



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN CAMPO 1

Síntesis y propiedades fotolumiscentes del sistema $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

CHAVEZ GARRIDO LUIS ENRIQUE

ASESOR DE TESIS

Dra. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO



UNAM
CUAUTITLÁN

Cuautitlán Izcalli, Estado de México. 2023



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.

Índice

Introducción.....	9
Capítulo 1 Objetivos e Hipótesis.....	9
Capítulo 2 Antecedentes.....	10
2.1.1 Luminiscencia.....	10
2.1.2 Materiales luminiscentes.....	12
2.1.3 Aplicaciones.....	18
2.1.4 Lantánidos (Tierras raras).....	23
2.1.5 Transiciones electrónicas en Eu^{3+}	27
2.1.6 Estructuras anfitrionas.....	31
2.2 Estructura cristalina y propiedades de YAG.....	32
2.3 Soluciones sólidas.....	36
2.4 Métodos de preparación de YAG y YAG:Eu^{3+}	37
2.4.1 Generalidades del método de síntesis de la reacción es estado sólido.....	38
2.4.2 Generalidades del método de síntesis de la reacción de coprecipitación.....	40
2.5 Técnicas de caracterización.....	41
Capítulo 3 Trabajo experimental.....	51
3.1 Equipos y Materiales.....	51
3.2 Síntesis del sistema $\text{Y}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ para $x= 0, 0.01, 0.03$ y 0.06 mediante el método cerámico o de reacción en estado sólido.....	52
3.2.1 Reacciones que se llevaron a cabo.....	52
3.2.2 Descripción del método.....	53

3.3 Síntesis del sistema $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ para $x= 0, 0.01, 0.03$ y 0.06 mediante el método de co-precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico.	54
3.3.1 Reacciones que se llevaron a cabo.	54
3.3.2 Descripción del método.....	54
Capítulo 4 Resultados y discusión.....	56
4.1 Sistema YAG:Eu ³⁺ preparado por co-precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico.....	56
4.1.1 Patrones de difracción.....	56
4.1.2. Determinación del tamaño de cristalito.	60
4.1.3. Espectros de excitación.	61
4.1.4 Espectros de emisión.	62
4.1.5 Tiempos de decaimiento.	63
4.1.6. Imágenes de SEM.....	66
4.2. Sistema YAG:Eu ³⁺ preparado mediante el Método de reacción en estado sólido	68
4.2.1 Patrones de difracción.....	68
5.0 Conclusiones.	70
Referencias bibliográficas.....	71
Anexos.....	75
Anexo 1 Cálculos estequiométricos de síntesis de YAG y YAG:Eu ³⁺	75
A 1.1 Método de Coprecipitación.....	75
A 1.1.1 Síntesis sin dopaje	75
A 1.1.2 Síntesis con dopaje	76
A 1.2 Método Cerámico.....	81
A 1.2.1 Síntesis sin dopaje	81

A 1.2.2 Síntesis con dopaje	83
Anexo 2 Datos para la obtención del tamaño de cristalito.	87
Anexo 3 Figuras, datos y cálculos correspondientes a los tiempos de decaimiento.	88
Anexo 4 Tarjeta de datos cristalográficos de YAG.	92

Agradecimientos

Resumen

La sociedad siempre ha requerido de la producción de luz, las formas en que se ha producido a través de los tiempos es un ejemplo de cómo se ha incrementado nuestro entendimiento acerca de los procesos físicos y químicos que conducen a nuevos principios de generación de luz. Los materiales luminiscentes también llamados fósforos, se caracterizan por absorber energía y posteriormente la emiten en forma de radiación electromagnética, generalmente en la región visible.

Los materiales luminiscentes se aplican en iluminación (sustituyendo a las lámparas incandescentes), en todo tipo de pantallas, en diodos emisores de luz (LED), como pigmentos para certificar autenticidad de documentos y billetes, en señalamientos de tráfico y carreteras, en laser. En el área biomédica se utilizan en diagnósticos médicos, sensores biológicos, marcadores fluorescentes de pruebas biológicas y en la técnica de bio-imágenes.

En este trabajo de tesis se estudiaron las propiedades luminiscentes del sistema YAG:Eu³⁺ formado por la estructura anfitriona, el óxido de Ytrio y Aluminio, Y₃Al₅O₁₂, el cual presenta estructura cristalina de tipo granate dopado con iones Eu³⁺. Este material se conoce también como YAG por las letras iniciales de Ytrio, Aluminio y Granate, cuando este compuesto es dopado con Eu³⁺, entonces el sistema se representa como YAG:Eu³⁺.

YAG fue seleccionado como estructura anfitriona debido a que presenta excelente conductividad térmica y altas resistencia mecánica y térmica, además la estructura presenta 3 sitios con números de coordinación 8,6 y 4 los cuales pueden ser elegidos para ser sustituidos por los iones de metales de transición o de tierras raras.

YAG:Eu³⁺ forma una solución sólida en donde algunos iones Eu³⁺ sustituyen a los iones Y³⁺ formando una estequiometría Y_{3-x}Eu_xAl₅O₁₂ en donde x es la concentración en % en mol de Eu³⁺. Este sistema se ha preparado por diversos métodos de síntesis.

Este sistema se preparó por medio del método de reacción en estado sólido y coprecipitación, sus propiedades luminiscentes se determinaron utilizando como energía de excitación radiación electromagnética (UV), es decir se estudió el fenómeno de fotoluminiscencia.

La caracterización se llevó a cabo por medio de las técnicas de difracción de rayos X (método de polvos), espectroscopia de fluorescencia (muestras sólidas) y Microscopía electrónica de barrido.

De esta forma se obtuvo que el método de coprecipitación y posterior tratamiento térmico resultó un buen método para obtener el sistema $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ para $x= 0, 0.01, 0.3$ y 0.06 , ya que se obtuvo una fase única, mientras que utilizando el método de reacción en estado sólido no fue posible obtener el sistema $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ para $x= 0, 0.01, 0.3$ y 0.06 a una temperatura de 1400°C .

Los espectros de absorción de las muestras mostraron una banda intensa de excitación asignada a una transición de transferencia de carga de los iones O^{2-} al catión Eu^{3+} , así como los espectros de emisión de las muestras mostraron una transición electrónica ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ del ion Eu^{3+} , siendo así que el color de la emisión se ubica en el naranja. La muestra que presentó mayor intensidad de emisión fue la muestra $Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}$ con concentración de Eu^{3+} del 6% en mol.

Abstrac

Introducción

La sociedad siempre ha requerido de la producción de luz, las formas en que se ha producido a través de los tiempos es un ejemplo de cómo se ha incrementado nuestro entendimiento acerca de los procesos físicos y químicos que conducen a nuevos principios de generación de luz. Los materiales luminiscentes también llamados fósforos, se caracterizan por absorber energía y posteriormente la emiten en forma de radiación electromagnética, generalmente en la región visible.

Los materiales luminiscentes se aplican en iluminación (sustituyendo a las lámparas incandescentes), en todo tipo de pantallas, en diodos emisores de luz (LED), como pigmentos para certificar autenticidad de documentos y billetes, en señalamientos de tráfico y carreteras, en laser. En el área biomédica se utilizan en diagnósticos médicos, sensores biológicos, marcadores fluorescentes de pruebas biológicas y en la técnica de bio-imágenes.

Los materiales luminiscentes pueden ser de naturaleza orgánica e inorgánica, en su mayoría son materiales sólidos inorgánicos que consisten, de una estructura anfitriona dopada con impurezas que generalmente son iones de metales de transición o de tierras raras, estas impurezas se conocen como centros activadores de luminiscencia. La energía de absorción requerida para producir luminiscencia es mayor que la energía de emisión. La luminiscencia entonces es observada excitando electrones a estados de mayor energía, que cuando regresan a su estado fundamental pierden energía en forma de fotones. En este trabajo de tesis se realiza la síntesis y determinación de las propiedades luminiscentes de la estructura anfitriona, el óxido de ytrio y aluminio, $Y_3Al_5O_{12}$, el cual presenta estructura cristalina de tipo granate, mismo que será dopado con iones de Eu^{3+} para estudiar el sistema $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$, para $x= 0.01, 0.03$ y 0.06 mediante el método de reacción en estado sólido y coprecipitación.

Capítulo 1 Objetivos e hipótesis

Objetivos

Objetivo general

Sintetizar y determinar las propiedades foto-luminiscentes del sistema $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$

Objetivos particulares

- Sintetizar la solución sólida $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ para $x= 0.01, 0.03$ y 0.06 mediante el método de reacción en estado sólido y coprecipitación.
- Determinar la composición química y estructura cristalina de las diferentes fases sólidas obtenidas mediante difracción de rayos X (método de polvos).
- Determinar las propiedades foto-luminiscentes mediante los espectros de excitación y emisión de las diferentes muestras a temperatura ambiente.
- Estudiar la morfología de los compuestos mediante microscopía electrónica de barrido.

Hipótesis

La intensidad de emisión de las muestras obtenidas dependerá de la concentración del ion Eu^{3+} .

Capítulo 2 Antecedentes

2.1.1 Luminiscencia.

La luminiscencia es la emisión de luz por un material después de que ha absorbido energía, esta energía se conoce como energía de excitación. Se pueden usar varios tipos de energía de excitación, indicadas como un prefijo: fotoluminiscencia usa fotones o luz, generalmente radiación ultravioleta (UV), para la excitación; electroluminiscencia utiliza energía eléctrica; cátodo-luminiscencia utiliza rayos catódicos o electrones, bio-luminiscencia utiliza energía de reacciones bioquímicas, quimioluminiscencia utiliza energía de reacciones químicas (Figura 2.1) [1].

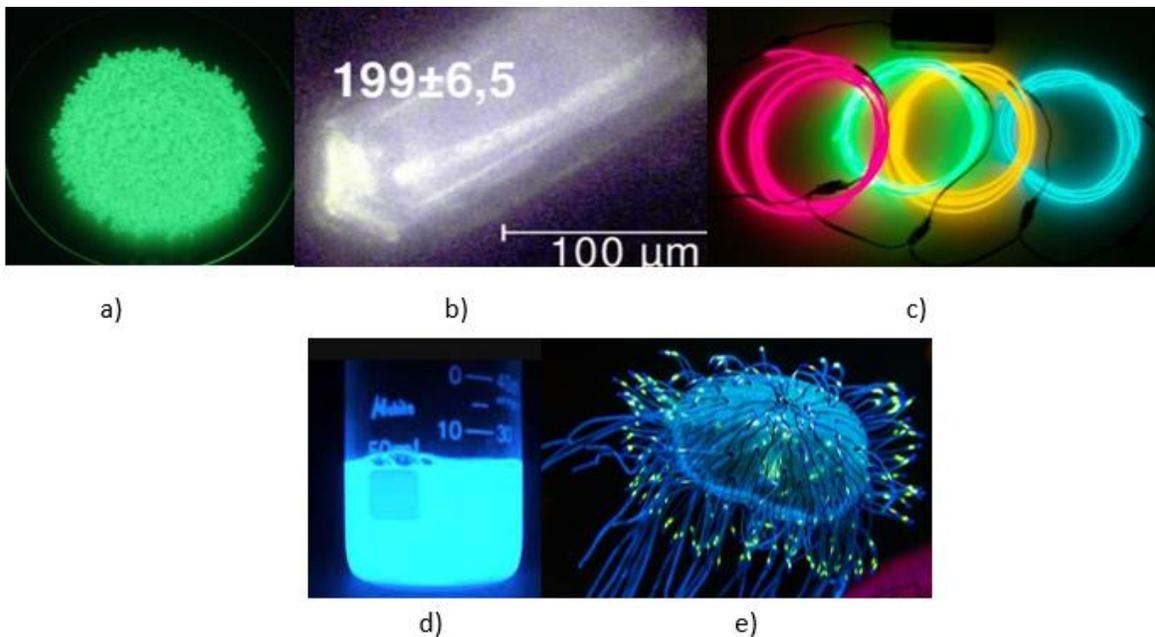


Figura 2.1 Fuentes de energía de excitación para luminiscencia. a) Fotoluminiscencia en muestra de Masterbach. b) Cátodo-luminiscencia en diamante de zirconio. c) Electroluminiscencia en luz fría flexible. d) Quimioluminiscencia en muestra de Luminol. e) Bio-luminiscencia en medusa del acuario de Monterrey México. (imagen: Scenio, Cátedra de cultura científica, Universidad del país Vasco.)

En este trabajo de tesis se estudian los materiales fotoluminiscentes es decir los que utilizan como fuente de excitación la luz, generalmente radiación UV.

La propiedad fundamental de un material luminiscente es emitir luz visible al ser excitado, entonces en esta sección, revisaremos los conceptos fundamentales de la radiación electromagnética.

La radiación electromagnética puede clasificarse por su longitud de onda (m), frecuencia (Hz) o su energía (eV) y no existe límite de que tan larga o corta puede ser la longitud de onda [2]. La energía de un fotón está dada por la ecuación:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

donde E es la energía del fotón en eV, h es la constante de Planck (4.14×10^{-15} eV s⁻¹), ν es la frecuencia en Hz, c es la velocidad de la luz en el vacío (2.997925×10^8 m s⁻¹) y λ es la longitud de onda en m. La energía puede ser expresada por el número de onda (E/hc), $1/\lambda$ (m⁻¹), ya que h y c son constantes. Por ejemplo, para la región del espectro del visible, que es la luz que el ojo humano puede detectar, se tienen números de onda de entre 2,500,000 y 1,430,000 m⁻¹, correspondientes a las longitudes entre 400 nm y 700 nm.

En la figura 2.2 se presenta el espectro electromagnético, en el cual se pueden observar radiaciones de menor longitud de onda, los rayos gamma (10^{-6} - 10^{-3} nm) y los rayos X (10^{-2} -100 nm), pasando por la región de UV lejano (100-200 nm), UV cercano (200-400 nm), la luz visible (400-700 nm), los rayos infrarrojos (700-10,000 nm), hasta las ondas electromagnéticas de mayor longitud de onda, como son las ondas de radio (10^{-1} - 10^5 m). En todas las regiones del espectro se cumple la expresión para la velocidad de las ondas electromagnéticas que es:

$c = \lambda\nu = 3 \times 10^8$ m/s donde λ es la longitud de onda y ν es la frecuencia de las ondas electromagnéticas [3].

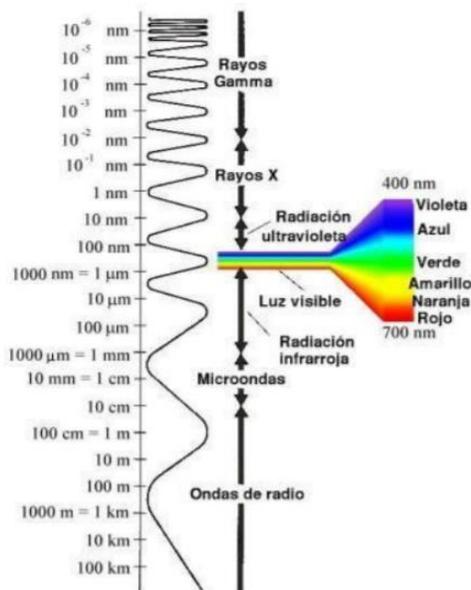


Figura 2.2 Espectro electromagnético. La región del espectro visible se muestra en color y se extiende desde 400 a 700 nm. (imagen: *Activación de reacciones químicas*, Gidolquim, Amparo Caubet, Inmaculada Angurell.)

Se pueden distinguir dos tipos de fotoluminiscencia de acuerdo al tiempo que dura la emisión de luz después de quitar la fuente de excitación. Durante un breve tiempo, $\leq 10^{-8}$ s, el proceso se conoce como fluorescencia. La emisión cesa efectivamente tan pronto como se elimina la fuente de excitación. Para tiempos de decaimiento mucho más largos, el proceso se conoce como fosforescencia, puede continuar por horas o días después de que se haya quitado la fuente de excitación [4].

2.1.2 Materiales luminiscentes.

Los materiales luminiscentes también llamados fósforos, pueden ser de naturaleza orgánica e inorgánica, siendo estos últimos, en su mayoría materiales sólidos que consisten en una estructura anfitriona dopada con impurezas de cationes de metales de transición o de tierras raras. La energía de absorción requerida para producir luminiscencia es mayor que la energía de emisión. La luminiscencia entonces es observada excitando electrones a estados de mayor energía, y que cuando regresan a su estado fundamental pierden energía en forma de fotones.

De esta manera, los fósforos inorgánicos deben su propiedad de ser emisores de luz (luminiscencia) a la presencia de defectos, ya sean algunos propios del cristal (intrínsecos) y otros generados por la incorporación de iones ajenos a la red (extrínsecos) [5].

Los materiales fotoluminiscentes generalmente requieren una estructura de cristal anfitriona, ZnS, CaWO₄, Zn₂SiO₄, etc., que está dopada con una pequeña cantidad de un activador, un catión como Mn²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺ o Eu³⁺. A veces, se agrega un segundo dopante para que actúe como sensibilizador. El modo de operación de los materiales luminiscentes inorgánicos, conocidos generalmente como fósforos, se muestra esquemáticamente en la figura 2.3. La energía de la luz emitida es generalmente menor que la de la radiación excitante y, por lo tanto, tiene una longitud de onda más larga. Este aumento en la longitud de onda se conoce como el corrimiento de Stokes [6].

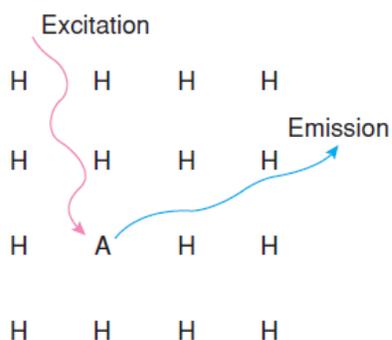


Figura. 2.3 Absorción de energía por parte del activador y posterior emisión. (*imagen: Química del estado sólido y sus aplicaciones, West, Anthony R.*)

En el corrimiento de Stocks (figura 2.4) la emisión ocurre a una energía más baja en comparación con la de absorción debido al proceso de relajación. La diferencia de energía entre el máximo de la banda de excitación y la banda de emisión también es denominado corrimiento de Stokes.

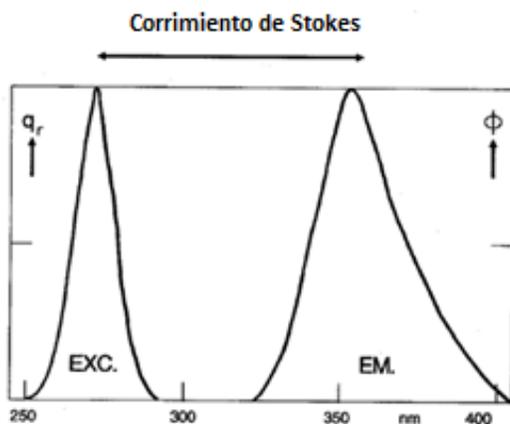


Figura 2.4 Espectro de emisión y excitación de LaOCl: Bi³⁺. (*Imagen: C. Ropp, Luminescence and the Solid State, Elsevier, Amsterdam.*)

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

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



El modo de operación de los materiales luminiscentes se basa en que la energía de la luz emitida es generalmente menor que la de excitación, y por lo tanto es de mayor longitud de onda. La energía de la emisión de fluorescencia es menor que la energía de absorción [7].

Principio de Franck-Condon

El principio de Franck-Condon es importante en la comprensión de la naturaleza de transiciones ópticas en iones activadores en sólidos. De acuerdo con este principio, la absorción de un fotón es un proceso instantáneo durante el cual los núcleos son enormemente pesados en comparación con los electrones. En otras palabras, la transición electrónica ocurre en una escala de tiempo que es corta en comparación con el movimiento nuclear, por lo que la probabilidad de transición se puede calcular en una posición nuclear fija, por lo tanto, la transición se considera una transición vertical. Durante la absorción de luz que ocurre en femto-segundos a nano-segundos, los electrones pueden moverse, pero los núcleos no. Los núcleos atómicos mucho más pesados no tienen tiempo para reajustarse durante la absorción; en cambio, se reajustan después de que el proceso de absorción se acabó, lo que a su vez crea vibraciones. Este hecho se ilustra mejor con diagramas de energía potencial. La figura 2.5 es un diagrama expandido del nivel de energía en el que la abscisa representa la distancia entre los núcleos, Q . Las dos curvas muestran la energía potencial del centro óptico como función de esta distancia para los estados fundamental, E_g y excitado, E_e . La excitación está representada, según el Principio de Franck-Condon,

mediante una flecha vertical (es decir, instantánea), (flecha A en la figura 2.5), la cual atraviesa la curva superior más arriba que el punto más bajo de la misma; el centro activador entra en una configuración de no equilibrio y necesita relajarse a un estado de baja energía. Este proceso de relajación involucra radiación de fonones, la cual es característica de los modos de vibración de la red cristalina. Sin embargo, hay una excepción: el caso de la transición 0-0 en la cual las líneas de emisión y absorción son llamadas líneas de fonón cero (ZPLs), las cuales resultan de transiciones entre los estados de vibración más bajos de los niveles electrónico fundamental y del estado excitado.

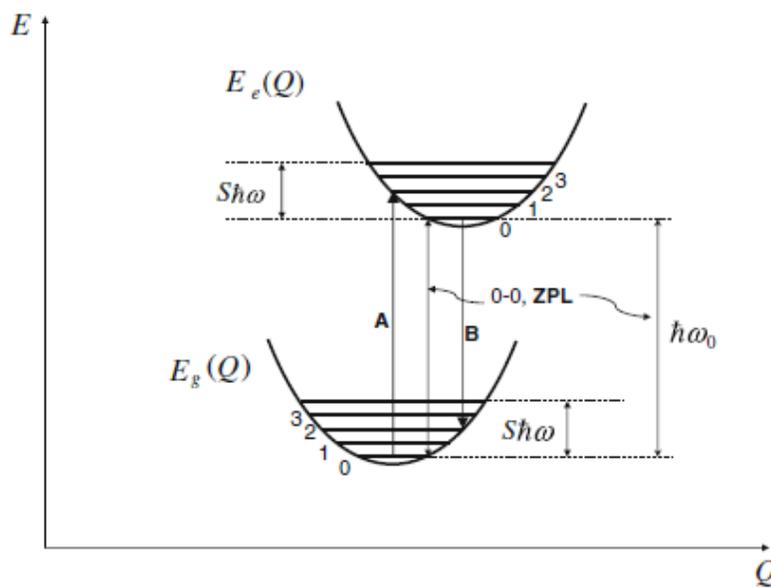


Figura 2.5 Diagrama de Franck-Condon de estados fundamentales y excitados del centro activador en sólidos. El eje vertical representa la energía y el eje horizontal denota el valor proporcional a la distancia. $E_e(Q)$ y $E_g(Q)$ son las energías excitadas y del estado fundamental, respectivamente. La flecha A denota la absorción y la flecha B denota las transiciones de emisión. (imagen; S. E. Schwartz, *The Franck-Condon principle and the duration of electronic transitions.*)

Tales procesos de relajación generalmente tienen lugar en femto-segundos para nanosegundos durante el proceso de relajación, casi toda la energía de vibración en el centro excitado se pierde por el intercambio de energía con el depósito de fonones, produciendo calor en el sistema. Después de la relajación, el centro necesita relajarse aún a través de una transición electrónica entre los niveles del

estado excitado y del estado fundamental del electrón. Este proceso se llama luminiscencia, comenzando desde cerca de la parte inferior de la curva de potencial superior y siguiendo una flecha vertical hacia abajo (flecha B en la figura 2.5), hasta que cruza la curva de potencial inferior. Similar a la absorción proceso descrito anteriormente, la transición de luminiscencia (flecha hacia abajo) no cruza el punto más profundo del estado fundamental (de nuevo, excepto el anterior mencionó la transición 0-0), y parte de la energía de excitación se convierte en energía vibratoria. Como se muestra en el diagrama, el proceso de absorción-emisión contiene dos períodos de disipación de energía; este fenómeno a su vez crea un corrimiento de Stokes: un proceso durante el cual el espectro de emisión tiene una luminiscencia frecuencia inferior a la frecuencia de absorción relacionada. Durante las transiciones electrónicas en sólidos, un centro óptico presenta un cambio en su posición respecto a su centro de red [8].

Términos espectroscópicos de Russel-Saunders

Los términos espectroscópicos son un tipo de notación para describir los estados electrónicos de los átomos o iones y que resume el estado de los electrones. Los términos derivan de los acoplamientos spín-órbita o acoplamiento L-S.

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

$$\sum s_i = S \quad (2.3)$$

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

$$\sum l_i = L \quad (2.4)$$

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

$$J = (L+S), (L+S-1), (L+S-2)... |L-S| \quad (2.5)$$

Debido a que la multiplicidad del espín es máxima, los electrones ocuparán los orbitales degenerados con espín paralelo tanto como sea posible (regla de Hund). También el momento angular es máximo, por lo que los electrones ocuparán en primer lugar los valores positivos del número cuántico m [9]. Por último, si los electrones de la subcapa no llenan más de la mitad, $J=L-S$, por el contrario, si llenan más de la mitad, $J=L+S$.

De esta forma, el término espectroscópico estará dado por $^{2S+1}L_J$, tal como muestran los ejemplos de la figura 2.6.

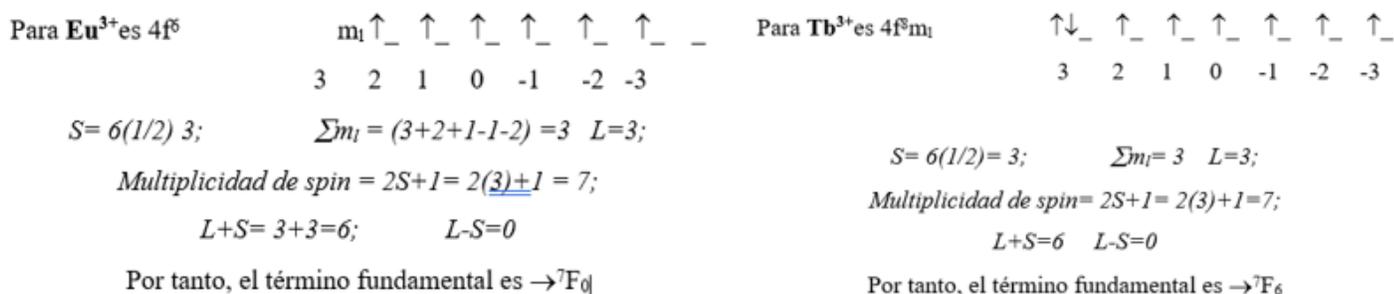


Figura 2.6 Ejemplos de términos espectroscópicos para Eu^{3+} (izquierda) y Tb^{3+} (derecha). (imagen; S. J. García, L. E. Bausá, D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Reino Unido, Wiley)

Reglas de selección

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.

- Regla de selección de espín. No se pueden modificar las orientaciones relativas del espín, es decir que las transiciones permitidas entre estados, implica que no exista variación de espín ($\Delta S=0$).
- Regla de selección de Laporte. En una molécula o ion que tiene centro de simetría, transiciones entre estados de la misma paridad (simetría con respecto al centro de inversión) son prohibidas.

Las únicas transiciones permitidas son aquellas que implican un cambio de paridad. Las transiciones permitidas por esta regla implican que $\Delta l = \pm 1$.

Los denominados números cuánticos (n , l y m_l), son la base de estas reglas de selección, sus valores determinan la energía de los electrones [10].

- 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 $+\frac{1}{2}$.

2.1.3 Aplicaciones.

Los materiales luminiscentes se aplican en sistemas de iluminación, en todo tipo de pantallas, en diodos emisores de luz (LED), como pigmentos. En el área biomédica se utilizan en diagnósticos médicos, sensores biológicos y marcadores fluorescentes de pruebas biológicas (figura 2.7) y en la técnica de bioimágenes [11].

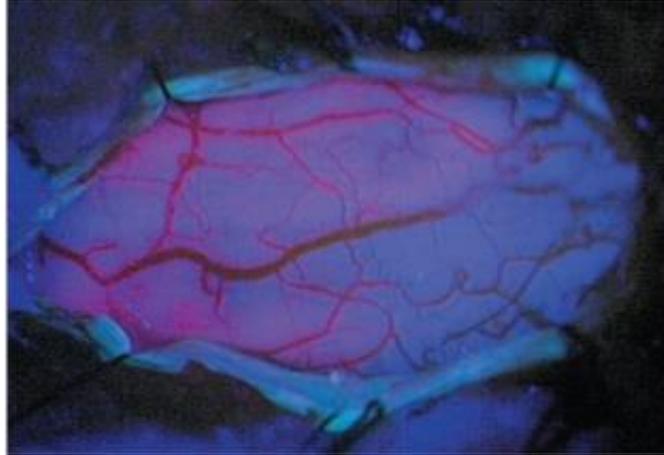


Figura 2.7 Médula cervical con luz violeta-azul. Se aprecia la fluorescencia rosada por transiluminación.
(imagen; *Artero Resección de tumor intramedular guiada por florescencia con ácido aminolevulínico*,
L.M. Bernal, J.M, 212-216, 210.)

El otro ejemplo de aplicaciones de fósforos lo constituye el láser de estado sólido, el primero de ellos fue el láser de rubí reportado en 1960; en forma de polvos tienen una gran aplicación potencial como pigmentos luminiscentes que absorben luz y emiten luz visible por un tiempo largo; estos últimos pueden ser adicionados a pinturas, tintas, plásticos y otros materiales sintéticos para aprovechar esta propiedad. Los materiales luminiscentes inorgánicos han sido conocidos desde aproximadamente el siglo X en China y Japón. Los primeros materiales luminiscentes se encontraron en la naturaleza en forma de cristales naturalmente dopados de willemita ($Zn_2(SiO_4)$), scheelita ($CaWO_4$) y calcita ($CaCO_3$), véase la figura 2.8.



Figura 2.8 De izquierda a derecha willemita ($Zn_2(SiO_4)$), scheelita ($CaWO_4$) y calcita ($CaCO_3$).

(imagen: *Minerales, física y química, Pardillo Vela L.*)

A finales del siglo XIX, se dio un gran avance en relación con los materiales luminiscentes; cabe destacar la realización de descargas de gas, así como del haz de electrones en tubos de vidrio aislados efectuados por Geissler y Braun, además del descubrimiento de los rayos X por Röntgen. La visualización de descargas de gas, de rayos catódicos (figura 2.9), o bien de rayos X, también representaban los primeros usos prácticos de los materiales luminiscentes. Basándose en esos resultados, los primeros dispositivos luminiscentes fueron desarrollados solo unos cuantos años después como tubos de rayos catódicos, lámparas fluorescentes y pantallas que intensificaban los rayos X. Después de eso, las investigaciones en tubos de rayos catódicos y en los fósforos más relevantes fueron estimuladas durante la segunda guerra mundial (para uso en pantallas de radar). Además de que la aplicación rápida y exitosa de las lámparas fluorescentes para propósitos de iluminación, así como el uso de los rayos X para usos médicos (imagenología), intensificó la búsqueda de nuevos materiales luminiscentes en la primera mitad del siglo XX [12].

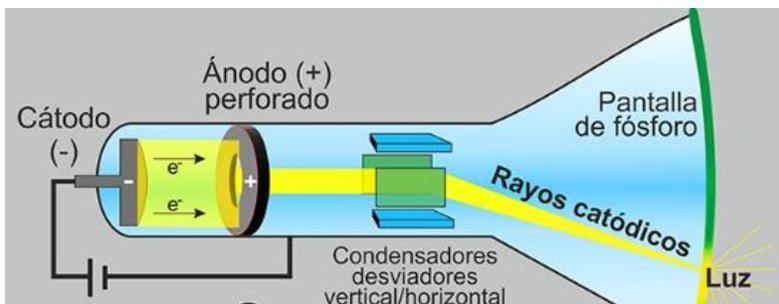


Figura 2.9 Componentes de un tubo de rayos catódicos. (imagen: *Rayos catódicos y Tv, Luis M. 2018.*)

Los primeros dispositivos luminiscentes contenían solo un fósforo. La luz emitida normalmente no era blanca, pero sí de colores. Por ejemplo, la luz azul emitida por CaWO_4 , el cual es un fósforo altamente eficiente que fue usado en pantallas para intensificar los rayos X por medio del tubo de rayos catódicos de Braun.

En 1971, Koedman y Opstelten sugirieron el uso de elementos de tierras raras en los materiales luminiscentes, lo que marco otro gran avance. Basado en las transiciones de energía, un fósforo puede

emitir luz en el rango visible, sin embargo, debido a las bandas de emisión de tipo línea, las oportunidades para hacer color en el amplio espectro son pocas. Consecuentemente, por lo menos tres fósforos son combinados (un fósforo con emisión de color azul en el espectro, uno verde y uno rojo). Hoy en día, la mezcla de tres fósforos es empleada en lámparas fluorescentes de luz blanca.

Fósforos para LED: Una reciente área de aplicación de los fósforos comenzó con el invento de Nakamura con la emisión azul de LED de InGaN en 1994. Aquí, los materiales luminiscentes son depositados sobre un chip de LED (figura 2.10) para convertir parte de la luz azul de tal manera que, mediante la mezcla aditiva de color, se genera luz blanca.

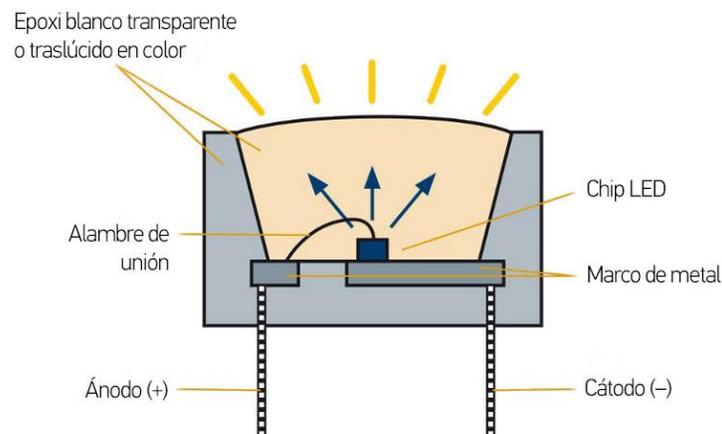


Figura 2.10 Componentes básicos de un LED. (imagen: *Fundamentos del Faro Led, Hella Tech World.*)

Con el desarrollo de novedosas técnicas de imagen en el campo de la medicina, tales como la tomografía computada (CT), la tomografía por emisión de positrones (PET) y la tomografía computada por emisión de fotón (SPECT), se han preparado y caracterizado una gran variedad de nuevos materiales luminiscentes. Además, la investigación de materiales acerca de intensificadores de rayos X se dirige a fósforos de almacenaje fotoestimulable como el $\text{Ba}(\text{F}, \text{Br}): \text{Eu}^{2+}$ y materiales de conversión directa como PbO o HgI_2 [13].

De esta manera los materiales luminiscentes se incorporaron rápidamente a la tecnología desde principios del siglo XX hasta los años noventa, dando lugar a dispositivos como: pantallas de televisión y radar, estimuladas por rayos catódicos, lámparas fluorescentes y de estado sólido, láser, entre otros. En la figura 2.11 se muestran algunos materiales luminiscentes y sus aplicaciones tecnológicas, año en que se descubrió, el tipo de excitación utilizada y el color de emisión [14].

<i>Año</i>	<i>Tipo de descubrimiento</i>	<i>Fuente de excitación</i>	<i>Tipo de material luminiscente</i>	<i>Color de emisión</i>
1925	Televisión de blanco y negro	Rayo catódico	ZnS:Ag ⁺ ; (Zn,Cd)S:Ag ⁺	Azul; amarillo
1937	Descarga en lámpara de Neón (por Claude)	Descarga de gas (Ne)	de CaWO ₄ ; Zn ₂ SiO ₄ :Mn	Azul; verde
1938	Lámpara fluorescente	Descarga de gas (Hg)	de MgWO ₄ ; (Zn, Be) ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺	Azul-verde; verde-rojo
1941	Pantalla de radar	Rayo catódico	(Zn, Cd)S:Cu ⁺ , Al ³⁺	Verde
1946	Lámparas para insectos	Descarga de gas (Hg)	de CaWO ₄	Azul
1960	Televisión a color	Rayos catódicos	ZnS:Ag ⁺ ; (Zn, Cd)S:Cu ⁺ , Al ³⁺ ; (Zn, Cd)S:Ag ⁺	Azul; verde; rojo
1960	Láser (por Maiman)	Descarga de gas (Hg)	de Al ₂ O ₃ :Cr ³⁺	Rojo
1972	Tomografía computarizada (por Houndsfield)	Rayos-X	NaI:Tl ⁺	Verde
1972	Fósforos de tierras raras	Descarga de gas (Hg)	de Sr ₃ (PO ₄)Cl:Eu ³⁺ ; LaPO ₄ :Ce ³⁺ , Tb ³⁺ ; Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺	Azul;verde; rojo
1994	Led de estado sólido	Campo eléctrico	InGaN (Nakamura)	UV-Azul
1997	Chip Luminiscente	Luz UV-azul	(Y,Gd) ₃ (Al,Ga) ²⁺ :Ce ³⁺	Blanco

Figura 2.11 Dispositivos en materiales luminiscentes hasta 1997 (*Tabla; T. Maldiney, B. Viana, A. Bessiere, D. Gourier, M. Bessodes, D. Scherman, C. Richard, In vivo imaging with persistent luminescence silicate-based nanoparticles, Opt. Mater.*) [15].

Las formas tecnológicamente importantes de luminiscencia pueden dividirse en varias categorías (tabla 2.2). Aunque los medios por los cuales se excita la luminiscencia varían, toda la luminiscencia se genera mediante cargas aceleradas [16].

Tabla 2.1 Tipos de luminiscencia, aplicaciones y eficiencias. (Datos de: *Materiales cerámicos policristalinos de Al₂O₃ y YAG con funcionalidad óptica Universidad de Oviedo, España, Suárez Menéndez.M.(2009)*)

Tipo de luminiscencia	Ampliación usual	Eficiencia luminosa
Radiación de cuerpo negro	Lámpara de filamento de tungsteno	~ 5%
Fotoluminiscencia	Lámpara fluorescente	~ 20%
Catodoluminiscencia	Pantalla de televisión	~ 10%
Electroluminiscencia	Diodo emisor de luz, pantalla de panel	~ 0.1-50 %

El granate de itrio y aluminio o YAG, es un material que puede emplearse en dos tipos distintos de aplicaciones; aplicaciones estructurales y aplicaciones funcionales. El interés del YAG para aplicaciones estructurales comenzó en los años 80. Dada su resistencia a altas temperaturas se consideró un candidato perfecto para emplearse como matriz en compuestos óxido-óxido en los motores de turbinas de gas. En cuanto a otras posibles aplicaciones funcionales, se emplea como sustrato para componentes dieléctricos, prismas y espejos, como componente de lámparas de descarga de alta intensidad, así como medio activo para la obtención de láseres, ya que es capaz de aceptar cationes trivalentes, especialmente tierras raras y metales de transición. Entre las tierras raras empleadas en el dopaje del YAG se destaca el Eu^{3+} (YAG: Eu^{3+}) empleado como tubo catódico; el Yb^{3+} (YAG: Yb^{3+}) empleado como diodo-láser y el Er^{3+} (YAG: Er^{3+}) ampliamente empleado en aplicaciones médicas. Debido a su elevada conductividad térmica ha sido ampliamente utilizado en aplicaciones comerciales, médicas, militares e industriales [17].

2.1.4 Lantánidos (Tierras raras)

El nombre de tierras raras tiene su origen en la historia del descubrimiento de estos elementos. Nunca se encuentran como metales libres en la corteza terrestre y no existen minerales puros de tierras raras individuales. Se encuentran como óxidos que han demostrado ser particularmente difíciles de separar

entre sí. Los primeros griegos definieron las tierras como materiales que las fuentes de calor no podían cambiar más, y estos óxidos parecían ajustarse a esa definición. La parte rara de su nombre se refiere a la dificultad para obtener los elementos puros, y no a sus abundancias relativas en la corteza terrestre; Todos los elementos de tierras raras son en realidad más abundantes que la plata, y algunos son más abundantes que el plomo. Esto también explica por qué los nombres de algunos de los elementos de tierras raras suenan similares entre sí: lo que originalmente se pensaba que era la tierra de un solo elemento, a menudo se descubrió posteriormente que era una mezcla de dos o más tierras, lo que requería la invención apresurada de más nombres derivados del original.

A principios del siglo XX el físico inglés Henry Moseley encontró la relación entre las frecuencias de rayos X y el número atómico del elemento. Esta relación hizo posible asignar un número atómico inequívoco a cualquier elemento y así verificar su ubicación en la tabla periódica. Moseley concluyó que hay 92 elementos desde hidrógeno hasta uranio y que hay 14 lantánidos con números atómicos que cubren el rango $Z = 58-71$ (figura 2.12).

H 1																	He 2
Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
Fr 87	Ra 88	Ac 89															

Lanthanides													
Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103

Figura 2.12 La tabla periódica de los elementos. (Imagen; *The Structure of Rare–Earth Metal Surfaces*, Stephen David Barrett, Sarnjeet S. Dhési, 2001)

En ese momento, todos los elementos de tierras raras se conocían con la excepción del elemento 61. No existen isótopos estables de este elemento en la naturaleza, por lo que es encontrado solo como un subproducto de reacciones nucleares.

Los metales de tierras raras son, por definición, los elementos del Grupo IIIb Sc, Y, La y los 14 lantánidos Ce-Lu. El término 'tierras raras' a menudo se ha aplicado en el sentido más restringido como sinónimo de los lantánidos, excluyendo así Sc, Y y La. Es razonable considerar a los lantánidos como un grupo separado del resto de la tabla periódica solo si el interés principal en estos elementos son aquellas propiedades que dependen de la ocupación de la capa de electrones 4f, de 0 (La) a 14 (Lu). Se puede encontrar un ejemplo importante en las propiedades magnéticas de los lantánidos: las estructuras magnéticas complejas, a menudo exóticas, observadas en las aleaciones y compuestos que contienen estos elementos dependen íntimamente de los electrones lantánidos 4f y, por lo tanto, están ausentes de Sc, Y y La. Sin embargo, aunque los electrones 4f son esenciales para dar a los lantánidos su carácter, la agrupación de los 17 metales de tierras raras nos recuerda que tienen configuraciones electrónicas análogas: los tres electrones externos son $(3d 4s)^3$ para Sc, $(4d 5s)^3$ para Y y $(5d 6s)^3$ para La y los lantánidos trivalentes. Como las interacciones químicas entre los átomos están dominadas por sus configuraciones de electrones externos, esta similitud es directamente responsable de que los elementos de tierras raras sean difíciles de separar entre sí. Por lo tanto, en muchos aspectos, Sc e Y pueden tratarse como lantánidos "prototipo", compartiendo todas las propiedades de los lantánidos que no dependen de los electrones 4f.

Para un orbital f los números cuánticos son $n=4$, $l=3$, y $m= +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$; un conjunto de orbitales f está degenerado siete veces y se puede representar de más de una manera. Se utiliza normalmente el conjunto cúbico que comprende los orbitales atómicos f_{x^3} , f_{y^3} , f_{z^3} , f_{xyz} , $f_{z(x^2-y^2)}$, $f_{y(z^2-x^2)}$ y $f_{x(z^2-y^2)}$, en la figura 2.13 se muestra cómo se relaciona la dirección de los lóbulos del orbital atómico con los vértices de un cubo [18].

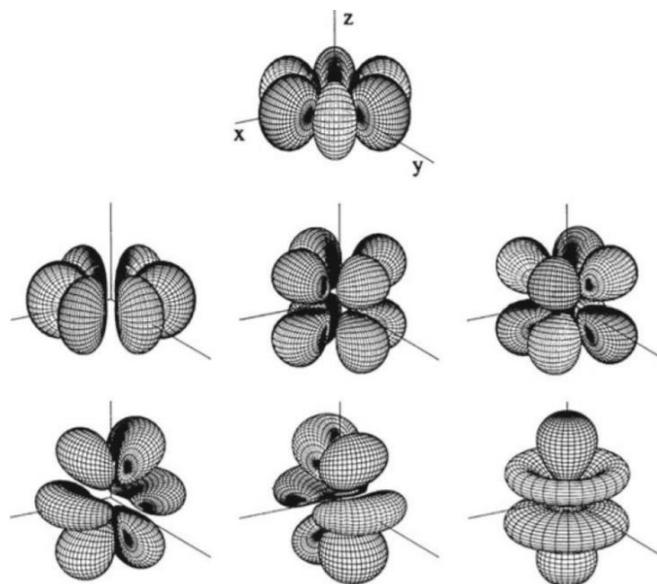


Figura 2.13 La forma de los orbitales 4F de un electrón (hidrogenoide) en el espacio cartesiano. De arriba abajo y de izquierda a derecha; $4f_{x(x^2-3y^2)}$, $4f_{y(3y^2-x^2)}$, $4f_{x(x^2-3y^2)}$, $4f_{xyz}$, $4f_{z(x^2-y^2)}$, $4f_{xz^2}$, $4f_{yz^2}$ y $4f_{z^3}$ (las combinaciones de coordenadas cartesianas representan las funciones angulares) [*Imagen: X.Chen, nanomateriales luminiscentes dopados con lantánidos*].

Uno de los principales usos industriales de las tierras raras, que involucra millones de toneladas de materia prima cada año, es la producción de catalizadores para el craqueo del petróleo crudo. También catalizan varias otras reacciones orgánicas, incluida la hidrogenación de cetonas para formar alcoholes secundarios, la hidrogenación de olefinas para formar alcanos, la deshidrogenación de alcoholes y butanos y la formación de poliésteres. Uno de los usos más extendidos, responsable de la mayor parte de la producción de tierras raras ultrapuras, es en la industria de la televisión. En la tríada de puntos de fósforo rojo-verde-azul que forman pantallas de televisión y monitor de computadora, una mezcla de óxidos de europio e itrio proporciona un fósforo rojo brillante [19].

La irradiación UV de muchos complejos provoca fluorescencia, el origen de dicha fluorescencia son las transiciones 4f-4f. La irradiación produce un estado excitado que pasa por el estado fundamental con emisión de energía (observada como fluorescencia). Los iones comercialmente importantes de emisión son Eu^{3+} (emisión roja) y Tb^{3+} (emisión verde) [20].

Compuestos de tierras raras se aplican en la industria del vidrio. Cuando se mezclan con metales magnéticos "tradicionales" de la serie de metales de transición, como hierro, cobalto o níquel, algunos metales de tierras raras producen imanes híbridos con propiedades excepcionales que no pueden ser igualadas por metales de tierras raras o metales de transición solos. En particular, se ha encontrado que el neodimio y el samario producen materiales con propiedades magnéticas altamente deseables. Observamos el uso de isótopos radiactivos de elementos de tierras raras en una variedad de disciplinas: el tulio irradiado produce rayos X que se usan en unidades portátiles para médicos o arqueólogos que investigan artefactos metálicos; el itrio se usa en la terapia del cáncer; la abundancia relativa de isótopos de lutecio se usa para fechar meteoritos; y la suave radiación β del prometio se convierte en electricidad en baterías en miniatura formadas por sándwiches de prometio y silicio.

Además, varios compuestos de las tierras raras han encontrado usos en láseres de alta potencia (para corte y soldadura), dispositivos de microondas de estado sólido (para sistemas de radar y comunicaciones), mantos de gas, diversos dispositivos electrónicos y ópticos [21].

2.1.5 Transiciones electrónicas en Eu^{3+}

Europio (Eu) es un miembro del grupo de los lantánidos en el cual los electrones de la capa 4f se encuentran protegidos del ambiente externo por electrones de las capas más altas (5s, 5p), por consiguiente, los orbitales interiores no ejercen un importante rol en el enlace. Debido a que los orbitales 4f están protegidos, el campo electrostático producido por la coordinación de ligandos causa sólo pequeñas perturbaciones en los niveles de energía de los electrones 4f. Este escudo es responsable por las especiales características observadas en los espectros de absorción y emisión del Eu^{3+} [22].

El ion de europio trivalente (Eu^{3+}) exhibe una fotoluminiscencia roja intensa tras la irradiación con radiación UV. Esta fotoluminiscencia se observa no solo para los iones Eu^{3+} dopados en matrices o vasos cristalinos del anfitrión, sino también para complejos de Eu^{3+} con ligandos orgánicos. Estos ligandos pueden actuar como una antena para absorber la luz de excitación y transferir la energía de excitación a los niveles de energía más altos del ion Eu^{3+} , desde donde se pueden poblar los niveles excitados que emiten. La fotoluminiscencia de los complejos de Eu^{3+} se ha estudiado en soluciones, matrices de polímeros, gafas de sol-gel, cristales líquidos, encapsulados en hospedadores inorgánicos como las zeolitas y en estructuras metálicas- orgánicas.

El diseño de materiales híbridos inorgánicos- orgánicos que contienen Eu^{3+} es un campo de investigación popular. Complejos de Eu^{3+} pueden ser excelentes sondas luminiscentes para la bioquímica o la biomédica. La aplicación más importante del europio es el fósforo rojo $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ (YOX) en lámparas fluorescentes. La emisión roja de Eu^{3+} se puede lograr no solo por excitación con luz ultravioleta, sino también por irradiación con un haz de electrones (catodoluminiscencia), rayos X, rayos, o partículas (radioluminiscencia) campos eléctricos fuertes (electroluminiscencia), agitación mecánica (triboluminiscencia) o por reacciones químicas (quimioluminiscencia). Un fósforo catoluminiscente bien conocido es $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}: \text{Eu}^{3+}$, que es el fósforo rojo utilizado en los tubos de rayos catódicos utilizados en pantallas de televisión en color o monitores de computadora.

Ion Eu^{3+} configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^6$

Eu^{3+} tiene 60 electrones: 54 electrones en las mismas capas cerradas que el átomo de xenón y 6 electrones en la capa 4f. Esta configuración electrónica se puede escribir como $[\text{Xe}] 4f^6$ o $4f^6$ para abreviar. La cubierta 4f está bien protegida de su entorno por las cubiertas exteriores $5s^2$ y $5p^6$ cerradas. Los seis electrones en la capa 4f se pueden organizar de 3003 formas diferentes en los siete orbitales 4f, de modo que la degeneración total de la configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^6$ del ion trivalente Eu^{3+} es 3003. La degeneración de una configuración electrónica $4f^n$ viene dada por el coeficiente binomial:

$$\frac{14!}{n!(14-n)!} \quad (2.6)$$

Aquí n es el número de electrones 4f ($n = 6$ para Eu^{3+}). Cada disposición electrónica diferente se llama microestado. La degeneración de la configuración $4f^6$ se ve parcial o totalmente elevada por varias turbaciones que actúan sobre el ion Eu^{3+} : repulsión de electrones, acoplamiento spin-orbita, la perturbación del campo cristalino y eventualmente el efecto Zeeman (figura 2.14). La repulsión electrónica es la interacción electrostática entre los diferentes electrones en la capa 4f. El acoplamiento giro-órbita resulta de la interacción entre el momento magnético de giro del electrón y el campo magnético creado por el movimiento del electrón alrededor del núcleo. El efecto del campo-cristal es causado por las interacciones entre los electrones 4f y los electrones de los ligandos. El efecto Zeeman es la división de los niveles de energía por un campo magnético externo.

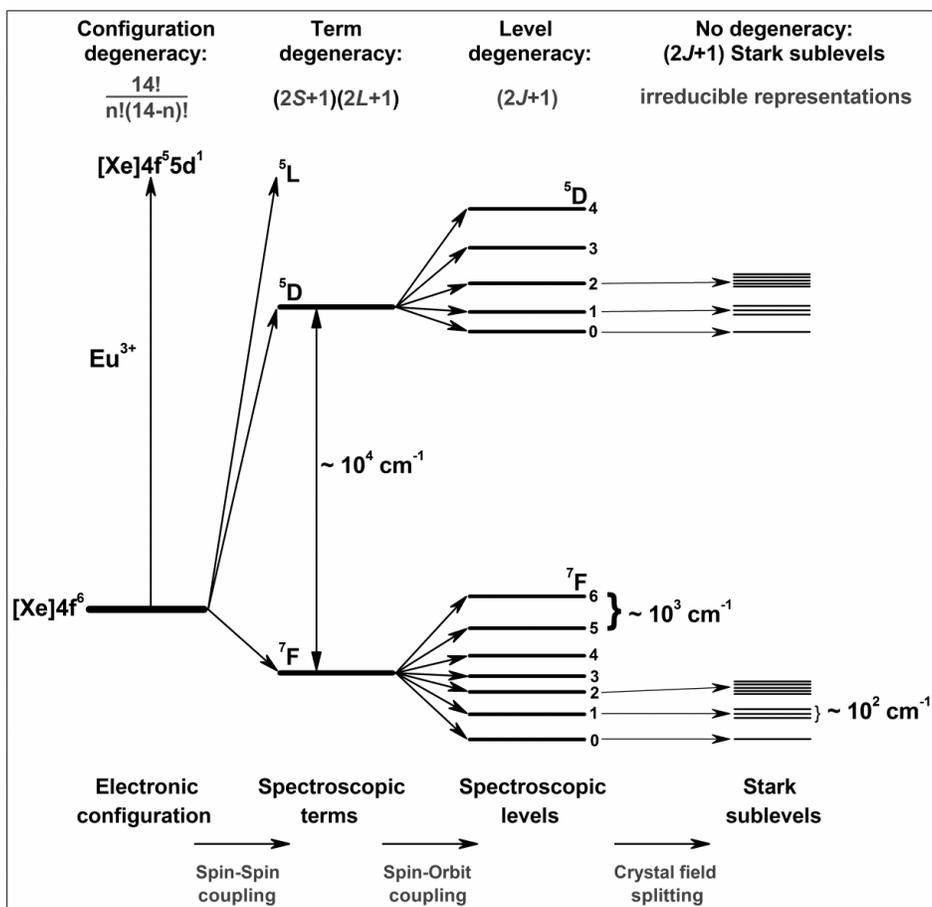


Figura 2.14 Diagrama de energía parcial de $\text{Eu}^{3+} (4f^6)$ que muestra la magnitud relativa de la repulsión interelectrónica (términos), acoplamiento espín-órbita (niveles) y efectos de campo de cristal (subniveles). Las flechas hacia abajo indican los estados excitados 5D_0 y 5D_1 desde donde se produce la luminiscencia. (imagen; K. Binnemans, *Review Interpretation of europium(III) spectra*, *Coord. Chem. Rev.*, 295 (2015))

Espectro de emisión del ion Eu^{3+}

La figura 2.15 muestra el diagrama de Jablonsky para las transiciones del ion Eu^{3+} y el espectro de emisión característico del ion Eu^{3+} .

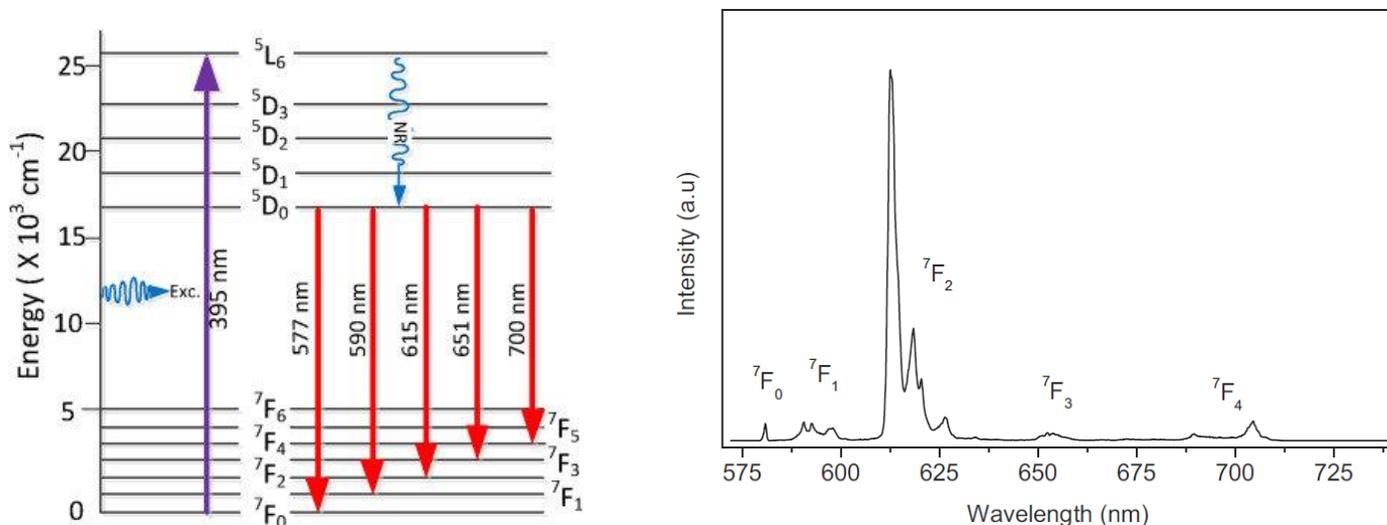


Figura 2.15 Diagrama de Jablonsky y espectro de emisión de Eu^{3+} . (imagen; K. Binnemans, *Review Interpretation of europium(III) spectra, Coord. Chem. Rev.*, 295 (2015))

Todas las bandas de emisión mostradas en el espectro de emisión se deben a las transiciones $5D_j \rightarrow 7F_j$ (577, 590, 615, 653 y 700 nm, que corresponden a las transiciones $5D_0 \rightarrow 7F_0, 5D_0 \rightarrow 7F_1, 5D_0 \rightarrow 7F_2, 5D_0 \rightarrow 7F_3, 5D_0 \rightarrow 7F_4$) del ion Eu^{3+} . La emisión cercana a 600 nm se asigna a la transición de dipolo magnético $5D_0 \rightarrow 7F_1$, la cual no depende del sitio de simetría. La emisión de alrededor de 610 – 630 nm es asignada a la transición de dipolo eléctrico de $5D_0 \rightarrow 7F_2$, inducida por la falta de simetría de inversión en el sitio del Eu^{3+} y, es mucho más fuerte que la transición al estado $7F_1$. Los iones de Eu^{3+} luminiscentes en fósforos rojos comerciales tales como $\text{YVO}_4, \text{Y}_2\text{O}_3$ y $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, ocupan los sitios que no tienen simetría de inversión, por lo que se tiene una fuerte emisión debida a la transición de dipolo eléctrico $5D_0 \rightarrow 7F_2$, la cual es utilizada para aplicaciones prácticas. En la figura 2.15 se muestra el diagrama de nivel de energía del ion Eu^{3+} libre y el espectro de emisión de estructura dopada con Eu^{3+} con longitud de onda de excitación de 396 nm.

Se registra un espectro luminiscente (o espectro de emisión) fijando la longitud de onda de excitación, mientras se escanea la longitud de onda de detección del espectrofotómetro. Los espectros de

luminiscencia de los compuestos de Eu^{3+} son más informativos que los espectros de iones de absorción correspondientes. Muchos compuestos con Eu^{3+} muestran una fotoluminiscencia intensa, debido a las transiciones ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0 - 6$) del estado excitado ${}^5\text{D}_0$ a los niveles J del término basal ${}^7\text{F}$ [23].

2.1.6 Estructuras anfitrionas.

Generalmente son fluoruros, fosfatos, boratos, silicatos, aluminatos y óxidos. Cuando se introduce un catión de tierras raras en estos compuestos, es decir se forma una solución sólida sustitucional, la posición de la banda de emisión en el espectro depende de la estructura anfitriona.

La posición de la banda de emisión depende de tipo de enlace que presente el catión de tierras raras dentro de la estructura anfitriona y de la simetría del sitio en donde se aloja este catión [24].

De esta manera, la tabla 2.3 presenta las longitudes de onda de emisión del ion Eu^{2+} en diferentes estructuras anfitrionas.

Tabla 2.2 Eu^{2+} en diferentes estructuras anfitrionas (*Datos de: Study of local structures and optical spectra for octahedral Fe^{3+} centers in a serie of garnet crystals Chem. Phys, H.L. Li, X.Y. Kuang, A.J.*)

Estructuras anfitrionas	λ emisión (nm)
BaSO_4	374
$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	420
CaAl_2O_4	440
SrAl_4O_7	473
$\text{SrSiAlO}_3\text{N}$	480
Ba_2SiO_4	505
SrGa_2S_4	535
Sr_2SiO_4	575
$\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$	585
SrS	610
CaS	655
SrSiN_2	700

Los principales factores responsables de las diferentes propiedades de un ion activador en una red anfitriona son covalencia y campo cristalino.

Para aumentar la covalencia, la interacción entre los electrones se reduce, ya que se extienden sobre orbitales más anchos. En consecuencia, las transiciones electrónicas entre los niveles de energía con una diferencia de energía que está determinada por la interacción de electrones cambian a una energía más baja para aumentar la covalencia.

El campo cristalino es otro factor responsable de la influencia de la estructura anfitriona en las propiedades ópticas de fósforos, siendo los iones de metales de transición el ejemplo más conocido. ¿Por qué Cr_2O_3 es verde, mientras que el $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ es rojo, dado que ambas composiciones tienen la misma estructura cristalina?

La respuesta cualitativa es simple: en rubí ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$), los iones Cr^{3+} (que son responsables del color) ocupan los sitios del ion Al^{3+} más pequeños, por lo que desarrollan un campo cristalino más fuerte que en Cr_2O_3 . Por lo tanto, las transiciones ópticas en rubí son más energéticas que en Cr_2O_3 , de modo que el color de las dos composiciones es diferente [25].

Además, el campo cristalino es responsable de la división de ciertas transiciones ópticas. Entonces diferentes redes anfitrionas generan diferentes campos cristalinos y por lo tanto diferentes transiciones electrónicas.

2.2 Estructura cristalina y propiedades de YAG.

Estructura del granate

Los granates constituyen una de las más importantes familias de estructuras cristalinas anfitrionas de iones activadores de luminiscencia, especialmente para iones lantánidos trivalentes. Los granates se caracterizan por sus propiedades químicas y físicas, tales como estabilidad química y fotoquímica, preparación relativamente fácil, frecuencias vibracionales bajas y buena conductividad térmica.

La fórmula general de los granates puede ser expresada como $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$, donde B y C pueden ser el mismo o diferente átomo, como en $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$. La estructura cristalina de los granates es cúbica centrada en cuerpo y pertenece al grupo espacial $Ia\bar{3}d$. Existen materiales cristalinos que tienen la fórmula $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$, tal como $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, pero no presentan estructura cristalina de granate, debido a que los radios iónicos de A y B no presentan la combinación favorable para formar granates [26].

La fórmula de los granates se puede expresar como $\{A\}_3\{B\}_2\{C\}_3O_{12}$ donde A, B y C son cationes que ocupan diferentes sitios dentro de la celda unitaria. La celda unitaria se presenta en la figura 2.17. Los cationes A ocupan sitios 24 (c) en coordinación dodecaédrica (número de coordinación 8), los cationes B ocupan sitios 16 (a) en coordinación octaédrica (número de coordinación 6) y los cationes C ocupan sitios 24 (d) en coordinación tetraédrica (número de coordinación 4). Cada octaedro está conectado a seis tetraedros, cada tetraedro está conectado a 4 octaedros unidos por vértices. En esta fórmula general $A_3B_2C_3O_{12}$ los estados de oxidación de los iones generalmente son: A^{2+} , B^{3+} y C^{4+} .

Los sitios dodecaedricos del catión A pueden ser ocupados por cationes de tierras raras tales como iones de Y^{3+} , Lu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} o La^{3+} , o también cationes divalentes como Ca^{2+} , el sitio octaédrico B puede ser ocupado por Al^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} , Sb^{3+} , In^{3+} , e incluso por iones con una diferente carga como Mg^{2+} o Mn^{2+} mientras que el sitio tetraédrico C es típicamente ocupado por Ga^{3+} o Al^{3+} , pero puede también contener diferentes iones como Si^{4+} , Ge^{4+} o Mn^{2+} mientras mantenga la estructura de tipo granate.

El mineral natural de tipo granate llamado grossularita, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$, de gran estabilidad, muestra una relación de radios iónicos ideal de 1:0.54:0.32, y se espera que los compuestos con esta estructura que presenten esta relación de radios se formen fácilmente. Los radios iónicos en este compuesto son: Ca^{2+} (Número de coordinación 8) 112 pm, Al^{3+} (Número de coordinación 6) 53.5 pm y Si^{4+} (Número de coordinación 4) 26 pm [27].

Aunque los granates rojos son la variedad más común, los granates se presentan en casi todos los colores, excepto el azul. Esta variabilidad en el color resulta de la naturaleza transparente a translúcida de los cristales de granate, lo que permite que impurezas menores afecten en gran medida su apariencia. A pesar de su apariencia variable, los granates suelen ser fáciles de identificar por su dureza, hábito cristalino y presencia en rocas metamórficas. Los granates generalmente se forman a alta temperatura y presión, por lo que generalmente se forman en monocristales en forma de dodecaedros redondeados (doce lados) o trapezoedros de veinticuatro lados.

Enseguida se enlistan en la tabla 2.3 algunos ejemplos y composición de granates comunes:

Tabla 2.3 Ejemplos de granates comunes. (Datos de: Granates piedra: Propiedades y usos, Minerales y piedras preciosas, Geología)

Nombre común	Fórmula granate	Color
Almandino	$\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	Rojo oscuro/ Café
Andradita	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$	Verde parduzco
Espersartina	$\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	Rojo parduzco
Grosularia	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	Verde pálido
Piropo	$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	Rojo oscuro
Uvarovita	$\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$	Verde

Los granates naturales se encuentran en forma de monocristales, el granate de itrio y aluminio, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ conocido también como YAG por sus iniciales de Ytrio, Aluminio, Granate; y sus derivados de composición dopados forman una clase de materiales luminiscentes (fósforos) altamente eficientes con un historial notablemente rico de aplicaciones que van desde fósforos de rayos catódicos y fósforos de corrección de color en tubos fluorescentes para su aplicación más reciente como centelleadores, materiales de brillo posterior y como convertidores de color en diodos emisores de luz (LED) blancos. YAG puede ser considerado como un ejemplo típico de la estructura de granate que posee una estructura cúbica centrada en cuerpo, el grupo espacial que la representa es el $\text{Ia}3\text{d}$.

La figura 2.16 muestra la estructura de tipo granate.

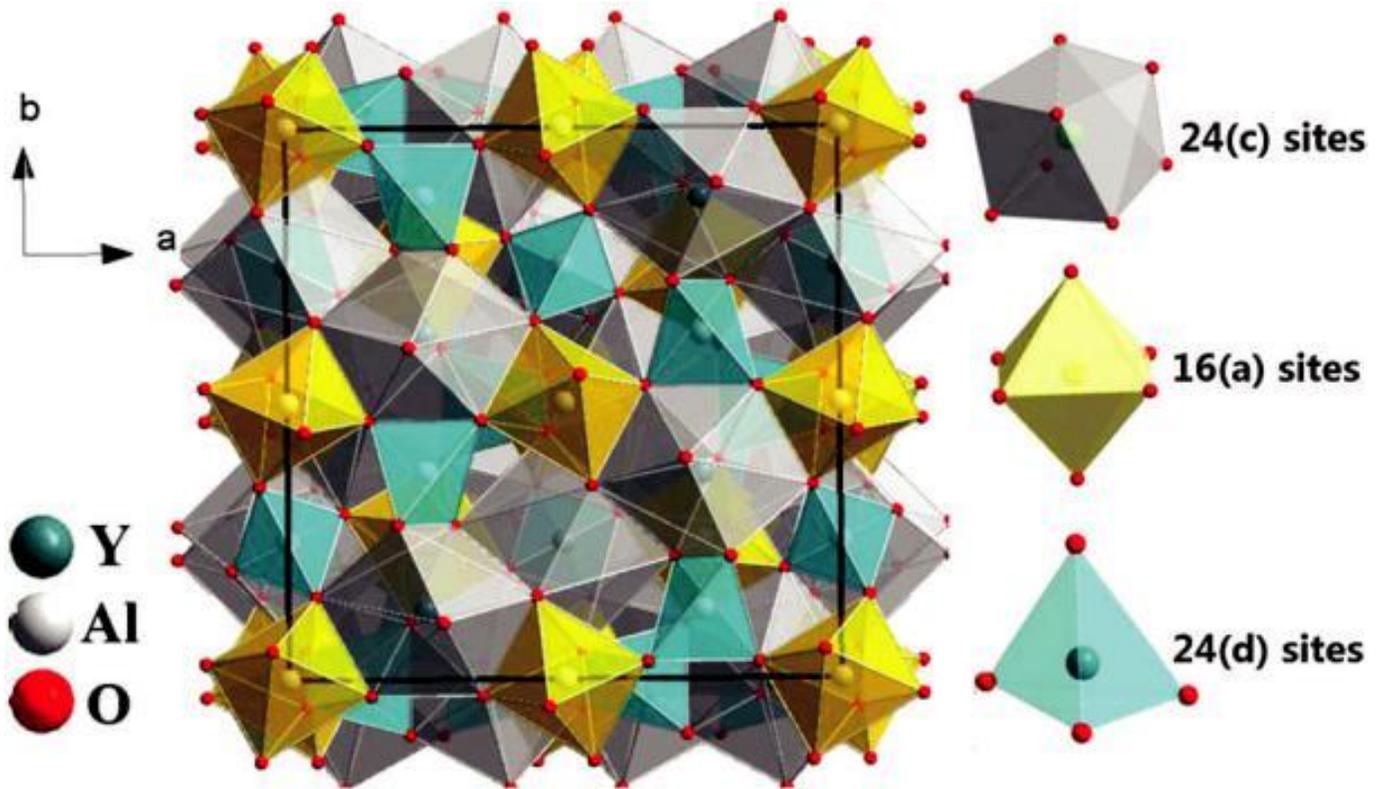


Figura 2.16 Estructura cristalina del tipo granate $Y_3Al_5O_{12}$ y sus poliedros de coordinación. (Imagen; *Doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties and applications*, Zhiguo Xia and Andries Meijerink, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46, 275)

La tabla 2.4 muestra las propiedades físicas y químicas del YAG.

Tabla 2.4 Propiedades físicas y químicas de YAG. (Datos de: *Propiedades fisicoquímicas Crytur.*)

Propiedad	Valor
Conductividad térmica	13.4 W/m. °K a 300°K
Densidad	4.554 g/cm ³
Dureza de Knoop	1350 Kg/mm ²
Expansión térmica	7.7 ppm/°K

Índice de refracción	1.84 a 486 nm
	1.83 a 589 nm
	1.83 a 656 nm
Módulo elástico	280 Kg/mm ²
Punto de fusión	1921 °C (2193°K)
Rango de transparencia	210 nm- 5200 nm

2.3 Soluciones sólidas.

Una solución sólida es básicamente una fase cristalina que puede tener una composición variable. Al igual que con los cristales dopados, las soluciones sólidas simples son de dos tipos: en las soluciones sólidas sustitucionales, donde el átomo o ion que se está introduciendo reemplaza directamente a un átomo o ion de la misma carga en la estructura original; en soluciones sólidas intersticiales, la especie introducida ocupa un sitio que normalmente está vacío. Comenzando con estos dos tipos básicos (figura 2.17), se puede derivar una considerable variedad de mecanismos de solución sólida más complejos, haciendo que la sustitución y la formación intersticial ocurran juntas, introduciendo iones de carga diferente a aquellos en la estructura anfitriona o creando vacantes [28].

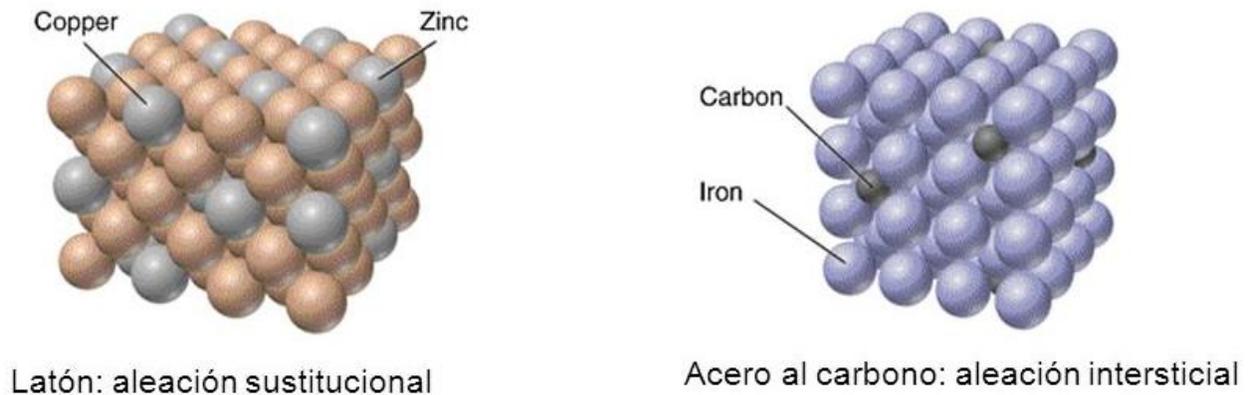


Figura 2.17 Tipos de soluciones sólidas (*Imagen; Solidificación y propiedades mecánicas de los metales, Fatima B. 2021*)

En el sistema de estudio de este trabajo, $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$, los iones Y^{3+} ocupan los sitios cristalográficos 24 (c) y se encuentran dodecaédricamente coordinados a 8 iones oxígeno (O^{2+}). Los iones Al^{3+} ocupan dos

sitios diferentes, 16 (a) coordinado octaédricamente, es decir ligado a 6 iones O^{2+} y ocupan también la posición 24 (d) con simetría tetraédrica [32]. Cuando apreciamos el radio iónico de Y^{3+} en sitios dodecaédricos (número de coordinación 8) vemos que es 101.9 pm, mientras que el del Eu^{3+} en coordinación 8 es de 106.6 pm, de este modo podemos observar que se forma una solución sólida sustitucional de $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ [29].

2.4 Métodos de preparación de YAG y YAG:Eu³⁺.

Los sólidos cristalinos pueden prepararse en diversas formas, como fibras, películas, espumas, cerámicas, polvos, nanopartículas y monocristales. Para estas diferentes formas, la síntesis no es el problema; en cambio, lo que es crucial es la optimización de los procedimientos de procesamiento y fabricación. Esto, vinculado a las posibilidades del dopaje, la modificación de sus propiedades para nuevas aplicaciones [30].

Existen distintas rutas de síntesis de YAG entre las que destacan las que se mencionan a continuación. Reacción en estado sólido, la cual requiere temperaturas muy elevadas y tiempos de calcinación prolongados, lo que dificulta el control de la homogeneidad de fases y la pureza del producto final, un ejemplo de esta ruta es la realizada por A. Ikesue y sus colaboradores [31]. Síntesis solvo-térmica para YAG presentada por X.Zhang y su equipo en esta el solvente y el precursor se calientan en un sistema cerrado a temperaturas por encima del punto de ebullición del solvente, esto hace que aumente la presión, facilitando la interacción entre el solvente y el precursor durante la síntesis [32]. La ruta de sol gel empleada por S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, dicha síntesis está pensada para la obtención de nanopulvos donde el producto final de YAG:Eu cuenta con un tamaño medio de partícula de 50nm [33]. Métodos de combustión donde podemos encontrar la síntesis utilizada por Shi Shikao y Wang Jiye en la cual se ocupa Urea como combustible para la activación de los polvos precursores de Eu obteniendo al final YAG:Eu ópticamente activo [34]. Síntesis con métodos de coprecipitación aquí podemos ejemplificar la síntesis YAG:Eu hecha por L.D Thu y compañeros, en la cual se utiliza una solución de NH_3 como agente de precipitación [35], de igual forma se puede mencionar la realizada para el compuesto de YAG:Nd encabezada por X.Li donde se obtuvieron nano polvos activos del granate [36].

2.4.1 Generalidades del método de síntesis de la reacción es estado sólido.

El método más antiguo y utilizado para preparar sólidos inorgánicos es mezclar los reactivos en polvo y luego calentarlos a temperaturas elevadas en un horno durante períodos prolongados.

Las reacciones de estado sólido son intrínsecamente lentas porque, aunque los reactivos pueden estar bien mezclados a nivel de partículas individuales, en el nivel atómico no son muy homogéneas.

Entre los defectos del método cerámico están la falta de homogeneidad de los materiales preparados, ya que las reacciones en estado sólido entre los óxidos precursores ocurren con muy baja velocidad y se requieren temperaturas muy elevadas, ocasionando un gran consumo de energía [37].

Consideraciones prácticas de reacciones en estado sólido.

Las reacciones en estado sólido pueden ser más fáciles si uno o más de los materiales de partida son químicamente reactivos o contienen iones que pueden difundirse fácilmente. Sin embargo, pueden surgir otros problemas, como la pérdida potencial de reactivos por evaporación o la reactividad hacia el recipiente. Hay cuatro cuestiones principales a considerar en la planificación de una reacción de estado sólido: elección de materiales de partida, método de mezcla, contenedor y condiciones de tratamiento térmico.

Difusión atómica en sólidos

La difusión puede ser definida como el mecanismo por el cual la materia es transportada a través de ella misma. Los átomos de gases, líquidos y sólidos están en constante movimiento y se desplazan en el espacio con el transcurso del tiempo. En los gases, este movimiento es relativamente veloz, los movimientos de los átomos de los líquidos son, en general, más lentos que los de los gases, en los sólidos, estos movimientos están restringidos, debido a los enlaces que mantienen los átomos en las posiciones de equilibrio. Sin embargo, las vibraciones térmicas permiten que algunos de ellos se muevan. La difusión atómica en metales y aleaciones es particularmente importante considerando el hecho de que la mayor parte de las reacciones en estado sólido llevan consigo movimientos atómicos.

Existen dos mecanismos principales de difusión atómica en una estructura cristalina: el mecanismo de vacancias o sustitucional, y el mecanismo intersticial.

Mecanismo de difusión por vacantes o sustitucional.

Los átomos pueden moverse en las redes cristalinas desde una posición a otra si hay suficiente energía de activación proporcionada por la vibración térmica de los átomos, y si hay vacancias u otros defectos cristalinos en la estructura para que ellos los ocupen (figura 2.18). Si un átomo cercano a la vacancia posee suficiente energía de activación, podrá moverse hacia esa posición, y contribuirá a la difusión propia de los átomos. La difusión por vacancias también puede darse en soluciones sólidas. En este caso, la velocidad de difusión depende de las diferencias en los tamaños de los átomos y de las energías de enlace.

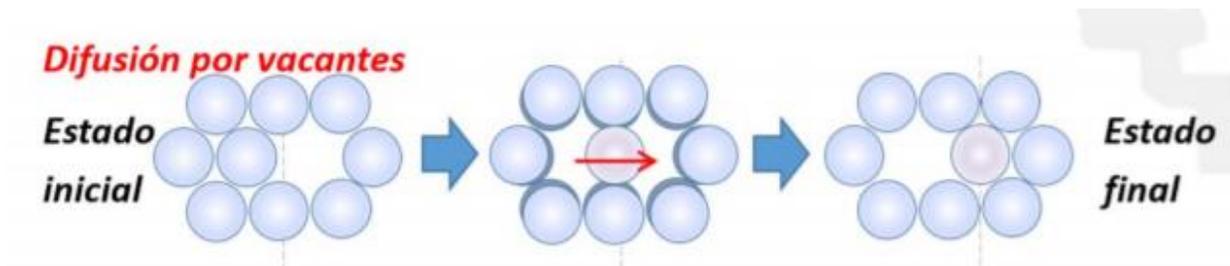


Figura 2.18 Difusión por vacantes o sustitucional. (imagen; *Introducción a la ciencia de los materiales y sus propiedades*, García Romero A, Monasterio Guisasola N, 2018)

Mecanismo de difusión intersticial.

La difusión intersticial de los átomos en las redes cristalinas tiene lugar cuando éstos se trasladan de un intersticio a otro contiguo sin desplazar permanentemente a ninguno de los átomos de la matriz de la red cristalina (figura 2.19). Para que el mecanismo intersticial sea efectivo, el tamaño de los átomos que se difunden debe ser relativamente pequeño comparado con los de la red; por ejemplo, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, boro y carbono pueden difundirse intersticialmente en la mayoría de las redes cristalinas metálicas.

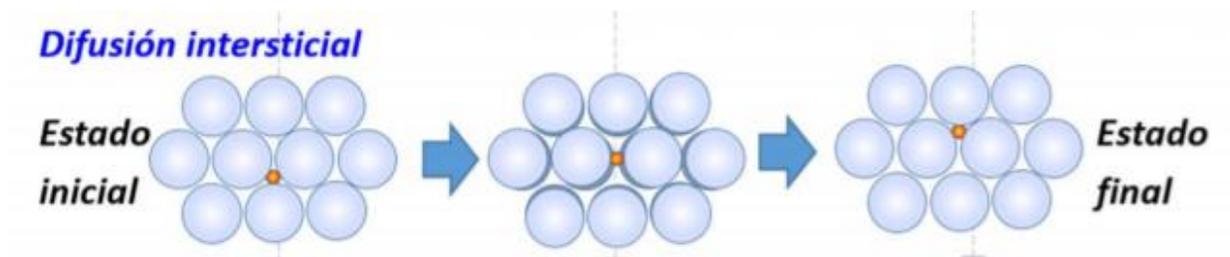


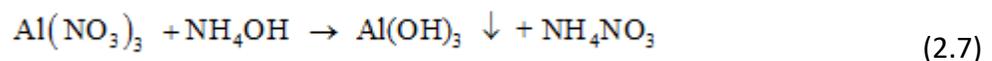
Figura 2.19 Difusión intersticial. (imagen; *Introducción a la ciencia de los materiales y sus propiedades*, García Romero A, Monasterio Guisasola N, 2018)

2.4.2 Generalidades del método de síntesis de la reacción de coprecipitación.

Los métodos convencionales sufren problemas de crecimiento anormal de grano y composición no homogénea en YAG. Por ejemplo, $Y_3Al_5O_{12}$ preparado por reacción de estado sólido convencional requiere mezcla mecánica y tratamiento térmico extenso a alta temperatura ($> 1600\text{ }^\circ\text{C}$) con un período de calentamiento prolongado para lograr la pureza de fase deseada. Los métodos químicos se han desarrollado y utilizado con éxito en los últimos años para la producción de polvos YAG, incluido el procesamiento de sol-gel, precipitación, coprecipitación, pirólisis por aspersión, combustión, gel de poliacrilamida y síntesis hidrotérmica [38].

En el proceso de precipitación, el componente deseado se precipita de la solución. La coprecipitación se usa para la precipitación simultánea de más de un componente.

En general, los hidróxidos metálicos se precipitan de su solución salina precursora debido a su baja solubilidad. La precipitación de hidróxidos se puede realizar ya sea partiendo de una solución alcalina que se acidifica o de una solución ácida elevando el pH. Por lo general, se usa amoníaco o bicarbonato de sodio como agente precipitante. Por ejemplo, la preparación de alúmina se realiza por precipitación de aluminio hidróxido de aluminio solución de nitrato mediante la adición de hidróxido de amonio.



Durante la precipitación, ocurren varios procesos y los pasos principales son: (1) mezcla líquida / súper saturación, (2) nucleación, (3) crecimiento de cristales para formar productos primarios y (4) agregación de las partículas primarias.

La nucleación (figura 2.20) es un factor importante para considerar cuando se habla de coprecipitación. El núcleo se define como el agregado de átomos, moléculas o iones en fase sólida más pequeño que se forma durante una precipitación y que es capaz de crecer rápidamente. Para que la nucleación comience, la solución debe estar súper saturada. Solo cuando la concentración excede un valor umbral crítico se formará un núcleo y comenzará la precipitación. Mientras la concentración de la especie se mantenga por encima del umbral de nucleación, se forman nuevas partículas, tan pronto como la concentración cae por debajo de la concentración crítica debido al consumo de los precursores por

nucleación o por el proceso de crecimiento, solo continúa el crecimiento de partículas de las partículas existentes. Este crecimiento es una función de concentración, temperatura y pH. Las tasas de nucleación y crecimiento pueden controlarse independientemente. Si la nucleación es más rápida que el crecimiento, el sistema produce una distribución estrecha de partículas pequeñas. El rápido crecimiento da como resultado una distribución estrecha de partículas grandes.

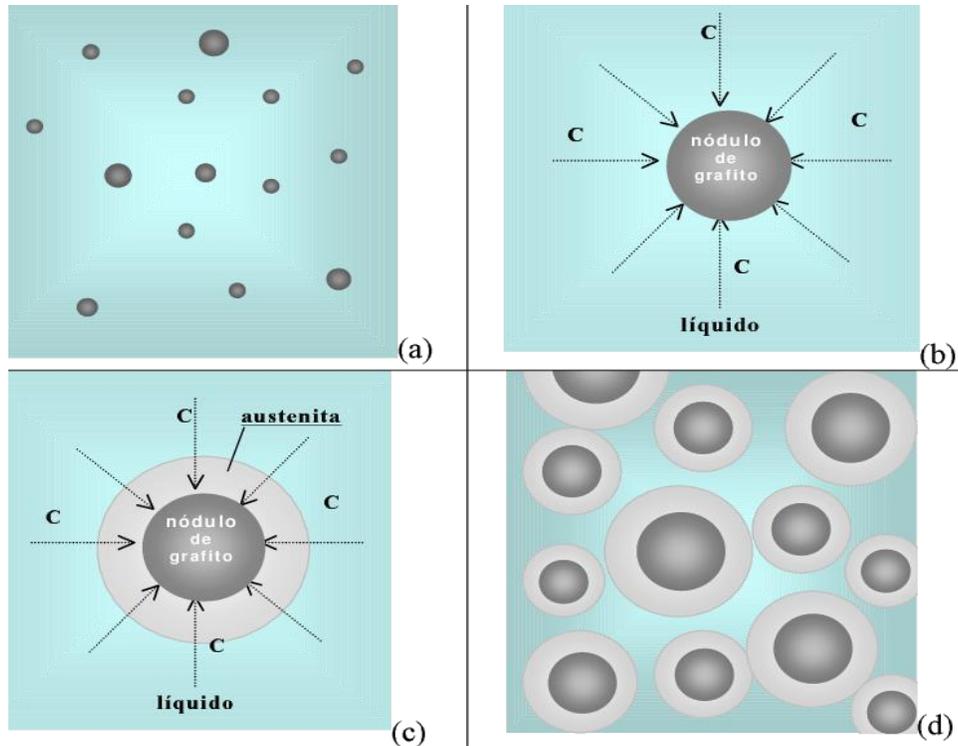


Figura 2.20 Esquema del crecimiento de nódulos de grafito: a) nucleación del carbono; b) crecimiento de nódulos de grafito por deposición del carbono; c) austenita rodea nódulos de grafito; d) etapa de solidificación (*Imagen; Esquema del crecimiento de nódulos de grafito, Godoy A. L*)

2.5 Técnicas de caracterización.

Difracción de Rayos X (método de polvos)

La difracción de rayos X de polvos (DRX) es una técnica no destructiva que sirve para analizar un amplio rango de materiales, tales como minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, compuestos farmacéuticos, cerámicos y semiconductores, entre otros.

La DRX ha llegado a ser un método indispensable para la caracterización y control de calidad de diversos materiales. Por ejemplo: identificación de fases, identificación de polimorfos y determinación de parámetros de la estructura cristalina por comparación con un base de datos.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas de longitud de onda $\sim 10^{-10}$ m. Ocurren en esa parte del espectro electromagnético, figura 2.21, entre los rayos γ y la región ultravioleta (UV). Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda de 10^{-10} m. Se localizan en el espectro electromagnético entre los rayos gamma y la región UV. Los rayos X se producen cuando una alta energía carga partículas, por ejemplo, cuando los electrones acelerados a 300 V chocan con la materia, los electrones son ralentizados, o bien frenados debido a la colisión y algunos de ellos pierden energía en forma de radiación electromagnética.

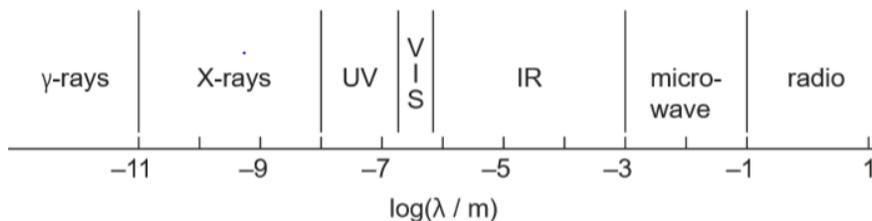


Figura 2.21 El espectro electromagnético. . (imagen: *Química del estado sólido y sus aplicaciones*, West, Anthony R.).

El tubo de rayos X, está formado por una envoltura en cuyo interior se sitúan dos electrodos. El cátodo está constituido por un filamento de tungsteno, mientras que el ánodo está formado por materiales capaces de soportar altas temperaturas y disipar rápidamente el calor. Cuando el generador aplica una tensión de unos pocos voltios (~ 12 V) entre los extremos del filamento de tungsteno, se liberan electrones, formando una nube que permanece alrededor del filamento, estos electrones se aceleran al aplicarse una tensión elevada (25 kV-125 kV); entre el cátodo y el ánodo se genera un campo eléctrico intenso que impulsa y dirige los electrones generados hacia un blanco (Cu). Los electrones incidentes tienen suficiente energía para ionizar una parte del Cu. Un electrón de una capa más exterior (2p o 3p) inmediatamente ocupa la vacante (1s) y la energía liberada aparece como rayos X. Lo anterior se ejemplifica por medio de la figura 2.22 [39].

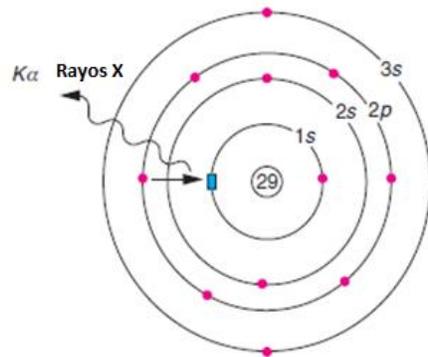


Figura 2.22 Generación de rayos X. Un electrón 1s es ionizado; un electrón 2p ocupa el lugar vacío del nivel 1s, así el exceso de energía se libera como rayos X. . (imagen: *Química del estado sólido y sus aplicaciones*, West, Anthony R.).

Difracción de rayos X en cristales.

El modelo utilizado por Bragg es considerar los cristales como formados por capas o planos actuando como espejos semitransparentes algunos de los rayos X son reflejados por un plano con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, siendo el resto transmitido para ser reflejados por subsiguientes planos, condición para que los rayos difractados estén en fase y la interferencia sea constructiva. La diferencia de camino recorrido por los diferentes rayos incidiendo a un ángulo determinado debe ser un número entero de longitudes de onda.

Antes de ver la ecuación que ayuda al cálculo del ancho a la altura media del pico de difracción vamos a definir algunos conceptos importantes:

- Cristal: Un cristal es un arreglo periódico tridimensional de átomos que presentan un ordenamiento a largo alcance; los átomos se encuentran agrupados en una unidad estructural denominada celda unitaria la cual al repetirse genera el cristal.
- Monocristal: Sólido cristalino formado por un solo cristal.
- Policristal: Está formado por un gran número de cristales que tienen diferente orientación en el espacio.
- Polvo: Es un policristal compuesto por un gran número de cristales orientados al azar.

- Tamaño de cristal: Este concepto se refiere al tamaño del dominio coherente donde se lleva a cabo la difracción de rayos-X, es decir el volumen de material en donde es posible aplicar rigurosamente la operación de simetría de traslación. Cada dominio tiene diferente orientación.
- Partícula: La partícula o grano se divide en uno o más cristalitas químicamente similares (véase Figura 2.23), los cuales pueden tener uno o más dominios originados por distintas causas, por ejemplo, por defectos.

A diferencia de la partícula, el tamaño de los cristalitas sí se puede determinar por difracción de polvo, aunque no en todos los casos. Los dominios (su tamaño), por otra parte, no son detectables por difracción de rayos X. Sin embargo, el tamaño de la partícula no puede ser determinado directamente por difracción de polvos.

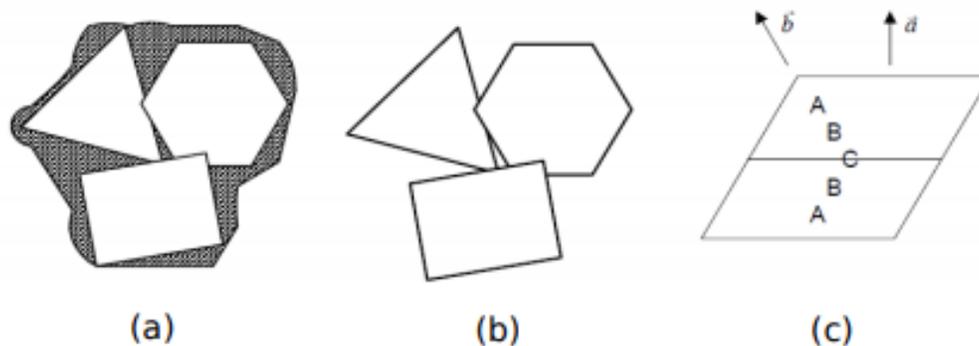


Figura 2.23 Esquema de la partícula o grano (a), de los cristalitas (b) y de su dominio (c). (*imagen; Determinación del tamaño de cristal Ma. García. R. Luisa.*)

La reducción del tamaño del cristal origina que los picos de difracción se ensanchen. En los difractómetros de rayos-X se puede determinar un tamaño de cristallito entre 30 a 1000 Å dependiendo de la óptica del equipo.

Si la red cristalina está libre de deformación y los cristales predominan de manera general en la muestra entonces se puede estimar el tamaño promedio de cristal empleando la ecuación de Debye-Scherrer [40],

la cual establece que el tamaño de cristallito es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo y al seno del ángulo de difracción, conforme a:

$$\tau = \frac{K\lambda}{B \cos\theta} \quad (2.8)$$

Donde τ = tamaño de partícula, K = constante del equipo, λ = longitud de onda de rayos X, B = ancho medio del pico y θ = ángulo correspondiente con el máximo del pico

El resultado de intensidad en función del ángulo proporciona información sobre la estructura cristalina de la muestra (difractograma).

El difractómetro en polvo está formado por una fuente de rayos X (figura 2.24), un porta muestras montado sobre un geniómetro giratorio y un detector. El porta muestras, situado en posición, gira según la trayectoria de un haz colimado de rayos X, mientras que un detector de estos rayos, que se encuentra montado en un brazo, gira alrededor para captar las señales difractadas de los mismos.

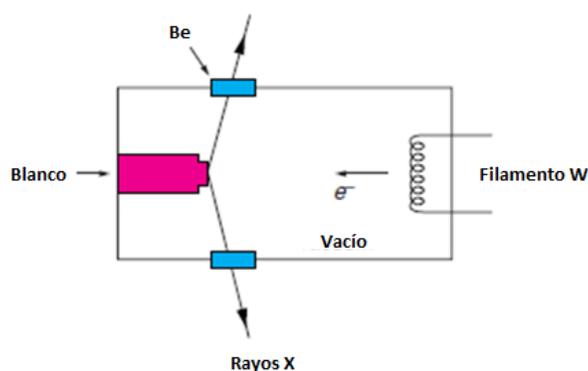


Figura 2.24 Esquema de un tubo de rayos X. . (imagen: *Química del estado sólido y sus aplicaciones*, West, Anthony R.).

Espectroscopía de Fluorescencia

Por más de cincuenta años la espectroscopía de absorción y luminiscente ha servido como herramienta usual e importante para caracterizar diversos procesos físicos y químicos en materiales. Utilizándola químicos, físicos y biólogos han adquirido muchos de los conocimientos fundamentales acerca de la estructura molecular, así como de mecanismos de transferencia de energía en la materia. Los químicos investigan, por ejemplo, propiedades de absorción y emisión de moléculas orgánicas tales como pigmentos, para obtener información relativa a procesos radiativos y no radiativos. Los físicos investigan absorción y luminiscencia en semiconductores, dieléctricos dopados con impurezas como posibles

fuentes láser, sistemas optoelectrónicos etc. Los biólogos, por otro lado, utilizan absorción y luminiscencia para entender la dinámica y constitución de moléculas orgánicas complejas.

La fluorescencia es un proceso de emisión de luz por átomos y moléculas excitadas al absorber luz o radiación electromagnética. Cuando los átomos o moléculas excitadas se relajan al estado fundamental, liberan el exceso de energía en forma de fotones. Esta emisión de fluorescencia que tiene lugar en millonésimas de segundo induce modificaciones en las propiedades de los compuestos fluorescentes que pueden ser medidas, tales como la vida media, rendimiento cuántico, entre otras. La espectrometría de fluorescencia o fluorimetría es un tipo de espectroscopía que permite analizar y medir la fluorescencia de una muestra.

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

La molécula desciende luego a uno de los distintos niveles de vibración del estado electrónico basal, emitiendo un fotón en el proceso. Como las moléculas pueden caer a cualquiera de los diferentes niveles de vibración en el estado basal, los fotones emitidos tendrán diferentes energías y, por lo tanto, frecuencias. Así pues, mediante el análisis de las diferentes frecuencias de luz emitida por espectrometría de fluorescencia, junto con sus intensidades relativas, se puede determinar la estructura de los diferentes niveles de vibración [41].

Los espectrofotómetros de fluorescencia (figura 2.25) son los dispositivos que permiten medir los parámetros de la fluorescencia de una muestra como su intensidad y la distribución de longitudes de onda del espectro de emisión después de la excitación por una fuente de luz monocromática de alta energía. En los espectrofotómetros de fluorescencia pueden usarse filtros y monocromadores. Mediante un sistema de monocromadores es posible seleccionar el rango de longitudes de onda de interés. El tipo

más común de monocromador emplea un retículo de difracción, que permite que la luz colimada que entre a la rejilla pueda salir con diferente ángulo dependiendo de la longitud de onda que haya sido seleccionada. La muestra para analizar se sitúa en un compartimento de forma tal que, tanto la luz directa que atraviesa el cristal como la emitida por la muestra, es recogida por el sistema de detección [42].

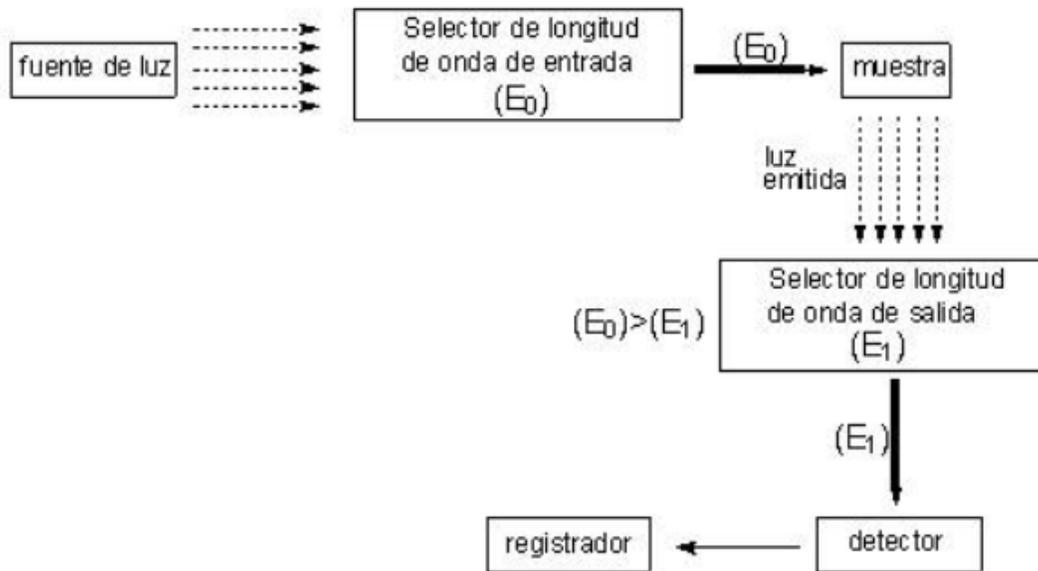


Figura 2.25 Diseño experimental de un equipo de medida de fluorescencia. (Imagen; *El uso de la fluorescencia en cirugía Sepúlveda Kaplan N. 2019*)

Microscopía Electrónica

La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4.000 \AA (Ángstrom) (1 \AA es $0,000000001$ metros). La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor de $0,5 \text{ \AA}$.

Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos (figura 2.26). Disponen de un cañón de electrones que emite los electrones que chocan con el espécimen, creando una imagen

aumentada. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones (figura 2.25). El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico. Los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, de forma que tiene que hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características. Por último, todos los microscopios electrónicos cuentan con un sistema que registra o muestra la imagen que producen los electrones.

Hay dos tipos básicos de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de transmisión (transmission electron microscope, TEM) y el microscopio electrónico de barrido (scanning electron microscope, SEM).

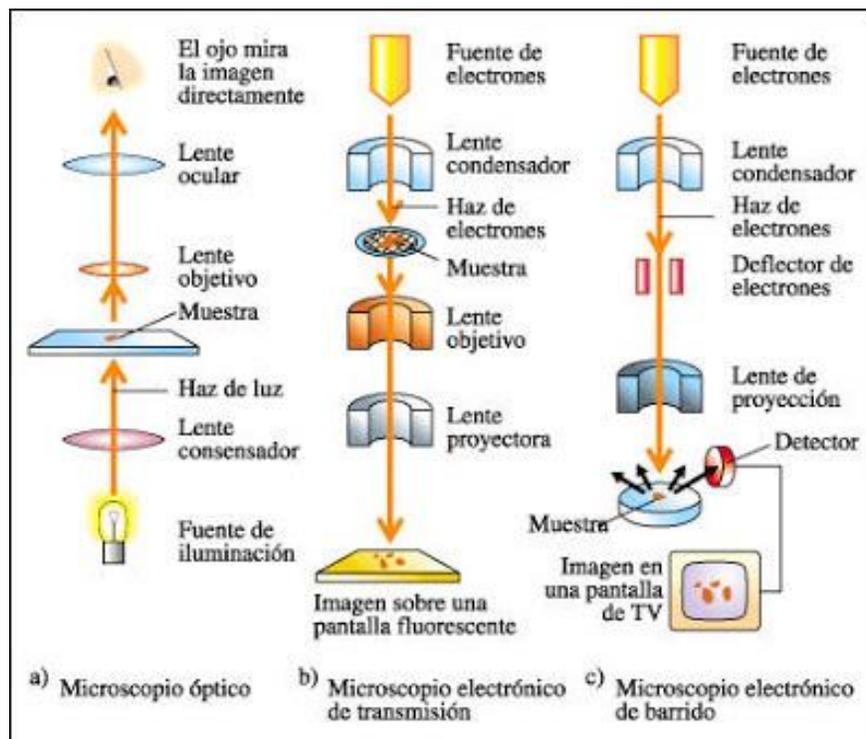


Figura 2.26 Distintos tipos de microscopios y sus componentes. (Imagen; Esquema de microscopios y sus componentes, Roberto Colina. C.)

Microscopio electrónico de transmisión (MET)

Este permite la observación de muestra en cortes ultrafinos (figura 2.27). Un TEM dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos

por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen. Para utilizar un TEM debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de Ångstrom.

Se coloca una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto para registrar la imagen aumentada. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

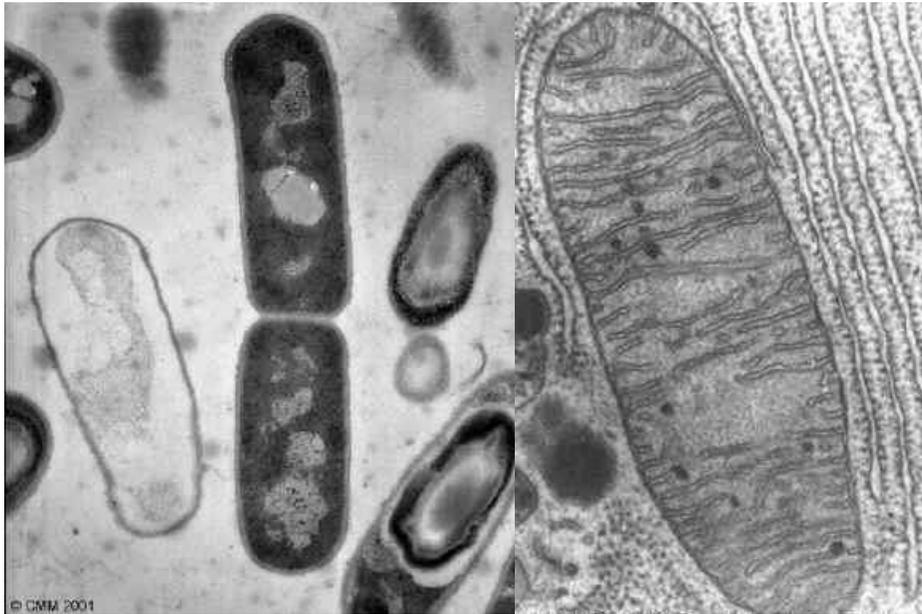


Figura 2.27 Tomada con MET de izquierda a derecha 1) Bacilo en división, 2) 60.000X MET, mitocondria. (imagen; Mitocondria, Universidad de Yale, Ministerio de Ciencia y Tecnología, Gellon Gabriel 2010)

Microscopio electrónico de barrido (SEM).

Este crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. No es necesario cortar el objeto en capas para observarlo con un SEM, sino que puede colocarse en el microscopio con muy pocos preparativos. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario que el TEM, que examina una gran parte de la muestra cada vez. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor

será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de esta en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200.000 veces o más (figura 2.28). Este tipo de microscopio es muy útil porque, al contrario que los TEM o los microscopios ópticos, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto [43].

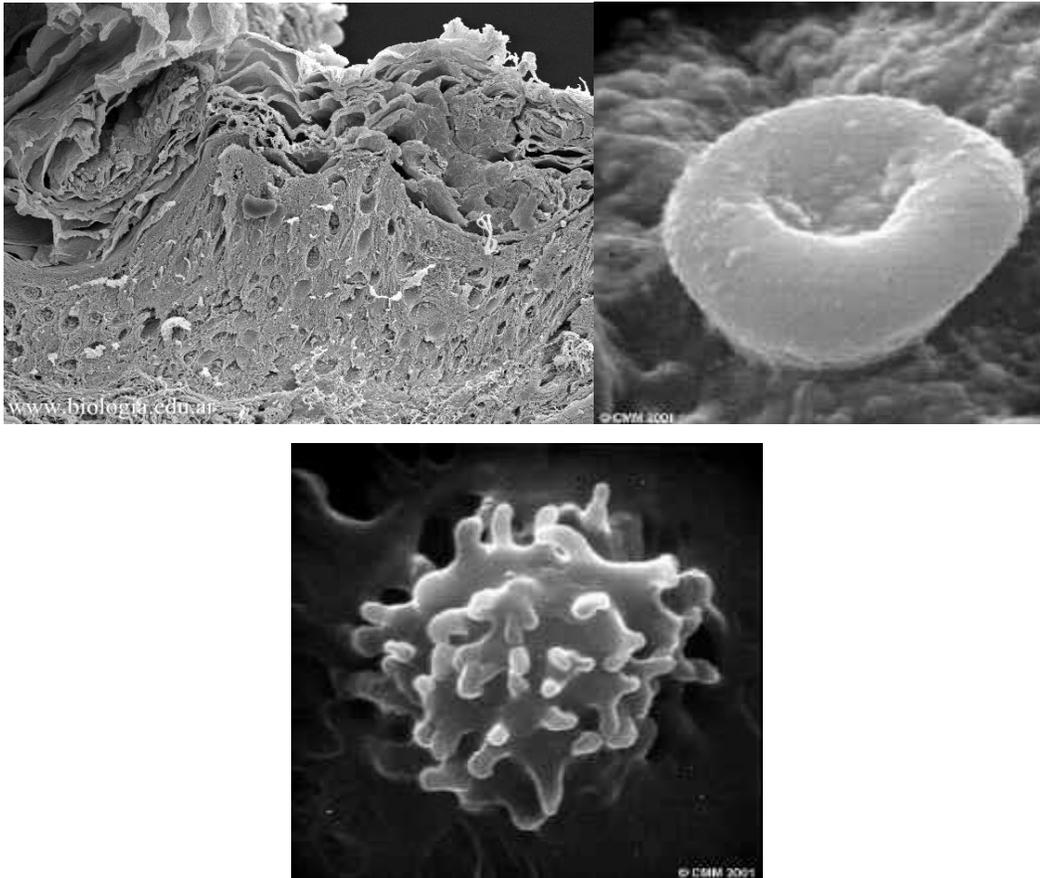


Figura 2.28 Tomada con SEM, de izquierda a derecha y de arriba abajo. 1) Piel humana en corte, 660X
2) Glóbulo rojo 3) Glóbulo blanco. (imagen:SEM, Fac. Medicina, UNNE, Gorodner)

Se han desarrollado otros tipos de microscopios electrónicos:

Un microscopio electrónico de barrido y transmisión (scanning transmission electron microscope, STEM) combina los elementos de un SEM y un TEM, y puede mostrar los átomos individuales de un objeto.

El microanalizador de sonda de electrones, un microscopio electrónico que cuenta con un analizador de espectro de rayos X, puede analizar los rayos X de alta energía que produce el objeto al ser bombardeado con electrones. Dado que la identidad de los diferentes átomos y moléculas de un material se puede conocer utilizando sus emisiones de rayos X, los analizadores de sonda de electrones no sólo proporcionan una imagen ampliada de la muestra, como hace un microscopio electrónico, sino que suministra también información sobre la composición química del material [44].

Capítulo 3 Trabajo experimental

3.1 Equipos y Materiales

A continuación, se presenta una tabla enlistando el equipo (tabla 3.1) y una con los materiales utilizados durante la experimentación (tabla 3.2)

Tabla 3.1 Equipo utilizado.

Equipo	Marca	Modelo	Ubicación
Balanza analítica	Ohaus	Explorer	FESC Cuautitlán campo 1
Difractómetro de rayos X	Siemens	D 5000	FESC Cuautitlán campo 1
Espectrofotómetro de fluorescencia	Hitachi	F 7000	FESC Cuautitlán campo 1
Microscopio electrónico de barrido	Jeol	JSM-7800F	Laboratorio Central de Microscopia, Instituto de Física, UNAM
Mufla	Thermolyne	Eurotherm.3216	FESC Cuautitlán campo 1

Tabla 3.2 Materiales y reactivos.

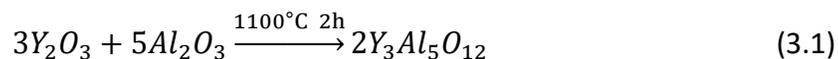
Materiales	Reactivos (<i>Marca Sigma Aldrich de alta pureza</i>)
Agitador magnético	Óxido de Aluminio

Agitador de vidrio	Óxido de Europio
Crisol	Óxido de Itrio
Diales	Hidróxido de Amonio
Espátula	Cloruro de Aluminio
Mortero	Acetato de Ytrio
Pipeta volumétrica de 10ml	
Porta muestras	
Rotulador	
Tiras de pH	
Vaso de precipitado de 100 ml	
Vidrio de reloj	

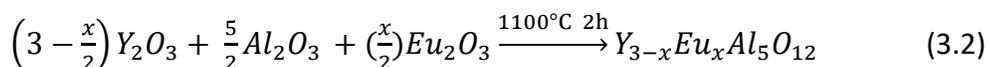
3.2 Síntesis del sistema $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ para $x = 0, 0.01, 0.03$ y 0.06 mediante el método cerámico o de reacción en estado sólido.

3.2.1 Reacciones que se llevaron a cabo.

La reacción química propuesta para $Y_3Al_5O_{12}$ para $x = 0$ es:



Para las muestras con $x = 0.01, 0.03$ y 0.06 la reacción química es:



En todos los casos se realizó la estequiometría para obtener 2 g de producto.

3.2.2 Descripción del método.

Se sabe que este sistema se forma entre 900 °C-1800 °C y tiene grandes requerimientos de oxígeno para poder sintetizarse por lo cual las temperaturas utilizadas fueron en un intervalo de 900 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C y 1400 °C, durante 2 h cada temperatura.

El intervalo de temperatura fue seleccionado y condicionado por la mufla existente en el laboratorio, la cual maneja una temperatura máxima de 1500 °C. Después de cada tratamiento térmico se obtuvieron los patrones de difracción para determinar la temperatura a la cual se llevó a cabo de síntesis.

A) Síntesis del compuesto

1. Realizar los cálculos necesarios para la obtención de 2 g de YAG, (dichos cálculos se pueden encontrar de forma detalla en el Anexo 1 cálculos estequiométricos).
2. Pesar en la balanza analítica las cantidades obtenidas y con ayuda de un mortero granular finamente los reactivos (esto para cada una de las composiciones antes mencionadas).
3. Depositar los reactivos granulados en un crisol y con asistencia de la mufla llevarlo a 900 °C durante 2 horas.

B) Determinación la composición química y estructura cristalina

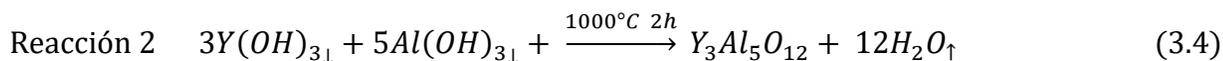
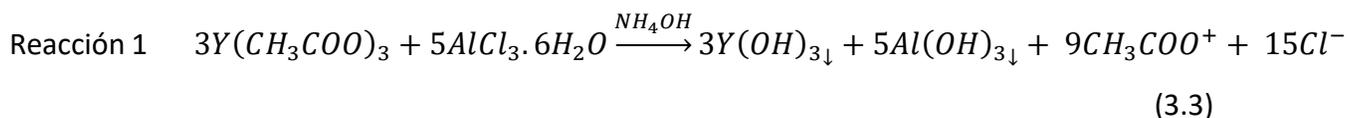
4. Retirar el compuesto obtenido del crisol y con un mortero granular los productos, etiquetar y rotular cada compuesto.
5. Colocar la muestra en el goniómetro del difractor y ajustar las condiciones de operación del difractor (20 mA y 30 k), para posteriormente iniciar el barrido de radiación.
6. Una vez terminada la medición, se obtiene el patrón de difracción o difractograma de la muestra.
7. Con el software del equipo se realiza una búsqueda de patrones de difracción parecidos y se selecciona uno.
8. Se obtiene la tarjeta de datos cristalográficos.
9. Ya determina la composición química y la estructura cristalina, se toman las notas correspondientes a esta fase del proceso y con base a la tarjeta de datos cristalográficos verificar que el compuesto obtenido sea el esperado.
10. Debido a que la síntesis requiere de una gran oxigenación y temperatura no sé conoce la temperatura ideal, por lo cual de no ser el compuesto buscado repetir desde el paso 3 con un rango de temperaturas desde 900 °C- 1400 °C.

3.3 Síntesis del sistema $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ para $x=0, 0.01, 0.03$ y 0.06 mediante el método de co-precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico.

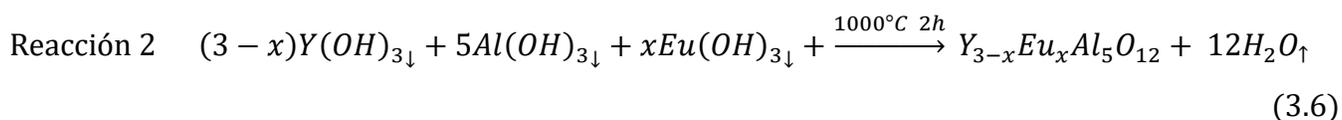
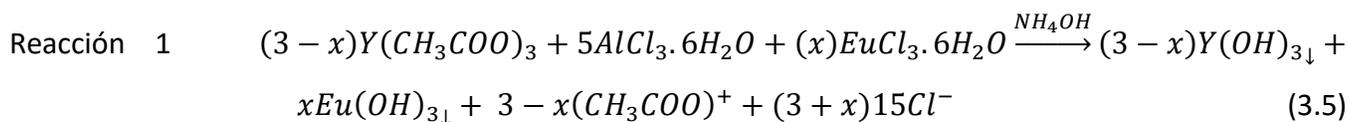
3.3.1 Reacciones que se llevaron a cabo.

Se sintetizó el sistema $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ para $x=0, 0.01, x=0.03$ y $x=0.06$ de acuerdo con las siguientes reacciones químicas propuestas:

Para la muestra sin dopar:



Para las muestras dopadas



En todos los casos se realizó la estequiometría para obtener 2 g de producto.

3.3.2 Descripción del método

A) Síntesis del compuesto

1. Realizar los cálculos necesarios para la obtención de 2 g de YAG, así como 2 g de YAG: Eu^{3+} con concentraciones de dopaje correspondientes a 1 %, 3 % y 6 % respectivamente (dichos cálculos se pueden

encontrar de forma detalla en el Anexo 1 (cálculos estequiométricos) y pesar en la balanza analítica las cantidades obtenidas.

2. Adicionar a los reactivos 20 ml de agua destilada, con asistencia de la parrilla calentar y agitar hasta disolverlos.
3. Llevar los compuestos disueltos a la campana, agregar 10 ml de NH_4OH y agitar hasta formar el precipitado; tomar pH final e inicial de la muestra.
4. Colocar sobre un vidrio de reloj el precipitado obtenido y dejar secar el compuesto durante 1 semana a temperatura ambiente.
5. Con ayuda de un mortero granular finamente el compuesto y depositarlo en un crisol y para llevarlo a 900 °C durante 2 horas.

B) Determinación la composición química y estructura cristalina.

6. Retirar el compuesto obtenido del crisol y con un mortero granular los productos, etiquetar y rotular cada compuesto.
7. Colocar la muestra en el goniómetro del difractómetro y ajustar las condiciones de operación del difractómetro (20 mA y 30 k), para posteriormente iniciar el barrido de radicación.
8. Una vez terminada la medición, se obtiene el patrón de difracción o difractograma de la muestra.
9. Con el software del equipo se realiza una búsqueda de patrones de difracción parecidos y se selecciona uno.
10. Se obtiene la tarjeta de datos cristalográficos.
11. Ya determinada la composición química y la estructura cristalina, se toman las notas correspondientes a esta fase del proceso y con base a la tarjeta de datos cristalográficos verificar que el compuesto obtenido sea el esperado, en caso contrario llevar el compuesto a 1000 °C y repetir desde el paso 6.

C) Obtención de los espectros de excitación, emisión y tiempos de decaimiento.

12. Con apoyo de una espátula añadir en el porta muestras una a una las diferentes concentraciones obtenidas (1 %, 3 % y 6 %).
13. Colocar el porta muestras en el espectrómetro de fluorescencia, y excitar con radiación electromagnética en un rango de 200nm-700nm; tomar notas de excitación, radiación y tiempos de decaimiento.

D) Obtención de las imágenes de microscopia electrónica de barrido

14. Se obtendrán imágenes de SEM de la muestra que presente mayor intensidad de emisión.

Capítulo 4 Resultados y discusión

4.1 Sistema YAG:Eu³⁺ preparado por co-precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico

4.1.1 Patrones de difracción

La figura 4.1 muestra los patrones de difracción de la muestra sin dopar, Y₃Al₅O₁₂ llevada a 900°C y 1000°C por dos horas a cada temperatura.

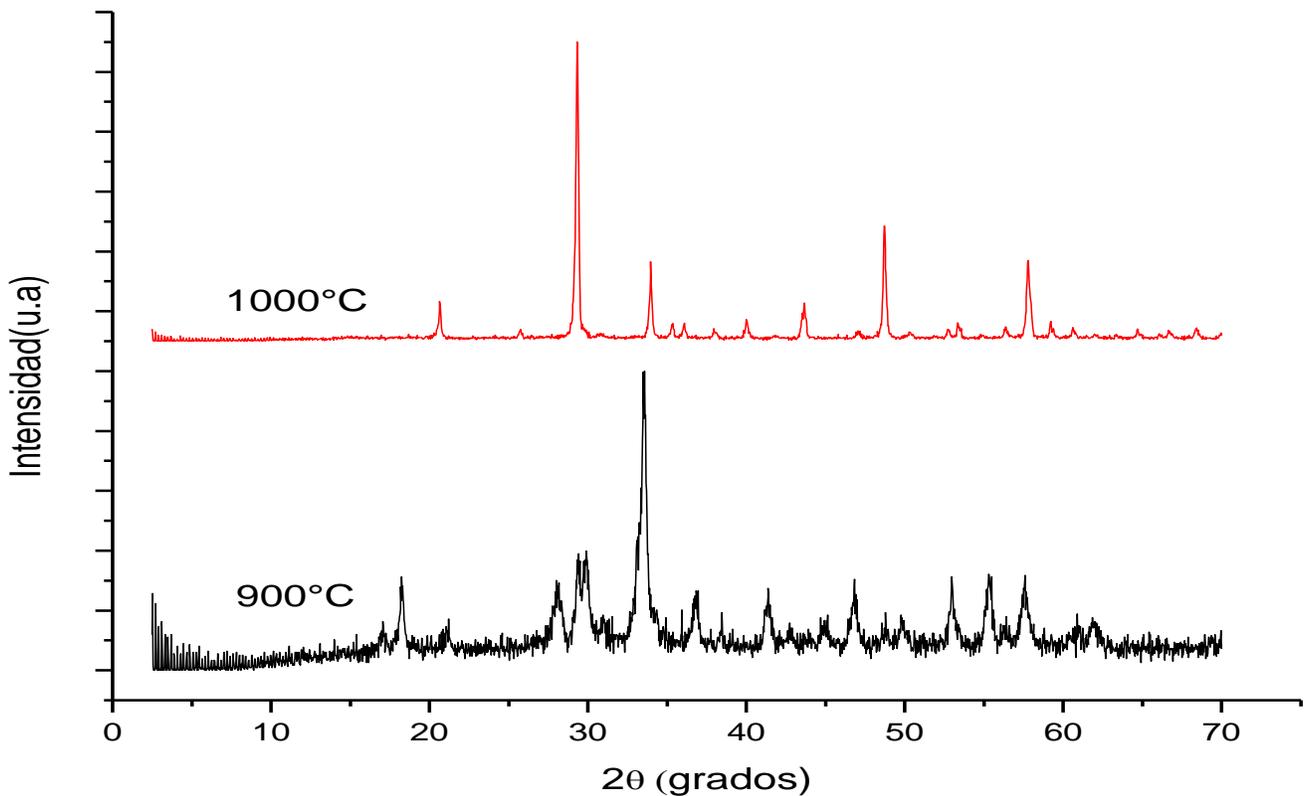


Figura 4.1 Patrones de difracción de la muestra Y₃Al₅O₁₂ (YAG) llevada a 900 °C y 1000 °C por 2h.

Se observa que los patrones de difracción son diferentes determinando que a 1000 °C la fase se encuentra mejor definida, así que se realiza la identificación de la fase cristalina obtenida a 1000 °C utilizando el software y la base de datos del ICDD (international centre for diffraction data) [45].

La figura 4.2 muestra la identificación de la fase cristalina obtenida a 1000 °C.

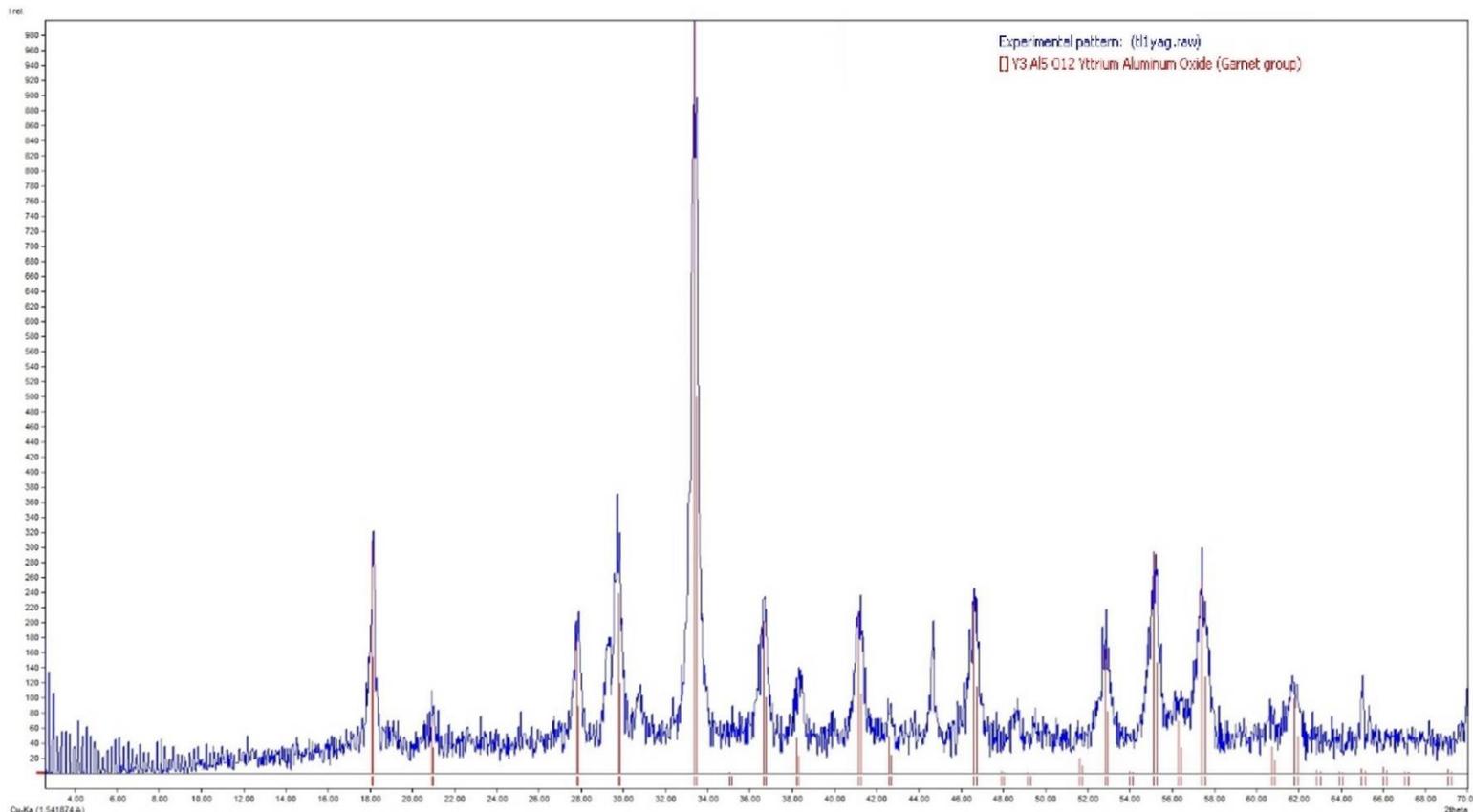


Figura 4.2 Identificación de la fase cristalina de la muestra $Y_3Al_5O_{12}$ obtenida a 1000 °C.

Se identifica con la tarjeta número 01-088-2048 del ICDD que corresponde a $Y_3Al_5O_{12}$ con estructura cúbica centrada en cuerpo, el grupo espacial que la representa es el $1a3d$ con parámetro de red: $a = b = c = 10.394\text{Å}$.

La figura 4.3 muestra los difractogramas o patrones de difracción de las tres muestras dopadas (sistema $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$) llevadas a 1000 °C por 2h.

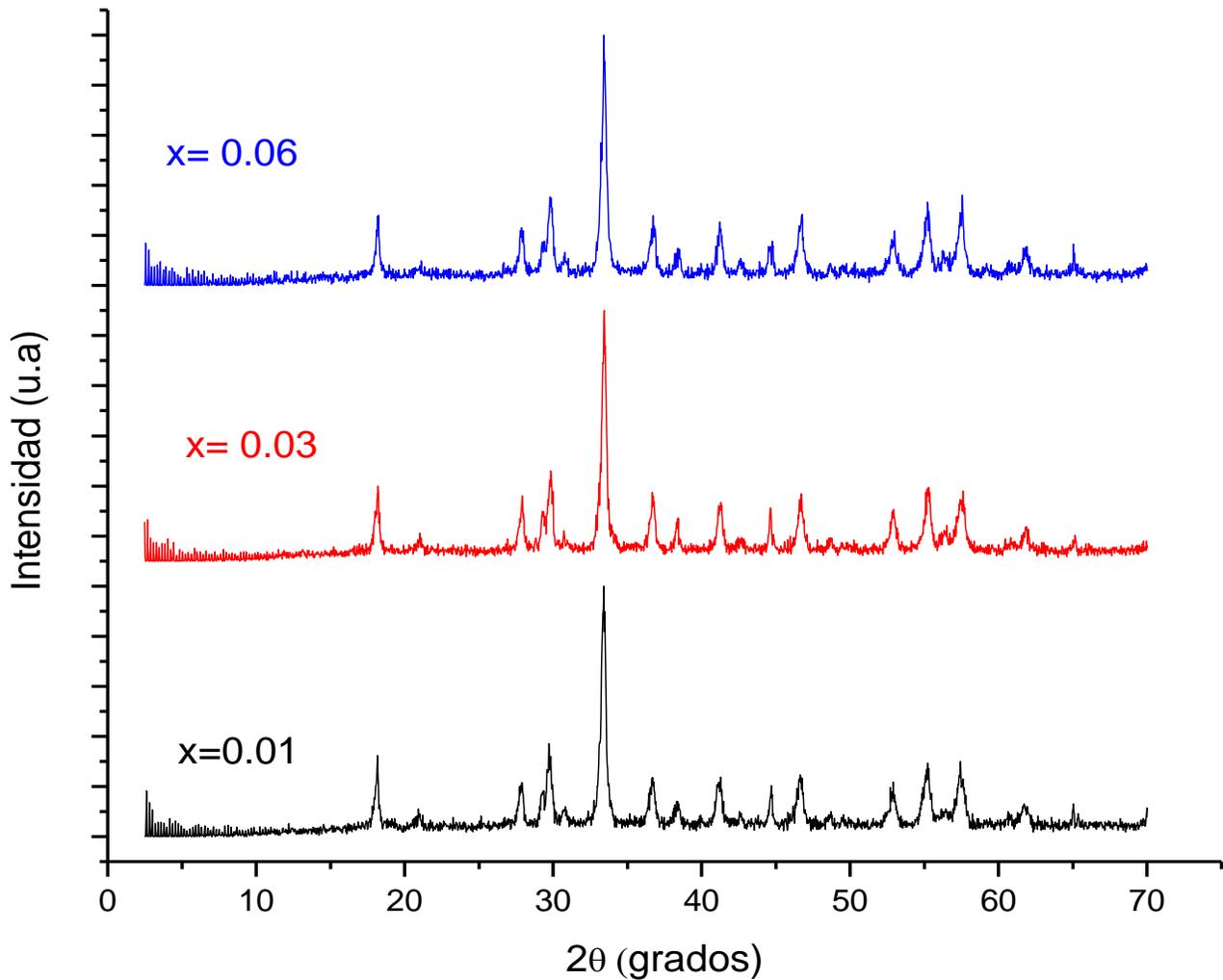


Figura 4.3 Patrones de difracción de las muestras $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ para $x=0.01$, $x=0.03$ y $x=0.06$.

Los tres difractogramas son muy similares lo que indica que al sustituir el ion Eu^{3+} por Y^{3+} no se distorsiona la estructura cristalina de YAG. Se forma una solución sólida sustitucional, ya que los radios iónicos de los iones Eu^{3+} e Y^{3+} en coordinación dodecaédrica son de 101.9 pm y 106.6 pm respectivamente [Shannon-Prewitt].

La figura 4.4 muestra el patrón de difracción de la muestra $Y_{2.99}Eu_{0.01}Al_5O_{12}$ con su identificación.

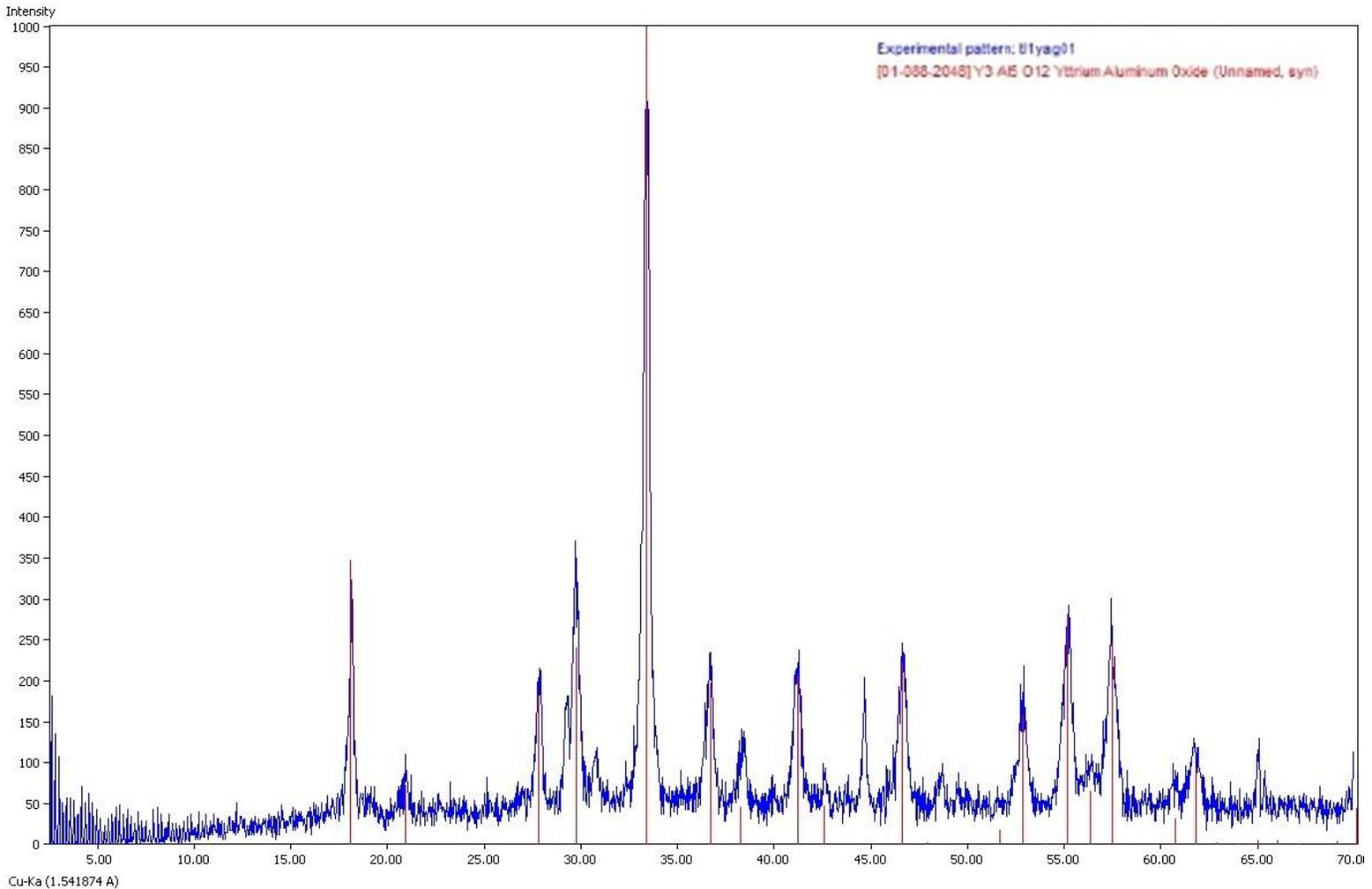


Figura 4.4 Patrón de difracción de la muestra $Y_{2.99}Eu_{0.01}Al_5O_{12}$ con su identificación.

Se identifica con la tarjeta número 01-088-2048 del ICDD que corresponde a $Y_3Al_5O_{12}$ con estructura cúbica centrada en cuerpo, el grupo espacial que la representa es el $1a3d$ con parámetro de red: $a = b = c = 10.394\text{Å}$.

Existen dos picos de difracción de baja intensidad, ubicados en 29° y 45° que no corresponden a la fase de granate. Se puede afirmar que la muestra está constituida por una sola fase cristalina, la de YAG.

4.1.2. Determinación del tamaño de cristalito.

El tamaño de cristalito de las muestras se calculó por medio de la ecuación de Scherrer (capítulo 1) para todos los picos de difracción (se pueden encontrar los datos correspondientes en el anexo 2), utilizando el software X Powder [46]. Los resultados aparecen en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Tamaños de cristalito de las muestras $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ para $x=0, 0.01, 0.03$ y 0.06

Sistema	Tamaño de Cristalito (nm)
$Y_3Al_5O_{12}$	43.5
$Y_{2.99}Eu_{0.01}Al_5O_{12}$	21.6
$Y_{2.97}Eu_{0.03}Al_5O_{12}$	21.3
$Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}$	20.9

4.1.3. Espectros de excitación.

La figura 4.5 muestra los espectros de excitación obtenidos para el sistema $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ con $x=0.01$, $x=0.03$ y $x=0.06$.

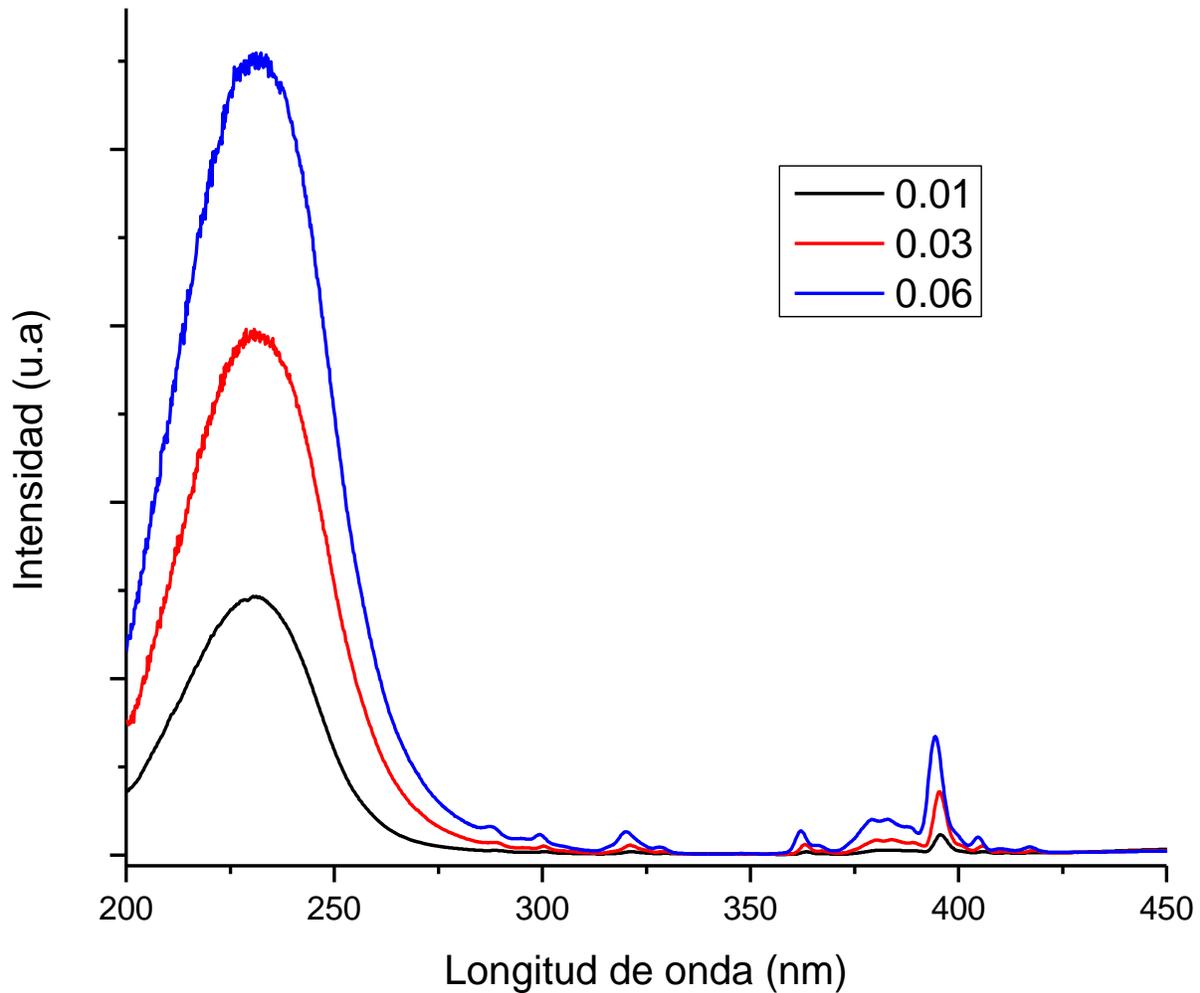


Figura 4.5 Espectros de excitación a diferentes concentraciones de x.

Se observan una banda de excitación en la región UV centrada en 230 nm que corresponde a una transición de transferencia de carga de O^{2-} al Y^{3+} hay otra banda de intensidad máxima centrada en 394 nm que se asigna a la transición electrónica ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$, del ion Eu^{3+} . Las bandas que se ubican en 300, 320, 380 nm se asignan a las transiciones electrónicas; ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_3$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, del ion Eu^{3+} . La muestra que presenta mayor intensidad es la muestra cuya composición es $Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}$.

4.1.4 Espectros de emisión.

La figura 4.6 muestra los espectros de emisión obtenidos para el sistema $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ con $x=0.01$, $x=0.03$ y $x=0.06$.

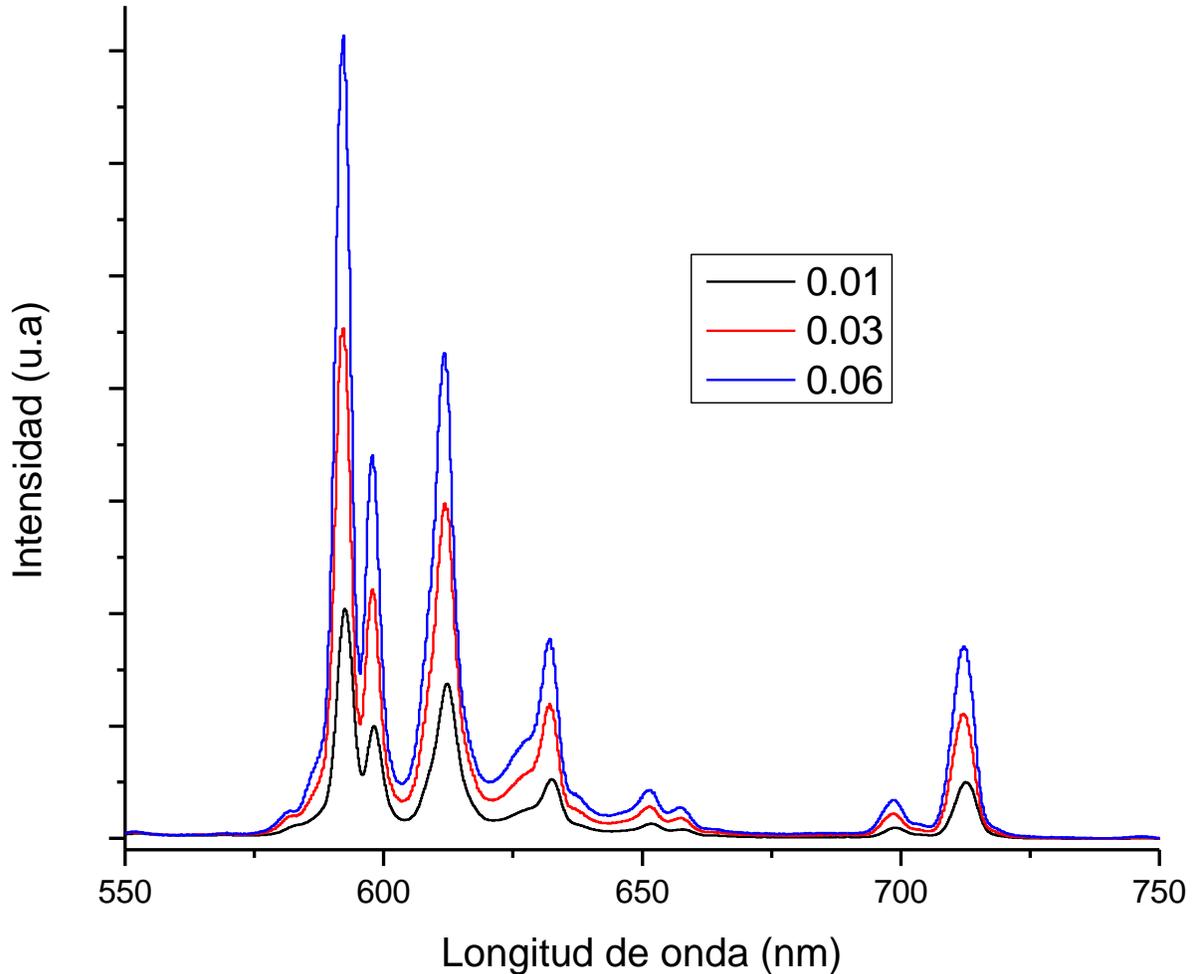


Figura 4.6 Espectros de emisión para el sistema $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ para $x=0.01$, $x=0.03$ y $x=0.06$.

Se observan 5 bandas de emisión intensas centradas en 585, 592, 610, 635, y 720 nm, que corresponden a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ del ion Eu^{3+} .

Las bandas de mayor intensidad se ubican en 585 y 610 nm, la emisión es de color naranja.

La muestra que presenta mayor intensidad de emisión es la dopada con el 6% en mol de Eu^{3+} , es decir es la muestra $Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}$.

4.1.5 Tiempos de decaimiento.

La figura 4.7 muestra las curvas de decaimiento de las muestras $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ para $x=0, 0.01, 0.3$ y 0.06 .

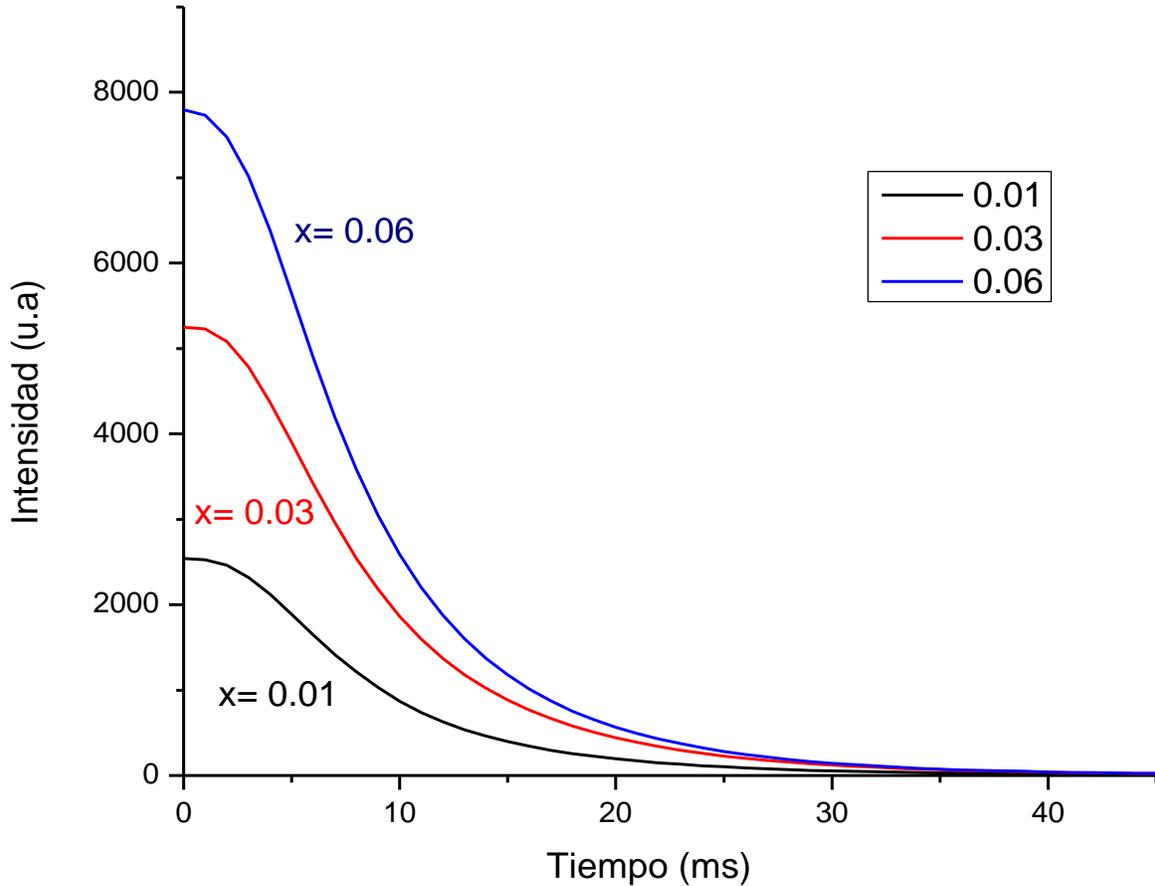


Figura 4.7 Curvas de decaimiento de las muestras $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ para $x=0.01$, $x=0.03$ y $x=0.06$.

La curva de decaimiento exhibe un comportamiento bi-exponencial [47], y el tiempo de decaimiento se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$I(t) = A_1 e^{\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)} + A_2 e^{\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)} \quad (4.1)$$

Donde, $I(t)$ representa la intensidad de luminiscencia en el tiempo t ; A_1 y A_2 son constantes τ_1 y τ_2 son los tiempos de decaimiento. Reordenando la ecuación 4.1 obtenemos el tiempo de decaimiento promedio (τ) por medio de la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2} \quad (4.2)$$

En la figura 4.8 podemos ver la gráfica de ajuste a la ecuación bi-exponencial de la muestra $Y_{2.97}Eu_{0.03}Al_5O_{12}$ hecho con el programa Origin.

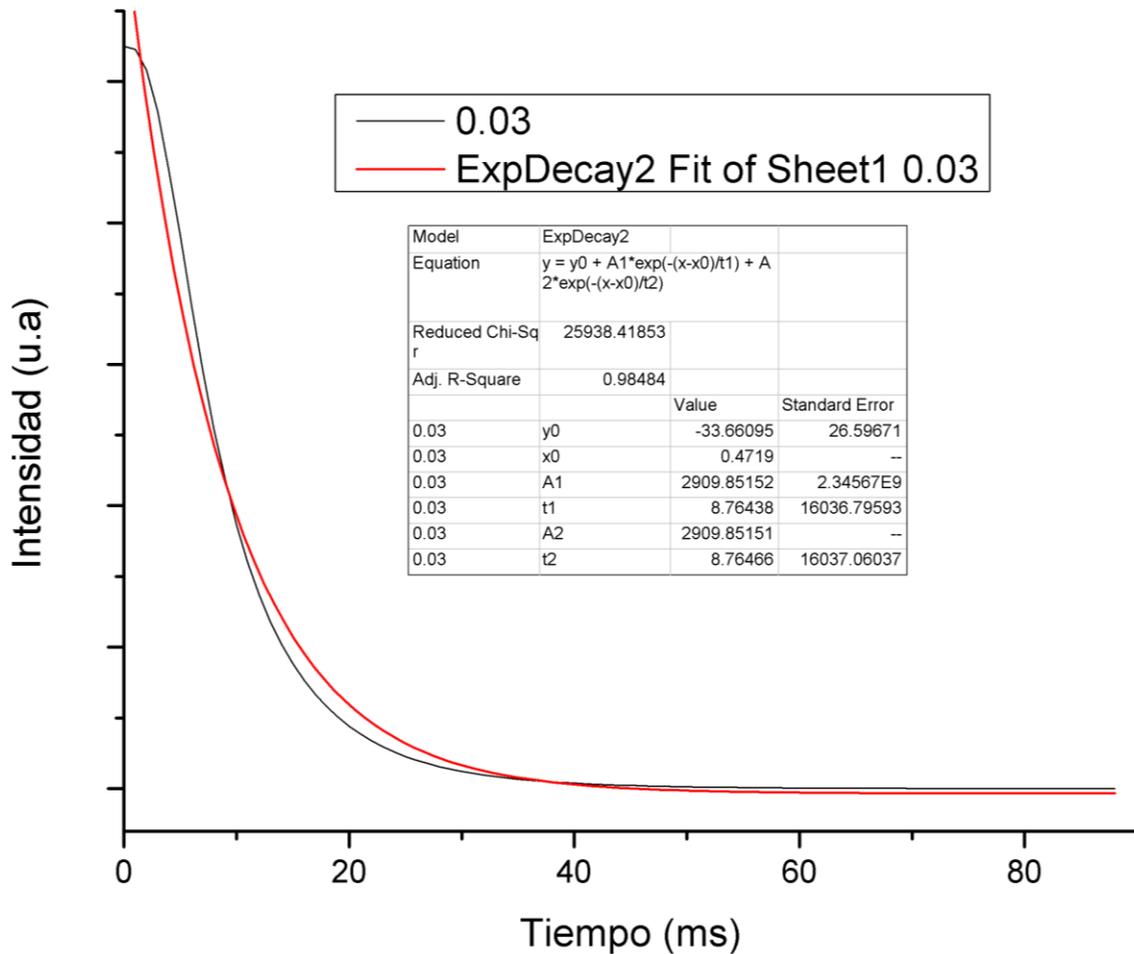


Figura 4.8 Ajuste bi-exponencial de la curva de decaimiento de la muestra $Y_{2.97}Eu_{0.03}Al_5O_{12}$

Sustituyendo los valores de la figura 4.8 en la ecuación 4.2 tenemos:

$$\tau_{0.03} = \frac{(2909.8152)(8.76438 \text{ ms})^2 + (2909.8151)(8.76466 \text{ ms})^2}{(2909.8152)(8.76438 \text{ ms}) + (2909.8151)(8.76466 \text{ ms})} = 8.76452 \text{ ms} \quad (4.3)$$

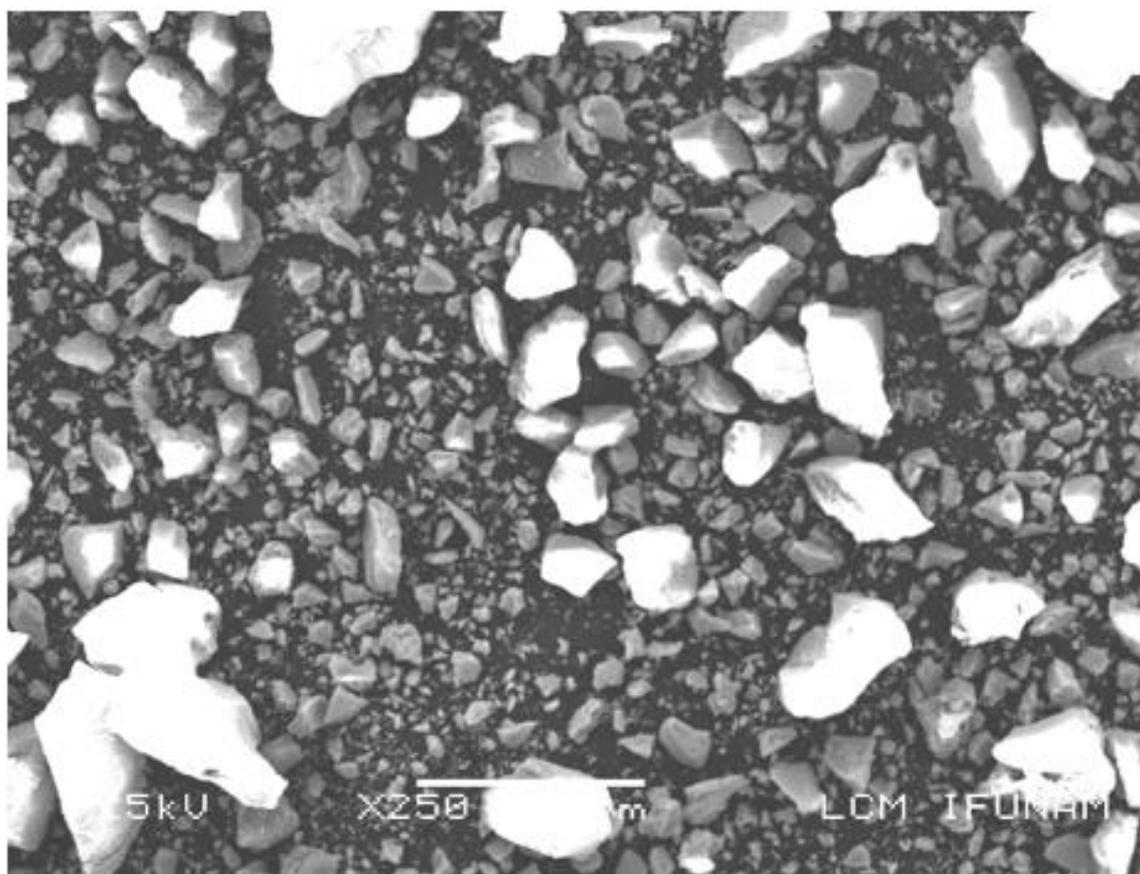
Realizando los ajustes (fittings) a las dos curvas de decaimiento restantes (dichas curvas se pueden ver en el anexo 3), y haciendo los cálculos obtenemos los resultados que aparecen en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Tiempos de decaimiento de las muestras $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ para $x=0.01$, $x= 0.03$ y $x= 0.06$.

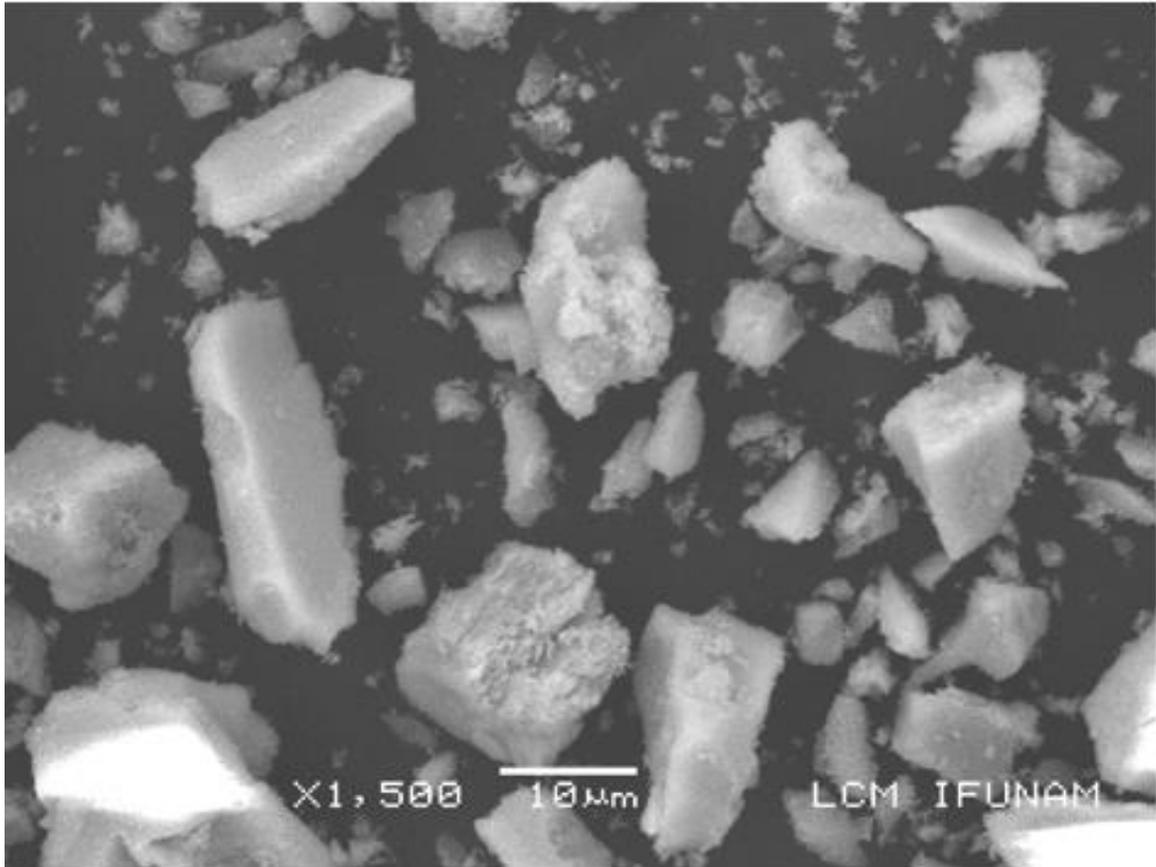
YAG:xEu ³⁺	A_1	τ_1 (ms)	A_2	τ_2 (ms)	Tiempo de decaimiento (ms)
0.01	1408.97755	8.5533	1408.97757	8.5530	8.3908
0.03	2909.8152	8.7643	2909.8151	8.7646	8.5532
0.06	4319.18816	8.3909	4319.18806	8.3907	8.7645

4.1.6. Imágenes de SEM

La figura 4.9 muestra dos imágenes obtenidas de SEM de la muestra $Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}$.



(a)



(b)

Fig. 4.9. imágenes de SEM de la muestra $Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}$ (a) con barra de escala de $50\ \mu m$ y en (b) con barra de escala de $10\ \mu m$.

Las figuras 4.9 (a y b) presentan la SEM de $Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}$ sintetizado a $1000\ ^\circ C$ durante 2h. Podemos ver en la figura 4.9 (a) que las partículas se encuentran bien distribuidas y presentan diferentes tamaños de formas alargadas. El fósforo de $Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}$ sinterizado a $1000\ ^\circ C$ incluye algunos granos con tamaños de $5 \times 8\ \mu m$; no presentan aglomeración, por lo cual se asume que el proceso de coprecipitación se llevó a cabo de manera óptima. Es importante aclarar que los granos o partículas están formados por cristalitos.

4.2. Sistema YAG:Eu³⁺ preparado mediante el Método de reacción en estado sólido

4.2.1 Patrones de difracción

La figura 4.10 muestra el patrón de difracción de la muestra $Y_3Al_5O_{12}$ llevada a 1100 °C por 2h.

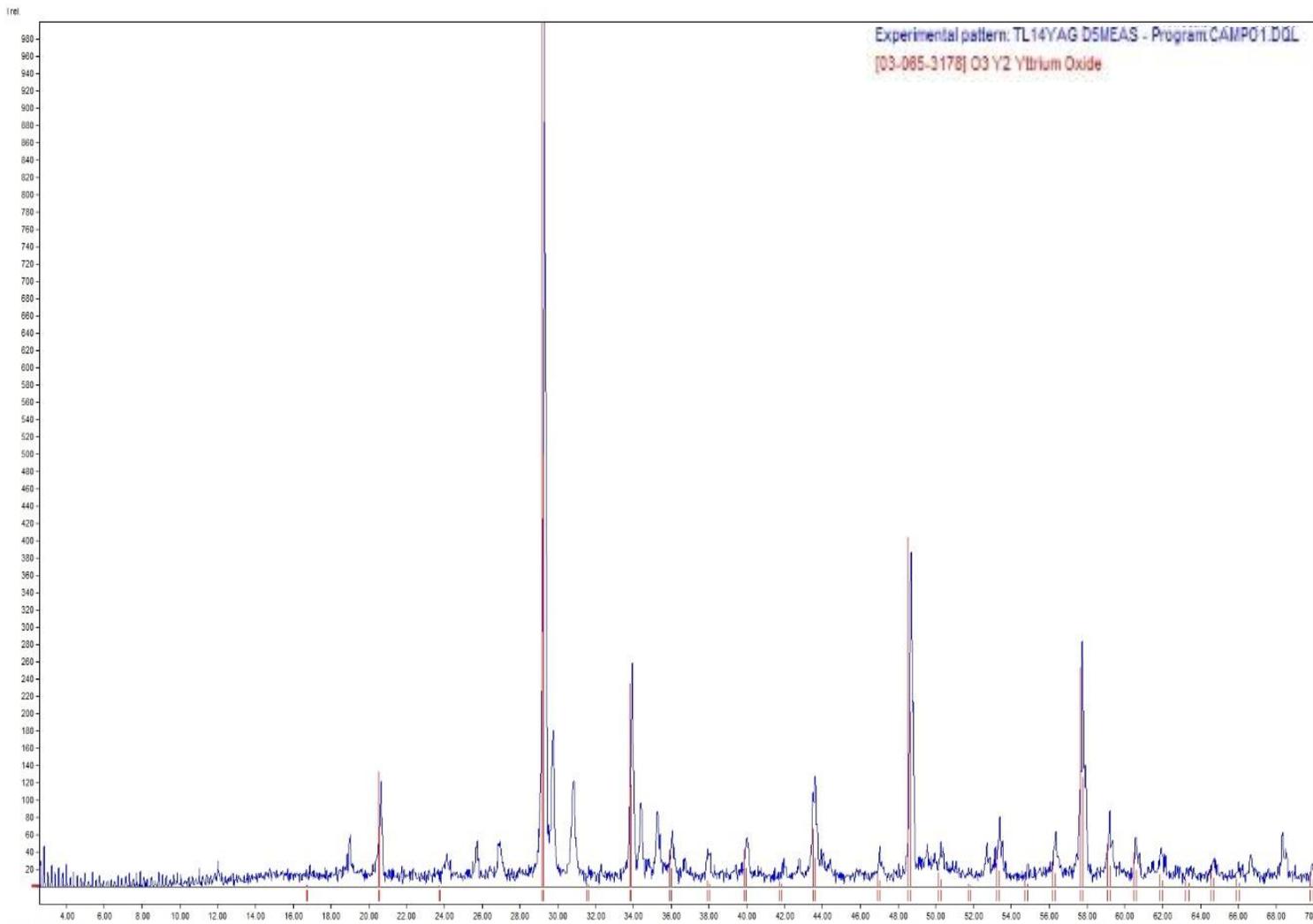


Figura 4.10. Patrón de difracción de la muestra $Y_3Al_5O_{12}$ llevada a 1000 °C por 2h, con identificación

La figura 4.11. muestra el patrón de difracción de la muestra $Y_3Al_5O_{12}$ llevada a 1400°C por 2h.

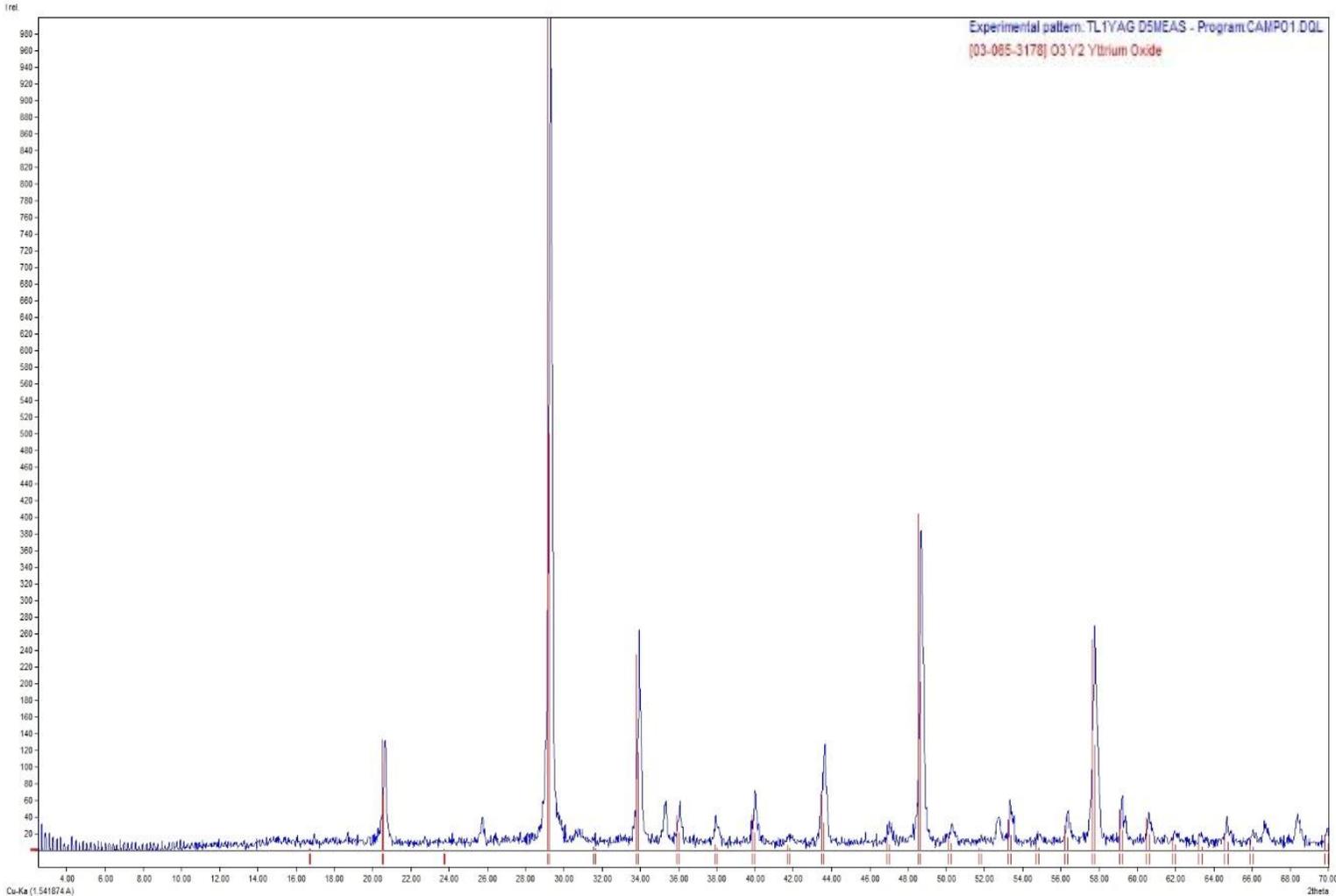


Figura 4.11 Patrón de difracción de la muestra $Y_3Al_5O_{12}$ llevada a 1400°C por 2h, con identificación.

Estos dos últimos difractogramas se identifican como óxido de ytrio, Y_2O_3 , con el número de tarjeta 01-088-2048, es una estructura cúbica centrada en cuerpo, el grupo espacial que la representa es el $Ia-3$, con parámetro de red: $a=b=c= 10.601\text{Å}$. Se puede afirmar que es fase única.

No fue posible hacer reaccionar el Y_2O_3 con Al_2O_3 a $1400^\circ C$ por 2h, se reporta en la literatura que se puede llevar a cabo la reacción a $1600^\circ C$ por 8 h.

5.0 Conclusiones.

El método de coprecipitación y posterior tratamiento térmico resultó un buen método para obtener el sistema $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ para $x= 0, 0.01, 0.3$ y 0.06 , ya que se obtuvo una fase única, con tamaños de cristalito ubicados en el intervalo de 20-44 nm. Utilizando el método de reacción en estado sólido no fue posible obtener el sistema $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ para $x= 0, 0.01, 0.3$ y 0.06 a una temperatura de $1400^\circ C$. De esta forma se consiguió el objetivo principal que era la síntesis de solución sólida $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ para $x= 0.01, 0.03$ y 0.06 con el método de coprecipitación, misma que fue determinada mediante difracción de rayos X, mientras que con el método de reacción en estado sólido se tuvieron limitantes de equipo y temperatura para poder llevar a cabo la síntesis.

El fósforo de $Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}$ sinterizado a $1000^\circ C$ incluye algunos granos con tamaños de $5 \times 8 \mu m$; no presentan aglomeración, por lo cual se asume que el proceso de coprecipitación se llevó a cabo de manera óptima, efectuándose así el estudio morfológico con apoyo del SEM

Se determinaron las propiedades foto-luminiscentes donde se obtuvo que los espectros de absorción de las muestras mostraron una banda intensa de excitación ubicada en 230 nm asignada a una transición de transferencia de carga de los iones O^{2-} al catión Eu^{3+} , mientras que los espectros de emisión de las muestras mostraron una banda intensa centrada en 585 nm que corresponde a la transición electrónica $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ del ion Eu^{3+} . El color de la emisión se ubica en el naranja y los tiempos de decaimiento de las muestras se ubicaron en el intervalo de 8.3-8.7 ms.

La muestra que presentó mayor intensidad de emisión fue la muestra $Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}$ con concentración de Eu^{3+} del 6% en mol, dando comprobación a la hipótesis planteada, donde se indica que la intensidad de la emisión será dependiente de la concentración del ion Eu^{3+} .

Referencias bibliográficas

- [1] S. Shionoya, *Luminescence of Solids*, Plenum Press, New York, USA, (1998).
- [2] R.T. Weidner, R.L. Sells, *Elementary Classical Physics, Vol. 2* Allyn and Bacon, Inc. 1990
- [3] M. Alonso, E. Finn, *Física Vol.II* Addison-Wesley Ibero Americana, 1990
- [4] W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, *Phosphor Handbook, Second Edition*, CRC Press, Boca Raton, (2007).
- [5] G. Blasse, B. Grabmaier, (1994). *Luminescent Materials*. Berlin: Springer.
- [6] J.G. Solé, L. Bausá, D. Jaque, (2005). *An Introduction of Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Madrid, España: John Wiley & Sons, Ltd.
- [7] R. C. Ropp, *Luminescence and the Solid State*, Elsevier, Amsterdam, (1991).
- [8] S. E. Schwartz, The Franck-Condon principle and the duration of electronic transitions, *J. Chem. Educ.* 50 (1973) 608-610.
- [9] B. Henderson, G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* Oxford University Press, UK, (1989).
- [10] S. J. García, L. E. Bausá, D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Reino Unido, Wiley (2015).
- [11] A. Kitai, (2008). *Luminescent Materials and Applications*. Ontario, Canada: John Wiley & Sons, Ltd.
- [12] C. Ronda, (2008). *Luminescence, from Theory to Applications*. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH &Co. KGaA.
- [13] Z. G. Xia, Z. H. Xu, M. Y. Chen, Q. L. Liu, Recent developments in the new inorganic solid-state LED phosphors, *Dalton Trans.*, 45 (2016) 11214-11232.
- [14] Y. C. Lin, M. Karlsson, M. Bettinelli, Inorganic Phosphor Materials for Lighting, *Curr. Chem.*, 374 (2016) 21.
- [15] T. Maldiney, B. Viana, A. Bessiere, D. Gourier, M. Bessodes, D. Scherman, C. Richard, In vivo imaging with persistent luminescence silicate-based nanoparticles, *Opt. Mater.*, 35 (2013) 1852–1858.

- [16] A. Fernández Osorio, C. E. Rivera, A. Vázquez-Olmos, J. Chávez, Luminescent ceramic nano-pigments based on terbium-doped zinc aluminate: Synthesis, properties and performance, *Dyes Pigm.*, 119 (2015) 22-29.
- [17] S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, Y. Fujimoto, Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED, *Opt. Mater.*, 33 (2011) 688–691.
- [18] J. Lucas, P. Lucas, *Rare Earths, Science, Technology, Production and Use*, Elsevier, 1st edition (2014).
- [19] K. Mondal, D. K. Singh, J. Manam, Spectroscopic behavior, thermal stability and temperature sensitivity of Ca₂SiO₄: Eu³⁺ red emitting phosphor for solid state lighting application, *J. Alloys Compd.*, 761 (2018) 41-51.
- [20] A. Morell, N. E. Ikhiati, Green Phosphors for Large Plasma TV Screens, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 2019-2022.
- [21] K.M. Goodenough, F. Wall, D. Merriman The rare earth elements: demand, global resources, and challenges for resourcing future generations, *Nat. Resour. Res.*, 27 (2) (2018) 201-216.
- [22] C. G. Walrand, K. Binnemans, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Chapter 167 Spectral intensities of f-f transitions*, 25(1998)101-264.
- [23] K. Binnemans, Review Interpretation of europium(III) spectra, *Coord. Chem. Rev.*, 295 (2015) 1–45.
- [24] H.L. Li, X.Y. Kuang, A.J. Mao, Y. Li, S.J. Wang, Study of local structures and optical spectra for octahedral Fe³⁺ centers in a serie of garnet crystals A₃B₂C₃O₁₂ (A=Cd, Ca; B=Al, Ga, Sc, In; C=Ge, Si). *Chem. Phys. Lett.* 484 (2010)387–391.
- [25] G. Rani, P.D. Sahare, Structural and photoluminescent properties of Al₂O₃:Cr³⁺ nanoparticles via solution combustion synthesis method, *Adv. Powder Technol.*, 25 (2014) 767–772.
- [26] A. Katelnikovas, H. Winkler, A. Kareiva, T. Justel., Synthesis and optical properties of green to orange tunable garnet phosphors for pcLEDs., *Optical Materials* 33 (2011) 992–995.
- [27] R. Shannon, C. Prewitt, C. (1969). Effective crystal radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographic*, (1969) 925-946.
- [28] L. Smart, E. Moore, *Solid State Chemistry: An introduction*, Chapman & Hall, London, (1992).
- [29] A. R. West, *Introduction to Solid State Chemistry and its Applications*, Student version, Wiley, 2nd edition, (2014).

- [30] D. Pasinski, J. Sokolnicki, Luminescence Study of Eu^{3+} -Doped Garnet Phosphors: Relating Structure to Emission. *J. Alloys Compd.* 695 (2017)1160–1165.
- [31] A. Ikesue, I. Furusato. Fabrication of polycrystalline, transparent YAG ceramics by a solid-state reaction method. *Journal of the American Ceramic Society*, 78 (1995)225-228.
- [32] X. Zhang, H. Liu, W. He, J. Wang, X. Li, R.I. Boughton. Novel synthesis of YAG by solvothermal method. *Journal of Crystal Growth*, 275 (2005)1913-1917.
- [33] S.A. Hassanzadeh-Tabrizi. Low temperature synthesis and luminescence properties of YAG:Eu nanopowders prepared by modified sol-gel method, *Trans. Nonferrous Met.Soc.* 21(2011) 2443-2447.
- [34] S. Shikao, W. Jiye. Combustion synthesis of Eu^{3+} activated $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ phosphor nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds* 327(2001)82–86.
- [35] L.D. Thu, D.Q. Trung, T.D. Lam, T.X. Anh, Fabrication of far red emission phosphors $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ (YAG:Eu) by co-precipitation Method. *Journal of Electronic Materials*,16(2016)437-439.
- [36] X. Li, H. Liu, J. Wang, H. Cui, X. Zhang, F. Han. Preparation of YAG:Nd nano-sized powder by co-precipitation method. *Materials Science and Engineering A*, 379, 347-350 (2004).
- [37] S. Schneider, R. Roth, J. Waring, Solid State Reactions Involving Oxides of Trivalent Cations. *J. Research Natl. Bur. Standards*1991.
- [38] C. Feldmann, T. Jüstel, C.R. Ronda, P.J. Schmidt, Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application. *Advanced Functional Materials*, 7(2003) 511-512.
- [39] B.D. Cullity, (1970). X-ray Diffraction. Addison: Wesley Pub. Mass.
- [40] B.E. Warren, X-ray diffraction. Addison-Wesley Pub. Co; 1969.
- [41] J.R. Lakowicz, (2006). Principles of Fluorescence Spectroscopy. Baltimore, USA: Springer.
- [42] A. Romani, C. Clementi, C. Miliani, G. Favaro, Fluorescence Spectroscopy: A Powerful Technique for the Noninvasive Characterization of Artwork, *Acc. Chem. Res.* 43 (2010)837–846.
- [43] J.I. Goldstein, (1992). Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Nueva York: Plenum Press.
- [44] B. Barton, C.Y. Jiang, P.S. Song, H. A. Calderon, C. Kisielowski. *Microscopy and Microanalysis*, 18 (2012) 982-994.

[45] ICDD International Centre for Diffraction Data. 12 Campus Boulevard, Newton Square, PA 1907-3273 U.S.A, www.icdd.com.

[46] X Powder (2004). <http://xpowder.com/>

[47] J. Brubach, J. Janicka, A. Dreizler, An algorithm for the characterization of multi-exponential decay curves
Optics and Lasers in Engineering, 47(2009)75–79.

Anexos.

Anexo 1 Cálculos estequiométricos de síntesis de YAG y YAG:Eu³⁺

A 1.1 Método de coprecipitación

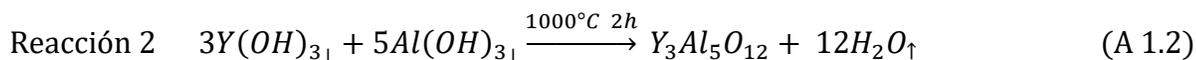
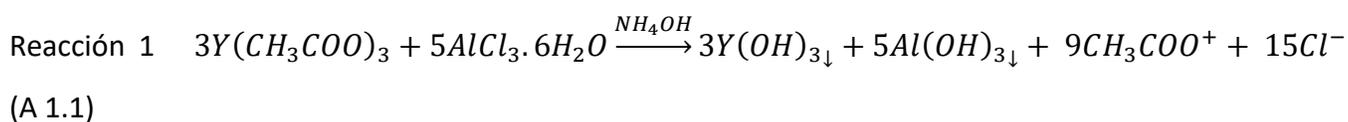
A 1.1.1 Síntesis sin dopaje

Se ofrece una tabla (tabla A 1.1) con los pesos moleculares y pureza de los reactivos utilizados para el método de coprecipitación sin dopaje

Tabla A 1.1 Pesos moleculares a emplear; Método de coprecipitación sin dopaje.

Compuesto	MM (g/mol)	Pureza
Y(CH ₃ COO) ₃	266.04 g/mol	99.9% pp
AlCl ₃	241.43 g/mol	99.9% pp
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	593.6334 g/mol	-----

Reacciones químicas llevadas a cabo:



Se sintetizaron 2 g de YAG, teniendo los siguientes pesos de reactivos:

$$2 \text{ g } Y_3Al_5O_{12} \left[\frac{1 \text{ mol } Y_3Al_5O_{12}}{593.6334 \text{ g } Y_3Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{3 \text{ mol } Y(CH_3COO)_3}{1 \text{ mol } Y_3Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{266.04 \text{ g } Y(CH_3COO)_3}{1 \text{ mol } Y(CH_3COO)_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g } Y(CH_3COO)_3}{99.9 \text{ g } Y(CH_3COO)_3} \right] = 2.691 \text{ g } Y(CH_3CO)$$

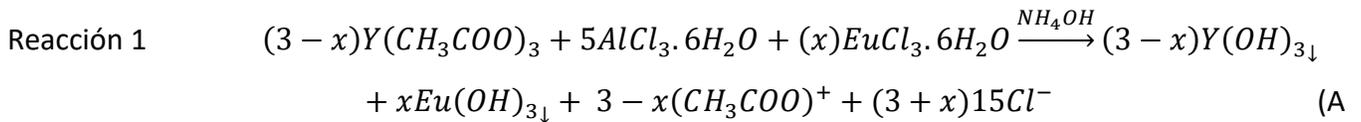
$$2 \text{ g } Y_3Al_5O_{12} \left[\frac{1 \text{ mol } Y_3Al_5O_{12}}{593.6334 \text{ g } Y_3Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{5 \text{ mol } AlCl_3}{1 \text{ mol } Y_3Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{241.43 \text{ g } AlCl_3}{1 \text{ mol } AlCl_3} \right]$$

$$\left[\frac{100 \text{ g AlCl}_3}{99.9 \text{ g AlCl}_3} \right] = 2.071 \text{ g AlCl}_3$$

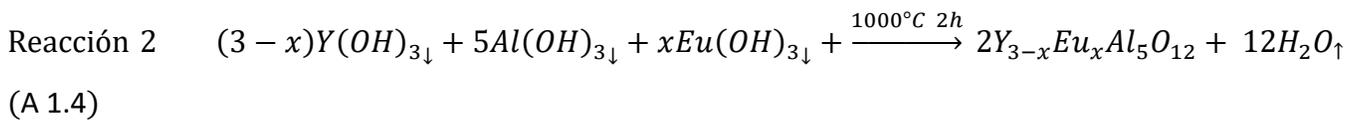
A 1.1.2 Síntesis con dopaje

Para todas las concentraciones se empleará el siguiente modelo

YAG dopado con Europio (YAG:Eu³⁺):



1.3)

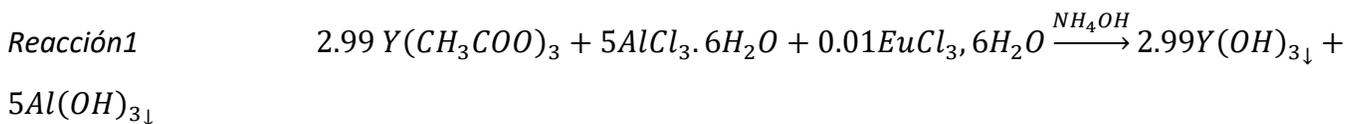


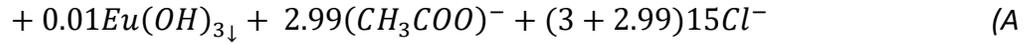
Se muestran en la tabla A 1.2 con los pesos moleculares y pureza de los reactivos utilizados para el método de coprecipitación con dopaje.

Tabla A 1.2 Pesos moleculares a emplear; Método de coprecipitación con dopaje.

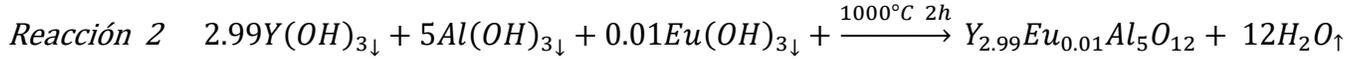
Compuesto	MM (g/mol)	Pureza
Y(CH ₃ COO) ₃	266.04 g/mol	99.9% pp
AlCl ₃	241.43 g/mol	99.9% pp
EuCl ₃	366.41 g/mol	99.9% pp

Dopaje de x = 0.01, concentración al 1% de Eu³⁺





1.5)



(A 1.6)

Tabla A 1.3 Peso molecular de YAG: Eu³⁺ al 1% de Eu³⁺. Mediante coprecipitación.

Elemento	Mol	PM g/mol	Total g/mol
Y	2.99	88.9058	265.8283
Eu	0.01	151.964	1.5196
Al	5	26.9815	134.9075
O	12	16	192
<i>Y_{2.99}Eu_{0.01}Al₅O₁₂</i>	-----	Σ	594.2554

Con apoyo de la tabla A1.3 obtenemos el peso molecular para el compuesto de YAG dopado con Europio con

x = 0.01 es de 594.2554 g/mol.

Se sintetizaron 2 g de YAG:Eu³⁺ al 1 % obteniendo los siguientes pesos de los reactivos, los datos que se muestran a continuación fueron tomados de la tabla A 1.2 y A 1.3 respectivamente.

$$2 \text{ g } Y_{2.99}Eu_{0.01}Al_5O_{12} \left[\frac{1 \text{ mol } Y_{2.99}Eu_{0.01}Al_5O_{12}}{594.2554 \text{ g } Y_{2.99}Eu_{0.01}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{2.99 \text{ mol } Y(CH_3COO)_3}{1 \text{ mol } Y_{2.99}Eu_{0.01}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{266.04 \text{ g } Y(CH_3COO)_3}{1 \text{ mol } Y(CH_3COO)_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g } Y(CH_3COO)_3}{99.9 \text{ g } Y(CH_3COO)_3} \right] = 2.6798 \text{ g } Y(CH_3CO)$$

$$2 \text{ g } Y_{2.99}Eu_{0.01}Al_5O_{12} \left[\frac{1 \text{ mol } Y_{2.99}Eu_{0.01}Al_5O_{12}}{594.2554 \text{ g } Y_{2.99}Eu_{0.01}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{5 \text{ mol } AlCl_3}{1 \text{ mol } Y_{2.99}Eu_{0.01}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{241.43 \text{ g } AlCl_3}{1 \text{ mol } AlCl_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g } AlCl_3}{99.9 \text{ g } AlCl_3} \right] = 4.0668 \text{ g } AlCl_3$$

$$2 \text{ g } Y_{2.99}Eu_{0.01}Al_5O_{12} \left[\frac{1 \text{ mol } Y_{2.99}Eu_{0.01}Al_5O_{12}}{594.2554 \text{ g } Y_{2.99}Eu_{0.01}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{0.01 \text{ mol } EuCl_3}{1 \text{ mol } Y_{2.99}Eu_{0.01}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{366.41 \text{ g } EuCl_3}{1 \text{ mol } EuCl_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g } EuCl_3}{99.9 \text{ g } EuCl_3} \right] = 0.0123 \text{ g } EuCl_3$$

Dopaje de x = 0.03, concentración al 3% de Eu³⁺

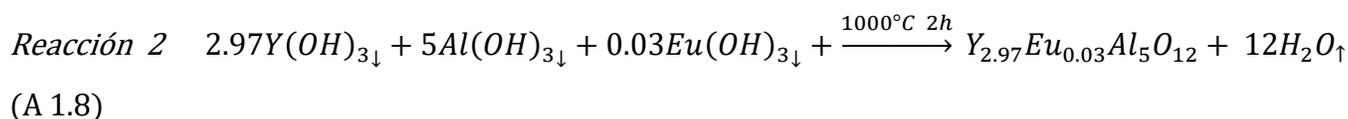
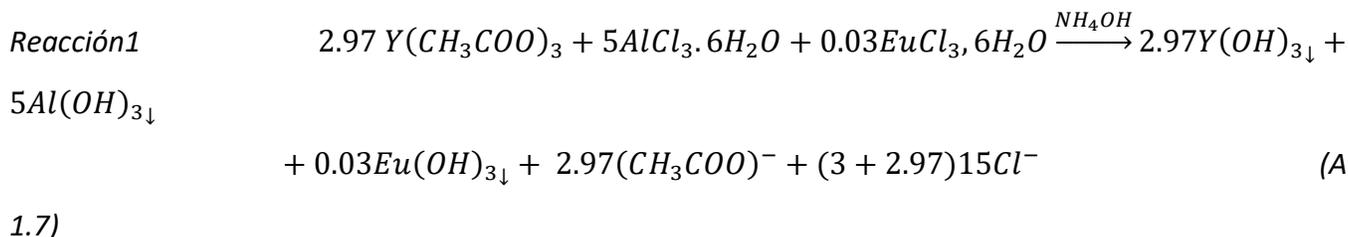


Tabla A 1.4 Peso molecular de YAG: Eu³⁺ al 3% de Eu³⁺. Mediante coprecipitación

Elemento	Mol	PM g/mol	Total g/mol
Y	2.97	88.9058	264.0502
Eu	0.03	151.964	4.5589
Al	5	26.9815	134.9075
O	12	16	192
<i>Y_{2.97}Eu_{0.03}Al₅O₁₂</i>	-----	Σ	595.5166

Con base en la tabla A 1.4 el peso molecular para el compuesto de YAG dopado con Europio con x = 0.03 es de 595.5166 g/mol.

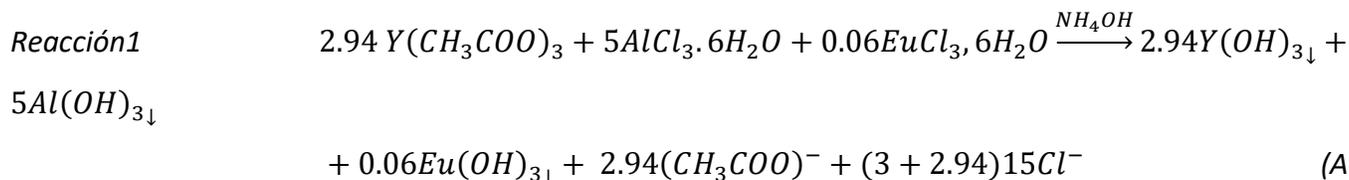
Se sintetizaron 2 g de YAG:Eu³⁺ al 3 % obteniendo los siguientes pesos de los reactivos, los datos que se muestran a continuación fueron tomados de las tablas A 1.2 y A 1.4.

$$2 \text{ g } Y_{2.97}Eu_{0.03}Al_5O_{12} \left[\frac{1 \text{ mol } Y_{2.97}Eu_{0.03}Al_5O_{12}}{595.5166 \text{ g } Y_{2.97}Eu_{0.03}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{2.97 \text{ mol } Y(CH_3COO)_3}{1 \text{ mol } Y_{2.97}Eu_{0.03}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{266.04 \text{ g } Y(CH_3COO)_3}{1 \text{ mol } Y(CH_3COO)_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g } Y(CH_3COO)_3}{99.9 \text{ g } Y(CH_3COO)_3} \right] = 2.6562 \text{ g } Y(CH_3CO)$$

$$2 \text{ g } Y_{2.97}Eu_{0.03}Al_5O_{12} \left[\frac{1 \text{ mol } Y_{2.97}Eu_{0.03}Al_5O_{12}}{595.5166 \text{ g } Y_{2.97}Eu_{0.03}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{5 \text{ mol } AlCl_3}{1 \text{ mol } Y_{2.97}Eu_{0.03}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{241.43 \text{ g } AlCl_3}{1 \text{ mol } AlCl_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g } AlCl_3}{99.9 \text{ g } AlCl_3} \right] = 4.0582 \text{ g } AlCl_3$$

$$2 \text{ g } Y_{2.97}Eu_{0.03}Al_5O_{12} \left[\frac{1 \text{ mol } Y_{2.97}Eu_{0.03}Al_5O_{12}}{595.5166 \text{ g } Y_{2.97}Eu_{0.03}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{0.03 \text{ mol } EuCl_3}{1 \text{ mol } Y_{2.97}Eu_{0.03}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{366.41 \text{ g } EuCl_3}{1 \text{ mol } EuCl_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g } EuCl_3}{99.9 \text{ g } EuCl_3} \right] = 0.0369 \text{ g } EuCl_3$$

Dopaje de x = 0.06, concentración al 6% de Eu³⁺



1.9)

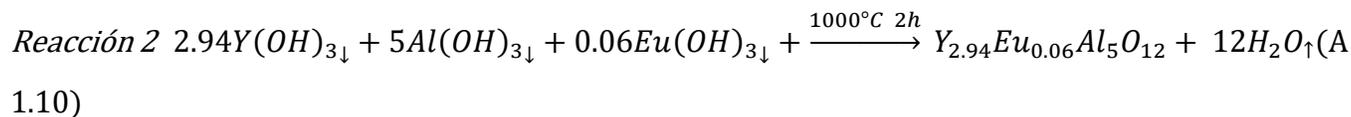


Tabla A 1.5 Peso molecular de YAG: Eu³⁺ al 6% de Eu³⁺. Mediante coprecipitación.

Elemento	Mol	PM g/mol	Total g/mol
Y	2.94	88.9058	261.3830
Eu	0.06	151.964	9.1178
Al	5	26.9815	134.9075
O	12	16	192
Y_{2.94}Eu_{0.06}Al₅O₁₂	-----	Σ	597.4083

Por lo cual el peso molecular para el compuesto de YAG dopado con Europio con x = 0.06 es de 597.4083 g/mol.

Se sintetizaron 2 g de YAG:Eu³⁺ al 6 % obteniendo los siguientes pesos de los reactivos, los datos que se muestran a continuación fueron tomados de las tablas A 1.2 y A 1.5.

$$2 \text{ g } Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12} \left[\frac{1 \text{ mol } Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}}{597.4083 \text{ g } Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{2.94 \text{ mol } Y(CH_3COO)_3}{1 \text{ mol } Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{266.04 \text{ g } Y(CH_3COO)_3}{1 \text{ mol } Y(CH_3COO)_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g } Y(CH_3COO)_3}{99.9 \text{ g } Y(CH_3COO)_3} \right] = 2.6211 \text{ g } Y(CH_3CO)$$

$$2 \text{ g } Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12} \left[\frac{1 \text{ mol } Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}}{597.4083 \text{ g } Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{5 \text{ mol } AlCl_3}{1 \text{ mol } Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{241.43 \text{ g } AlCl_3}{1 \text{ mol } AlCl_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g } AlCl_3}{99.9 \text{ g } AlCl_3} \right] = 4.0453 \text{ g } AlCl_3$$

$$2 \text{ g } Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12} \left[\frac{1 \text{ mol } Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}}{597.4083 \text{ g } Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{0.06 \text{ mol } EuCl_3}{1 \text{ mol } Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{366.41 \text{ g } EuCl_3}{1 \text{ mol } EuCl_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g } EuCl_3}{99.9 \text{ g } EuCl_3} \right] = 0.0736 \text{ g } EuCl_3$$

A continuación, se presentan tabuladas (tabla A 1.6) las cantidades necesarias de reactivo para la síntesis de 2 g de YAG y YAG: Eu³⁺ para los diferentes sistemas realizados.

Tabla A 1.6 Cantidades necesarias de reactivos para la síntesis de 2 g de YAG y YAG: Eu³⁺ mediante el método de coprecipitación.

Sistema X	Compuesto Químico	Cantidad de Reactivo (g)
x=0	Y(CH ₃ CO)	2.691
	AlCl ₃	2.071
x=0.01	Y(CH ₃ CO)	2.6798
	AlCl ₃	4.0668
	EuCl ₃	0.0123
x=0.03	Y(CH ₃ CO)	2.6562
	AlCl ₃	4.0582
	EuCl ₃	0.0369
x=0.06	Y(CH ₃ CO)	2.6211
	AlCl ₃	4.0453
	EuCl ₃	0.0736

A 1.2 Método cerámico

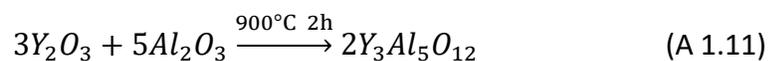
A 1.2.1 Síntesis sin dopaje

Se expone una tabla (tabla A 1.7) con los pesos moleculares y pureza de los reactivos utilizados para el método cerámico sin dopaje

Tabla A 1.7 Pesos moleculares a emplear; Método Cerámico sin dopaje

Compuesto	MM (g/mol)	Pureza
Y_2O_3	225.81	99.9% pp
Al_2O_3	101.96	99.9% pp
$Y_3Al_5O_{12}$	593.6334 g/mol	-----

Reacción química llevada acabo



Se sintetizaron 2 g de YAG, teniendo los siguientes pesos de reactivos

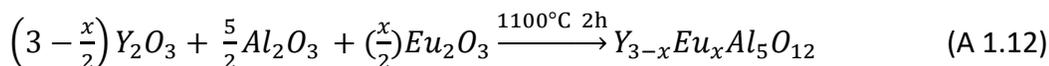
$$2 \text{ g } Y_3Al_5O_{12} \left[\frac{1 \text{ mol } Y_3Al_5O_{12}}{593.6334 \text{ g } Y_3Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{3 \text{ mol } Y_2O_3}{1 \text{ mol } Y_3Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{225.81 \text{ g } Y_2O_3}{1 \text{ mol } Y_2O_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g } Y_2O_3}{99.9 \text{ g } Y_2O_3} \right] = 2.2825 \text{ g } Y_2O_3$$

$$2 \text{ g } Y_3Al_5O_{12} \left[\frac{1 \text{ mol } Y_3Al_5O_{12}}{593.6334 \text{ g } Y_3Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{5 \text{ mol } Al_2O_3}{1 \text{ mol } Y_3Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{101.96 \text{ g } Al_2O_3}{1 \text{ mol } Al_2O_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g } Al_2O_3}{99.9 \text{ g } Al_2O_3} \right] = 1.7177 \text{ g } Al_2O_3$$

A 1.2.2 Síntesis con dopaje

Para todas las concentraciones se empleará el siguiente modelo

YAG dopado con Europio (YAG:Eu³⁺):



Se muestran en la tabla A 1.8 con los pesos moleculares y pureza de los reactivos utilizados para el método de coprecipitación con dopaje.

Tabla A 1.8 Pesos moleculares a emplear; Método de cerámico con dopaje

Compuesto	MM (g/mol)	Pureza
Y_2O_3	225.81	99.9% pp
Al_2O_3	101.96	99.9% pp
Eu_2O_3	351.93	99.9% pp

Dopaje de $x = 0.01$, concentración al 1% de Eu^{3+}

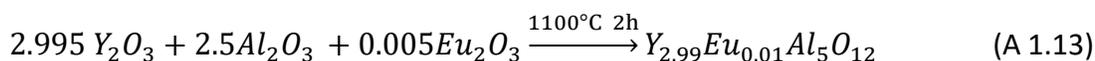


Tabla A 1.9 Peso molecular de YAG: Eu³⁺ al 1% de Eu³⁺. Método cerámico.

Elemento	Mol	PM g/mol	Total g/mol
Y	2.99	88.9058	265.8283
Eu	0.01	151.964	1.5196
Al	5	26.9815	134.9075
O	12	16	192
$Y_{2.99} Eu_{0.01} Al_5 O_{12}$	-----	Σ	594.2554

Con apoyo de la tabla A1.9 obtenemos el peso molecular para el compuesto de YAG dopado con Europio con

$x = 0.01$ es de 594.2554 g/mol.

Se sintetizaron 2 g de YAG:Eu³⁺ al 1 % obteniendo los siguientes pesos de los reactivos, los datos que se muestran a continuación fueron tomados de la tabla A 1.8 y A 1.9 respectivamente.

$$2 \text{ g } Y_{2.99}Eu_{0.01}Al_5O_{12} \left[\frac{1 \text{ mol } Y_{2.99}Eu_{0.01}Al_5O_{12}}{594.2554 \text{ g } Y_{2.99}Eu_{0.01}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{2.995 \text{ mol } Y_2O_3}{1 \text{ mol } Y_{2.99}Eu_{0.01}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{225.81 \text{ g } Y_2O_3}{1 \text{ mol } Y_2O_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g } Y_2O_3}{99.9 \text{ g } Y_2O_3} \right] = 2.2763 \text{ g } Y_2O_3$$

$$2 \text{ g } Y_{2.99}Eu_{0.01}Al_5O_{12} \left[\frac{1 \text{ mol } Y_{2.99}Eu_{0.01}Al_5O_{12}}{594.2554 \text{ g } Y_{2.99}Eu_{0.01}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{2.5 \text{ mol } Al_2O_3}{1 \text{ mol } Y_{2.99}Eu_{0.01}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{101.96 \text{ g } Al_2O_3}{1 \text{ mol } Al_2O_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g } Al_2O_3}{99.9 \text{ g } Al_2O_3} \right] = 0.8587 \text{ g } Al_2O_3$$

$$2 \text{ g } Y_{2.99}Eu_{0.01}Al_5O_{12} \left[\frac{1 \text{ mol } Y_{2.99}Eu_{0.01}Al_5O_{12}}{594.2554 \text{ g } Y_{2.99}Eu_{0.01}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{0.005 \text{ mol } Eu_2O_3}{1 \text{ mol } Y_{2.99}Eu_{0.01}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{351.93 \text{ g } Eu_2O_3}{1 \text{ mol } Eu_2O_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g } Eu_2O_3}{99.9 \text{ g } Eu_2O_3} \right] = 0.0059 \text{ g } Eu_2O_3$$

Dopaje de x = 0.03, concentración al 3% de Eu³⁺

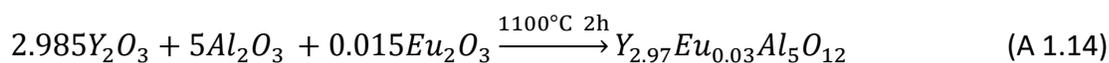


Tabla A 1.10 Peso molecular de YAG: Eu³⁺ al 3% de Eu³⁺. Método cerámico.

Elemento	Mol	PM g/mol	Total g/mol
Y	2.97	88.9058	264.0502
Eu	0.03	151.964	4.5589
Al	5	26.9815	134.9075
O	12	16	192
Y_{2.97}Eu_{0.03}Al₅O₁₂	-----	Σ	595.5166

Con base en la tabla A 1.10 el peso molecular para el compuesto de YAG dopado con Europio con $x = 0.03$ es de 595.5166 g/mol.

Se sintetizaron 2 g de YAG:Eu³⁺ al 3 % obteniendo los siguientes pesos de los reactivos, los datos que se muestran a continuación fueron tomados de las tablas A 1.8 y A 1.10.

$$2 \text{ g } Y_{2.97}Eu_{0.03}Al_5O_{12} \left[\frac{1 \text{ mol } Y_{2.97}Eu_{0.03}Al_5O_{12}}{595.5166 \text{ g } Y_{2.97}Eu_{0.03}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{2.985 \text{ mol } Y_2O_3}{1 \text{ mol } Y_{2.97}Eu_{0.03}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{225.81 \text{ g } Y_2O_3}{1 \text{ mol } Y_2O_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g } Y_2O_3}{99.9 \text{ g } Y_2O_3} \right] = 2.264 \text{ g } Y_2O_3$$

$$2 \text{ g } Y_{2.97}Eu_{0.03}Al_5O_{12} \left[\frac{1 \text{ mol } Y_{2.97}Eu_{0.03}Al_5O_{12}}{595.5166 \text{ g } Y_{2.97}Eu_{0.03}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{2.5 \text{ mol } Al_2O_3}{1 \text{ mol } Y_{2.97}Eu_{0.03}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{101.96 \text{ g } Al_2O_3}{1 \text{ mol } Al_2O_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g } Al_2O_3}{99.9 \text{ g } Al_2O_3} \right] = 0.8569 \text{ g } Al_2O_3$$

$$2 \text{ g } Y_{2.97}Eu_{0.03}Al_5O_{12} \left[\frac{1 \text{ mol } Y_{2.97}Eu_{0.03}Al_5O_{12}}{595.5166 \text{ g } Y_{2.97}Eu_{0.03}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{0.015 \text{ mol } Eu_2O_3}{1 \text{ mol } Y_{2.97}Eu_{0.03}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{351.93 \text{ g } Eu_2O_3}{1 \text{ mol } Eu_2O_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g } Eu_2O_3}{99.9 \text{ g } Eu_2O_3} \right] = 0.0177 \text{ g } Eu_2O_3$$

Dopaje de $x = 0.06$, concentración al 6% de Eu³⁺

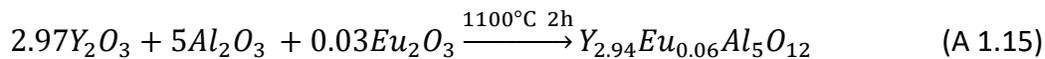


Tabla A 1.11 Peso molecular de YAG: Eu³⁺ al 6% de Eu³⁺ Método cerámico.

Elemento	Mol	PM g/mol	Total g/mol
Y	2.94	88.9058	261.3830
Eu	0.06	151.964	9.1178
Al	5	26.9815	134.9075
O	12	16	192
$Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}$	-----	Σ	597.4083

Por lo cual el peso molecular para el compuesto de YAG dopado con Europio con $x = 0.06$ es de 597.4083 g/mol.

Se sintetizaron 2 g de YAG:Eu³⁺ al 6 % obteniendo los siguientes pesos de los reactivos, los datos que se muestran a continuación fueron tomados de las tablas A 1.8 y A 1.11.

$$2 \text{ g } Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12} \left[\frac{1 \text{ mol } Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}}{597.4083 \text{ g } Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{2.97 \text{ mol } Y_2O_3}{1 \text{ mol } Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{225.81 \text{ g } Y_2O_3}{1 \text{ mol } Y_2O_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g } Y_2O_3}{99.9 \text{ g } Y_2O_3} \right] = 2.2454 \text{ g } Y_2O_3$$

$$2 \text{ g } Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12} \left[\frac{1 \text{ mol } Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}}{597.4083 \text{ g } Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{2.5 \text{ mol } Al_2O_3}{1 \text{ mol } Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{101.96 \text{ g } Al_2O_3}{1 \text{ mol } Al_2O_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g } Al_2O_3}{99.9 \text{ g } Al_2O_3} \right] = 0.8542 \text{ g } Al_2O_3$$

$$2 \text{ g } Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12} \left[\frac{1 \text{ mol } Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}}{597.4083 \text{ g } Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{0.03 \text{ mol } Eu_2O_3}{1 \text{ mol } Y_{2.94}Eu_{0.06}Al_5O_{12}} \right] \left[\frac{351.93 \text{ g } Eu_2O_3}{1 \text{ mol } Eu_2O_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g } Eu_2O_3}{99.9 \text{ g } Eu_2O_3} \right] = 0.0353 \text{ g } Eu_2O_3$$

A continuación, se presentan tabuladas (tabla A 1.12) las cantidades necesarias de reactivo para la síntesis de 2 g de YAG y YAG: Eu³⁺ para los diferentes sistemas realizados.

Tabla A 1.12 Cantidades necesarias de reactivos para la síntesis de 2 g de YAG y YAG: Eu³⁺, mediante el método cerámico.

Sistema X	Compuesto	Cantidad de Reactivo (g)
x=0	Y_2O_3	2.2825
	Al_2O_3	1.7177
x=0.01	Y_2O_3	2.2763
	Al_2O_3	1.716
	Eu_2O_3	0.0059
x=0.03	Y_2O_3	2.264
	Al_2O_3	1.7123

	Eu_2O_3	0.0177
x=0.06	Y_2O_3	2.2454
	Al_2O_3	1.7068
	Eu_2O_3	0.0353

Anexo 2 Datos para la obtención del tamaño de cristalito.

En este anexo se da el promedio y los datos completos auxiliares en el cálculo del tamaño de cristalito en la tabla A 2.1.

Tabla A 2.1 Tamaños de cristalito de las muestras $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ para x=0, 0.01, 0.03 y 0.06

Sistema	Tamaño de cristalito (nm)			
Sin Dopar a 1000°C	51	Dopado con x=0.03 a 1000°C	24	
	46		24	
	52		25	
	31		20	
	45		24	
	36		20	
Promedio	43.5		20	20
Dopado con x=0.01 a 1000°C	21		Dopado con x=0.06 a 1000°C	19
	23			14
	26			32
	21	21		
	18	22		
	37	26		
	17	21		
	24	19		
16	17			
13	19			
Promedio	21.6	Promedio	20.9	
		Promedio	21.5	

Anexo 3 Figuras, datos y cálculos correspondientes a los tiempos de decaimiento.

El tiempo promedio de decaimiento se calculó mediante la siguiente ecuación.

$$\tau = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2} \quad (\text{A 3.1})$$

donde:

A_1 = Constante de ajuste

A_2 = Constante de ajuste

τ_1 = Tiempo inicial ms

τ_2 = Tiempo final ms

τ = Tiempo promedio ms

Se presentan los datos y cálculos correspondientes para los tiempos promedio de decaimiento para $x=0.01$ (figura A 3.1), $x=0.03$ (figura A 3.2) y $x=0.06$ (figura A 3.3).

Tiempo promedio de decaimiento para X=0.01

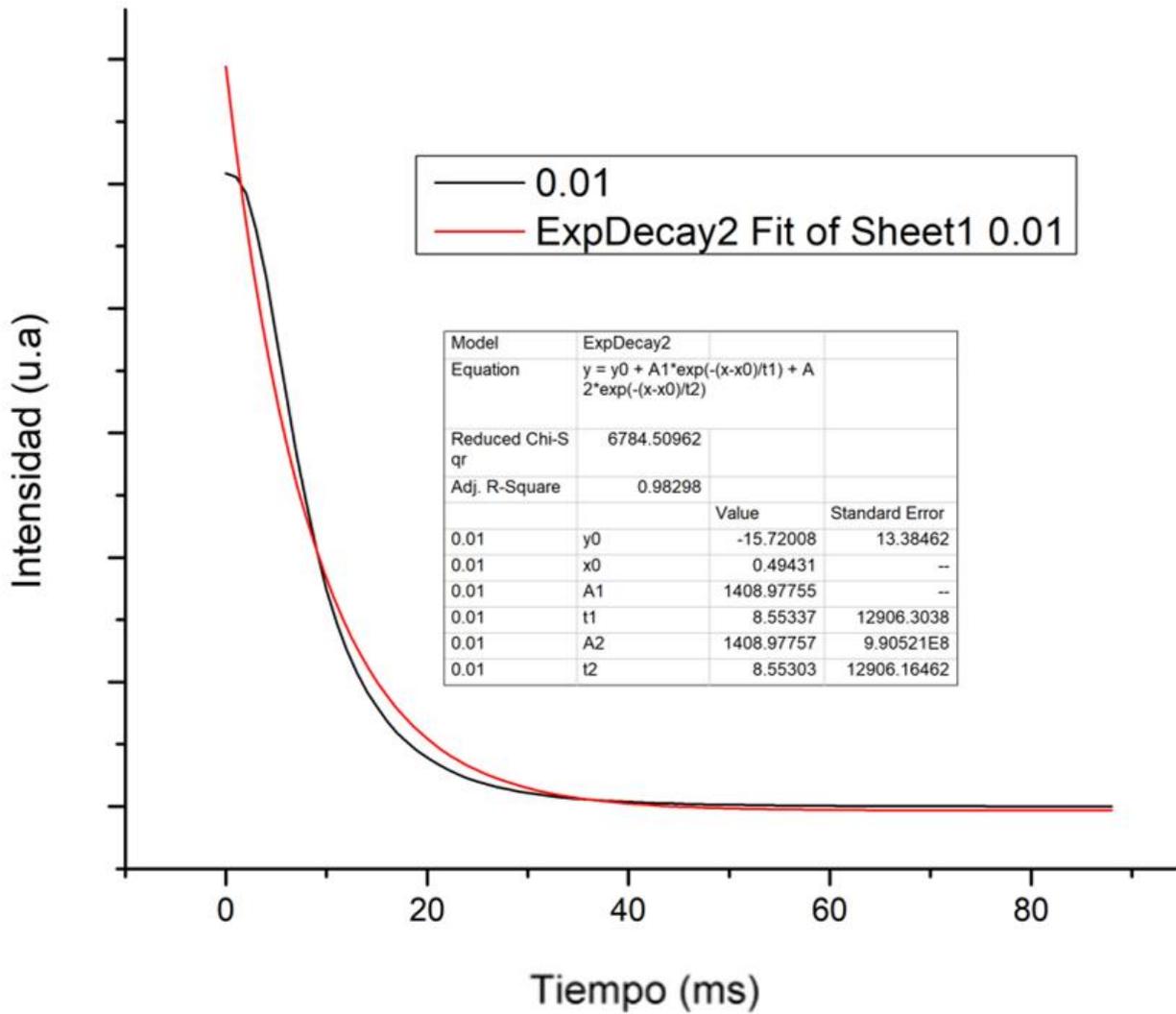


Figura A 3.1 Ajuste doble exponencial para la obtención de τ con $x = 0.01$

$$\tau_{0.01} = \frac{(1408.97755)(8.55337 \text{ ms})^2 + (1408.97757)(8.55303 \text{ ms})^2}{(1408.97755)(8.55337 \text{ ms}) + (1408.97757)(8.55303 \text{ ms})} = 8.5532 \text{ ms}$$

Tiempo promedio de decaimiento para X=0.03

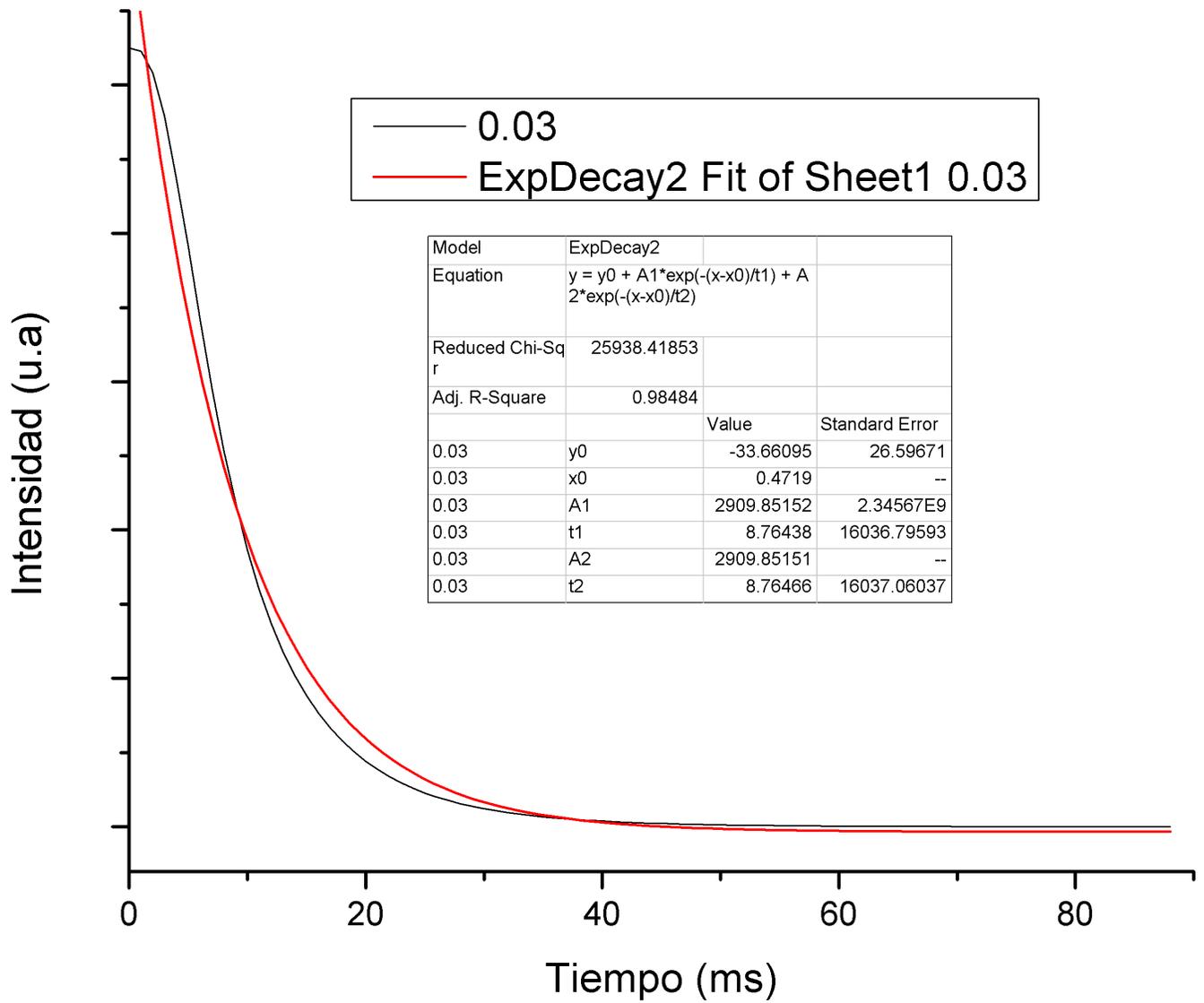


Figura A 3.2 Ajuste doble exponencial para la obtención de τ con $x = 0.03$

$$\tau_{0.03} = \frac{(2909.8152)(8.76438 \text{ ms})^2 + (2909.8151)(8.76466 \text{ ms})^2}{(2909.8152)(8.76438 \text{ ms}) + (2909.8151)(8.76466 \text{ ms})} = 8.76452 \text{ ms}$$

Tiempo promedio de decaimiento para X=0.06

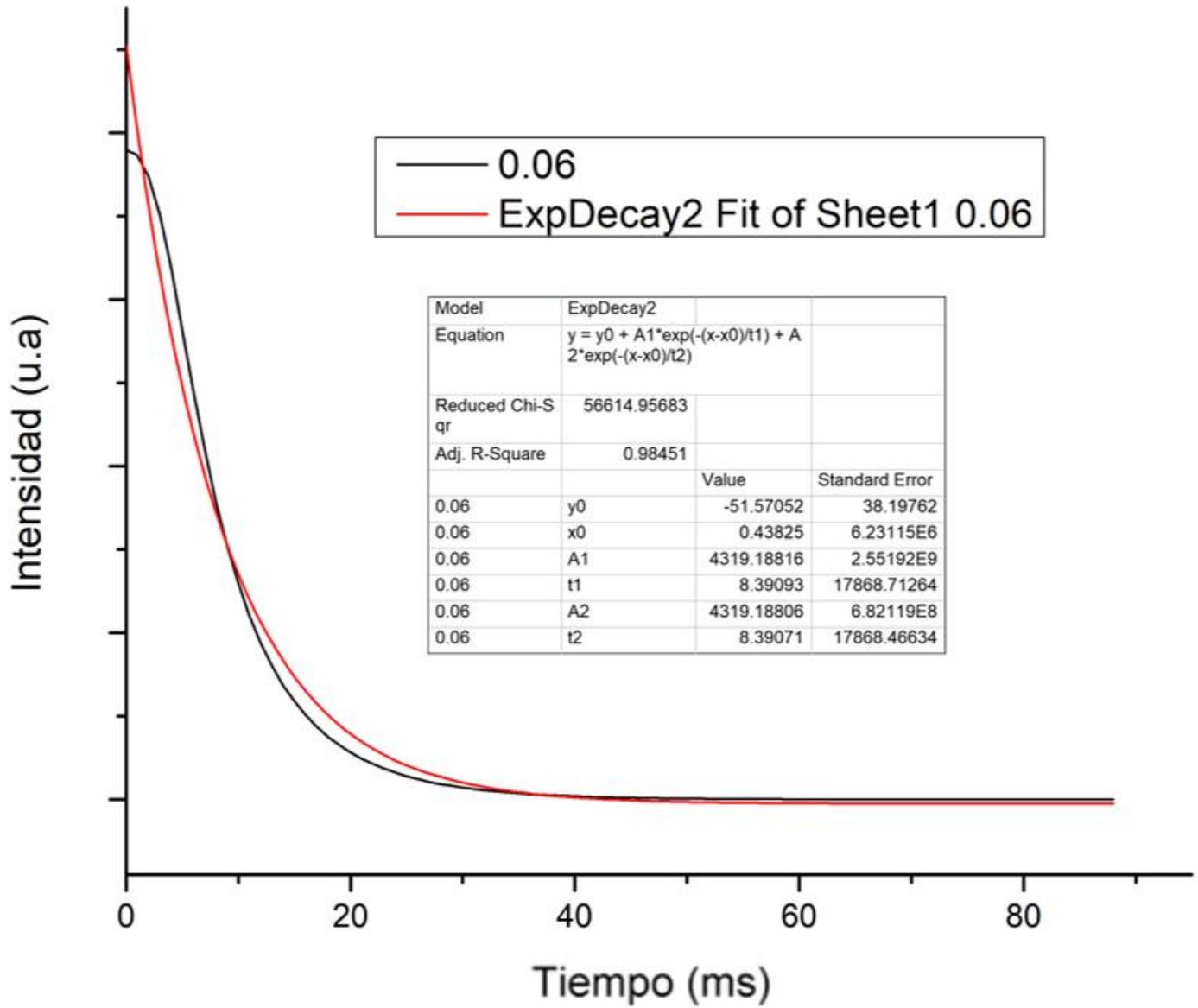


Figura A 3.3 Ajuste doble exponencial para la obtención de τ con $x = 0.06$

$$\tau_{0.06} = \frac{(4319.18816)(8.39093 \text{ ms})^2 + (4319.18806)(8.39071 \text{ ms})^2}{(4319.18816)(8.39093 \text{ ms}) + (4319.18806)(8.39071 \text{ ms})} = 8.39082 \text{ ms}$$

Anexo 4 Tarjeta de datos cristalográficos de YAG.

01-074-2885

Jul 31, 2020 5:57 PM (ma)

Status Alternate **QM:** Blank **Pressure/Temperature:** Temperature (Non-ambient) **Chemical Formula:** Y3 Al5 O12

Empirical Formula: Al5 O12 Y3 **Weight %:** Al22.73 O32.34 Y44.93 **Atomic %:** Al25.00 O60.00 Y15.00

ANX: A3B5X12 **Compound Name:** Yttrium Aluminum Oxide **Mineral Name:** Unnamed_Garnet

Common Name: Triyttrium pentaAluminum oxide

Radiation: CuK α : 1.5406Å **d-Spacing:** Calculated **Intensity:** Calculated **I/Ic:** 4.23

SYS: Cubic **SPGR:** Ia-3d (230)

Author's Cell [AuthCell a: 11.9927(4)Å AuthCell Vol: 1724.85Å³ AuthCell Z: 8.00
AuthCell MolVol: 215.61]Density [Dcalc: 4.572g/cm³ Dstruc: 4.57g/cm³]
SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0000, 30)

Temp: 10.000K (Author provided temperature) **R-factor:** 0.034

Space Group: Ia-3d (230) **Molecular Weight:** 593.62

Crystal Data [XtlCell a: 11.993Å XtlCell b: 11.993Å XtlCell c: 11.993Å XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°
XtlCell : 90.00° XtlCell Vol: 1724.85Å³ XtlCell Z: 8.00]

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

Reduced Cell [RedCell a: 10.386Å RedCell b: 10.386Å RedCell c: 10.386Å RedCell : 109.47°
RedCell : 109.47° RedCell : 109.47° RedCell Vol: 862.42Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: cI160.00 **Prototype Structure:** Ca3 Al2 Si3 O12 **Prototype Structure (Alpha Order):** Al2 Ca3 O12 Si3

Subfile(s): ICSD Pattern, Alternate Pattern, Common Phase, Inorganic, Mineral Related (Mineral , Natural)

Entry Date: 07/27/2010 **Last Modification Date:** 01/17/2013

Reference

s:Type DOI Reference

Primary Calculated from ICSD using POWD-12++.

"The cation distribution and magnetic structure of Y3 Fe5-x Alx O12". Rodic, D., Mitric, M., Tellgren, R., Rundlof, , H. J. Magn. Mater. 232, 1 (2001)

Reference
Structure

Database Comments: ANX: A3B5X12. Analysis: Al5 O12 Y3. Formula from original source: Y3 Al5 O12. ICSD Collection Code: 93635. Temperature of Data Collection: 10 K. Significant Warning: Reported displacement parameters on non H atoms are outside the range 0.001<U<0.1. Ueq=0.012 used in the calculation. Wyckoff Sequence: hd c a(IA3-D). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (89) - 01-074-2885 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	
18.1037	4.896000	320	2	1	1		74.1012	1.278430	38	6	6	4		109.6712	0.942235	1	11	5	4		
20.9338	4.240060	70	2	2	0		75.0823	1.264140	6	7	5	4		110.6783	0.936473	1	10	8	0		
27.8113	3.205180	181	3	2	1		77.0308	1.236950	19	9	3	2		111.6924	0.930814	19	11	6	3		
29.7744	2.998170	241	4	0	0		77.9990	1.224000	1	8	4	4		112.7136	0.925257	3	10	8	2		
33.3857	2.681650	999	4	2	0		78.9636	1.211450	10	8	5	3		113.7425	0.919798	1	12	5	1		
35.0668	2.556850	1	3	3	2		79.9257	1.199270	1	8	6	0		115.8254	0.909164	8	11	7	2		
36.6802	2.448000	203	4	2	2		80.8849	1.187450	6	7	7	2		116.8805	0.903984	26	12	4	4		
38.2349	2.351960	47	4	3	1		81.8410	1.175980	23	10	2	0		117.9456	0.898891	1	12	5	3		
41.1945	2.189560	211	5	2	1		82.7953	1.164830	1	9	4	3		119.0213	0.893883	63	10	8	4		
42.6102	2.120030	49	4	4	0		84.6972	1.143460	24	10	3	1		120.1083	0.888958	11	13	3	2		
46.6486	1.945470	227	6	1	1		86.5937	1.123220	1	8	7	1		121.2073	0.884114	15	12	6	2		
47.9353	1.896210	3	6	2	0		87.5409	1.113490	112	10	4	0		122.3195	0.879347	1	11	7	4		
49.1965	1.850510	1	5	4	1		88.4863	1.104020	12	9	6	1		124.5859	0.870042	2	10	9	3		
51.6498	1.768230	18	6	3	1		89.4320	1.094780	42	10	4	2		125.7427	0.865498	17	8	8	8		
52.8456	1.731000	159	4	4	4		90.3774	1.085770	1	8	7	3		126.9160	0.861026	1	13	4	3		
54.0230	1.696020	1	5	4	3		92.2697	1.068390	22	10	5	1		128.1082	0.856621	1	12	6	4		
55.1827	1.663090	286	6	4	0		93.2163	1.060010	45	8	8	0		129.3198	0.852284	3	14	1	1		
56.3265	1.632000	67	5	5	2		96.0619	1.036010	12	10	5	3		130.5529	0.848012	3	10	10	0		
57.4553	1.602590	246	6	4	2		97.0128	1.028370	8	10	6	0		131.8092	0.843803	1	12	7	3		
60.7612	1.523070	32	6	5	1		97.9666	1.020890	1	11	4	1		134.3993	0.835571	13	14	3	1		
61.8388	1.499090	93	8	0	0		98.9226	1.013570	1	10	6	2		135.7380	0.831544	8	12	8	0		
62.9060	1.476200	4	7	4	1		99.8819	1.006400	5	9	6	5		137.1096	0.827575	1	11	8	5		
63.9631	1.454330	2	8	2	0		100.8423	0.999392	14	8	8	4		138.5175	0.823662	48	12	8	2		
65.0109	1.433400	5	6	5	3		101.8066	0.992523	1	9	8	1		139.9658	0.819804	3	13	6	3		
66.0497	1.413350	7	6	6	0		102.7743	0.985794	24	12	2	0		141.4589	0.816000	42	14	4	2		
67.0802	1.394120	2	7	4	3		103.7456	0.979200	10	10	7	1		143.0027	0.812248	1	11	9	4		
69.1179	1.357910	5	7	5	2		104.7211	0.972736	39	12	2	2		146.2704	0.804897	7	13	7	2		
70.1270	1.340820	52	8	4	0		105.7009	0.966399	1	12	3	1		148.0129	0.801296	4	12	8	4		
72.1253	1.308510	137	8	4	2		107.6750	0.954088	6	10	7	3		149.8447	0.797743	1	12	9	1		
73.1157	1.293210	20	9	2	1		108.6702	0.948106	1	12	4	0									

Dra. Ana Leticia Fernández Osorio

Asesor

Chávez Garrido Luis Enrique

Tesista