



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

**Síntesis y Propiedades Luminiscentes de los Fósforos
 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA:
LUIS ALEJANDRO MORENO SÁNCHEZ**

**DIRECTORA DE TESIS:
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
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

**M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE**

**ATN: I.A. 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 fósforos CaWO₄:Eu 3+ y CaWO₄:Tb 3+.

Que presenta el pasante: Luis Alejandro Moreno Sánchez
Con número de cuenta: 412006382 para obtener el Título de la carrera: Ingeniería Química

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

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 26 de Mayo de 2017.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dra. Ana Leticia Fernández Osorio	
VOCAL	Dr. Adolfo Eduardo Obaya Valdivia	
SECRETARIO	Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez	
1er. SUPLENTE	Dr. Alejandro Solano Peralta	
2do. SUPLENTE	M. en C. Sandy María Pacheco Ortín	

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

Agradecimientos.

A la UNAM y a la FES-Cuautitlán, por todas las grandes experiencias que me brindaron. A todos los académicos que me forjaron e inspiraron, en especial al I.Q Carlos Orozco, a la I.Q Paula Alvares Fernández, al M. en C. Pablo Hernández Matamoros y la M. en C. Miriam Aidé Castillo Rodríguez. A todos ustedes gracias por sus enseñanzas, siempre serán un ejemplo para mí.

Al proyecto PAPIIT IT101416 DGAPA-UNAM por el apoyo para la elaboración de este trabajo de tesis.

A mi asesora de tesis, la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio, por su valioso tiempo y paciencia en la elaboración de este trabajo, le agradezco de todo corazón el apoyo en esta última etapa de mi formación profesional para convertirme, orgullosamente, en ingeniero químico de esta máxima casa de estudios.

A mis sinodales, al Dr. Adolfo Eduardo Obaya Valdivia, la Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez, al Dr. Alejandro Solano Peralta y la Dra. Sandy María Pacheco Ortín. Gracias por su valioso tiempo.

A la preparatoria Sor Juana Inés de la Cruz, por otorgarme las herramientas necesarias para mi formación académica. Nunca olvidare a los catedráticos que me inspiraron y plasmaron mi camino hasta lo que soy ahora. ¡Gracias infinitas!

A mis padres Juana y Mario, por su paciencia y sacrificio para brindarme la oportunidad de tener una formación profesional, todos mis logros son y serán por siempre de ustedes. Los amo.

A mi hermana Liliana, por ser un modelo a seguir y un ejemplo de excelencia que todo profesionista desea alcanzar, gracias por tu gran apoyo, te quiero.

A mis abuelos por su gran apoyo durante todos estos años.

A mis tíos, Victoria y Esteban, por su apoyo desde mis primeros pasos durante mi formación profesional.

A mis amigos y colegas de generación, IQ 39: Abraham, Cesar, Pepe, Adrián, John, Quero y Roxy. Gracias por todos los buenos momentos que pase a su lado. Porque hicieron de este camino, una experiencia inolvidable.

A mi novia Adriana Jaramillo, por su gran amor y apoyo incondicional en todos estos años, por ayudarme a crecer y confiar en mí desde el inicio y no al final. Porque gracias a ti he cumplido muchas metas, siempre serás uno de los pilares más importantes de mi vida. Te amo.

Índice.

Índice de figuras.....	III
Índice de tablas.....	V
Resumen.....	1
Introducción.....	2
CAPITULO 1 Antecedentes.....	3
1.1 Antecedentes históricos.....	3
1.2 Luminiscencia.....	4
1.2.1 Absorción y Emisión en la red cristalina.....	6
1.3 Principio de Franck-Condon.....	7
1.4 Reglas de selección y números cuánticos.....	9
1.5 Términos espectroscópicos.....	11
1.6 Metales de tierras raras.....	13
1.7 Transiciones electrónicas $f-f$	14
1.8 Propiedades del ion Eu^{3+} como activador de luminiscencia.....	16
1.9 Propiedades del ion Tb^{3+} como activador de luminiscencia.....	18
1.10 Tiempos de decaimiento	19
1.11 Soluciones solidas.....	21
1.12 Propiedades físicas y químicas del CaWO_4	23
1.13 Métodos de preparación del CaWO_4	26
1.13.1 Método cerámico	26
1.13.2 Método hidrotérmico	27
1.13.3 Método sol-gel	28
1.14 Técnicas de caracterización	29
1.14.1 Difracción de rayos X	29
1.14.2 Espectroscopia de fluorescencia	32
1.14.3 Microscopia electrónica de barrido.....	34

CAPITULO 2 Objetivos e hipótesis.....	36
2.1 Objetivo general.....	36
2.2 Objetivos particulares.....	36
2.3 Hipótesis.....	36
CAPITULO 3 Materiales y metodología experimental.....	37
3.1 Método cerámico.....	37
CAPITULO 4 Resultados y discusión.....	40
4.1 Resultados de la estructura anfitriona CaWO_4	40
4.1.1 Patrón de difracción de la estructura anfitriona CaWO_4	40
4.1.2 Espectro de excitación y emisión de CaWO_4	41
4.2 Resultados de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$	43
4.2.1 Patrones de difracción de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$	43
4.2.2 Espectros de excitación de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$	47
4.2.3 Espectros de emisión de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$	48
4.2.4 Tiempo de decaimiento de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$	51
4.3 Resultados obtenidos de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$	53
4.3.1 Patrones de difracción de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$	53
4.3.2 Espectros de excitación de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$	57
4.3.3 Espectros de emisión de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$	58
4.3.4 Tiempo de decaimiento de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$	60
4.4 Microscopia electrónica de barrido.....	62
Resumen de resultados.....	63
Usos y aplicaciones de los fósforos CaWO_4 , $\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}^{3+}_{0.06}\text{WO}_4$ y $\text{Ca}_{0.94}\text{Tb}^{3+}_{0.06}\text{WO}_4$	64

Conclusiones.....	65
Referencias bibliográficas.....	66
ANEXO A: Cálculos estequiométricos.....	73
ANEXO B: Tarjeta de identificación.....	76
ANEXO C: Tamaño de partícula.....	80
ANEXO D: Tiempos de decaimiento.....	81

Índice de figuras.

Figura 1.1 (a) Mecanismo de absorción – emisión en el ion activador (A), (b) Mecanismo de absorción – emisión, transferencia de energía del sensibilizador (S) al ion activador (A).....	6
Figura 1.2 Proceso de transferencia de energía del sensibilizador (S) al ion activador (A).....	6
Figura 1.3 Diagrama de Franck-Condon para los estados fundamental y excitado de centros ópticos en sólidos.....	8
Figura 1.4 Representación de los orbitales f	14
Figura 1.5 Europio metálico y su estructura electrónica.....	16
Figura 1.6 Configuración electrónica del estado basal para Eu^{3+}	16
Figura 1.7 Diagrama de energía de Eu^{3+}	17
Figura 1.8 Terbio metálico y su estructura electrónica.....	18
Figura 1.9 Curva de decaimiento luminiscente del tipo monoexponencial, para el complejo Re^{I} en CH_2Cl_2	19
Figura 1.10 Curva de decaimiento luminiscente del tipo biexponencial, para $\text{CaWO}_4: \text{Tb}^{3+}$ (2%).....	20
Figura 1.11 Ejemplos de soluciones sólidas. a) red cristalina del latón donde el zinc sustituye átomos de cobre dentro de la red. b) red cristalina del acero donde átomos de carbono ocupan sitios vacíos en la red del hierro.....	22

Figura 1.12 Mena de CaWO_4 (izq.) y mena de CaWO_4 expuesta a radiación UV (der.).....	23
Figura 1.13 Estructura cristalina del CaWO_4	24
Figura 1.14 Esquema general de un tubo de rayos X.....	30
Figura 1.15 Patrones de difracción de las fases cristalinas del SiO_2 (vidrio, cuarzo y cristobalita).....	31
Figura 1.16 Diagrama general de un equipo de espectroscopia de fluorescencia.....	33
Figura 1.17 Esquema general de la interacción electrón-materia en MEB.....	34
Figura 1.18 Esquema general de un microscopio electrónico de barrido.....	35
Figura 3.1 Procedimiento experimental general de síntesis.....	39
Figura 4.1 Patrón de difracción de la estructura anfitriona CaWO_4	40
Figura 4.2 Espectro de excitación (izq.) y emisión (der.) de la estructura anfitriona CaWO_4	41
Figura 4.3 Patrón de difracción del fosforo $\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}^{3+}_{0.01}\text{WO}_4$	43
Figura 4.4 Patrón de difracción del fosforo $\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}^{3+}_{0.03}\text{WO}_4$	43
Figura 4.5 Patrón de difracción del fosforo $\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}^{3+}_{0.06}\text{WO}_4$	44
Figura 4.6 Patrón de difracción del fosforo $\text{Ca}_{0.91}\text{Eu}^{3+}_{0.09}\text{WO}_4$	44
Figura 4.7 Sustitución de iones Ca^{2+} por iones Eu^{3+} en el CaWO_4	45
Figura 4.8 Espectro de excitación de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ ($x= 0.01, 0.03, 0.06$ y 0.09).....	47
Figura 4.9 Espectro de emisión de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ ($x= 0.01, 0.03, 0.06$ y 0.09).....	48
Figura 4.10 Emisión de los fósforos $\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{WO}_4$ (izq.) y $\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{WO}_4$ (der.), dentro del equipo de espectroscopia de fluorescencia.....	49
Figura 4.11 Sitio que ocupa el ion Ca^{2+} dentro del CaWO_4	50

Figura 4.12 Curva de decaimiento de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4: \text{Eu}_x^{3+}$ ($x=0.01, 0.03$ y 0.06)....	51
Figura 4.13 Patrón de difracción del fosforo $\text{Ca}_{0.99}\text{Tb}_{0.01}\text{WO}_4$	53
Figura 4.14 Patrón de difracción del fosforo $\text{Ca}_{0.97}\text{Tb}_{0.03}\text{WO}_4$	53
Figura 4.15 Patrón de difracción del fosforo $\text{Ca}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{WO}_4$	54
Figura 4.16 Patrón de difracción del fosforo $\text{Ca}_{0.91}\text{Tb}_{0.09}\text{WO}_4$	54
Figura 4.17 Fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$	55
Figura 4.18 Espectro de excitación de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$ ($x= 0.01, 0.03, 0.06$ y 0.09).....	57
Figura 4.19 Espectro de emisión de los fósforo $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4: \text{Tb}_x^{3+}$ ($x= 0.01, 0.03, 0.06$ y 0.09).....	58
Figura 4.20 Emisión del fósforo $\text{Ca}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{WO}_4$, dentro del equipo de espectroscopia de fluorescencia.....	59
Figura 4.21 Curva de decaimiento bi-exponencial para los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$ ($x=0.01, 0.03$ y 0.06).....	60
Figura 4.22 Micrografía de $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ ($x=0.06$).....	62
Figura 4.23 Micrografía de $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$ ($x=0.06$).....	62

Índice de tablas.

Tabla 1.1 Tipos de luminiscencia en función de la energía de excitación.....	4
Tabla 1.2 Ejemplos de materiales luminiscentes.....	5
Tabla 1.3 Números cuánticos en relación con los orbitales atómicos.....	10
Tabla 1.4 Números cuánticos S, L y J para iones M^{3+} de los metales de tierras raras.....	12
Tabla 1.5 Propiedades físicas y químicas del CaWO_4	25
Tabla 3.1 Materiales usados en la síntesis de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{M}_x\text{WO}_4$ ($\text{M}_x=\text{Eu}^{3+}$ o Tb^{3+})....	37

Tabla 4.1 Comparación de los resultados experimentales con los reportados por Kang et al.	42
Tabla 4.2 Parámetros de red de los fósforos CaWO_4 : Eu^{3+}	43
Tabla 4.3 Tamaño de partícula de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$	44
Tabla 4.4 Transiciones ligadas al ion Eu^{3+} y su respectivo color de emisión.....	49
Tabla 4.5 Color de emisión de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$, en función de la fracción mol de Eu^{3+}	50
Tabla 4.6 Tiempo de decaimiento promedio de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$	52
Tabla 4.7 Parámetros de red de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$	55
Tabla 4.8 Tamaño de partícula de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$	56
Tabla 4.9 Transiciones ligadas al ion activador Tb^{3+} y su respectivo color de emisión.....	59
Tabla 4.10 Tiempo de decaimiento promedio de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$	61
Tabla 4.11 Comparación general de los resultados experimentales.....	58
Tabla 4.12 Propiedades de los fósforos CaWO_4 , $\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}^{3+}_{0.06}\text{WO}_4$ y $\text{Ca}_{0.94}\text{Tb}^{3+}_{0.06}\text{WO}_4$	64
Tabla A.1 Cálculo de la masa molar del fosforo $\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{WO}_4$	73
Tabla A.2 Masa de reactivo pesada en función de la fracción mol de ion Eu^{3+} , para cada sistema sintetizado.....	74
Tabla A.3 Masa de reactivo pesada en función de la fracción mol de ion Tb^{3+} , para cada sistema sintetizado.....	75
Tabla C.1 Tamaño de partícula del fósforo CaWO_4	80
Tabla C.2 Tamaño de partícula de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$	80
Tabla C.3 Tamaño de partícula de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$	81

Resumen.

El tungstato de calcio, de fórmula química CaWO_4 , es uno de los materiales luminiscentes más conocidos y estudiados, tanto por su excelente uso como estructura anfitriona para impurezas de diversos iones metálicos (por ejemplo, Eu^{3+} y Tb^{3+}), como por su carácter auto activador al exponerse a una fuente de radiación UV; induciendo una emisión de color azul característica.

Los sistemas cristalinos luminiscentes presentados en este trabajo de tesis: CaWO_4 , $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ y $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$ ($x=0.01, 0.03, 0.06$ y 0.09), fueron sintetizados vía método cerámico. La temperatura de reacción fue establecida en 1000°C por un lapso de 2 horas. Las fases cristalinas se caracterizaron mediante difracción de rayos X (método de polvos) en conjunto con la base de datos del ICDD[®], identificándose una fase cristalina única, que corresponde al CaWO_4 . Se lograron sintetizar sistemas cristalinos con tamaño promedio de 60.4, 58.6 y 59.6 nm, para CaWO_4 , $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ y $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$ respectivamente.

Los espectros de excitación mostraron una banda de absorción en la región ultravioleta, atribuida a la transferencia de carga, ligando-metal (TCLM), de los iones tungstato WO_4^{2-} . Las bandas de emisión, se identificaron mediante espectroscopia de fluorescencia. El sistema CaWO_4 presentó una banda de emisión característica en 428 nm (color azul), el fósforo $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ mostro tres bandas: TCML (color azul), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (color naranja) y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (color rojo), mientras que el sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$ registró cinco bandas de emisión: TCML (color azul), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (color cian), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (color verde), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (color amarillo) y $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (color rojo).

Los tiempos de decaimiento promedio para los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ y $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$ fueron de 0.524 ms y 0.661 ms respectivamente. La concentración crítica de ion activador se estableció en 6% mol, por arriba de esta concentración la intensidad luminiscente empieza a disminuir.

Introducción

Los materiales luminiscentes, representan uno de los avances más significativos de la ingeniería de materiales; tanto por sus múltiples aplicaciones, como su constante investigación y desarrollo. Por lo tanto, resulta esencial el uso de estructuras cristalinas que proporcionen características y requerimientos que la industria y/o el consumidor demanden, considerando así sus propiedades fisicoquímicas, intrínsecas o adoptadas mediante procesos químicos posteriores. El fenómeno luminiscente puede presentarse en respuesta a diversos tipos de energía de excitación.

La fotoluminiscencia; generada a partir de la excitación con luz UV-visible, puede ser catalogada en función del intervalo de tiempo entre excitación y emisión. Para tiempos cortos $\leq 10^{-8}$ s, se conoce como fluorescencia, cesando la emisión tan pronto como la fuente de excitación es removida, mientras que para intervalos de tiempos mayores, el proceso se conoce como fosforescencia, la cual continúa aun si la fuente de excitación es retirada.

Estos materiales son, en su mayoría, materiales sólidos inorgánicos que consisten de una estructura cristalina anfitriona, usualmente dopada con impurezas; conocidas como centros activadores de luminiscencia, las cuales corresponden a cationes de metales de transición y/o de tierras raras (TR). Por lo general, sus concentraciones son bajas, debido al hecho de que a concentraciones altas, la eficiencia del proceso de luminiscente disminuye. Sus principales aplicaciones se encuentran en iluminación (focos fluorescentes), en dispositivos de todo tipo de pantallas (TV, monitores de computadoras), etc.

En este trabajo de tesis se llevó a cabo la síntesis de las fases cristalinas CaWO_4 , $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ y $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$, vía método cerámico, determinando sus propiedades fotoluminiscentes y estructurales, es decir, se obtuvieron los espectros de excitación y emisión, identificando las transiciones electrónicas presentes en cada fosforo, además de evaluar los tiempos de decaimiento promedio a temperatura ambiente, empleando la técnica de espectroscopia de fluorescencia. La estructura cristalina, fue identificada empleando difracción de rayos X (método de polvos) y su morfología por medio de microscopia electrónica de barrido.

Capítulo 1 Antecedentes.

1.1 Antecedentes históricos.

Los materiales luminiscentes datan del año 1603. Cuando el zapatero y alquimista italiano Vincenzo Cascariolo en su esfuerzo por crear oro, utilizó un pedazo de barita (BaSO_4), la cual molió y calentó, bajo condiciones reductoras. Por supuesto, no obtuvo oro, pero sí una luminiscencia persistente del material. Hoy en día se desconocen las impurezas que pudiese haber contenido el mineral, pero se sabe que la estructura anfitriona definitivamente era sulfuro de bario (BaS). Siendo este, el primer fosforo de sulfuro sintetizado [1].

En siglos posteriores, varios científicos se dieron a la tarea de sintetizar y caracterizar un número de materiales luminiscentes. La síntesis del sulfuro de calcio (CaS) en el año 1700 por Friedrich Hoffmann y del sulfuro de estroncio (SrS) en 1817 por J. F. John, son dignos de hacer mención. Las propiedades del sulfuro de zinc (ZnS), hicieron de este, una de las estructuras anfitrionas luminiscentes más importantes del siglo XX, sin embargo, no fue reconocido sino hasta 1866; cuando la llamada mezcla Sidot (ZnS hexagonal) fue desarrollada por Theodor Sidot [2].

A principios del siglo XX el científico inglés William Crookes (1832-1919), durante su investigación sobre el fenómeno de la radioactividad, inventó un aparato que le permitiría contar ciertas partículas de alta energía conocidas en la actualidad como “partículas alfa”. El funcionamiento del aparato se basó en las propiedades luminiscentes del sulfuro de zinc, el cual, emite un pulso de luz visible cuando una partícula alfa incide sobre él [3]. Más tarde, el dispositivo de Crookes fue empleado por el físico neozelandés Ernest Rutherford, para postular que los átomos se componen de un núcleo rodeado por una “nube” de electrones. Desde entonces, muchos otros materiales luminiscentes se han descubierto y fabricado [4].

1.2 Luminiscencia.

La luminiscencia se define como el fenómeno físico en el cual un material previamente excitado, es capaz de emitir radiación en el intervalo de la región visible e infrarroja del espectro electromagnético, sin involucrar un aumento de temperatura [5]. Los diferentes tipos de luminiscencia pueden ser clasificados en función de la energía de excitación empleada, tal y como se presenta en la tabla 1.1

Tabla 1.1 Tipos de luminiscencia en función de la energía de excitación [6].

Luminiscencia.	Energía de excitación.
Fotoluminiscencia.	Radiación electromagnética a menudo radiación UV.
Electroluminiscencia.	Campo eléctrico o corriente eléctrica.
Cátodo-luminiscencia.	Flujo de electrones.
Quimioluminiscencia.	Reacciones químicas.
Bioluminiscencia.	Reacciones de origen biológico.
Termoluminiscencia.	Energía térmica por debajo de la temperatura incandescente.

La fotoluminiscencia puede ser catalogada en función del intervalo de tiempo entre la excitación y la emisión. Para tiempos cortos $\leq 10^{-8}$ s, se conoce como fluorescencia, cesando la emisión tan pronto como la fuente de excitación es removida. Para intervalos de tiempo mayores, el proceso se conoce como fosforescencia; la cual continúa aun si la fuente de excitación es retirada.

Los materiales luminiscentes, también llamados fósforos, pueden ser de carácter orgánico e inorgánico, estos últimos, son en su mayoría sólidos conformados por una estructura anfitriona o matriz; ZnS, CaWO₄, Zn₂SiO₄, etc.; usualmente dopada con impurezas de metales de transición o tierras raras [7]. Por lo general, estas impurezas; también conocidas como iones activadores (A), tienden a formar centros luminiscentes, que son sitios cristalinos que emiten radiación electromagnética en el intervalo del espectro visible (400-700 nm). Algunos ejemplos son presentados en la tabla 1.2.

Tabla 1.2 Ejemplos de materiales luminiscentes [8].

Estructura anfitriona	Ion activador.	$\lambda_{\text{Emisión}}$ (nm).	Color emitido.
ZnO	Cu	505	Verde
Zn ₂ SiO ₄	Mn	525	Verde
CaWO ₄	-	410	Azul-Violeta
CaWO ₄	Pb	440	Azul
ZnS	Zn	455	Azul
Y ₂ O ₃	Eu	620	Rojo
Cd ₂ B ₂ O ₅	Mn	630	Rojo

En principio, el crecimiento en la población de centros luminiscentes debe ir acompañada de un aumento en la intensidad de emisión debido al incremento de la eficiencia de absorción. Sin embargo, tal comportamiento sólo se produce hasta un límite de concentración, conocida como concentración crítica. Por lo general la concentración de (A) no debe superar el 10% en mol, por encima de esta, la intensidad luminosa comienza a disminuir [9]. Habitualmente se invocan dos mecanismos para explicar este fenómeno [10]:

I- Debido a una transferencia energética muy eficiente, la energía de excitación puede transmitirse hacia un gran número de centros luminiscentes muy próximos entre sí antes de ser emitida. Estos centros pueden relajarse a su estado fundamental en forma de vibraciones, promoviendo la emisión de fonones o radiación infrarroja. Este tipo de centros se conocen como inhibidores o trampas de extinción.

II- Cuando la energía de excitación se pierde desde el estado emisor a través de un mecanismo de relajación cruzada, es decir, los niveles vibracionales de los centros ópticos se traslapan, por lo que se genera una transferencia de energía resonante entre dos centros adyacentes idénticos, evitando que se lleve a cabo una transición electrónica al estado excitado.

1.2.1 Absorción y Emisión en la red cristalina.

Comúnmente, el fenómeno luminiscente involucra dos etapas: absorción y emisión de radiación electromagnética. Considerando la baja concentración de (A) dentro de la estructura anfitriona, algunas veces la energía de excitación no es absorbida de manera eficiente, por lo que es común utilizar un segundo agente dopante, conocido como sensibilizador (S), fig. 1.1b. Cuando la energía electromagnética incide en la estructura anfitriona, absorbiéndola, esta toma el papel de sensibilizador, fig. 1.1a.

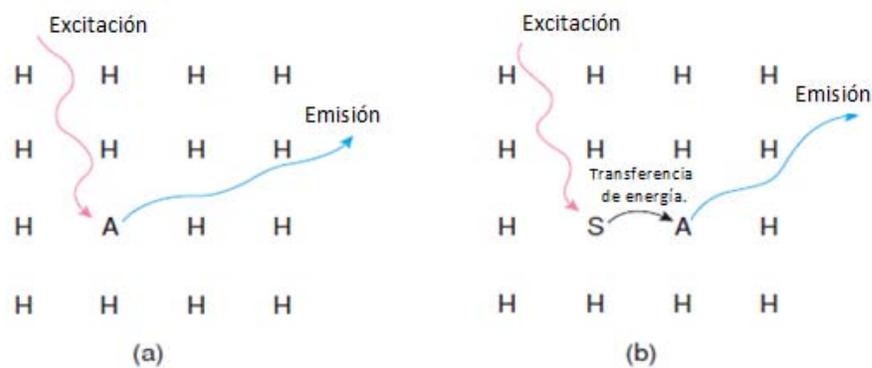


Figura 1.1 (a) Mecanismo de absorción – emisión en el ion activador (A), (b) Mecanismo de absorción – emisión, transferencia de energía del sensibilizador (S) al ion activador (A).

La función de (S) es la de transferir la energía absorbida al ion activador, generando en principio una transición $S + h\nu \rightarrow S^*$, la especie S^* transfiere la energía al ion activador A, el cual sufre una serie de transiciones, siendo la primera no radiativa, $A_1^* \rightarrow A_2^*$; representativa de la transferencia energética, y posteriormente una radiativa $A_2^* \rightarrow A + h\nu'$ regresando al estado fundamental, fig. 1.2 [11].

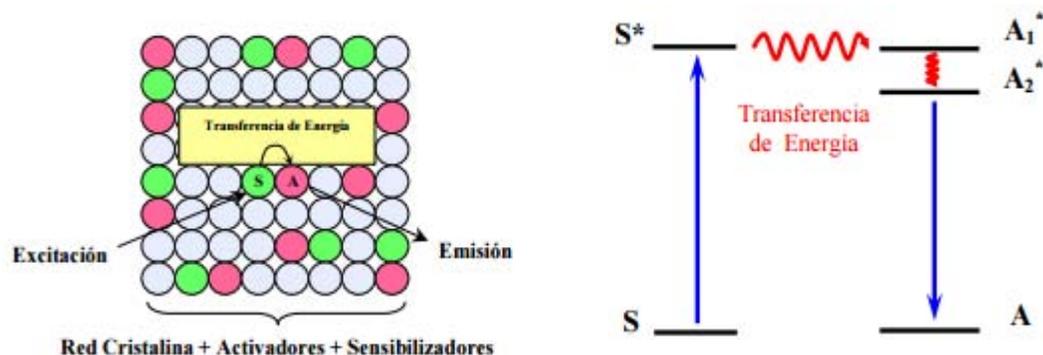
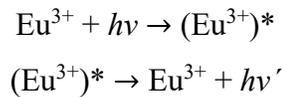


Figura 1.2 Proceso de transferencia de energía del sensibilizador (S) al ion activador (A).

Un ejemplo práctico es el sistema $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$. La radiación ultravioleta excita los grupos tungstato (WO_4^{2-}); los cuales actúan como sensibilizador [12]. Mientras que la emisión se genera en el ión Eu^{3+} . El proceso luminiscente puede resumirse de la siguiente manera, en donde $h\nu$ y $h\nu'$ representan la radiación electromagnética absorbida y emitida respectivamente, en donde el asterisco representa al estado excitado:



Habitualmente la energía absorbida y emitida no es equivalente. Mientras que en la fase de absorción se incide energía electromagnética a una determinada longitud de onda, en el proceso de emisión esta longitud de onda es mayor en contraste con la de absorción, es decir, energéticamente inferior, debido a la disipación de energía provocada por algún mecanismo de relajación, a este fenómeno se le conoce como desplazamiento de Stokes [13].

1.3 Principio de Franck-Condon.

La absorción de luz es un proceso extremadamente rápido. Por ello, cuando una molécula absorbe luz, lo hace sin ningún cambio en su geometría instantánea. A esto se le conoce como principio de Franck-Condon [14]. Este principio es de mucha utilidad para entender la naturaleza de las transiciones ópticas de iones activadores en sólidos.

De acuerdo a este, la absorción de un fotón es un proceso instantáneo, el cual ocurre en intervalos de tiempo de 10^{-15} a 10^{-9} s, durante el cual la posición del núcleo; que es enormemente más pesado en contraste con los electrones, se mantiene fija. Las transiciones electrónicas ocurren en una escala de tiempo muy corta comparada con el movimiento nuclear, así que la probabilidad de las transiciones electrónicas se calcula con la posición nuclear fija [15]. Por lo tanto una transición electrónica se considera una transición vertical.

Durante la fase de absorción, los electrones se pueden mover, pero el núcleo no. El núcleo no tiene tiempo para ajustarse, se ajusta después del proceso de absorción, creando vibraciones. Esto se ilustra en la figura 1.3

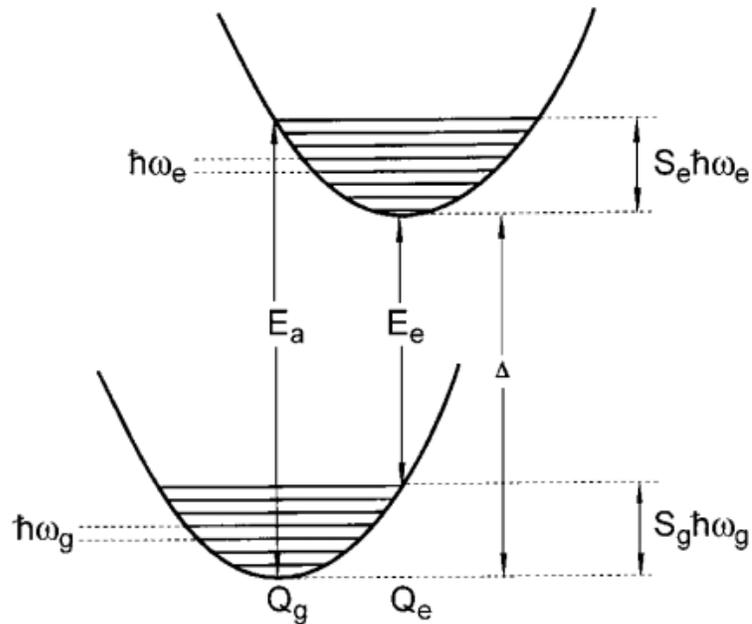


Figura 1.3 Diagrama de Franck-Condon para los estados fundamental y excitado de centros ópticos en sólidos.

En este diagrama, la abscisa representa la distancia entre núcleos, Q . Las dos curvas muestran la energía potencial del centro óptico como función de esta distancia, para los estados fundamental Q_g y excitado Q_e . La frecuencia de los fonones en el estado basal y el estado excitado se definen como $\hbar\omega_g$ y $\hbar\omega_e$ respectivamente. La excitación se representa por una línea vertical (E_a), la cual atraviesa la curva superior más arriba del punto más bajo de la misma, en donde el centro luminiscente entra en una configuración de no equilibrio y necesita relajarse a un estado de baja energía.

Este proceso de relajación involucra vibraciones que transmite el centro activador a la red cristalina, a las frecuencias de estas vibraciones se les conoce como fonones. Las energías de relajación en el estado basal y excitado se pueden expresar como el producto de la energía del fonón y los llamados factores Huang-Rhys, siendo S_g para el estado basal y S_e para el estado excitado, proporcionando el número de fonones involucrados en los procesos de absorción y emisión, respectivamente [16].

La relajación se denota con la flecha vertical hacia abajo (E_e). Este proceso toma lugar en tiempos que van de 10^{-15} a 10^{-9} segundos. Durante este, casi toda la energía de vibración en el centro excitado se pierde por energía de intercambio con fonones, produciendo calor en el sistema. Después de la relajación, el centro necesita relajarse aún más a través de una transición electrónica entre los niveles del estado excitado y del estado fundamental del electrón. Este proceso se llama luminiscencia. Comienza cerca del fondo de la curva de potencial superior, flecha vertical E_e , y atraviesa la curva de potencial inferior. Similar al proceso de absorción, la transición no llega hasta la parte más profunda del estado fundamental y parte de la energía se convierte en energía de vibración [17].

1.4 Reglas de selección y números cuánticos.

Las transiciones electrónicas son saltos energéticos que conducen a un cambio en el estado cuántico de un electrón. Este cambio puede verse reflejado en lo que se conoce como “términos espectroscópicos”. Sin embargo, no todas las transiciones electrónicas están permitidas. Debido a esto, surgen ciertas reglas que permiten seleccionar aquellas condiciones para las transiciones electrónicas permitidas y no permitidas, conocidas como reglas de selección, las cuales son las siguientes [18,19].

REGLAS DE SELECCIÓN DE LA MECANICA CUANTICA.

- **Regla de selección de espín:** No se pueden modificar las orientaciones relativas de un espín complejo, es decir que las transiciones permitidas entre estados, implica que no exista variación de espín ($\Delta S=0$).
- **Regla del momento angular orbital:** El momento angular orbital puede ser $\Delta L= \pm 1$, pero $L=0 \leftrightarrow L'=0$ se encuentra prohibido.
- **Regla del momento angular total:** El momento angular total puede ser $\Delta J=\pm 1$, pero $J=0 \leftrightarrow J'=0$ se encuentra prohibido.
- **Regla de selección de Laporte:** En una molécula o ion con centrosimétrico, las únicas transiciones permitidas son aquellas que implican un cambio de paridad.

Es decir, las transiciones $u \rightarrow g$ y $g \rightarrow u$ están permitidas, pero $g \rightarrow g$ y $u \rightarrow u$ están prohibidas. No obstante una transición $g \rightarrow g$ prohibida puede convertirse en permitida si se pierde el centro de simetría, convirtiéndose en débilmente permitidas.

Los denominados números cuánticos (n, l y m_l), son la base de estas reglas de selección, sus valores determinan la energía y trayectoria de los electrones [20-22].

n = número cuántico principal; determina el tamaño de la órbita y, en gran medida, la energía del electrón. Los valores que puede adoptar son, $n=1, 2, 3, \dots$, etc.

l = número cuántico secundario; define la forma de la órbita (excentricidad de la elipse). Para cada valor de n , el número l sólo puede tomar los valores $l=0, 1, 2, 3, \dots, n-1$. A los cuales se les llaman, respectivamente, s, p, d, f, g, h, ..., etc. Esta magnitud está relacionada con el momento angular orbital asociado al electrón. En conjunto, los valores de n y l determinan las propiedades espaciales del movimiento orbital de electrón.

m = número cuántico magnético; representa la orientación espacial de los orbitales contenidos en los subniveles energéticos. Los valores que asume m se encuentran en función del número cuántico " l ", y está dado por la relación $(2l+1)$, lo que determina el número de orbitales para cada subnivel. Puede tomar valores de $-l$, pasando por cero, hasta $+l$.

s = número cuántico espín; determina el giro del electrón sobre su propio eje, el cual solo puede tener dos direcciones: en sentido de las manecillas del reloj y en sentido contrario, por lo tanto sus valores numéricos son: $-\frac{1}{2}$ o $+\frac{1}{2}$.

Tabla 1.3 Números cuánticos en relación con los orbitales atómicos.

Orbital s	Orbital p	Orbita d	Orbital f
$l=0$	$l=1$	$l=2$	$l=3$
$m_l=0$	$m_l=-1,0,1$	$m_l=-2,-1,0,1,2$	$m_l=-3,-2,-1,0,1,2,3$
2 electrones.	6 electrones.	10 electrones.	14 electrones.

Así como cada electrón posee un conjunto de números cuánticos, también existen análogos a estos, los números cuánticos L (momento angular orbital total), S (momento angular del spin) y J (momento angular total), que representan el estado cuántico global del subnivel. Este conjunto de números son conocidos como términos espectroscópicos y son de gran importancia para la identificación de las transiciones electrónicas mostradas en los espectros de emisión.

1.5 Términos espectroscópicos.

Los términos espectroscópicos son un tipo de notación que resume el estado de los electrones. Los términos derivan del acoplamiento Russell-Saunders o acoplamiento L - S . El cuál es el proceso de combinar los momentos angulares de los electrones, sumando primero los espines y después los momentos de orbital y finalmente los dos resultantes. El momento angular de espín individual de cada electrón (s_i), puede tomar el valor de $\pm 1/2$, no obstante, al interaccionar los momentos individuales, el valor resultante del momento angular de espín, será la sumatoria de los momentos angulares individuales (S). $S=1$ si los dos espines son paralelos ($\uparrow\uparrow$) y $S=0$ si son antiparalelos ($\uparrow\downarrow$), es decir;

$$\sum s_i = S$$

De forma análoga, el momento angular orbital total, L , es la sumatoria de los momentos angulares de orbita individuales de los electrones.

$$\sum l_i = L$$

Por analogía con la anotación s, p, d, \dots para orbitales con $l=0, 1, 2, \dots$, el momento angular orbital total de un término atómico, se designa con la letra mayúscula correspondiente.

El número cuántico de espín total (S) suele expresarse como la multiplicidad del término, que es el valor $2S+1$ y se escribe como superíndice a la izquierda de la letra que representa el valor de L . Por ejemplo, el término 3P indica un término espectroscópico con $L=1$ y $S=1$, por lo que se dice que es un término “triplete” [23].

El acoplamiento S-L para el momento angular total J está dado por:

$$|L - S| \leq J \leq L + S.$$

Debido a que la multiplicidad del espín es máxima, los electrones ocuparán los orbitales degenerados con espín paralelo tanto como sea posible. También el momento angular es máximo, por lo que los electrones ocuparán en primer lugar los valores positivos del número cuántico m_l . Por último, si los electrones de la subcapa no ocupan más de la mitad, J estará dado por: $J=L-S$, por el contrario, si llenan más de la mitad, $J=L+S$. [25].

De esta forma un estado electrónico puede ser descrito como $^{2S+1}L_J$. Algunos ejemplos de números cuánticos S, L y J para iones trivalentes de tierras raras, son presentados en la tabla 1.4.

Tabla 1.4 Números cuánticos S, L y J para iones M^{3+} de los metales de tierras raras.

Numero atómico	Ion	Elemento correspondiente	Electrones 4f	S Σ_s	L Σ_l	J $\Sigma(L+S)$
21	Sc ³⁺	Ar		0	0	0
39	Y ³⁺	Kr		0	0	0
57	La ³⁺			0	0	0
58	Ce ³⁺	Xe	↑	1/2	3	5/2
59	Pr ³⁺	Xe	↑ ↑	1	5	4
60	Nd ³⁺	Xe	↑ ↑ ↑	3/2	6	9/2
61	Pm ³⁺	Xe	↑ ↑ ↑ ↑	2	6	4
62	Sm ³⁺	Xe	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5/2	5	5/2
63	Eu ³⁺	Xe	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	3	3	0
64	Gd ³⁺	Xe	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	7/2	0	7/2
65	Tb ³⁺	Xe	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	3	3	6
66	Dy ³⁺	Xe	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5/2	5	15/2
67	Ho ³⁺	Xe	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	2	6	8
68	Er ³⁺	Xe	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑	3/2	6	15/2
69	Tm ³⁺	Xe	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	1	5	6
70	Yb ³⁺	Xe	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑	1/2	3	7/2
71	Lu ³⁺	Xe	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	0	0	0

1.6 Metales de tierras raras.

Los elementos lantánidos conforman el periodo seis de la tabla periódica, siendo quince en total, con números atómicos consecutivos del 57 (lantano) al 71 (lutecio). Junto a los actínidos conforman los elementos de transición interna, siendo su principal estado de oxidación el M^{3+} . Los lantánidos, también son conocidos como “tierras raras” (TR), y cuentan con la principal característica de poseer electrones en los orbitales $4f$ [25].

Estos átomos poseen múltiples aplicaciones en la fabricación de fósforos, láseres y amplificadores. Generalmente se incorporan en estructuras cristalinas, adoptando diversas propiedades ópticas. En el caso de los iones trivalentes Ln^{3+} , las configuraciones electrónicas asumen la forma $[Xe] 5s^2 5p^6 4f^n$, donde “n” toma valores desde 1 (Ce^{3+}) a 13 (Yb^{3+}) e indica el número de electrones que ocupa el orbital $4f$. Estos electrones son apantallados por los orbitales $5s^2 5p^6$, es decir, no participan directamente en la formación de enlaces, debido a esto se ven ligeramente afectados por el campo cristalino.

Esto provoca que los estados $^{2S+1}L_J$ en los iones trivalentes de metales de tierras raras se vean ligeramente perturbados cuando se incorporan en alguna estructura anfitriona. Por lo tanto, los espectros ópticos de iones de tierras son bastante similares a los de los iones libres [26].

Los orbitales f poseen 7 suborbitales, con dos electrones en cada uno, es decir, en total se necesitan 14 electrones para llenarse. Para estos elementos, el conjunto de orbitales f está degenerado siete veces. Por lo general se utiliza el conjunto cúbico para representarlos, y se relaciona fácilmente con el campo ligando tetraédrico, octaédrico y cúbico. La representación de los orbitales f se presenta en la figura 1.4 [27].

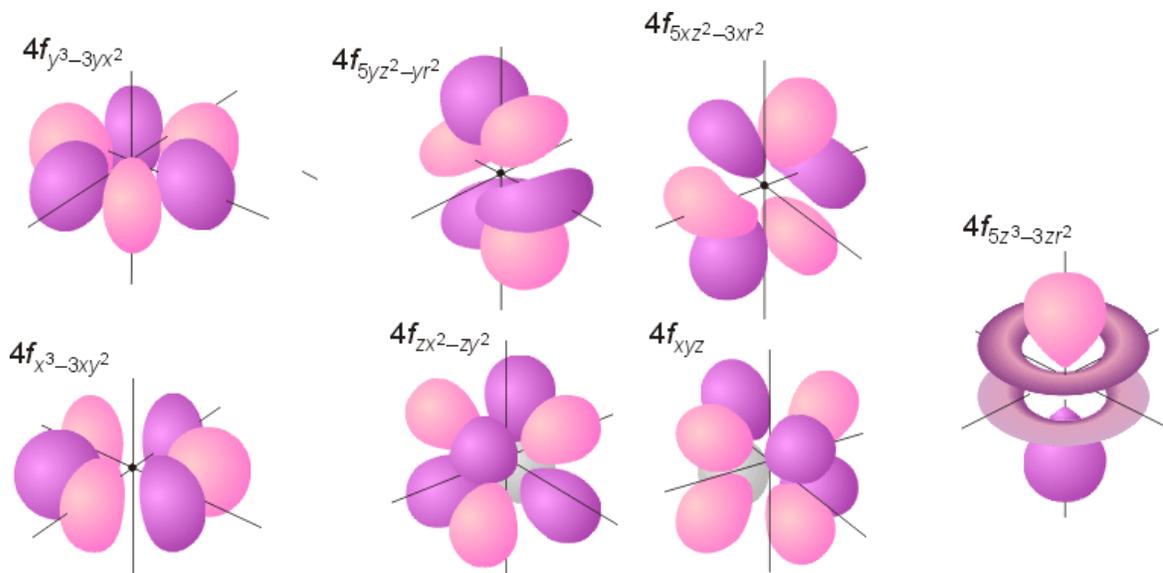


Figura 1.4 Representación de los orbitales f .

La absorción y emisión de cationes metálicos depende de la posibilidad en que se lleven a cabo las transiciones electrónicas cuya diferencia energética $E''-E' = h\nu$ corresponda a un valor ν comprendido en el intervalo de frecuencias del espectro visible. Como los valores de ν son energéticamente bajos, el fenómeno luminiscente toma lugar en cationes cuyos orbitales; parcialmente vacíos y ocupados, difieran poco energéticamente.

Esta condición se cumple en las series de transición y transición interna cuyos orbitales d y f respectivamente, se encuentran parcialmente ocupados. Las transiciones electrónicas entre orbitales tipo d se denominan transiciones $d-d$ y las de tipo f se conocen como $f-f$.

1.7 Transiciones $f-f$.

Considerando las principales reglas de selección, las transiciones $f-f$ se encuentran fuertemente prohibidas por la regla de selección de Laporte. Sin embargo estas transiciones pueden ser permitidas si el complejo altera ligeramente su centrosimetría [29]. En 1962, Judd y Ofelt, postularon que las transiciones $f-f$ ocurren a través de un mecanismo de dipolo eléctrico forzado. Esto representa uno de los principales avances en la comprensión de las transiciones $4f$ [30].

La descripción de absorción de luz por iones lantánidos, implica tres principales esquemas que dependen de la naturaleza de las transiciones electrónicas involucradas. La primera relaciona las transiciones intra-configuracionales $4f$, donde el ambiente del entorno químico sobre los niveles de energía es bajo en comparación con las perturbaciones del ion libre. Como resultado, las absorciones $4f-4f$ son angostas. Tales transiciones ocurren a través del mecanismo de dipolo eléctrico forzado, aunque también pueden corresponder a transiciones de dipolo magnético permitidas, las cuales son débiles.

El segundo esquema corresponde a transiciones comúnmente observables en iones Ln, $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}$ y absorciones $5d$, las cuales son bandas anchas y muy intensas. Son transiciones permitidas de paridad. 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 $4f^{n-1}$ a $5d$ puede ser causado por distancias cortas metal-ligando o por ligandos que forman alta covalencia en los enlaces químicos.

Tales 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 $4f^n-4f^{n-1}$, $5d$, implican estados energéticos más altos, que ocurren en UV. Sin embargo Ce^{3+} y Tb^{3+} pueden presentar absorciones $4f-5d$ de bajas energías ($\lambda > 300$ nm) dependiendo del campo cristalino [31].

El tercer esquema contempla las transferencias de carga (TC), las cuales son transiciones permitidas de paridad y de espín, dando bandas anchas e intensas. Implican la transferencia de un electrón de los ligandos a los iones Ln con bajos estados de oxidación. Puede ser transferencia de carga ligando-metal (TCLM) o transferencia de carga metal-ligando (TCML). Las transferencias de carga ligando-metal, son observadas en los iones Ce^{4+} , Pr^{4+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{4+} , Tm^{3+} y Yb^{3+} en la región UV [32].

1.8 Propiedades del ion Eu^{3+} como activador de luminiscencia.

El europio forma parte de la serie de los lantánidos, ocupando el número atómico 63 de la tabla periódica y configuración electrónica $\text{Xe } 4f^7 6s^2$, su estado natural es sólido, de aspecto blanco plateado y dureza similar a la del plomo, es bastante dúctil y reactivo. Se obtiene a partir de la arena de monacita, que es una mezcla de fosfatos de calcio, torio, cerio y la mayoría de las demás tierras raras.

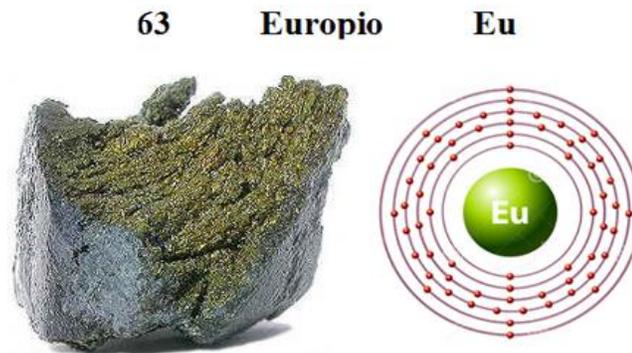


Figura 1.5 Europio metálico y su estructura electrónica [33].

El ion Eu^{3+} cuenta con 60 electrones: 54 electrones en las mismas capas que el Xenón y 6 electrones en la capa $4f$. Los electrones de este subnivel son los responsables de efectuar las transiciones electrónicas responsables de las emisiones características del Eu^{3+} . Para el ion Eu^{3+} la configuración electrónica del estado basal es la mostrada en la figura 1.6.

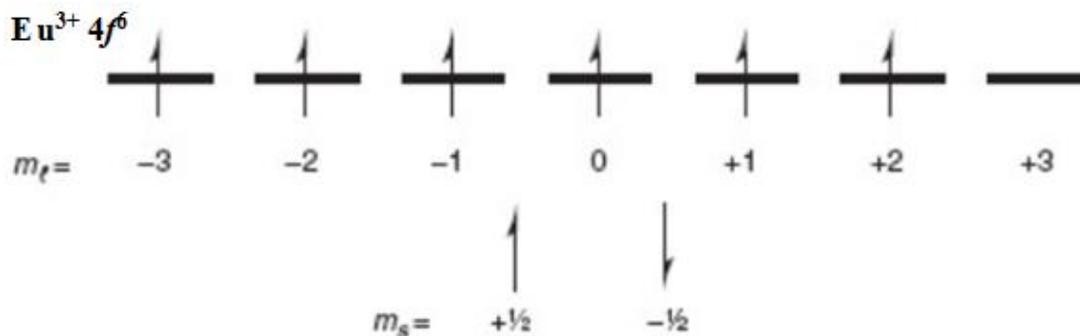


Figura 1.6 Configuración electrónica del estado basal para Eu^{3+} .

De esta forma el estado electrónico basal $^{2S+1}L_J$ para el ion Eu^{3+} se define como 7F_0 . La figura 1.7 muestra el diagrama de energía del ion Eu^{3+} en donde se pueden observar sus diferentes líneas de emisión $^5D_J \rightarrow ^7F_J$. Las líneas verticales que apuntan hacia abajo corresponden al proceso de emisión; iniciando en 5D_0 y las líneas que apuntan hacia arriba representan a la absorción [34].

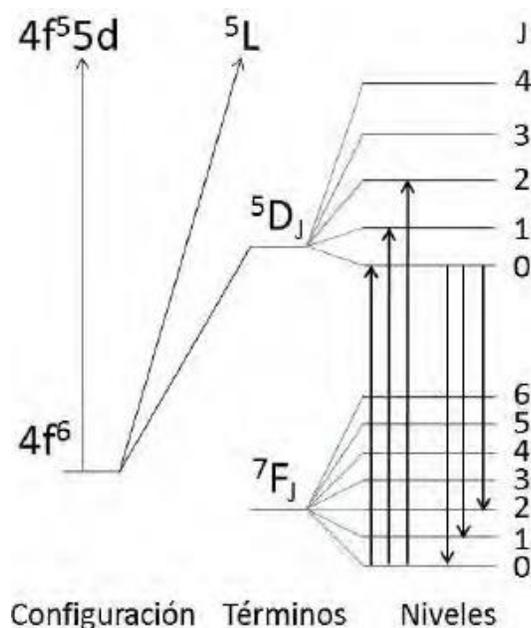


Figura 1.7 Diagrama de energía de Eu^{3+} .

La transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ se encuentra prohibida debido a que J no presenta un cambio de paridad. La transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ se encuentra aproximadamente en 600 nm, cuyo valor corresponde al color naranja del espectro visible, esta transición no se ve afectada por un centro de simetría. La segunda línea $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, se conoce como transición hipersensible; siendo la dominante dentro del espectro. La intensidad de esta transición se ve fuertemente alterada por el sitio de simetría local que ocupa el Eu^{3+} , localizándose entre los 610-630 nm, es decir entre la región naranja (590-620 nm) y la región roja (620-750 nm) del espectro electromagnético. Las aplicaciones más importantes del ion europeo dentro de la industria recaen en el uso de los fósforos $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ los cuales son materia prima en la fabricación de lámparas fluorescentes, televisores y todo tipo de pantallas.

1.9 Propiedades del ion Tb^{3+} como activador de luminiscencia.

El elemento terbio con número atómico 65 y configuración electrónica $[Xe] 4f^9 6s^2$ es un metal de color plateado, dúctil, maleable y algo brillante. Forma parte la serie de los lantánidos o tierras raras. El óxido de terbio Tb_2O_3 es un sólido blanco, producido mediante el calentamiento del oxalato de terbio $Tb_2(C_2O_4)_3$. Este elemento es principalmente usado en la fabricación de fósforos, particularmente en lámparas fluorescentes y como emisor de color verde de alta intensidad en televisores.

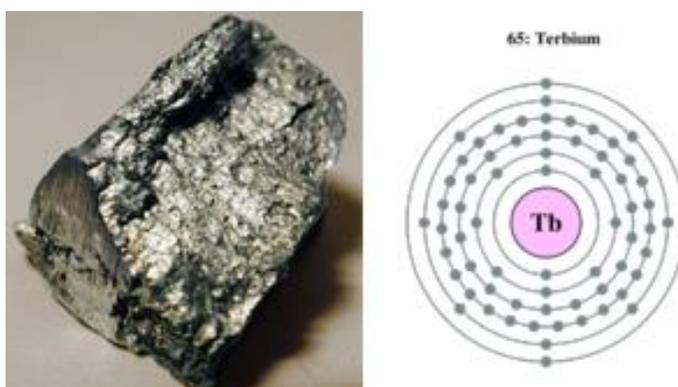


Figura 1.8 Terbio metálico y su estructura electrónica. [35]

Las líneas espectrales que definen las transiciones electrónicas características del ion Tb^{3+} consisten en un conjunto de términos $^5D_J \rightarrow ^7F_J$. La intensidad de emisión desde el estado electrónico 5D_3 decrece conforme aumenta la concentración de terbio, sin embargo también depende de la estructura anfitriona [36]. Por ejemplo, en los boratos $ScBO_3$, $InBO_3$ y $LuBO_3$ la intensidad de emisión desde el estado 5D_3 es mucho más débil en contraste con otras redes anfitrionas como fosfatos, silicatos y aluminatos.

Entre las líneas de emisión desde el estado 5D_4 , la línea de emisión $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ localizada en 550 nm (color verde) es la más representativa en todas las estructuras anfitrionas dopadas con el catión Tb^{3+} ; además de ser la de mayor eficacia luminosa. Su amplia banda de excitación abarca longitudes de onda entre los 220-300 nm.

El principal uso de fósforos de terbio se encuentra en la fabricación de lámparas fluorescentes, televisores y pantallas intensificadoras de rayos X. Es utilizado en el dopado de materiales usados en dispositivos de estado sólido, tales como el fluoruro de calcio (CaF_2), tungstato de calcio (CaWO_4) y molibdato de estroncio (SrMoO_4).

1.10 Tiempos de decaimiento.

El tiempo de decaimiento (τ) se define como el tiempo en el cual, después de retirar la fuente de excitación, la intensidad máxima de luminiscencia decae en un factor de $1/e$ (0.3678), con respecto a su valor a tiempo cero (I_0 , intensidad máxima). Dos tipos de decaimiento se han encontrado, el de tipo exponencial y el logarítmico [37]. Las curvas de tipo exponencial se pueden representar por una ecuación monoexponencial, mostrando un comportamiento como el mostrado en la figura 1.9, [38].

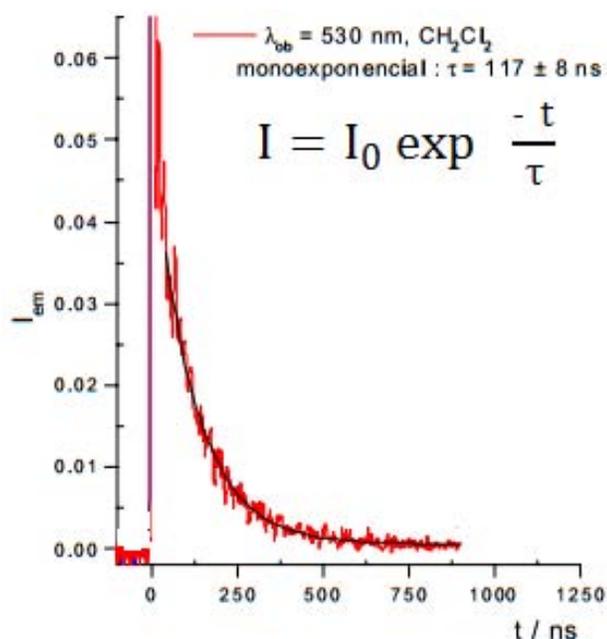


Figura 1.9 Curva de decaimiento luminiscente del tipo monoexponencial, para el complejo Re^{I} en CH_2Cl_2 .

Donde I e I_0 , son las intensidades de luminiscencia en el tiempo t y en el tiempo cero y τ es el tiempo de decaimiento promedio.

Las curvas de tipo exponencial también se pueden representar por una ecuación biexponencial, como se muestra en la figura 1.10 [38].

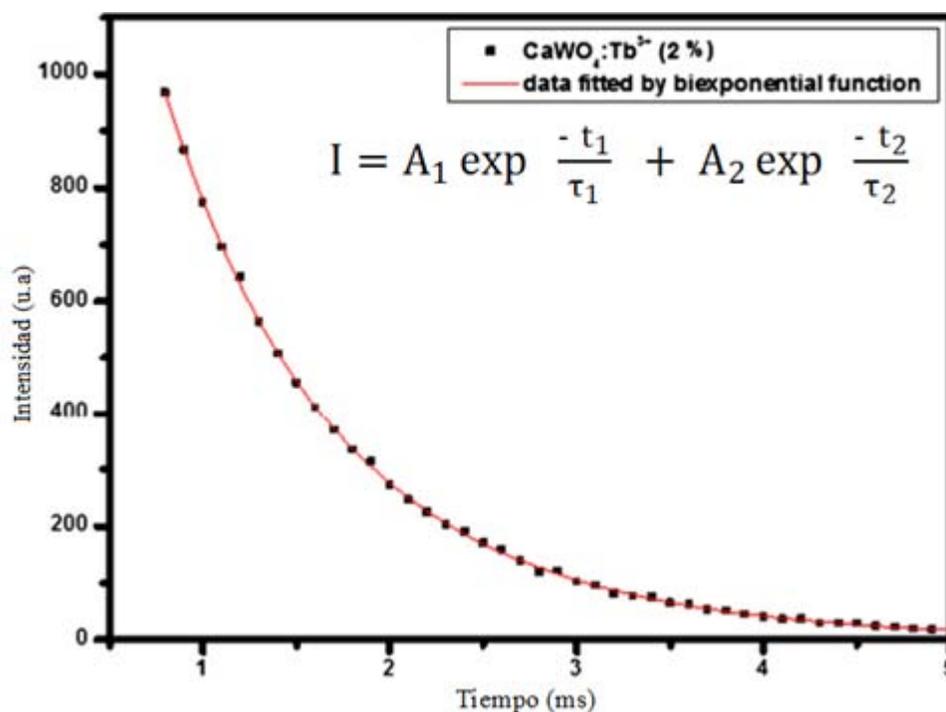


Figura 1.10 Curva de decaimiento luminescente del tipo biexponencial, para $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (2%).

Donde I representa la intensidad de luminiscencia, A_1 y A_2 son constantes de intensidad; t es el tiempo, y τ_1 y τ_2 son las constantes de decaimiento. De acuerdo a estos parámetros, el tiempo de decaimiento promedio (τ_{Promedio}) se puede evaluar de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\tau_{\text{Promedio}} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}$$

1.11 Soluciones sólidas

Una solución sólida se define como una fase cristalina de composición variable. La formación de una solución sólida conlleva a la modificación de las propiedades del material: luminiscencia, conductividad, ferromagnetismo, etc., debido al cambio en su composición química. En general, hay dos tipos de soluciones sólidas: sustitucionales e intersticiales [39]. Algunos ejemplos se muestran en la figura 1.11

Soluciones sólidas sustitucionales: En este tipo de soluciones, los átomos del soluto (componente minoritario) sustituyen a los átomos del disolvente (componente mayoritario) en las posiciones de la red cristalina [40]. Si el tamaño del átomo del soluto es similar al tamaño del átomo del disolvente, los átomos del soluto pueden reemplazar a los átomos del solvente y formar una solución sólida sustitucional. Un ejemplo es el latón (figura 1.11a), una aleación de zinc y cobre, en la cual el zinc (soluto) se introduce en la red cristalina del cobre (disolvente). Por lo tanto, controlando la cantidad de zinc en el cobre, se pueden alterar, las propiedades de los latones [41].

Por lo general se requieren dos condiciones (conocidas como reglas Hume-Rothery) para formar soluciones sólidas sustitucionales completas [42].

- 1- Los dos metales deben tener estructuras cristalinas similares.
- 2- La diferencia de sus radios atómicos debe ser inferior al 15%, en donde r_A y r_B son los radios atómicos del solvente y el soluto, respectivamente.

$$\% \text{ diferencia de radios} = \left| \frac{r_A - r_B}{r_A} \right| * 100 < 15\%$$

Soluciones sólidas intersticiales: Un átomo o ion se introduce en los intersticios (sitios vacíos) que posee la red cristalina. Se pueden llevar a cabo soluciones sólidas intersticiales solo cuando el átomo de la matriz es de mayor tamaño que el otro, de modo que los intersticios de la matriz sean lo suficientemente grandes para el átomo o ion que los ocupará.

Existen dos condiciones necesarias para la formación de soluciones solidas intersticiales:

- 1- Las valencias deben ser iguales o la diferencia máxima entre ellas deberá ser una unidad.
- 2- El radio atómico del átomo del soluto debe ser inferior al 59% del radio atómico del solvente.

Un ejemplo práctico es el acero (figura 1.11b), que es una aleación de hierro y carbono, en donde los átomos de carbono están presentes en posiciones intersticiales entre los átomos de hierro. El radio atómico del carbono es de 0.071 nm, y es inferior al 59% del radio de 0.124 nm del átomo de hierro.

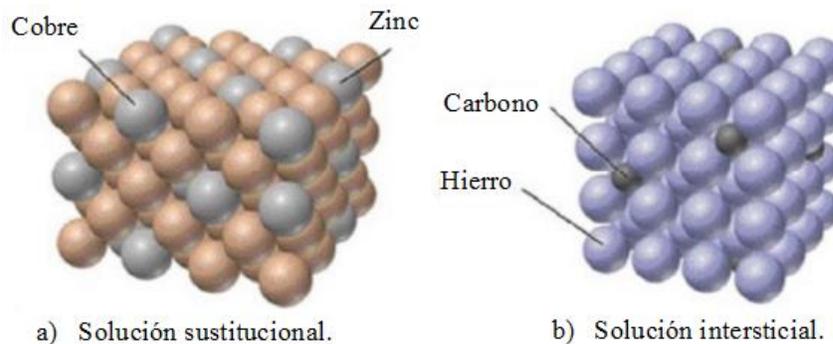


Figura 1.11 Ejemplos de soluciones sólidas. a) red cristalina del latón donde el zinc sustituye átomos de cobre dentro de la red. b) red cristalina del acero donde átomos de carbono ocupan sitios vacíos en la red del hierro.

Otro ejemplo práctico de solución sólida sustitucional es la que ocurre cuando se hace reaccionar CaCO_3 y WO_3 en conjunto con Eu_2O_3 u Tb_2O_3 a una temperatura de 1000°C , estos últimos proporcionan iones Eu^{3+} y Tb^{3+} los cuales sustituyen los iones de Ca^{2+} en el CaWO_4 , formando los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ y $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$. Se les considera como soluciones sustitucionales, debido a que la diferencia entre los radios iónicos del Eu^{3+} (1.12 Å) y el Ca^{2+} (0.99 Å) es del 13.13%, mientras que para el Tb^{3+} (1.00 Å) y el Ca^{2+} es del 1.01%.

1.12 Propiedades físicas y químicas del CaWO_4 .

Los tungstatos pueden ser divididos en dos grupos de diferentes estructuras cristalinas: scheelitas (tungstato de calcio y tungstato de bario) y wolframitas (tungstato de magnesio y tungstato de cadmio) [43]. Entre los compuestos tipo scheelita, el CaWO_4 es el más representativo de estos.

Es un mineral típico de yacimientos pegmatíticos e hidrotermales de alta temperatura y constituye una de las principales menas de obtención de tungsteno; metal de gran interés en la industria aeroespacial, de armamento y electrónica, debido a su gran resistencia al calor. En la búsqueda de este mineral, se utilizan lámparas de luz ultravioleta, las cuales promueven la emisión azul-violeta, intrínseca del mineral.



Figura 1.12 Mena de CaWO_4 (izq.) y mena de CaWO_4 expuesta a radiación UV (der.).

En general los fósforos tipo scheelita toman la estructura $A_p\text{BO}_4$, donde A representa un metal alcalino monovalente, un metal alcalino terreo divalente o un ion lantánido trivalente, p es número de iones y B para W, Mo, V o P. El CaWO_4 , es un mineral de propiedades luminiscentes naturales, que puede ser producido sintéticamente por el método cerámico, método Penchini, método de co- precipitación o por el método Czochralski. El método cerámico requiere de altas temperaturas y tiempos largos de reacción [44].

El CaWO_4 posee una estructura tetragonal centrada en cuerpo, el grupo espacial que la representa es $I4_1/a$, con parámetros de red $a=b= 5.226 \text{ nm}$, $c= 11.430 \text{ nm}$. Los grupos tungstato (WO_4^{2-}) son tetraedros que constan de un ion metálico W^{6+} localizado en el centro, junto a cuatro iones O^{2-} en los cuatro vértices [45], a distancias de 0.178 nm . Los iones Ca^{2+} se encuentran en el centro de la estructura tetragonal, coordinados con ocho iones oxígeno vecinos, cuatro a 0.244 nm y 0.248 nm . Cada ion tungsteno es rodeado por cuatro iones calcio, siendo la distancia entre Ca-W de 0.387 nm [46]. El carácter auto-activador del CaWO_4 hace de este un material emisor eficiente debido a los grupos tetraédricos WO_4^{2-} que conforman su estructura [47]. Estudios acerca de la estructura scheelita reportan que en ella existen transferencia de energía de los orbitales $2p$ del oxígeno a orbitales vacíos tipo d del ion central W^{6+} [48].

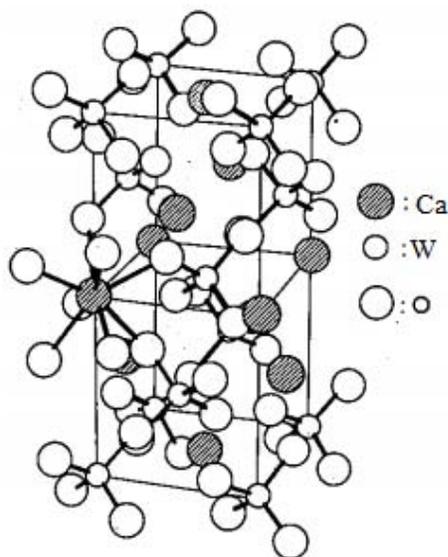


Figura 1.13 Estructura cristalina del CaWO_4 .

La capa más externa del ion W^{6+} se encuentra llena de electrones ($5s^25p^6$) en su estado fundamental. Cuando el grupo WO_4^{2-} es excitado, un electrón del nivel $2p$ del O^{2-} ($2s^22p^6$) se transfiere a los subniveles $5d$ del ion W^{6+} , reduciéndose a W^{5+} ($5s^25p^6d^1$), cuando estos regresan al estado basal generan emisión de radiación visible.

Tabla 1.5 Propiedades físicas y químicas del CaWO_4 .

Propiedades del CaWO_4.	
Sistema cristalino	Tetragonal
Masa molecular	287.92 g/mol
N° CAS	7790-75-2
λ Emisión	410-420 nm
Pico de emisión	2.87 eV
Tiempo de decaimiento	$\sim 10 \mu\text{s}$
Gravedad específica	6.06
Dureza (Mohs)	4.5–5
Punto de fusión	1200°C

La banda de absorción del CaWO_4 posee un pico entre 210-300 nm, el cual corresponde a la transferencia de carga ligando- metal ($\text{O} \rightarrow \text{W}$) [49]. El tiempo de vida de esta emisión es muy corto, alrededor de los $10 \mu\text{s}$; este tiempo es 100 veces más corto en contraste con el ion VO_4^{3-} . El CaWO_4 es un material con amplio intervalo de aplicaciones tecnológicas en dispositivos luminiscentes de alto rendimiento, catálisis, medio de centelleo, dispositivos opto-electrónicos de estado sólido, láseres y componentes de fibras ópticas.

Este mineral ha sido empleado como materia prima en la fabricación de pantallas intensificadoras de rayos X por más de 80 años. La preparación de compuestos dopados con iones lantánidos en alta temperatura, resultan en agrupamientos de iones lantánidos ópticamente activos.

1.13 Métodos de preparación del CaWO_4 .

Los principales yacimientos de CaWO_4 en México se encuentran localizados en diversos puntos de la Sierra Madre Occidental, Baja California y en la Sierra de Guerrero. Los yacimientos más conocidos se encuentran en los distritos de Altar, Moctezuma y Nacozari (Sonora), Ensenada (Baja California), Atoyac (Guerrero), Choix (Sinaloa) y Arteaga (Michoacán) [50]. Sin embargo este material puede ser sintetizado por múltiples vías, a continuación se desglosa cada método en particular.

1.13.1 Método cerámico.

El método cerámico es el método estándar en la síntesis de materiales cerámicos policristalinos, tanto por su simplicidad como su rapidez. Su uso es esencial para preparar óxidos mixtos; como perovskitas con morfologías especiales, tales como monocristales o capas delgadas.

Este método consiste en la preparación de una mezcla lo más homogénea posible de reactivos, provocando que el área de contacto sea suficiente para llevar a cabo la reacción, la cual podemos dividir en dos etapas; nucleación y crecimiento. Ya que la reacción química y la nucleación no se llevan a cabo a temperatura ambiente; debido al reacomodo estructural que toma lugar, es necesario una fuente externa de energía, por lo que es común emplear temperaturas de reacción por arriba de los 1000°C , esto permite la interdifusión entre reactivos y la debida formación de la nueva fase cristalina; dando paso a la etapa de crecimiento. A pesar de ser un método sencillo, tiene la desventaja de un alto consumo energético y tiempos de reacción prolongados, el tamaño promedio de las muestras sintetizadas por vía, rondan en el intervalo de $1\text{-}10\ \mu\text{m}$ [51].

1.13.2 Método hidrotérmico.

Es el método más utilizado para la preparación de sólidos microscópicos. Generalmente se ocupan condiciones de temperatura entre 80-200°C y presiones de 30 a 910 bar, en autoclaves recubiertas internamente con teflón y con un tiempo de calentamiento que va desde unas pocas horas a aproximadamente treinta días.

La producción de CaWO_4 vía método hidrotérmico consiste en una reacción a temperatura de 150-160°C usando una autoclave. Los reactivos usados en el proceso son tungstato de sodio (Na_2WO_4), cloruro de calcio (CaCl_2) y citrato de sodio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$). El cloruro de calcio se disuelve en agua desionizada, manteniendo una agitación cte. a temperatura ambiente. Después se agrega citrato de sodio a la solución. Subsecuentemente se prepara una solución de tungstato de sodio, que se mezcla con la solución de CaCl_2 y $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$, ajustando el pH en un intervalo de 4.5-5 empleando ácido clorhídrico diluido. La solución final se transfiere a un recipiente de teflón que se introduce en una autoclave de acero inoxidable, a una temperatura de 160°C por 11 horas [52]. Terminado el tiempo de reacción, el precipitado es separado mediante centrifugación y lavado con agua desionizada y etanol para ser secado con aire a 60°C.

En la síntesis, los iones citrato actúan como agente quelante, los grupos carboxilo del $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ forman complejos con los iones Ca^{2+} libres en solución, controlando la nucleación y crecimiento de los cristales. En el proceso hidrotérmico toma lugar el intercambio iónico entre el ion WO_4^{2-} y el ion citrato, formando nanopartículas de la especie CaWO_4 .

Los agentes acomplejantes o surfactantes juegan un rol importante, controlando la dinámica de crecimiento y determinando la morfología final del producto. En síntesis, este proceso cuenta con la ventaja de obtener como producto final micro-esferas bien dispersadas de scheelita con tamaño entre 1.5-4 μm [53].

1.13.3 Método sol-gel.

La ruta sol-gel, es un método principalmente para la síntesis de óxidos metálicos, la cual se basa en una mezcla de reactivos líquidos a nivel molecular, que permite la síntesis de materiales incluso a temperatura ambiente, dopados con iones de tierras raras, colorantes orgánicos, nanopartículas, etc.

El sol es una suspensión coloidal conformada de partículas sólidas de tamaño suficientemente pequeño (menor a $0.1 \mu\text{m}$) que posteriormente gelifica, es decir, forma una red en una fase líquida continua, que se somete a un posterior tratamiento térmico a baja temperatura. Por lo general la síntesis del sol conlleva a la hidrólisis de los agentes precursores, para después inducir la polimerización mediante la evaporación del solvente.

La rigidez que va adquiriendo el gel durante su formación previene la migración o segregación de los átomos durante el secado, garantizando la homogeneidad a nivel molecular, como resultado, se obtienen compuestos con tamaño de partícula finos de $0.02\text{-}0.05 \mu\text{m}$.

Las principales ventajas del método sol-gel son: poder sintetizar materiales de alta pureza y alto grado de homogeneidad a bajas temperaturas, reduciendo el gasto energético, además de que permite la obtención de nuevos materiales amorfos y policristalinos que no se pueden fabricar fácilmente por otros medios, tales como combinaciones de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ [54].

1.14 Técnicas de caracterización.

Las técnicas de caracterización son herramientas de gran utilidad que proporcionan información útil acerca de las propiedades de diversos materiales, tales como su estructura, composición, morfología, propiedades térmicas, etc., para posteriormente darle una aplicación específica a los mismos. La técnica usada es función de la muestra analizada.

Dentro de la ingeniería de materiales es común hablar de tres técnicas fundamentales: difracción de rayos X, espectroscopia de fluorescencia y microscopia electrónica de barrido (MEB).

La primera permite identificar las fases presentes, la estructura cristalina y el tamaño de partícula. La espectroscopia de fluorescencia proporciona datos cuantitativos y cualitativos de las especies presentes en la muestra. Por último, la microscopia electrónica de barrido ofrece una imagen 3D de la morfología de la superficie cristalina. Cada una de estas técnicas es tratada a detalle en capítulos posteriores.

1.14.1 Difracción de rayos X

En el campo de la cristalografía, la difracción de rayos X es la técnica por excelencia para la identificación de fases cristalinas, es un método de alta tecnología, no destructivo, para el análisis de una amplia gama de materiales: metales, minerales, productos farmacéuticos, cerámicas y semiconductores, entre otros [55].

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda (λ) $\sim 1 \text{ \AA}$ (0.1 nm), localizada en la región del espectro electromagnético entre los rayos γ y la región ultravioleta, esta longitud de onda es muy próxima a las separaciones inter-atómicas $\sim 2\text{-}3 \text{ \AA}$, lo que hace posible su interacción con la materia.

La producción de rayos X se lleva a cabo en un tubo de cristal cerrado al vacío, en el cual se encuentran dos electrodos; un cátodo de tungsteno (-) y un ánodo de cobre o molibdeno (+), a los cuales se les suministra una diferencia de potencial de 50kV, estableciéndose entre ambos una corriente de unos 30 mA de electrones libres. Estos electrones se ven fuertemente atraídos hacia el ánodo (+), disparándose a gran velocidad e impactando el blanco, promoviendo así la formación de rayos X.

Dado que el proceso en general es ineficiente; al solo formar 3% de la energía incidente en rayos X y el 97% en calor, actualmente los métodos de producción de rayos X incluyen modificaciones que elevan su rendimiento, tales como un ánodo rotatorio que amplía el área de impacto de los electrones, distribuyendo a su vez la carga térmica. El esquema de un tubo de rayos se muestra en la figura 1.14 [56].

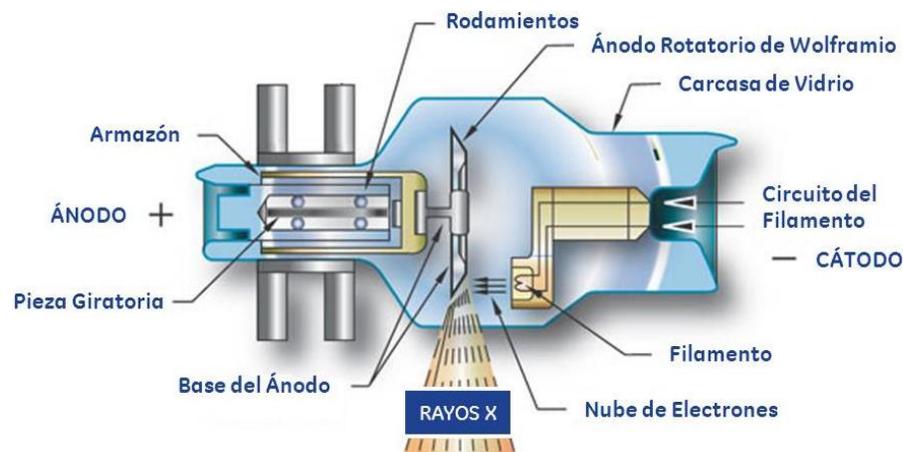


Figura 1.14 Esquema general de un tubo de rayos X.

Debido a que las fases cristalinas poseen estructuras periódicas, estas pueden funcionar como rejillas y así ser capaces de difractar los rayos X, cuando sucede esto, los átomos o iones actúan como un punto de dispersión de esta radiación [57]. Esta técnica se fundamenta mediante la ley de Bragg, la cual relaciona la longitud de onda (λ) de un haz incidente de rayos X sobre un material, con ángulo de difracción (θ) en una serie de planos cristalinos con una separación determinada (d), matemáticamente se expresa como:

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

Donde:

n: Número entero del orden de difracción.

λ : Longitud de onda de los rayos X. Cu-K α (1.5418 Å).

d: Distancia entre los planos de la red cristalina (Å)

θ : Angulo de Bragg o ángulo de incidencia.

La difracción de rayos X, método de polvos, consiste en un haz monocromático de rayos X que incide sobre una muestra; la cual se encuentra en forma de polvo fino. Este haz es reflejado a un ángulo θ acorde a la ley de Bragg. Cabe destacar que la muestra se acopla a una placa rotatoria que se mantiene en movimiento durante el análisis, en un rango de 10-80°; suficiente para cubrir la mayor parte del patrón de difracción, a su vez esta placa tiene integrada un detector que registra la intensidad del haz.

Las variables 2θ e intensidad son las que hacen posible el estudio cualitativo de las fases cristalinas, la figura 1.15 presenta el patrón de difracción característico de tres fases de SiO₂: vidrio, cuarzo y cristobalita, químicamente idénticas, pero con patrones de difracción distintos. El cuarzo y la cristobalita poseen estructuras cristalinas tales que hacen posible la presencia de picos de intensidad, mientras que el vidrio al tener estructura amorfa produce únicamente picos anchos.

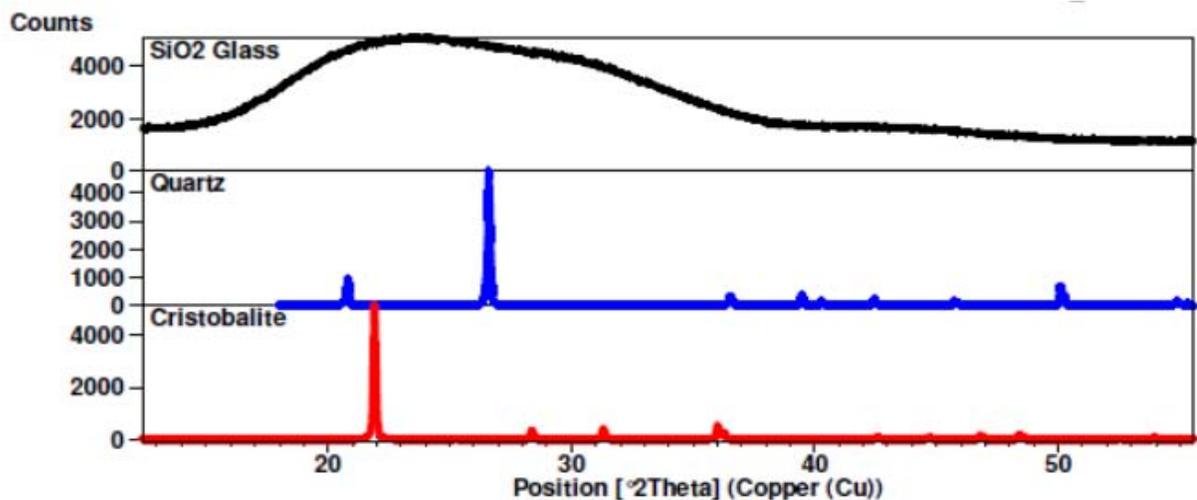


Figura 1.15 Patrones de difracción de las fases cristalinas del SiO₂ (vidrio, cuarzo y cristobalita)

La dispersión de los rayos X por los átomos, produce un patrón de difracción que proporciona información sobre el arreglo atómico del cristal. Actualmente el análisis es complementado con equipos de cómputo equipados con bases de datos que reducen el tiempo de análisis, ofreciendo a su vez el patrón de difracción de la muestra.

1.14.2 Espectroscopia de fluorescencia.

La fluorescencia es el resultado de una serie de procesos en ciertas moléculas llamadas fluoróforos, en general, los átomos no presentan fluorescencia, empero el grupo de los metales de transición interna presentan este fenómeno, producto de las transiciones electrónicas entre orbitales *f*.

La espectroscopia de fluorescencia es una técnica no destructiva y de alta sensibilidad, con límites de detección de casi siempre uno a tres órdenes de magnitud inferiores a los encontrados en espectroscopia por absorción [58], es utilizada para obtener información cualitativa y cuantitativa de la composición elemental de una muestra.

Los equipos usados para este análisis se conocen como fluorómetros o espectrofluórometros, la figura 1.16 presenta un diagrama general de las partes que lo conforman. Este equipo consiste en un haz de luz monocromática que abarca la región ultravioleta, la cual promueve las transiciones electrónicas a niveles superiores, provocando emisión (no necesariamente) en el rango del espectro visible (400-700 nm).

Durante el análisis se selecciona una longitud de onda de excitación (λ_{ex}) mediante un monocromador, y se observa la luminiscencia a través de un segundo monocromador, colocado en ordinario a 90° respecto a la luz incidente, obteniendo así el espectro de emisión y excitación.

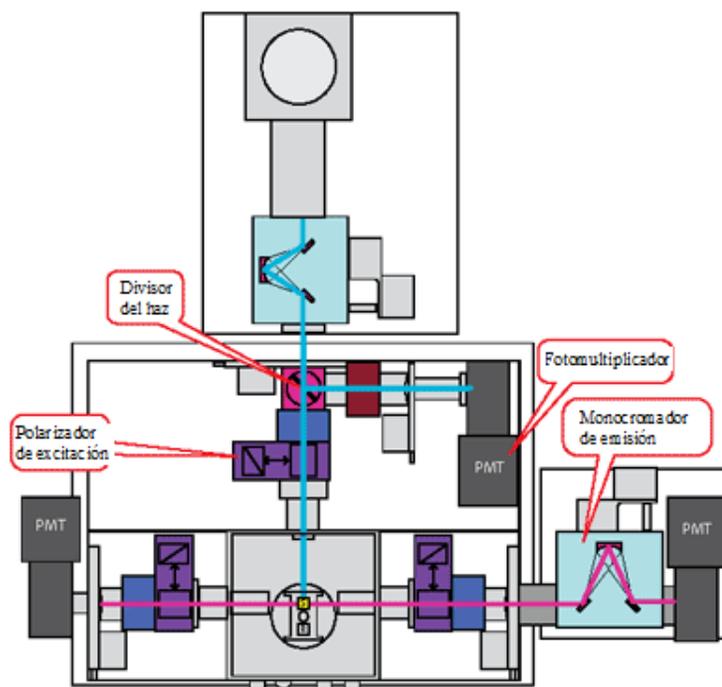


Figura 1.16 Diagrama general de un equipo de espectroscopia de fluorescencia.

Ambos espectros son una representación de la intensidad de fluorescencia en unidades arbitrarias en función de la longitud de onda en nm. El espectro de emisión es la representación de la intensidad de emisión frente a la longitud de onda, mientras que el espectro de excitación representa la intensidad de emisión frente a la longitud de onda de excitación.

El fundamento de la técnica establece que en cada uno de los niveles electrónicos del analito existen a su vez diferentes niveles vibracionales asociados a cada nivel electrónico, cuando un fluoróforo en estado de mínima energía es excitado mediante una fuente de radiación externa, éste pasara a un estado energéticamente superior el cual es inestable. Las colisiones entre moléculas excitadas provocan un estado de relajación a cualquiera de los estados vibracionales del estado electrónico basal, provocando la emisión de un fotón, conociéndose esto como fluorescencia [59].

1.14.3 Microscopia electrónica de barrido.

La microscopia electrónica de barrido es una técnica no destructiva, de gran sensibilidad y resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), proporciona una imagen ampliada de la superficie de una muestra, a través de las interacciones electrón-materia. En específico, esta técnica tiene múltiples aplicaciones en diversas áreas de investigación, como en la ingeniería de materiales, en esta, destacan aplicaciones en metalurgia, petrología y mineralogía, materiales cerámicos tradicionales y avanzados, electrónica y composición elemental de sólidos en general.

El equipo destinado para este estudio se conoce como microscopio electrónico de barrido (MEB), este instrumento permite la observación y caracterización tanto de materiales orgánicos como inorgánicos, con el fin de obtener información acerca de la morfología, topografía y composición de la superficie del material analizado. El diagrama general del equipo es presentado en la figura 1.18

La imagen se produce debido a la dispersión de electrones que colisionan con la muestra; los electrones al no tener el suficiente poder de penetración, son útiles para el estudio de superficies, la interacción electrón-materia es representada en la imagen 1.17 en donde se puede observar los dos tipos de electrones formados; electrones retrodispersados y electrones secundarios. Los primeros se producen por el cambio de trayectoria del electrón tras su paso por un átomo; mientras que los electrones secundarios son producto de la colisión de un electrón primario con un electrón del átomo, que a su vez es retrodispersado [60].

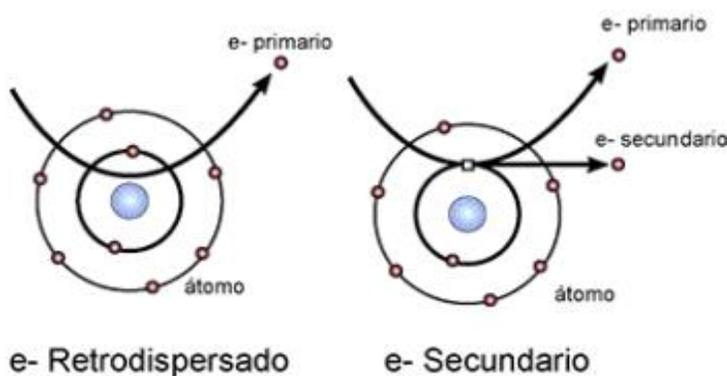


Figura 1.17 Esquema general de la interacción electrón-materia en MEB.

La formación de la imagen se encuentra en función de la dispersión y eventual pérdida de electrones. A su vez, la capacidad de dispersión se encuentra en función de las distintas estructuras atómicas. En síntesis, la formación de estos electrones secundarios son los causantes de la formación de imágenes de alta resolución ya que el equipo en general cuenta con un detector (SEI) destinado para estos.

A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en un monitor. Debido a que los electrones no son visibles, esta imagen es presentada en forma de negativo; las partes de la imagen donde los electrones han sido muy desviados no resultan muy intensas, presentando una tonalidad clara. Aquellas áreas de la muestra que presentan mayor índice de dispersión adoptan una tonalidad oscura justo lo contrario que en áreas donde no existe dispersión.

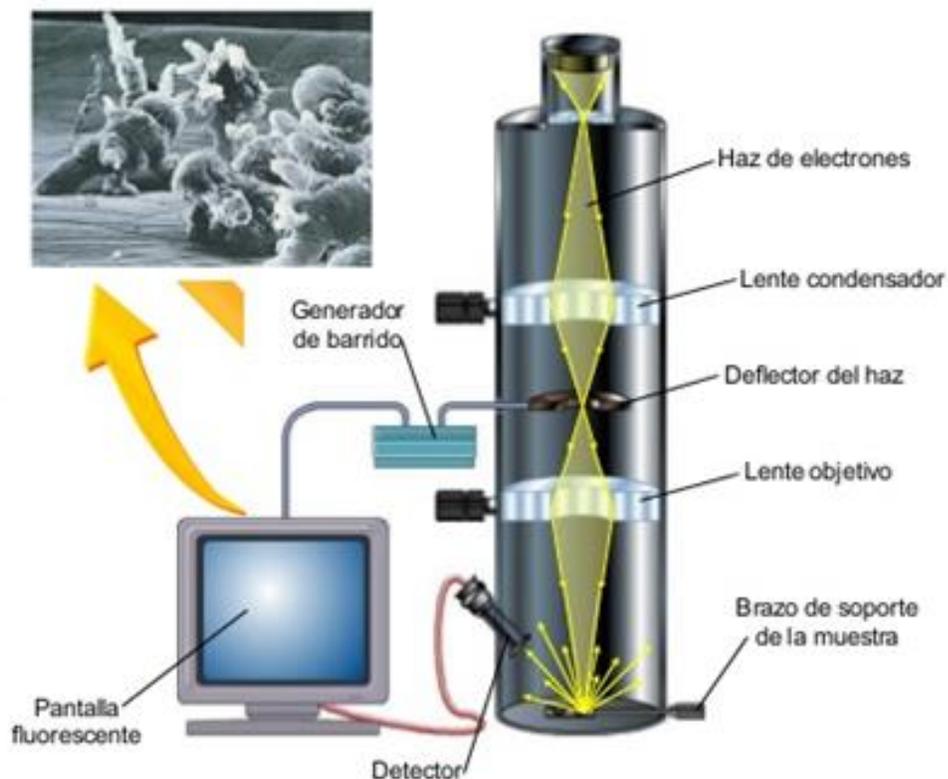


Figura 1.18 Esquema general de un microscopio electrónico de barrido.

Capítulo 2 Objetivos e Hipótesis.

2.1 Objetivo General.

- Sintetizar los sistemas cerámicos CaWO_4 , $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ y $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$ para $x=0.01$, 0.03 , 0.06 y 0.09 mediante el método cerámico, caracterizando sus propiedades fotoluminiscentes y estructurales para determinar sus aplicaciones.

2.2 Objetivos Particulares.

- Sintetizar el sistema CaWO_4 mediante el método cerámico.
- Sintetizar el sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ mediante el método cerámico.
- Sintetizar el sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$ mediante el método cerámico.
- Determinar la composición química y estructural de cada fase cristalina sintetizada, empleando difracción de rayos X (método de polvos).
- Estudiar las propiedades luminiscentes de las fases cristalinas sintetizadas mediante espectroscopia de fluorescencia.
- Estudiar la morfología de los sistemas mediante microscopia electrónica de barrido.

2.3 Hipótesis.

- Se esperan obtener sistemas cristalinos luminiscentes que presenten bandas de absorción anchas, atribuidas a la transferencia de carga ligando-metal por parte de grupos tetraédricos WO_4^{2-} hacia los iones Eu^{3+} y Tb^{3+} , mostrando una mayor intensidad de emisión conforme la concentración de ion activador se incrementa.

Capítulo 3 Materiales y Metodología Experimental.

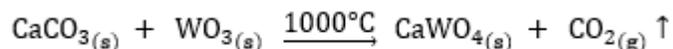
Los materiales y equipos empleados para la síntesis de los fósforos CaWO_4 , $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ y $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$ se presentan en la tabla 3.1

Tabla 3.1 Materiales usados en la síntesis de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{M}_x\text{WO}_4$ ($\text{M}_x=\text{Eu}^{3+}$ o Tb^{3+}).

Material.	Cantidad.	Equipo.	Reactivos.
Vidrio de reloj.	1	Balanza analítica.	CaCO_3 MM=100.008 g/mol %P=99%
Micro espátula.	1	Mufla eléctrica.	WO_3 MM=287.926 g/mol %P=99%
Mortero de Ágata con pistilo.	1	Difractómetro de rayos X (polvos) marca Siemens modelo D5000.	Tb_2O_3 MM= 289.114 g/mol %P=99.99%
Crisol de porcelana.	5	Espectrofotómetro de fluorescencia marca Hitachi modelo F7000	Eu_2O_3 MM= 351.93 g/mol %P=99.9%
Tubos de ensayo.	9	Microscopio electrónico de barrido JEOL Modelo: JSM-7800F	

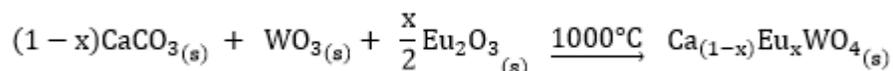
3.1 Método cerámico.

La estructura anfitrión CaWO_4 se sintetizó acorde a la siguiente reacción química:

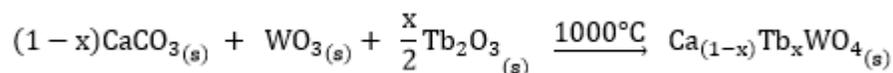


Para las fases cristalinas dopadas con los iones Eu^{3+} y Tb^{3+} las concentraciones de estos iones activadores se fijaron en ($x= 0.01, 0.03, 0.06$ y 0.09).

- Reacción de síntesis para $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ ($x: 0.01, 0.03, 0.06$ y 0.09).



- Reacción de Síntesis de $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$ (x : 0.01, 0.03, 0.06 y 0.09).



En todos los casos se realizaron los cálculos estequiométricos para obtener 2 g de producto, los cálculos se presentan en el anexo A.

Cada reactivo se pesó en balanza analítica, usando un vidrio de reloj y micro espátula, para después ser mezclados en un mortero de ágata con pistilo por un lapso de 10 min. Posteriormente los sistemas dopados 1%, 3%, 6% y 9% en mol, se colocaron en cuatro crisoles de porcelana, respectivamente.

El tratamiento térmico se realizó en una mufla eléctrica, programando una temperatura de 1000°C , iniciando a temperatura ambiente y posteriormente con aumentos graduales de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Alcanzada la temperatura de reacción, el tiempo se fijó por un lapso de 2 horas. El equipo se dejó reposar toda la noche, una vez que la mufla regresó a temperatura ambiente, se retiraron los productos de los crisoles.

Cada sistema fue molido en un mortero de Ágata; obteniendo un polvo fino. Y después fue caracterizado mediante, difracción de rayos X (método de polvos), espectroscopia de fluorescencia y microscopia electrónica de barrido. La figura 3.1 presenta de forma general el diagrama de flujo de proceso para la síntesis y caracterización de los fósforos CaWO_4 , $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ y $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$.

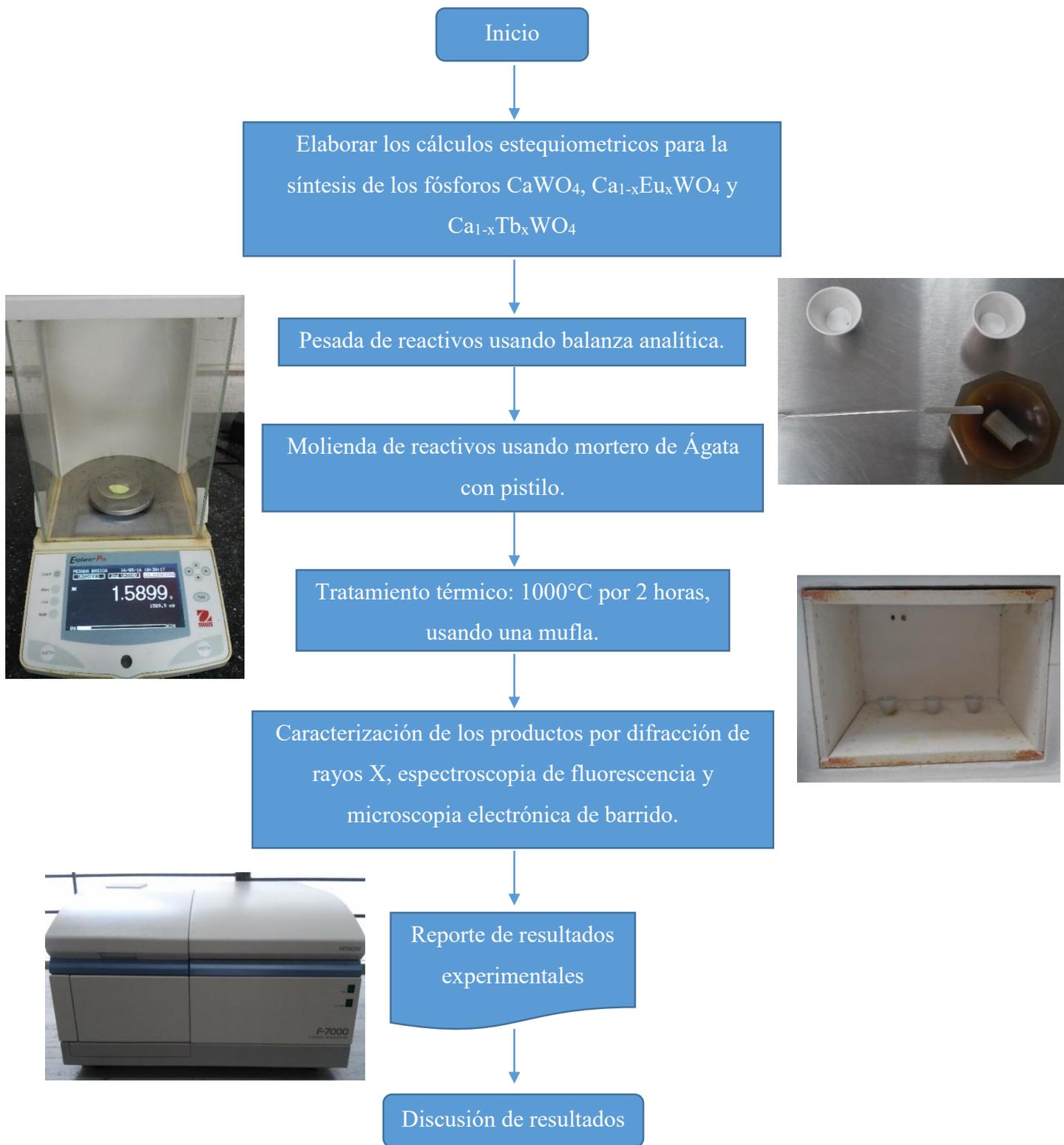


Figura 3.1 Diagrama de flujo de proceso para la síntesis y caracterización de los fósforos CaWO_4 , $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ y $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$.

Capítulo 4 Resultados y discusión.

4.1 Resultados obtenidos de la estructura anfitrión CaWO_4 .

4.1.1 Patrón de difracción de la estructura anfitrión CaWO_4 .

El patrón de difracción para la estructura anfitrión, CaWO_4 , sintetizada vía método cerámico, a 1000°C es presentado en la Figura 4.1

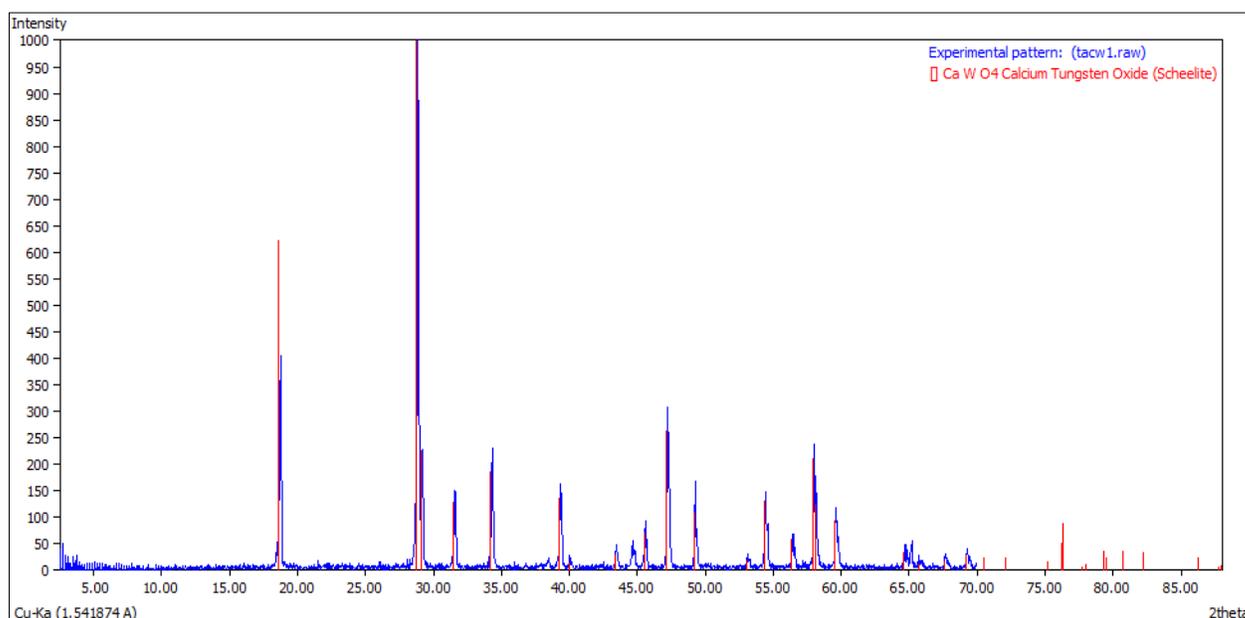


Figura 4.1 Patrón de difracción de la estructura anfitrión CaWO_4 .

A partir de la técnica de difracción de rayos X (método de polvos), se obtuvo el patrón de difracción de la estructura anfitrión CaWO_4 , a la cual le corresponden los picos de intensidad de color azul en la figura 4.1. Las líneas de color rojo pertenecen a la fase cristalina CaWO_4 , con número de tarjeta 72-162, parámetros de red $a=b=5.242 \text{ \AA}$ y $c=11.371 \text{ \AA}$, para un sistema cristalino tetragonal centrado en cuerpo y grupo espacial $I4_1/a$; acorde a lo reportado en el Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD[®]) [61]. Estos datos concuerdan con las características estructurales del tungstato de calcio, tal y como se describió en el capítulo 1.12. Las tarjetas de datos cristalográficos se presentan en el anexo B. Cabe destacar que solo hay un pico de difracción de intensidad mínima, ubicado en $2\theta=44^\circ$ que no corresponde a la fase de CaWO_4 el cual no pudo ser identificado.

4.1.2 Espectro de excitación y emisión de la estructura anfitriona CaWO_4 .

La Figura 4.2 muestra los espectros de excitación y emisión de la muestra CaWO_4 .

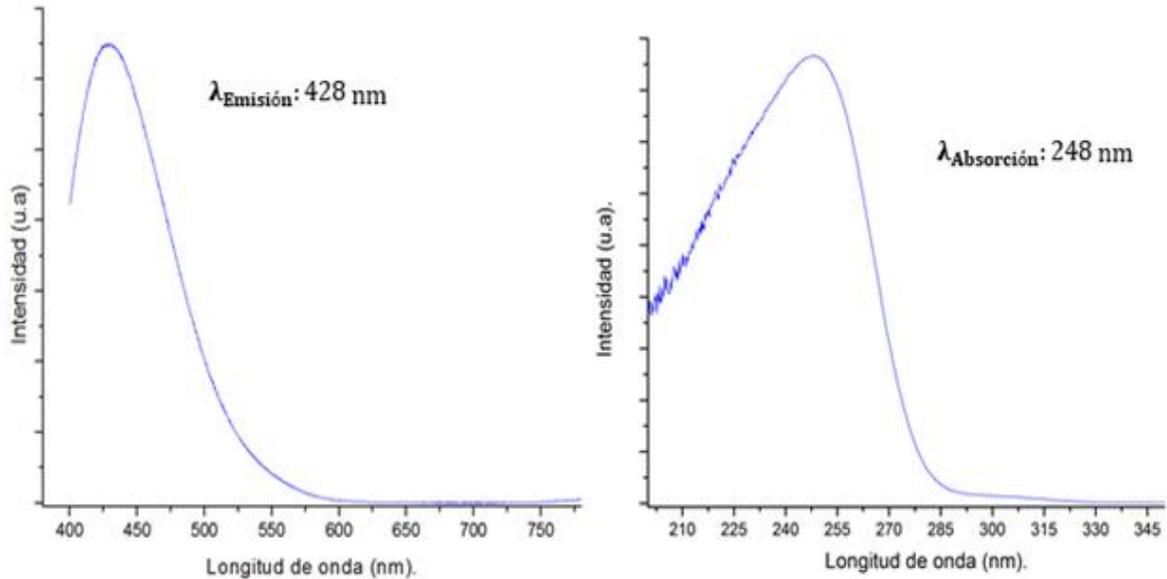


Figura 4.2 Espectro de emisión (izq.) y excitación (der.) de la estructura anfitriona CaWO_4 .

La red anfitriona consta de una banda ancha de excitación en el intervalo de 200-285 nm, registrando un máximo de intensidad a una longitud de onda de 248 nm (región ultravioleta), el cual corresponde a la absorción por parte de los grupos WO_4^{2-} . Debido a esto, se produce la transferencia de carga, ligando-metal, $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$, en donde un electrón del nivel $2p$ del O^{2-} ($2s^2 2p^6$) se transfiere a los niveles $5d$ vacíos del ion W^{6+} , el cual es reducido a la especie W^{5+} [62].

Por otra parte, el espectro de emisión presenta un máximo a una longitud de onda de 428 nm. Esta banda de emisión corresponde a la región de color azul del espectro visible (450-475 nm) y se encuentra asociada a la transferencia de carga metal-ligando de los grupos tungstato, WO_4^{2-} [63].

Al realizar la comparación de los espectros de absorción y emisión de la estructura anfitriona con los reportados por Kang et al. (2013); el cual realizó el estudio de las propiedades luminiscentes del fósforo CaWO_4 sintetizado vía método cerámico [64], se obtienen resultados afines.

Similar a él, se obtuvo una banda de absorción ancha, asociada a la transferencia de carga del oxígeno al átomo central de tungsteno de los grupos tetraédricos WO_4^{2-} , registrando un pico de intensidad máximo localizado en la región ultravioleta. De igual forma, el espectro de emisión muestra un comportamiento análogo, mostrando un máximo en 424 nm, que corresponde al color azul del espectro visible. La tabla 4.1 muestra la comparación de resultados obtenidos con los reportados por Kang et al. (2013).

Tabla 4.1 Comparación de los resultados experimentales con los reportados por Kang et al.

Resultados.	$\lambda_{\text{Absorción}} \text{ (nm)}$	$\lambda_{\text{Emisión}} \text{ (nm)}$
Resultados experimentales obtenidos.	248	428
Resultados reportados por Kang et al.	243	424

Como se puede observar, la longitud de onda de absorción y emisión no son equivalentes. En la etapa de absorción, el ión activador entra en una configuración de no equilibrio, por lo que necesita regresar al estado basal, transformando parte de la energía absorbida en vibraciones, es decir, fonones, generando de esta forma lo que conocemos como desplazamiento de Stokes.

4.2 Resultados obtenidos de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$.

4.2.1 Patrones de difracción de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$.

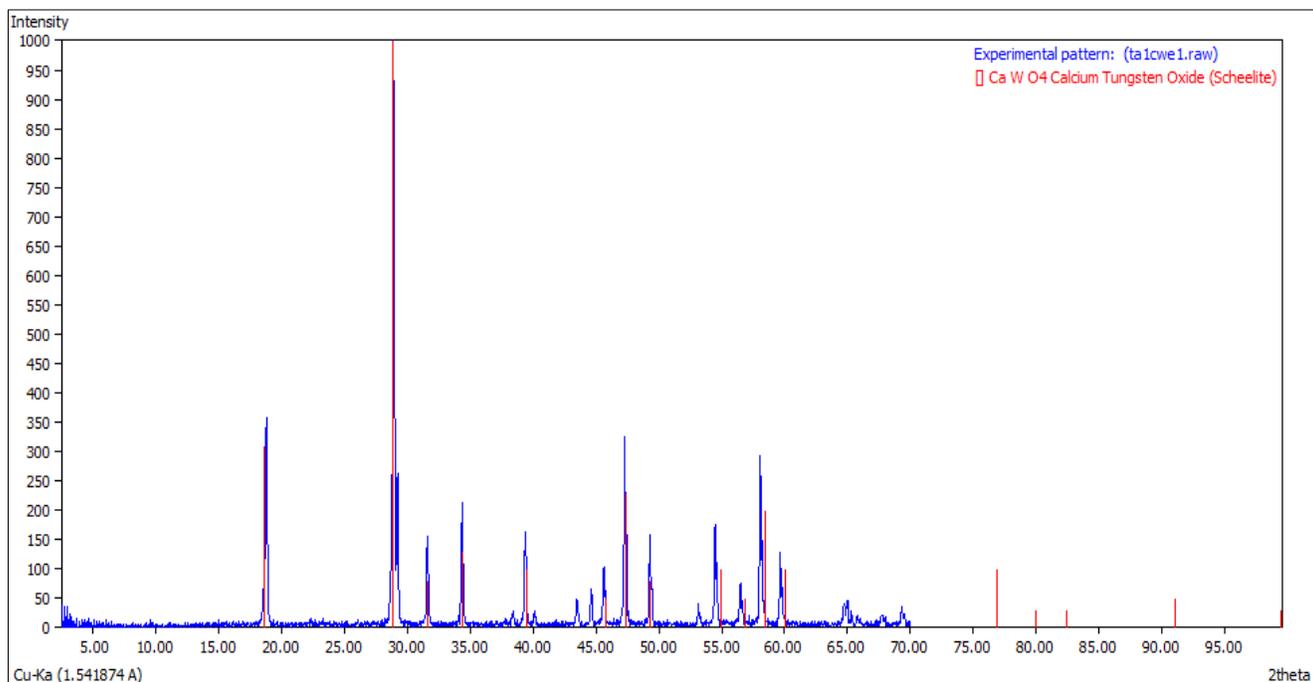


Figura 4.3 Patrón de difracción del fosforo $\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}^{3+}_{0.01}\text{WO}_4$

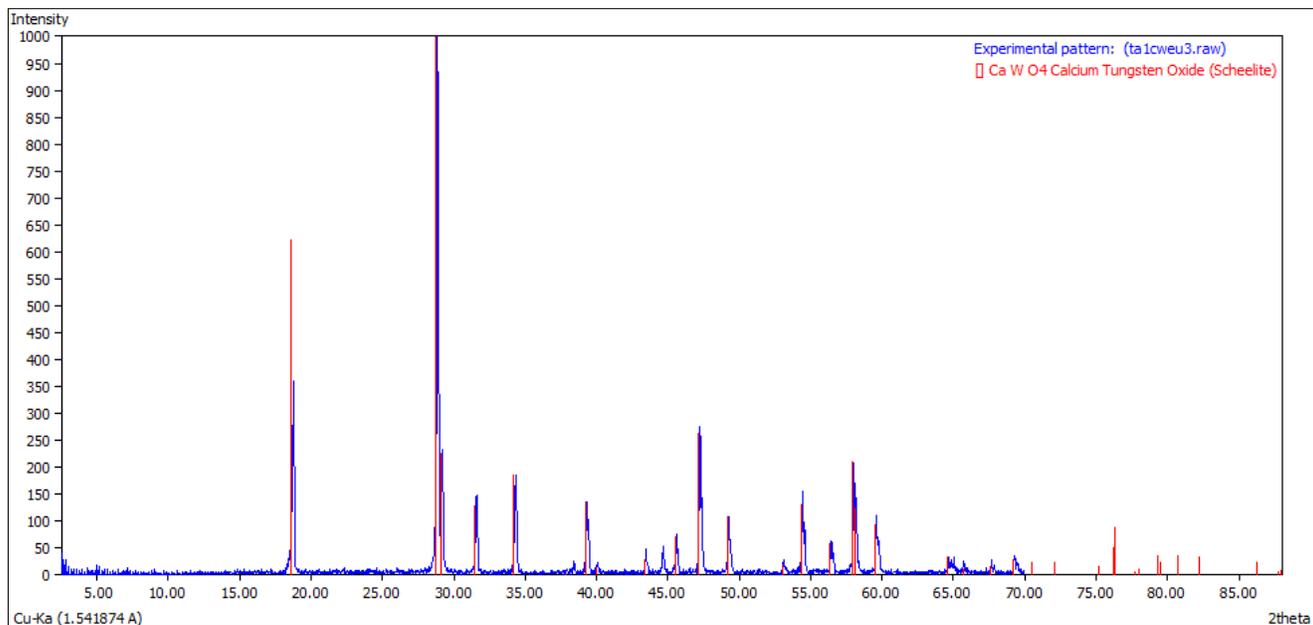


Figura 4.4 Patrón de difracción del fosforo $\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}^{3+}_{0.03}\text{WO}_4$.

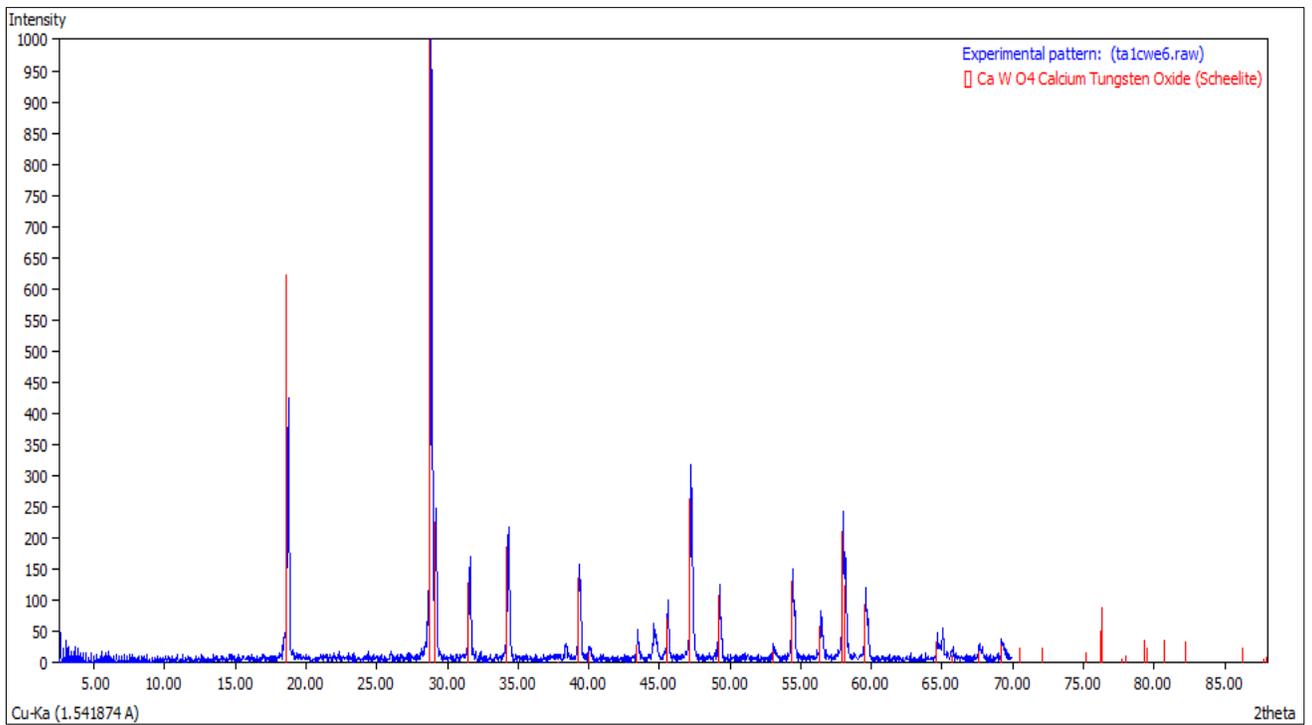


Figura 4.5 Patrón de difracción del fosforo $\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}^{3+}_{0.06}\text{WO}_4$.

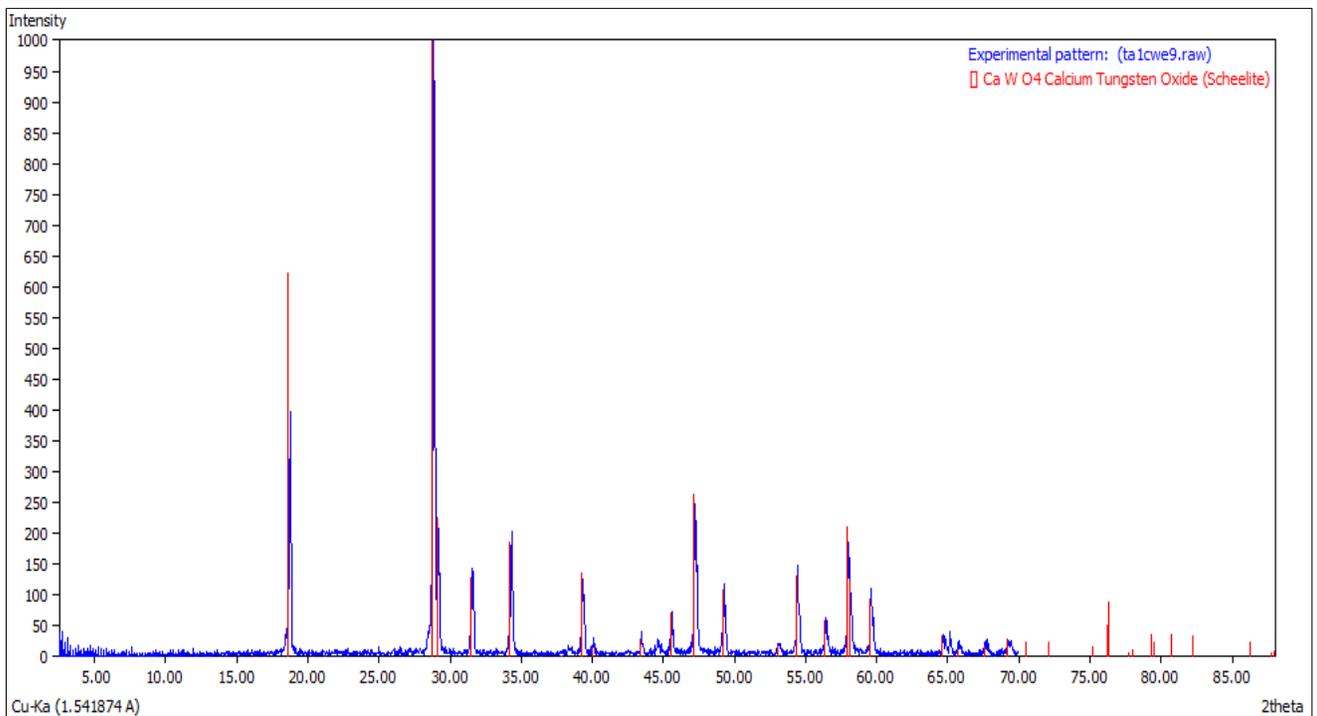


Figura 4.6 Patrón de difracción del fosforo $\text{Ca}_{0.91}\text{Eu}^{3+}_{0.09}\text{WO}_4$

Los patrones de difracción de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ muestran un comportamiento bastante similar al de la estructura anfitriona, esto se debe principalmente a la baja concentración de ion Eu^{3+} en cada sistema, debido a esto, la técnica de difracción no fue capaz de detectarlo. No obstante, su presencia repercute ligeramente en los parámetros de red, tal y como se muestra en la tabla 4.2

Tabla 4.2 Parámetros de red de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$.

Fracción mol de Eu^{3+}	a=b (Å)	c (Å)	Número de tarjeta ICDD.
x= 0.01	5.24	11.38	001-0806
x= 0.03	5.242	11.371	072-1624
x= 0.06	5.242	11.371	072-1624
x= 0.09	5.242	11.373	041-1431

Al formarse la solución sólida sustitucional, algunos iones Eu^{3+} reemplazan a los iones Ca^{2+} de la estructura anfitriona. Esto se debe a la pequeña diferencia entre sus radios iónicos; siendo este valor del 13.13%, por lo que cumple con la condición impuesta por las reglas de Hume-Rothery para soluciones solidas sustitucionales. Por otra parte, cuando dos iones de Eu^{3+} sustituyen a tres iones de Ca^{2+} , se genera una vacancia de calcio (V_{Ca}), es decir, un sitio vacío donde originalmente debería encontrarse un átomo de calcio [65]. Estas vacancias se originan durante la etapa de solidificación y son las responsables de mantener el balance de carga dentro de la fase cristalina $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$.

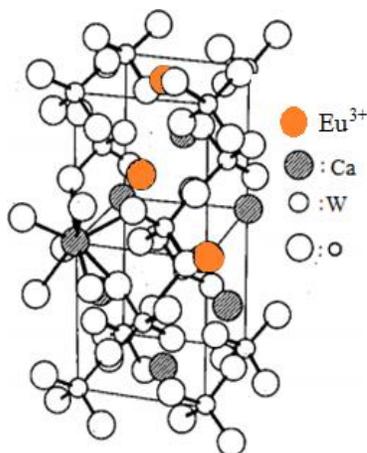


Figura 4.7 Sustitución de iones Ca^{2+} por iones Eu^{3+} en el CaWO_4 .

Los patrones de difracción revelan características que dependen en gran medida, de la estructura, cristalización y tamaño de partícula. Este último apartado se calculó mediante el software Xpowder[®] [66], el cual emplea la ecuación de Scherrer. Para esto, fueron seleccionados los picos de intensidad más prominentes de cada difractograma y posteriormente se evaluó la media de estos valores (anexo C).

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

λ = Longitud de onda de rayos X
($K\alpha$ Cu=1.541874 Å)

d = Tamaño de partícula.

β = Ancho de la altura media del pico de difracción.

K = Constante definida por el equipo
($K=0.9$)

θ = Posición del pico de difracción.

La Tabla 4.3 muestra los tamaños de partícula para los cuatro sistemas sintetizados. Se puede observar que sus tamaños se encuentran en el intervalo entre 57-60 nm. A grandes rasgos, los factores que determinan el tamaño de partícula son: el método de síntesis, los agentes precursores y el perfil de temperatura.

Tabla 4.3 Tamaño de partícula de los fósforos $Ca_{1-x}Eu_xWO_4$.

Fracción mol de Eu^{3+}	Tamaño de cristal (nm)
$x= 0.01$	58.6
$x= 0.03$	60.2
$x= 0.06$	57.0
$x= 0.09$	58.6
Promedio= 58.6 nm	

Por ejemplo, Xiao et al. (2010) reporta el haber sintetizado nano fósforos de $CaWO_4$ dopados con Sm^{3+} mediante el método hidrotérmico a una temperatura de 150°C, con tamaño promedio de 14 nm [67]. No obstante Wang et al. (2013) reporta tamaños de partícula promedio de 4 μ m, usando la misma vía de síntesis, pero distintos agentes precursores [68].

4.2.2 Espectros de excitación de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$.

Los espectros de excitación de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$, son presentados en la figura 4.8.

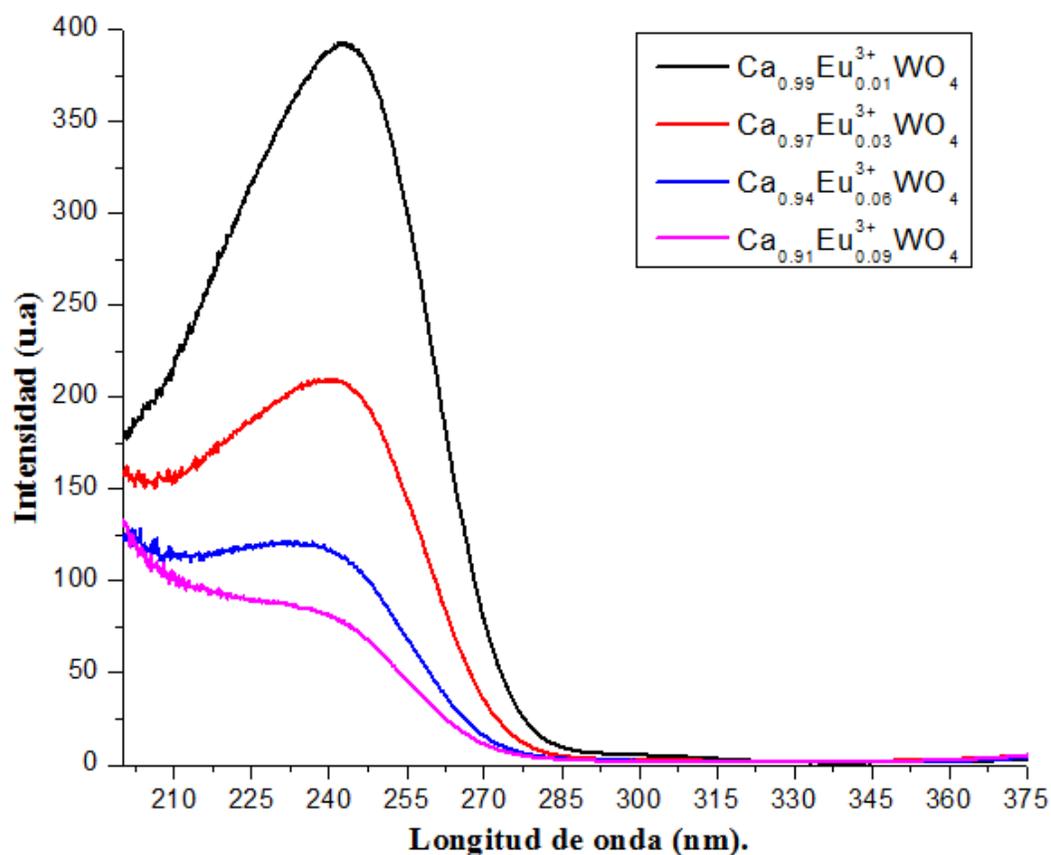


Figura 4.8 Espectro de excitación de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ ($x=0.01, 0.03, 0.06$ y 0.09).

Los espectros de excitación mostrados en la figura 4.8 son muy similares al espectro de absorción de la estructura anfitriona. Cabe mencionar, que no se hallaron bandas de absorción en el intervalo de longitud de onda entre 355–370 nm que pudieran asignarse a los iones Eu^{3+} , esto de acuerdo al estudio realizado por Binnemans (2015), acerca de la interpretación del espectro de europio (III) [69]. Por lo tanto, se confirma que los iones tungstato son los responsables de la absorción de energía (radiación UV) y que posteriormente la transfieren a los iones Eu^{3+} , actuando de esta forma como sensibilizadores. Los espectros de excitación de la figura 4.8 presentan una banda centrada en 240 nm (región UV), conocida como banda de transferencia de carga, y es atribuida a la transferencia de carga ligando-metal (TCLM), $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$, dentro de los grupos tetraédricos tungstato, WO_4^{2-} [70].

4.2.3 Espectros de emisión de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$.

Los espectros de emisión de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$, a una longitud de onda de excitación de 240 nm son presentados en la figura 4.9.

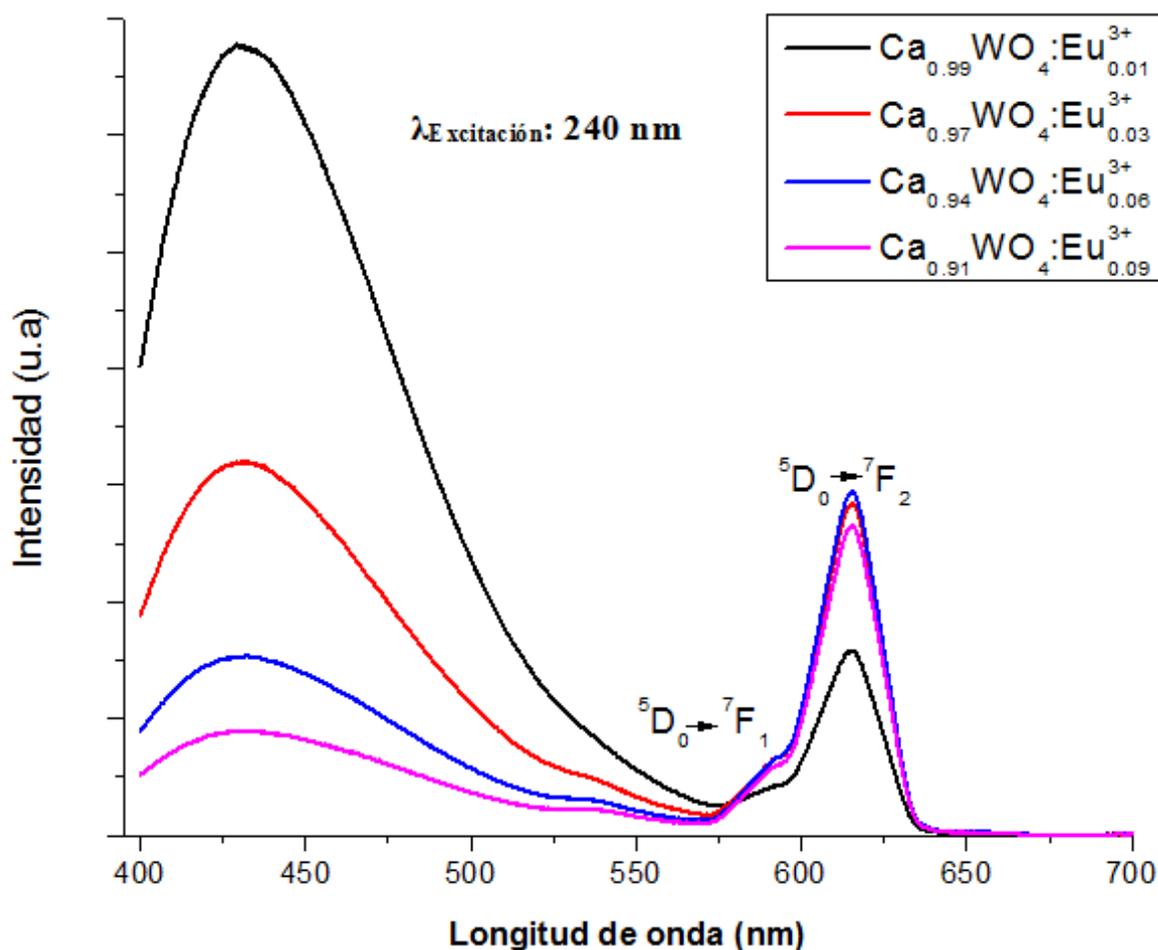


Figura 4.9 Espectro de emisión de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ ($x=0.01, 0.03, 0.06$ y 0.09).

Acorde a la figura 4.9, los espectros de emisión de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$, son muy similares. En general se presentan tres bandas de emisión. La primera banda corresponde a la estructura anfitriona, CaWO_4 , la cual se ubica en un intervalo de longitud de onda entre 400-525 nm, registrando una máxima intensidad a 429 nm. Esta banda es predominante en los fósforos con $x=0.01$ y 0.03 de ion Eu^{3+} , mostrando una emisión color azul. En la figura 4.10 se muestra la emisión de los fósforos $\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{WO}_4$ y $\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{WO}_4$ dentro del equipo de espectroscopia de fluorescencia.

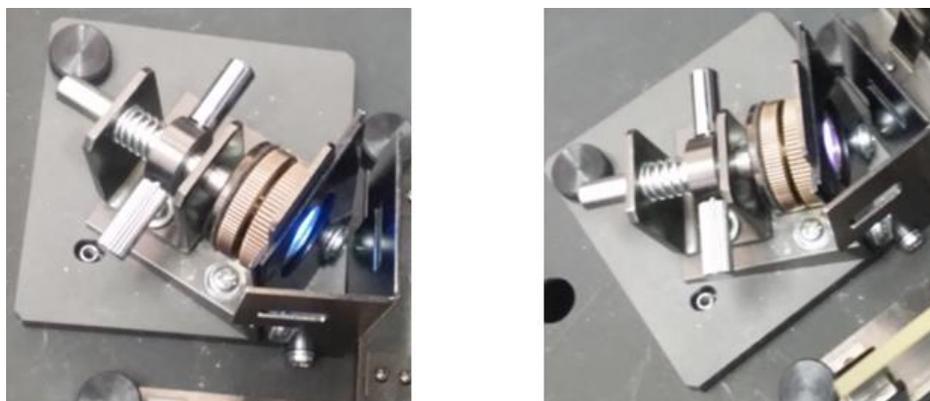


Figura 4.10 Emisión de los fósforos $\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{WO}_4$ (izq.) y $\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{WO}_4$ (der.), dentro del equipo de espectroscopia de fluorescencia.

Las dos bandas restantes se asocian a transiciones desde el estado excitado $^5\text{D}_0$ a niveles $^7\text{F}_j$ del ion Eu^{3+} . La segunda banda corresponde a la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, se ubica en 590 nm y es de mínima intensidad en todos los sistemas. La tercera banda de emisión corresponde a la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, se ubica en 612 nm y es la más predominante para los fósforos con $x=0.06$ y 0.09 , mostrando un color rojo intenso. Su intensidad deriva de la falta de simetría de inversión del sitio que ocupa el ion Eu^{3+} dentro de la estructura anfitriona CaWO_4 [71].

Tabla 4.4 Transiciones ligadas al ion Eu^{3+} y su respectivo color de emisión.

Transición.	Intervalo de longitud de onda (nm)	Color de emisión.
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	570-585	Amarillo
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	585-600	Naranja
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	610-630	Rojo-Naranja
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	640-660	Rojo

El ion Ca^{2+} se encuentra coordinado con 8 oxígenos, adoptando la estructura de antiprisma cuadrado [72], acorde a esto, los oxígenos ocupan un lugar en cada vértice y el calcio en una cara del cuadrado; localizándose de esta forma, en un sitio que carece de simetría de inversión. Esto permite que la transición entre orbitales $f-f$ se vuelva parcialmente permitida.

La literatura reporta que pequeñas desviaciones en la simetría de inversión provocan que la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ se vuelva predominante en el espectro [73].

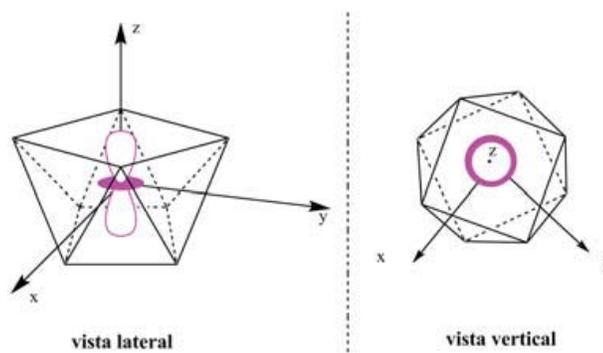


Figura 4.11 Sitio que ocupa el ion Ca^{2+} dentro del $CaWO_4$.

En los espectros de emisión de la figura 4.9 se puede observar que a una concentración mínima de Eu^{3+} (1 % en mol), la intensidad de la banda de emisión de la estructura anfitriona es máxima, mientras que la intensidad de la banda del ion Eu^{3+} ubicada en 612 nm, es mínima. Conforme aumenta la concentración del ion activador, la intensidad de la banda de emisión de la estructura anfitriona, disminuye, mientras que de la banda de emisión del ion Eu^{3+} aumenta.

La Tabla 4.5 muestra los colores de emisión en función de la concentración de iones Eu^{3+} . Cabe destacar que la concentración óptima de ion activador se determinó a un valor de 6% en mol, debido a que por arriba de esta, la intensidad de emisión se ve disminuida.

Tabla 4.5 Color de emisión de los fósforos $Ca_{1-x}Eu_xWO_4$, en función de la fracción mol de Eu^{3+}

Fracción mol de Eu^{3+}	Transición	λ Emisión (nm)	Color de emisión
$x= 0.01$	TCML	429	Azul
$x= 0.03$	TCML	429	Violeta
$x= 0.06$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	612	Rojo
$x= 0.09$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	612	Rojo

4.2.4 Tiempo de decaimiento de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$.

La curva de decaimiento para los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ se presenta a continuación.

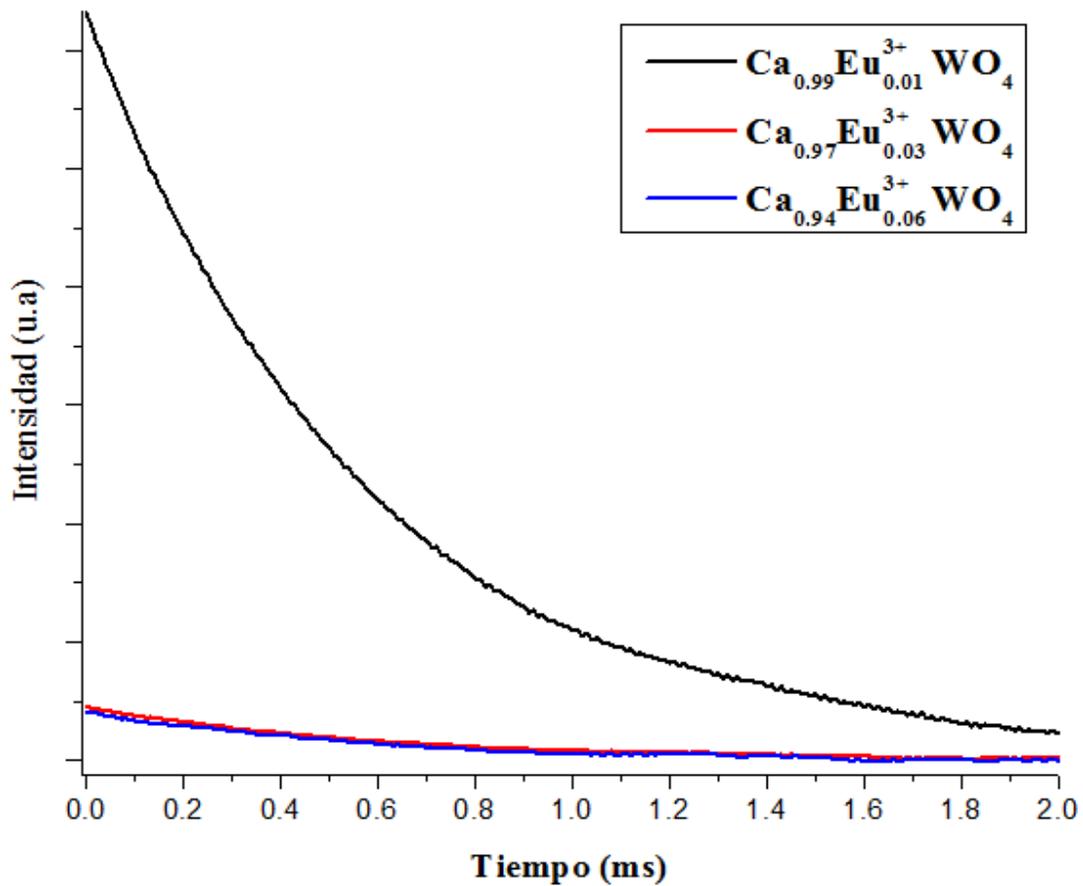


Figura 4.12 Curva de decaimiento bi-exponencial para los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ ($x=0.01$, 0.03 y 0.06).

Para la obtención de los tiempos de decaimiento, se realizaron tres mediciones de cada muestra, obteniéndose valores muy aproximados. Con la finalidad de obtener los valores de las constantes A_1 , A_2 , τ_1 y τ_2 ; se utilizó el software Origin[®] [74], ajustando las curvas de decaimiento para cada fase cristalina, teniendo como resultado un comportamiento bi-exponencial. En la tabla 4.6 se muestran los valores de las constantes en función de la fracción mol de Eu^{3+} . Los valores del tiempo de decaimiento promedio se calcularon con la ecuación:

$$\tau_{\text{Promedio}} = \frac{(A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)}{(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)}$$

Tabla 4.6 Tiempo de decaimiento promedio de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$.

Fracción mol de Eu^{3+}	A_1 (u.a)	A_2 (u.a)	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)	τ Promedio (ms)
$x= 0.01$	62.577	62.577	0.6697	0.669	0.6697
$x= 0.03$	4.405	4.405	0.500	0.500	0.5007
$x= 0.06$	4.1255	4.1255	0.4035	0.4035	0.4035

El decaimiento bi-exponencial es comúnmente observado en casos donde se lleva a cabo la transferencia de energía desde el donador, al ión activador, de acuerdo a la investigación realizada por Sharma et al. (2013) [75]. Cabe recordar que los grupos WO_4^{2-} son los responsables de la transferencia de energía de excitación a los iones activadores Eu^{3+} , por lo que el comportamiento de las curvas de decaimiento de la figura 4.12, concuerdan con lo reportado en la literatura.

Acorde a los valores de la tabla 4.6 el tiempo disminuye conforme la mayor es la fracción mol de Eu^{3+} en la estructura anfitriona. Registrando un tiempo mayor para una concentración del 1% en mol de ion activador. Las gráficas de tiempos de decaimiento con la simulación teórica de la función bi-exponencial de los datos experimentales se presentan en el Anexo D.

4.3 Resultados obtenidos de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$.

4.3.1 Patrones de difracción de $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$.

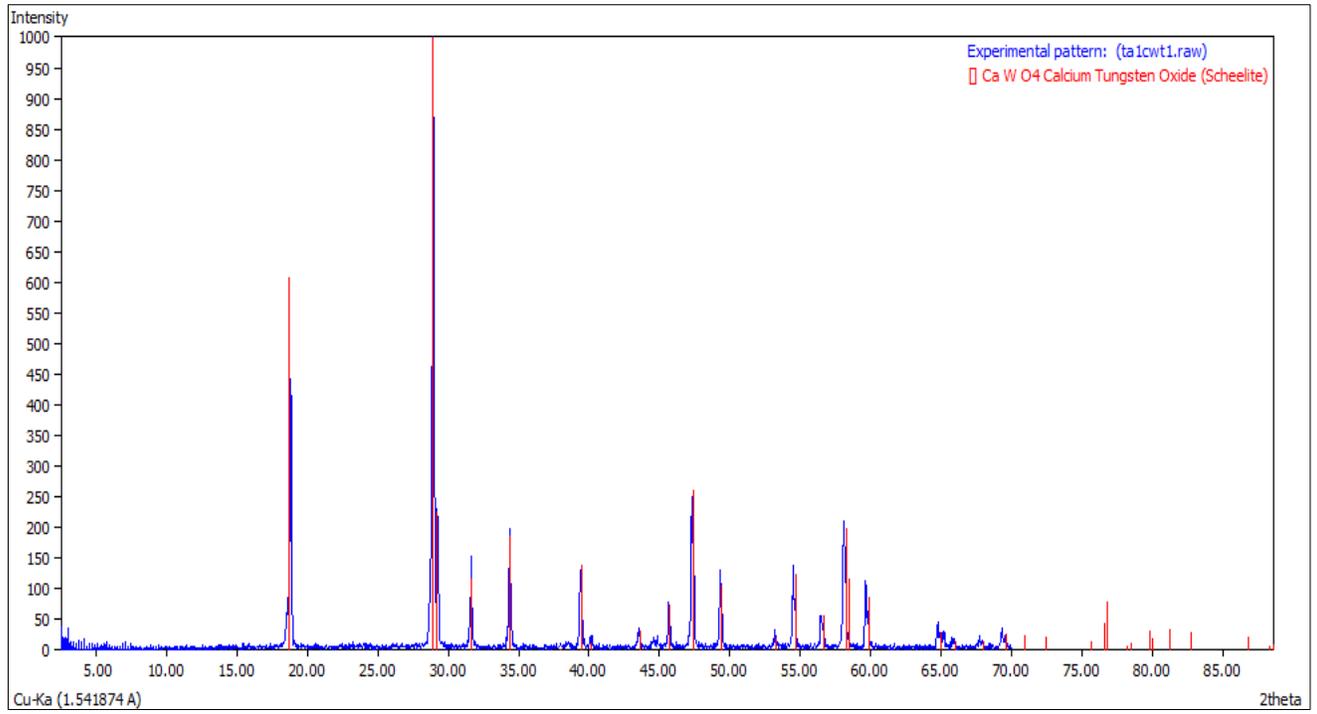


Figura 4.13 Patrón de difracción del fosforo $\text{Ca}_{0.99}\text{Tb}_{0.01}\text{WO}_4$

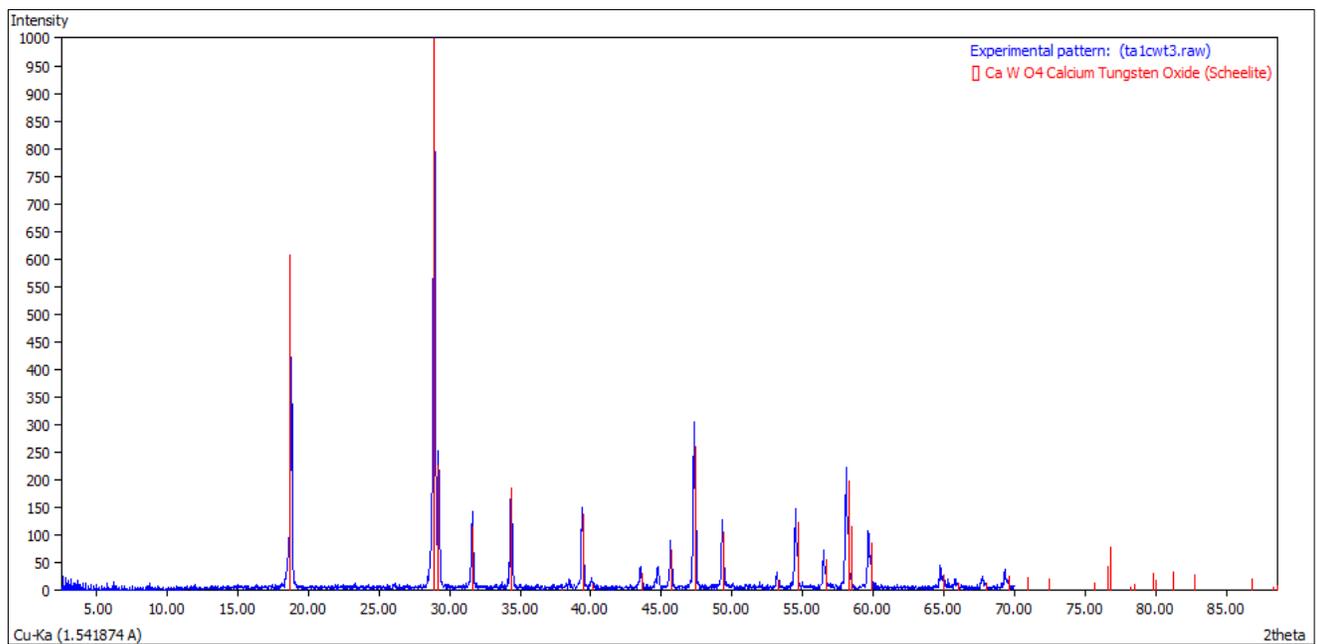


Figura 4.14 Patrón de difracción del fosforo $\text{Ca}_{0.97}\text{Tb}_{0.03}\text{WO}_4$

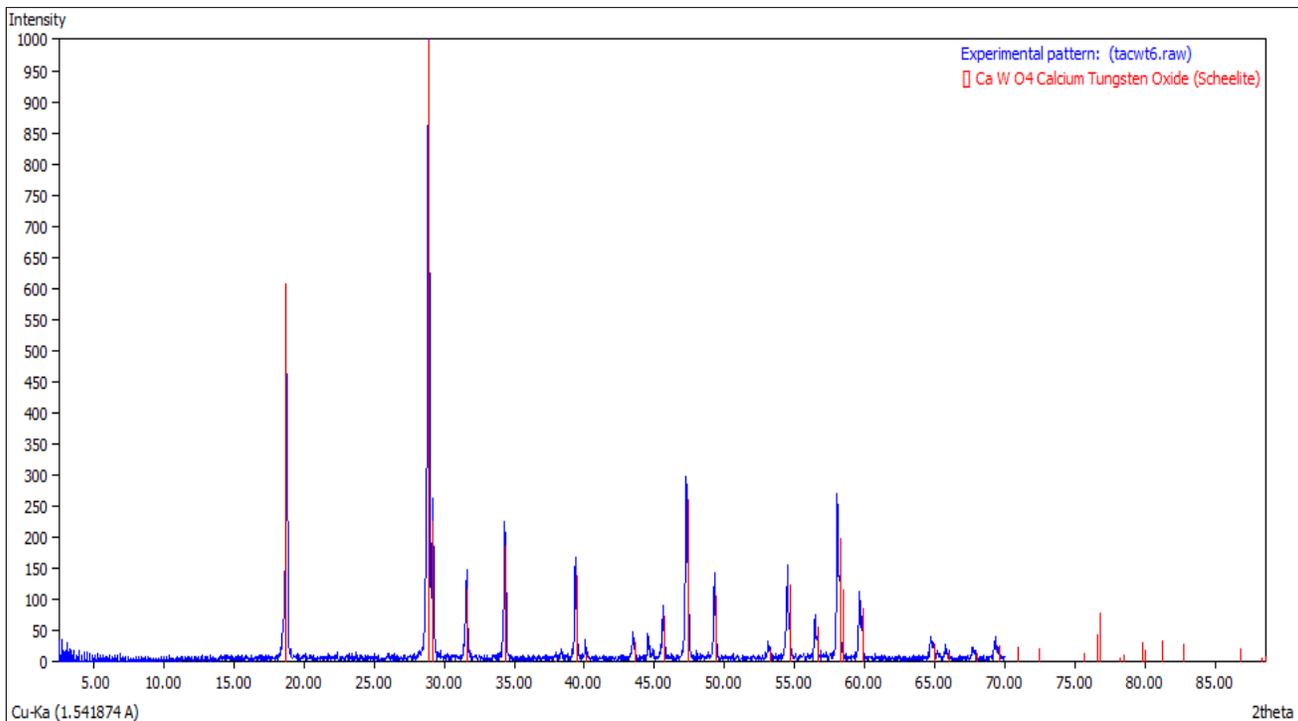


Figura 4.15 Patrón de difracción del fosforo $\text{Ca}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{WO}_4$

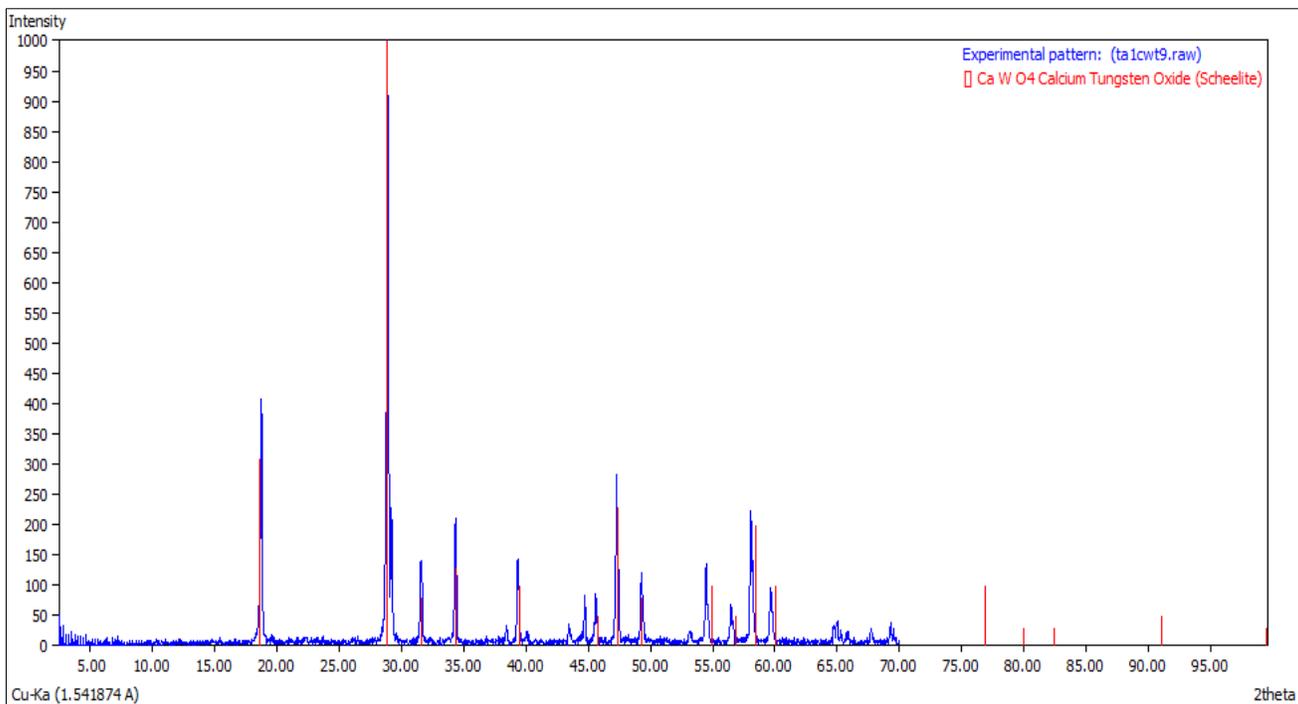


Figura 4.16 Patrón de difracción del fosforo $\text{Ca}_{0.91}\text{Tb}_{0.09}\text{WO}_4$

Los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$, presentan un comportamiento análogo a la estructura anfitriona. De acuerdo a sus patrones de difracción, se logró identificar la fase cristalina única, CaWO_4 , con número de tarjeta 77-2234 y parámetros de red $a=b=5.216 \text{ \AA}$ y $c=11.313 \text{ \AA}$, para un sistema cristalino tetragonal centrado en cuerpo y grupo espacial $I4_1/a$.

Tabla 4.7 Parámetros de red de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$.

Fracción mol de Tb^{3+}	$a=b$ (Å)	c (Å)	Número de tarjeta ICDD.
$x=0.01$	5.216	11.313	77-2234
$x=0.03$	5.216	11.313	77-2234
$x=0.06$	5.216	11.313	77-2234
$x=0.09$	5.216	11.313	77-2234

Debido a la baja concentración de ion Tb^{3+} , el equipo de difracción no logró identificarlo. No obstante, la estructura anfitriona CaWO_4 , sintetizada vía método cerámico, dio como resultado un polvo de color blanco. Posteriormente, al llevar a cabo el dopaje con Tb_2O_3 , esto generó una coloración marrón más intensa conforme el porcentaje de ion Tb^{3+} aumentaba, tal y como se puede ver en la figura 4.17.

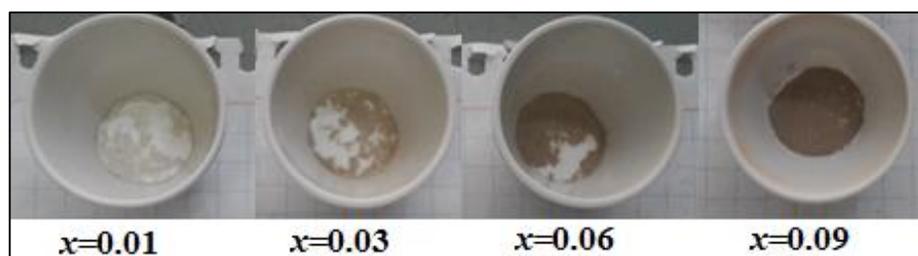


Figura 4.17 Fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$.

Después de finalizar el tratamiento térmico, los crisoles que corresponden a las muestras $\text{Ca}_{0.97}\text{Tb}_{0.03}\text{WO}_4$ y $\text{Ca}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{WO}_4$ muestran polvos de dos colores; blanco en la superficie y amarillo todo el resto. Esto pudiera significar que se obtuvieron dos fases en cada muestra, pese a esto, después de efectuar una ligera molienda para la caracterización por difracción de rayos X (método de polvos), el polvo adquiere un color amarillo en su totalidad.

El resultado que muestra el patrón de difracción de estas muestras es contundente, puesto que solo se identifica una fase cristalina, la cual corresponde al CaWO_4 con estructura de tipo scheelita [76].

En la solución sólida sustitucional se reemplazan algunos iones Ca^{2+} por iones Tb^{3+} , debido a la pequeña diferencia entre sus radios iónicos; siendo este valor del 1.01%, por lo que cumple con la condición impuesta por las reglas de Hume-Rothery. El tamaño de partícula fue evaluado por medio del software Xpowder[®], empleando la ecuación de Scherrer en conjunto con los difractogramas de los fósforos correspondientes. Los resultados son presentados en la tabla 4.8

Tabla 4.8 Tamaño de partícula de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$.

Fracción mol de Tb^{3+}	Tamaño de cristal (nm)
$x= 0.01$	59.66
$x= 0.03$	60.00
$x= 0.06$	60.33
$x= 0.09$	58.66
Promedio= 59.6 nm	

El tamaño promedio de partícula para los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$ se encuentra en el régimen de nano escala (1-100 nm) [77]. En general, cada fase cristalina sintetizada en este trabajo de tesis, posee un tamaño en el intervalo entre 57-60 nm. Por lo que se obtienen tamaños de partícula más pequeños en contraste con los reportados por Piskula et al. (2014).

4.3.2 Espectro de excitación de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$.

Los espectros de excitación de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$ son mostrados a continuación.

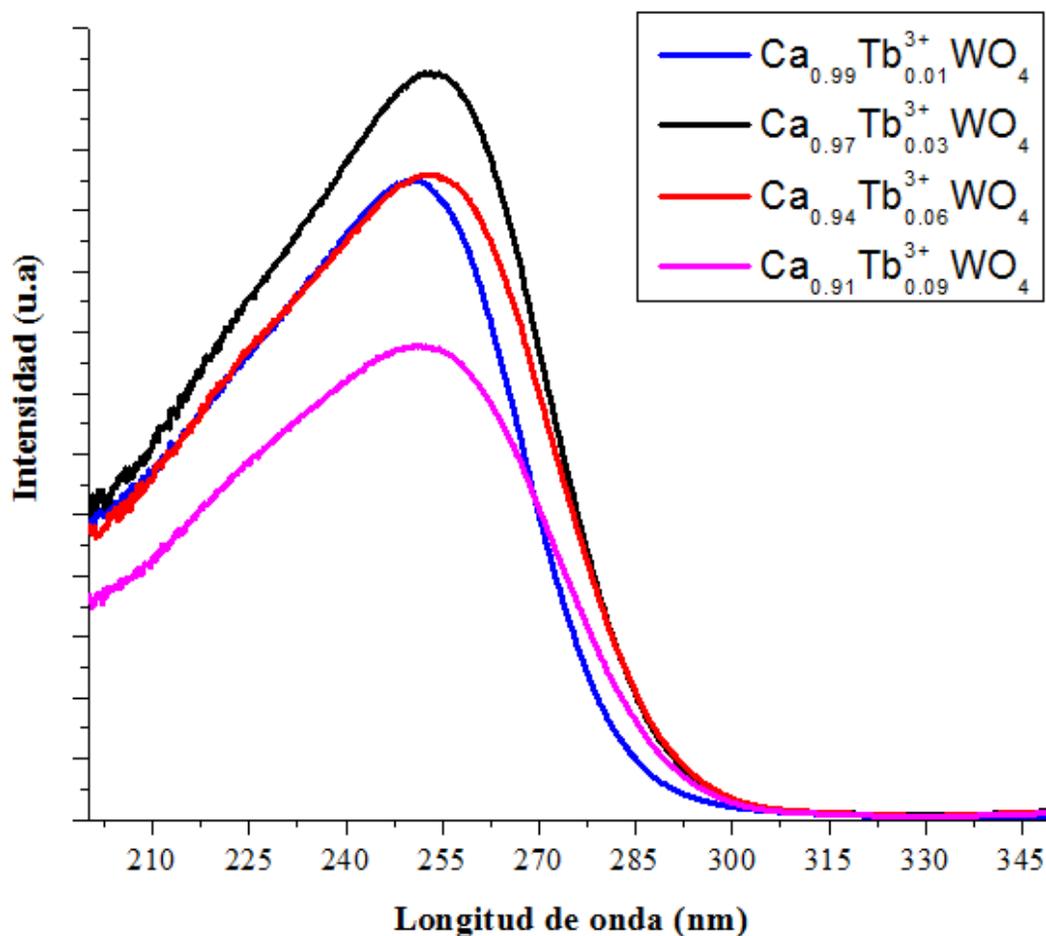


Figura 4.18 Espectro de excitación de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$ ($x=0.01, 0.03, 0.06$ y 0.09).

Como se puede observar en la figura 4.18, el espectro de excitación presenta un comportamiento bastante similar al de la estructura anfitriona, CaWO_4 y al de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$, mostrando una ancha de excitación localizada entre 200-287 nm, registrado una longitud de onda máxima en 252 nm (región ultravioleta), atribuida a la absorción de los grupos sensibilizadores WO_4^{2-} . Por lo que concuerda con lo reportado por Grobelna et al. (2006) [78].

4.3.3 Espectros de emisión de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$.

Los espectros de emisión de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$, son presentados en la figura 4.19

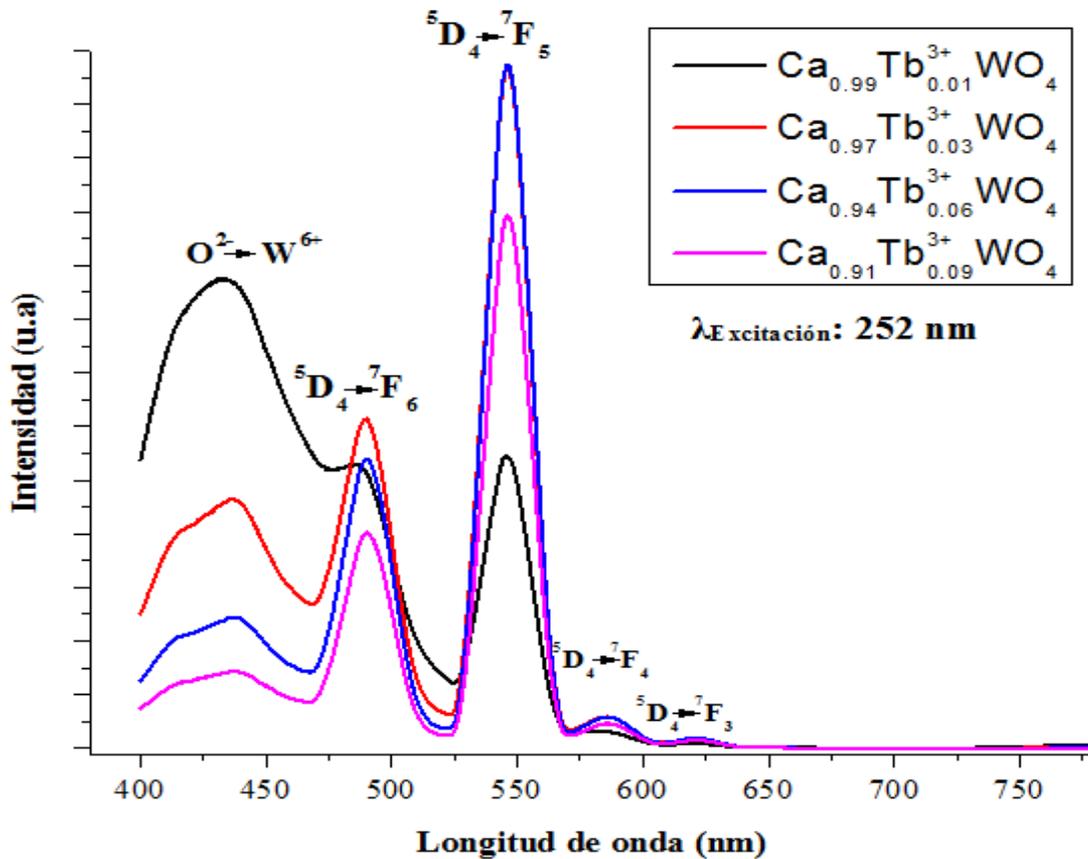


Figura 4.19 Espectro de emisión del fósforo $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$ ($x = 0.01, 0.03, 0.06$ y 0.09).

Los espectros de emisión de los fósforos $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ presentan 5 bandas conformadas por un conjunto de términos espectrales $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=6, 5, 4, 3$), los cuales corresponden a las transiciones entre orbitales $f-f$ del ion Tb^{3+} y la transición de carga metal-ligando de la estructura anfitriona, CaWO_4 , la cual se ubica en 432 nm.

A la banda centrada en 485 nm se le asigna la transición $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, la banda ubicada en 548 nm corresponde a la transición $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$; esta banda define el color de emisión verde del fósforo. De igual forma existen dos bandas de mínima intensidad ubicadas en 580 y 625 nm que corresponden a las transiciones $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ y $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$, respectivamente.

Tabla 4.9 Transiciones ligadas al ion activador Tb^{3+} y su respectivo color de emisión.

Transición.	Color de emisión.
$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	Cian
$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	Verde
$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	Amarillo
$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$	Rojo

Acorde al espectro de emisión de la figura 4.19, se puede observar que para una concentración de Tb^{3+} igual al 1% en mol, la banda de emisión predominante corresponde a la transferencia de carga metal ligando (TCML) del $CaWO_4$, por lo que presenta una emisión de color azul característica. Mientras que para las demás concentraciones, es decir para 3%, 6% y 9% en mol de ion activador, la emisión predominante es de color verde. Estos datos concuerdan perfectamente con lo reportado por Grobelna et al. (2006) en su estudio acerca de las propiedades fotoluminiscentes de los fósforos $Ca_{1-x}Tb_xWO_4$ ($x=0.01, 0.55$ y 0.33), encontrándose las mismas bandas de emisión. En la figura 4.10 se muestra la emisión del fósforo $Ca_{0.94}Tb_{0.06}WO_4$ dentro del equipo de espectroscopia de fluorescencia.

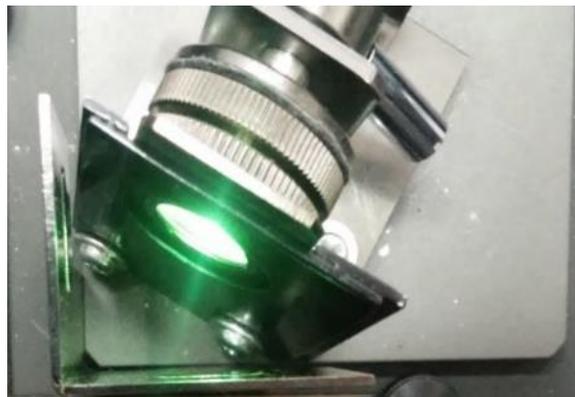


Figura 4.20 Emisión del fósforo $Ca_{0.94}Tb_{0.06}WO_4$, dentro del equipo de espectroscopia de fluorescencia.

Cabe destacar que espectro de emisión muestra un máximo de emisión a una concentración de 6% en mol de ion Tb^{3+} y que por arriba de esta concentración, la emisión se ve disminuida, esto se atribuye a que se presenta el fenómeno de relajación transversal, por encima de esta concentración

4.3.4 Tiempo de decaimiento de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$.

La curva de decaimiento para los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$ se presenta a continuación.

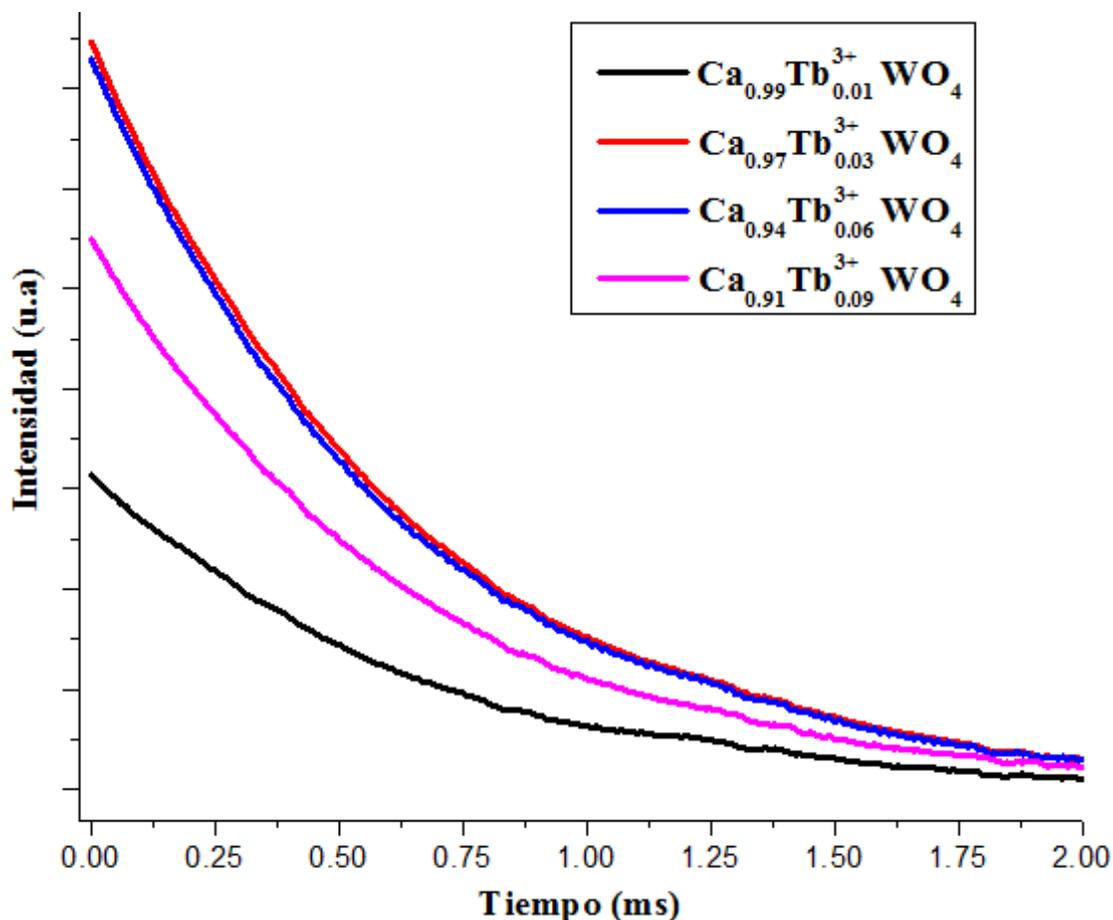


Figura 4.21 Curva de decaimiento bi-exponencial para los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$ ($x=0.01$, 0.03 y 0.06).

Para la obtención de los tiempos de decaimiento, se realizó el mismo tratamiento de resultados mostrado para los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$. Con la finalidad de obtener los valores de las constantes A_1 , A_2 , τ_1 y τ_2 , se utilizó el software Origin[®], ajustando las curvas de decaimiento para cada fase cristalina, teniendo como resultado un comportamiento bi-exponencial. La tabla 4.10 muestra los valores de las constantes y el tiempo de decaimiento como una función de la concentración de ion Tb^{3+} . Los valores del tiempo de decaimiento promedio se calcularon con la ecuación:

$$\tau_{\text{Promedio}} = \frac{(A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)}{(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)}$$

Tabla 4.10 Tiempo de decaimiento promedio de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$.

Fracción mol de Eu^{3+}	A_1 (u.a)	A_2 (u.a)	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)	τ Promedio (ms)
$x= 0.01$	16.096	16.09637	0.6973	0.69732	0.697
$x= 0.03$	37.7314	37.7314	0.6660	0.6660	0.667
$x= 0.06$	35.5914	35.5914	0.6421	0.6421	0.642
$x= 0.09$	27.6017	27.6017	0.6419	0.6419	0.641

De acuerdo a los valores de tiempo de decaimiento promedio, se puede observar que este disminuye conforme mayor es la concentración de ion Tb^{3+} , por lo que se muestra el mismo comportamiento mostrado en la tabla 4.6 para los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$. La muestra que registró un mayor tiempo fue para la de una concentración del 1% en mol de ion activador.

Las gráficas de tiempos de decaimiento con la simulación teórica de la función bi-exponencial de los datos experimentales se presentan en el Anexo D.

4.4 Imágenes de Microscopia electrónica de barrido.

La figura 4.22 muestra dos imágenes de MEB para la fase $\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{WO}_4$, sintetizada vía método cerámico.

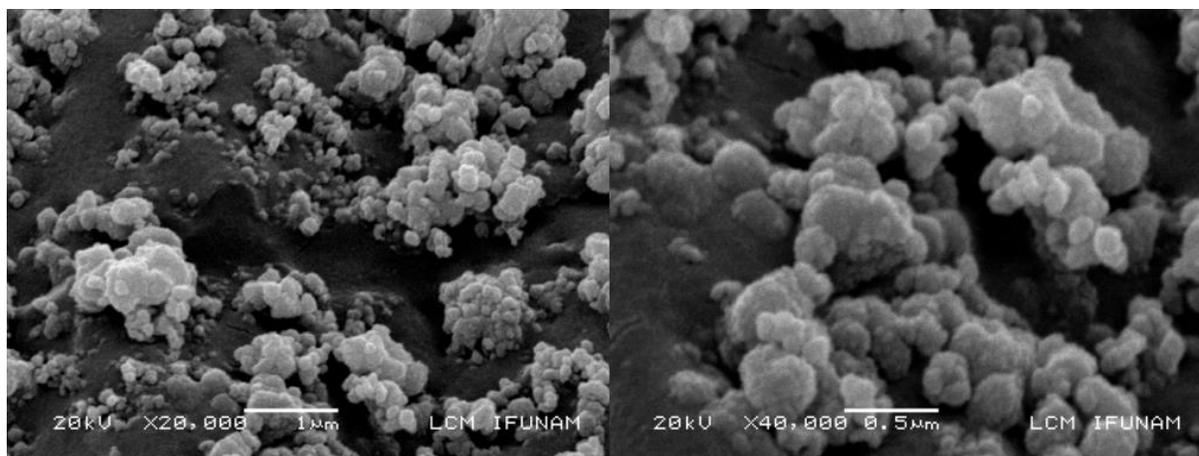


Figura 4.22 Micrografía de $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ ($x=0.06$).

Para el compuesto $\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{WO}_4$ de datos de difracción 072-1624 se pueden observar partículas aproximadamente esféricas, aglomeradas, conformadas de pequeños cristales.

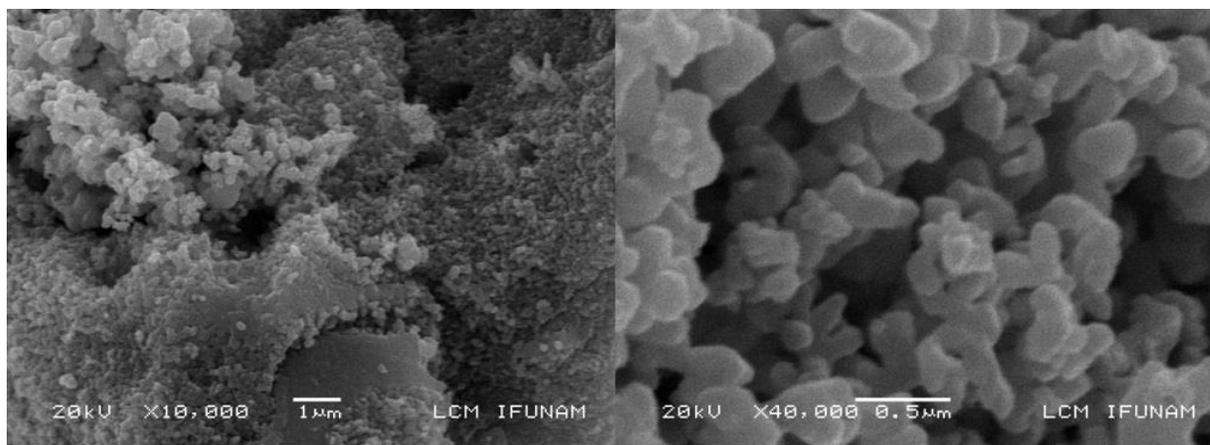


Figura 4.23 Micrografía de $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$ ($x=0.06$).

La figura 4.23 muestra dos imágenes de MEB para la muestra $\text{Ca}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{WO}_4$, sintetizada vía método cerámico. Al igual que la figura 4.22, se pueden observar conjuntos de partículas aglomeradas, conformadas de pequeños cristales, cuya geometría es parcialmente esférica, de dimensiones cercanas a los 59 nm, este valor es aproximado al evaluado mediante la ecuación de Scherrer para la muestra $\text{Ca}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{WO}_4$ que es de 60 nm.

Resumen de los resultados experimentales.

La tabla 4.11 muestra la comparación general de los resultados experimentales.

Tabla 4.11 Comparación general de los resultados experimentales.

Sistema.	SC*	$\lambda_{\text{excitación}}$ (nm)	$\lambda_{\text{emisión}}$ (nm)	Color	Tamaño (nm)	$\tau_{\text{Decaimiento}}$ (ms)
CaWO ₄	TCC**	248	428	Azul	60.4	-
Ca _{0.99} Eu _{0.01} WO ₄	TCC	240	612	Rojo-naranja	58.6	0.6697
Ca _{0.97} Eu _{0.03} WO ₄	TCC	240	612	Rojo-naranja	60.2	0.5007
Ca _{0.94} Eu _{0.06} WO ₄	TCC	240	612	Rojo-naranja	57.0	0.4035
Ca _{0.91} Eu _{0.09} WO ₄	TCC	240	612	Rojo-naranja	58.6	-
Ca _{0.99} Tb _{0.01} WO ₄	TCC	252	548	Verde	59.66	0.697
Ca _{0.97} Tb _{0.03} WO ₄	TCC	252	548	Verde	60.00	0.667
Ca _{0.94} Tb _{0.06} WO ₄	TCC	252	548	Verde	60.33	0.642
Ca _{0.91} Tb _{0.09} WO ₄	TCC	252	548	Verde	58.66	0.641

*Sistema cristalino. **Tetragonal centrado en cuerpo.

En general se puede afirmar que se logró identificar una sola fase cristalina en todos los sistemas; es decir, CaWO₄, de estructura tetragonal centrada en cuerpo y grupo espacial I4_{1/a}. La banda de transferencia de carga de los grupos tetraédricos WO₄²⁻, localizada en la región ultravioleta está presente en todos los casos y concuerda con las referencias presentadas en este trabajo de tesis, así como sus propiedades luminiscentes y estructurales.

El color de emisión observado; azul, rojo y verde, para CaWO₄, Ca_{1-x}Eu_xWO₄ y Ca_{1-x}Tb_xWO₄ respectivamente, concuerda con lo reportado en la literatura y es característico de la estructura anfitriona y de los iones activadores presentes en cada caso (Eu³⁺ y Tb³⁺). Por otra parte el tamaño de partícula para caso en particular se encuentra en el régimen de nano-escala y es característico del método de síntesis empleado.

Usos y aplicaciones de los fósforos CaWO_4 , $\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}^{3+}_{0.06}\text{WO}_4$ y $\text{Ca}_{0.94}\text{Tb}^{3+}_{0.06}\text{WO}_4$.

De acuerdo a las buenas propiedades luminiscentes y estructurales que presentan los fósforos CaWO_4 , $\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}^{3+}_{0.06}\text{WO}_4$ y $\text{Ca}_{0.94}\text{Tb}^{3+}_{0.06}\text{WO}_4$, hacen de estos una excelente fuente de materia prima para la manufactura de una amplia gama de equipos y dispositivos optoelectrónicos.

Tabla 4.12 Propiedades de los fósforos CaWO_4 , $\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}^{3+}_{0.06}\text{WO}_4$ y $\text{Ca}_{0.94}\text{Tb}^{3+}_{0.06}\text{WO}_4$.

Fósforo	λ Absorción (nm)	λ Emisión (nm)	Color de emisión.
CaWO_4	248	428	Azul
$\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}^{3+}_{0.06}\text{WO}_4$	240	612	Rojo
$\text{Ca}_{0.94}\text{Tb}^{3+}_{0.06}\text{WO}_4$	252	548	Verde

Por sí misma, la estructura anfitriona CaWO_4 posee diversas aplicaciones en la industria de la iluminación. En general, la capacidad de doparla con iones de Eu^{3+} ($x=0.06$) y Tb^{3+} ($x=0.06$), ofrece la posibilidad de generar la triada de colores RGB (rojo, verde y azul), la cual por sí sola, es capaz de generar hasta 16 millones de combinaciones distintas [79]. Las principales ventajas que presenta en iluminación se atribuyen a un bajo consumo energético y vida útil prolongada.

Debido a su banda de absorción ancha localizada en la región ultravioleta, hacen de este, un excelente material para la manufactura de detectores UV. Un detector UV estándar, permite al usuario elegir la longitud de onda en un intervalo entre 195-370 nm, no obstante, una amplia gama de análisis se lleva a cabo a una longitud de onda de 254 nm [80], lo que hace al CaWO_4 una buena opción.

Sin embargo, debido a los tiempos de decaimiento pequeños que presenta la red anfitriona, la descartan en aplicaciones del área biomédica como trazador. En general, las características del CaWO_4 hacen de este un material sumamente versátil, que aún hoy en día, sigue siendo investigado y usado en múltiples áreas científicas y tecnológicas.

Conclusiones.

El método cerámico resultó ser un buen método para sintetizar los sistemas $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$, debido principalmente a su simplicidad, la técnica de difracción de rayos X permitió determinar que las muestras están formadas únicamente por una sola fase cristalina que corresponde al CaWO_4 , de estructura de tipo scheelita y tamaños de partícula en el intervalo de 58-60 nm. Las soluciones sólidas mostraron características estructurales idénticas a la red anfitriona, por lo que la presencia de los iones Eu^{3+} o Tb^{3+} no modifica la estructura cristalina del CaWO_4 .

De los espectros de excitación se concluye que son los iones tungstato, WO_4^{2-} de la estructura anfitriona, los que absorben la energía de radiación UV, y posteriormente la transfieren a los iones Eu^{3+} o Tb^{3+} . De los espectros de emisión se concluye que la estructura anfitriona es luminiscente por sí misma, mostrando una banda de emisión de color azul. Cuando se dopa con los iones Eu^{3+} o Tb^{3+} se muestran las emisiones características de estos iones, bajo una longitud de onda de excitación de 240 nm. Las muestras dopadas con una concentración de Eu^{3+} o Tb^{3+} del 6% en mol para ambos sistemas mostraron las mayores intensidades de emisión, mientras que a concentraciones superiores sus propiedades ópticas disminuyen.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido, revelan que los fósforos están conformados de partículas aglomeradas aproximadamente esféricas, formadas de cristalitos. Los tamaños de cristalito son aproximadamente equivalentes a los calculados de datos de difracción, mediante la ecuación de Scherrer. Los tiempos de decaimiento que presentan ambos sistemas son muy pequeños, del orden de 0.524 ms y 0.661 ms, lo que los hace aplicables en iluminación, en pantallas, en forma de pigmentos para certificar autenticidad de documentos, en LED's, etc.

Referencias.

- [1] Smet, P. F., Moreels, I., Hens, Z., y Poelman, D. (2010). Luminescence in Sulfides: A Rich History and a Bright Future. *materials*, 3, 2834-2883.
- [2] Sidot, T. (1866). Recherches sur la cristallisation de quelque sulfures métalliques et sur les propriétés de la blende hexagonale. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*. 62, 999-1001.
- [3] Durand, J. S., y Rivas, J. F. (200). Materiales luminiscentes y algunas de sus aplicaciones. *Revista de divulgación científica y tecnológica de la universidad veracruzana*, 19 (1).
- [4] West, A. R., (2014), *Solid State Chemistry and Applications Student edition*, Reino Unido: Wiley.
- [5] García, S. J., Bausá, L. E., y Jaque, D., (2015), *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Reino Unido: Wiley.
- [6] West, A. R., (2014), *Solid State Chemistry and Applications Student edition*, Reino Unido: Wiley.
- [7] Yen, W. M., Shionoya, S., y Yamamoto, H., (2007), *Fundamentals of phosphors*, Nueva York: CRC Press.
- [8] Sharma, K. G., y Singh, N. R. (2013). Re-dispersible $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ nanoparticles: Synthesis, characterization and photoluminescence studies. *Journal of Luminescence*, 139, 98-103.
- [9] García, S. J., Bausá, L. E., y Jaque, D., (2015). *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Reino Unido: Wiley.
- [10] Chacon, C. (2007). *Fabricación y caracterización de películas luminiscentes de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{3+}$* (Tesis de maestría). Instituto Politécnico Nacional, México.
- [11] Zhang, G., Meng, Q. y Sun, W. (2013). The concentration dependence of luminescent properties for Eu^{3+} doped CaWO_4 micron spherical phosphors. *Optical Materials*, 100, 254-259.

- [12] Blasse, G. B., y Grabmaier, B. C., (1994), *Luminescent Materials*, Berlin: Springer-Verlag.
- [13] Dougherty, R. C., (1980), *Teoría de las perturbaciones de los orbitales moleculares (PMO) en Química orgánica*, Nueva York: Reverté.
- [14] Ter-Mikirtychev, V., (2014), *Fundamentals of Fiber Lasers and Fiber Amplifiers*, Suiza: Springer International Publishing.
- [15] Cornelis, R. R., (2008), *Luminescence: From Theory to Applications*, Alemania: Wiley.
- [16] Burns, R. G., (1993), *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*, Reino Unido: Cambridge University Press.
- [17] Shriver, D. F., Atkins, P. W., y Langford, C. H., (2004), *Química Inorgánica*, Reino Unido: Reverté.
- [18] Pickering, W. F., (1980), *Química analítica moderna*, España: Reverté.
- [19] Gray, H. B., (2003), *Principios básicos de química*, España: Reverté.
- [20] Garzon, L., (1988), *De Mendeleiev a los superelementos*, España: Universidad de Oviedo Servicio de Publicaciones.
- [21] Díaz, M., y Roig, A., (1972), *Química física*, España: Alhambra.
- [22] Shriver, D. F., Atkins, P. W., y Langford, C. H., (2004), *Química Inorgánica*, Reino Unido: Reverté.
- [23] Douglas, B. E., McDaniel, D. H., y Alexander, J. J., (1994), *Conceptos y modelos de química inorgánica*, España, Reverté.
- [24] Burriel, F., Lucena, F., Arribas, S., y Hernández, J., (1998), *Química analítica cualitativa*, España: Paraninfo.
- [25] García, S. J., Bausá, L. E., y Jaque, D., (2015). *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Reino Unido: Wiley.
- [26] Forma de los orbitales atómicos. (2006). Textoscientificos.com. Recuperado de: <https://www.textoscientificos.com/quimica/inorganica/orbitales-atomicos>

- [27] Beata, G., Beata, L., y Klonkowski, A. M. (2005). Energy transfer in calcium tungstate doped with Eu (III) or Tb (III) ions incorporated into silica xerogel. *Journal of Alloys and Compounds*, 419, 191-196.
- [28] Shriver, D. F., Atkins, P. W., y Langford, C. H., (2004), *Química Inorgánica*, Reino Unido: Reverté.
- [29] Henderson, B., e Imbusch, G. F., (1989), *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Reino Unido: Clarendon Press.
- [30] Callister, W. D., (1995), *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, Volumen I*. España: Reverté.
- [31] Beata, G., Beata, L., y Klonkowski, A. M. (2005). Energy transfer in calcium tungstate doped with Eu (III) or Tb (III) ions incorporated into silica xerogel. *Journal of Alloys and Compounds*, 419, 191-196.
- [32] Ilustración del Vector: Símbolo y diagrama del electrón para el europio. Dreamstime. Recuperado de: <https://es.dreamstime.com/stock-de-ilustración-símbolo-y-diagrama-del-electrón-para-el-europio-image59476996>
- [33] Terán, E. (2012). *Luminiscencia en películas delgadas Sol-Gel de ZnO: Eu³⁺ amorfas y cristalinas* (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- [34] File:Capa electrónica 065 Terbio.svg. (2014). Wikimedia Commons. Recuperado de: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Capa_electrónica_065_Terbio.svg
- [35] Yen, W. M., Shionoya, S., y Yamamoto, H., (2007), *Fundamentals of phosphors*, Nueva York: CRC Press.
- [36] Teodosio, G. (2003). *Síntesis y estudios fotoquímicos y fotofísicos de complejos tricarbónicos de Re^I* (Tesis de doctorado). Universidad Nacional de la Plata.
- [37] Gayatri, K., y Rajmuhon, N. (2013). Re-dispersible CaWO₄:Tb³⁺ nanoparticles: Synthesis, characterization and photoluminescence studies. *Journal of Luminescence*, 139, 98–103.

- [38] Callister, W. D., (1995), *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, Volumen I*, España: Reverté.
- [39] Smith, W. F., y Hashemi, J., (2006), *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, México: McGraw-Hill.
- [40] Kalpakjian, S., y Schmid, S. R., (2002), *Manufactura, ingeniería y tecnología*, México: Prentice Hall.
- [41] Pazos, N., (2006), *Tecnología de los metales y procesos de manufactura*, Caracas: Universidad Católica Andrés Bello.
- [42] Beata, G., Beata, L., y Klonkowski, A. M. (2005). Energy transfer in calcium tungstate doped with Eu (III) or Tb (III) ions incorporated into silica xerogel. *Journal of Alloys and Compounds*, 419, 191-196.
- [43] Lou, X., y Chen, D. (2007). Synthesis of $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor powders via a combustion process and its optical properties. *Materials Letters*, 62, 1681-1684.
- [44] Lei, F., y Yan, B. (2008). Hydrothermal synthesis and luminescence of $\text{CaMO}_4:\text{RE}^{3+}$ (M= W, Mo; RE= Eu, Tb) submicro-phosphors. *Journal of Solid State Chemistry*, 181, 855-862.
- [45] Nazarov, M. V., Tsukerblat, B. S., Popovici, E.-J., y Jeon, D. Y. (2004). Optical lines in europium-terbium double activated calcium tungstate phosphor. *Physics Letters A*, 330, 291-298.
- [46] Zhang, G., Jia, R., y Wu, Q. (2006). Preparation, structural and optical properties of AWO_4 (A=Ca, Ba, Sr) nanofilms. *Materials Science and Engineering B*, 128, 254-259.
- [47] Beata, G., Beata, L., y Klonkowski, A. M. (2005). Energy transfer in calcium tungstate doped with Eu (III) or Tb (III) ions incorporated into silica xerogel. *Journal of Alloys and Compounds*, 419, 191-196.
- [48] Lei, F., y Yan, B. (2008). Hydrothermal synthesis and luminescence of $\text{CaMO}_4:\text{RE}^{3+}$ (M= W, Mo; RE= Eu, Tb) submicro-phosphors. *Journal of Solid State Chemistry*, 181, 855-862.

- [49] Steinberg, G. (1950). *Obtención de tungstato de calcio* (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- [50] Cavalli, E., Boutinaud, P., y Grinberg, M. (2016). Luminescence dynamics in $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$ powders and single crystals. *Journal of Luminescence*, 169, 450-453.
- [51] Chen, G., Wang, F., Ji, W., Liu, Y., y Zhang, X. (2016). Improved luminescence of $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ microspheres by codoping Gd^{3+} . *Superlattices and Microstructures*, 90, 30-37.
- [52] Wang, M., Shi, Y., Tang, Y., y Jiang, G. (2013). Nanoparticles-assembled $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ hollow microspheres: Glycine-assisted fabrication, characterization and photoluminescence. *Materials Letters*, 109, 12-15.
- [53] Castañeda-Contreras, J., (2016), *Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta sol-gel*, Guadalajara: Centro Universitario de Los Lagos.
- [54] Recuperado de: <http://www.fata.unam.mx/web/?q=node/1161>
- [55] Hernández, J. (2006). *Propiedades luminiscentes de las soluciones solidas $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ con $0 \geq x \leq 1.4$ y $1.7 \geq x \geq 2$* (Tesis de Maestría). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- [56] Garrachón, J. S. (2012). ¿Cómo se generan los Rayos X? queaprendemoshoy.com. Recuperado de: <http://queaprendemoshoy.com/como-se-generan-los-rayos-x/>
- [57] Terán, E. (2012). *Luminiscencia en películas delgadas Sol-Gel de $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ amorfas y cristalinas* (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- [58] Harris, D. C., (2013), *Análisis químico cuantitativo*, Barcelona: Reverte
- [59] Skoog, D. A., Holler, F. J., y Crouch, S. R., (2008), *Principios de análisis instrumental*, México: CENGAGE Learning.
- [60] Guzmán, J. C. (2013). *Películas de Óxido de Hafnio impurificadas con Europio y Terbio [$\text{HfO}_2:(\text{Eu} + \text{Tb})$] depositada por rocío pirolítico ultrasónico* (Tesis de maestría). Instituto Politécnico Nacional, México.
- [61] International Centre for Diffraction Data. 12 Campus Boulevard. Newton Square, PA 19073-3273 U.S.A <http://www.icdd.com>

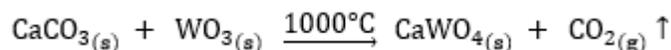
- [62] Beata, G., Beata, L., y Klonkowski, A. M. (2005). Energy transfer in calcium tungstate doped with Eu (III) or Tb (III) ions incorporated into silica xerogel. *Journal of Alloys and Compounds*, 419, 191-196.
- [63] Cavalli, E., Boutinaud, P., y Grinberg, M. (2016). Luminescence dynamics in $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$ powders and single crystals. *Journal of Luminescence*, 169, 450–453.
- [64] Kang, F., Hu, Y., Chen, L., Wang, X., Wu, H., y Mu, Z. (2013). Luminescent properties of Eu^{3+} in MWO_4 (M=Ca, Sr, Ba) matrix. *Journal of Luminescence*, 135, 113–119.
- [65] Wu, H., Hu, Y., Kang, F., Chen, L., Wang, X., Ju, G., y Mu, Z. (2011). Observation on long afterglow of Tb^{3+} in CaWO_4 . *Materials Research Bulletin*, 46, 2489–2493.
- [66] Martin, J. D. (2016). Xpowder (Versión 2016.01.15) [Software]. Obtenido de <http://www.xpowder.com>
- [67] Xiao, Q., Zhou, Q., y Li, M. (2010). Synthesis and photoluminescence properties of Sm^{3+} -doped CaWO_4 nanoparticles. *Journal of Luminescence*, 130, 1092–1094
- [68] Wang, M., Shi, Y., Tang, Y., y Jiang, G. (2013). Nanoparticles-assembled $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ hollow microspheres: Glycine-assisted fabrication, characterization and photoluminescence. *Materials Letters*, 109, 12-15.
- [69] Binnemans, K. (2015). Interpretation of europium (III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, 295, 1-45
- [70] Sharma, K. G., y Singh, N. R. (2011). Synthesis of $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor powders via ethylene glycol route and its optical properties. *JOURNAL OF RARE EARTHS*, 4(30), 310-314.
- [71] Sharma, K. G., y Singh, N. R. (2011). Synthesis of $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor powders via ethylene glycol route and its optical properties. *Journal of RARE EARTHS*, 4(30), 310-314.
- [72] Dutch, S. (2013). Scheelite Structure. University of Wisconsin - Green Bay: uwgb. Recuperado de <http://www.uwgb.edu/dutchs/Petrology/ScheeliteStructure.HTM>

- [73] Binnemans, K. (2015). Interpretation of europium (III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, 295, 1-45
- [74] OriginPro (8.5 SR1) [Software]. (1992). Obtenido de <http://www.originlab.com>
- [75] Sharma, K. G., y Singh, N. R. (2013). Re-dispersible CaWO₄:Tb³⁺ nanoparticles: Synthesis, characterization and photoluminescence studies. *Journal of Luminescence*, 139, 98–103.
- [76] Cullity B.D., y Stock, S. R. (1978), *Elements of X-Ray Diffraction*, Michigan: Prentice Hall
- [77] Ruiz, M., Hirschbein, L. y Pérez, E. (2008). Nanopartículas: principios y aplicaciones. *Revista Ciencia y Desarrollo*, 221, 62-67.
- [78] Grobelna, B., Lipowska, B., y Kłonkowski, A. M. (2006). Energy transfer in calcium tungstate doped with Eu(III) or Tb(III) ions incorporated into silica xerogel. *Journal of Alloys and Compounds*, 419, 191–196.
- [79] El color. (2010). Wordpress.com. Recuperado de <https://junsuft.wordpress.com/category/triadas-o-armonia-de-tres-colores/>
- [80] Skoog, D. A., Holler, F. J., y Crouch, S. R., (2008), *Principios de análisis instrumental*, México: CENGAGE Learning.

ANEXO A: Cálculos estequiométricos

- Síntesis de la estructura anfitriona CaWO_4 .

Cálculos estequiométricos para la preparación de 2 g de CaWO_4 por el método cerámico.



$$M. M_{\text{CaWO}_4}: 287.926 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M. M_{\text{CaCO}_3}: 100.008 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M. M_{\text{WO}_3}: 231.847 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$n^\circ \text{ moles CaWO}_4 = 2 \text{ g CaWO}_4 \times \frac{1 \text{ mol CaWO}_4}{287.926 \text{ g CaWO}_4} = 6.9462 \times 10^{-3} \text{ mol CaWO}_4$$

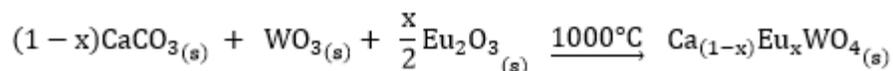
Como la reacción es 1:1 el número de moles de CaWO_4 es equivalente tanto para el CaCO_3 como para el WO_3 .

$$\text{CaCO}_3 = 6.9462 \times 10^{-3} \text{ mol CaCO}_3 \times \frac{100.008 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} \times \frac{100 \text{ g R. A}}{99 \text{ g R. P}} = 0.7016 \text{ g CaCO}_3$$

$$\text{WO}_3 = 6.9462 \times 10^{-3} \text{ mol WO}_3 \times \frac{231.847 \text{ g WO}_3}{1 \text{ mol WO}_3} \times \frac{100 \text{ g R. A}}{99 \text{ g R. P}} = 1.6267 \text{ g WO}_3$$

- Síntesis de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ ($x=0.01, 0.03, 0.06$ y 0.09).

La reacción de síntesis es la siguiente:



Para una fracción mol igual a $x=0.01$ se calculó la masa molar del fosforo $\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{WO}_4$

Tabla A.1 Cálculo de la masa molar del fosforo $\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{WO}_4$

Elemento	M.M (g/mol)	Número de átomos	Total (g/mol)
Ca	40.08	0.99	39.6792
Eu	151.96	0.01	1.5196
W	183.85	1	183.85
O	15.999	4	63.996

A partir de la masa molar del $\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{WO}_4$ se realizaron los cálculos estequiométricos.

$$M. M_{\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{WO}_4} : 289.0448 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$2 \text{ g Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{WO}_4 \left| \frac{1 \text{ mol Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{WO}_4}{289.0448 \text{ g Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{WO}_4} \right| \left| \frac{0.99 \text{ mol Ca}}{1 \text{ mol Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{WO}_4} \right| \left| \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{1 \text{ mol Ca}} \right|$$

$$\left| \frac{100.088 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} \right| \left| \frac{100 \text{ g R. A}}{99 \text{ g R. P}} \right| = \mathbf{0.6925 \text{ g CaCO}_3}$$

$$2 \text{ g Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{WO}_4 \left| \frac{1 \text{ mol Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{WO}_4}{289.0448 \text{ g Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{WO}_4} \right| \left| \frac{0.01 \text{ mol Eu}}{1 \text{ mol Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{WO}_4} \right| \left| \frac{1 \text{ mol Eu}_2\text{O}_3}{2 \text{ mol Eu}} \right|$$

$$\left| \frac{351.93 \text{ g Eu}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Eu}_2\text{O}_3} \right| \left| \frac{100 \text{ g R. A}}{99.9 \text{ g R. P}} \right| = \mathbf{0.0118 \text{ g Eu}_2\text{O}_3}$$

$$2 \text{ g Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{WO}_4 \left| \frac{1 \text{ mol Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{WO}_4}{289.0448 \text{ g Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{WO}_4} \right| = 6.9193 \times 10^{-3} \text{ mol Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{WO}_4$$

$$6.9193 \times 10^{-3} \text{ mol WO}_3 \left| \frac{231.847 \text{ g WO}_3}{1 \text{ mol WO}_3} \right| \left| \frac{100 \text{ g R. A}}{99 \text{ g R. P}} \right| = \mathbf{1.6204 \text{ g WO}_3}$$

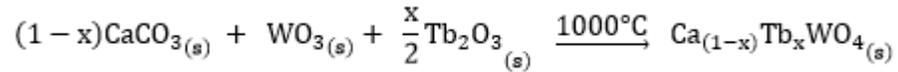
La masa de los reactivos para una fracción mol de ion Eu^{3+} 0.03, 0.06 y 0.09 son presentados en la tabla A.2

Tabla A.2 Masa de reactivo pesada en función de la fracción mol de ion Eu^{3+} , para cada sistema sintetizado.

Fracción mol Eu^{3+}	Reactivo	Masa de reactivo (g)
0.03	CaCO_3	0.6727
	WO_3	1.6079
	Eu_2O_3	0.0362
0.06	CaCO_3	0.6450
	WO_3	1.5896
	Eu_2O_3	0.0717
0.09	CaCO_3	0.6174
	WO_3	1.5717
	Eu_2O_3	0.1063

- Síntesis de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$ ($x=0.01, 0.03, 0.06$ y 0.09).

La reacción de síntesis es la siguiente:



Los cálculos estequiométricos se realizaron de la misma forma que para el fosforo $\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{WO}_4$. La masa de reactivo empleado en la síntesis de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$ ($x=0.01, 0.03, 0.06$ y 0.09) se presentan en la tabla A.3

Tabla A.3 Masa de reactivo pesada en función de la fracción mol de ion Tb^{3+} , para cada sistema sintetizado.

Fracción mol Tb^{3+}	Reactivo	Masa de reactivo (g)
0.01	CaCO_3	0.6923
	WO_3	1.6200
	Tb_2O_3	0.0126
0.03	CaCO_3	0.6728
	WO_3	1.6068
	Tb_2O_3	0.0376
0.06	CaCO_3	0.6441
	WO_3	1.5896
	Tb_2O_3	0.0717
0.09	CaCO_3	0.6161
	WO_3	1.5688
	Tb_2O_3	0.1102

ANEXO B: Tarjetas de la base de datos del ICDD.

00-001-0806

Jan 23, 2017 9:39 PM (ma)

Status Deleted QM: Blank Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Ca W O4
 Empirical Formula: Ca O4 W Weight %: Ca13.92 O22.23 W63.85 Atomic %: Ca16.67 O66.67 W16.67
 Compound Name: Calcium Tungsten Oxide Mineral Name: Scheelite

Radiation: MoK α λ : 0.7093Å Filter: ZrO2 Beta Intensity: Densimeter

SYS: Tetragonal SPGR: I41/a (88)
 Author's Cell [AuthCell a: 5.240Å AuthCell c: 11.380Å AuthCell Vol: 312.47Å³ AuthCell Z: 4.00
 AuthCell MolVol: 78.12] Author's Cell Axial Ratio [c/a: 2.172]
 Density [Dcalc: 6.12g/cm³ Dmeas: 6.062g/cm³] SS/FOM: F(17) = 3.0(0.098, 58)
 Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor)

Space Group: I41/a (88) Molecular Weight: 287.93
 Crystal Data [XtlCell a: 5.240Å XtlCell b: 5.240Å XtlCell c: 11.380Å XtlCell α : 90.00° XtlCell β : 90.00°
 XtlCell γ : 90.00° XtlCell Vol: 312.47Å³ XtlCell Z: 4.00]
 Crystal Data Axial Ratio [c/a: 2.172 a/b: 1.000 c/b: 2.172]
 Reduced Cell [RedCell a: 5.240Å RedCell b: 5.240Å RedCell c: 6.790Å RedCell α : 112.70°
 RedCell β : 112.70° RedCell γ : 90.00° RedCell Vol: 156.23Å³]

$\pi\omega\beta$: =1.919 $\epsilon\gamma$: =1.9345 Sign: =+

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: tI24.00 Subfile(s): Common Phase, Forensic, Mineral Related (Mineral , Natural), Deleted Pattern, Inorganic
 Last Modification Date: 01/11/2013 Cross-Ref PDF #'s: 04-007-2671

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Hanawalt, J., et al. Anal. Chem. 10, 475 (1938).
Unit Cell		Archs. Sci. Geneve.

Database Comments: Color: Colorless. Deleted Or Rejected By: Deleted by NBS card.

d-Spacings (17) - 00-001-0806 (Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1.54056Å

2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*
18.6255	4.760000	31	1	0	1		47.3049	1.920000	23	2	0	4		76.8067	1.240000	10	3	1	6	
28.8700	3.090000	100	1	1	2		49.2109	1.850000	8	2	2	0		79.8673	1.200000	3	4	1	3	
31.5885	2.830000	8	0	0	4		54.9350	1.670000	10	1	1	6		82.3497	1.170000	3	4	2	0	
34.3302	2.610000	13	2	0	0		56.7814	1.620000	5	2	1	5		90.9954	1.080000	5	3	1	8	
39.4909	2.280000	10	2	1	1		58.3553	1.580000	20	3	0	3		99.3974	1.010000	3	5	0	3	
45.7884	1.980000	5	2	1	3		60.0241	1.540000	10	2	0	6								

d-Spacings (17) - 00-001-0806 (Variable Slit Intensity) - Cu K α 1.54056Å

2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*
18.6255	4.760000	21	1	0	1		47.3049	1.920000	38	2	0	4		76.8067	1.240000	25	3	1	6	
28.8700	3.090000	100	1	1	2		49.2109	1.850000	14	2	2	0		79.8673	1.200000	8	4	1	3	
31.5885	2.830000	9	0	0	4		54.9350	1.670000	19	1	1	6		82.3497	1.170000	8	4	2	0	
34.3302	2.610000	16	2	0	0		56.7814	1.620000	10	2	1	5		90.9954	1.080000	15	3	1	8	
39.4909	2.280000	14	2	1	1		58.3553	1.580000	40	3	0	3		99.3974	1.010000	10	5	0	3	
45.7884	1.980000	8	2	1	3		60.0241	1.540000	21	2	0	6								

Status Primary QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: CaWO₄
 Empirical Formula: CaO₄W Weight %: Ca13.92 O22.23 W63.85 Atomic %: Ca16.67 O66.67 W16.67
 Compound Name: Calcium Tungsten Oxide Mineral Name: Scheelite, syn

Radiation: CuKα λ: 1.5406Å Filter: Graph Mono d-Spacing: Diff. Cutoff: 10.00 Intensity: Diffractometer
 I/c: 2.49

SYS: Tetragonal SPGR: I41/a (88)
 Author's Cell [AuthCell a: 5.24294(6)Å AuthCell c: 11.373(7)Å AuthCell Vol: 312.63Å³ AuthCell Z: 4.00
 AuthCell MolVol: 78.16] Author's Cell Axial Ratio [c/a: 2.169]
 Density [Dcalc: 6.117g/cm³ Dmeas: 6.1g/cm³] SS/FOM: F(30) = 109.4(0.0078, 35)
 Temp: 297.000K (Author provided temperature)

Space Group: I41/a (88) Molecular Weight: 287.93
 Crystal Data [XtlCell a: 5.243Å XtlCell b: 5.243Å XtlCell c: 11.373Å XtlCell α: 90.00° XtlCell β: 90.00°
 XtlCell γ: 90.00° XtlCell Vol: 312.63Å³ XtlCell Z: 4.00]
 Crystal Data Axial Ratio [c/a: 2.169 a/b: 1.000 c/b: 2.169]
 Reduced Cell [RedCell a: 5.243Å RedCell b: 5.243Å RedCell c: 6.788Å RedCell α: 112.72°
 RedCell β: 112.72° RedCell γ: 90.00° RedCell Vol: 156.31Å³]

πωβ: =1.920 εγ: =1.9365 Sign: ==

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: I41/a Mineral Classification: Wolframite (Supergroup), 2Q (Group)
 Subfile(s): Common Phase, Forensic, Primary Pattern, Mineral Related (Mineral, Synthetic), Inorganic
 Entry Date: 08/31/1990 Last Modification Date: 01/11/2013

Cross-Ref PDF #'s: 00-007-0210 (Alternate), 00-008-0145 (Deleted), 00-059-0686 (Primary), 01-077-2233 (Alternate),
 04-002-0802, 04-002-2615, 04-002-4465, 04-002-5158, 04-002-5293, 04-005-5679, 04-005-9833,
 04-006-2334, 04-006-2542, 04-006-7356, 04-007-2671, 04-007-5392, 04-007-9496, 04-007-9629

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Blanchard, F., Powder Diffraction, 4, 220 (1989).
Contributed		Blanchard, F., Department of Geology, Univ. of Florida, Gainesville, Florida, USA. ICDD Grant-in-Aid.
Optical Data		Dana's System of Mineralogy, 7th Ed. II, 1074 (1951).
Structure		Kay, M., Frazer, B., Almodovar, I. J. Chem. Phys. 40, 504 (1964).

Database Comments: Additional Patterns: To replace 00-007-0210 and 00-008-0145. See PDF 01-077-2233. Color: Colorless.
 Temperature of Data Collection: Pattern taken at 297(2) K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (76) - 00-041-1431 (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	*	
18.6075	4.764560	84	1	0	1		75.1088	1.263760	2	4	1	1		107.9679	0.952312	1	5	0	5		
28.7282	3.104930	100	1	1	2		76.1019	1.249720	7	2	0	8		108.7268	0.947770	1	0	0	12		
29.0482	3.071450	30	1	0	3		76.2249	1.248010	11	3	1	6		109.0178	0.946051	1	2	1	11		
31.4442	2.842660	39	0	0	4		77.6558	1.228550	2	1	0	9		109.5268	0.943073	1	5	2	3		
34.1771	2.621340	19	2	0	0		77.9104	1.225170	1	3	2	5		110.4257	0.937905	3	3	1	10		
37.7620	2.380320	1	2	0	2		79.2633	1.207620	4	3	3	2		112.4166	0.926859	<1	4	4	0		
39.2000	2.296250	18	2	1	1		79.4287	1.205520	2	4	1	3		116.7842	0.904451	4	4	2	8		
39.9240	2.256260	3	1	1	4		80.6496	1.190320	7m	3	0	7		116.9162	0.903811	3	5	1	6		
43.3278	2.086570	6	1	0	5		80.6496	1.190320	m	4	0	4		118.4951	0.896316	1	4	1	9		
45.4409	1.994330	10	2	1	3		82.1506	1.172330	4	4	2	0		118.7840	0.894976	1	5	2	5		
47.1047	1.927690	36	2	0	4		86.1123	1.128260	3	2	2	8		119.5899	0.891290	1	2	0	12		
49.1088	1.853610	15	2	2	0		87.6367	1.112520	1	2	1	9		119.9119	0.889838	<1	3	0	11		
52.9715	1.727180	3	3	0	1		87.8826	1.110040	1	4	1	5		120.3019	0.888095	3	5	3	2		
54.3094	1.687750	17	1	1	6		90.2100	1.087350	3	1	1	10		121.9146	0.881067	2m	4	4	4		
56.3006	1.632690	8	2	1	5		90.5937	1.083740	5m	3	2	7		121.9146	0.881067	m	5	0	7		
57.8672	1.592160	23	3	1	2		90.5937	1.083740	m	4	2	4		123.6564	0.873793	1	6	0	0		
58.0592	1.587350	4	3	0	3		95.0782	1.044110	2	5	0	1		126.4260	0.862877	1	1	0	13		
59.4754	1.552890	13	2	2	4		96.1592	1.035220	2	3	3	6		127.3439	0.859429	1	6	1	1		
64.5423	1.442670	5	3	2	1		97.5634	1.024030	<1	3	0	9		131.8013	0.843829	2	2	2	12		
65.6029	1.421890	4	0	0	8		98.8157	1.014380	1	1	0	11		132.1644	0.842639	1	3	2	11		
67.5242	1.386030	3	3	0	5		99.1533	1.011830	3	5	1	2		132.8381	0.840462	1	6	1	3		
69.1301	1.357700	4	3	2	3		99.3065	1.010680	1	5	0	3		133.9960	0.836814	2	3	3	10		
70.4399	1.335630	4	2	1	7		100.5579	1.001450	1	4	1	7		134.5270	0.835180	2m	5	2	7		
70.9121	1.327890	<1	1	1	8		105.1391	0.970014	1	5	2	1		134.5270	0.835180	m	6	0	4		
71.9675	1.310990	2	4	0	0		106.1341	0.963646	2	4	0	8									
74.1656	1.277480	<1	4	0	2		107.7129	0.953858	1	3	2	9									

© 2017 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Status Alternate **QM**: Blank Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Ca W O4
 Empirical Formula: Ca O4 W Weight %: Ca13.92 O22.23 W63.85 Atomic %: Ca16.67 O66.67 W16.67
 ANX: ABX4 Compound Name: Calcium Tungsten Oxide Mineral Name: Scheelite, syn
 Common Name: calcium tungstate

Radiation: CuK α λ : 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/c: 10.96

SYS: Tetragonal SPGR: I41/a (88)
 Author's Cell [AuthCell a: 5.2425(5)Å AuthCell c: 11.3715(50)Å AuthCell Vol: 312.53Å³ AuthCell Z: 4.00
 AuthCell MolVol: 78.13] Author's Cell Axial Ratio [c/a: 2.169]
 Density [Dcalc: 6.119g/cm³ Dstruc: 6.12g/cm³] SS/FOM: F(30) = 703.9(0.0013, 33)
 Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor) R-factor: 0.032

Space Group: I41/a (88) Molecular Weight: 287.93
 Crystal Data [XtlCell a: 5.242Å XtlCell b: 5.242Å XtlCell c: 11.372Å XtlCell α : 90.00° XtlCell β : 90.00°
 XtlCell γ : 90.00° XtlCell Vol: 312.53Å³ XtlCell Z: 4.00]
 Crystal Data Axial Ratio [c/a: 2.169 a/b: 1.000 c/b: 2.169]
 Reduced Cell [RedCell a: 5.242Å RedCell b: 5.242Å RedCell c: 6.787Å RedCell α : 112.72°
 RedCell β : 112.72° RedCell γ : 90.00° RedCell Vol: 156.27Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: tI24.00 Subfile(s): Common Phase, Mineral Related (Mineral, Synthetic), ICSD Pattern, Inorganic, Forensic
 Entry Date: 07/26/2010 Last Modification Date: 01/17/2013

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from ICSD using POWD-12++ (2004).
Structure		"Absolute integrated intensity measurement : application to Ca W O4 and comparison of several refinements". Burbank, R.D. Acta Crystallogr. 18, 88 (1965).

Database Comments: ANX: ABX4. Analysis: Ca1 O4 W1. Formula from original source: Ca (W O4). ICSD Collection Code: 18135. Significant Warning: Non-positive definite matrix observed for anisotropic displacement parameters (ADP). Reported ADPs were ignored. Ueq=0.012 was used for the calculation. Wyckoff Sequence: f b a(I41/AZ). Unit Cell Data Source: Single Crystal.

d-Spacings (95) - 01-072-1624 (Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1.54056Å

2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*
18.6219	4.760910	577	1	0	1		77.6723	1.228330	9	1	0	9		114.0676	0.918102	1	1	1	12	
28.7247	3.105300	999	1	1	2		77.9195	1.225050	8	2	3	5		114.7314	0.914681	1	4	4	2	
29.0458	3.071700	224	1	0	3		79.2743	1.207480	35	3	3	2		116.7984	0.904382	26	2	4	8	
31.4418	2.842870	132	0	0	4		79.4319	1.205480	18	4	1	3		116.9340	0.903725	27	5	1	6	
34.1784	2.621250	192	2	0	0		80.6570	1.190230	36m	3	0	7		118.5110	0.896242	6	4	1	9	
37.7597	2.380460	4	2	0	2		80.6570	1.190230	m	4	0	4		118.7864	0.894965	5	5	2	5	
39.2005	2.296220	141	2	1	1		82.1566	1.172260	32	4	2	0		119.6149	0.891177	9	2	0	12	
39.9310	2.255880	17	1	1	4		84.2749	1.148110	1	2	4	2		119.9328	0.889744	3	3	0	11	
43.3308	2.086430	33	1	0	5		85.6418	1.133250	1	3	3	4		120.3127	0.888047	22	5	3	2	
45.4505	1.993930	73	1	2	3		86.1427	1.127940	23	2	2	8		121.9034	0.881115	20m	3	4	7	
47.1200	1.927100	267	2	0	4		87.6624	1.112260	8	1	2	9		121.9034	0.881115	m	4	4	4	
49.1119	1.853500	112	2	2	0		87.9045	1.109820	7	1	4	5		123.6670	0.873750	5	6	0	0	
51.8387	1.762230	1	2	2	2		90.2311	1.087150	21	1	1	10		126.4455	0.862803	2	1	0	13	
52.9702	1.727220	21	3	0	1		90.5937	1.083740	42m	2	3	7		127.3525	0.859397	4m	1	6	1	
54.3185	1.687490	132	1	1	6		90.5937	1.083740	m	2	4	4		127.3525	0.859397	m	4	0	10	
56.3103	1.632430	60	1	2	5		95.0830	1.044070	11	4	3	1		127.9403	0.857233	1	5	3	4	
57.8915	1.591550	209	3	1	2		96.1740	1.035100	16	3	3	6		131.8262	0.843747	11	2	2	12	
58.0745	1.586970	22	3	0	3		97.5800	1.023900	2	3	0	9		132.1979	0.842530	5	3	2	11	
59.4855	1.552650	95m	1	0	7		98.8342	1.014240	4	1	0	11		132.8541	0.840411	3	6	1	3	
59.4855	1.552650	m	2	2	4		99.1666	1.011730	33	1	5	2		134.0164	0.836751	11	3	3	10	
64.5624	1.442270	33	3	2	1		99.3239	1.010550	10	5	0	3		134.5228	0.835193	13m	5	2	7	
65.0767	1.432110	1	1	3	4		100.5841	1.001260	5	1	4	7		134.5228	0.835193	m	6	0	4	
65.6263	1.421440	13	0	0	8		105.1474	0.969960	5	2	5	1		136.6415	0.828912	9	2	6	0	
67.5430	1.385690	18	3	0	5		106.1494	0.963549	13	4	0	8		140.0641	0.819548	4	2	1	13	
69.1383	1.357560	29	2	3	3		107.7354	0.953721	7	2	3	9		141.2080	0.816627	3m	4	2	10	
70.4605	1.335290	26	1	2	7		107.9893	0.952183	10	5	0	5		141.2080	0.816627	m	5	4	1	
70.9539	1.327210	2	1	1	8		108.7513	0.947625	5	0	0	12		142.9753	0.812313	20	3	5	6	
71.9910	1.310620	24	4	0	0		109.0431	0.945902	5	2	1	11		145.3603	0.806865	4	5	0	9	
74.1893	1.277130	1	4	0	2		109.5554	0.942907	5	5	2	3		145.7878	0.805933	5	6	1	5	
75.1186	1.263620	17	1	4	1		110.4537	0.937746	24	3	1	10		147.6077	0.802114	4	1	4	11	
76.1148	1.249540	50	2	0	8		111.3767	0.932581	1	3	3	8		148.5219	0.800285	4	4	5	3	
76.2393	1.247810	83	1	3	6		112.4363	0.926752	4	4	4	0								

Status Alternate QM: Star Pressure/Temperature: Pressure (Non-ambient) Chemical Formula: Ca W O₄
 Empirical Formula: Ca O₄ W Weight %: Ca13.92 O22.23 W63.85 Atomic %: Ca16.67 O66.67 W16.67
 ANX: ABX4 Compound Name: Calcium Tungsten Oxide Common Name: scheelite HP, calcium tungstate

Radiation: CuK α λ : 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/Ic: 11.01

SYS: Tetragonal SPGR: I41/a (88)

Author's Cell [AuthCell a: 5.216(6)Å AuthCell c: 11.313(3)Å AuthCell Vol: 307.79Å³ AuthCell Z: 4.00

AuthCell MolVol: 76.95] Author's Cell Axial Ratio [c/a: 2.169]

Density [Dcalc: 6.214g/cm³ Dstruc: 6.21g/cm³] SS/FOM: F(30) = 654.8(0.0014, 33)

Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor) R-factor: 0.022

Space Group: I41/a (88) Molecular Weight: 287.93

Crystal Data [XtlCell a: 5.216Å XtlCell b: 5.216Å XtlCell c: 11.313Å XtlCell α : 90.00° XtlCell β : 90.00°

XtlCell γ : 90.00° XtlCell Vol: 307.79Å³ XtlCell Z: 4.00]

Crystal Data Axial Ratio [c/a: 2.169 a/b: 1.000 c/b: 2.169]

Reduced Cell [RedCell a: 5.216Å RedCell b: 5.216Å RedCell c: 6.753Å RedCell α : 112.72°

RedCell β : 112.72° RedCell γ : 90.00° RedCell Vol: 153.89Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: $\#$ 24.00 Subfile(s): ICSD Pattern, Mineral Related, Inorganic, Forensic, 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++ (2004).

Structure "High pressure crystal chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates". Hazen, R.M., Finger, L.W., Mariathasan, J.W.E. J. Phys. Chem. Solids 46, 253 (1985).

ANX: ABX4. Analysis: Ca1 O4 W1. Formula from original source: Ca (W O₄). ICSD Collection Code: 60548. Pressure of Datacollection: 1030 MPa. Wyckoff Sequence: f b a(I41/AZ). Unit Cell Data Source: Single Crystal.

d-Spacings (94) - 01-077-2234 (Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1.54056Å

2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	
18.7177	4.736770	560	1	0	1		78.1494	1.222020	10	1	0	9		114.9859	0.913384	1	1	1	12		
28.8746	3.089520	999	1	1	2		78.3939	1.218820	10	2	3	5		117.7580	0.899778	30	2	4	8		
29.1984	3.055990	224	1	0	3		79.7579	1.201370	36	3	3	2		117.8930	0.899139	30	5	1	6		
31.6086	2.828250	122	0	0	4		79.9169	1.199380	19	4	1	3		119.5059	0.891671	7	4	1	9		
34.3574	2.608000	195	2	0	0		81.1541	1.184190	38m	3	0	7		119.7807	0.890428	6	5	2	5		
37.9595	2.368390	4	2	0	2		81.1541	1.184190	m	4	0	4		120.6390	0.886602	11	2	0	12		
39.4079	2.284610	148	2	1	1		82.6654	1.166330	33	4	2	0		120.9612	0.885187	3	3	0	11		
40.1449	2.244350	13	1	1	4		84.8033	1.142300	1	2	4	2		121.3359	0.883556	25	5	3	2		
43.5658	2.075720	36	1	0	5		86.6948	1.122170	25	2	2	8		122.9621	0.876654	23m	3	4	7		
45.6957	1.983800	79	1	2	3		88.2304	1.106560	8	1	2	9		122.9621	0.876654	m	4	4	4		
47.3761	1.917280	281	2	0	4		88.4691	1.104190	8	4	1	5		124.7642	0.869333	6	6	0	0		
49.3780	1.844130	115	2	2	0		90.8263	1.081570	23	1	1	10		127.6314	0.858366	2	1	0	13		
52.1222	1.753310	1	2	2	2		91.1848	1.078250	45m	2	3	7		128.5420	0.855052	5m	1	6	1		
53.2604	1.718490	24	3	0	1		91.1848	1.078250	m	2	4	4		128.5420	0.855052	m	4	0	10		
54.6216	1.678840	136	1	1	6		95.7215	1.038790	12	4	3	1		129.1473	0.852893	1	5	3	4		
56.6247	1.624110	62	1	2	5		96.8281	1.029840	18	3	3	6		133.1645	0.839422	13	2	2	12		
58.2143	1.583490	216	3	1	2		98.2554	1.018660	3	3	0	9		133.5450	0.838221	7	3	2	11		
58.3991	1.578920	24	3	0	3		99.5273	1.009030	5	1	0	11		134.2079	0.836159	5	6	1	3		
59.8202	1.544760	96m	1	0	7		99.8535	1.006610	36	1	5	2		135.4219	0.832481	12	3	3	10		
59.8202	1.544760	m	2	2	4		100.0121	1.005440	12	5	0	3		135.9348	0.830965	16m	5	2	7		
54.9310	1.434970	34	3	2	1		101.2920	0.996168	6	1	4	7		135.9348	0.830965	m	6	0	4		
55.4501	1.424840	1	1	3	4		101.8952	0.991900	1	2	4	6		138.1303	0.824722	10	2	6	0		
56.0092	1.414120	16	0	0	8		105.9117	0.965056	7	2	5	1		140.4735	0.818491	1	1	3	12		
57.9353	1.378640	18	3	0	5		106.9342	0.958638	15	4	0	8		141.7247	0.815341	5	2	1	13		
59.5410	1.350680	30	2	3	3		108.5447	0.948852	9	2	3	9		142.8970	0.812499	5m	2	4	10		
70.8777	1.328450	28	2	1	7		108.7969	0.947355	12	3	4	5		142.8970	0.812499	m	5	4	1		
71.3757	1.320400	2	1	1	8		109.5824	0.942750	5	0	0	12		144.7616	0.808193	23	3	5	6		
72.4142	1.304000	25	4	0	0		109.8763	0.941050	5	2	1	11		147.2932	0.802757	6	5	0	9		
74.6305	1.270670	1	4	0	2		110.3853	0.938135	6	5	2	3		147.7378	0.801850	6	6	1	5		
75.5671	1.257230	18	1	4	1		111.3069	0.932949	27	3	1	10		149.6995	0.798016	5	1	4	11		
76.5774	1.243140	49	2	0	8		112.2411	0.927811	1	3	3	8									
76.7006	1.241450	85	1	3	6		113.3117	0.922067	5	4	4	0									

ANEXO C Tamaño de partícula.

El Tamaño de partícula de cada fósforo sintetizado, fue evaluado con ayuda del software Xpoder. Se consideraron los picos de intensidad más prominentes de cada difractograma respectivamente, obteniendo posteriormente la media de estos valores, de acuerdo a la ecuación.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

Para los fósforos CaWO_4 , $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ y $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$ los valores obtenidos a partir del software Xpoder fueron:

Tabla C.1 Tamaño de partícula del fósforo CaWO_4 .

Fase cristalina	Tamaño (nm)
CaWO ₄	68
	66
	54
	55
	59
Promedio	60.4

Tabla C.2 Tamaño de partícula de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$.

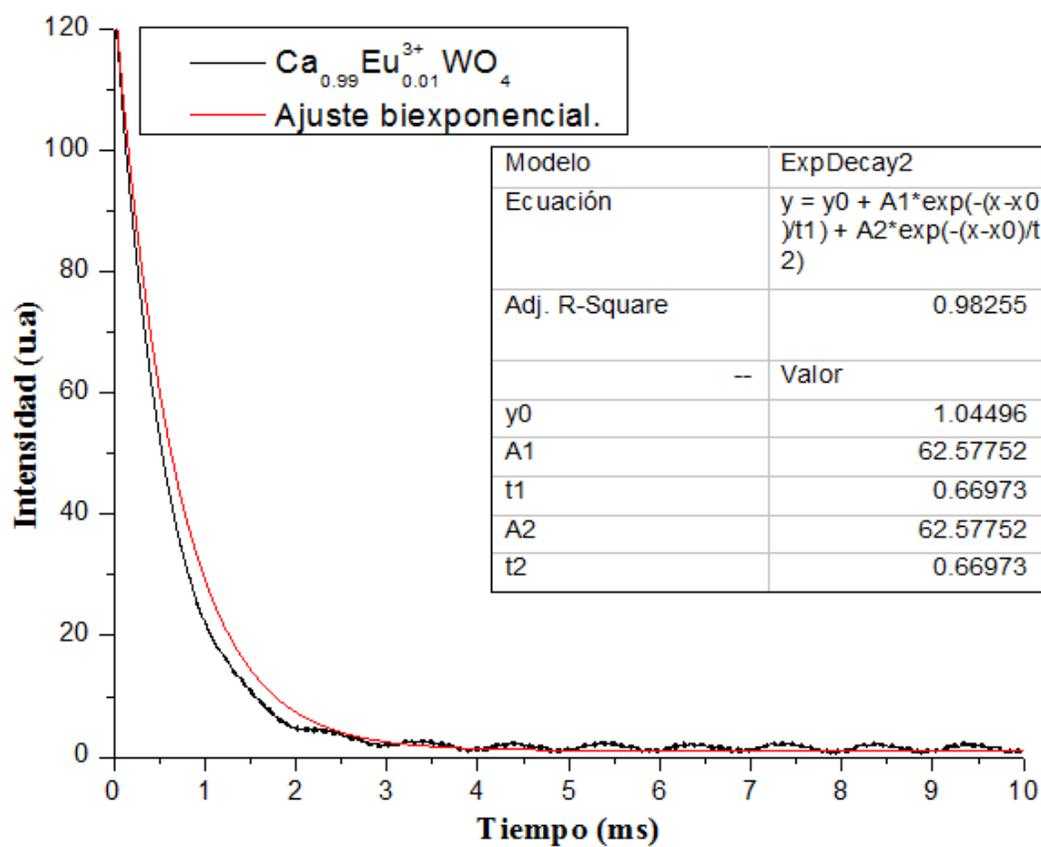
Fase cristalina	Tamaño (nm)	Fase cristalina	Tamaño (nm)
Ca _{1-x} Eu _x WO ₄ x=0.01	64	Ca _{1-x} Eu _x WO ₄ x=0.03	63
	67		67
	57		57
	45		55
	60		59
Promedio	58.6	Promedio	60.2
Fase cristalina	Tamaño (nm)	Fase cristalina	Tamaño (nm)
Ca _{1-x} Eu _x WO ₄ x=0.06	61	Ca _{1-x} Eu _x WO ₄ x=0.09	57
	57		62
	53		57
	57		-
	-		-
Promedio	57.0	Promedio	58.6

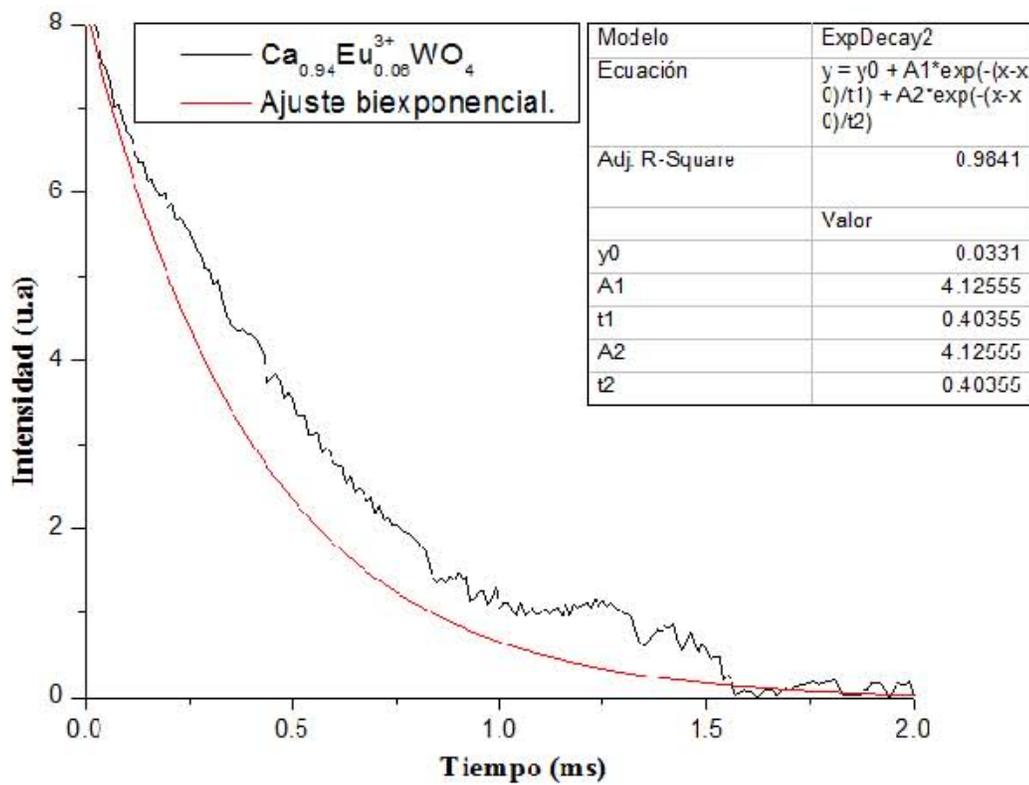
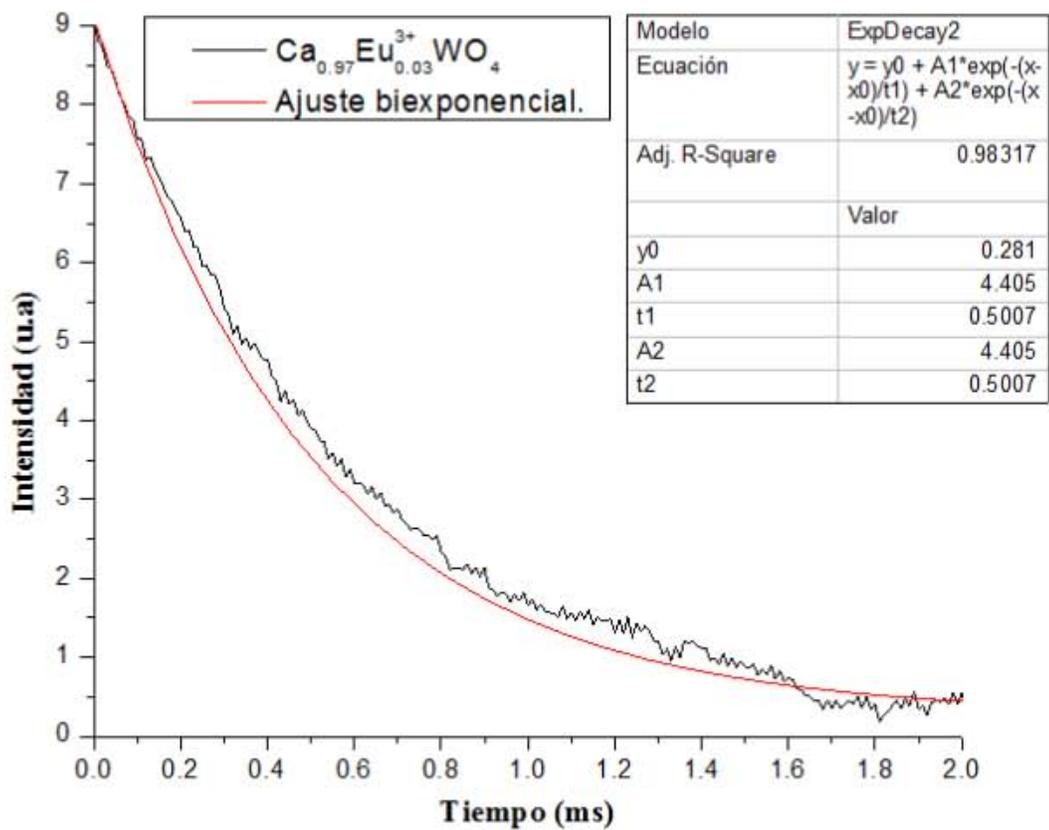
Tabla C.3 Tamaño de partícula de los fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$.

Fase cristalina	Tamaño (nm)	Fase cristalina	Tamaño (nm)
$\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$ $x=0.01$	50	$\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$ $x=0.03$	65
	67		59
	62		56
Promedio	59.66	Promedio	60
Fase cristalina	Tamaño (nm)	Fase cristalina	Tamaño (nm)
$\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$ $x=0.06$	59	$\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$ $x=0.09$	63
	58		60
	64		53
Promedio	60.33	Promedio	58.66

ANEXO D Curvas de decaimiento biexponencial.

Fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ ($x=0.01, 0.03$ y 0.06)





Fósforos $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{WO}_4$ ($x=0.01, 0.03, 0.06$ y 0.09)

