarrollado a partir de la excitación con rayos catódicos a ( $\text{Zn, Cd}:\text{S}:\text{Cu}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ), emitiendo en color verde (figura 1.3.1.)

En 1945, la televisión a color se desarrolló con la excitación de rayos catódicos a estructuras de  $\text{ZnS}:\text{Ag}^+$ , ( $\text{Zn, Cd}:\text{S}:\text{Ag}^+$ ) y ( $\text{Zn, Cd}:\text{S}:\text{Cu}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ), emitiendo en verde, rojo y azul.

En 1971, Koedman y Opstelten propusieron el dopaje con elementos de tierras raras, lo que implicó un gran avance debido a la amplia gama de fósforos actualmente utilizados, principalmente en lámparas.

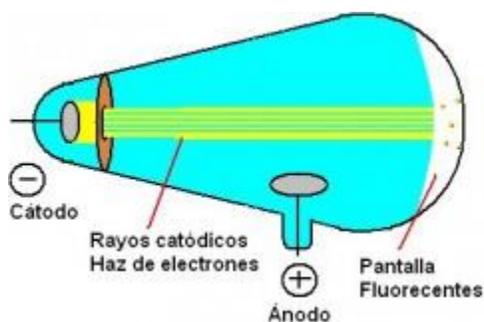


Figura 1.3.1. Lámpara de rayos catódicos donde el fósforo se muestra en la superficie. (Imagen de blogspot. (2011). *Definiciones e imágenes*. Recuperado el 12 de noviembre de 2016.

[http://oscarantoniomartinezloredo.blogspot.mx/2011\\_10\\_01\\_archive.html](http://oscarantoniomartinezloredo.blogspot.mx/2011_10_01_archive.html))

Las lámparas de luz blanca, están formadas por un tubo de vidrio que tiene una mezcla de  $\text{Hg}_{(g)}$ , Ar y el material luminiscente. El Hg pasa a un estado de mayor energía al ser

bombardeado por electrones, lo que lo vuelve inestable, por lo que al regresar a su forma más estable emite luz UV. Esto permite que la estructura luminiscente absorba en UV y posteriormente emita en luz blanca (figura 1.3.2.).

Los materiales más usados en lámparas de este tipo son  $Zn_2SiO_4$  dopado con Mn (verde),  $Y_2O_3$  dopado con Eu (rojo),  $CaMg(SiO_3)_2$  dopado con Ti (azul),  $CaSiO_3$  dopado con Pb y Mn (amarillo),  $(Zr,Zn)_3(PO_4)_2$  dopado con Sn (naranja) y  $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl)$  dopado con Sn y Mn (blanco). La composición de éstos en las lámparas puede variar.

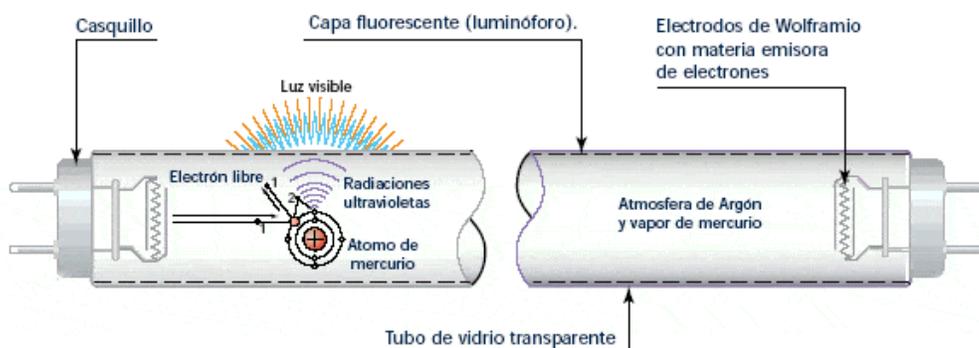


Figura 1.3.2. Esquema de una lámpara de luz blanca o lámpara fluorescente. (Imagen de blogspot. (2013). *Esquemas eléctricos*. Recuperado el 12 de noviembre de 2016.

<http://esquemasyelectricidad.blogspot.mx/2013/04/conexiones-tubo-fluorescente.html>)

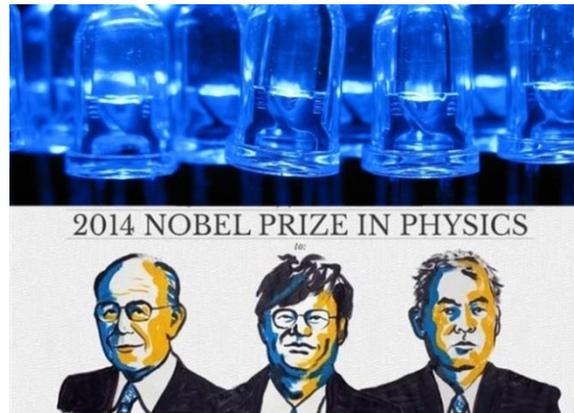
Por último, la aplicación en ledes (En inglés LED “light-emitting diode” y “led” o “ledes” aceptado por la RAE) ha sido de gran importancia, pues desde su desarrollo en 1927 se ha hecho de usos diversos como la iluminación o tecnologías de comunicación y control proporcionando ventajas sobre antiguas formas de hacerlo.

Inicialmente los ledes emitían poco brillo pero con la mejora de síntesis de materiales luminiscentes se han desarrollado ledes que permiten mejor iluminación.

El desarrollo industrial de led verde, rojo y amarillo fue iniciado en los años sesenta, sin embargo el led azul seguía siendo un reto debido al costo de su producción, o bien al poco brillo que emitía.

Fue en los años noventa cuando Shuji Nakamura, Hiroshi Amano e Isamu Akasaki (Premios Nobel en 2014, figura 1.3.3.) desarrollaron el led azul con el dopaje tipo  $p$  de la estructura cristalina tipo Wurtzita de nitruro de galio (p-GaN), lo que permitió su uso como fuente de iluminación y su desarrollo al láser azul, dando paso a los dispositivos blu-ray y al desarrollo de led UV, que emite en luz UV y permite la esterilización de agua potable mediante la destrucción del DNA de virus, bacterias y microorganismos.

Con el desarrollo del led azul, ahora se ha desarrollado el LED blanco, el cual consiste en la combinación de fósforos que emiten en el rango del espectro correspondiente al rojo, azul y verde. Los ledes blancos tienen una alta eficiencia ( $\approx 300\text{lm/W}$ ) comparado con un foco incandescente ( $\approx 16\text{lm/W}$ ) y un tiempo de vida largo (alrededor de 100 mil horas) [31].



*Figura 1.3.3. De izquierda a derecha Nakamura, Amano y Akasaki, Premio Nobel de física 2014. (Imagen de Nobel Prize (2014). Efficient blue light-emitting diodes leading to bright and energy-saving white light sources. Recuperado el 16 de octubre de 2016.*

[https://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2014/advanced-physicsprize2014.pdf](https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2014/advanced-physicsprize2014.pdf)) [32].

#### 1.4 Soluciones sólidas

Básicamente, una solución sólida se define como una fase cristalina con composición variable. Por ejemplo, en la estructura  $(Al_{2-x}Cr_x)O_3$  con  $0 \leq x \leq 2$ , el ion aluminio y el ion cromo están distribuidos aleatoriamente, sin embargo, la probabilidad de encontrar a un ion o a otro, está relacionado con  $x$ .

Las soluciones sólidas se pueden dividir en 2 [33]:

- Sustitucional
- Intersticial

Aquella solución que pueda darse, ya sea sustitucional o intersticial, será dependiente del tamaño de los átomos que estén interactuando, por ejemplo en el acero (Figura 1.4.1.) los átomos de hierro tienen un espacio entre átomos suficientemente grande para que un átomo de carbono, dado por su tamaño, sea introducido en el espacio intersticial, mientras que en el latón (Figura 1.4.2.) se da de forma sustitucional pues los átomos que intervienen son de tamaños similares.

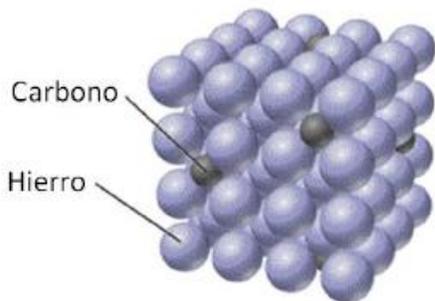


Figura 1.4.1. Acero. Solución intersticial

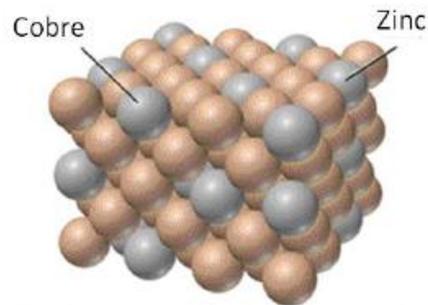
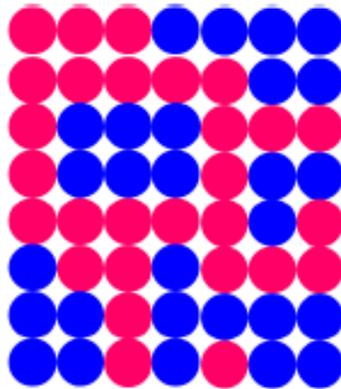


Figura 1.4.2. Latón. Solución sustitucional

(Imagen de REDUCA (2012). *Diagramas y transformaciones de fase*. Recuperado de 1 de diciembre de 2016. <http://www.revistareduca.es/index.php/reduca/article/view/938/955>)

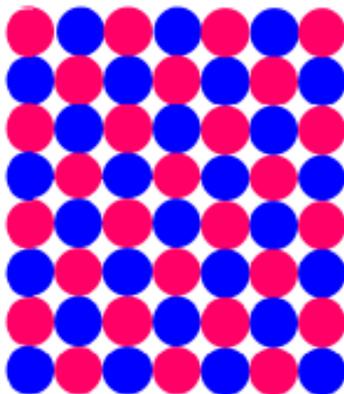
Por otro lado, las soluciones sólidas son de gran interés por los efectos en la energía interna que produce introducir un elemento en una estructura cristalina:

- Si las 2 especies que intervienen son iguales entre ellas, la energía interna del cristal no se ve afectada notablemente ( $\Delta U \approx 0$ ), por lo que los iones huésped sustituirán de forma aleatoria cualquier átomo de la estructura anfitriona (figura 1.4.3.):



*Figura 1.4.3. Solución desordenada*

- Si las 2 especies que intervienen se atraen entre sí, proporciona estabilidad al sistema y disminuye la energía interna ( $\Delta U$  disminuye), sustituyéndose los átomos de la estructura anfitriona de forma ordenada (figura 1.4.4.):



*Figura 1.4.4. Solución ordenada*

- Si las 2 especies que intervienen se repelen entre sí, la energía interna el sistema aumenta y se forma la separación de cristales unidos por caras comunes. Al ser una solución, se produce una mezcla de fases (figura 1.4.5.):

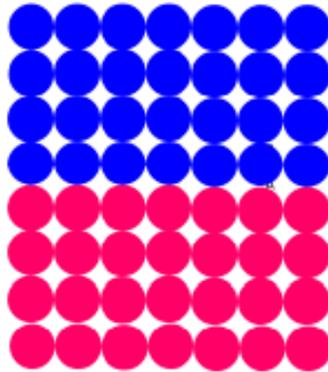


Figura 1.4.5. Mezcla de fases unidas por una intercara [34]

### Soluciones intersticiales

Como ya se mencionó, el tamaño de los iones huésped con respecto a los iones de la estructura anfitriona, es el factor del que se determinará si una solución intersticial es favorable o no, por lo que los átomos que forman soluciones de este tipo son H, N, O, B y C. La estructura cristalina más apta para formar soluciones intersticiales es la cúbica centrada en caras, pues éstas son las que tienen huecos intersticiales más amplios, mientras que la cúbica centrada en cuerpo es la menos apta debido al poco espacio intersticial (figura 1.4.6.):

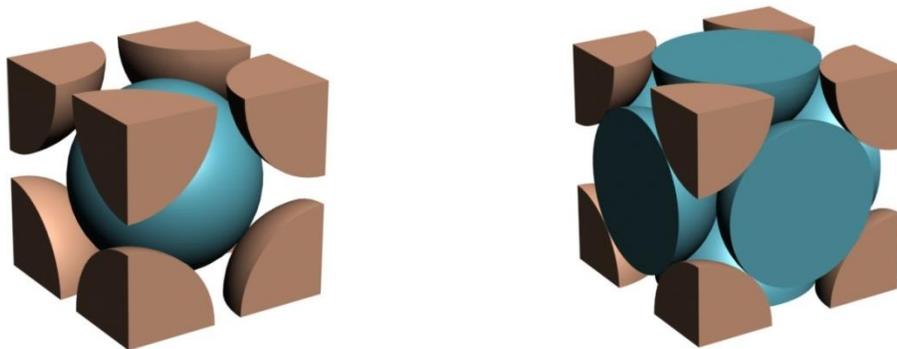


Figura 1.4.6. Del lado izquierdo, cúbica centrada en cuerpo (ccb), del lado derecho cúbica centrada en caras (ccf). (Imagen: West, Anthony R. (2014) *Solid state chemistry and its applications*. Página 225).

## Soluciones sustitucionales

Debido a que en las soluciones sólidas sustitucionales puede producirse alta o baja afinidad, existen reglas que ayudan a conocer que tan favorable es la solución sustitucional y al ser favorable, que tan alta o baja es la afinidad. Estas reglas son conocidas como reglas Hume-Rothery [34].

La primera es sobre el **tamaño atómico o iónico**, estableciendo que no puede existir diferencia de diámetros iónicos entre ion huésped y ion desplazado, mayor al 14%. Todas aquellas que sean mayores al 14% serán no afines, sin embargo todas aquellas que estén dentro del intervalo establecido pero cerca del límite, no habrá afirmaciones seguras sobre su afinidad.

La segunda es sobre la **valencia**, es decir, el número de electrones externos. La afinidad estará favorecida en cuanto más igual sea la valencia entre los iones huésped y los de la estructura anfitriona.

La tercera es el factor **electroquímico**, es decir, a mayor atracción entre los iones huésped y de la estructura anfitriona, se favorecerá la formación de compuestos intermetálicos (fase intermedia entre ambos componentes) y no soluciones sólidas.

### *1.5 Propiedades de $YVO_4$*

El vanadio es un metal de transición con número atómico 23 y es abundante en la corteza terrestre en forma de minerales con potasio, cloro, plomo y otros más. Fue descubierto en 1801 por Manuel del Río, un científico hispano-mexicano nacido en Madrid y radicó en México más de la mitad de su vida, donde murió. Los minerales de vanadio presentan coloraciones diversas y se ha observado que tiene números de oxidación +2, +3, +4 y +5.

Generalmente presenta estructura cristalina cúbica[35] y se utiliza como pigmento cerámico, como recubrimiento de titanio y en la producción de compuestos químicos como el ácido sulfúrico. Su configuración electrónica es  $[Ar]3d^34s^2$  y su radio atómico es de 135 pm.

El itrio es otro metal de transición con número atómico 39, radio atómico de 182 pm y configuración electrónica  $[Kr]4d^15s^2$ . Su estructura cristalina es hexagonal. Es un elemento muy abundante, más que el plomo[36].

Entre varios de sus usos, está para aumentar la resistencia en aleaciones de aluminio, magnesio u otros, en la polimerización de etileno y como piedra preciosa.

El vanadato de itrio ( $YVO_4$ ) es un polvo anaranjado, presenta una estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo (figura 1.5.1.), donde el ion  $Y^{3+}$  ocupa sitios de coordinación 8, y el ion  $V^{5+}$  ocupa sitios tetraédricos. Los parámetros de red son  $a = b = 7.12 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.29 \text{ \AA}$  [37]. Se pueden observar estos sitios de coordinación en la figura 1.5.1., donde los átomos rojos corresponden al oxígeno, los verdes al vanadio y los grises al itrio. La estructura se asemeja ala estructura del  $ZrSiO_4$ .

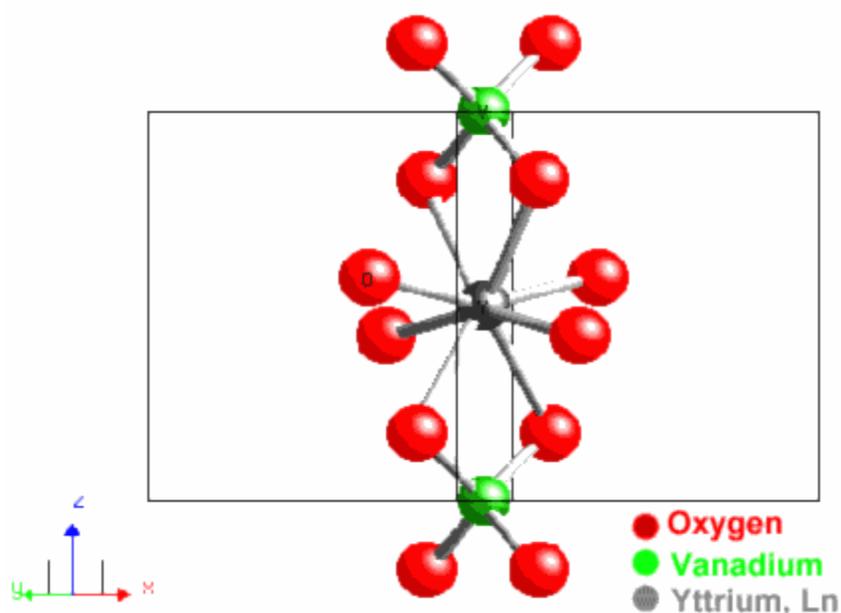


Figura 1.5.1. Estructura tetragonal centrada en cuerpo, correspondiente a compuestos como  $ZrSiO_4$  o  $YVO_4$  (Imagen de: The sol-gel Gateway. *Luminescent nanoparticles*. Recuperado el 10 de diciembre de 2016. <http://www.solgel.com/articles/Sept00/Huignard.htm>)

### 1.6 Método de síntesis de $YVO_4:Tb^{3+}$ y $YVO_4:Bi^{3+}$

Existen muchos métodos para sintetizar compuestos cristalinos inorgánicos e incluso un solo compuesto puede ser sintetizado mediante varias rutas mientras tenga una estabilidad termodinámica alta, sin embargo hay compuestos que son termodinámicamente inestables y es necesario cuidar las condiciones de síntesis.

A continuación se describe el método utilizado para la síntesis de los sistemas de vanadato de itrio dopado con terbio y bismuto, que fue el método de reacción en estado sólido.

### **Método de reacción en estado sólido**

Es el método más antiguo para provocar la reacción de compuestos sólidos, es de los métodos más lentos y aunque es considerado como el método menos sofisticado, es de los más eficientes. El método consiste en pulverizar los reactivos sólidos, mezclarlos y someterlos a temperaturas altas.

Las consideraciones necesarias para aplicar este método son las siguientes:

- Los reactivos deben ser termodinámicamente estables, de tal manera que al ser expuestos a temperaturas altas no presenten procesos como oxidación o carbonización.
- Los reactivos deben presentar facilidad de difusión entre ellos, es decir, que los radios atómicos sean similares.
- Los reactivos no tengan puntos de ebullición bajos, pues la evaporación previa a la reacción causaría una enorme pérdida de reactivo.
- La reactividad hacia el contenedor debe ser nula, pues esto ocasionaría que el producto deseado contenga impurezas ocasionadas por el contenedor.
- La pureza de los reactivos debe ser alta, ya que las impurezas no pueden ser removidas [33].

La pulverización es un paso muy importante, debido que a mayor pulverización mayor será la superficie de contacto. Por otra parte, el calentamiento promueve la difusión de los átomos entre las redes cristalinas.

La mezcla de los reactivos puede ser con mortero y pistilo, siempre cuidando que los reactivos permanezcan sin contaminar, además que la porcelana no es porosa.

Existen distintos contenedores para evitar la reactividad con la mezcla. Entre los principales contenedores están los de platino (reacciona con óxidos de litio o bario), de oro (punto de fusión en 1063°C), alúmina (en ocasiones puede contaminar la muestra) y óxido de silicio (presenta vitrificación a los 1200°C) [39].

Dentro de este método, existe el método por combustión el cual se aplica para aquellas reacciones que requieren de tiempos de calentamiento de varios días, por lo que se realiza una combustión controlada. Este método puede proporcionar la síntesis en pocos segundos.

### *1.7. Aplicaciones de vanadatos y sistemas con terbio*

Los materiales luminiscentes sólidos inorgánicos encuentran una amplia gama de aplicación, como pantallas de TV y computadoras, lámparas fluorescentes y ledes, láseres, detectores y otros. La continua evolución tecnológica implica una demanda cada vez mayor de materiales con mejores características en términos de rendimiento, reducción de costos de producción, ahorro de energía, nuevas posibilidades de aplicación, etc.

El vanadato de itrio ha sido ampliamente utilizado, entre los cuales destaca el uso en tubos de rayos catódicos para la televisión a color, dopado con el ion europio (III), o bien en láser dopado con neodimio (III).

La aplicación más conocida, es esta última, en materiales para el uso de láser, desarrollando fuentes de láser muy eficientes, de alto poder y de larga vida. Estas fuentes de láser están ubicadas en el espectro electromagnético entre el infrarrojo cercano y el ultravioleta (véase anexo 1) [40]. Este tipo de láser es comúnmente utilizado en instrumentación quirúrgica, en procesos industriales de materiales, monitoreo meteorológico e investigación básica.

Los materiales con terbio son, generalmente, fósforos verdes en el cual se utiliza cerio como sensibilizador. Un ejemplo de estos es silicato de itrio dopado con terbio ( $Y_2SiO_5:Tb^{3+}$ ), compuesto utilizado en tubos de rayos catódicos.

El europio divalente es el centro activo de muchos fósforos azules comerciales, por ejemplo el  $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ , usado en lámparas fluorescentes, mientras que el europio trivalente en  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  da un color rojo perfecto para la televisión, tanto que es considerado esencial en el éxito de la comercialización de la televisión a color.

Estos materiales también son de interés para aplicaciones de iluminación que reemplazan fuentes de luz convencionales, tales como lámparas incandescentes, con diodos emisores de luz más duraderos y de bajo consumo energético.

Una de las implementaciones más exitosas de la iluminación de estado sólido utiliza la emisión de diodo azul combinada con un fósforo YAG:Ce<sup>3+</sup> amarillo para producir luz blanca.

También hay una fuerte motivación para reemplazar las lámparas fluorescentes que contienen mercurio con alternativas menos peligrosas para el medio ambiente.

Recientemente, se ha establecido que los materiales de tierras raras ofrecen una respuesta excepcional para estabilización láser, necesarios en espectroscopia fundamental. Estos mismos materiales dopados con tierras raras también son prometedores para aplicaciones de información cuántica [41].

Hay otros dispositivos que deben mejorarse, como la eficiencia de las células solares que podrían optimizarse utilizando fósforos que permitan la conversión de la radiación térmica en energía eléctrica. Además, algunos métodos de diagnóstico por imágenes médicas requieren detectores eficientes y sensibles, y los dispositivos basados en fósforos inorgánicos aparecen como soluciones muy prometedoras.

### *1.8. Técnicas de caracterización*

Las técnicas de caracterización son herramientas que proveen de información acerca del sistema. Para realizar alguna técnica, es necesario conocer la naturaleza del sistema, es decir, si el sistema es molecular se hará una combinación de técnicas espectroscópicas y análisis químicos, mientras que si el sistema es no molecular y cristalino la técnica de difracción de rayos X es llevada a cabo usualmente para identificarlo. En ocasiones puede ser complementado con un análisis químico.

Entre las técnicas espectroscópicas se encuentran la espectrometría de masas, la cual proporciona información sobre la masa molecular; la espectroscopía de infrarrojo, la cual indica los grupos funcionales presentes en una molécula; la resonancia magnética nuclear (RMN), que ayuda a deducir como están estructuradas las moléculas [33]. La espectrometría de masas es una técnica destructiva, pues la muestra que se utiliza se desintegra para obtener las señales y hacer posible su estudio, mientras que la RMN es altamente costosa.

Las técnicas para sistemas no moleculares son de tipo no destructivas, pues el análisis se realiza con irradiación de energía de tal forma que no se modifica la estructura original. Las técnicas más utilizadas para la caracterización de sistemas no moleculares cristalinos son la difracción de Rayos X, microscopía y espectroscopía de fluorescencia. También pueden ser utilizadas las técnicas para sistemas moleculares con previo tratamiento, sin embargo son sólo para casos específicos donde se quiera conocer algún tipo especial de información.

### 1.8.1 Difracción de Rayos X (Método de polvos)

La difracción de rayos X o también llamado método de polvos, es un método analítico utilizado para identificar la fase cristalográfica usando una fuente monocromática de rayos X y midiendo el patrón de la radiación difractada, el cual es el resultado de la interferencia constructiva debida a la estructura cristalina del polvo [43].

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética con energía mayor a la del espectro visible, por tanto menor longitud de onda (del orden de 1 Å, véase anexo 1). Son producidos artificialmente acelerando electrones a velocidades muy altas y haciéndolos colisionar con la materia, generalmente con cobre. Estos electrones, al tener energía alta (30kV), son capaces de retirar electrones de la capa 1s del átomo de cobre lo que genera una vacancia (se extrae un electrón, dejando un espacio) en la capa más profunda y cercana al núcleo, por lo que rápidamente, los electrones externos generan el equilibrio nuevamente liberando exceso de energía, en forma de rayos X (Figura 1.8.1.)

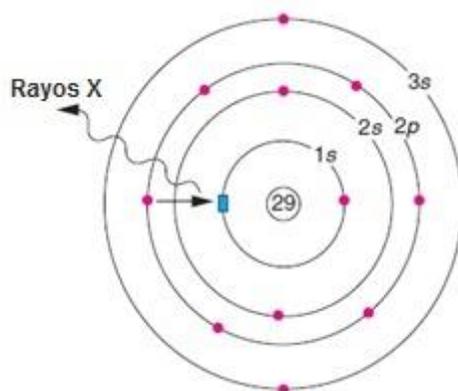


Figura 1.8.1. Esquemática de la producción de rayos x en un átomo de Cu (Imagen: West, Anthony R.(2014) *Solid state chemistry and its applications*. Página 233).

Los dispositivos que generan los rayos X son conocidos como *tubos de rayos X*, los cuales están al alto vacío y se mantienen en constante enfriamiento ya que aunque se libera energía en forma de rayos X, la mayor parte de energía se libera en forma de calor. Estos tubos están al alto vacío para evitar la oxidación de la fuente de electrones (generalmente tungsteno, W) y los electrones del tungsteno son acelerados por ánodos. Los tubos tienen “ventanas” de berilio, a través de los cuales se permite la salida de la energía en forma de rayos X (figura 1.8.2.)

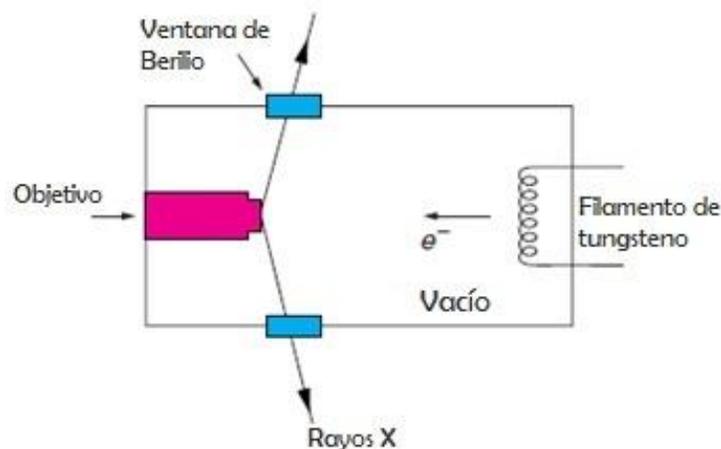


Figura 1.8.2. Esquema de un tubo de rayos X. (Imagen: West, Anthony R. (2014) *Solid state chemistry and its applications*. Página 234).

Cuando una muestra es irradiada por rayos X puede presentar absorción o difracción, sin embargo, la absorción de rayos X no será discutida. La difracción de rayos X es ocasionada porque los fotones atraviesan cierta rendija con igual o menor tamaño que la longitud de onda y son difractados con cierto ángulo.

Tratándose de una red cristalina, la rendija es esta misma red y, de acuerdo a la ley de Bragg, la distancia perpendicular entre planos adyacentes y el ángulo de incidencia están relacionados por la siguiente ecuación:

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

donde  $d$  es la distancia de los planos de la red cristalina,  $\theta$  es el ángulo de incidencia entre los rayos y los planos de dispersión,  $\lambda$  la longitud de onda y  $n$  un número entero [33].

Debido a que la red cristalina es una unidad tridimensional, el método de rayos X fue perfeccionado al método de polvos (método de Debye-Scherrer), el cual tiene el mismo principio con la única diferencia de que la muestra es rotada para identificar la red cristalina por distintos ángulos. Si el ángulo de incidencia de Bragg es  $\theta$ , entonces el ángulo entre los rayos difractados y no difractados será  $2\theta$ , por lo que los métodos más actuales se presentan en forma de  $2\theta$  (figura 1.8.3.).

El método de difracción de rayos X tiene limitaciones cuando el compuesto no está incluido en la base de datos, si el compuesto está en más de una fase o si el compuesto pertenece a una serie de patrones similares, por ejemplo  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{LiTbO}_3$ .

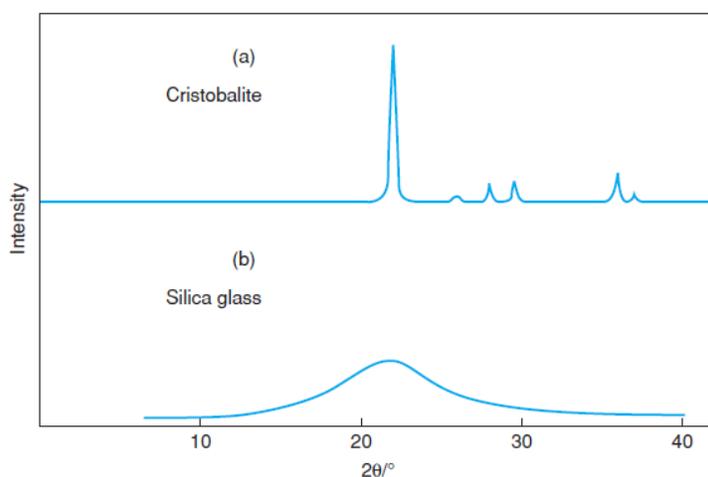


Figura. 1.8.3. Ejemplo de un difractogramacomún, (a) cristobaltita y (b)  $\text{SiO}_2$ . (Imagen: West, Anthony R. (2014) *Solid state chemistry and its applications*. Página 245).

Un patrón de difracción o difractograma (figura 1.8.3.), comprende de la intensidad y la posición de los picos, proporcionando información sobre el tamaño de la celda unitaria, y en ocasiones, sobre el arreglo de los átomos dentro de la celda unitaria. La intensidad de los picos está determinada por la posición atómica en el espacio, así como de la naturaleza de los átomos que la constituyen.

La identificación de la fase se obtiene a través de la comparación del difractograma con la base de datos de referencia. La forma definida de los picos de difracción es característica de los materiales cristalinos con un alto orden, mientras que los sólidos desordenados o materiales amorfos, producen picos anchos que indican la existencia de orden local.

Además, para la determinación de la fase cristalina, el ancho de los picos puede ser usado para estimar el tamaño promedio del cristal, usando la ecuación de Scherrer [45].

### 1.8.2 Espectroscopia de fluorescencia (Muestras sólidas)

La espectroscopia de fluorescencia es un método, no destructivo, en la exploración de propiedades foto-luminiscentes de los materiales [46]. Es una herramienta muy útil, aunque limitada ya que se aplica sólo para sistemas que presentan luminiscencia. Tiene como fundamento la emisión por parte de una fuente de energía electromagnética, generalmente de tipo UV aunque también existe por radiación visible o rayos X. Esta radiación electromagnética es irradiada a la muestra, la cual absorberá dicha energía y posteriormente ocurrirán procesos dentro del sistema que ya fueron mencionados, tales como el corrimiento de Stokes, transiciones electrónicas, procesos radiativos y no radiativos.

Posterior a la absorción, sigue el proceso de emisión lo que lleva a un estado relajado del sistema [1].

La energía emitida se dirige a un detector que transforma en señales y se observan en forma de espectro (figura 1.8.4.)

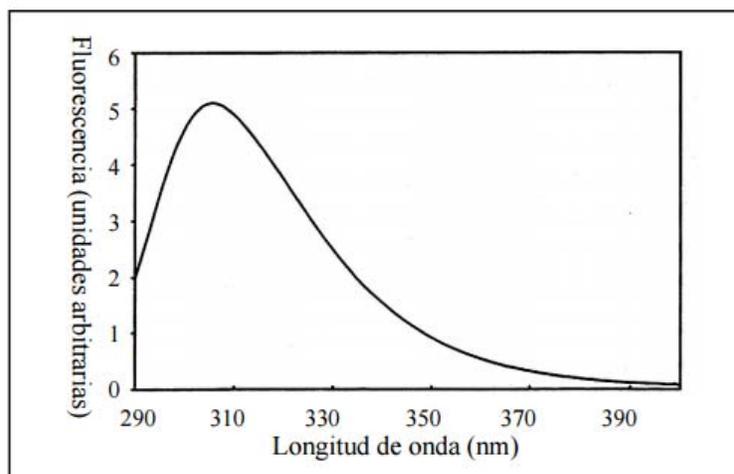


Figura 1.8.4. Típico espectro de fluorescencia. (Imagen de SciELO. (2009). *Extracción y purificación de B-ficoeritrina*. Recuperado e 10 de diciembre de 2016.

[http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0185-38802009000400004](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0185-38802009000400004))

Habrá un espectro de energía de fluorescencia y este espectro (figura 1.8.4.) tiene una longitud de onda máxima que corresponde a la intensidad de fluorescencia más alta. Los datos del espectro de fluorescencia se presentan generalmente en un espectro de emisión de fluorescencia, donde las intensidades de fluorescencia est n graficadas con respecto a las longitudes de onda [6].

Un espectro de fluorescencia está determinado por 4 parámetros: intensidad, longitud de onda de emisión, el ancho de la banda de emisión y la estabilidad de la emisión [47]. Estos parámetros son una medida de varias propiedades importantes, como la composición química, estructura, impurezas y transiciones energéticas.

Los espectros de luminiscencia, generalmente se obtienen de equipos llamados *espectrofluor metros*. Sus principales elementos se muestran en la figura 1.8.5.

La muestra es excitada con la energía emitida de la lámpara, seguida de un monocromador (monocromador de excitación). La luz emitida es recibida por lentes de enfoque y analizada por medio de un segundo monocromador (monocromador de emisión), seguido de un detector conectado a una computadora. Con esto es posible medir el espectro de emisión y el espectro de excitación.

Para la obtención del espectro de emisión, la longitud de onda de excitación es fija y la intensidad de luz emitida es medida a diferentes longitudes de onda examinando el monocromador de emisión.

Para la obtención del espectro de excitación, se fija a cualquier longitud de onda de emisión, mientras que la longitud de onda de excitación es examinada en un rango del espectro específico.

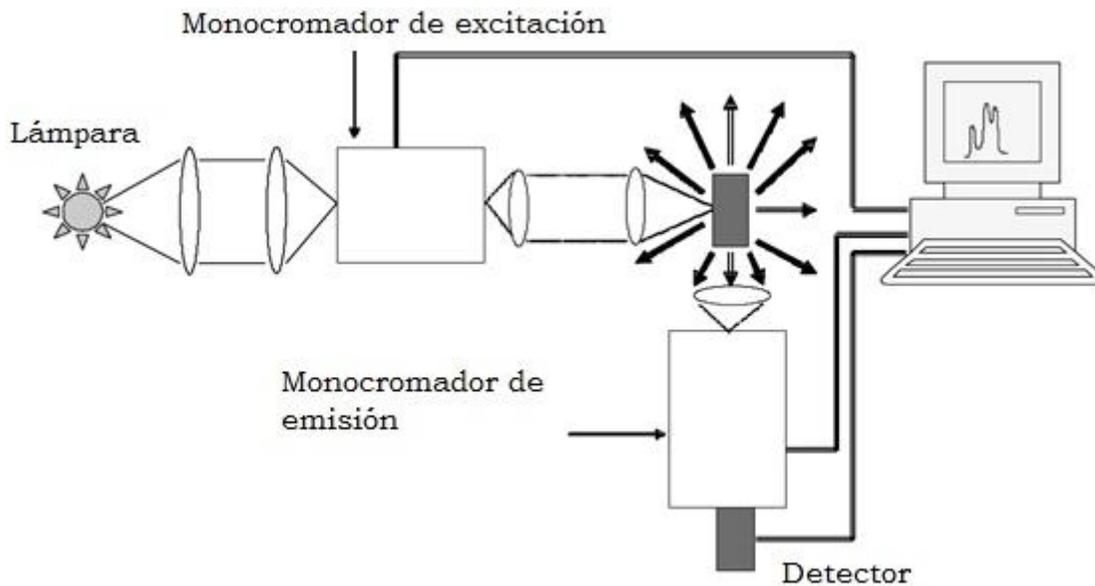


Figura 1.8.5. Esquema que muestra los elementos principales de un espectrofluorímetro.

En un principio, los espectros eran producidos creando un arco entre electrodos fabricados del metal emisor con un tubo de descarga o espolvoreando la sal en una flama de gas ordinaria. Actualmente, han sido desarrolladas lámparas eléctricas de descarga con un funcionamiento bastante bueno, debido a la alta pureza de los metales contenidos en el tubo de descarga. También, son producidos los tubos de descarga que contienen gases como neón, xenón o helio a media-baja presión (menos de una atmósfera). Los átomos de gas son excitados a niveles de alta energía por un flujo eléctrico a través del gas [48].

### 1.8.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una herramienta que sirve para visualizar la superficie del material, por esta razón en inglés tiene como nombre Scanning Electron Microscopy (por su acrónimo en inglés, SEM y en español es traducido como microscopía electrónica de barrido). Esta técnica ayuda a conocer la morfología, topografía, textura y características de superficie de polvos o sistemas cristalinos. La profundidad de visión de la SEM permite obtener imágenes en 3D, es decir, ésta técnica tiene un rango de visión entre el más bajo de la microscopía óptica y el más alto de microscopía electrónica de alta resolución (HREM), como se ve en la figura 1.8.6 [33].

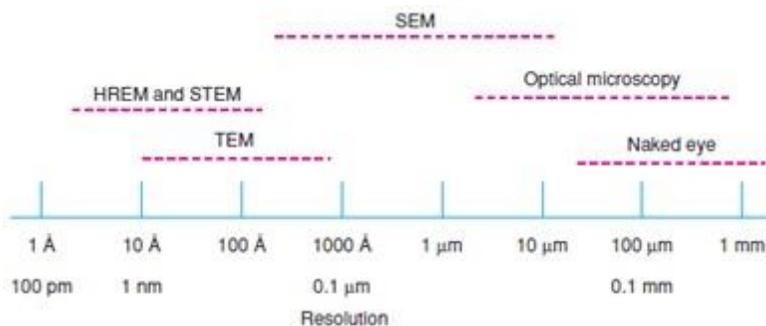


Figura 1.8.6. Muestra la comparación de resolución entre las distintas técnicas de microscopía.

(Imagen: West, Anthony R. (2014) *Solid state chemistry and its applications*. Página 277).

Los electrones irradiados sobre la muestra en SEM, son acelerados con una energía de entre 5 y 50kV con un campo electromagnético. Al ser emitido el haz de electrones, se centra en una región muy pequeña entre 50 y 500Å, haciéndolos colisionar con la muestra.

La colisión de los electrones a altas velocidades provoca la emisión de distintos tipos de energía por parte de la muestra, entre los que destaca la emisión de rayos X, los electrones dispersados y la emisión de electrones secundarios. Existen técnicas que detectan los rayos X emitidos para posteriormente realizar un análisis espectrográfico, sin embargo la más común es detectar los electrones secundarios.

Los electrones dispersados son electrones del mismo haz de electrones disparado a la muestra, que interaccionan con ella y se dispersan debido a las colisiones elásticas producidas. La detección de los átomos dispersados puede ayudar a un análisis cualitativo de la superficie, debido a que la cantidad de electrones dispersados aumenta con el número atómico promedio de la muestra.

Los electrones secundarios son aquellos que se desprenden tras la colisión con partículas suficientemente energéticas para producir una ionización. Los electrones secundarios que son detectados, permiten generar la imagen en 3D (figura 1.8.7.).

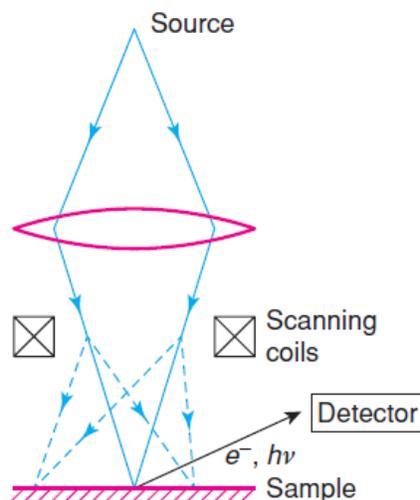


Figura 1.8.7. Se observa de manera esquemática el funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido. (Imagen: West, Anthony R. (2014) *Solid state chemistry and its applications*. Página 281).

Los electrones secundarios son los que más aportan información sobre la topografía. Estos electrones tienen baja energía relativa y aun así tienen suficiente energía para escapar de la superficie, aunque la facilidad de escapar de la superficie disminuye exponencialmente con respecto a la profundidad.

Estos electrones secundarios son detectados por medio de un detector Everhart- Thornley (ET). El detector atrapa a los electrones con una jaula de Faraday, cargada positivamente (+100V) y posteriormente, los electrones se aceleran hasta colisionar con un centellador (que produce rayos de luz), emitiendo fotones que son detectados con un fotomultiplicador.

Los rayos X son generados por la vacancia de un electrón interno que ha sido eyectado por la colisión de electrones, por lo que los electrones externos disminuyen su energía emitiendo rayos X. Estos rayos X son detectados por un espectrómetro de energía dispersiva (EDS, por su acrónimo en inglés, energy-dispersive spectrometer), el cual emite un fotoelectrón, debido a la interacción con los rayos X. El fotoelectrón se detecta en forma de energía y en un convertidor de voltaje se produce la señal.

## Capítulo 2 Trabajo Experimental

### 2.1 Síntesis de $YVO_4$ por el método de reacción en estado sólido y determinación de temperatura óptima para la síntesis.

El sistema  $YVO_4$  es sintetizado por el método de reacción en estado sólido a partir de óxido de vanadio ( $V_2O_5$ ) y óxido de itrio ( $Y_2O_3$ ), de acuerdo a la siguiente reacción química:

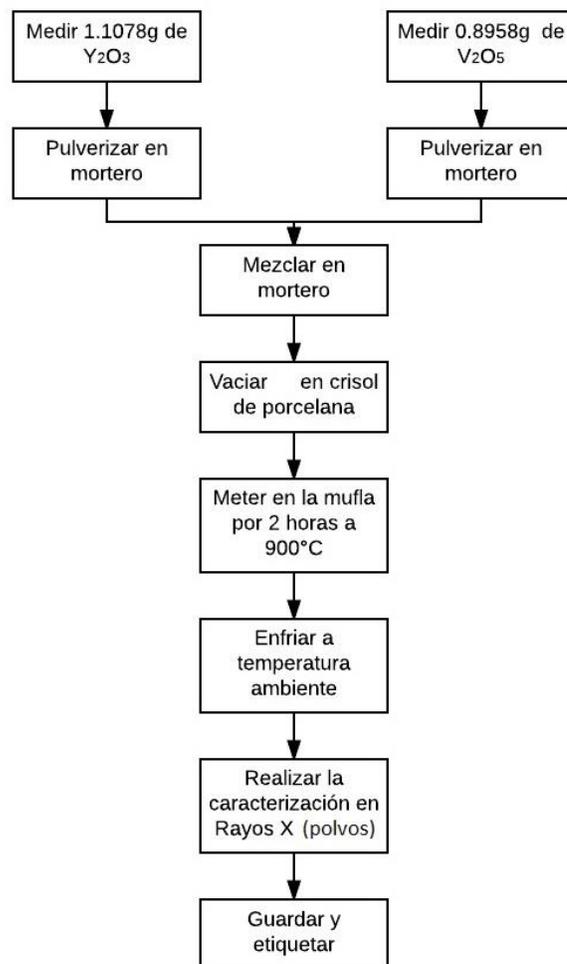
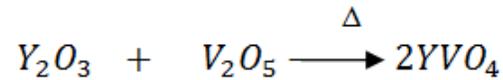
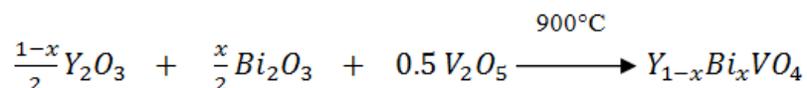


Diagrama 2.1. Método de reacción en estado sólido, utilizado para la producción de 2g de  $YVO_4$ .

El calentamiento en la mufla se hizo a  $900^\circ\text{C}$  y se caracterizó por el método de rayos X (polvos). Debido a que a esta temperatura, el producto fue obtenido, todas las siguientes muestras se realizaron a la misma temperatura.

## 2.2 Síntesis de $Y_{1-x}Bi_xVO_4$ para $x= 0.03, 0.06$ y $0.09$ por el método de reacción en estado sólido

La reacción general de este sistema es:



Los sistemas  $Y_{1-x}Bi_xVO_4$  para  $x= 0, 0.03, 0.06$  y  $0.09$  se prepararán mediante el método de reacción en estado sólido, partiendo de óxido de vanadio ( $V_2O_5$ ), óxido de itrio ( $Y_2O_3$ ) y óxido de bismuto ( $Bi_2O_3$ ).

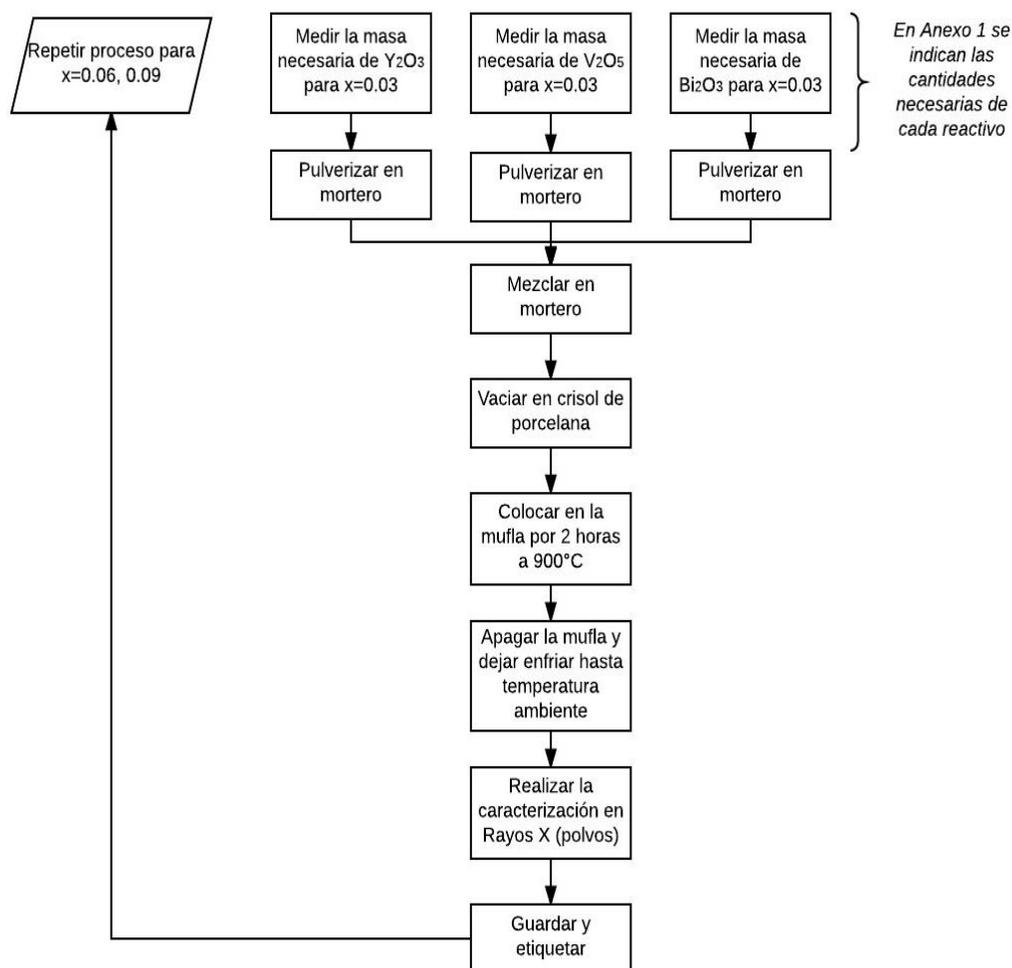
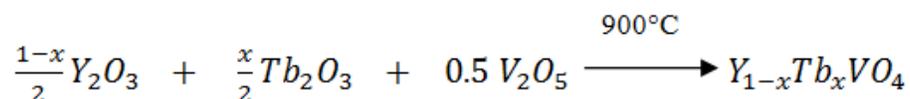


Diagrama 2.2. Método de reacción en estado sólido, utilizado para la producción de 2g de  $Y_{1-x}Bi_xVO_4$  con  $x= 0.03, 0.06, 0.09$ .

### 2.3 Síntesis de $Y_{1-x}Tb_xVO_4$ para $x= 0.03, 0.06$ y $0.09$ mediante el método de reacción en estado sólido

La reacción general del sistema es:



Los sistemas  $Y_{1-x}Tb_xVO_4$  para  $x= 0, 0.03, 0.06$  y  $0.09$  se prepararán mediante el método de reacción en estado sólido, partiendo de óxido de vanadio ( $V_2O_5$ ), óxido de itrio ( $Y_2O_3$ ) y óxido de terbio ( $Tb_2O_3$ ).

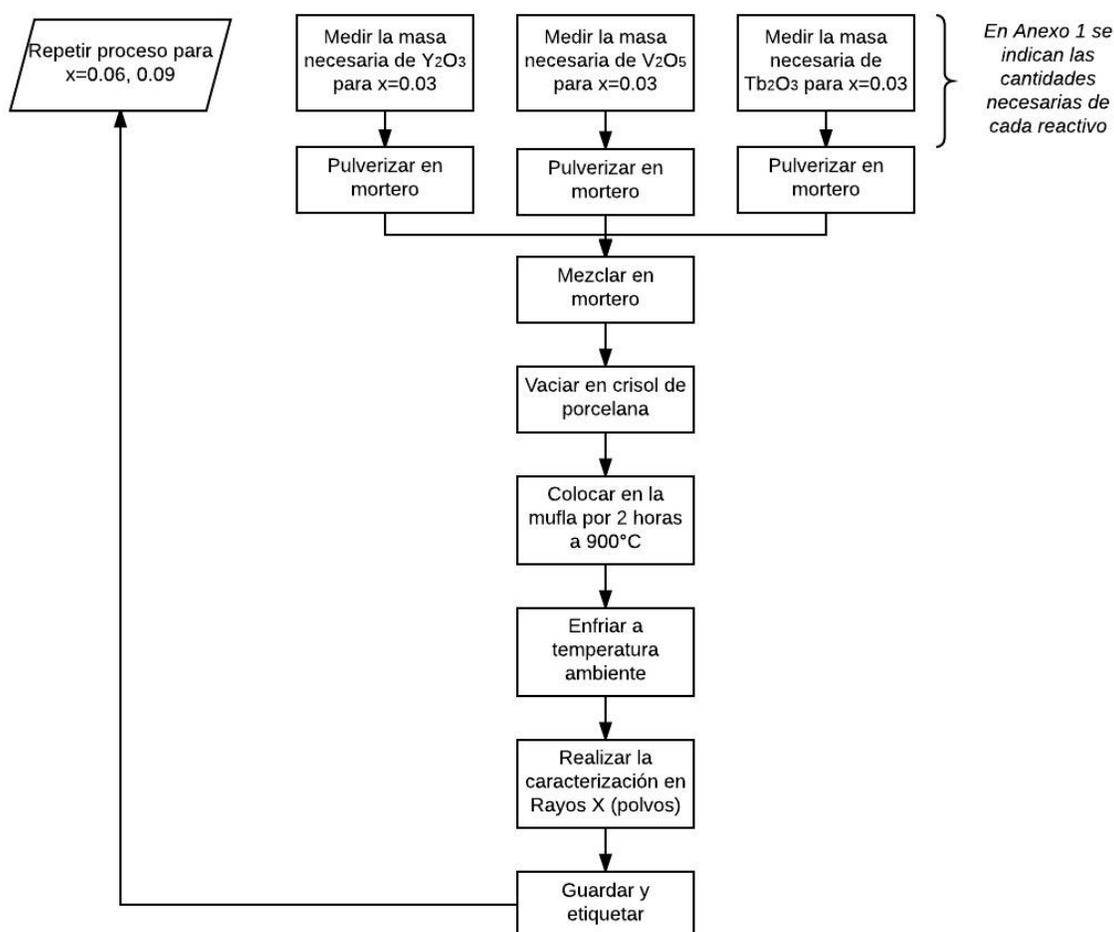


Diagrama 2.3. Método de reacción en estado sólido, utilizado para la producción de 2g de  $Y_{1-x}Tb_xVO_4$  con  $x= 0.03, 0.06, 0.09$ .

Los reactivos utilizados en cada proceso son de alta pureza, marca Sigma-Aldrich. En todos los casos se hicieron cálculos estequiométricos para obtener 2 g de producto. Todos los cálculos aparecen Anexo 2.

#### *2.4 Identificación de las fases cristalinas de los compuestos obtenidos mediante la técnica de difracción de rayos X (Método de polvos)*

Los patrones de difracción de las muestras se obtuvieron de un difractómetro de polvos marca Siemens modelo D5000.

Condiciones de operación: 30 kV, 20 mA. Irradiación: tubo de cobre;  $K\alpha=1.5406\text{\AA}$

Para la identificación de las fases cristalinas de los compuestos obtenidos se utilizó la técnica de difracción de rayos X (polvos) a temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ). Para esto, la fase cristalina obtenida fue, inicialmente pulverizada en un mortero para posteriormente colocarla en la celda del difractómetro y obtener el difractograma correspondiente (diagrama 2.4).

Esto se realizó para las 7 muestras obtenidas, obteniendo un difractograma para cada muestra.



*Diagrama 2.4. Metodología para la obtención del difractograma para cada muestra*

#### *2.5 Obtención de imágenes de microscopía electrónica de barrido de los compuestos obtenidos*

Se tomó una muestra de cada sistema, aquella que presentó mayor intensidad de emisión para realizar la microscopía electrónica de barrido (MEB) o scanning electron microscopy (SEM) a temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ), con un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM-7800F.

#### *2.6 Obtención de los espectros de emisión, así como los tiempos de decaimiento de los compuestos obtenidos mediante la técnica de espectroscopia de fluorescencia*

Los espectros de excitación y de emisión, y los tiempos de decaimiento de las muestras se obtuvieron, a temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ), de un espectrofotómetro de fluorescencia marca Hitachi, modelo F-7000.

Condiciones de operación: 150V; de 400 a 800 nanómetros.

Para este proceso, al producto sólido sin dopar ( $\text{YVO}_4$ ), se obtiene su espectro de absorción y se le encuentra la máxima longitud de onda de excitación, para posteriormente medir el espectro de emisión de todas las muestras a dicha longitud de onda medida. Se obtienen 1 espectro de excitación y 7 espectros de emisión.

Posteriormente, a la máxima longitud de excitación y emisión son medidos los tiempos de decaimiento de cada muestra dopada, obteniendo 6 resultados, uno para cada muestra.

## **Materiales y Equipos**

### Equipos

- Difractómetro de rayos X, Marca Siemens Modelo D5000
- Espectrofotómetro de fluorescencia, Marca Hitachi Modelo F7000
- Microscopio electrónico de barrido, Marca: JEOL Modelo: JSM-7800F

### Materiales

- Balanza analítica
- Mortero de porcelana con pistilo
- Espátula de acero inoxidable
- Vidrio de reloj
- Crisoles de porcelana
- Mufla Thermolyne

## Capítulo 3 Resultados y discusión

### 3.1 Sistema $YVO_4$

La figura 3.1 muestra el patrón de difracción del  $YVO_4$ , obtenido experimentalmente.

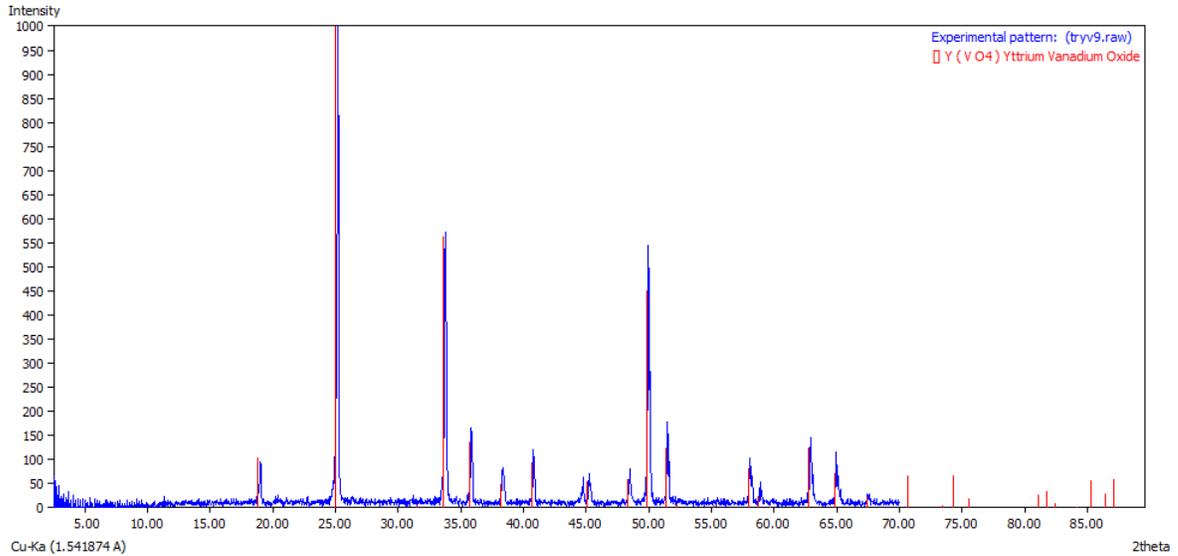


Figura 3.1. Difractograma del producto  $YVO_4$  (Difracción de rayos X, método de polvos)

El difractograma azul representa el patrón experimental y las líneas rojas representan el patrón de difracción con el cual se identifica la muestra y se obtiene de la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD) [50].

El difractograma de la muestra se compara con la tarjeta de datos cristalográficos no. 01-082-1968, que representa una estructura cristalina tetragonal, con grupo espacial **I41/amd (141)** y parámetros de red:  $a= b=7.12\text{Å}$  ,  $c= 6.29\text{Å}$ .

Se observa que todos los picos de difracción coinciden y solo hay un pico de muy baja intensidad ubicado en  $2\theta=44.4^\circ$  que no se logró identificar, por lo que, al ser de baja intensidad, corresponde a una única fase cristalina, la del  $YVO_4$ .

La muestra presenta un tamaño de cristalito de 53.75 nm calculado mediante la ecuación de Scherrer y utilizando el software Xpovder® [51].

La Figura 3.2 muestra el espectro de absorción de esta muestra.

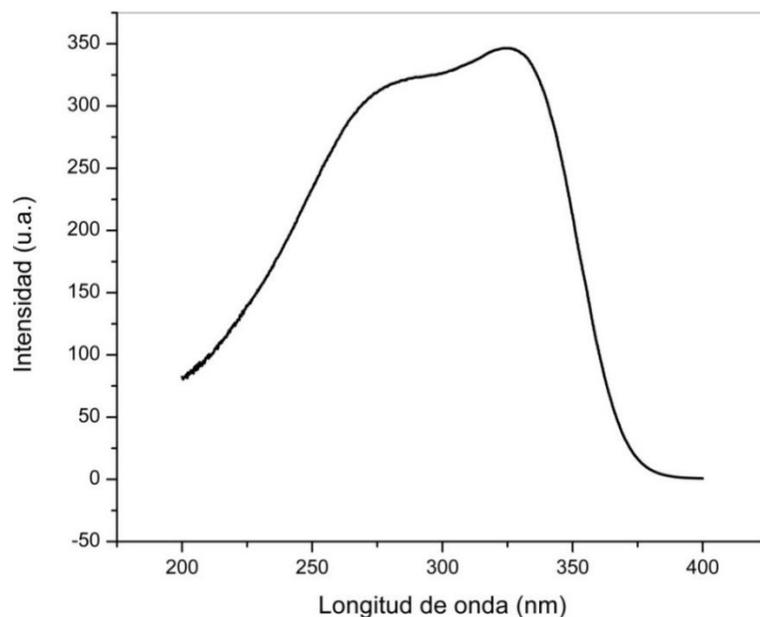


Figura 3.2 Espectro de excitación de la muestra YVO<sub>4</sub>

Se observan dos bandas de absorción, una en 270 nm y otra en 325 nm que corresponde a una transferencia de carga en el grupo vanadato, VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, de los orbitales 2p del O<sup>2-</sup> a los orbitales 5d vacíos del V<sup>5+</sup> [52]

La Figura 3.3 muestra el espectro de emisión de esta muestra.

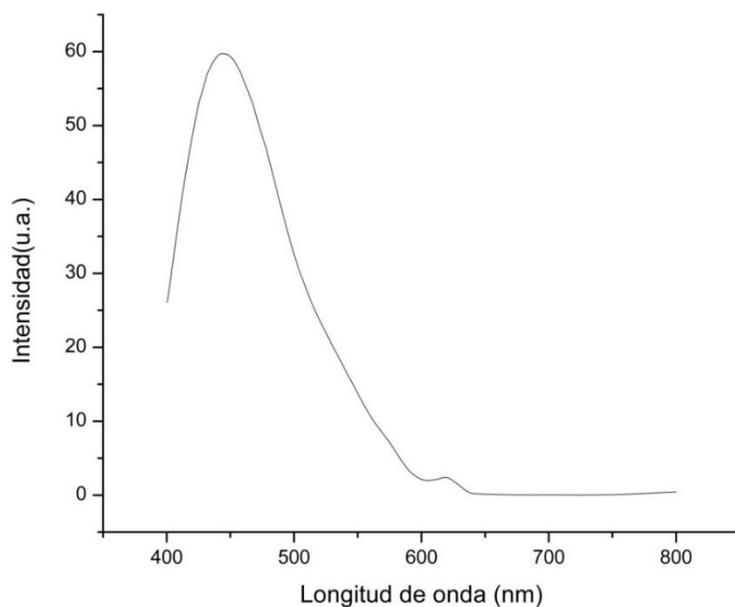


Figura 3.3. Espectro de emisión del producto YVO<sub>4</sub>

Cuando se excita con una longitud de onda de 325 nm, se observa una banda de emisión centrada en 443 nm (color azul) y que se asigna a una transición electrónica de transferencia de carga del  $V^{5+}$  al  $O^{2-}$ . Como se ha mencionado antes, implica un corrimiento de Stokes que puede ser observado de la excitación a la emisión, de 325 nm a 443 nm respectivamente.

### 3.2 Sistema $Y_{1-x}Tb_xVO_4$ para $x=0.03, 0.06$ y $0.09$

#### 3.2.1 *Patrones de difracción*

Las figuras 3.4, 3.5 y 3.6 muestran los patrones de difracción de las muestras  $Y_{0.97}Tb_{0.03}VO_4$ ,  $Y_{0.94}Tb_{0.06}VO_4$ ,  $Y_{0.91}Tb_{0.09}VO_4$  respectivamente.

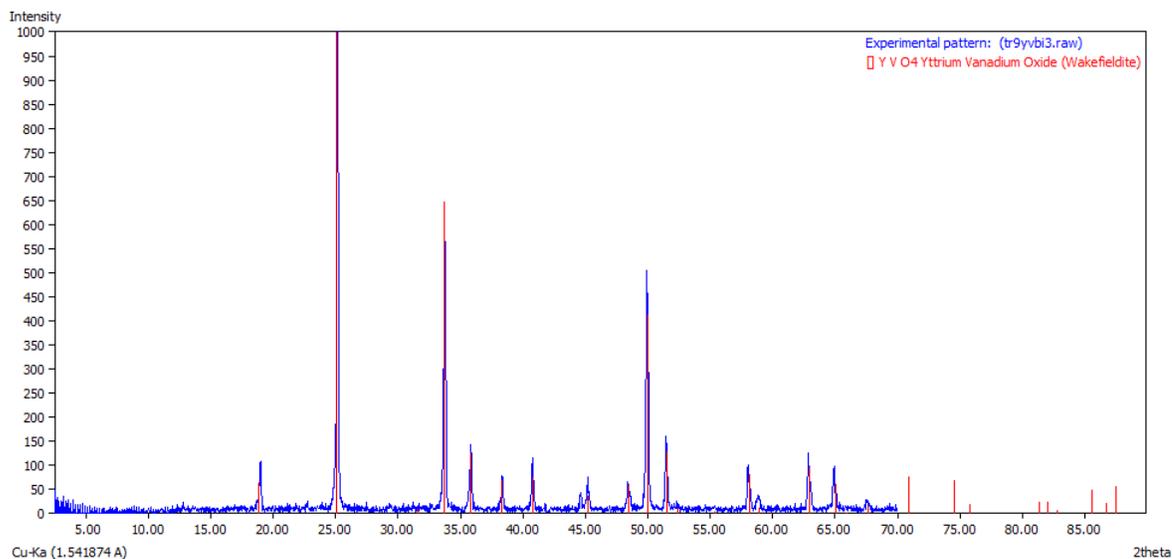


Figura 3.4. Difractograma del producto  $Y_{1-x}Tb_xVO_4$  para  $x=0.03$  (Difracción de rayos X, método de polvos)

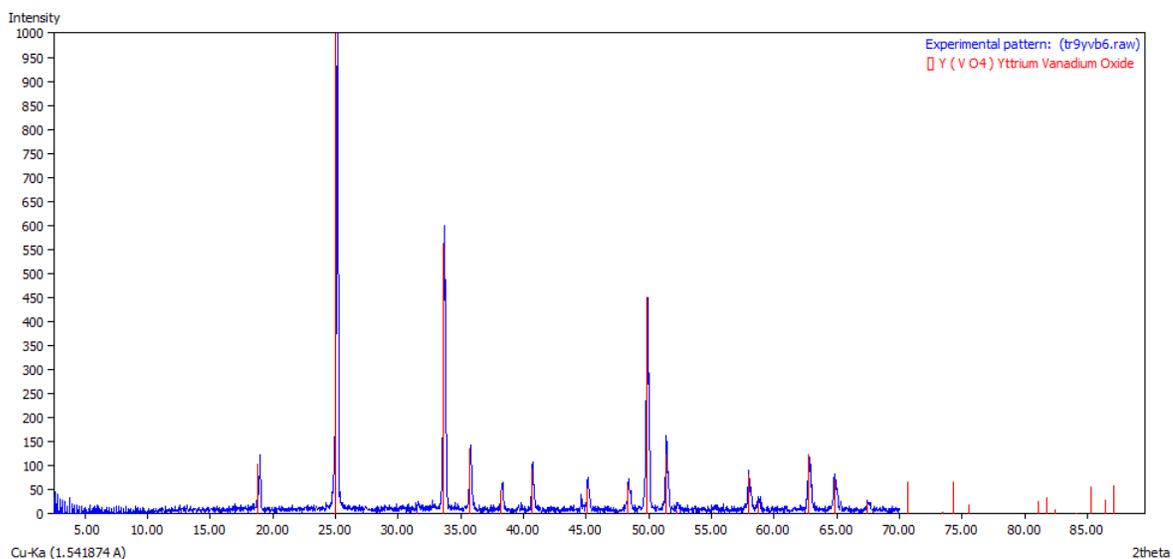


Figura 3.5. Difractograma del producto  $Y_{1-x}Tb_xVO_4$  para  $x=0.06$  (Difracción de rayos X, método de polvos)

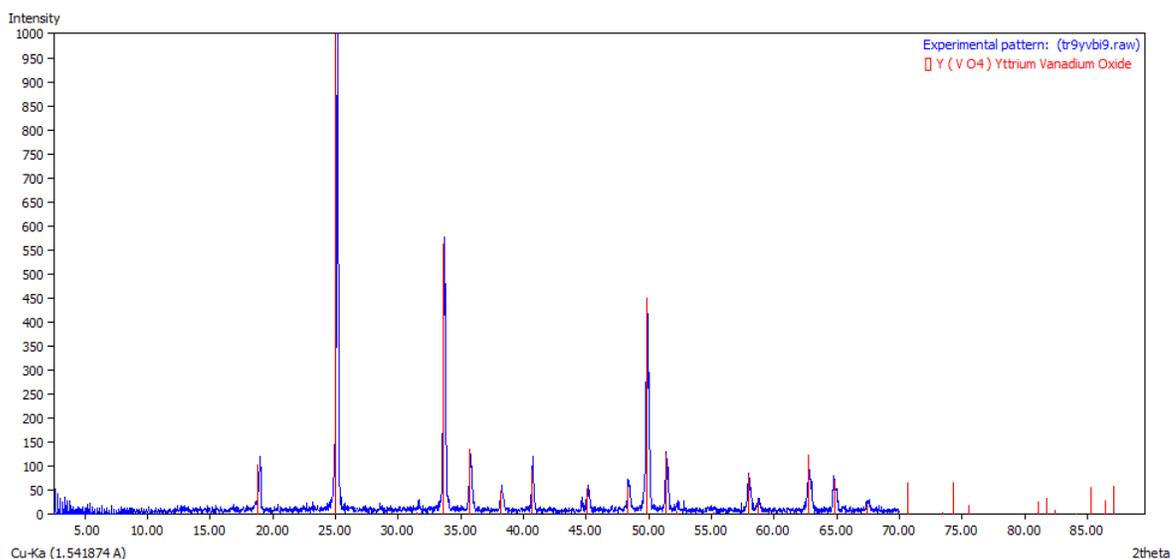


Figura 3.6. Difractograma del producto  $Y_{1-x}Tb_xVO_4$  para  $x=0.09$  (Difracción de rayos X, método de polvos)

Los tres patrones de difracción son muy similares, de tal forma que se observa una fase única de YVO4 en ellos, que se identifica con el número de tarjeta 01-082-1968, que representa una estructura cristalina tetragonal, con grupo espacial **I41/amd(141)** y tiene parámetros de red:  $a= b= 7.12 \text{ \AA}$  ,  $c= 6.29 \text{ \AA}$  del ICDD.

Las muestras presentan tamaños de cristalito de 56 nm – 60 nm obtenidos mediante la ecuación de Scherrer y utilizando el software X Powder® [51]. Los tamaños de partícula se muestran en la tabla final de resultados (tabla 3.1.).

### 3.2.2 *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*

En la figura 3.7 se observan las imágenes de microscopía electrónica de barrido de la muestra que presentó emisión máxima ( $Y_{0.97}Tb_{0.03}VO_4$ )

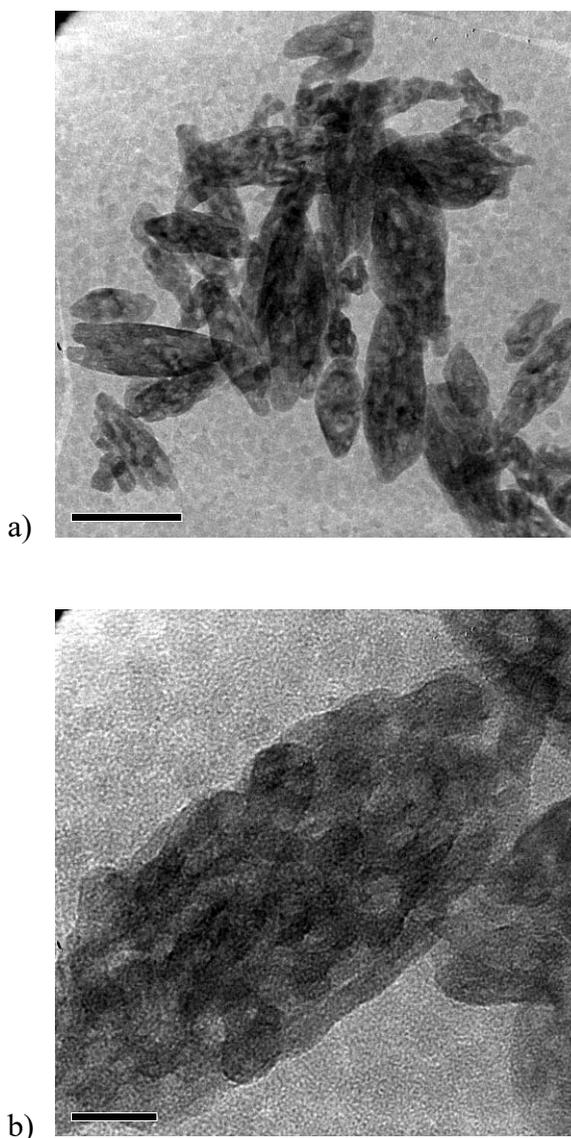


Figura 3.7. SEM para los cristales de  $Y_{1-x}Tb_xVO_4$  para  $x=0.06$ ; a) escala a 100nm, b) escala a 20nm, enfocando un cristal.

Se observan partículas en forma de vaina con dimensiones aproximadas de 60 x 150 nm, que a su vez están formadas por pequeños cristalitas. El tamaño de partícula obtenido de datos de difracción mediante la ecuación de Scherrer, fue de 57-59 nm que es el valor aproximado de una de las dimensiones de las vainas.

Es importante señalar que la ecuación de Scherrer o el software X Powder®, hacen el cálculo para una partícula idealmente esférica, es por esto que por medio de la ecuación se obtuvo una de las dimensiones, pero no ambas.

### 3.2.3 Espectros de emisión

La figura 3.8 presenta los espectros de emisión de las muestras  $Y_{0.97}Tb_{0.03}VO_4$ ,  $Y_{0.94}Tb_{0.06}VO_4$ ,  $Y_{0.91}Tb_{0.09}VO_4$ , las cuales se excitaron con una longitud de onda de 325 nm.

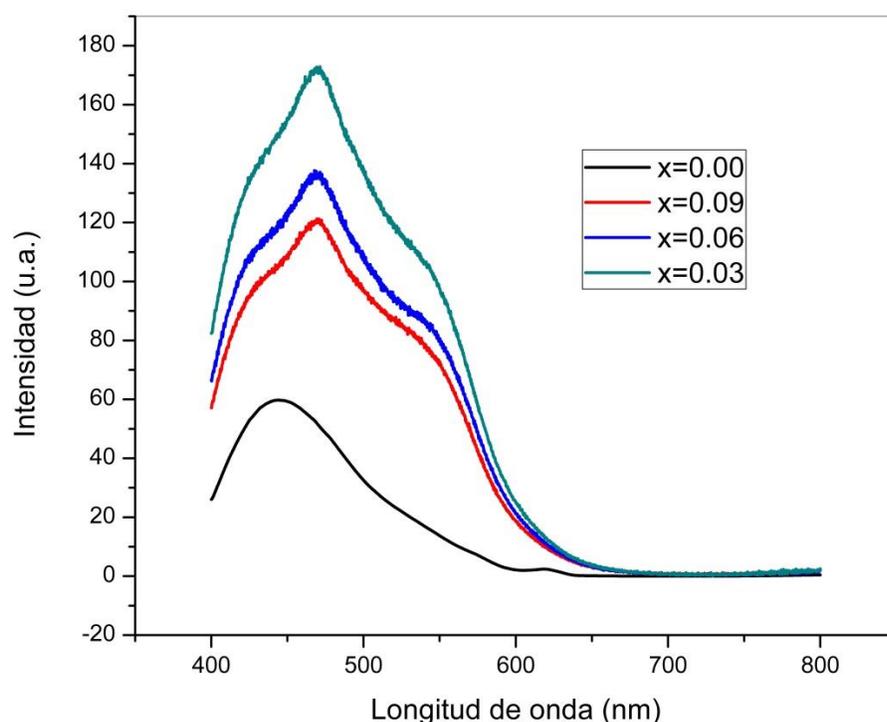


Figura 3.8. Espectros de emisión de  $Y_{1-x}Tb_xVO_4$  para  $x=0.00, 0.03, 0.06, 0.09$ .

Las intensidades de estas bandas son mayores a la intensidad de la banda que presenta la muestra sin dopar.

La muestra que presenta mayor intensidad es la  $Y_{0.97}Tb_{0.03}VO_4$ , es decir, la que tiene 3% en mol de  $Tb^{3+}$ . La intensidad disminuye conforme aumenta la concentración del ion  $Tb^{3+}$ , esto debido al fenómeno de relajación transversal el cual indica que a menor distancia de los iones de  $Tb^{3+}$ , el proceso de emisión es aniquilado. Esto puede observarse en el DCC (diagrama de configuración coordinada, figura 1.1.5.), donde al haber poca distancia entre núcleos hay transiciones no radiativas, de tal manera que la energía se pierde en forma de vibraciones o en forma de calor, antes de emitir energía en forma de fotón [53].

Se obtuvo otro espectro de emisión de las mismas muestras, aumentando el slit (abertura de salida), tal como se muestra en las figuras 3.9.A, 3.9.B. y 3.9.C, para  $x=0.03$ , 0.06 y 0.09 respectivamente.

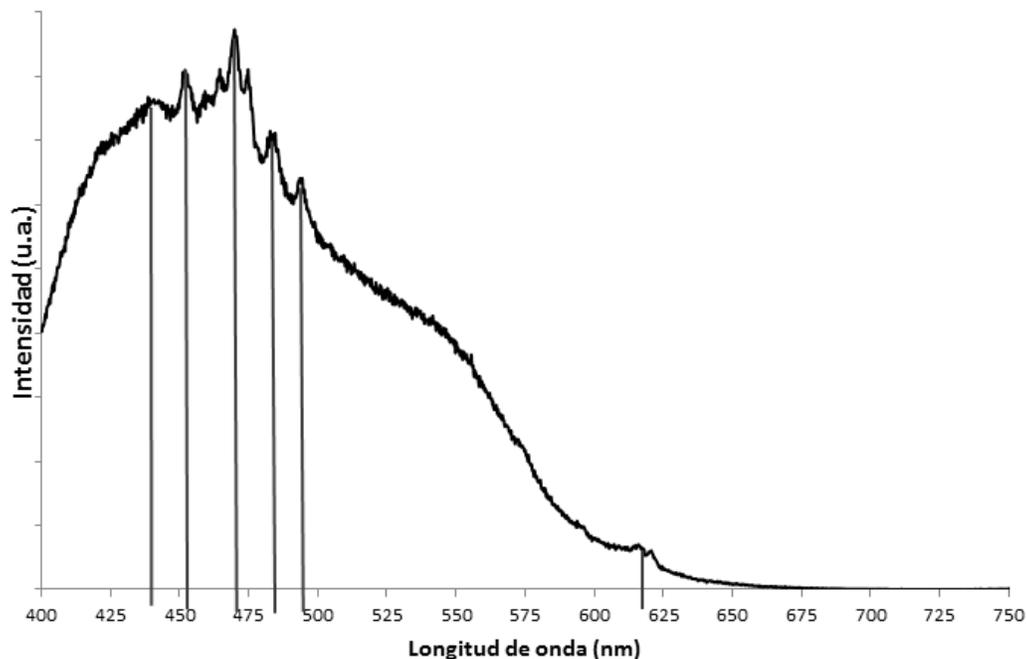


Figura 3.9.A. Espectro de emisión de  $Y_{1-x}Tb_xVO_4$  para  $x= 0.03$ .

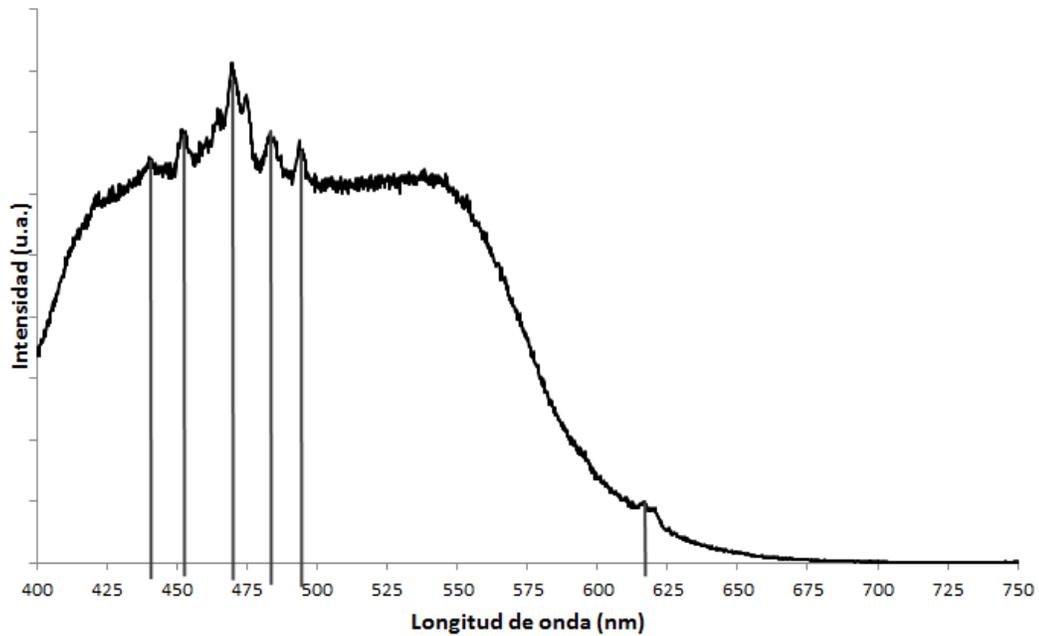


Figura 3.9.B. Espectro de emisión de  $Y_{1-x}Tb_xVO_4$  para  $x=0.06$ .

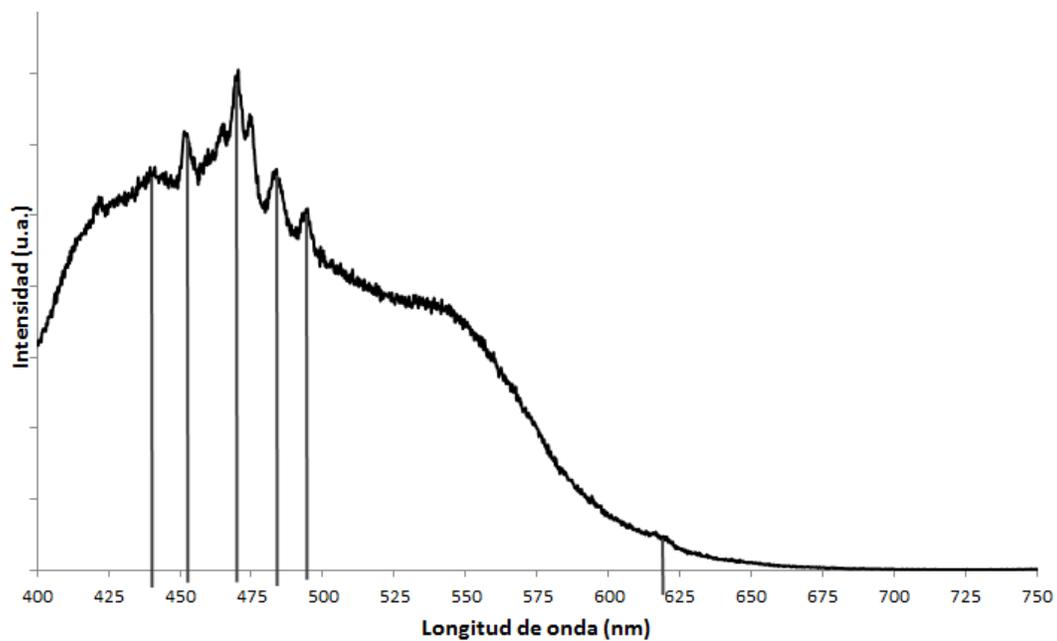


Figura 3.9.C. Espectro de emisión de  $Y_{1-x}Tb_xVO_4$  para  $x=0.09$ .

El espectro de emisión muestra bandas ubicadas entre 440 – 622 nm.

Se observa que las muestras dopadas muestran un espectro muy similar entre ellas. Presentan una banda de emisión ubicada en 470 nm (color de emisión → azul cian) que se asigna a la transición f-f,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  del ion  $Tb^{3+}$  tal como muestra el diagrama de Dieke (figura 1.1.6.) [54].

De acuerdo a la investigación de Sun., et al. [55], la transición  ${}^5D_3 \rightarrow {}^5D_4$  es resonante con la transición  ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_0$ . Sin embargo, debido al efecto de relajación cruzada de  ${}^5D_3 + {}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4 + {}^7F_0$ , las transiciones  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 4-6$ ) son frecuentemente eliminadas por altas concentraciones de  $Tb^{3+}$ . Entonces bandas de menor intensidad en azul aparecen en la región desde 360 a 450 nm las cuales se originan de la relajación del nivel  ${}^5D_3$  [55,56].

Hay dos grupos de bandas que aparecen, las emisiones en azul debajo de 450 nm de las transiciones  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$ ,  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$  and  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$  del ion  $Tb^{3+}$ , y las bandas en azul cian y rojo, por arriba de 450 nm se deben a las transiciones  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ ,  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ,  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ , y  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$  del ion  $Tb^{3+}$  [55,57].

En este estudio se encontró que los espectros de emisión de las muestras excitadas bajo una longitud de onda de 325nm, presentan bandas de emisión centradas en 440 nm que se asigna a la transición  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$ . Las bandas ubicadas en 460, 470 y 480 se consideran una sola banda de máxima intensidad ubicada en 470 nm y que se atribuye a la transición  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ .

Aparecen bandas centradas en 510, 544 y 622 que corresponden a las transiciones  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ,  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ , y  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ , respectivamente.

La banda de mayor intensidad es la de 470 nm que es una emisión de color azul cian.

Es importante notar que en la mayoría de los sistemas dopados con  $Tb^{3+}$  la intensidad de la emisión debida a las transiciones que se originan en  ${}^5D_3$  son de menor intensidad que las transiciones que se originan en  ${}^5D_4$ , aún si la muestra lleva bajas concentraciones de  $Tb^{3+}$  (1mol%).

### 3.2.4 Tiempos de decaimiento

La figura 3.8 muestra los tiempos de decaimiento para las tres muestras dopadas.

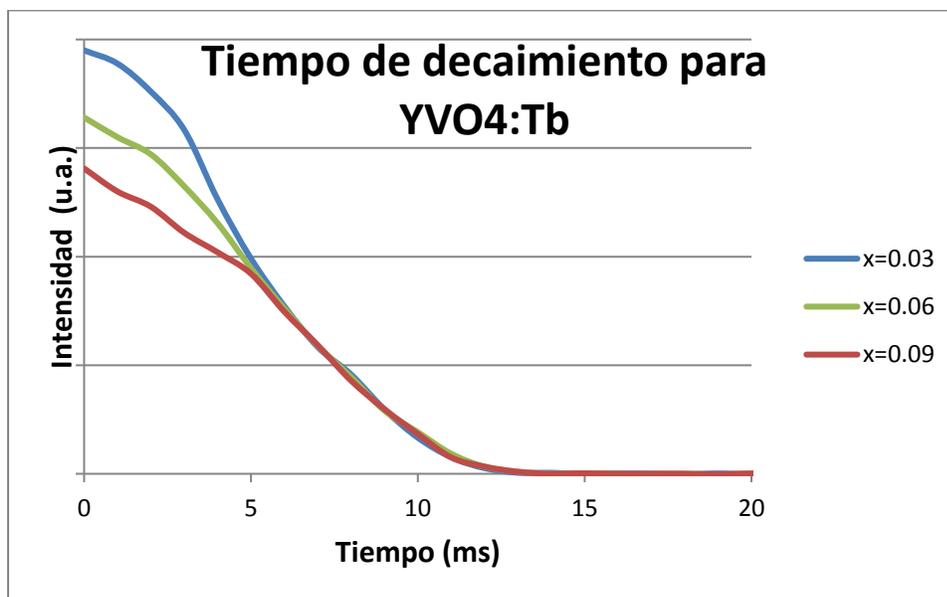


Figura 3.8. Gráfica de tiempo de decaimiento de  $Y_{1-x}Tb_xVO_4$  para  $x=0.00, 0.03, 0.06, 0.09$ .

La curva de decaimiento presenta un comportamiento doble exponencial (ecuación 2), donde el tiempo representa el lapso que transcurre después de quitar la fuente de excitación, es decir, en disminuir hasta  $1/e$  de su valor máximo de intensidad.

$$\text{Ecuación de doble exponencial: } I = A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) \quad (2),$$

donde  $I$  es la intensidad de la luminiscencia,  $A_1$  y  $A_2$  son constantes,  $t$  es el tiempo y  $\tau_n$  son los tiempos de decaimiento de los componentes exponenciales.

Los tiempos de decaimiento se muestran a continuación en la tabla 3.1:

Tabla 3.1. Presenta los tiempos de decaimiento a diferentes concentraciones del ion activador

Concentración (x)	$A_1$	$A_2$	$\tau_1$	$\tau_2$	t (ms)
0.03	0.3	0.72	1.2	6.67	6.29
0.06	0.47	0.61	1.2	7.62	6.92
0.09	0.7	0.38	1.2	9	7.46

Se presentaron tiempos de decaimiento en el intervalo de los 6.29 – 7.46 ms, donde el mayor tiempo registrado fue para  $x=0.09$ . Esto se asocia a una la relajación cruzada, pues a mayor concentración del ion activador, los procesos de transición se vuelven más lentos.

Los tiempos de decaimiento son función de la concentración del ion activador.

De igual manera, los tiempos de decaimiento son del orden de milisegundos debido a que la transición f-f está prohibida por la regla de selección de Laporte, sin embargo, ocurre la transición debido a un posible dipolo eléctrico forzado, mientras que otra posible transición puede estar ocurriendo, tal como dice el estudio Judd-Ofelt, habiendo una transición entre orbitales f-d entre el terbio y el vanadio.

### 3.3 Sistema $Y_{1-x}Bi_xVO_4$

#### 3.3.1 Patrones de difracción

Las figuras 3.10, 3.11 y 3.12 presentan los patrones de difracción de las muestras  $Y_{0.97}Bi_{0.03}VO_4$ ,  $Y_{0.94}Bi_{0.06}VO_4$ ,  $Y_{0.91}Bi_{0.09}VO_4$  respectivamente.

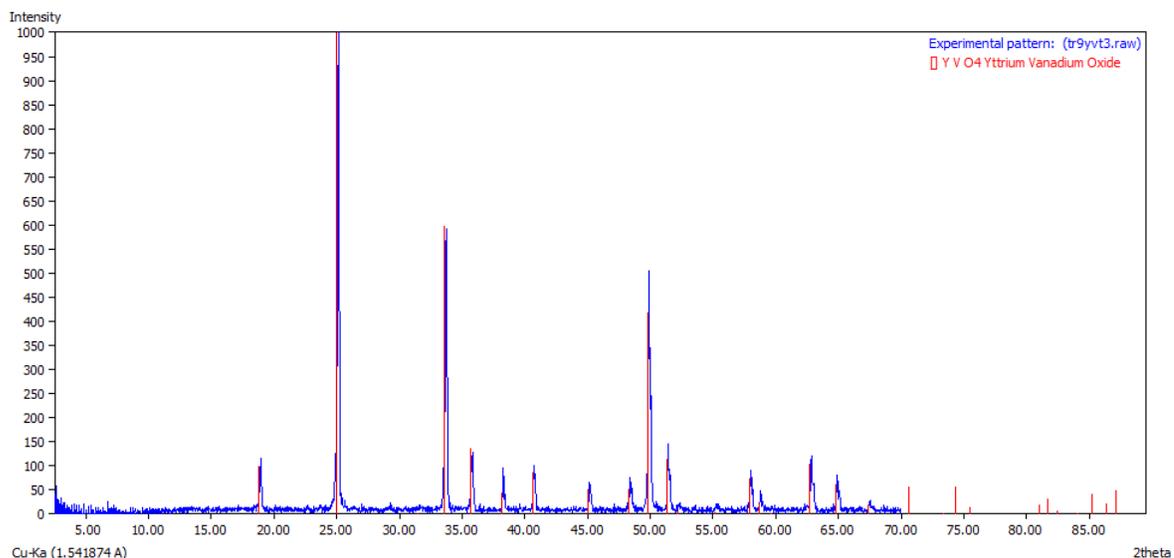


Figura 3.10. Difractograma del producto  $Y_{1-x}Bi_xVO_4$  para  $x=0.03$  (Difracción de rayos X, método de polvos)

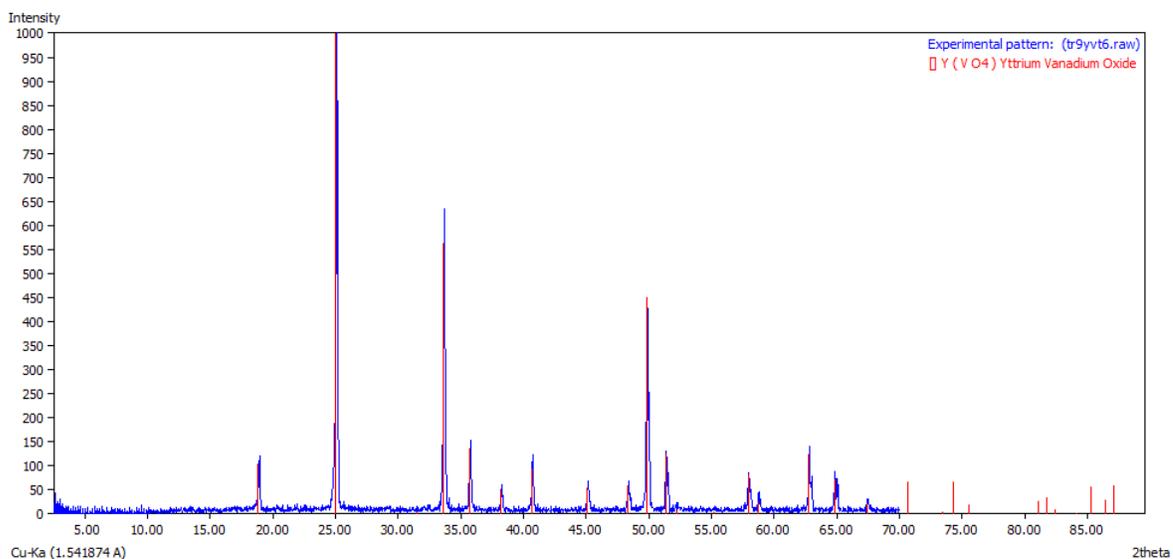


Figura 3.11. Difractograma del producto  $Y_{1-x}Bi_xVO_4$  para  $x=0.06$  (Difracción de rayos X, método de polvos)

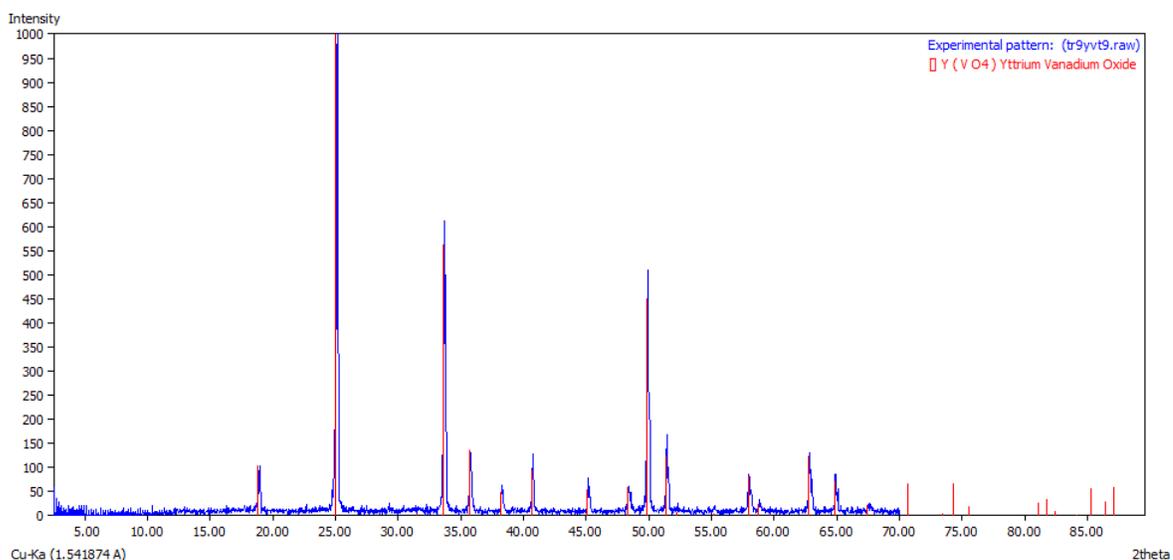


Figura 3.12. Difractograma del producto  $Y_{1-x}Bi_xVO_4$  para  $x=0.09$  (Difracción de rayos X, método de polvos)

Los tres patrones de difracción son muy similares, de tal forma que se observa una fase única de  $YVO_4$  en ellos, que se identifica con el número de tarjeta 01-082-1968, que representa una estructura cristalina tetragonal, con grupo espacial **I41/amd(141)** y tiene parámetros de red:  $a= b= 7.12\text{Å}$ ,  $c= 6.29\text{Å}$ , del ICDD.

Las muestras presentan tamaños de cristalito de 43 nm – 45 nm obtenidos mediante la ecuación de Scherrer y utilizando el software X Powder® [51]. Los tamaños de partícula se muestran en la tabla final de resultados (tabla 3.1.).

### 3.3.2 *Microscopía de barrido (SEM)*

La Figura 3.9 muestra las imágenes de microscopía de barrido de la muestra que presentó emisión máxima ( $Y_{0.97}Bi_{0.03}VO_4$ )

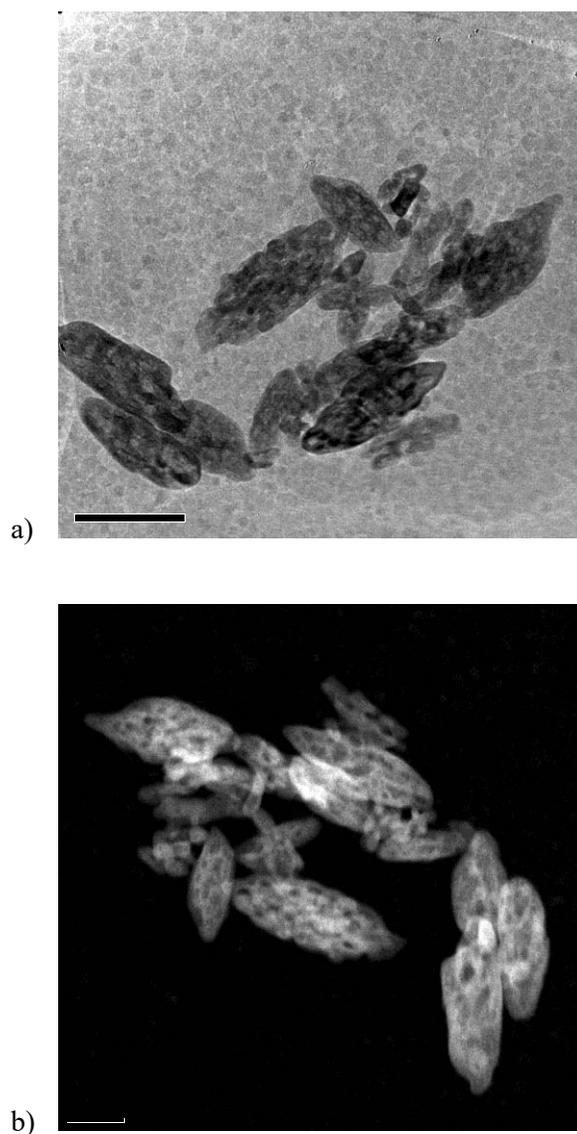


Figura 3.15. SEM para los cristales de  $Y_{1-x}Bi_xVO_4$  para  $x=0.06$ ; a) escala a 100nm, b) escala a 50nm en campo oscuro.

Se observan partículas en forma de vaina con dimensiones aproximadas de 50 x 150 nm, que a su vez están formadas por pequeños cristalitas. El tamaño de partícula obtenido de datos de difracción mediante la ecuación de Scherrer, fue de 43-46nm que es el valor aproximado de una de las dimensiones de las vainas.

Es importante señalar que la ecuación de Scherrer o el software XPowder®, hacen el cálculo para una partícula idealmente esférica, es por esto que por medio de la ecuación se obtuvo una de las dimensiones, pero no ambas.

### 3.3.3 Espectros de emisión

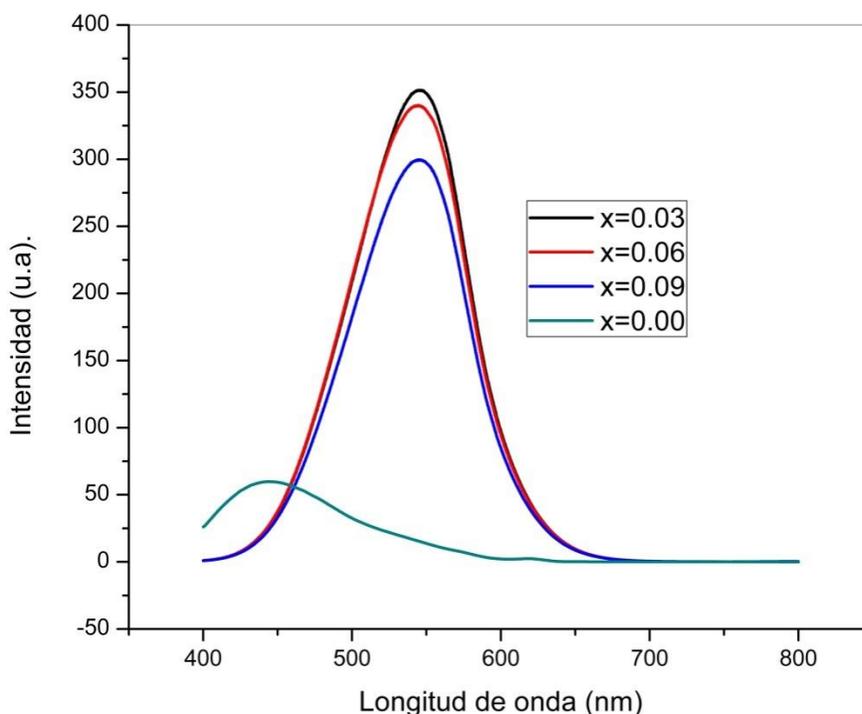


Figura 3.13. Espectros de emisión de  $Y_{1-x}Bi_xVO_4$  para  $x=0.00, 0.03, 0.06, 0.09$ .

Las muestras dopadas con Bi(III), presentan un espectro de emisión muy similar entre ellas, mostrando una banda de emisión ubicada en 545nm (color de emisión → verde amarillento) que se asigna a la transición  $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$  del ion  $Bi^{3+}$ , siendo una transición permitida. Aunque, como se menciona en el capítulo 1 del presente trabajo que existen diferentes estados excitados para los compuestos  $s^2$ , la transición que está fuertemente permitida es  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  para absorción y viceversa para emisión [57].

Las intensidades de las bandas de las muestras dopadas con Bi, son mucho mayores a la intensidad de la banda que presenta la muestra sin dopar, pues como activador, la excitación ocurre del estado fundamental  $^1S_0$  al estado excitado  $^3P_1$  o al  $^1P_1$ , pues la transición del mismo estado fundamental al  $^3P_2$  o al  $^3P_0$ , están fuertemente prohibidas [58]. La muestra que presenta mayor intensidad es la  $Y_{0.97}Bi_{0.03}VO_4$ , es decir, la que tiene 3% en mol de  $Bi^{3+}$ . La intensidad disminuye conforme aumenta la concentración del ion  $Bi^{3+}$ , esto debido al fenómeno de relajación transversal el cual indica que a menor distancia de los iones de  $Bi^{3+}$ , el proceso de emisión es aniquilado.

Las bandas del espectro de emisión son bastante anchas, debido a que cuando el  $YVO_4$  ha sido dopado con elementos del bloque s, los electrones más externos son los de la capa s perturbándose considerablemente el campo cristalino [59].

### 3.3.4 Tiempos de decaimiento

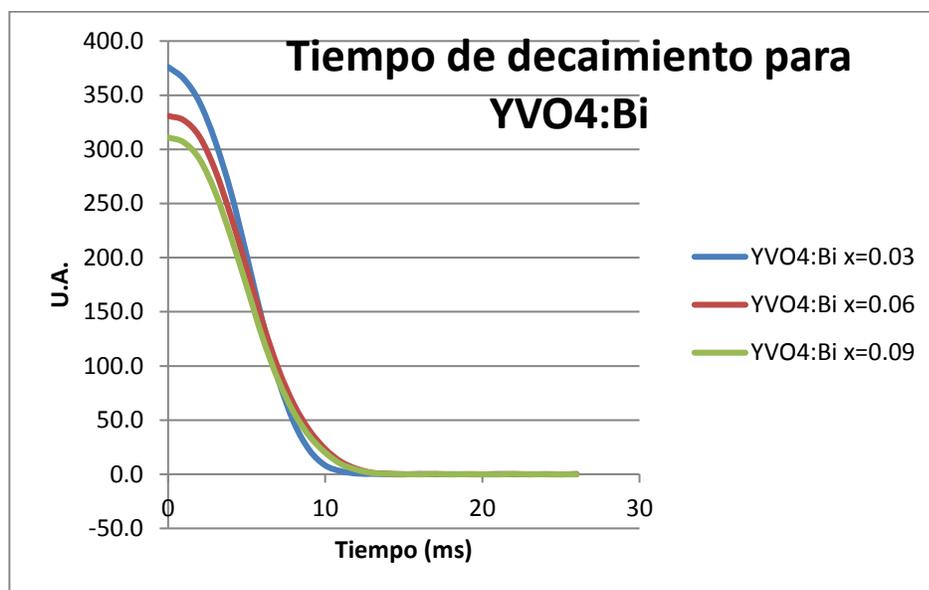


Figura 3.14. Gráfica de tiempos de decaimiento de  $Y_{1-x}Bi_xVO_4$  para  $x=0.00, 0.03, 0.06, 0.09$ .

La curva de decaimiento presenta un comportamiento doble exponencial (ecuación 2), donde el tiempo representa el lapso que transcurre después de quitar la fuente de excitación, es decir, en disminuir hasta  $1/e$  de su valor máximo de intensidad.

Ecuación de doble exponencial:  $I = A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right)$  (2), donde  $I$  es la intensidad de la luminiscencia,  $A_1$  y  $A_2$  son constantes,  $t$  es el tiempo y  $\tau_n$  son los tiempos de decaimiento de los componentes exponenciales

Los tiempos de decaimiento se muestran en la tabla 3.2:

Tabla 3.2. Presenta los tiempos de decaimiento a diferentes concentraciones del ion activador

Concentración (x)	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	τ <sub>1</sub>	τ <sub>2</sub>	t (ms)
0.03	105.6	89.99	0.014	0.018	0.01609
0.06	149.2	51.01	0.014	0.021	0.01637
0.09	185.9	26.5	0.014	0.026	0.01651

Se presentaron tiempos de decaimiento en el intervalo de los 0.01609 – 0.01651 ms, donde el menor tiempo registrado fue para x=0.03. Esto se asocia también con la relajación cruzada, pues a menor concentración, los procesos de transición se vuelven más rápidos. Los tiempos de decaimiento son función de la concentración del ion activador.

Tabla 3.3. Tabla de resultados finales. Se muestran los resultados sobre tamaño de partícula (obtenido por medio de difracción de rayos X), la longitud de onda de emisión, la longitud de onda de excitación y el tiempo de decaimiento por sistema.

Muestra	Tamaño de partícula (nm)	Long. de onda de excitación (nm)	Long. de onda de emisión (nm)	Color de emisión	Tiempo de decaimiento (s)
YVO <sub>4</sub> (sin dopar)	53.75	325	443	Azul	
Y <sub>0.97</sub> Tb <sub>0.03</sub> VO <sub>4</sub>	57.33	325	470	Azul -cian	1.841x10 <sup>-5</sup>
Y <sub>0.94</sub> Tb <sub>0.06</sub> VO <sub>4</sub>	59.81	325	470	Azul -cian	1.874x10 <sup>-5</sup>
Y <sub>0.91</sub> Tb <sub>0.09</sub> VO <sub>4</sub>	56.25	325	470	Azul-cian	1.885x10 <sup>-5</sup>
Y <sub>0.97</sub> Bi <sub>0.03</sub> VO <sub>4</sub>	44.36	325	545	Verde	1.609x10 <sup>-5</sup>
Y <sub>0.94</sub> Bi <sub>0.06</sub> VO <sub>4</sub>	45.83	325	545	Verde	1.637x10 <sup>-5</sup>
Y <sub>0.91</sub> Bi <sub>0.09</sub> VO <sub>4</sub>	43.33	325	545	Verde	1.651x10 <sup>-5</sup>

La tabla 3.3 muestra los tamaños de partícula (en nm), la longitud de onda de excitación y de emisión (también en nm), el color de emisión y el tiempo de decaimiento (en segundos), de cada sistema.

En esta, se muestra de una manera más clara que el tiempo de decaimiento está en función de la concentración, es decir, tanto mayor sea la cantidad del ion activador, mayor será el tiempo de decaimiento.

Por otra parte, el tamaño de partícula es muy similar en cada sistema, siendo el más pequeño el sistema dopado con bismuto y el más grande el dopado con terbio.

El color de los compuestos de terbio es verde azulado, mientras que el de los de bismuto es verde amarillento, indicando que el sistema dopado con bismuto pierde mayor energía en el proceso de emisión, comparado con el sistema de terbio. Esto puede ser debido a lo que se menciona sobre la perturbación del campo cristalino, ya que eso produce transiciones no radiativas y un mayor corrimiento de Stokes.

### 3.4 Conclusiones

Mediante el método de reacción en estado sólido fue posible obtener los sistemas  $\text{YVO}_4:\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}$ , ambos en una sola fase cristalina del ortovanadato de itrio. Con tamaños promedio de partícula de 56nm – 60nm para el sistema  $\text{YVO}_4:\text{Tb}^{3+}$  y de 43nm – 46nm para el sistema  $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}$ .

A partir de los espectros de excitación obtenidos de la muestra sin dopar y de las dopadas, se determinó que es en la estructura anfitriona donde se da el proceso de absorción de energía y que por lo tanto la estructura anfitriona presenta el fenómeno de luminiscencia de manera intrínseca, dando una banda de emisión de color azul asignada a transferencia de carga ligante-metal-ligante.

A partir de los espectros de emisión del sistema  $\text{YVO}_4:\text{Tb}^{3+}$ , se determina que el sistema es luminiscente, presentando una banda de emisión de color verde azulado que corresponde a la transición electrónica  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$  del ion  $\text{Tb}^{3+}$  en un sitio de coordinación 8. Se observa que la muestra que presentó mayor intensidad de emisión fue la muestra con 3% en mol de Tb ( $x=0.03$ ).

Los tiempos de decaimiento para este sistema son del orden de 0.0184 – 0.0189 ms.

De los espectros de emisión del sistema  $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}$  se concluye que el sistema es luminiscente, presentando una banda de emisión de color verde amarillenta que se asocia a la transición electrónica  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$  del ion  $\text{Bi}^{3+}$ .

Las morfología de las partículas en ambos sistemas es muy similar, pues en las imágenes de microscopía electrónica de barrido se observan partículas en forma de vainas, no aglomeradas, de tamaños 40nm – 60nm, los cuales concuerdan con los valores obtenidos mediante la ecuación de Scherrer de datos de difracción.

Como se puede ver en la tabla de resultados finales, el sistema de bismuto tiene mayor corrimiento de Stokes comparado con el sistema de terbio, debido a que los electrones externos de bismuto son de la capa *s*, teniendo menor protección a los electrones internos y

generando mayor perturbación al campo cristalino. Esto genera transiciones no radiativas que explica el mayor corrimiento de Stokes.

Los sistemas  $\text{YVO}_4:\text{Tb}^{3+}$   $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}$  presentan tiempos de decaimiento muy pequeños por lo que se pueden emplear en las aplicaciones ya mencionadas de fósforos inorgánicos, con excepción en las aplicaciones biomédicas, como la técnicas de bio-imágenes las cuales requieren tiempos largos de decaimiento, mayores a 5 minutos.

## Referencias

- [1] Guillermo Pérez (2011). *Espectrometría*. Recuperado el 5 de septiembre de 2016. [http://www.espectrometria.com/espectro\\_electromagntico](http://www.espectrometria.com/espectro_electromagntico)
- [2] IUPAC (2005). *IUPAC Gold Book*. Recuperado el 5 de febrero de 2017. <https://goldbook.iupac.org/>
- [3] Wikipedia. *Planck's law*. Recuperado el 10 de septiembre de 2016. [http://en.wikipedia.org/wiki/Planck's\\_law\\_of\\_black\\_body\\_radiation](http://en.wikipedia.org/wiki/Planck's_law_of_black_body_radiation)
- [4] Cedrón J.; Landa V.; Robles J. (2011). *Química general*. Recuperado el 5 de febrero de 2017. <http://corinto.pucp.edu.pe/quimicageneral/contenido/35-enlace-metalico.html>
- [5] Fernández Osorio A., Rivera C.E., Vázquez-Olmos A., Chávez J. (2015). Luminescent ceramic nano-pigments based on terbium-doped zinc aluminate: Synthesis, properties and performance, *Dyes and Pigments* (119) 22-29.
- [6] Universidad Autónoma de México (2006). *Espectrofluorimetría*. Recuperado el 10 de octubre de 2016. <http://www.ibt.unam.mx/computo/pdfs/met/espectrofluorimetria.pdf>
- [7] A. Kitai. (2008). *Luminescent Materials and Applications*. John Wiley & Sons, Ontario.
- [8] Burns R. G.(1993) *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*. Cambridge University Press, Cambridge.
- [9] Leverenz H.W. (1950). *An Introduction to Luminescence of Solids*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [10] Ronda C.R. (2008). *Luminescence: from Theory to Applications*. Wiley-VCH, Weinheim.
- [11] Dexter D.L., Shulman J.H. (1954). Theory of concentration quenching in inorganic phosphors. *J. Chem. Phys.* (22) 1063-70.
- [12] Nakajima S., Tamatani M. (1999). *Phosphor Handbook*. S. Shionoya, W.M. Yen Eds., CRC Press, Boca Raton.
- [13] Blasse G. (1994). *Luminescence and energy transfer*. Utrecht University, Springer-Verlag, Utrecht.
- [14] Universidad Nacional Autónoma de México (2011). *Fonones: Cuasipartículas de calor y sonido*. Recuperado el 8 de enero de 2017. [http://www.cienciorama.unam.mx/a/pdf/283\\_cienciorama.pdf](http://www.cienciorama.unam.mx/a/pdf/283_cienciorama.pdf)

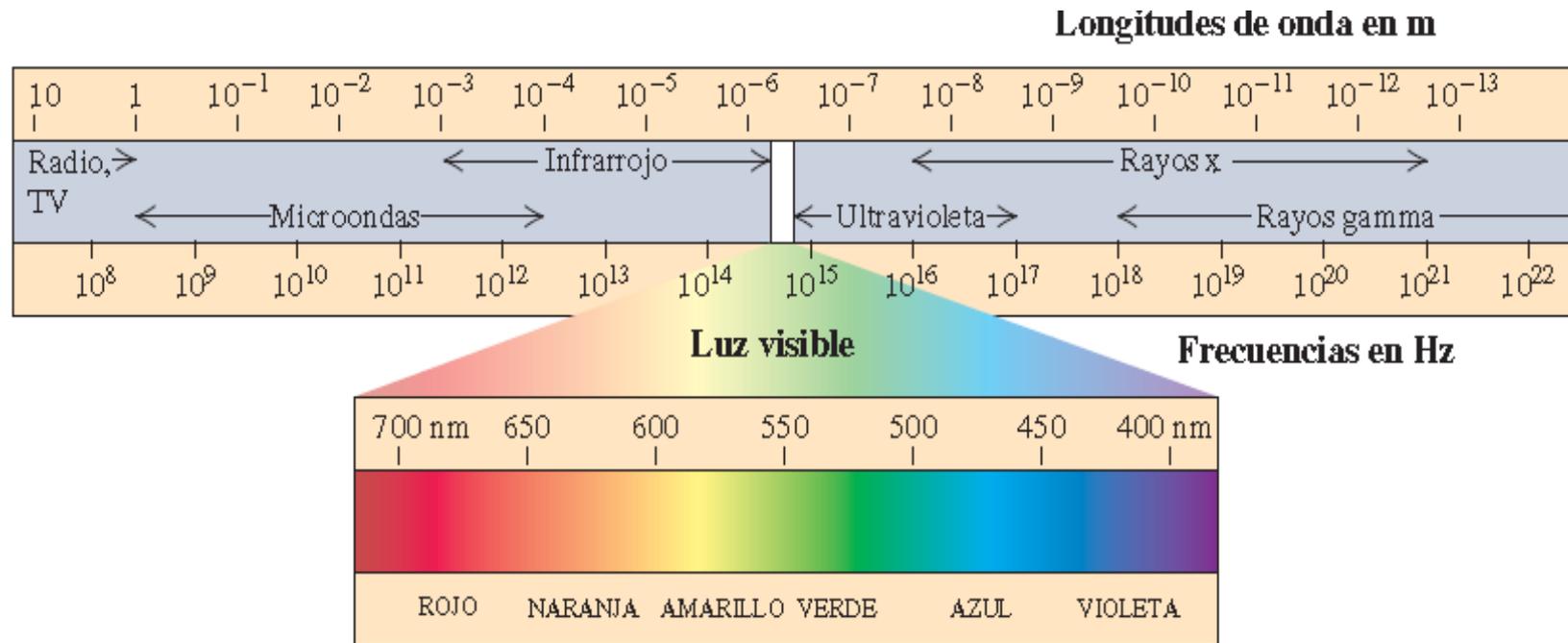
- [15] Hübner S. (1978). *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*. Academic Press, New York.
- [16] Henderson B., Imbusch G.F. (1989). *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Clarendon Press, Oxford.
- [17] Blasse G., Grabmaier B.C. (1994). *Luminescent Materials*, Utrecht University, Springer-Verlag, Utrecht.
- [18] Universidad Nacional Autónoma de México. (2013). *Acoplamiento de Russell Saunders*. Recuperado el 8 de noviembre de 2016.  
[http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Espectroscopiaelectronica\\_11898.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Espectroscopiaelectronica_11898.pdf)
- [19] M. Inokuti, F. Hirayama. (1965). Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence. *J. Chem. Phys.* (43) 1978.
- [20] Kaminskii A. (1996). *Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes*. CRC Press, Boca Raton.
- [21] Griffith, J.S. (1961). *Theory of Transition-Metal Ions*, Cambridge University Press, Cambridge.
- [22] García Solé J., Bausá L.E., Jaque D. (2005). *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. John Wiley & Sons, Ontario.
- [23] Gaft M., Reisfeld R., Panczer G. (2015). *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. Second Edition, Springer Mineralogy.
- [24] P. Boutinaud, E. Cavalli, Chem. Phys. Lett. 503 (2011) p. 239.
- [25] Judd, B.R. (1962) Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Phys. Rev.* (127) 750.
- [26] Ofelt, G.S. (1962) Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *J. Chem. Phys.* (37) 511.
- [27] P. Boutinaud, P. Putaj, R. Mahiou, E. Cavalli, A. Speghini, M. Bettinelli. (2007). The electronic structure of lanthanide impurities in TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub> and related compounds. *Journal of Solid State and Technology*. (40) 209.
- [28] Montaña, J. (2011). *Teoría de tierras*. Universidad del Norte, Colombia.
- [29] LibreTexts (2009). *Chemistry libre texts*. Recuperado: 18 de septiembre de 2016.  
[https://chem.libretexts.org/Core/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry/Fundamentals/Dexter\\_Energy\\_Transfer](https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Fundamentals/Dexter_Energy_Transfer).

- [30] Bruno Henríquez (2014). *La luz sin llamas: breve historia de la luminiscencia*. Recuperado: 28 de septiembre de 2016.  
<http://www.cubasolar.cu/biblioteca/energia/Energia14/HTML/articulo07.htm>.
- [31] Royal Swedish Academy of Sciences (2014). *Efficient light emitting diodes leading to bright and energy saving white light sources*. Recuperado el 8 de enero de 2017.  
[https://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2014/advanced-physicsprize2014.pdf](https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2014/advanced-physicsprize2014.pdf)
- [32] Nobel media (2014). *Nobel prize*. Recuperado: 16 de octubre de 2016.  
[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2014/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2014/)
- [33] West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its applications*. Student edition, Reino Unido: Wiley, p. 96.
- [34] Merino Casals M. (2012). Diagramas y transformaciones de fase. *Química de Materiales REDUCA*. 4(99)
- [35] Universidad Autónoma de México (2011). *Vanadio*. Recuperado: 11 de noviembre de 2016. <https://www.uam.es/docencia/elementos/spV21/conmarcos/elementos/v.html>.
- [36] Universidad Autónoma de México (2011). *Vanadio*. Recuperado: 11 de noviembre de 2016.  
<https://www.uam.es/docencia/museovir/web/Museovirtual/tperiodica/elementos2/v.htm>
- [37] Riwozki, K., Haase, M. (1998). Wet-chemical synthesis of doped colloidal nanoparticles: YVO<sub>4</sub> : Ln (Ln = Eu, Sm, Dy). *J. Phys. Chem. B*. 102(50): 10129-35.
- [38] West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its applications*. Student edition, Reino Unido: Wiley, p. 187.
- [39] Jihong Li, Jie Liu, Xibin Yu. (2011). Synthesis and luminescence properties of Bi<sup>3+</sup> doped YVO<sub>4</sub> phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*. (509), 9897– 9900
- [40] Jorlink (2013). *Láser de vanadatos con tierras raras*. Recuperado el 8 de noviembre de 2016.  
[http://www.jorlinkmex.com.mx/index.php?option=com\\_content&view=article&id=20&Itemid=116](http://www.jorlinkmex.com.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=20&Itemid=116)
- [41] UNS (2011). *Espectroscopía luminiscente*. Recuperado el 21 de octubre de 2011.  
[http://biblioteca.uns.edu.pe/saladocentes/archivos/curzoz/espectroscopia\\_luminiscente.doc](http://biblioteca.uns.edu.pe/saladocentes/archivos/curzoz/espectroscopia_luminiscente.doc)
- [42] West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its applications*. Student edition, Reino Unido: Wiley, p. 229.

- [43] Universidad Nacional Autónoma de México (2007). *Difracción de Rayos X*. Recuperado el 13 de enero de 2017. <http://depa.fquim.unam.mx/jesusht/03-rayosX-crista-SA.pdf>
- [44] West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its applications*. Student edition, Reino Unido: Wiley, p. 241.
- [45] Universidad Nacional Autónoma de México (sin fecha). *Cristalografía*. Recuperado el 20 de noviembre de 2016. <http://www.ibt.unam.mx/computo/pdfs/met/Cristalografia.pdf>
- [46] Ecath (sin fecha). *Espectroscopía de fluorescencia*  
[ecaths1.s3.amazonaws.com/.../1534887501.Fluorescencia%20para%202011.pdf](http://ecaths1.s3.amazonaws.com/.../1534887501.Fluorescencia%20para%202011.pdf)
- [47] Claudio Pérez (2009). *Métodos luminiscentes*. Recuperado el 3 de enero de 2017 [http://ocw.usal.es/ciencias-experimentales/analisis-aplicado-a-la-ingenieria-quimica/contenidos/course\\_files/Tema\\_4.pdf](http://ocw.usal.es/ciencias-experimentales/analisis-aplicado-a-la-ingenieria-quimica/contenidos/course_files/Tema_4.pdf)
- [48] García Solé J., Bausá L.E., Jaque D. (2005). *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. John Wiley & Sons, Ontario.
- [49] West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its applications*. Student edition, Reino Unido: Wiley, p. 276.
- [50] International Centre of Diffraction Data (ICDD) 12 Campus Boulevard Newton Square, PA 19073-3273 U.S.A
- [51] X Powder (2004). *Programa para el análisis por difracción de rayos X*. Recuperado el 4 de enero de 2017. [http://xpowder.com/download/xpowder\\_sp.pdf](http://xpowder.com/download/xpowder_sp.pdf).
- [52] Xianju Z. , Xiaodong Y., Tengjiao X. , Kaining Z., Tianyu C. , Hao Y. (2013). Luminescence properties and energy transfer of host sensitized CaMoO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> Green phosphors. *Journal of Rare earths*. (37) 655.
- [53] C.H. Liang, Y.C. Chang, Y.S. Chang. (2008) Synthesis and photoluminescence characteristics of color-tunable BaY<sub>2</sub>, ZnO<sub>5</sub>: Eu<sup>3+</sup> phosphors. *Appl. Phys. Lett.* (93) 211902.
- [54] A.S. Souza, L.A. Nunes, et.al. (2015). On the quenching of trivalent terbium luminescence by ligand low lying triplet state energy and the role of the 7F<sub>5</sub> level. *Journal of Luminiscence*. (167) 167-171
- [55] J.Y. Sun, J.C. Zhu, X.Y. Zhang, Z.G. Xia, H.Y. Du (2012). *J. Lumin.* (132) 937–2942.
- [56] D. Xihua, Z. Weiren, S. Enhai, D. Linlin, F. Xiabing, M. Huachu, (2012). *J. Rare Earths* (30) 739.

- [57] C.C. Lin, Y.S. Tang, S.F. Hu, R.S. Liu. (2009)  $\text{KBaPO}_4:\text{Ln}$  (Ln=Eu, Tb, Sm) phosphors for UV excitable white light-emitting diodes. *J. Lumin.* (129) 1682–1684.
- [58] Jihong Li, Jie Liu, Xibin Yu. (2011). Synthesis and luminescence properties of  $\text{Bi}^{3+}$  doped  $\text{YVO}_4$  phosphors. *Journal of Alloys and Compounds.* (509), 9897– 9900.
- [59] F. Wang, H.W. Song, G.H. Pan, L.B. Fan, B.A. Dong, L.N. Liu, X. Bai, R.F. Qin, X.G. Ren, Z.H. Zheng, S.Z. Lu (2008). Yellowish green-emmitting  $\text{KSrPO}_4:\text{Tb}^{3+}$  phosphors with various doping concentrations prepared by using microwave assisted sintering. *J. Lumin.* 128 2013–2018.

Anexo 1. Espectro electromagnético



## Anexo 2. Cálculos

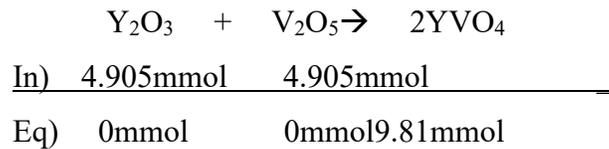
Para los cálculos correspondientes se toman en cuenta las siguientes masas moleculares:

Masa molecular de las especies:

Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 225.81g/mol	Y <sub>0.91</sub> Tb <sub>0.09</sub> VO <sub>4</sub> = 210.15g/mol
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 181.88g/mol	Y <sub>0.97</sub> Bi <sub>0.03</sub> VO <sub>4</sub> = 207.45g/mol
YVO <sub>4</sub> = 203.84g/mol	Y <sub>0.94</sub> Bi <sub>0.06</sub> VO <sub>4</sub> = 211.05g/mol
Y <sub>0.97</sub> Tb <sub>0.03</sub> VO <sub>4</sub> = 205.95g/mol	Y <sub>0.91</sub> Bi <sub>0.09</sub> VO <sub>4</sub> = 214.65g/mol
Y <sub>0.94</sub> Tb <sub>0.06</sub> VO <sub>4</sub> = 208.05g/mol	

2.1 Síntesis de YVO<sub>4</sub> (sin dopar):

$$2g \text{ YVO}_4 \left( \frac{1 \text{ mol YVO}_4}{203.84 \text{ g YVO}_4} \right) \left( \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} \right) = 9.81 \text{ mmol YVO}_4$$



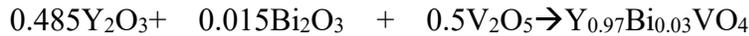
$$4.905 \text{ mmol Y}_2\text{O}_3 \left( \frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) \left( \frac{225.81 \text{ g Y}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Y}_2\text{O}_3} \right) = \mathbf{1.1078 \text{ g de Y}_2\text{O}_3}$$

$$4.905 \text{ mmol V}_2\text{O}_5 \left( \frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) \left( \frac{181.88 \text{ g V}_2\text{O}_5}{1 \text{ mol V}_2\text{O}_5} \right) = \mathbf{0.8958 \text{ g de V}_2\text{O}_5}$$

2.2 Síntesis de  $Y_{1-x}Bi_xVO_4$  para  $x= 0.03, 0.06$  y  $0.09$  por el método de reacción en estado sólido

- $Y_{0.97}Bi_{0.03}VO_4$

$$2g Y_{0.97}Bi_{0.03}VO_4 \left( \frac{1 mol Y_{0.97}Bi_{0.03}VO_4}{207.4471 g Y_{0.97}Bi_{0.03}VO_4} \right) \left( \frac{1000 mmol}{1 mol} \right) = 9.6410 mmol Y_{0.97}Bi_{0.03}VO_4$$



In)	4.6759mmol	0.1446mmol	4.8205mmol
Eq)	0mmol	0mmol	0mmol
			9.6410mmol

$$4.6759 mmol Y_2O_3 \left( \frac{1 mol}{1000 mmol} \right) \left( \frac{225.81 mol Y_2O_3}{1 mol Y_2O_3} \right) = \mathbf{1.0556 g de Y_2O_3}$$

$$0.1446 mmol Bi_2O_3 \left( \frac{1 mol}{1000 mmol} \right) \left( \frac{465.9593 g Bi_2O_3}{1 mol Bi_2O_3} \right) = \mathbf{0.0674 g de Bi_2O_3}$$

$$4.8205 mmol V_2O_5 \left( \frac{1 mol}{1000 mmol} \right) \left( \frac{181.88 g V_2O_5}{1 mol V_2O_5} \right) = \mathbf{0.8768 g de V_2O_5}$$

- $Y_{0.94}Bi_{0.06}VO_4$

$$2g Y_{0.94}Bi_{0.06}VO_4 \left( \frac{1 mol Y_{0.94}Bi_{0.06}VO_4}{211.0494 g Y_{0.94}Bi_{0.06}VO_4} \right) \left( \frac{1000 mmol}{1 mol} \right) = 9.4765 mmol Y_{0.94}Bi_{0.06}VO_4$$



In)	4.4539mmol	0.2843mmol	4.7382mmol
Eq)	0mmol	0mmol	0mmol
			9.4765mmol

$$4.4539\text{mmol } Y_2O_3 \left( \frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left( \frac{225.81\text{mol } Y_2O_3}{1\text{mol } Y_2O_3} \right) = \mathbf{1.0057\text{g de } Y_2O_3}$$

$$0.2843\text{mmol } Bi_2O_3 \left( \frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left( \frac{465.9593\text{g } Bi_2O_3}{1\text{mol } Bi_2O_3} \right) = \mathbf{0.1325\text{g de } Bi_2O_3}$$

$$4.7382\text{mmol } V_2O_5 \left( \frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left( \frac{181.88\text{g } V_2O_5}{1\text{mol } V_2O_5} \right) = \mathbf{0.8618\text{g de } V_2O_5}$$

- $Y_{0.91}Bi_{0.09}VO_4$

$$2\text{g } Y_{0.91}Bi_{0.09}VO_4 \left( \frac{1\text{mol } Y_{0.91}Bi_{0.09}VO_4}{214.6516\text{g } Y_{0.91}Bi_{0.09}VO_4} \right) \left( \frac{1000\text{mmol}}{1\text{mol}} \right) \\ = 9.3174\text{mmol } Y_{0.91}Bi_{0.09}VO_4$$



	In) 4.2394mmol	0.4193mmol	4.6587mmol
--	----------------	------------	------------

Eq)	0mmol	0mmol	0mmol	9.3174mmol
-----	-------	-------	-------	------------

$$4.2394\text{mmol } Y_2O_3 \left( \frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left( \frac{225.81\text{mol } Y_2O_3}{1\text{mol } Y_2O_3} \right) = \mathbf{0.9578\text{g de } Y_2O_3}$$

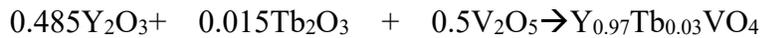
$$0.4193\text{mmol } Bi_2O_3 \left( \frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left( \frac{465.9593\text{g } Bi_2O_3}{1\text{mol } Bi_2O_3} \right) = \mathbf{0.1952\text{g de } Bi_2O_3}$$

$$4.6587\text{mmol } V_2O_5 \left( \frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left( \frac{181.88\text{g } V_2O_5}{1\text{mol } V_2O_5} \right) = \mathbf{0.8475\text{g de } V_2O_5}$$

2.3 Síntesis de  $Y_{1-x}Tb_xVO_4$  para  $x= 0.03, 0.06$  y  $0.09$  mediante el método de reacción en estado sólido

- $Y_{0.97}Tb_{0.03}VO_4$

$$2g Y_{0.97}Tb_{0.03}VO_4 \left( \frac{1mol Y_{0.97}Tb_{0.03}VO_4}{205.9455 g Y_{0.97}Tb_{0.03}VO_4} \right) \left( \frac{1000mmol}{1mol} \right) = 9.7113mmol Y_{0.97}Tb_{0.03}VO_4$$



In)	4.7099mmol	0.1457mmol	4.8556mmol
-----	------------	------------	------------

Eq)	0mmol	0mmol	0mmol	9.7113mmol
-----	-------	-------	-------	------------

$$4.7099mmol Y_2O_3 \left( \frac{1mol}{1000mmol} \right) \left( \frac{225.81mol Y_2O_3}{1mol Y_2O_3} \right) = \mathbf{1.0636g de Y_2O_3}$$

$$0.1457mmol Tb_2O_3 \left( \frac{1mol}{1000mmol} \right) \left( \frac{365.85g Tb_2O_3}{1mol Tb_2O_3} \right) = \mathbf{0.0546g de Tb_2O_3}$$

$$4.8557mmol V_2O_5 \left( \frac{1mol}{1000mmol} \right) \left( \frac{181.88g V_2O_5}{1mol V_2O_5} \right) = \mathbf{0.8836g de V_2O_5}$$

- $Y_{0.94}Tb_{0.06}VO_4$

$$2g Y_{0.94}Tb_{0.06}VO_4 \left( \frac{1mol Y_{0.94}Tb_{0.06}VO_4}{208.0461 g Y_{0.94}Tb_{0.06}VO_4} \right) \left( \frac{1000mmol}{1mol} \right) = 9.6132mmol Y_{0.94}Tb_{0.06}VO_4$$



In)	4.5182mmol	0.2884mmol	4.8066mmol
-----	------------	------------	------------

Eq)	0mmol	0mmol	0mmol	9.6132mmol
-----	-------	-------	-------	------------

$$4.5182\text{mmol } Y_2O_3 \left( \frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left( \frac{225.81\text{mol } Y_2O_3}{1\text{mol } Y_2O_3} \right) = \mathbf{1.0203\text{g de } Y_2O_3}$$

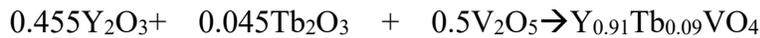
$$0.2884\text{mmol } Tb_2O_3 \left( \frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left( \frac{365.85\text{g } Tb_2O_3}{1\text{mol } Tb_2O_3} \right) = \mathbf{0.1055\text{g de } Tb_2O_3}$$

$$4.8066\text{mmol } V_2O_5 \left( \frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left( \frac{181.88\text{g } V_2O_5}{1\text{mol } V_2O_5} \right) = \mathbf{0.8742\text{g de } V_2O_5}$$

- $Y_{0.91}Tb_{0.09}VO_4$

$$2\text{g } Y_{0.91}Tb_{0.09}VO_4 \left( \frac{1\text{mol } Y_{0.91}Tb_{0.09}VO_4}{210.1467\text{g } Y_{0.91}Tb_{0.09}VO_4} \right) \left( \frac{1000\text{mmol}}{1\text{mol}} \right)$$

$$= 9.5172\text{mmol } Y_{0.91}Tb_{0.09}VO_4$$



In)	4.3303mmol	0.4283mmol	4.7586mmol	
Eq)	0mmol	0mmol	0mmol	9.5172mmol

$$4.3303\text{mmol } Y_2O_3 \left( \frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left( \frac{225.81\text{mol } Y_2O_3}{1\text{mol } Y_2O_3} \right) = \mathbf{0.9778\text{g de } Y_2O_3}$$

$$0.4283\text{mmol } Tb_2O_3 \left( \frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left( \frac{365.85\text{g } Tb_2O_3}{1\text{mol } Tb_2O_3} \right) = \mathbf{0.1567\text{g de } Tb_2O_3}$$

$$4.758\text{mmol } V_2O_5 \left( \frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left( \frac{181.88\text{g } V_2O_5}{1\text{mol } V_2O_5} \right) = \mathbf{0.8655\text{g de } V_2O_5}$$

### Anexo 3. Tarjeta del sistema YVO<sub>4</sub>

01-082-1968

Jan 23, 2017 9:41 PM (ma)

Status Primary QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Y (V O<sub>4</sub>)  
 Empirical Formula: O<sub>4</sub> V Y Weight %: O31.39 V24.99 Y43.61 Atomic %: O66.67 V16.67 Y16.67 ANX: ABX4  
 Compound Name: Yttrium Vanadium Oxide Mineral Name: Wakefieldite-(Y), syn Common Name: yttrium vanadate

Radiation: CuKα λ: 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/lc: 5.84

SYS: Tetragonal SPGR: I41/amd (141)

Author's Cell [ AuthCell a: 7.1183(1)Å AuthCell c: 6.2893(1)Å AuthCell Vol: 318.68Å<sup>3</sup> AuthCell Z: 4.00

AuthCell MolVol: 79.67 Author's Cell Axial Ratio [ c/a: 0.884 ]

Density [ Dcalc: 4.249g/cm<sup>3</sup> Dstruc: 4.25g/cm<sup>3</sup> ] SS/FOM: F(30) = 155.4(0.0057, 34)

Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor) R-factor: 0.038

Space Group: I41/amd (141) Molecular Weight: 203.85

Crystal Data [ XtlCell a: 7.118Å XtlCell b: 7.118Å XtlCell c: 6.289Å XtlCell α: 90.00° XtlCell β: 90.00°

XtlCell γ: 90.00° XtlCell Vol: 318.68Å<sup>3</sup> XtlCell Z: 4.00 ]

Crystal Data Axial Ratio [ c/a: 0.884 a/b: 1.000 c/b: 0.884 ]

Reduced Cell [ RedCell a: 5.935Å RedCell b: 5.935Å RedCell c: 5.935Å RedCell α: 106.30°

RedCell β: 106.30° RedCell γ: 116.01° RedCell Vol: 159.34Å<sup>3</sup> ]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: tI24.00 Prototype Structure: Zr Si O<sub>4</sub> Prototype Structure (Alpha Order): O<sub>4</sub> Si Zr

Subfile(s): Mineral Related (Mineral, Synthetic), ICSD Pattern, Inorganic, Common Phase Entry Date: 07/27/2010

Last Modification Date: 01/17/2013

#### References:

Type	DOI	Reference
------	-----	-----------

Primary Reference		Calculated from ICSD using POWD-12++.
-------------------	--	---------------------------------------

Structure		"Crystal structure refinements of zircon-type M V O <sub>4</sub> (M = Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)". Chakoumakos, B.C., Abraham, M.M., Boatner, L.A. J. Solid State Chem. 109, 197 (1994).
-----------	--	--

Database Comments: ANX: ABX4. Analysis: O<sub>4</sub> V<sub>1</sub> Y<sub>1</sub>. Formula from original source: Y (V O<sub>4</sub>). ICSD Collection Code: 78074. Calculated Pattern Original Remarks: Zircon structure type. Wyckoff Sequence: h b a(I41/AMDZ). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

#### d-Spacings (85) - 01-082-1968 (Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056Å

2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*
18.8122	4.713180	95	1	0	1		80.9731	1.186380	33	6	0	0		109.6021	0.942636	3	4	3	5	
24.9980	3.559150	999	2	0	0		81.6464	1.178290	40m	4	0	4		114.6312	0.915194	37m	6	2	4	
31.4711	2.840290	5	2	1	1		81.6464	1.178290	m	5	0	3		114.6312	0.915194	m	7	0	3	
33.5752	2.666950	595	1	1	2		82.3625	1.169850	10	2	1	5		115.4144	0.911219	5	5	2	5	
35.6448	2.516700	147	2	2	0		84.0606	1.150490	4	6	1	1		117.2956	0.901983	1	6	5	1	
38.1569	2.356590	53	2	0	2		85.1966	1.138030	68	5	3	2		118.5759	0.895940	42	7	3	2	
40.6040	2.220030	97	3	0	1		86.3752	1.125500	35	6	2	0		119.5658	0.891399	1	1	0	7	
45.0427	2.011030	58	1	0	3		87.0415	1.118590	71m	4	2	4		119.9233	0.889787	9	8	0	0	
48.2755	1.883640	62	3	2	1		87.0415	1.118590	m	5	2	3		120.1027	0.888983	11	3	3	6	
49.7738	1.830390	499	3	1	2		87.7525	1.111350	1	3	0	5		120.7455	0.886133	1	7	2	3	
51.2966	1.779570	139	4	0	0		89.4383	1.094720	1	5	4	1		123.5220	0.874343	4	8	1	1	
52.2003	1.750870	8	2	1	3		93.1215	1.060840	7	3	2	5		125.9515	0.864692	5	2	1	7	
55.1194	1.664850	5	4	1	1		93.2552	1.059670	3	6	2	2		126.3356	0.863221	10	8	2	0	
57.8855	1.591700	95	4	2	0		94.8105	1.046350	9	6	3	1		128.0623	0.856788	1	6	1	5	
58.6681	1.572320	27m	0	0	4		95.1010	1.043920	1	5	1	4		128.2313	0.856174	1	8	0	2	
58.6681	1.572320	m	3	0	3		97.2872	1.026200	30	1	1	6		130.6145	0.847802	1	7	1	4	
59.6492	1.548780	3	4	0	2		97.8467	1.021820	7	6	1	3		133.5437	0.838225	48	5	1	6	
62.7129	1.480280	141	3	3	2		98.5188	1.016640	3	4	1	5		134.2514	0.836025	36m	6	4	4	
64.7658	1.438230	84m	2	0	4		100.0012	1.005520	1	2	0	6		134.2514	0.836025	m	6	5	3	
64.7658	1.438230	m	3	2	3		100.2273	1.003860	2	7	0	1		135.2508	0.832992	3m	5	4	5	
65.6940	1.420140	1	4	2	2		102.5801	0.987131	26	6	4	0		135.2508	0.832992	m	8	2	2	
67.3863	1.388530	23	4	3	1		103.2629	0.982457	24m	4	4	4		137.6984	0.825919	4	8	3	1	
70.5710	1.333470	78m	2	2	4		103.2629	0.982457	m	5	4	3		140.7556	0.817770	2	3	2	7	
70.5710	1.333470	m	4	1	3		105.7372	0.966167	3	7	2	1		142.3971	0.813698	3	7	4	3	
73.0921	1.293570	1	5	2	1		106.0371	0.964260	3	5	3	4		143.5017	0.811074	1	6	3	5	
73.3928	1.289010	6	3	1	4		106.9159	0.958751	53	7	1	2		146.9633	0.803439	1	7	3	4	
74.2701	1.275940	81	5	1	2		108.3124	0.950240	33	3	1	6		148.5427	0.800244	30	7	5	2	
75.4881	1.258350	24	4	4	0		108.8503	0.947039	19m	6	0	4								
76.9043	1.238670	1	1	0	5		108.8503	0.947039	m	6	3	3								

#### d-Spacings (85) - 01-082-1968 (Variable Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056Å

2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*
18.8122	4.713180	76	1	0	1		31.4711	2.840290	11	2	1	1		35.6448	2.516700	212	2	2	0	
24.9980	3.559150	1000	2	0	0		33.5752	2.666950	796	1	1	2		38.1569	2.356590	85	2	0	2	

01-082-1968

Jan 23, 2017 9:41 PM

$2\theta$	$d(\text{\AA})$	I	h	k	l	*	$2\theta$	$d(\text{\AA})$	I	h	k	l	*	$2\theta$	$d(\text{\AA})$	I	h	k	l	*	
40.6040	2.220030	160	3	0	1		84.0606	1.150490	17	6	1	1		114.6312	0.915194	m	7	0	3		
45.0427	2.011030	107	1	0	3		85.1966	1.138030	217	5	3	2		115.4144	0.911219	24	5	2	5		
48.2755	1.883640	122	3	2	1		86.3752	1.125500	115	6	2	0		117.2956	0.901983	9	6	5	1		
49.7738	1.830390	971	3	1	2		87.0415	1.118590	230m	4	2	4		118.5759	0.895940	171	7	3	2		
51.2966	1.779570	282	4	0	0		87.0415	1.118590	m	5	2	3		119.5658	0.891399	9	1	0	7		
52.2003	1.750870	21	2	1	3		87.7525	1.111350	8	3	0	5		119.9233	0.889787	41	8	0	0		
55.1194	1.664850	16	4	1	1		89.4383	1.094720	8	5	4	1		120.1027	0.888983	49	3	3	6		
57.8855	1.591700	217	4	2	0		93.1215	1.060840	28	3	2	5		120.7455	0.886133	9	7	2	3		
58.6681	1.572320	66m	0	0	4		93.2552	1.059670	15	6	2	2		123.5220	0.874343	21	8	1	1		
58.6681	1.572320	m	3	0	3		94.8105	1.046350	35	6	3	1		125.9515	0.864692	25	2	1	7		
59.6492	1.548780	12	4	0	2		95.1010	1.043920	8	5	1	4		126.3356	0.863221	46	8	2	0		
62.7129	1.480280	343	3	3	2		97.2872	1.026200	109	1	1	6		128.0623	0.856788	9	6	1	5		
64.7658	1.438230	212m	2	0	4		97.8467	1.021820	29	6	1	3		128.2313	0.856174	9	8	0	2		
64.7658	1.438230	m	3	2	3		98.5188	1.016640	15	4	1	5		130.6145	0.847802	9	7	1	4		
65.6940	1.420140	7	4	2	2		100.0012	1.005520	9	2	0	6		133.5437	0.838225	208	5	1	6		
67.3863	1.388530	64	4	3	1		100.2273	1.003860	12	7	0	1		134.2514	0.836025	158m	6	4	4		
70.5710	1.333470	212m	2	2	4		102.5801	0.987131	98	6	4	0		134.2514	0.836025	m	6	5	3		
70.5710	1.333470	m	4	1	3		103.2629	0.982457	92m	4	4	4		135.2508	0.832992	18m	5	4	5		
73.0921	1.293570	8	5	2	1		103.2629	0.982457	m	5	4	3		135.2508	0.832992	m	8	2	2		
73.3928	1.289010	21	3	1	4		105.7372	0.966167	16	7	2	1		137.6984	0.825919	22	8	3	1		
74.2701	1.275940	230	5	1	2		106.0371	0.964260	16	5	3	4		140.7556	0.817770	14	3	2	7		
75.4881	1.258350	73	4	4	0		106.9159	0.958751	201	7	1	2		142.3971	0.813698	18	7	4	3		
76.9043	1.238670	8	1	0	5		108.3124	0.950240	128	3	1	6		143.5017	0.811074	9	6	3	5		
80.9731	1.186380	104	6	0	0		108.8503	0.947039	76m	6	0	4		146.9633	0.803439	9	7	3	4		
81.6464	1.178290	125m	4	0	4		108.8503	0.947039	m	6	3	3		148.5427	0.800244	138	7	5	2		
81.6464	1.178290	m	5	0	3		109.6021	0.942636	16	4	3	5									
82.3625	1.169850	35	2	1	5		114.6312	0.915194	148m	6	2	4									