



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS

NANOPIGMENTOS CERÁMICOS LUMINISCENTES

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA:

Q. CLAUDIA ELENA RIVERA ENRÍQUEZ

TUTOR:

DRA. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

MÉXICO DF, OCTUBRE 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

De la manera más atenta quiero expresar mi agradecimiento a la máxima casa de estudios, la Universidad Nacional Autónoma de México, por darme la oportunidad de estudiar la Maestría en Ciencias Químicas y formar parte de su comunidad.

Ofrezco mi más sincera gratitud a la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio por su tutela durante este trabajo de tesis, por sus enseñanzas y motivación, por darme la oportunidad de seguir creciendo, pero sobre todo gracias por el apoyo personal que en usted siempre encuentro.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de estudios de posgrado otorgada durante dos años, con número de becario 273235, que fue de suma importancia para la obtención de grado.

Agradezco a los miembros del jurado por los valiosos comentarios realizados para la mejora de esta tesis.

Agradezco al Dr. Armando Pérez Centeno de la Universidad de Guadalajara por su incondicional ayuda en la caracterización de los materiales presentados en esta tesis a través de la técnica de microscopía electrónica de barrido.

Doy gracias a mi familia porque ellos son mi motor de vida. Gracias a mis padres, Ramón y Elena, por los sacrificios que han hecho durante su vida con el fin de ver nuestros sueños realizados. Les doy las gracias a ustedes y a mis hermanas, Anita, Susana y Fernanda, por haberme apoyado en todo momento pese a la distancia.

Agradezco de la manera más sincera a la familia Gómez Castro. Muchas gracias porque desde el comienzo de esta nueva etapa en mi vida pude encontrar en ustedes apoyo, comprensión y cariño de tal modo que los quiero y considero como mi segunda familia.

Agradezco a mis amigos, compañeros y, en especial a Andrés, por alentarme a terminar este proyecto, por su compañía, amor, cariño y respeto.

Doy gracias a Dios por permitirme encontrar a las personas adecuadas.

Declaración

Esta tesis se realizó bajo la dirección de la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio en el Laboratorio de Materiales Cerámicos de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Campo 1, de la Universidad Nacional Autónoma de México con el apoyo de la beca de estudios de posgrado otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (número de becario 273235) y el financiamiento del proyecto SEP-CONACyT (clave CB-2011/165539). Una parte de los resultados de este trabajo se presentaron en el XXIII International Materials Research Congress celebrado del 17 al 21 de agosto de 2014 en Cancún, Quintana Roo, México (Anexo B-5).

A María Enríquez

Porque ahora haces felices a otros corazones

Índice

Abreviaturas y Acrónimos	1
Resumen Gráfico	3
Resumen	4
Marco Teórico	7
1.1 Nanociencia y Nanotecnología	7
1.1.1 Óxidos Metálicos	8
1.1.2 Síntesis de Óxidos Metálicos	8
1.2 Fósforos	9
1.2.1 Nanofósforos y Factores que Afectan su Color de Emisión	11
1.3 Estructuras Huésped	13
1.3.1 Estructuras de Tipo Espinela	13
1.3.2 Polimorfos de ZrO_2	15
1.4 Iones Activadores de Luminiscencia	17
1.4.1 Ion Eu^{3+}	17
1.4.2 Ion Tb^{3+}	18
1.5 Disoluciones Sólidas	18
1.5.1 Disolución Sólida $ZnAl_{2-x}Ln_xO_4$	19
1.5.2 Disolución Sólida $Zr_{1-x}Ln_xO_{2-y}$	19
1.6 Síntesis de Fósforos	21
1.6.1 Coprecipitación Química	21
1.6.2 Proceso Sol-gel	22
1.7 Pigmentos Cerámicos	23
1.7.1 Cerámicas	26
Hipótesis	27
Objetivos	28

Desarrollo Experimental	29
2.1 Reactivos Utilizados para la Síntesis de Fósforos	29
2.2 Equipos Utilizados para la Caracterización de Fósforos	30
2.3 Síntesis de $ZnAl_{2-x}Ln_xO_4$	31
2.3.1 Metodología para la Síntesis de $ZnAl_{2-x}Ln_xO_4$	32
2.4 Síntesis de $Zr_{1-x}Ln_xO_2$	33
2.4.1 Metodología para la Síntesis de $Zr_{1-x}Ln_xO_2$	34
2.5 Esmaltado de Porcelanas	35
Resultados y Discusión	36
3.1 Fósforos de $ZnAl_2O_4$	36
3.1.1 Identificación de $ZnAl_2O_4$	36
3.1.2 Estructuras Cristalinas de $ZnAl_{2-x}Eu_xO_4$	38
3.1.3 Refinamiento Rietveld de $ZnAl_{1.94}Eu_{0.06}O_4$ y $ZnAl_{1.88}Eu_{0.12}O_4$	40
3.1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución en Muestras de $ZA:Eu^{3+}$	42
3.1.5 Microscopía Electrónica de Barrido en Muestras de $ZA:Eu^{3+}$	43
3.1.6 Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersa en Muestras de $ZA:Eu^{3+}$	43
3.1.7 Estabilidad Térmica de $ZA:Eu^{3+}$	44
3.1.8 Fotoluminiscencia de los Fósforos de $ZA:Eu^{3+}$	46
3.1.9 Estabilidad Térmica y Fotoluminiscencia en Fósforos de $ZA:Eu^{3+}$	49
3.1.10 Estructuras Cristalinas de $ZnAl_{2-x}Tb_xO_4$	50
3.1.11 Refinamiento Rietveld de $ZnAl_{1.94}Tb_{0.06}O_4$ y $ZnAl_{1.88}Tb_{0.12}O_4$	52
3.1.12 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución en Muestras de $ZA:Tb^{3+}$	54
3.1.13 Microscopía Electrónica de Barrido en Muestras de $ZA:Tb^{3+}$	55
3.1.14 Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersa en Muestras de $ZA:Eu^{3+}$	55

3.1.15	Estabilidad Térmica de $ZA:Tb^{3+}$	56
3.1.16	Fotoluminiscencia de los Fósforos de $ZA:Tb^{3+}$	57
3.1.17	Estabilidad Térmica y Fotoluminiscencia en Fósforos de $ZA:Tb^{3+}$	59
3.2	Fósforos de ZrO_2	61
3.2.1	Identificación de ZrO_2	61
3.2.2	Estructuras Cristalinas de $Zr_{1-x}Eu_xO_{2-y}$	62
3.2.3	Refinamiento Rietveld de $Zr_{0.94}Eu_{0.06}O_{2-y}$ y $Zr_{0.91}Eu_{0.09}O_{2-y}$	65
3.2.4	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución en Muestras de $ZR:Eu^{3+}$	67
3.2.5	Microscopía Electrónica de Barrido en Muestras de $ZR:Tb^{3+}$	68
3.2.6	Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersa en Muestras de $ZR:Eu^{3+}$	68
3.2.7	Estabilidad Térmica de $ZR:Eu^{3+}$	69
3.2.8	Fotoluminiscencia de los Fósforos de $ZR:Eu^{3+}$	70
3.2.9	Estabilidad Térmica y Fotoluminiscencia en Fósforos de $ZR:Eu^{3+}$	73
3.2.10	Estructuras Cristalinas de $Zr_{1-x}Tb_xO_{2-y}$	74
3.2.11	Refinamiento Rietveld de $Zr_{0.97}Tb_{0.03}O_{2-y}$ y $Zr_{0.91}Tb_{0.09}O_{2-y}$	76
3.2.12	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución en Muestras de $ZR:Tb^{3+}$	78
3.2.13	Microscopía Electrónica de Barrido en Muestras de $ZR:Tb^{3+}$	79
3.2.14	Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersa en Muestras de $ZR:Tb^{3+}$	79
3.2.15	Estabilidad Térmica de $ZR:Tb^{3+}$	80
3.2.16	Fotoluminiscencia de los Fósforos de $ZR:Tb^{3+}$	81
3.2.17	Estabilidad Térmica y Fotoluminiscencia en Fósforos de $ZR:Tb^{3+}$	83
3.3	Uso de Fósforos como Nanopigmentos Cerámicos Luminiscentes	85
	Conclusiones	87
	Fósforos de $ZnAl_2O_4$	87
	Fósforos de ZrO_2	87
	Nanopigmentos Cerámicos Luminiscentes	88

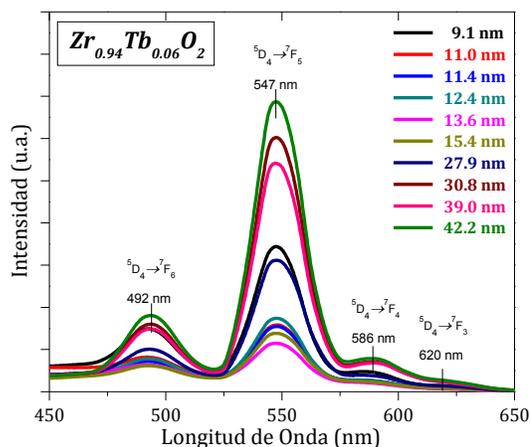
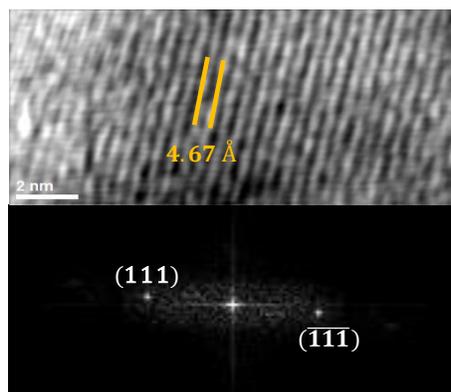
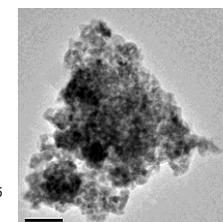
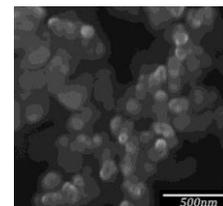
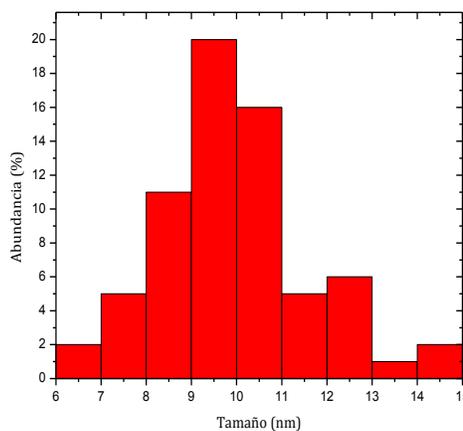
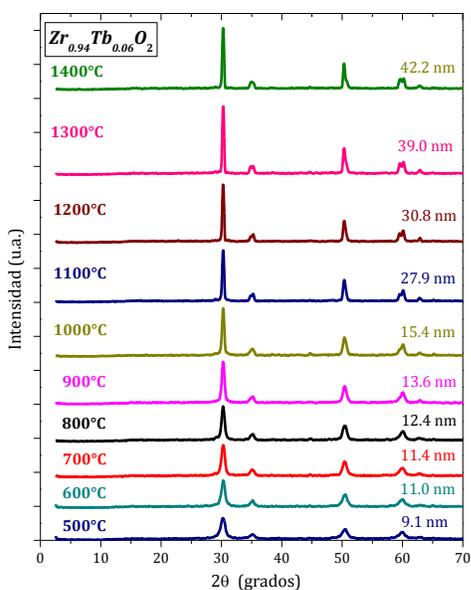
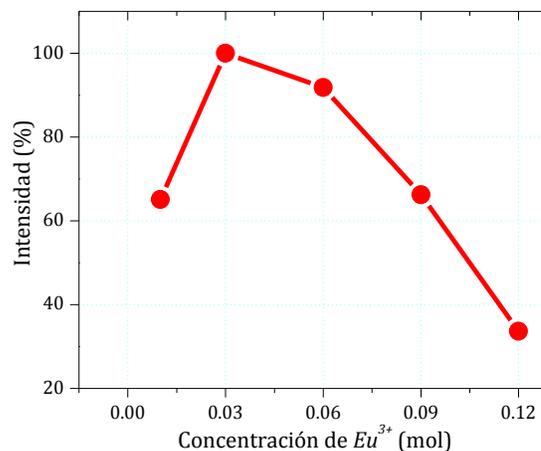
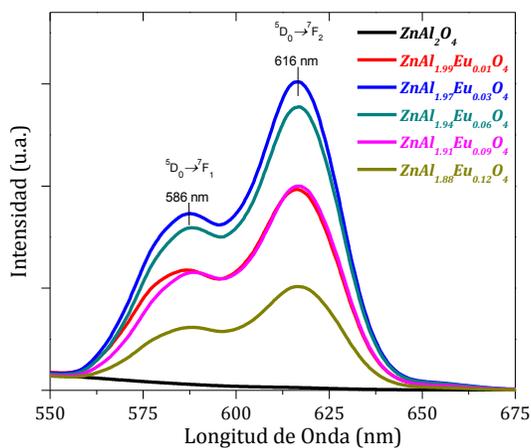
Referencias	89
Apéndice A. Marco Teórico	95
1 Luminiscencia	95
2 Centros Luminiscentes	96
3 Transiciones Electrónicas	98
4 Transferencia de Energía y Extinción de luminiscencia	100
5 Refinamiento de Estructuras Cristalinas por el Método de Rietveld	102
Apéndice B. Desarrollo Experimental	
1 Cantidades de Reactivos Necesarios para la Síntesis de $ZA:Eu^{3+}, Tb^{3+}$	106
2 Cantidades de Reactivos Necesarios para la Síntesis de $ZrO_2:Eu^{3+}, Tb^{3+}$	108
Anexo A	
1 Clasificación de Pigmentos	110
2 Tarjetas de Difracción	112
3 Radios Iónicos	115
Anexo B	
1 Datos Complementarios de la Serie $ZA:Eu^{3+}$	116
2 Datos Complementarios de la Serie $ZA:Tb^{3+}$	119
3 Datos Complementarios de la Serie $ZR:Eu^{3+}$	122
4 Datos Complementarios de la Serie $ZR:Tb^{3+}$	124
5 Participación en el XXIII International Materials Research Congress	126

Abreviaturas y Acrónimos

Å	Angstrom (10^{-10} m)
DCMA	Asociación de Productores de Colores Secos / <i>Dry Color Manufacturers Association</i>
EDS	Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersa / <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
ETR	Elementos de Tierras Raras
fcc	Red de Bravais cúbica centrada en caras
HRTEM	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución / <i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>
ICDD	Centro Internacional de Datos de Difracción / <i>International Centre for Diffraction Data</i>
Ind	Gramos de pureza industrial
ISO	Organización Internacional de Normalización / <i>International Organization for Standardization</i>
LED	Diodos de Emisión de Luz / <i>Light Emitting Diode</i>
Ln	Elementos de la serie de lantánidos
MT	Elementos de las series de metales de transición
nm	Nanómetros (10^{-9} m)
NPs	Nanopartículas
PL	Fotoluminiscencia / <i>Photoluminescence</i>
QD	Punto Cuántico / <i>Quantum Dot</i>
QP	Gramos químicamente puros
PF	Peso Fórmula
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido / <i>Scanning Electron Microscopy</i>
UMA	Unidad de Masa Atómica
XRD	Difracción de Rayos X / <i>X-Ray Diffraction</i>

ZA	Aluminato de Zinc
ZA:Eu ³⁺	Serie de fósforos de Aluminato de Zinc dopados con Europio (III)
ZA:Tb ³⁺	Serie de fósforos de Aluminato de Zinc dopados con Terbio (III)
ZR	Óxido de Zirconio
ZR:Eu ³⁺	Serie de fósforos de Óxido de Zirconio dopados con Europio (III)
ZR:Tb ³⁺	Serie de fósforos de Óxido de Zirconio dopados con Terbio (III)
λ	Longitud de Onda

Resumen Gráfico



Resumen

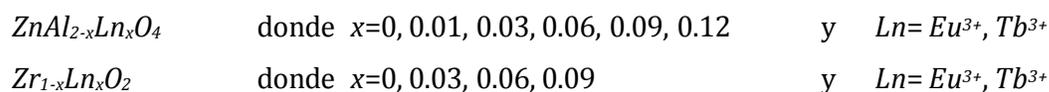
Los fósforos inorgánicos son materiales luminiscentes que al ser excitados con alguna forma de energía presentan emisión en la región visible del espectro electromagnético. Generalmente son óxidos metálicos cuya estructura cristalina llamada *estructura huésped* puede ser dopada con *iones activadores* de luminiscencia (cationes de metales de transición o lantánidos en muy baja concentración) adquiriendo la propiedad de emitir luz. Los cationes de lantánidos son usados como activadores de fluorescencia en fósforos dado que presentan líneas espectrales de emisión en la región visible del espectro electromagnético; tienen aplicaciones en pantallas de televisión y monitores, lámparas fluorescentes, fibras ópticas, láseres de estado sólido, entre otros. También se utilizan como pigmentos empleados en la señalización pública, legitimación de marcas y seguridad de documentos, en plásticos o en acabados artísticos [1].

Con el advenimiento de la nanociencia y la nanotecnología se conoce que algunas de las propiedades de los materiales pueden verse afectadas si el tamaño de sus partículas se encuentra dentro de la escala nanométrica [2]. Se ha encontrado que algunos nanofósforos inorgánicos exhiben propiedades ópticas diferentes a sus análogos en microescala, consecuentemente existe un amplio interés de estudio pues aunque se han comercializado productos que incorporan nanomateriales el entendimiento de sus propiedades aún es reducido [3-5].

Por otra parte, la DCMA clasifica a los pigmentos cerámicos en 14 grupos de acuerdo a su estructura cristalina (Anexo A-1) [6-7]. La estructura cristalina más común entre los pigmentos es la de tipo espinela; la espinela de $ZnAl_2O_4$ presenta estabilidad estructural a 1200°C por lo que es utilizada como pigmento cerámico en piezas de porcelana [8-9]. El ZrO_2 es otro óxido metálico que puede ser utilizado como pigmento cerámico pero cuya estructura cristalina se ha demostrado que varía dependiendo de la temperatura [10-11]. Tanto $ZnAl_2O_4$ como ZrO_2 son utilizados como pigmentos blancos (tono de mayor demanda industrial) y se han reportado como estructuras huéspedes de cationes activadores de fluorescencia como Ce^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Sm^{3+} , entre otros, con fines optoelectrónicos. Es decir, el estudio de su funcionamiento como pigmentos cerámicos luminiscentes es reducido [12-15]. Los pigmentos cerámicos comerciales (con tamaño de partícula en microescala) se producen por medio del conocido método cerámico cuya principal desventaja es la necesidad de una gran cantidad de energía térmica; los resultados de esta técnica suelen ser pigmentos poco cristalinos de tamaño y estequiometría variable que afectan directamente el color y la estabilidad del pigmento. Los pigmentos cerámicos que presentan tamaños de partícula del orden

micrométrico provocan una mala dispersión en el medio de aplicación. Además, la estabilidad estructural de los pigmentos puede variar una vez aplicado en los diferentes medios, si bien los pigmentos son sometidos a cierta temperatura durante su síntesis, el proceso de aplicación suele involucrar una temperatura de recocido superior que muchas veces modifica sus características ópticas y estructurales por lo que es necesario realizar estudios de estabilidad térmica en un intervalo amplio de temperaturas.

En este trabajo se da a conocer la síntesis, caracterización y los cambios en las propiedades estructurales y fluorescentes encontrados en dos tipos de fósforos nanoestructurados a utilizarse como pigmentos cerámicos. Los pigmentos se basan en dos estructuras huéspedes, $ZnAl_2O_4$ y ZrO_2 , dopadas de manera independiente con los cationes Eu^{3+} y Tb^{3+} a diferentes concentraciones. Las estequiometrías que presentan las disoluciones sólidas de tipo sustitucional son:



x representa la cantidad de moles de ion Ln^{3+} que sustituye las posiciones estructurales de los iones Al^{3+} o Zr^{4+} en cada estructura huésped. Las disoluciones sólidas de $ZnAl_2O_4$ se sintetizaron con el método de coprecipitación química de disoluciones acuosas mientras que las disoluciones sólidas de ZrO_2 se sintetizaron mediante el proceso sol-gel, ambas estructuras huéspedes fueron sometidas a posteriores tratamientos térmicos.

Se logró formar la fase cristalina de $ZnAl_2O_4$ a $900^\circ C$ tanto en la serie dopada con el ion Eu^{3+} como en la dopada con el ion Tb^{3+} con tamaños de partícula entre 6 y 10 nm. En ambas, el tamaño de partícula disminuye conforme la concentración de ion activador aumenta, este comportamiento se atribuye a la cantidad de defectos introducidos en el cristal. Los fósforos de $ZnAl_2O_4$ dopados a diferentes concentraciones de Europio (III) presentaron bandas de emisión en 616 y 586 nm correspondiendo de manera respectiva a las transiciones electrónicas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ del ion Eu^{3+} , las muestras dopadas con Terbio (III) presentaron varias bandas de emisión siendo la transición ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ del ion Tb^{3+} la más intensa en 545 nm. La intensidad de fluorescencia disminuye al aumentar el tamaño promedio de las partículas, además, el máximo de emisión en cada serie se obtuvo a una concentración de 0.03 mol de Eu^{3+} y 0.03 mol de Tb^{3+} , es decir, en las disoluciones sólidas $ZnAl_{1.97}Eu_{0.03}O_4$ y $ZnAl_{1.97}Tb_{0.03}O_4$. Ambas muestras mantuvieron su estructura cristalina estable a $1400^\circ C$. Sin embargo, con el aumento del tamaño de partícula la intensidad de emisión disminuyó. Los refinamientos Rietveld mostraron que el parámetro de red aumenta conforme aumenta la concentración de iones Eu^{3+} o Tb^{3+} en la estructura huésped y que los iones activadores se alojan dentro de la celda unitaria reemplazando las posiciones estructurales de los iones Al^{3+} .

A 500°C se obtuvieron las fases monoclinica y tetragonal de ZrO_2 sin dopar, respecto a las series dopadas con los cationes Eu^{3+} y Tb^{3+} se encontró que los iones activadores estabilizan las fases de mayor simetría (cúbica y tetragonal) gracias a las vacancias de oxígeno generadas por compensación de carga; conforme aumenta la concentración de dopante se estabiliza primero la fase tetragonal y después la cúbica. El diámetro de las partículas en este sistema mostró un tamaño máximo de 12 nm que disminuye en función del aumento en la concentración de ion activador, esto se atribuye a las distorsiones generadas por la diferencia de radios iónicos entre el dopante y el ion Zr^{4+} que al sustituirse forman defectos cristalinos. La muestra $Zr_{0.97}Eu_{0.03}O_{2-y}$ mostró una fase tetragonal estable de 500 a 1400°C mientras que la muestra $Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_{2-y}$ presentó una fase cúbica a temperaturas de 500 a 1000°C transformándose en tetragonal a 1100°C y manteniéndose así hasta 1400°C. Las transiciones de fase en este sistema son una aportación nueva de este trabajo ya que difieren considerablemente de las transiciones que presentan estos sistemas en el intervalo de microescala e inclusive en sistemas con tamaños de partícula nanométricos [10, 16-17]. Las transiciones electrónicas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ correspondientes al ion Eu^{3+} en fósforos de ZrO_2 se presentaron en 604 y 597 nm respectivamente, mientras que la banda correspondiente a la transición ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ del ion Tb^{3+} se ubicó en 547 nm. La intensidad máxima de emisión se obtuvo en las muestras con 0.03 mol de Eu^{3+} y 0.09 mol de Tb^{3+} , es decir, en las disoluciones sólidas $Zr_{0.97}Eu_{0.03}O_2$ y $Zr_{0.91}Tb_{0.09}O_2$. Contrario al comportamiento fluorescente encontrado para los fósforos de $ZnAl_2O_4$, la intensidad de emisión en los fósforos de ZrO_2 aumenta con el incremento en el tamaño de partícula.

La evaluación de los fósforos como nanopigmentos cerámicos luminiscentes en piezas de porcelana mostró que a pesar de estar mezclado con los componentes vítreos del esmalte las propiedades fluorescentes prevalecen.

Marco Teórico

1.1 Nanociencia y Nanotecnología

Es imposible tratar de definir a la nanociencia como alguna rama de la física, química o biología ya que en todas ellas surge el interés de estudiar un campo dimensional sumamente pequeño que sea capaz de dar una mejor explicación al mundo que nos rodea. La nanociencia es el estudio de los materiales que presentan, por lo menos en una de sus tres dimensiones, tamaños de 1 a 100 nm. Abarcando la ciencia a nanoescala, la ingeniería y la tecnología, la nanotecnología involucra la medición, modelación y manipulación de la materia a escala nanométrica [18-19].

En los nanomateriales se puede lograr la modificación o aparición de nuevas propiedades fisicoquímicas que difícilmente se observarían en jerarquías superiores. La más evidente es el cuantioso aumento del área superficial, por ejemplo, si un material estuviera compuesto sólo por cristales de tamaño nanométrico la fracción de átomos en superficie aumentaría permitiendo mayor contacto con otra sustancia y por ende se elevarían las velocidades de reacción. De esta forma las propiedades de un nanomaterial difieren de las del mismo material en escala micrométrica debido a que su tamaño es similar o menor al de muchos fenómenos físicos, por ejemplo, sus partículas son más pequeñas que el tamaño de la longitud de onda de la luz visible, esto provoca que el movimiento de sus electrones se restrinja a distancias muy cortas formando confinamientos cuánticos que a su vez desplazan los niveles de energía en función del tamaño del cristal [20-21].

Las nanopartículas (NPs) se definen como partículas sólidas cuyas dimensiones se encuentran en el intervalo de la nanoescala. Las NPs pueden ser cristalinas o amorfas y producidas a través de diferentes métodos de síntesis con enfoque químico o físico. Cuando las NPs son menores a 10 nm se denominan puntos cuánticos (QD). Los QD presentan un confinamiento cuántico fuerte que relaciona propiedades ópticas distintas directamente con su tamaño. Por ejemplo, en una suspensión coloidal de *CdSe* constituido por NPs de 2 nm, la suspensión es a simple vista de color amarillo y al excitarla con luz UV emite en longitudes de onda comprendidas entre 450 y 495 nm percibiéndose un color azul, pero si sus NPs miden en promedio 4 nm la suspensión es color naranja y emite en longitudes de onda comprendidas entre 570 y 590 nm percibiéndose un color amarillo [22]. Esta clase de fenómenos hace que las NPs muestren una gran variedad de propiedades únicas resultando ser sumamente atractivas para fabricar toda clase de dispositivos.

1.1.1 Óxidos Metálicos

Los óxidos metálicos desempeñan un papel sumamente importante en muchas áreas de la química, física y ciencias de los materiales. Pueden adoptar un gran número de geometrías cristalinas distintas y estructuras electrónicas de carácter conductor, semiconductor o aislante. Los óxidos metálicos se utilizan en la fabricación de circuitos electrónicos, sensores, piezoeléctricos, catalizadores, entre otros [23-25]. En escala micrométrica los óxidos metálicos suelen ser sistemas estables con estructuras cristalográficas bien definidas. Sin embargo, en tamaño nanométrico las energías de superficie y la estructura cristalográfica pueden crear cambios en la estabilidad termodinámica e inducir la modificación de las fases cristalinas o los parámetros de red. A medida que disminuye el tamaño de las NPs la fracción de átomos en superficie aumenta generando perturbaciones estructurales de tensión o deformación, incluso se ha reportado que, por ejemplo en ZrO_2 , los polimorfos no estables a temperatura y presiones ambientales se estabilizan a escala nanométrica [26]. Este tipo de estrés estructural está asociado al método de síntesis y puede disminuirse a medida que las NPs de los óxidos metálicos se calcinan, también se pueden utilizar sustratos o surfactantes durante el proceso de síntesis para inducir perturbaciones estructurales y lograr la formación de otras fases cristalinas. Con la disminución del tamaño de partícula, los óxidos metálicos pueden cambiar la magnitud del '*band gap*' afectando directamente su conductividad [23, 27-28].

1.1.2 Síntesis de Óxidos Metálicos

Existe una gran cantidad de investigaciones dedicadas a perfeccionar, afinar y descubrir técnicas experimentales que conduzcan a la obtención de materiales nanoestructurados. En este ámbito, las tecnologías que implican dimensiones geométricas mayores y tendencias de desarrollo hacia lo pequeño se denominan '*top-down*' mientras que las que ensamblan estructuras pequeñas para generar estructuras mayores se conocen como '*bottom-up*' [29-30]. Las técnicas más representativas del primer caso son: depósito químico en fase vapor, evaporación térmica y mecano-síntesis, las primeras dos consisten en volatilizar parte del material que se pretende depositar y con ayuda de un gas acarreador formar capas de unos pocos nanómetros sobre la superficie de un sustrato. Por otro lado, muchas de las técnicas que involucran mecano-síntesis se centran en crear reacciones en estado sólido por medio de procesos difusivos a escala atómica inducidos por las condiciones locales de presión y temperatura. La mayoría de estos métodos requieren de instrumentación costosa por su alta complejidad, en cambio las técnicas *bottom-up* emplean procesos químicos de bajo costo que inician desde el nivel iónico haciéndolos más

convenientes para la obtención de nanopartículas sumamente pequeñas. Algunos de los métodos empleados en las técnicas bottom-up son los que involucran la precipitación química y el proceso sol-gel, ambos utilizados en la síntesis de los óxidos metálicos a estudiar en esta tesis.

1.2 Fósforos

El primer registro de emisión de luz en materiales inorgánicos data de 1602 cuando el italiano Vincenzo Cascariolo encontró que el mineral barita ($BaSO_4$) podía emitir luz durante la noche si en el día se cargaba con luz solar. Poco después, en 1669, un comerciante y aficionado alquimista alemán, Hennig Brand, logró extraer de la orina una sustancia sólida que brillaba en la oscuridad la cual dio lugar al término fosforescencia del griego φωσφερειν (Fósforo) que significa 'portador de luz'. Posteriormente, en 1786, el poeta y también un gran coleccionista de minerales, Goethe, demostró que al enviar luces de colores a un cristal de barita sólo la luz azul inducía luminiscencia pero los demás no. En 1852, Georges Stokes observó un nuevo fenómeno de luminiscencia mientras estudiaba la fluorita al cual llamó fluorescencia y describió el *Desplazamiento de Stokes* que dicta que la longitud de onda emitida debe ser mayor a la longitud de onda de la radiación de excitación. En 1859 Edmond Becquerel demostró que la fluorescencia era de hecho un fenómeno de fosforescencia pero de muy corta duración e hizo hincapié en que la fluorescencia roja de la calcita ($CaCO_3$) se debía a la presencia de trazas de manganeso en el mineral identificando por primera vez el papel de los activadores de fluorescencia [31-33].

Recientemente y, desde que Thomas Alva Edison en los Estados Unidos inventara el bulbo de luz en 1879, la iluminación en ausencia de luz solar ha llegado a ser indispensable en la vida diaria. En el siglo XX las tecnologías de iluminación más eficientes fueron las lámparas de tungsteno, los dispositivos de cristal líquido y las pantallas de plasma. Sin embargo, en la actualidad se han desarrollado materiales luminiscentes de gran excelencia lumínica dominando el mercado con la tecnología LED. Esta nueva clase de dispositivos están compuestos principalmente por fósforos.

La luminiscencia se define como el fenómeno donde un material previamente excitado emite radiación visible. De acuerdo a la fuente de excitación la luminiscencia puede clasificarse en varios tipos, en este trabajo la fuente de excitación es radiación UV por lo que estará relacionada con fotoluminiscencia (Apéndice A-1).

Los fósforos inorgánicos deben su emisión de luz a la presencia de defectos en su estructura cristalina, algunos propios del cristal (intrínsecos) y otros generados por la incorporación de iones ajenos a la red (extrínsecos) como se observa en la Figura 1.1.

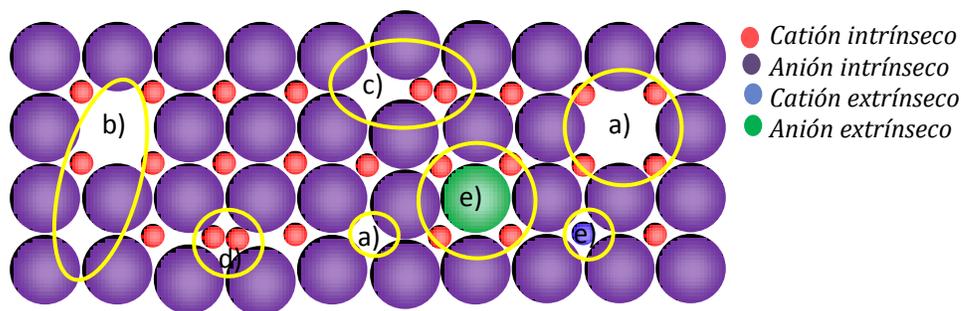


Figura 1.1. Defectos puntuales en una estructura cristalina. Los defectos son de tipo: a) Vacancias, b) Schottky, c) Frenkel, d) Intersticiales y e) Sustitucionales.

Algunos materiales de tipo intrínseco pueden presentar luminiscencia debido a la formación de sitios ópticamente activos generados por el atrapamiento de electrones en las posiciones de vacancias aniónicas, centros F luminiscentes [34-35]. Sin embargo, los fósforos inorgánicos fluorescentes generalmente se componen de un material cristalino que actúa como *estructura huésped* de impurezas extrínsecas conocidas como *iones activadores* de luminiscencia. La estructura huésped debe ser transparente a la radiación de excitación para que sea precisamente el ion activador quien ‘active’ la luminiscencia. En algunos casos se añaden otro tipo de impurezas que pueden o no mejorar la luminosidad; si sucede lo primero son conocidas como sensibilizadores pero si la reducen se consideran extintores de luminiscencia. En los materiales elaborados con sensibilizadores la absorción ocurre en éste y posteriormente la energía es transferida al ion activador aunque también puede suceder que sea la misma estructura huésped quien actúe como sensibilizador [1]. Un sitio cristalino, conformado por el ion activador y sus ligantes, es llamado centro luminiscente. El principal efecto de este centro es introducir nuevos niveles de energía en el gap del cristal huésped que permitan transiciones electrónicas con bandas ópticas en la región visible del espectro electromagnético. Las transiciones electrónicas en el ion activador se dan gracias a que la capa de valencia se encuentra electrónicamente incompleta, por excelencia los elementos que cumplen este requisito son los metales de transición (MT) y los elementos de tierras raras (ETR) cuyas transiciones electrónicas están sujetas a la influencia electrostática que ejercen los átomos vecinos en la estructura cristalina, concepto mejor conocido como teoría del campo cristalino. En particular, los activadores del grupo de los lantánidos (*Ln*) tienen propiedades íntimamente relacionadas con los orbitales *4f*, la amplitud radial de su función es menor que la de los orbitales *5s* y *5p* por lo que la estabilización del campo cristalino no influye en gran medida con sus propiedades espectroscópicas, como es el caso de los MT, mostrando por lo general líneas espectrales definidas y prácticamente insensibles a la naturaleza de los ligantes (Apéndice A-2) [36-37].

1.2.1 Nanofósforos y Factores que Afectan su Color de Emisión

Para explotar las nuevas tecnologías de iluminación es necesario estudiar las propiedades de los nanomateriales luminiscentes. Las propiedades ópticas de algunos sistemas nanoestructurados cambian drásticamente si sus partículas tienen tamaños menores a 10 nm dado que los fenómenos de absorción y de luminiscencia se ven afectados por la manera en que interactúa la radiación electromagnética en un material con electrones confinados. En semiconductores inorgánicos la banda prohibida (*band gap*) puede ser manipulada cambiando el tamaño de las NPs y la composición del sistema con el fin de modificar sus propiedades ópticas, incluso la posición espectral de emisión puede desplazarse hasta ocupar todo el espectro visible simplemente variando el tamaño de partícula.

Tabla 1.1. Fósforos inorgánicos fluorescentes y sus aplicaciones.

Color Emisión	Aplicaciones				
	Tubos de rayos catódicos y de proyección	Pantallas de plasma	Lámparas fluorescentes	Detección de rayos X	LED's
UV			$Ba_2SiO_5:Pb^{2+}$ $CeMgAl_{11}O_{19}$ $LaPO_4:Ce^{3+}$ $SrB_4O_7:Eu^{2+}$		
Azul	$ZnS:Ag^+,Cl^-$ $ZnS:Ag^+,Al^{3+}$	$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$	$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ $SrAl_{14}O_{25}:Eu^{2+}$ $Sr(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$	$NaI:Tl^+$ $Ba(F,Br):Eu^{2+}$ $LaBr_3:Ce^{3+}$ $Bi_4Ge_3O_{12}$ $Gd_2SiO_5:Ce^{3+}$	
Verde	$ZnS:Cu^+,Al^{3+}$ $ZnS:Cu^+,Au^+,Al^{3+}$ $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ $Y_2SiO_5:Tb^{3+}$ $LaOCl:Tb^{3+}$	$(Y,Gd)BO_3:Tb^{3+}$ $BaAl_{12}O_{19}:Mn^{2+}$ $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}, Mn^{2+}$	$GdMgB_5O_{10}:Ce^{3+},Tb^{3+}$ $LaPO_4:Ce^{3+},Tb^{3+}$ $CeMgAl_{11}O_{19}:Tb^{3+}$ $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$	$CsI:Tl^+$ $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$	
Amarillo			$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$		
Rojo	$Y_2O_2S:Eu^{3+}$ $Y_2O_3:Eu^{3+}$	$Y_2O_3:Eu^{3+}$ $(Y,Gd)(P,V)O_4:Eu^{3+}$	$Y_2O_3:Eu^{3+}$	$(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}, Pr^{3+}$	
Blanco	$ZnS:Ag^+$ $(Zn,Cd)S:Ag^+$		$Ca_5(PO_4)_3(F,Cl):Sb^{3+}, Mn^{2+}$		$(Y,Gd)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$

Debido a las bandas de absorción y emisión (en la región visible e infrarrojo cercano del espectro electromagnético) los fósforos fluorescentes activados con ETR tienen un sinnúmero de aplicaciones. Los

QD de fósforos orgánicos generalmente se usan como pruebas para identificar, cuantificar y localizar la presencia de iones metálicos en ambientes fisiológicos [38] mientras que los QD de fósforos inorgánicos se utilizan principalmente en dispositivos optoelectrónicos como lámparas fluorescentes, tubos de rayos catódicos o de proyección, diodos emisores de luz (LED's), láseres, incluso como marcadores biológicos [39-41]. En la Tabla 1.1 se muestra el color de emisión y las aplicaciones más importantes de fósforos inorgánicos fluorescentes representativos.

Muchos iones activadores muestran emisión a diferentes longitudes de onda dependiendo de la estructura huésped. Por ejemplo, se ha reportado que la posición espectral de la emisión del ion Eu^{2+} varía de acuerdo a la covalencia de la estructura huésped, tal como se muestra en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Posición espectral de la línea de emisión del ion Eu^{2+} en diferentes estructuras huésped.

Estructura Huésped	Emisión (nm)
SrB_4O_7	368
$Sr_2P_2O_7$	420
$BaMgAl_{10}O_{17}$	453
$Sr_4Al_{14}O_{25}$	490
Ba_2SiO_4	505
$SrGa_2S_4$	535
Sr_2SiO_4	575
SrS	615

En la estructura huésped de SrB_4O_7 el ion Eu^{2+} emite en la región UV del espectro electromagnético, sin embargo, en la estructura huésped de SrS la emisión se da en 615 nm. Es decir, la longitud de onda de emisión aumenta en función del incremento en la covalencia del cristal [39]. Este fenómeno abre la posibilidad de cambiar, dentro de ciertos límites, los espectros de emisión y de excitación para el diseño de nuevos dispositivos de acuerdo a las necesidades requeridas.

En la década de los 90's, el estudio de los QD dopados con tierras raras comenzó a tener gran auge. Hubo una serie de publicaciones acerca del ZnS dopado con Mn^{2+} el cual resultó ser un material luminescente altamente eficiente. Bhargava, *et al.* argumentaron que debido a la interacción de los estados electrónicos del Mn^{2+} con la red huésped algunas transiciones ópticamente prohibidas se vuelven permitidas, por ejemplo, la transición ${}^4T_1-{}^6A_1$ prohibida se vuelve permitida si se incorpora en un sitio sin simetría de inversión (Apéndice A-3). La posición de la banda de emisión en $ZnS:Mn^{2+}$ nanométrico sufre un corrimiento hacia longitudes de onda más cortas en comparación con el $ZnS:Mn^{2+}$ micrométrico, entendiéndose que debido a la fuerte interacción de los estados del Mn^{2+} con la red huésped algunas transiciones se vuelven permitidas [8]. Por otro lado, el $Y_2O_3:Eu^{3+}$ es

un fósforo de bastante importancia debido a sus múltiples aplicaciones, ha sido estudiado tanto a nivel nanométrico como micrométrico por Konrad, *et al.* quienes demostraron que el $Y_2O_3:Eu^{3+}$ exhibe una banda de emisión en 340 nm con tamaños de partícula que van de 10 nm a 10 μ m, por consiguiente anunciaron que el confinamiento cuántico no era de vital importancia para este fósforo [42].

Como puede apreciarse las propiedades ópticas de los fósforos no se pueden generalizar ni predecir, su diseño consistirá en la selección de una estructura huésped, un ion activador y una ruta de síntesis adecuada, que en conjunto con el tamaño de partícula obtenido, determinen las propiedades de luminiscencia. El presente trabajo tiene como objetivo general sintetizar, caracterizar y determinar el desempeño de compuestos fluorescentes basados en nanoestructuras de óxidos metálicos dopados con lantánidos. Contempla dos tipos de estructuras huéspedes: el $ZnAl_2O_4$ (ZA, Aluminato de Zinc) y el ZrO_2 (ZR, Óxido de Zirconio) así como dos iones activadores de luminiscencia: Eu^{3+} y Tb^{3+} . La primer estructura huésped pertenece al grupo de las espinelas mientras que el Óxido de Zirconio presenta tres estructuras polimórficas. Ambas fueron seleccionadas por presentar temperaturas de fusión elevadas (1952 y 2680°C, respectivamente) es decir, presentan una gran estabilidad térmica que las hace adecuadas para utilizarse como pigmentos cerámicos blancos luminiscentes [3, 13, 43-44].

1.3 Estructuras Huésped

Los óxidos metálicos utilizados como estructuras huésped en este trabajo forman parte del grupo de las espinelas y de los óxidos metálicos de tipo MO_2 . Algunas de sus características cristalinas se describen a continuación.

1.3.1 Estructuras de Tipo Espinela

Los óxidos metálicos del grupo de las espinelas, con fórmula general AB_2O_4 , se denominan óxidos mixtos ya que están compuestos por más de un tipo de ion, o el mismo, en diferentes estados de oxidación. Dado que existen ocho cargas negativas las espinelas pueden balancearlas con cationes de carga 2:3, 4:2 o 6:1 [45-46]. La celda unitaria contiene iones de tipo A^{2+} en una disposición cúbica centrada en las caras (fcc), 32 sitios estructurales octaédricos y 64 sitios tetraédricos. Los cationes A^{2+} y B^{3+} se acomodan en el arreglo estructural en una forma permitida llenando la mitad de las posiciones octaédricas disponibles y una octava parte de las posiciones tetraédricas. Esto significa que hay 8 sitios tetraédricos y 16 sitios octaédricos ocupados en la celda unidad. Con base en esto, se definen dos tipos de arreglos: si los 8 cationes A^{2+} se sitúan en los intersticios tetraédricos

permitidos y los 16 cationes B^{3+} en los huecos octaédricos se denomina *espinela normal*. La fórmula general puede expresarse como $[A]_t[B_2]_oO_4$ donde el subíndice t representa sitios estructurales con simetría tetraédrica y el subíndice o sitios estructurales con simetría octaédrica. Si los 8 cationes A^{2+} se sitúan ocupando la mitad de los huecos octaédricos permitidos y la otra mitad es ocupado por 8 cationes B^{3+} (el resto de los cationes B^{3+} en los intersticios tetraédricos) el resultado será una *espinela inversa* de fórmula $[B]_t[A,B]_oO_4$. La Figura 1.2 muestra la estructura cristalina para la espinela normal 2:3 de $MgAl_2O_4$ quien da nombre a esta familia de compuestos.

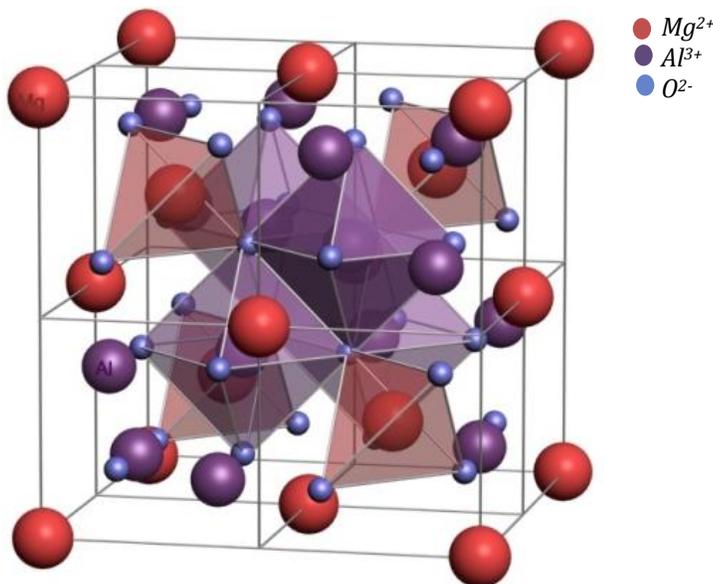


Figura 1.2. Estructura cristalina de la espinela normal 2:3 de $MgAl_2O_4$.

El Aluminato de Zinc, también conocido como Gahnita, es una espinela 2:3 de tipo normal, es decir, en su estructura cristalina se encuentran 8 iones Zn^{2+} en huecos tetraédricos y 16 cationes de Al^{3+} ocupando sitios octaédricos.

Tabla 1.3. Descripción cristalográfica de $ZnAl_2O_4$ con grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (227).

Átomos	Posición Wyckoff	Simetría de sitio	Posición		
			x	y	z
Zn	8a	$\bar{4}3m$	0.1250	0.1250	0.1250
Al	16d	$\bar{3}m$	0.5000	0.5000	0.5000
O	32e	$\bar{3}m$	x	x	x

El patrón de difracción cristalográfico aprobado por el ICDD corresponde a la tarjeta PDF No.05-0669 (Anexo A-2) donde se especifican las características de la celda unitaria con grupo espacial

$Fd\bar{3}m$ (227) y parámetro de red $a= 8.0848 \text{ \AA}$. En la Tabla 1.3 se resumen algunas características cristalográficas del grupo espacial asignado para el Aluminato de Zinc [47].

El $ZnAl_2O_4$ es utilizado en varios campos industriales gracias a sus propiedades catalíticas, resistencia mecánica, estabilidad térmica y por tener un amplio 'band gap' que le brinda una excelente transparencia óptica (3.8e.V). Sin embargo, cuando las partículas de Aluminato de Zinc alcanzan tamaños nanométricos se pueden modificar algunas de sus propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas y químicas [48].

1.3.2 Polimorfos de ZrO_2

El Óxido de Zirconio, también llamado Zirconia, presenta comúnmente tres polimorfos dependiendo de la temperatura [3, 13]:

a) Monoclínico. Fase estable a temperaturas inferiores de 1170°C donde cada ion Zr^{4+} está rodeado por siete iones de oxígeno (Figura 1.3a). De forma idealizada el Zr^{4+} está coordinado con 4 iones de oxígeno en un plano y 3 iones oxígeno en el otro. El patrón de difracción cristalográfico corresponde a la tarjeta PDF No. 80-0966 con celda unitaria de grupo espacial $P2_1/c$ (14) y parámetros de red $a=5.144 \text{ \AA}$, $b=5.133 \text{ \AA}$, $c=5.347 \text{ \AA}$ y $\beta=98.88^\circ$ (Anexo A-2).

b) Tetragonal. Fase estable a temperaturas que oscilan de 1170 a 2370°C donde cada ion Zr^{4+} está rodeado por ocho iones oxígeno (Figura 1.3b). El patrón de difracción cristalográfico corresponde a la tarjeta PDF No. 88-1007 con celda unitaria de grupo espacial $P4_2/nmc$ (137) y parámetros de red $a=3.5984 \text{ \AA}$ y $c=5.152 \text{ \AA}$ (Anexo A-2).

c) Cúbico. Fase estable entre 2370°C y la temperatura de fusión aproximada en 2680°C . Cada ion Zr^{4+} está coordinado con ocho iones de oxígeno equidistantes formando una red fcc (Figura 1.3c). El patrón de difracción cristalográfico corresponde a la tarjeta PDF No. 49-1642 con celda unitaria de grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (225) y parámetro de red $a=5.128 \text{ \AA}$ (Anexo A-2).

En la práctica las fases monoclínica y tetragonal se pueden considerar como fases distorsionadas de la cúbica. En la Tabla 1.4 se resumen algunas características cristalográficas del polimorfo cúbico del Óxido de Zirconio.

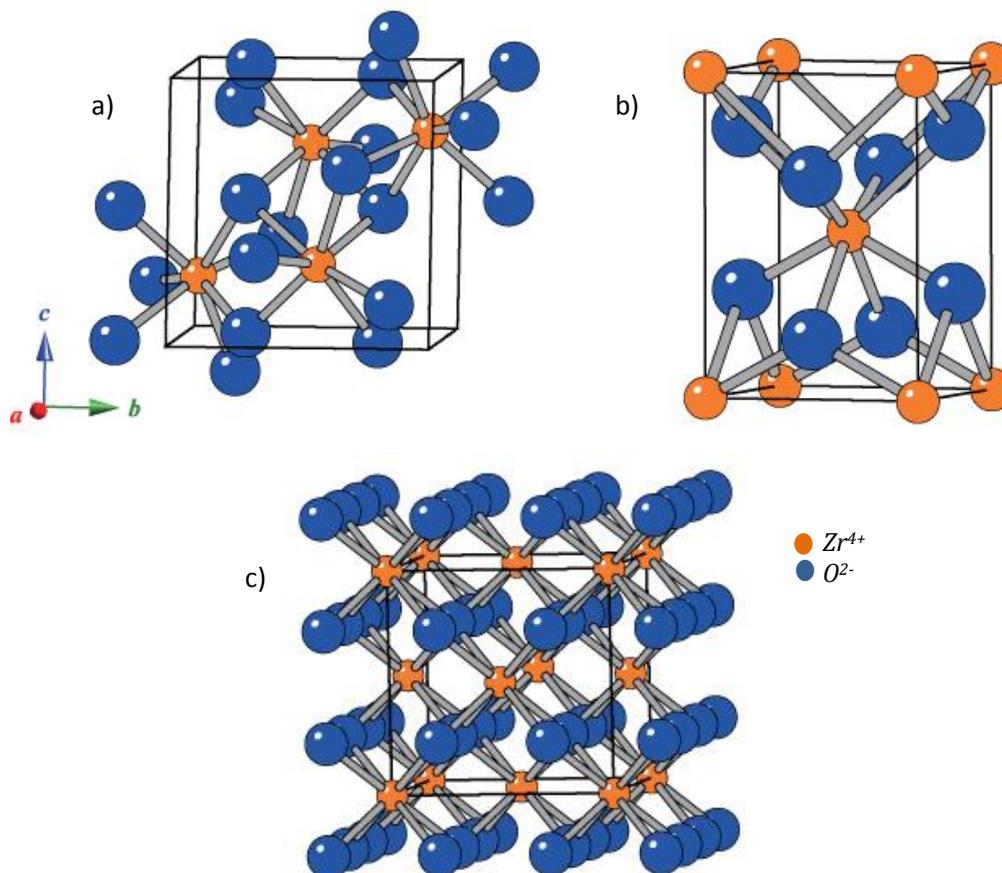

 Figura 1.3. Polimorfos de ZrO_2 donde a) monoclinico, b) tetragonal y c) cúbico.

 Tabla 1.4. Descripción cristalográfica de ZrO_2 con grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (227).

Átomos	Posición Wyckoff	Simetría de sitio	Posición		
			x	y	z
Zr	4a	$m\bar{3}m$	0.0000	0.0000	0.0000
O	8c	$\bar{4}3m$	0.2500	0.2500	0.2500

El polimorfo monoclinico no tiene aplicaciones prácticas debido a que el material presenta un desmoronamiento fácil. En contraste, los polimorfos de alta temperatura muestran excelentes propiedades como alta tenacidad, baja conductividad térmica, resistencia a la corrosión, entre otras. La fase tetragonal se emplea en el manejo de metales fluidos así como en la fabricación de troqueles de extracción por su elevada dureza y resistencia al desgaste, además, es un compuesto biocompatible por lo que su uso se ha extendido a la fabricación de prótesis de cadera, rodilla y piezas dentales. La fase cúbica posee una excelente conductividad iónica y es usada, por ejemplo, como sensor de oxígeno y adsorbente de gases en cámaras de vacío. A escala micrométrica el Óxido

de Zirconio se estabiliza industrialmente a temperatura ambiente en su polimorfo tetragonal o cúbico con la adición de óxidos refractarios tales como CaO , MgO e Y_2O_3 [50].

Empleando condiciones ambientales y, en escala micrométrica, el polimorfo monoclinico del Óxido de Zirconio puro es el más fácil de obtener, esto reside en que su número de coordinación igual a 7 se ve favorecido por la naturaleza covalente de los enlaces $Zr-O$ que promueven números de coordinación más bajos [51-52]; al incrementar la temperatura de calcinación la concentración de vacancias de oxígeno aumenta por lo que para acomodar estas vacancias térmicamente generadas, la estructura cambia a otra con un número de coordinación igual a 8 (fases cúbica y tetragonal). La estabilidad de la fase tetragonal requiere pequeñas concentraciones de vacancias mientras que la fase cúbica requiere un número mucho mayor. Para estabilizar las fases cubica y tetragonal a temperatura ambiente se pueden sustituir iones Zr^{4+} por cationes divalentes o trivalentes generando, por equilibrio de carga en la red, vacancias de oxígeno. Algunos estudios han demostrado que si el ZrO_2 es de tamaño nanométrico se puede estabilizar la fase tetragonal a temperatura ambiente sin necesidad de impurezas [3, 53-55]. En la actualidad se están investigando nuevas formas de síntesis con el objetivo de lograr cada vez tamaños menores y fases estables que permitan aprovechar las características fisicoquímicas del Óxido de Zirconio.

1.4 Iones Activadores de Luminiscencia

Los iones activadores de luminiscencia utilizados en la síntesis de los fósforos de ZA y ZR son el ion Eu^{3+} y el ion Tb^{3+} . Sus características luminiscentes se especifican a continuación.

1.4.1 Eu^{3+}

El ion Eu^{3+} es un excelente ion activador cuya configuración $4f^6$ brinda una intensa emisión fluorescente roja debido a las transiciones electrónicas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$). Puesto que el nivel 5D_0 no presenta desdoblamiento por influencia del campo cristalino ($J=0$) las transiciones radiativas se llevan a cabo en los diferentes niveles 7F_J .

Si el ion Eu^{3+} ocupa una posición en la red cristalina donde se existe simetría de inversión, entonces las transiciones ópticas de dipolo eléctrico entre los niveles de la configuración $4f^n$ estarán estrictamente prohibidas por regla de Laporte. Sin embargo, estas pueden llevarse a cabo como transiciones dipolares magnéticas o como transiciones vibrónicas permitidas. Si no hay simetría de inversión en el sitio donde se encuentra el ion activador los componentes del campo cristalino pueden mezclarse con estados de paridad opuesta dentro de los niveles de la configuración $4f^n$ y las transiciones dipolares eléctricas no quedan estrictamente prohibidas. En el ion Eu^{3+} las transiciones

$\Delta J = \pm 2$ y ± 4 son hipersensibles a este efecto, incluso si la desviación de la simetría del sitio cristalino es muy pequeña pudiéndose observar cambios en el espectro de emisión. Si se analiza la relación de intensidades entre las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ se puede hacer una aproximación a la simetría del sitio estructural del Eu^{3+} . Este parámetro es definido como relación asimétrica R :

$$R = \frac{I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)}{I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)} \quad (1)$$

donde I es la intensidad de las líneas de emisión asociadas a una transición específica en el espectro de emisión. La proporción asimétrica sigue la evolución de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ que es especialmente sensible al campo cristalino, R aumenta cuando la simetría del sitio disminuye [56].

1.4.2 Tb^{3+}

El ion Tb^{3+} como activador de fluorescencia presenta transiciones ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) las cuales son principalmente verdes. Frecuentemente hay una contribución considerable de la emisión de niveles más altos ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ lo que genera una emisión esencialmente azul. Sin embargo, la probabilidad de emisión de estados 5D_3 disminuye cuando incrementa la concentración de Tb^{3+} debido a un mecanismo de auto extinción. La relación de emisiones desde 5D_3 o 5D_4 depende no sólo de la concentración del ion Tb^{3+} , sino también de la estructura huésped.

Las transiciones ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ presentan una línea de emisión más intensa para casi todas las estructuras huéspedes en aproximadamente 550 nm si la concentración de Tb^{3+} es alta. La razón es que esta transición tiene una mayor probabilidad de ocurrir de manera que involucre un dipolo eléctrico o un dipolo magnético [56].

1.5 Disoluciones Sólidas

Los defectos en un cristal pueden ser de tipo intrínseco, si ellos no cambian la estequiometría del compuesto cristalino y, de tipo extrínseco si están relacionados con impurezas o dopantes que cambian la estequiometría del cristal. En este último caso los dopantes o impurezas pueden ocupar sitios intersticiales o pueden sustituir átomos o iones dentro de la red del cristal. Una disolución sólida es una fase cristalina que tiene composición variable pudiendo ser de tipo sustitucional o intersticial. En las disoluciones sólidas de tipo sustitucional los iones dopantes pueden diferir en un 15-20% en radio iónico respecto al ion que van a sustituir y tener igual o diferente número de oxidación. Existirán fenómenos de expansión o compresión en la red debido a la diferencia de radios

iónicos que pueden llegar a formar una nueva fase cristalina. Un ejemplo de una disolución sólida de tipo sustitucional es el óxido formado cuando reaccionan Al_2O_3 y Cr_2O_3 a altas temperaturas; la disolución sólida final se puede formular como $Cr_xAl_{2-x}O_3$ donde $0 \leq x \leq 2$, los iones Cr^{3+} están distribuidos al azar en sitios cristalinos octaédricos que originalmente son ocupados por iones Al^{3+} en la estructura huésped de Al_2O_3 .

Las técnicas experimentales más utilizadas para estudiar disoluciones sólidas son las que involucran difracción de rayos X, cambios en la densidad y cambios en las propiedades electrónicas. La técnica de difracción de rayos X (método de polvos) es muy valiosa para estudiar disoluciones sólidas cuando se realizan refinamientos Rietveld, se pueden obtener parámetros de red de celdas unitarias así como los factores de ocupación de los dopantes en la estructura huésped [57]. A diferencia de un material compuesto una disolución sólida se identifica como un solo tipo de material mientras que por definición un material compuesto está formado de 2 o más componentes distinguibles físicamente y separables mecánicamente, presentan fases químicamente distintas y completamente insolubles entre sí que al mezclarse provocan que sus propiedades mecánicas sean superiores a las que presenta uno solo de sus componentes [58].

1.5.1 Disolución Sólida $ZnAl_{2-x}Ln_xO_4$

En la estructura cristalina de $ZnAl_2O_4$ los cationes Zn^{2+} o Al^{3+} pueden ser sustituidos por iones Ln^{3+} . Sin embargo, la sustitución se verá favorecida hacia los huecos octaédricos de Al^{3+} que a los huecos tetraédricos de Zn^{2+} . El primer caso se favorece por la igualdad de cargas entre el dopante y el ion a sustituir, además se satisface un número de coordinación elevado y semejanza en radios iónicos (Anexo A-3). Acorde a lo anterior, la estructura huésped de ZA puede formar una disolución sólida de tipo sustitucional con iones activadores de fluorescencia siguiendo las relaciones estequiométricas: $ZnAl_{2-x}Eu_xO_4$ y $ZnAl_{2-x}Tb_xO_4$, donde x representa la concentración teórica del ion activador sustituyendo posiciones estructurales del ion Al^{3+} en el cristal y cuya concentración debe ser necesariamente pequeña para presentar luminiscencia evitando mecanismos de autoextinción (Apéndice A-4).

1.5.2 Disolución Sólida $Zr_{1-x}Ln_xO_{2-y}$

La estabilización de la fase cúbica y tetragonal del ZrO_2 con pequeñas cantidades de cationes trivalentes equivale a elaborar una disolución sólida sustitucional si estos reemplazan los sitios estructurales del ion Zr^{4+} . El reemplazo se ve favorecido porque el radio iónico del Zr^{4+} es cercano al de los iones Tb^{3+} o Eu^{3+} (Anexo A-3) de tal manera que el Óxido de Zirconio puede funcionar como

estructura huésped siguiendo las relaciones estequiométricas: $Zr_{1-x}Eu_xO_{2-y}$ y $Zr_{1-x}Tb_xO_{2-y}$, donde x representa la concentración teórica del ion activador en las posiciones estructurales del Zr^{4+} capaz de exhibir fluorescencia y y las vacancias de oxígeno generadas. Cuando se sustituyen dos cationes $4+$ por dos cationes de carga $3+$ se induce la generación de una vacancia de oxígeno necesaria para la electroneutralidad de cargas en el cristal, como se muestra en la Figura 1.4. Esta sustitución se puede describir de la siguiente manera:



donde Eu'_{Zr} indica que un ion Eu^{3+} está en el sitio estructural correspondiente a un Zr^{4+} con una carga aparentemente negativa y V_o'' es la vacancia en el sitio de un oxígeno con una diferencia de carga neta doblemente positiva respecto a la red.

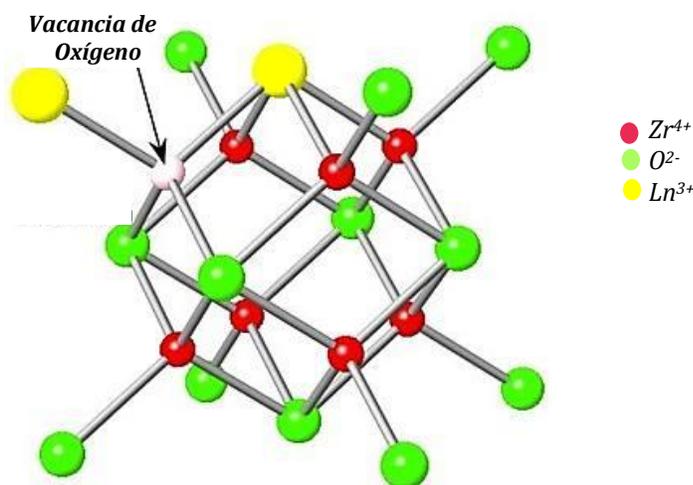


Figura 1.4. Vacancia de oxígeno formada al sustituir dos iones Zr^{4+} por dos iones de Ln^{3+} .

Si esta vacancia se encuentra en el centro de un grupo de celdas la estructura cristalina tenderá a relajarse por cuestión puramente coulombica desplazando sus iones debido a que la vacancia con carga positiva atrae a los iones oxígeno vecinos mientras que repele a los iones Zr^{4+} más próximos tal como se muestra en la Figura 1.5.

Fabris, *et al.* proponen a este fenómeno como el responsable de la estabilidad de las fases cúbica y tetragonal a temperatura ambiente, justificándolo teóricamente con simulación dinámica donde la fase cristalina está en función de la cantidad de vacancias generadas por la concentración de iones activadores [59].

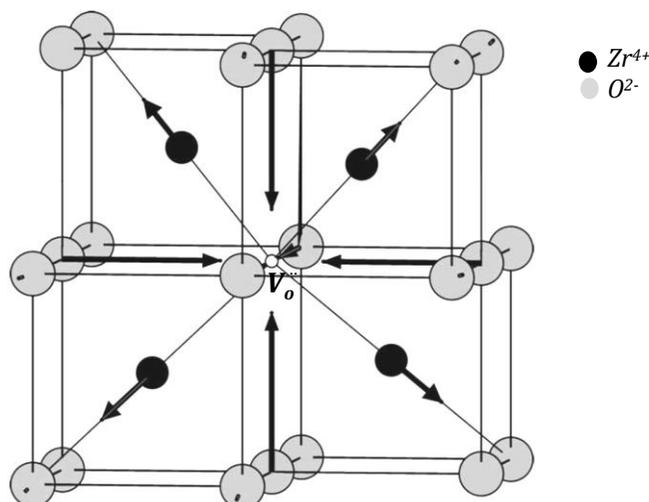


Figura 1.5. Relajamiento estructural creado por efecto de vacancia de oxígeno (V_o).

Esta transformación de estado sólido, también llamada transformación martensítica, tiene la peculiaridad de ser una transformación no difusiva e implica que mediante pequeños desplazamientos coordinados de los átomos y un leve cambio en el volumen de la celda se constituye una nueva fase cristalina.

1.6 Síntesis de Fósforos

Los métodos de síntesis utilizados en este trabajo de tesis son la coprecipitación química para los fósforos de $ZnAl_2O_4$ y el proceso sol-gel para los fósforos de ZrO_2 , ambos métodos corresponden al tipo de técnicas 'bottom-up' y han sido utilizados ampliamente en la síntesis de distintos tipos de fósforos, por ejemplo $BaGd_2Ti_4O_{13}:Eu^{3+}$, $Y_2O_3S:Eu^{3+}$, Mg^{2+} , Ti^{4+} , $Sr_2P_2O_7:Ce^{3+}$, Tb^{3+} entre muchos otros [60-62].

La coprecipitación química y el proceso sol-gel se caracterizan por ser métodos simples y rentables, es decir, que la infraestructura y equipamiento necesario es mínimo dado que las reacciones pueden llevarse a cabo de manera espontánea bajo condiciones ambientales [60, 63].

1.6.1 Coprecipitación Química

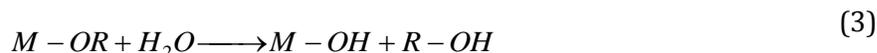
Los métodos de precipitación química en medio acuoso representan los procesos más utilizados para la síntesis de materiales cerámicos debido a que son fácilmente escalables a nivel industrial con principales ventajas de simplicidad y bajo costo [64]. La coprecipitación química consiste en precipitar simultáneamente al menos dos compuestos en disolución acuosa con el fin de lograr un

sólido que contenga a todos los cationes en la misma estructura. Se suele desarrollar por un goteo lento del agente precipitante sobre la disolución en agitación, una vez que la disolución se satura con el producto se forma un precipitado a través de procesos de nucleación. Después de que los núcleos son formados su crecimiento procede usualmente por difusión de especies químicas que se incorporan a la superficie de los núcleos formando así nanopartículas. El control del tamaño y la homogeneidad química es difícil de alcanzar, sin embargo, frecuentemente se utilizan surfactantes para optimizar las características morfológicas del sólido requerido [1, 65-66]. Muy a menudo y, dependiendo de la temperatura de formación de fase del óxido metálico deseado, el precipitado se calcina para promover la reorganización estructural, aumentar la cristalinidad y/o definir la fase cristalina.

1.6.2 Proceso Sol-gel

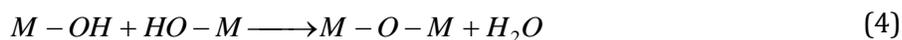
El proceso sol-gel es una ruta química suave que permite la síntesis de materiales altamente dispersos de gran pureza y homogeneidad a escala molecular. Es adecuado para el control a escala nanométrica de la forma, tamaño y composición de óxidos metálicos. Implica la evolución de redes inorgánicas a través de la formación de una suspensión coloidal (sol) y la gelificación del sol para formar una red tridimensional sólida que se extiende por toda la matriz líquida (gel). El mecanismo general para el proceso sol-gel se basa en la polimerización a través de la hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos de tipo $M(OR)_Z$ donde $M = Si, Ti, Zr, Al, Sn, o Ce$; R es un grupo alcoxi y Z es el estado de oxidación del metal. Las reacciones propuestas para este proceso son las siguientes:

1. Hidrólisis de alcóxidos:



2. Polimerización:

a) Formación de puentes de oxígeno por condensación acuosa.



b) Formación de puentes de oxígeno por condensación alcohólica:



La reacción de hidrólisis reemplaza grupos alcóxidos (-OR) por grupos hidroxilo (-OH), las reacciones de condensación subsiguientes involucran a los grupos *M-OH* para producir puentes *M-O-M* y subproductos de agua o alcohol por lo que la cantidad de agua y el pH son los parámetros principales que controlan el mecanismo de gelificación. Una vez que se produce el gel se lleva a cabo un proceso de nucleación y crecimiento donde se define el tamaño de las partículas y su distribución; posteriormente ocurre la aglomeración de partículas que determina la estructura del sólido final; finalmente, con la descomposición de los grupos orgánicos por calcinación del material se produce una reorganización estructural que aumenta la cristalinidad del óxido metálico definiendo la fase, la morfología y composición química de las partículas [10, 67].

1.7 Pigmentos Cerámicos

Aunque los términos nanociencia y nanotecnología son relativamente nuevos, la humanidad ha utilizado sistemas nanoparticulados desde tiempos ancestrales. La copa de Licurgo es quizás el ejemplo más conocido. Ésta es una copa romana de cristal cuyo origen se remonta al siglo IV d.C. y que llamó la atención debido a que cuando se ilumina de modo que refleje la luz es posible apreciar un color verde amarillento, pero cuando la luz es transmitida el color cambia a rojo rubí. Al parecer, los artesanos romanos habían descubierto que al añadir un pigmento compuesto por partículas diminutas (menores a 50 nm) de oro y plata en una proporción concreta, las copas u objetos realizados con esta técnica adquirirían propiedades ópticas inusuales [68].

La palabra 'pigmento' de origen latino *pigmentum*, indica la decoración por color. En la edad media esta palabra era designada a cualquier tipo de sustancia que impartiera color, desde extractos vegetales o animales, hasta óxidos metálicos. Actualmente, siguiendo los estándares de clasificación, un pigmento se define como una sustancia constituida por pequeñas partículas cristalinas insolubles en el medio de aplicación, característica que los distingue de los colorantes los cuales son retenidos en el sustrato por medio de formación de enlaces, los pigmentos como partículas sólidas apenas se ven afectados física y químicamente por el soporte conservándose intactos durante el proceso de aplicación.

En base a su composición química se pueden clasificar en pigmentos orgánicos e inorgánicos; contrario a los pigmentos orgánicos, los pigmentos inorgánicos se caracterizan por tener un menor costo de producción, mayor resistencia al calor y a la descomposición fotoquímica, aunque los pigmentos orgánicos llegan a brindar un color más intenso [69]. Existe una diversidad de áreas para el uso de pigmentos, por ejemplo: pinturas, esmaltes, plásticos, barnices, tintas de impresión, materiales de construcción, cosméticos, cerámicas, vidrios, arte, entre muchos otros.

Los materiales cerámicos, del griego *keramikos* que significa ‘cosa quemada’, son materiales inorgánicos con altas temperaturas de fusión, buenos aislantes eléctricos y térmicos, capaces de mantener sus características mecánicas a elevadas temperaturas. Estos materiales ofrecen una elevada resistencia al ataque químico y adquieren sus propiedades de manera posterior a un tratamiento térmico [50]. Con pocas excepciones, los pigmentos cerámicos se componen principalmente de óxidos metálicos, sulfuros, hidróxidos, silicatos, sulfatos o carbonatos. Sus constituyentes cuentan con una estructura cristalina bien definida y son capaces de ofrecer una amplia gama de colores que van desde matices apagados, asociados a los óxidos de hierro, hasta los naranja y rojos brillantes representados por los pigmentos de Cadmio, este último como muchos otros son utilizados con menor frecuencia debido a su alta toxicidad. La generación de color en un pigmento se lleva a cabo cuando la radiación electromagnética interactúa con sus componentes ocasionando los eventos de absorción, dispersión, reflexión y transmisión que a su vez dependerán del tipo de átomo presente en el cristal, de su ordenamiento estructural y de la forma de sus partículas. Los pigmentos inorgánicos han sido catalogados de acuerdo a las recomendaciones del ISO como se indica en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5. Clasificación de pigmentos inorgánicos.

Pigmento	Definición
Blancos	Efecto óptico causado por la dispersión de luz de forma no selectiva (Dióxido de Titanio, Zinc blanco, Litopón).
Coloreados	Efecto óptico causado por la absorción y dispersión de luz de manera selectiva (Óxido de Hierro rojo y amarillo, pigmentos de Cadmio, pigmentos Ultramarino, Cromo amarillo, Cobalto azul).
Negros	Efecto óptico causado por la absorción de luz de manera no selectiva (Carbón negro, Óxido de Hierro negro).
De efecto metálico	Efecto de reflexión regular que se lleva a cabo en partículas planas de pigmentos metálicos (Hojuelas de Aluminio).
Nacarados	Efecto de flexión regular que tiene lugar en pigmentos con plaquetas altamente refractivas (Dióxido de Titanio sobre mica).
Luminiscentes	Efecto óptico causado por la capacidad del pigmento de absorber radiación y emitirla con una longitud de onda más larga.
Fluorescentes	La emisión de luz se presenta el tiempo que dure la excitación (Sulfuro de Zinc dopado con Plata).
Fosforescentes	La emisión puede durar varias horas después de haber excitado el pigmento (Sulfuro de Zinc dopado con Cobre).

Los pigmentos blancos constituyen el porcentaje más alto de los pigmentos usados. Esto se debe en gran parte al extenso volumen de pinturas blancas, esmaltes y lacas que se fabrican para toda clase de acabados. Además, algunas normas oficiales mexicanas como la NOM-026-STPS-2008 y NOM-003-SEGOB-2002 exigen el uso de pigmentos blancos en instalaciones como parte de las señales de seguridad o higiene. Los fósforos de Aluminato de Zinc y de Óxido de Zirconio, a estudiar en esta tesis, son pigmentos blancos que además prometen brindar propiedades fluorescentes.

La síntesis industrial de cualquier clase de pigmentos está estrictamente controlada mediante pruebas fisicoquímicas capaces de indicar su calidad desde la materia prima hasta la obtención del producto final. Al tratarse de compuestos cristalinos la estructura, tamaño, forma y distribución, son algunos de los parámetros físicos más importantes a evaluar, por ejemplo, el tamaño de partícula debe ser menor a 10 μm con el fin de obtener la mayor dispersión posible en el medio de aplicación [69]. Los pigmentos cerámicos nanoparticulados ofrecen la ventaja de tener una mejor dispersión en el medio de aplicación y brindar un color uniforme, además, el tamaño nanométrico de sus partículas ofrece propiedades ópticas que a escala micrométrica no suelen tener.

Los pigmentos luminiscentes presentan varias áreas de aplicación como en señalización de seguridad pública y vialidad, en la legitimación de marcas y seguridad de documentos o en la generación de efectos artísticos. Los pigmentos luminiscentes han adquirido recientemente importancia dado el riesgo de incendios o catástrofes en edificios determinando la necesidad incuestionable de marcar vías de escape bajo las peores circunstancias como cortes de electricidad o la presencia de humo. Los pigmentos se incorporan en las señales de seguridad ya sea en serigrafías, pinturas o resinas de dispersión, bajo iluminación común éstas pasan desapercibidas pero si hay un corte de energía brillan intensamente en la oscuridad guiando la salida del personal. Además, en un mundo de economía globalizada la legitimación y seguridad de productos es cada día más importante con tal de evitar la falsificación de monedas, tarjetas de crédito, pasaportes y otros documentos de identidad. Estos pigmentos se incorporan a tintas, envolturas, papeles o envases siendo invisibles para el ojo humano pero visibles con el uso de lámparas capaces de excitar el fósforo. También es posible obtener efectos artísticos visuales especiales en diferentes productos, particularmente la industria del juguete utiliza toques luminiscentes en productos moldeados por inyección así como en la confección de prendas de vestir donde está de moda los símbolos o logos luminiscentes ya sea en estampados por impresión o bordados con hilos luminiscentes. La información de la composición de estos pigmentos es escasa aunque algunos ya se encuentran ampliamente comercializados.

Los pigmentos luminiscentes sintetizados en este trabajo se aplicaron sobre porcelanas con la finalidad de mostrar una nueva área de uso brindando nuevas expectativas de utilidad a este tipo de piezas.

1.7.1 Cerámicas

La cerámica es tan antigua como la humanidad misma, las primeras cerámicas fueron materiales arcillosos que el hombre encontró en la naturaleza a los cuales sólo tuvo que agregar agua para poder moldearlos, pronto descubrió que podía obtener mejores resultados si las arcillas encontradas naturalmente eran mezcladas con otros materiales que le permitieran mejorar sus características antes o después de la quema logrando así un perfeccionamiento en las piezas realizadas. Hoy en día la definición de cerámica comprende a todo artículo elaborado a partir de sustancias inorgánicas, primeramente moldeadas y posteriormente endurecidas con su exposición al fuego (quema) [70].

Las porcelanas se definen como pastas cerámicas formadas por Al_2O_3 , SiO_2 y K_2O , de acuerdo a las concentraciones de cada fase en un diagrama ternario se obtendrán diferentes tipos de porcelanas con una temperatura de síntesis próxima a $1200^\circ C$. Los productos obtenidos suelen ser muebles de baño, pisos, recubrimientos para muros, vajillas de cocina, refractarios, porcelanas dentales, etc. Después del quemado se obtiene una cerámica de color blanco o marfil que es dura, frágil e impermeable al agua, normalmente la porcelana se recubre con un esmalte que durante el quemado se incorpora a la superficie dándole un aspecto suave y brillante.

El esmalte es una delgada capa de vidrio sobre un cuerpo cerámico que resulta posterior a la fusión de sus componentes, esta matriz se coloca con la finalidad de protección o decoración del producto final cerámico. Los esmaltes se pueden clasificar de acuerdo al efecto producido sobre el acabado del artículo como: mate, semi-mate, satinados, opacos o cristalinos. Si el producto cerámico requiere algún color durante el esmaltado se puede mezclar el pigmento en la matriz vítrea (proporción de 1 a 5% en peso). Para generar un color uniforme sobre la pieza de porcelana el pigmento cerámico debe cumplir con lo siguiente:

- a) Ser termoestable. Su estructura cristalina debe ser estable a temperaturas mayores que a la temperatura de quema.
- b) Ser insoluble en la matriz vítrea. El pigmento que se añade en el esmalte debe mantener su entidad estructural antes, durante y posterior al esmaltado de la pieza, con el fin de producir una coloración homogénea.
- c) No modificar las propiedades de la pieza. El pigmento no debe modificar las características mecánicas de las piezas como su resistencia a la abrasión, al agrietamiento o a ataques químicos.

Debido a que la fusión del esmalte se lleva a $1200^\circ C$. El pigmento cerámico a utilizar debe presentar estabilidad estructural a elevadas temperaturas [10, 71].

Hipótesis

Este trabajo de tesis pretende verificar las siguientes hipótesis.

- ✓ Tamaños de cristal menores a 10 nm pueden ser obtenidos en fósforos de $ZnAl_2O_4$ y ZrO_2 dopados con los iones activadores de luminiscencia Eu^{3+} o Tb^{3+} utilizando, de manera respectiva, los métodos de síntesis de coprecipitación química y el proceso sol-gel seguidos de posteriores tratamientos térmicos.
- ✓ Las propiedades fluorescentes de estos sistemas presentarán cambios estrechamente relacionados con el tamaño nanométrico de sus partículas.
- ✓ Estos sistemas podrán ser utilizados como pigmentos cerámicos luminiscentes en recubrimientos de porcelana.

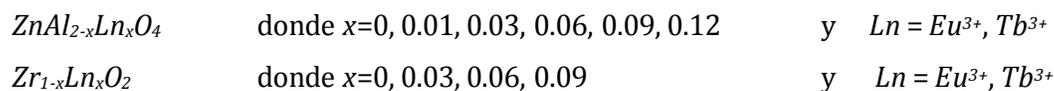
Las principales preguntas que motivan este trabajo son:

- ¿Qué comportamiento óptico o estructural se modifica cuando el tamaño de las partículas de los fósforos de $ZnAl_2O_4$ y ZrO_2 va de la nanoescala a la microescala?
- ¿Para estos dos sistemas puede generalizarse el mismo comportamiento en ambas escalas, relacionarse con el tipo de estructura huésped o ion activador?
- ¿Los fósforos de $ZnAl_2O_4$ y ZrO_2 pueden utilizarse como pigmentos luminiscentes en piezas cerámicas pese al tratamiento que involucra el recubrimiento?

Objetivos

Objetivo General

Sintetizar y caracterizar los fósforos inorgánicos nanoestructurados siguientes para su evaluación como nanopigmentos cerámicos luminiscentes en piezas de porcelana:



x representa la cantidad de moles de ion Ln^{3+} que sustituye a los moles de ion Al^{3+} o Zr^{4+} en cada estructura huésped.

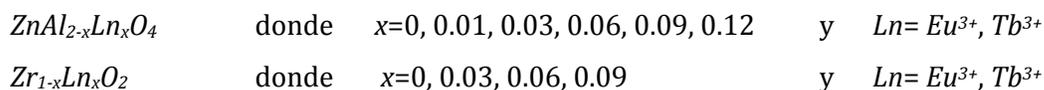
Objetivos particulares

- ✓ Sintetizar los sistemas propuestos utilizando el método de coprecipitación de disoluciones acuosas para $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Ln}_x\text{O}_4$ y el proceso sol-gel para $\text{Zr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_2$, ambos con posteriores tratamientos térmicos.
- ✓ Caracterizar las muestras obtenidas mediante Difracción de Rayos X (método de polvos) y realizar refinamientos Rietveld de las estructuras cristalinas con el fin de obtener parámetros estructurales, tamaños de partícula y fases presentes en las muestras.
- ✓ Estudiar las propiedades fluorescentes de los sistemas obtenidos con el fin de mostrar cambios relacionados con el tamaño de partícula y concentración de ion activador.
- ✓ Estudiar la morfología y tamaño de las partículas mediante Microscopía Electrónica para confirmar la presencia de NPs y corroborar su tamaño.
- ✓ Evaluar el desempeño que presentan los fósforos sintetizados como nanopigmentos cerámicos luminiscentes en el recubrimiento de porcelanas.

Desarrollo Experimental

2.1 Reactivos Utilizados para la Síntesis de Fósforos

Las dos estructuras huéspedes, $ZnAl_2O_4$ y ZrO_2 , fueron dopadas con los iones de tierras raras: Eu^{3+} y Tb^{3+} a diferentes concentraciones formando disoluciones sólidas de tipo sustitucional cuyas estequiometrías son:



x representa la cantidad de moles de ion Ln^{3+} que sustituye a los moles de ion Al^{3+} o Zr^{4+} en cada estructura huésped.

Los reactivos y material utilizados en la síntesis son:

Síntesis de $ZnAl_2O_4$

- ✓ Nitrato de Zinc Hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), pureza 98%, Sigma-Aldrich®.
- ✓ Cloruro de Aluminio Hexahidratado ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$), pureza 99%, Sigma Aldrich®.
- ✓ Hidróxido de Amonio (NH_4OH), 30% en peso, J.T. Baker Analyzed®.
- ✓ Agua Desionizada (H_2O).

Síntesis de ZrO_2

- ✓ Propóxido de Circonio ($ZrC_{12}H_{28}O_4$), 70% en 1-propanol, Aldrich®.
- ✓ 2-Metoxietanol ($C_3H_8O_2$), pureza 99%, Aldrich®.
- ✓ Agua Desionizada (H_2O).

Iones activadores Eu^{3+} y Tb^{3+}

- ✓ Cloruro de Europio (III) Hexahidratado ($EuCl_3 \cdot 6H_2O$), pureza 99.9%, Aldrich®.
- ✓ Nitrato de Terbio (III) Hexahidratado ($Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), pureza 99.999%, Aldrich®.

El material utilizado para las síntesis es:

- ✓ Balanza Analítica, Ohaus-Pionner®.
- ✓ Agitador magnético, Thermolyne® Cimarec 1.
- ✓ Cristalería: Vasos de precipitados, probetas y cristalizadores.
- ✓ Material de apoyo: Mortero Ágata, papel tornasol, espátulas, viales, crisol de cerámica para tratamientos térmicos de hasta 900°C, crisol de platino para tratamientos térmicos con temperatura superior a 900°C y campana de extracción.

2.2 Equipos Utilizados para la Caracterización de Fósforos

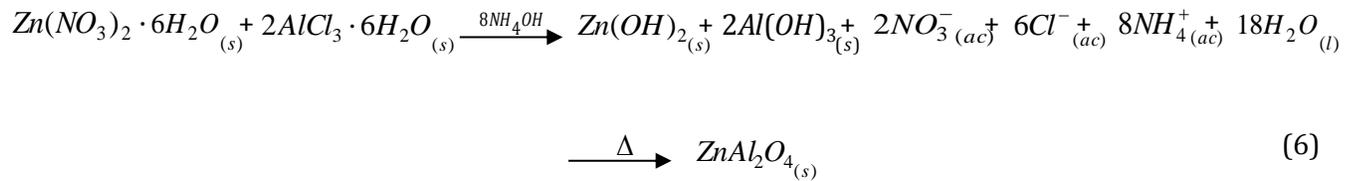
Las características y condiciones de los equipos empleados para la caracterización de los fósforos son:

- ✓ Difracción de Rayos X: técnica de Polvos, Kristalloflex Diffraktometer SIEMENS® D-5000 con una $K\alpha$ de Cu de $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ y un filtro de Ni. Todos los difractogramas se realizaron en condiciones ambientales con un paso de 0.4 s cada 0.04° desde 2.5 a 70° (2 θ). Para los refinamientos estructurales por el Método de Rietveld se utilizó el programa Fullprof 2003 [72], los patrones de difracción se obtuvieron con tamaños de paso de 30 s cada 0.01945° para un intervalo de 20 a 110° (2 θ). Los programas utilizados para el análisis de datos de difracción son: *Match!*, *JADE*, *X-powder* y la base datos PDF-2 del ICDD que acompaña al equipo [73].
- ✓ Fotoluminiscencia: espectrofotómetro de Fluorescencia HITACHI® F-7000 equipado con una lámpara de Xenón de 150 W como fuente de excitación, para eliminar posibles radiaciones de dispersión se utilizó el filtro L-37 antes del monocromador de emisión. Los espectros de excitación de las muestras sólidas se tomaron de 200 a 400 nm y los de emisión de 400 a 700 nm, todos ellos con intervalos de 0.2 nm y a condiciones ambientales. Para los fósforos de $ZnAl_2O_4$ se utilizaron 200 V, mientras que para los de ZrO_2 fue necesario establecer 250 y 400 V.

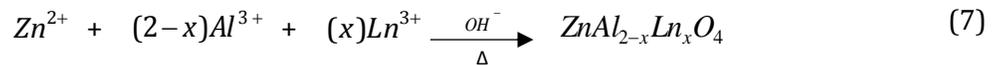
- ✓ Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución: microscopio JEOL® JEM-2010F FASTEM, con un voltaje de aceleración de hasta 200 kV, resolución máxima de 0.10 nm y magnificaciones de 50x-1500000x. Los programas para el análisis y mejoramiento de imágenes son: *GATAN-Digital Micrograph*, *Image J* y *Photoshop CS5*.
- ✓ Microscopía Electrónica de Barrido: microscopio TESCAN® FEG-SEM MIRA-LM, con un voltaje de aceleración de hasta 30 kV y magnificaciones de 2x-1000000x. Resolución máxima de 1.2 nm en modo de Electrones Secundarios (SE) y de 1 nm en el modo In-Beam-SE, cuenta con detector de rayos X característicos para llevar a cabo análisis elementales y mapeos de Espectroscopía de rayos X de Energía Dispersa (EDS). El programa utilizado para mejoramiento de imágenes es: *Photoshop CS5*.
- ✓ Estabilidad Térmica: mufla Sentro Tech Corp® modelo ST-1500C-458 con límite de temperatura de 1500°C y rampa de 16°C/min. Mufla Thermolyne® modelo FB1418M con rampa de 30°C/min y límite de temperatura de 1100°C.

2.3 Síntesis de $ZnAl_{2-x}Ln_xO_4$

La síntesis de $ZnAl_{2-x}Ln_xO_4$, donde $x=0, 0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$ y $Ln= Eu^{3+}$ o Tb^{3+} , se llevó a cabo por el método de coprecipitación química y posterior tratamiento térmico. La reacción propuesta para obtener $ZnAl_2O_4$ puro es la siguiente:



Si se trata de un fósforo la síntesis seguirá la reacción general:



La reacción se llevó a cabo en todo momento empleando condiciones ambientales con el fin de reducir costos de producción, sólo se controló el pH de la reacción dado que el Zinc y Aluminio son metales anfóteros que se disuelven tanto por agregado de base como de ácido. Si disminuye la acidez en el medio las especies solubles de iones Zn^{2+} y Al^{3+} crean los precipitados $Zn(OH)_2$ y $Al(OH)_3$,

pero cuando el carácter del medio es predominantemente básico las especies $Al(OH)^4^-$ y $Zn(OH)^3^-$ (también solubles en el medio) aumentan considerablemente su concentración a un pH aproximado de 6 y 8 respectivamente [74-75].

2.3.1 Metodología para la Síntesis de $ZnAl_{2-x}Ln_xO_4$

Los fósforos de $ZA:Eu^{3+}$, Tb^{3+} se sintetizaron de la siguiente manera:

- Realizar los cálculos estequiométricos necesarios para obtener, en todos los casos, 2g de $ZnAl_2O_4$ de forma pura o dopada (Apéndice B-1).
- Formar una disolución acuosa con las sales de Aluminio y Zinc (en caso de ser una muestra activada se suman las sales de Europio o Terbio).
- Agregar gota a gota NH_4OH para formar un precipitado de color blanco y aspecto gelatinoso hasta un valor de $pH = 8 \pm 0.5$.
- Lavar el precipitado dos veces con agua destilada para eliminar los iones NO_3^- , Cl^- y NH_4^+ .
- Dejar secar el precipitado a temperatura ambiente durante una semana.
- Moler el precipitado seco hasta obtener un polvo fino.
- Para el Aluminato de Zinc puro se aplican tratamientos térmicos a 300, 600, 700 y 900°C (durante 2 h a cada temperatura) y se obtienen los patrones de difracción de rayos X con el fin de identificar la temperatura de formación de fase. Para las muestras dopadas el tratamiento térmico inicial será el que se establezca como temperatura de síntesis de $ZnAl_2O_4$ puro.

Se prepararon en total once muestras de $ZnAl_2O_4$ dopadas a diferentes concentraciones de Tb^{3+} o Eu^{3+} . La Tabla 2.1 muestra la composición química de los fósforos de $ZA:Eu^{3+}$ mientras que la Tabla 2.2 muestra la composición de los fósforos de $ZA:Tb^{3+}$. Ambas series de muestras se identificaron con una notación especial donde ZA significa Aluminato de Zinc, E o T se refiere al tipo de ion activador Europio (III) o Terbio (III) y los dos números finales indican la concentración de x, por ejemplo, 03 significa que contiene 0.03 moles de ion activador.

Tabla 2.1. Composición química para la serie de fósforos $ZA:Eu^{3+}$.

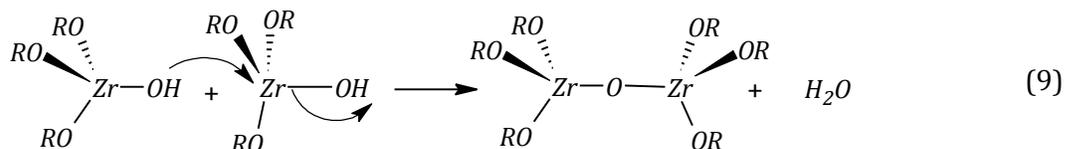
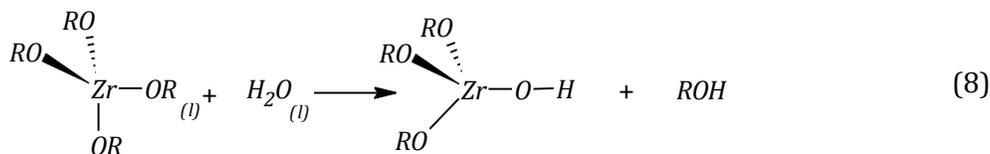
Muestra	Eu^{3+} (mol)	Compuesto
ZA00	0	$ZnAl_2O_4$
ZAE01	0.01	$ZnAl_{1.99}Eu_{0.01}O_4$
ZAE03	0.03	$ZnAl_{1.97}Eu_{0.03}O_4$
ZAE06	0.06	$ZnAl_{1.94}Eu_{0.06}O_4$
ZAE09	0.09	$ZnAl_{1.91}Eu_{0.09}O_4$
ZAE12	0.12	$ZnAl_{1.88}Eu_{0.12}O_4$

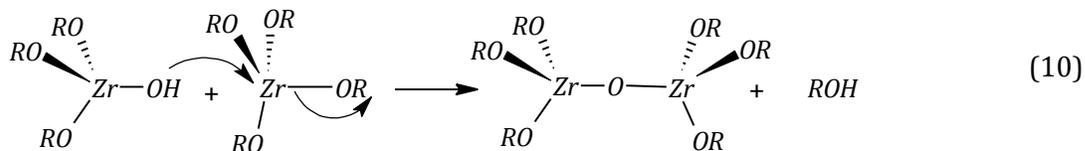
Tabla 2.2. Composición química para la serie de fósforos $ZA:Tb^{3+}$.

Muestra	Tb^{3+} (mol)	Compuesto
ZA00	0	$ZnAl_2O_4$
ZAT01	0.01	$ZnAl_{1.99}Tb_{0.01}O_4$
ZAT03	0.03	$ZnAl_{1.97}Tb_{0.03}O_4$
ZAT06	0.06	$ZnAl_{1.94}Tb_{0.06}O_4$
ZAT09	0.09	$ZnAl_{1.91}Tb_{0.09}O_4$
ZAT12	0.12	$ZnAl_{1.88}Tb_{0.12}O_4$

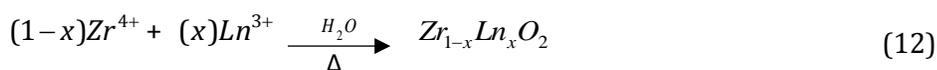
2.4 Síntesis de $Zr_{1-x}Ln_xO_2$

La síntesis de los fósforos $Zr_{1-x}Ln_xO_2$, donde $x = 0, 0.03, 0.06, 0.09$ y $Ln = Eu^{3+}$ o Tb^{3+} , se llevó a cabo empleando el proceso sol-gel y posterior tratamiento térmico. El mecanismo de reacción propuesto para la síntesis del Óxido de Zirconio puro es el siguiente:





Una vez realizada la hidrólisis (8) las reacciones de condensación (9 y 10) ocurren de manera simultánea formando puentes de oxígeno-metal $[\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}]_n$ en el medio que finalmente con el proceso de calcinado forma el Óxido de Zirconio (11). Para sintetizar los fósforos $\text{Zr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_2$ la reacción general a seguir es:



Experimentalmente las reacciones se realizaron empleando en todo momento condiciones ambientales.

2.4.1 Metodología para la Síntesis de $\text{Zr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_2$

Los fósforos de $\text{Zr}:\text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} se sintetizaron de la siguiente manera:

- Realizar los cálculos necesarios para obtener, en todos los casos, 2g de ZrO_2 ya sea de forma pura o dopada (Apéndice B-2).
- Si se trata de una muestra dopada, disolver las sales de Europio o Terbio en 2-metoxietanol y posteriormente agregar el propóxido de Zirconio.
- Agregar gota a gota agua desionizada para llevar a cabo la reacción de gelificación hasta un pH de 7 ± 0.5 .
- Dejar secar a temperatura ambiente durante una semana.
- Para el Óxido de Zirconio puro se aplican tratamientos térmicos a 300 y 500°C (durante 2 h a cada temperatura). Posteriormente se obtienen los patrones de difracción de rayos X con el fin de identificar la temperatura de formación de fase. Para las muestras dopadas el tratamiento térmico inicial será el que se establezca como temperatura de síntesis de ZrO_2 puro.

Se prepararon en total siete muestras de ZrO_2 dopadas a diferentes concentraciones de Tb^{3+} y Eu^{3+} . La Tabla 2.3 muestra la composición química para los fósforos $ZR:Eu^{3+}$ mientras que la Tabla 2.4 muestra la composición de la serie $ZR:Tb^{3+}$. Las muestras se identificaron empleando una notación similar a las series de fósforos de Aluminato de Zinc donde ZR significa Óxido de Zirconio, E o T se refiere al ion activador Europio (III) o Terbio (III) y los dos números finales a la concentración de x .

Tabla 2.3. Composición química para la serie de fósforos $ZR:Eu^{3+}$.

Muestra	Eu^{3+} (mol)	Compuesto
ZR00	0	ZrO_2
ZRE03	0.03	$Zr_{0.97}Eu_{0.03}O_2$
ZRE06	0.06	$Zr_{0.94}Eu_{0.06}O_2$
ZRE09	0.09	$Zr_{0.91}Eu_{0.09}O_2$

Tabla 2.4. Composición química para la serie de fósforos $ZR:Tb^{3+}$.

Muestra	Concentración de Tb^{3+} (mol)	Compuesto
ZR00	0	ZrO_2
ZRT03	0.03	$Zr_{0.97}Tb_{0.03}O_2$
ZRT06	0.06	$Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_2$
ZRT09	0.09	$Zr_{0.91}Tb_{0.09}O_2$

2.5 Esmaltado de Porcelanas

De los pigmentos fluorescentes sintetizados, cuatro se utilizaron en el recubrimiento de piezas porcelana. Su aplicación sobre placas de porcelana verde, previas al quemado de la pasta, consta de los siguientes pasos:

- Colocar 5% en peso del pigmento en polvo en el esmalte a utilizar (se utilizó un esmalte transparente que sólo brinda un acabado de brillante a las piezas).
- Mezclar con agua hasta obtener una pasta homogénea.
- Recubrir las piezas de porcelana con la pasta.
- Secar las piezas a temperatura ambiente.
- Hornear las piezas a $1170^{\circ}C$ durante 2 h con el fin de fundir los componentes del esmalte y reforzar las propiedades de la porcelana y secar las piezas a temperatura ambiente.

Resultados y Discusión

3.1 Fósforos de $ZnAl_2O_4$

A continuación se discute el comportamiento óptico y cristalino encontrado para las series de fósforos de $ZnAl_{2-x}Eu_xO_4$ y $ZnAl_{2-x}Tb_xO_4$ donde $x=0.01, 0.03, 0.06, 0.09$ y 0.012 .

3.1.1 Identificación de $ZnAl_2O_4$

La Figura 3.1 muestra los difractogramas obtenidos para la muestra $ZnAl_2O_4$ sin dopar calcinada a 300, 600, 700 y 900°C con el fin de determinar la temperatura de síntesis de la fase cristalina. Los difractogramas se obtuvieron una vez enfriada la muestra a temperatura ambiente.

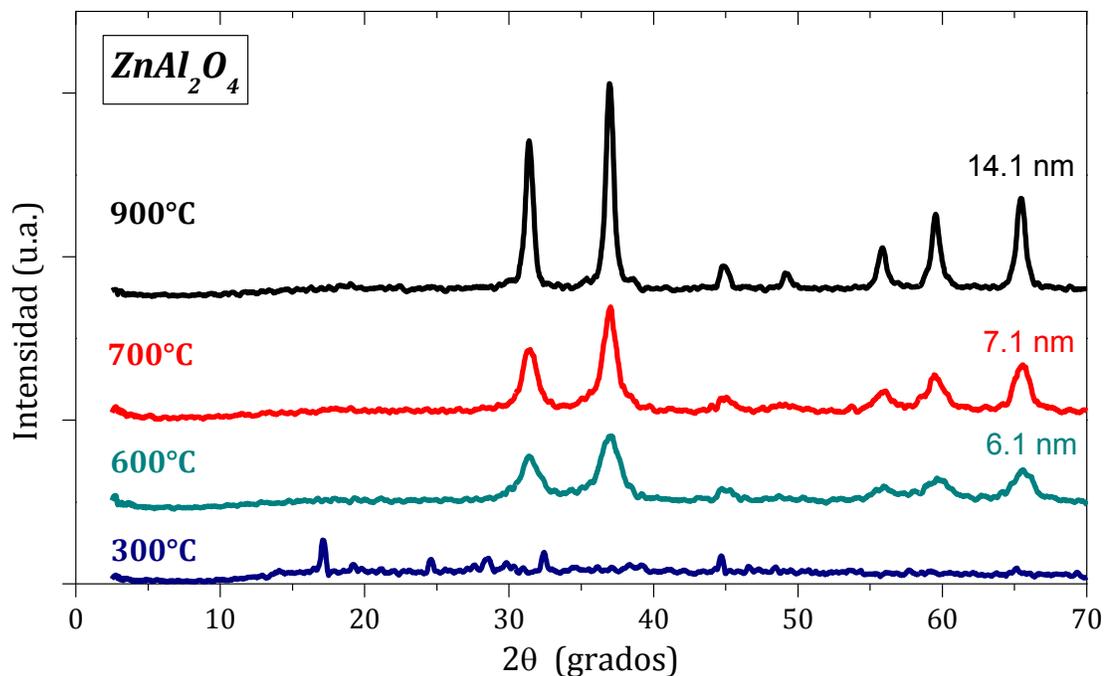


Figura 3.1. La formación de la fase cristalina de espinela de $ZnAl_2O_4$ puro se lleva a cabo de 700 a 900°C.

A 300°C no se encontró una fase cristalina bien definida, a 600°C aparecen de forma clara seis picos de difracción, mientras que a 900°C las posibles fases cristalinas se consideran totalmente formadas; la temperatura de síntesis se puede tomar en el intervalo de 700 a 900°C. Como primer tratamiento térmico para las series de fósforos de $Zn:Eu^{3+}$ y $Zn:Tb^{3+}$ se estableció una temperatura de 900°C durante 2h. En la Figura 3.2 se muestra la identificación estructural de la muestra de $ZnAl_2O_4$ sin dopar calcinada a 900°C.

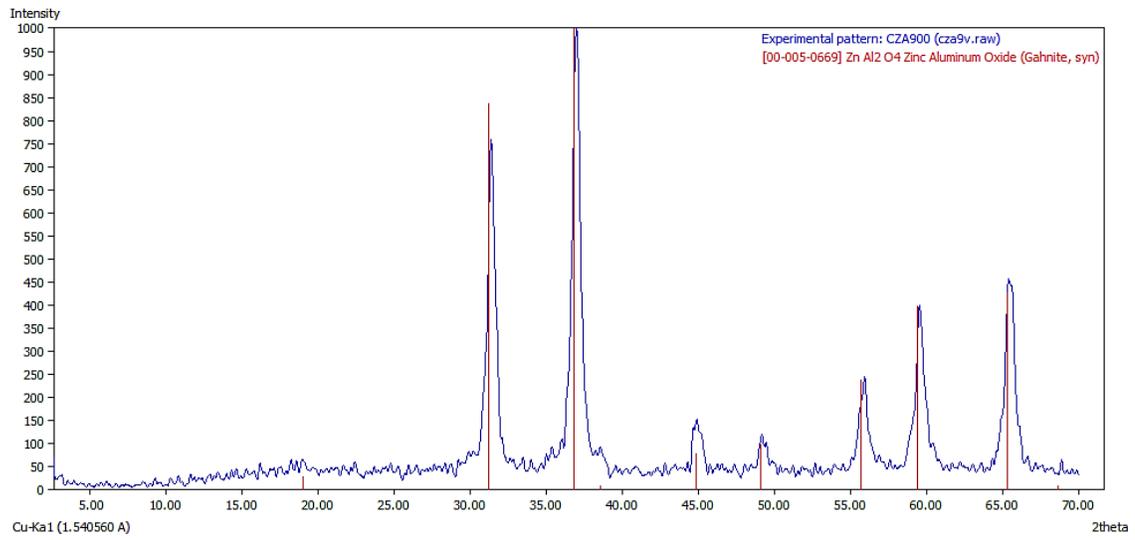


Figura 3.2. Identificación de fase cristalina de espinela de $ZnAl_2O_4$ posterior al tratamiento térmico de 900°C.

Como se observa, todos los picos coinciden claramente con los del patrón de $ZnAl_2O_4$ poniendo de manifiesto la formación de una única fase cristalina identificada con la tarjeta PDF No. 05-0669 del ICDD correspondiente a la espinela de Aluminato de Zinc de estructura cúbica, grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (227) y parámetro de red $a = 8.0848 \text{ \AA}$. Esta muestra presentó un tamaño promedio de partícula de 14.1 nm obtenido mediante la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (13)$$

donde D es el diámetro del cristal, λ es la longitud de onda del rayo X incidente, β es el ancho medio del pico de difracción y θ el ángulo de difracción [76].

3.1.2 Estructuras Cristalinas de $ZnAl_{2-x}Eu_xO_4$

Las muestras dopadas con el ion activador Eu^{3+} , $ZnAl_{2-x}Eu_xO_4$ donde $x= 0.01, 0.03, 0.06, 0.09$ y 0.12 , se sintetizaron a 900°C durante 2h, los difractogramas obtenidos posterior a su enfriamiento a temperatura ambiente se muestran en la Figura 3.3.

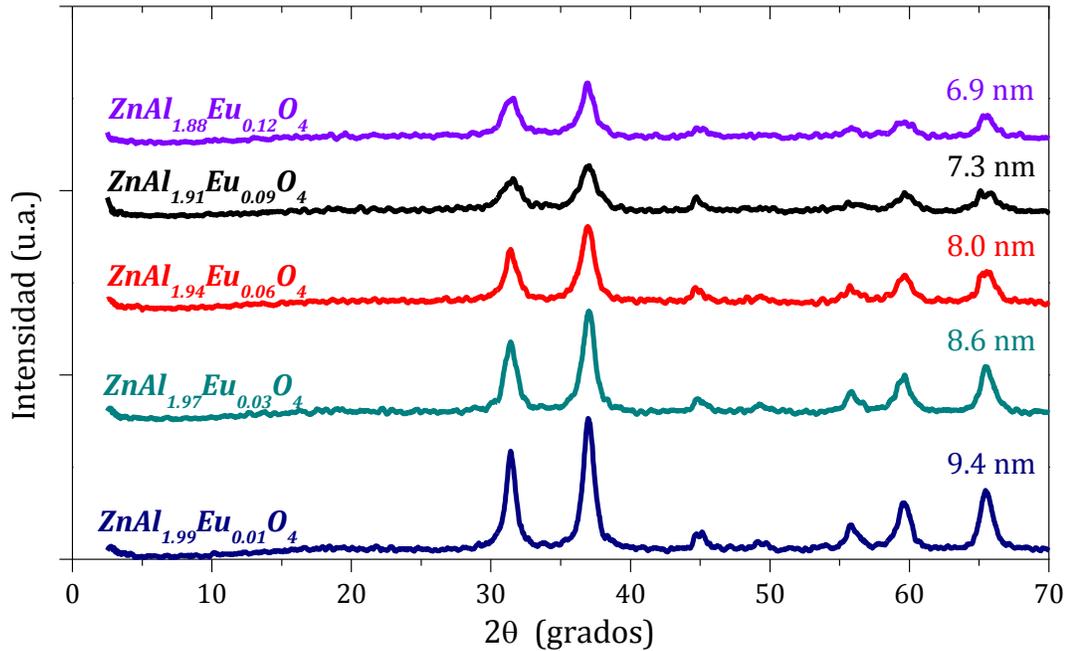


Figura 3.3. Difractogramas de $ZnAl_{2-x}Eu_xO_4$ cuando $x= 0.01, 0.03, 0.06, 0.09$ y 0.12 sintetizadas a 900°C .

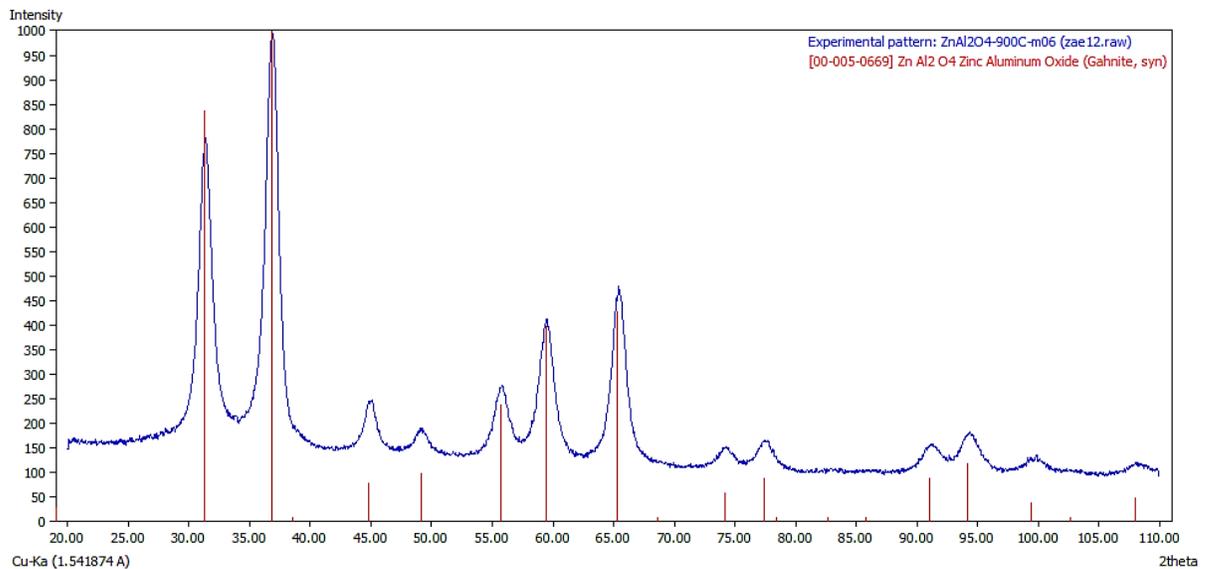


Figura 3.4. Identificación de la fase cristalina de espinela de $ZnAl_{1.88}Eu_{0.12}O_4$ sintetizada a 900°C .

Como puede apreciarse, la posición de las reflexiones se mantiene constante en todos los difractogramas. Sin embargo, se observan variaciones en el ancho medio de los picos de difracción advirtiéndose en función de la ecuación 13 diferentes diámetros de partícula.

En la Figura 3.4 se muestra la identificación del patrón de difracción de la muestra $ZnAl_{1.88}Eu_{0.12}O_4$. Se identificó como fase única el $ZnAl_2O_4$ con el número de tarjeta PDF No. 05-0669, es decir, es la misma estructura cristalina que la muestra sin dopar. No se identificó otra fase cristalina que implique óxidos del ion dopante. Las variaciones del tamaño de partícula para la serie $ZA:Eu^{3+}$ se muestran en la Figura 3.5.

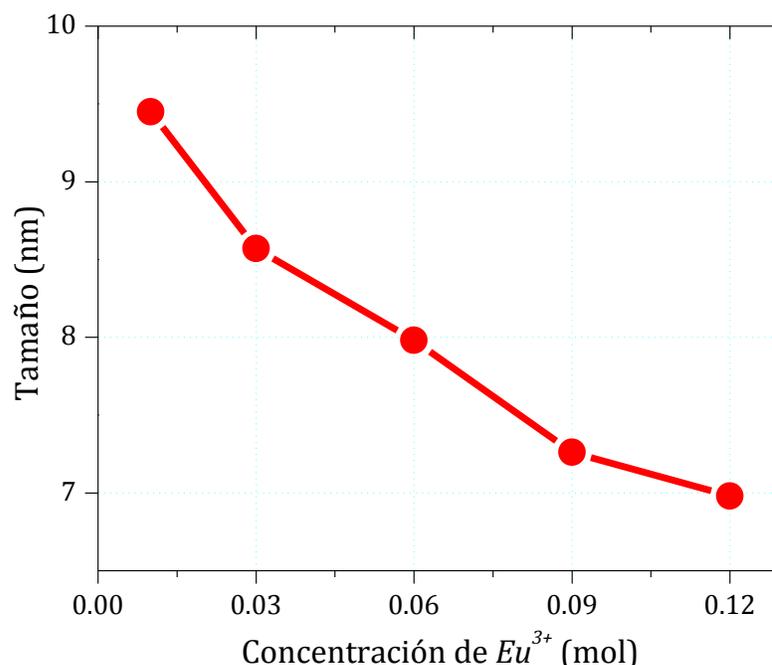


Figura 3.5. Variación del tamaño de partícula en función de la concentración de ion Eu^{3+} en la serie $ZA:Eu^{3+}$.

Se observa que el tamaño de partícula disminuye conforme aumenta la concentración del ion Eu^{3+} . A la concentración más alta, cuando $x=0.12$, se determinaron cristales de tan sólo 6.9 nm, es decir, el tamaño se redujo considerablemente en comparación con la muestra sin dopar que registró 14.1 nm. De este resultado y, con el comportamiento derivado de la Figura 3.3, podemos decir que el aumento sistemático de β en los picos de difracción indica la disminución gradual del tamaño de cristal. Al formar disoluciones sólidas se generan deformaciones en la red cristalina aumentando el número de defectos, introducir una mayor cantidad de iones Eu^{3+} es introducir más impurezas en el cristal y por consecuencia disminuye el tamaño de partícula [77].

3.1.3 Refinamiento Rietveld de $ZnAl_{1.94}Eu_{0.06}O_4$ y $ZnAl_{1.88}Eu_{0.12}O_4$

La técnica de refinamiento estructural por el método de Rietveld se utilizó para identificar la fase cristalina y verificar los sitios y factores de ocupación de los iones Eu^{3+} en la estructura de espinela de $ZnAl_2O_4$ (Apéndice A-5). Los difractogramas para las muestras $ZnAl_{2-x}Eu_xO_4$, cuando $x= 0.06$ y 0.12 , sintetizadas a $900^\circ C$, se obtuvieron en un intervalo de 20 a $110^\circ (2\theta)$ con pasos de 0.01945° cada 30 s. Se utilizó el programa FullProf 2003 adecuado para refinar parámetros estructurales a través de mínimos cuadrados con el uso de la función Pseudo-Voigt de acuerdo al perfil de los picos observados. Los parámetros a refinar son: parámetros de red y factores de ocupación (N).

Los patrones de difracción para las muestras $ZnAl_{1.94}Eu_{0.06}O_4$ y $ZnAl_{1.88}Eu_{0.12}O_4$ confirman como fase única la espinela normal de $ZnAl_2O_4$. El Refinamiento Rietveld se llevó a cabo utilizando un modelo estructural donde el grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (227) contiene a los cationes de Zn^{2+} en sitios tetraédricos (8a) y a los iones Al^{3+} en sitios octaédricos (16d) mientras que los iones oxígeno se encuentran en sitios con posición cristalográfica 32e. Se consideró que los sitios estructurales de los iones Al^{3+} son compartidos con los iones Eu^{3+} . Los iones Eu^{3+} presentan un radio iónico de 95 pm y los iones Al^{3+} uno de 53 pm por lo que se espera un incremento en el parámetro de red.

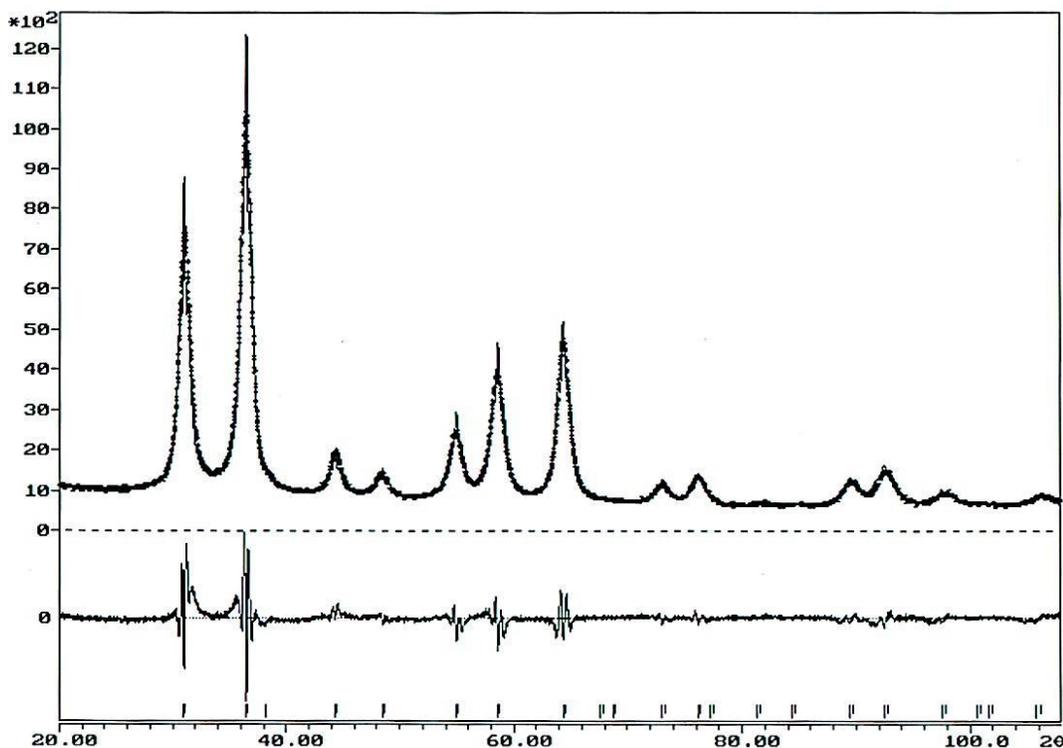


Figura 3.6. Refinamiento por el Método de Rietveld para la estructura cristalina de $ZnAl_{1.88}Eu_{0.12}O_4$.

La Figura 3.6 muestra el refinamiento obtenido por el método de Rietveld de la muestra $ZnAl_{1.88}Eu_{0.12}O_4$. La correspondiente a 0.06 mol de ion Eu^{3+} se ubica en el Anexo B-1. Los resultados del refinamiento Rietveld se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Resultados del Refinamiento Rietveld correspondiente a las muestras $ZnAl_{1.94}Eu_{0.06}O_4$ y $ZnAl_{1.88}Eu_{0.12}O_4$.

$ZnAl_{1.94}Eu_{0.06}O_4$							
Grupo espacial		Fd $\bar{3}m$	Parámetro de red, $a(\text{Å})$			8.2017	
Átomos	Posición Wyckoff	Simetría	Posición			Factor de ocupación (N)	Factor de temperatura (B)
			x	y	z		
Zn	8a	$\bar{4}3m$	0.1250	0.1250	0.1250	0.9953	0.2226
Al/Eu	16d	$\bar{3}m$	0.5000	0.5000	0.5000	0.9699/0.0298	0.0142
O	32e	.3m	0.7375	0.7362	0.7375	0.9978	0.0954
Factores residuales (%)							
R _{WP}	8.41	R _B	2.75				
R _{EXP}	6.49	χ^2	1.29				
$ZnAl_{1.88}Eu_{0.12}O_4$							
Grupo espacial		Fd $\bar{3}m$	Parámetro de red, $a(\text{Å})$			8.2101	
Átomos	Posición Wyckoff	Simetría	Posición			Factor de ocupación (N)	Factor de temperatura (B)
			x	y	z		
Zn	8a	$\bar{4}3m$	0.1250	0.1250	0.1250	0.9953	0.2228
Al/Eu	16d	$\bar{3}m$	0.5000	0.5000	0.5000	0.9399/0.0588	0.0151
O	32e	.3m	0.7362	0.7362	0.7362	0.9984	0.0959
Factores residuales (%)							
R _{WP}	6.69	R _B	2.42				
R _{EXP}	4.92	χ^2	1.3				

Los valores obtenidos indican que el parámetro de red $a=8.0848 \text{ Å}$ registrado para el ZA puro (tarjeta PDF No. 05-0669) aumenta al formar las disoluciones sólidas $ZA:Eu^{3+}$. El parámetro de red aumenta de 8.2017 Å para la concentración de 0.06 mol de ion Eu^{3+} a 8.2101 Å para la concentración de 0.12 mol de ion Eu^{3+} , aumento esperado debido a la diferencia de radios iónicos entre los iones Eu^{3+} y Al^{3+} y a la cantidad de dopante. Los factores de ocupación para los sitios cristalográficos ajustados a la unidad indican que la cantidad de iones Eu^{3+} se incorporan casi en su totalidad en la red cristalina de $ZnAl_2O_4$. Sin embargo, no se descarta la posibilidad de que parte de ellos estén

localizados en la superficie de las nanopartículas como lo propone Da Silva, *et al.* [78]. Los factores residuales indican un buen ajuste en el refinamiento.

3.1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución en Muestras de $Zn:Eu^{3+}$

La muestra $ZnAl_{1.94}Eu_{0.06}O_4$ fue examinada a través de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución con el fin de dar a conocer la forma y tamaño de sus partículas. La Figura 3.7 muestra las micrografías obtenidas.

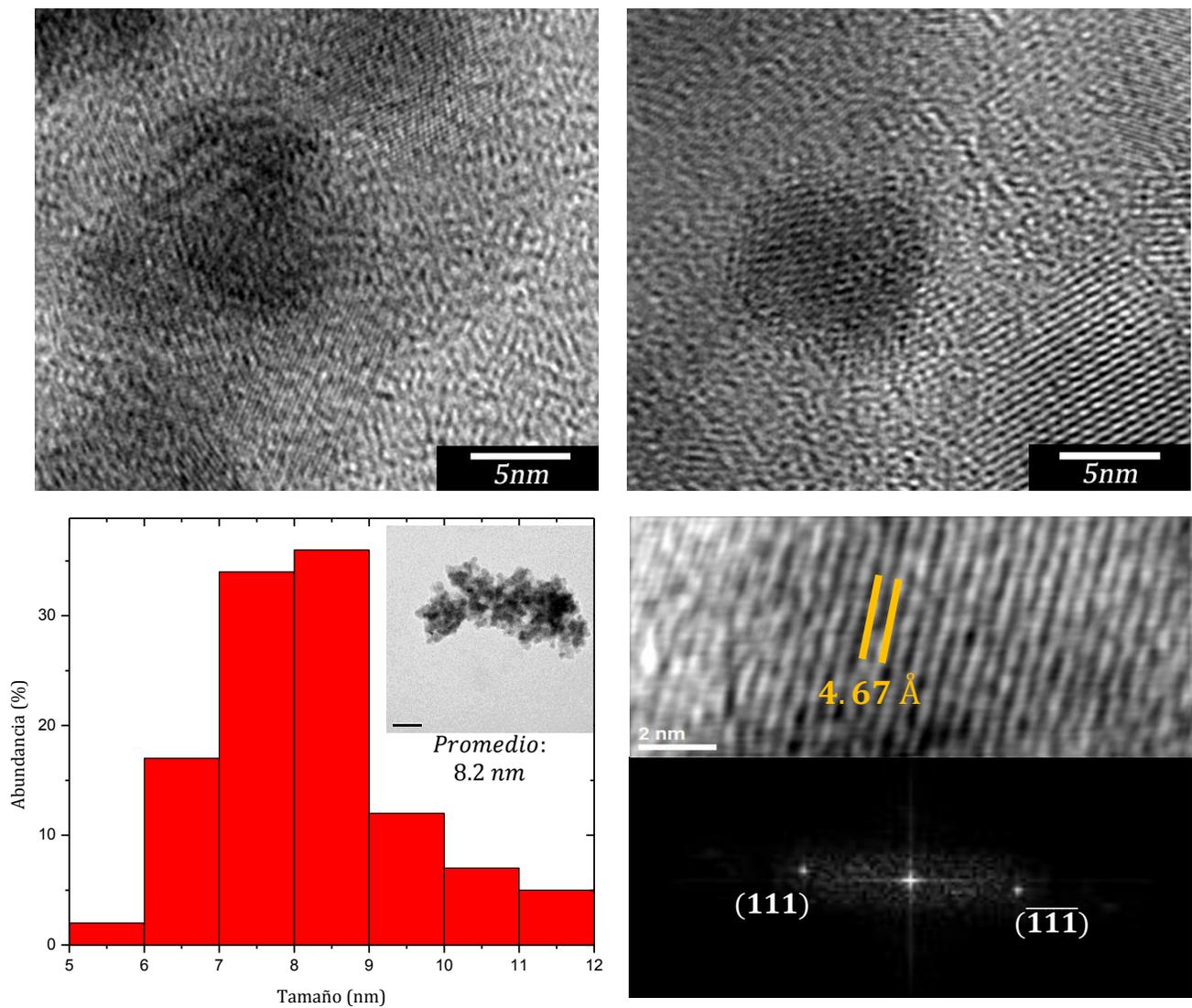


Figura 3.7. Análisis HRTEM de la muestra $ZnAl_{1.94}Eu_{0.06}O_4$ sintetizada a 900°C.

En las micrografías se observan nanopartículas de forma aproximadamente esférica, los tamaños de mayor abundancia encontrados van de 8 a 9 nm con un diámetro promedio de 8.2 nm, valor muy cercano al tamaño calculado a partir de los datos de difracción de rayos X (8 nm en función de la ecuación 13). El patrón de difracción de electrones y su correspondiente micrografía muestran una distancia interplanar de 4.67 Å correspondiente al plano (111) reportado para la estructura cristalina de espinela de Aluminato de Zinc en la tarjeta PDF No. 05-0669.

3.1.5 Microscopía Electrónica de Barrido en Muestras de $ZA:Eu^{3+}$

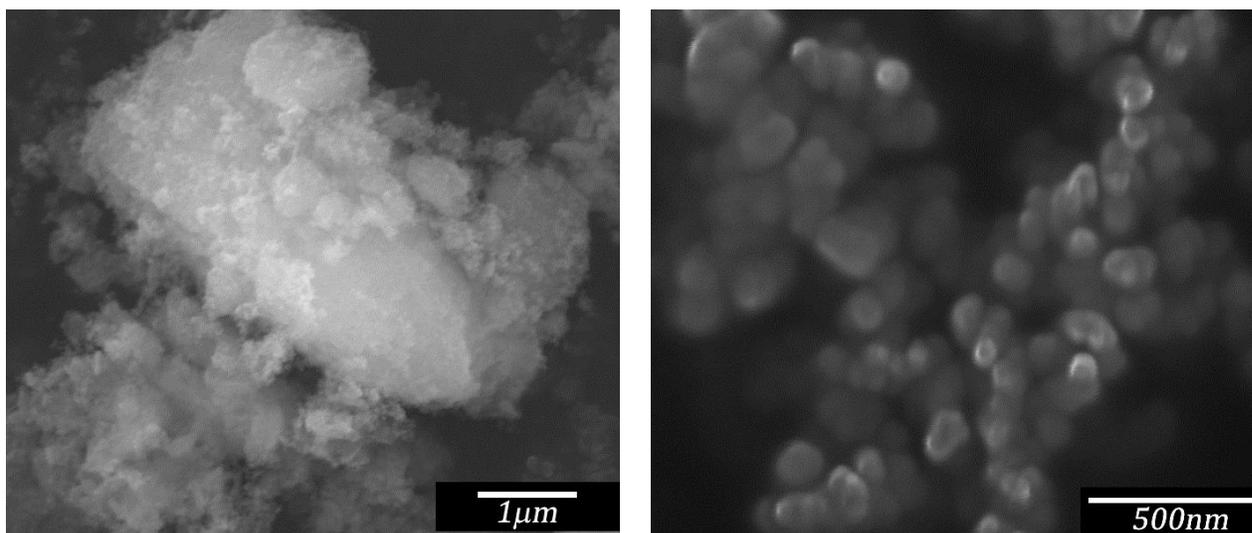


Figura 3.8. Micrografías obtenidas en SEM de la muestra $ZnAl_{1.94}Eu_{0.06}O_4$ sintetizada a 900°C.

Con las micrografías de la Figura 3.8 tomadas a través de la Microscopía Electrónica de Barrido se observa la morfología de la muestra $ZnAl_{1.94}Eu_{0.06}O_4$.

Las partículas constituyentes se encuentran en forma de agregados, además, a mayores magnitudes se aprecia que mantienen una forma semiesférica que se distribuye homogéneamente en toda la muestra.

3.1.6 Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersa en Muestras de $ZA:Eu^{3+}$

En orden de verificar la presencia de Europio en los fósforos de $ZA:Eu^{3+}$, la muestra $ZnAl_{1.94}Eu_{0.06}O_4$ fue analizada a través de la técnica de Espectroscopía de rayos X de Energía Dispersa. El espectro EDS se encuentra ubicado en el Anexo B-1 mientras que la composición estimada se resume en la Tabla 3.2. El espectro EDS revela picos correspondientes a los rayos X característicos de los elementos Zn , Al , O , Eu , Cl y C en la muestra. La señal correspondiente a Carbono es esperada dado

que se utiliza como parte del portamuestras, la señal de Cloro es atribuida a la presencia de cloruros remanentes de la reacción. Además de comprobarse la presencia de Europio en la muestra, los porcentajes de composición indican que se encuentra en una cantidad bastante cercana a la estimada teóricamente.

Tabla 3.2. Composición estimada para la muestra $ZnAl_{1.94}Eu_{0.06}O_4$ a través de EDS.

$ZnAl_{1.94}Eu_{0.06}O_4$				
Átomo	% En peso Teórico	% Atómico Teórico	% En peso Experimental	% Atómico Experimental
Zn	34.3	14.3	26.3	9.8
Al	27.4	27.7	27.6	25.0
Eu	4.8	0.9	3.9	0.7
O	33.5	57.1	42.2	64.5
Total	100.0	100.0	100.0	100.0

Los mapeos de rayos X característicos realizados demuestran que la dispersión de los elementos químicos en la muestra es homogénea (Anexo B-1).

3.1.7 Estabilidad Térmica de $ZA:Eu^{3+}$

Dadas sus múltiples aplicaciones es de vital importancia evaluar que los fósforos mantengan su estructura cristalina a elevadas temperaturas. La muestra $ZnAl_{1.97}Eu_{0.03}O_4$ fue elegida para llevar a cabo dicho estudio, se le aplicaron tratamientos térmicos a 900, 1000, 1100, 1200, 1300 y 1400°C durante 2h a cada temperatura, una vez enfriados a temperatura ambiente se analizaron por XRD. La Figura 3.9 muestra los difractogramas obtenidos.

La muestra $ZnAl_{1.97}Eu_{0.03}O_4$ mantiene su estructura cristalina bien definida durante los tratamientos térmicos de 900 a 1400°C. Sin embargo, existe también una diferencia en el ancho medio de los picos de difracción, β disminuye a medida que la temperatura aumenta, advirtiendo un crecimiento en el diámetro del cristal. La variación en el tamaño de partícula se muestra en la Figura 3.10. El aumento del tamaño promedio de la partícula en función de la temperatura es atribuido a la nucleación y al crecimiento de los cristales durante el recocido. Cuando la muestra es calcinada las fronteras de grano tienden a desaparecer y aparentemente el diámetro de las partículas aumenta. Esto se debe a que con el calentamiento se comienzan a formar agregados o cúmulos de pequeños cristales, al elevar la temperatura del tratamiento térmico el tamaño del cúmulo aumenta y la

anchura límite entre sus componentes se estrecha de tal forma que las dimensiones de la red cristalina aumenta y disminuye el área superficial [79].

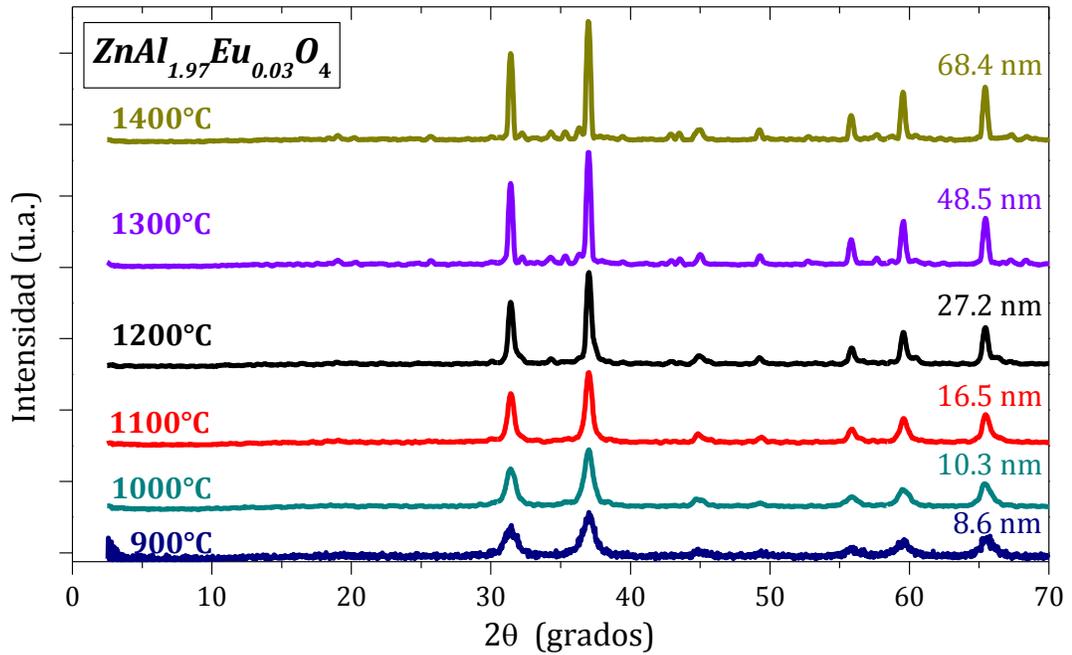


Figura 3.9. Difractogramas de la muestra $ZnAl_{1.97}Eu_{0.03}O_4$ obtenidos a diferentes temperaturas de calcinado.

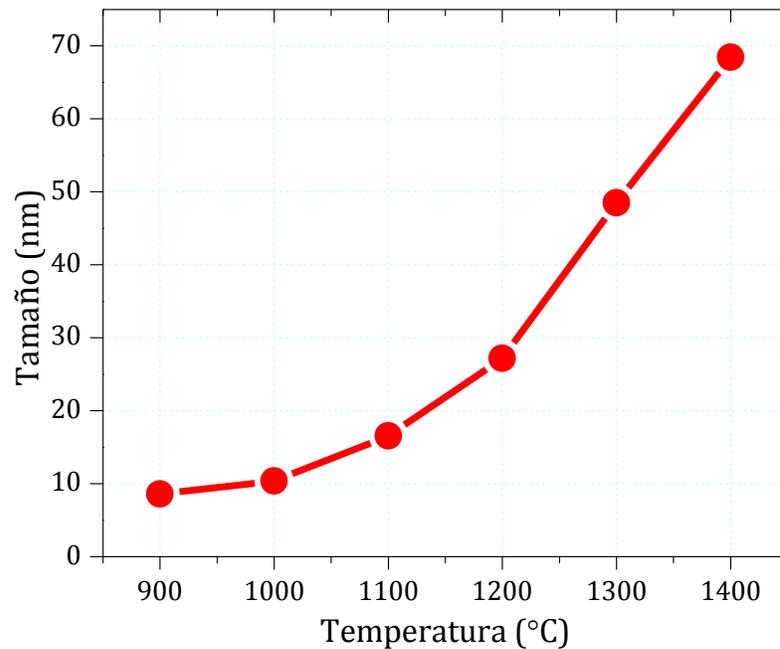


Figura 3.10. Variación del tamaño de partícula en la muestra $ZnAl_{1.97}Eu_{0.03}O_4$ respecto a la temperatura de tratamiento térmico.

3.1.8 Fotoluminiscencia de los Fósforos de $ZA:Eu^{3+}$

Los espectros de emisión de fluorescencia para la serie de fósforos $ZA:Eu^{3+}$, excitados bajo radiación UV de $\lambda = 264$ nm, se presentan en la Figura 3.11. Los espectros de excitación de esta serie aparecen en el Anexo B-1.

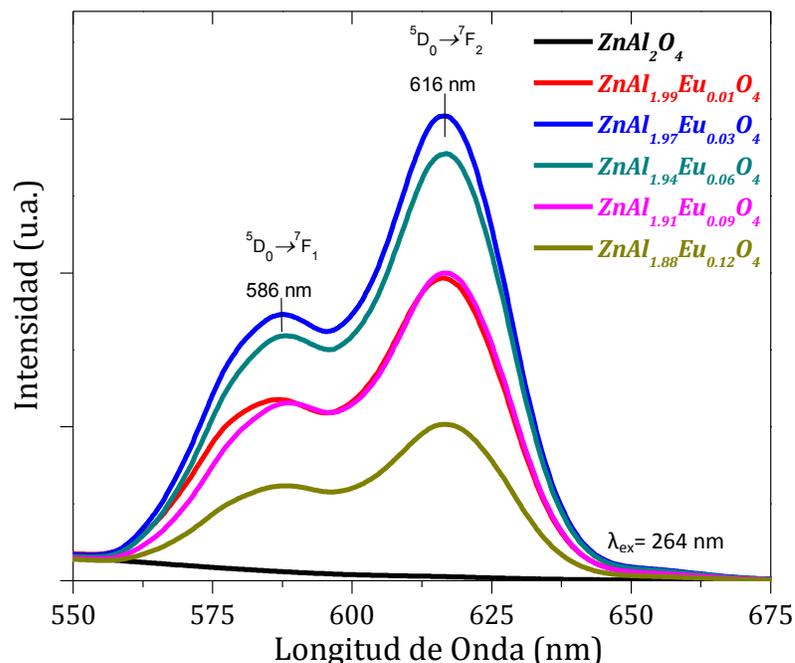


Figura 3.11. Espectros de emisión para la serie de fósforos $ZA:Eu^{3+}$.

Todos los espectros mostraron dos bandas de emisión, la más intensa en 616 nm correspondiente a la transición de dipolo eléctrico ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ y otra correspondiente a la transición de dipolo magnético ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ de menor intensidad a 586 nm, debido a ambas bandas se percibe a simple vista un color rojo fluorescente [78, 80-81].

Teóricamente la transición de emisión ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ del ion Eu^{3+} sólo es permitida con la condición de que el ion Eu^{3+} ocupe un sitio cristalino sin simetría de inversión dentro de la estructura huésped. Experimentalmente la relación en la intensidad de ambas bandas reflejará la simetría local donde se ubica el ion Eu^{3+} , es decir, si los iones Eu^{3+} se ubican en sitios estructurales sin simetría de inversión la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ debe ser relativamente fuerte comparada con la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Al ser de mayor intensidad la banda de emisión ubicada en 616 nm que la de 586 nm se demuestra que los iones Eu^{3+} (que sustituyen a los iones Al^{3+} en huecos octaédricos) ocupan sitios estructurales donde la simetría de inversión se ha perdido. La aparición de la banda ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ no sólo es atribuido a las transiciones permitidas de manera vibracional, sino que también es atribuida a las deformaciones estructurales generadas a consecuencia de la diferencia de radios iónicos entre el ion Eu^{3+} y el ion

Al^{3+} que al formar una disolución sólida sustitucional distorsionan la periodicidad de la red y disminuyen la simetría de los sitios estructurales en el cristal. Si existe una gran cantidad de iones sustituyentes el arreglo cristalino puede llegar a ser bastante imperfecto, si esto ocurre el espectro de emisión puede verse compuesto de varias sub-bandas generadas por la distorsión del campo cristalino que afecta al ion activador [78, 80-81]. En otras estructuras huéspedes encontramos que el ion Eu^{3+} presenta como banda de máxima intensidad la correspondiente a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. En la tabla 3.3 se registran las posiciones encontradas.

Tabla 3.3. Posición de la banda de emisión ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ del ion Eu^{3+} en diferentes estructuras huéspedes.

Estructura huésped	Posición banda ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (nm)	Referencia
Y_2O_3	602	[57]
$Ba_3La(PO_4)_3$	610	[58]
$GdTaO_4$	611	[59]
$SrSiO_4$	612	[60]
$ZnSe$	613	[61]
CaF_2	614	[62]
$CaMoO_4$	615	[63]
Mg_2SnO_4	616	[64]
$ZnAl_2O_4$	616	Nuestra estructura

Tabla 3.4. Relación asimétrica en muestras de $ZA:Eu^{3+}$.

Muestra	Eu^{3+} (mol)	R
ZAE01	0.01	1.67069
ZAE03	0.03	1.77920
ZAE06	0.06	1.80214
ZAE09	0.09	1.80352
ZAE12	0.12	1.69441

En este trabajo los fósforos de $ZnAl_2O_4$ dopados con iones Eu^{3+} mantienen la posición de la banda de emisión dentro del intervalo reportado para otras estructuras huéspedes. Los valores de la relación asimétrica para las transiciones electrónicas del ion Eu^{3+} se muestran en la Tabla 3.4. R , se calculó midiendo el área bajo la curva de las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ tal como lo proponen K. Smits, *et al.* [82]. Se puede decir que R aumenta en función de la concentración de iones Eu^{3+} corroborando que cuando hay una mayor cantidad de iones activadores incorporados en la red la simetría del sitio estructural se ve afectada a medida que aumentan las distorsiones generadas.

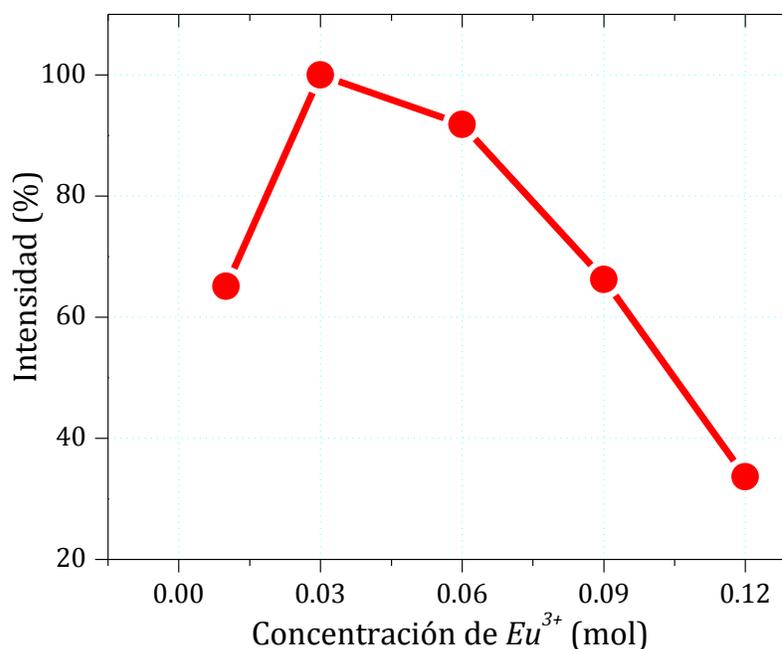


Figura 3.12. Intensidad de luminiscencia en relación con la concentración de ion activador.

La Figura 3.12 muestra la intensidad de luminiscencia en relación con la concentración del ion activador. La intensidad máxima de fluorescencia corresponde a la muestra con 0.03 mol de Eu^{3+} , por arriba de esta concentración la intensidad de luminiscencia comienza a extinguirse debido a mecanismos de transferencia de energía de relajación transversal entre centros luminiscentes, 0.03 mol de Eu^{3+} es considerada la concentración de extinción de luminiscencia en este sistema.

Tabla 3.5. Concentración de extinción de luminiscencia para la emisión del ion Eu^{3+} en diferentes estructuras huéspedes.

Estructura huésped	Posición banda ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (nm)	Concentración de extinción (mol)	Referencia
Mg_2SnO_4	616	0.02	[64]
$SrSiO_4$	612	0.04	[60]
Y_2O_3	602	0.13	[57]
$CaMoO_4$	615	0.15	[63]
$Ba_3La(PO_4)_3$	610	0.90	[58]
$ZnAl_2O_4$	616	0.03	Nuestra estructura

Las concentraciones de extinción de luminiscencia, cuando se utilizan iones Eu^{3+} como dopante, varían dependiendo de la estructura huésped y el tamaño cristalino de cada sistema. De la literatura resumimos algunas de acuerdo a su estructura huésped en la Tabla 3.5. En comparación con otras

estructuras huéspedes, los fósforos de $Zn:Eu^{3+}$ realizados en esta tesis presentaron el máximo en la intensidad de emisión a una concentración relativamente baja de ion activador.

3.1.9 Estabilidad Térmica y Fotoluminiscencia en Fósforos de $Zn:Eu^{3+}$

La Figura 3.13 muestra los espectros de emisión obtenidos de manera posterior al calentamiento de la muestra $ZnAl_{1.97}Eu_{0.03}O_4$ de 900 a 1400°C (2h durante cada temperatura) puede observarse que en todos los espectros aparecen las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ correspondientes al ion Eu^{3+} .

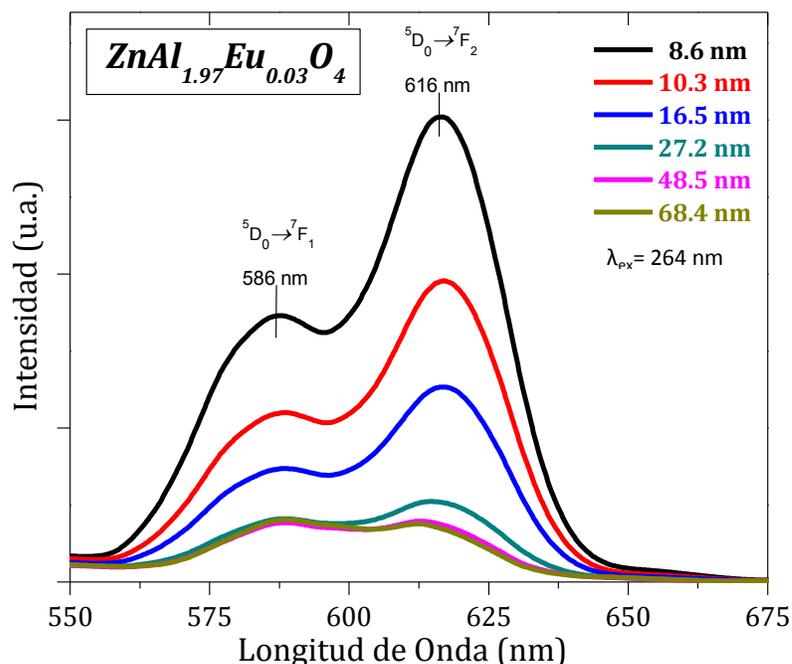


Figura 3.13. Espectros de emisión de la muestra $ZnAl_{1.97}Eu_{0.03}O_4$ tomados a diferentes tamaños de partícula.

La Figura 3.14 muestra el efecto del tamaño cristalino en relación con las propiedades luminiscentes de la muestra $ZnAl_{1.97}Eu_{0.03}O_4$. El calentamiento a altas temperaturas y, por ende el aumento en el tamaño cristalino, resulta en la reducción gradual de la intensidad de fluorescencia. La muestra sintetizada a 900°C con un diámetro de cristal de 8.6 nm, calculado por XRD, mostró una mayor intensidad de emisión. Se aprecia una reducción cercana al 85% cuando el tamaño de partícula aumenta de 8.6 a 27.2 nm, es decir, el cambio acentuado en la intensidad de luminiscencia se da en regiones sumamente nanométricas. Este comportamiento puede explicarse debido a que a altas temperaturas el desorden catiónico en las espinelas provoca un gran número de defectos cristalinos capaces de actuar como centros de extinción de luminiscencia. El desorden catiónico en espinelas en función de la temperatura se ha debatido ampliamente en la literatura [83-85].

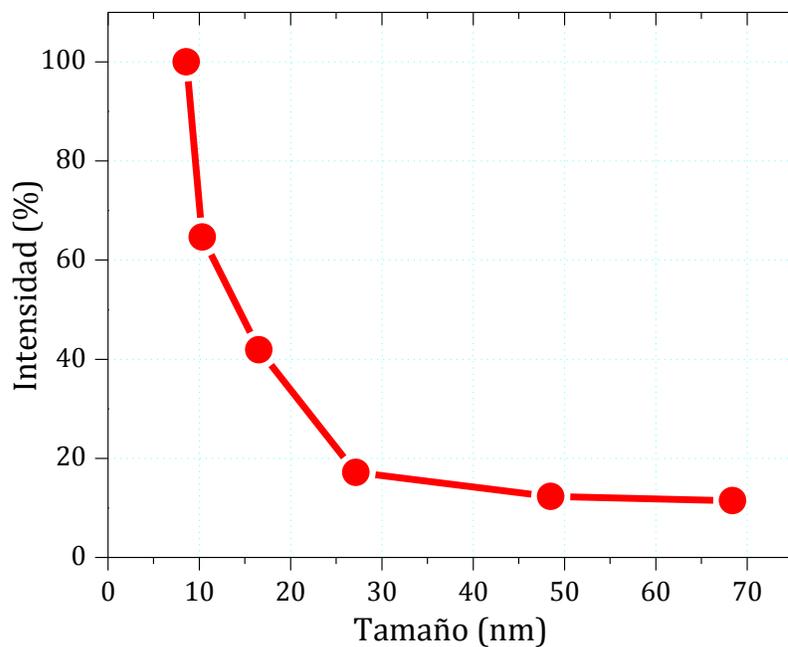


Figura 3.14. Relación intensidad de luminiscencia y tamaño cristalino de $ZnAl_{1.97}Eu_{0.03}O_4$.

3.1.10 Estructuras Cristalinas de $ZnAl_{2-x}Tb_xO_4$

Los difractogramas obtenidos para la serie $ZnAl_{2-x}Tb_xO_4$, donde $x=0.01, 0.03, 0.06, 0.09$ y 0.12 sintetizados a 900°C , se muestran en la Figura 3.15.

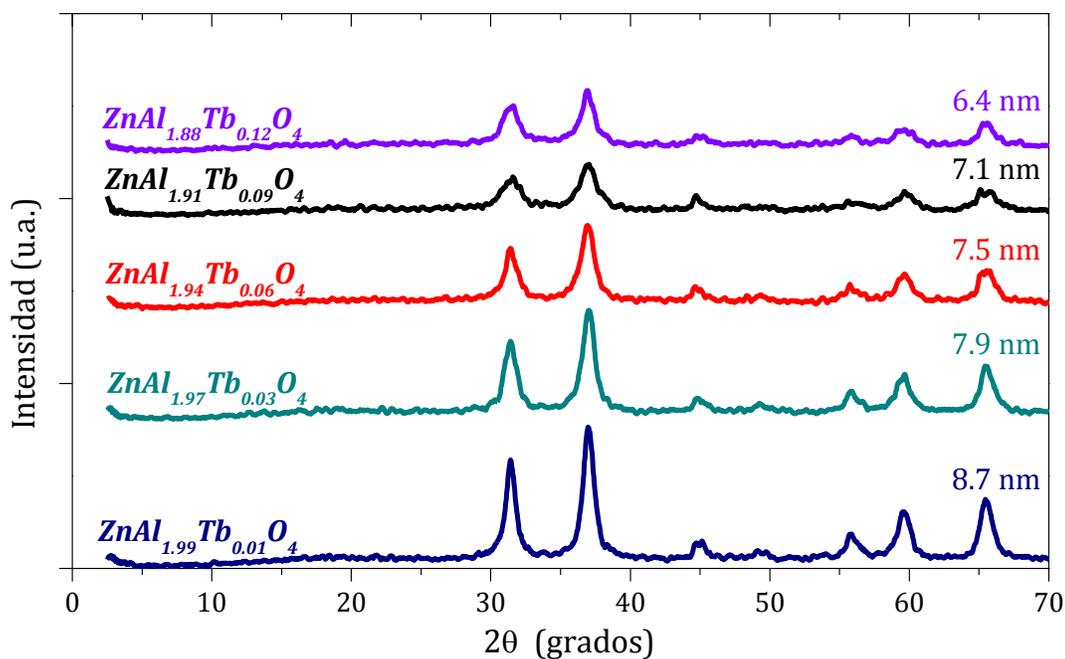


Figura 3.15. Difractogramas obtenidos de $ZnAl_{2-x}Tb_xO_4$ cuando $x=0.01, 0.03, 0.06, 0.09$ y 0.12 sintetizadas a 900°C .

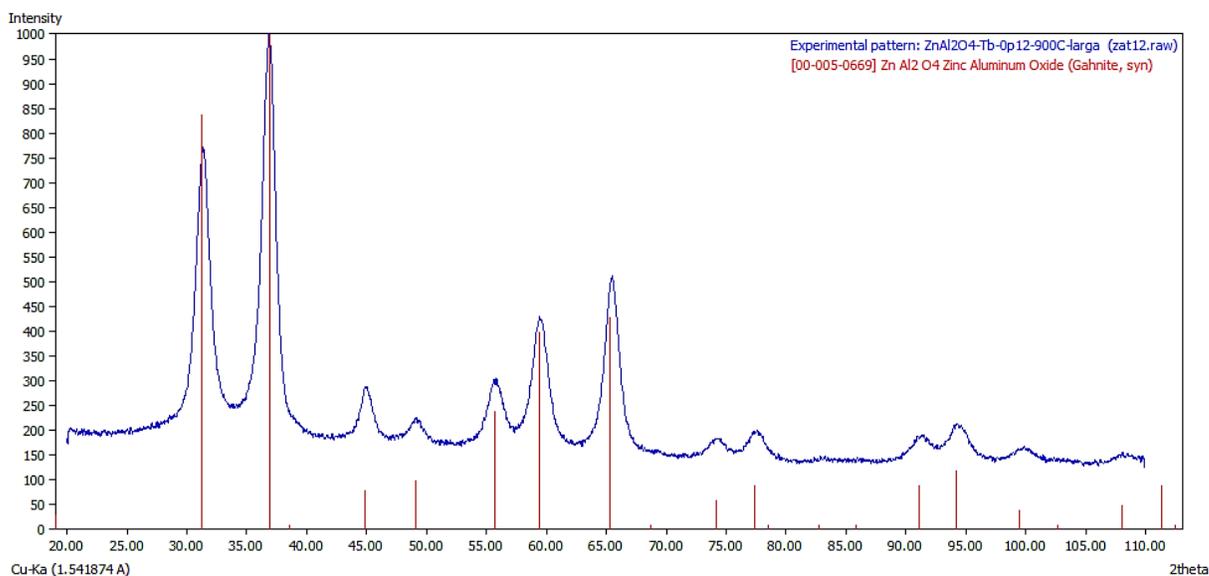


Figura 3.16. Identificación de la fase cristalina de espinela de $ZnAl_{1.88}Tb_{0.12}O_4$ sintetizada a $900^{\circ}C$.

El patrón de difracción de $ZnAl_2O_4$ continúa identificando a todas las muestras, incluso cuando $x=0.12$, tal como se muestra en la Figura 3.16. No se identificaron otras fases cristalinas que impliquen óxidos del ion dopante, como fase única se encontró la espinela de $ZnAl_2O_4$ con tarjeta PDF No. 05-0669. El aumento gradual del ancho medio de los picos de difracción en las muestras (en función del aumento en la concentración del ion activador) indica la disminución en el diámetro de las partículas.

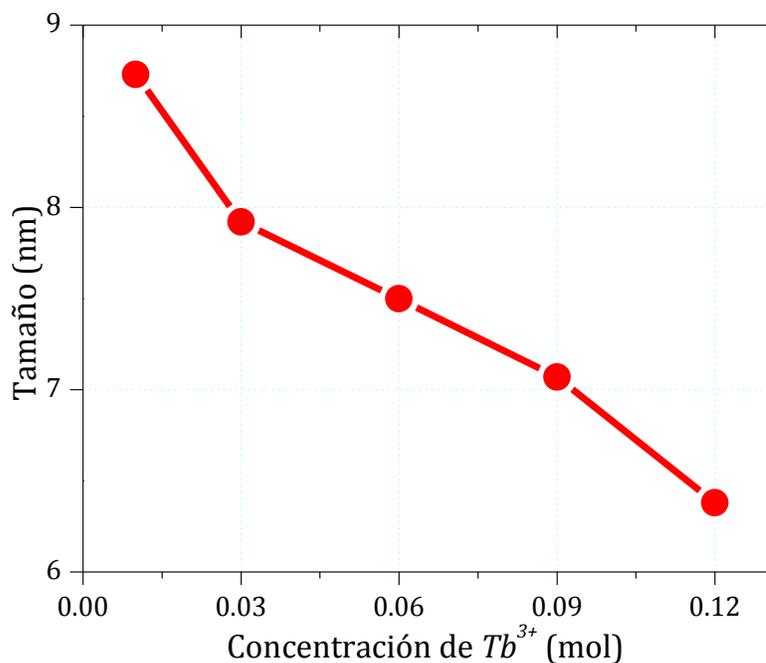


Figura 3.17. Variación del tamaño de partícula en función de la concentración de ion Tb^{3+} en la serie $ZA:Tb^{3+}$.

En función de la ecuación de Scherrer (13) encontramos que el tamaño de cristal disminuye conforme aumenta la concentración del ion activador Tb^{3+} , tal como se muestra en la Figura 3.17. Este comportamiento se considera análogo al encontrado para la serie $ZA:Eu^{3+}$ donde a mayor concentración de ion Eu^{3+} el diámetro del cristal disminuye a consecuencia de los defectos generados en la red. Además, los radios iónicos de Eu^{3+} y Tb^{3+} son bastante similares, por lo que este comportamiento fue esperado.

3.1.11 Refinamiento Rietveld de $ZnAl_{1.94}Tb_{0.06}O_4$ y $ZnAl_{1.88}Tb_{0.12}O_4$

Se realizó el refinamiento de las estructuras cristalinas por el método de Rietveld de las muestras $ZnAl_{2-x}Tb_xO_4$, cuando $x= 0.06$ y 0.12 sintetizadas a $900^\circ C$ durante 2h. Los parámetros estructurales a refinar son: parámetros de red y factores de ocupación de los iones Zn^{2+} , Al^{3+} , Tb^{3+} y O^{2-} . Los difractogramas de las muestras $ZnAl_{1.94}Tb_{0.06}O_4$ y $ZnAl_{1.88}Tb_{0.12}O_4$ confirman la presencia de una fase única de espinela de $ZnAl_2O_4$. Los cálculos fueron realizados con el grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (227) en el cual los sitios estructurales ocupados por los iones Al^{3+} son compartidos por los iones Tb^{3+} . Los iones Tb^{3+} presentan un radio iónico de 92 pm y los iones Al^{3+} uno de 53 pm por lo que se espera un incremento en el parámetro de red cuando los iones Tb^{3+} reemplacen las posiciones estructurales del ion Al^{3+} .

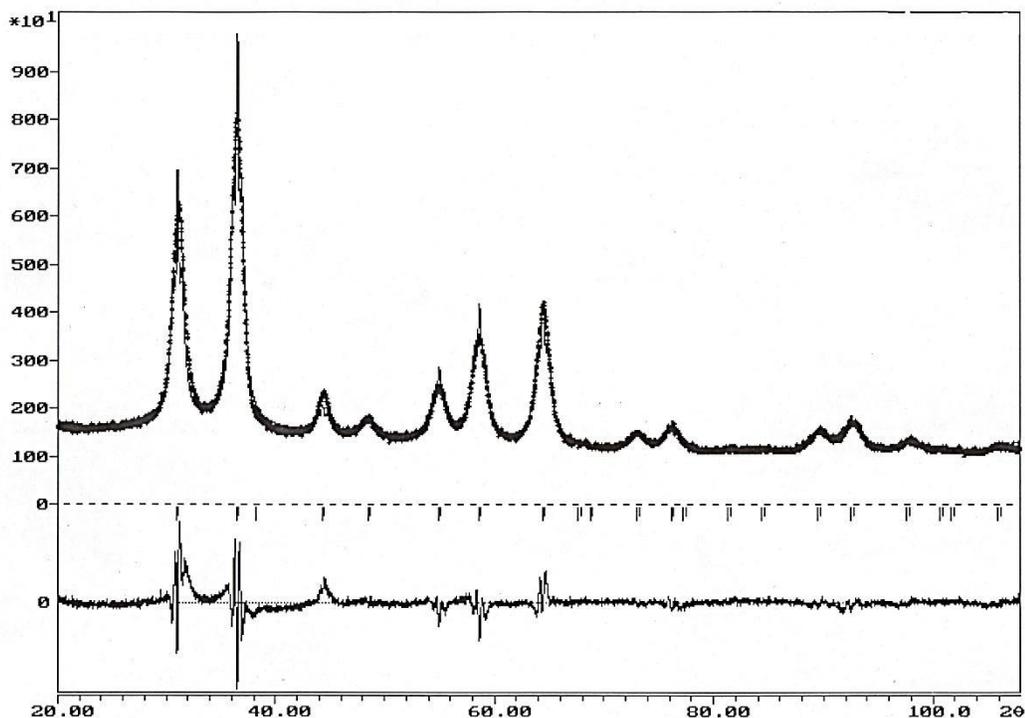


Figura 3.18. Refinamiento por el Método de Rietveld para la estructura cristalina de $ZnAl_{1.88}Tb_{0.12}O_4$.

La Figura 3.18 presenta el refinamiento Rietveld obtenido para la muestra $ZnAl_{1.88}Tb_{0.12}O_4$. El refinamiento Rietveld de la muestra correspondiente a 0.06 mol de Tb^{3+} se encuentra en el Anexo B-2. Los resultados de ambos refinamientos se resumen en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Refinamiento Rietveld correspondientes a las muestras $ZnAl_{1.94}Tb_{0.06}O_4$ y $ZnAl_{1.88}Tb_{0.12}O_4$.

<i>ZnAl_{1.94}Tb_{0.06}O₄</i>							
Grupo espacial	Fd $\bar{3}m$	Parámetro de red, $a(\text{Å})$				8.1932	
Átomos	Posición Wyckoff	Simetría	Posición			Factor de ocupación (N)	Factor de temperatura (B)
			x	y	z		
<i>Zn</i>	8a	$\bar{4}3m$	0.1250	0.1250	0.1250	0.9950	0.2531
<i>Al/Tb</i>	16d	$\bar{3}m$	0.5000	0.5000	0.5000	0.9807/0.0192	0.0642
<i>O</i>	32e	$\bar{3}m$	0.7382	0.7382	0.7382	0.9981	0.0954
Factores residuales (%)							
R_{WP}	8.32	R_B	2.73				
R_{EXP}	6.35	χ^2	1.3				
<i>ZnAl_{1.88}Tb_{0.12}O₄</i>							
Grupo espacial	Fd $\bar{3}m$	Parámetro de red, $a(\text{Å})$				8.2095	
Átomos	Posición Wyckoff	Simetría	Posición			Factor de ocupación (N)	Factor de temperatura (B)
			x	y	z		
<i>Zn</i>	8a	$43m$	0.1250	0.1250	0.1250	0.9940	0.2531
<i>Al/Tb</i>	16d	$\bar{3}m$	0.5000	0.5000	0.5000	0.9495/0.0504	0.0636
<i>O</i>	32e	$\bar{3}m$	0.7385	0.7385	0.7385	0.9984	1.0173
Factores residuales (%)							
R_{WP}	7.36	R_B	2.52				
R_{EXP}	5.57	χ^2	1.3				

El parámetro de red $a=8.0848 \text{ Å}$ registrado para el ZA puro (tarjeta PDF No. 05-0669) aumenta al formar las disoluciones sólidas de $ZA:Tb^{3+}$ de 8.1932 Å para la concentración de 0.06 mol de ion Tb^{3+} a 8.2095 Å para la concentración de 0.12 mol de ion Tb^{3+} , el aumento es esperado debido a la diferencia de radios iónicos entre el ion a sustituir y el ion dopante así como a su concentración. Los factores de ocupación para los sitios cristalográficos a ajustados a la unidad indican que la cantidad de iones Tb^{3+} se incorporan casi en su totalidad en la red cristalina de $ZnAl_2O_4$ reemplazando las posiciones estructurales de los iones Al^{3+} . Los factores residuales indican la calidad del refinamiento.

3.1.12 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución en Muestras de $ZnAl_{1.94}Tb_{0.06}O_4$

La Figura 3.19 muestra dos imágenes de HRTEM para la muestra $ZnAl_{1.94}Tb_{0.06}O_4$ obtenida a $900^{\circ}C$. Las micrografías corroboran la formación de pequeños cristales semiesféricos con tamaños de partícula más abundantes entre 6 y 7 nm con un diámetro promedio de 6.8 nm, tamaño muy próximo al encontrado con datos de XRD. El patrón de difracción de electrones y su correspondiente micrografía muestran una distancia interplanar de 2.86 \AA correspondiente al plano (220) reportado para la espinela de Aluminato de Zinc en la tarjeta PDF No. 05-0669. Con el análisis de datos de HRTEM y XRD podemos asegurar que la síntesis por el método de coprecipitación química de fósforos de Aluminato de Zinc dopados con Europio (III) o Terbio (III) es adecuada para la obtención de nanopartículas con tamaños menores a 10 nm.

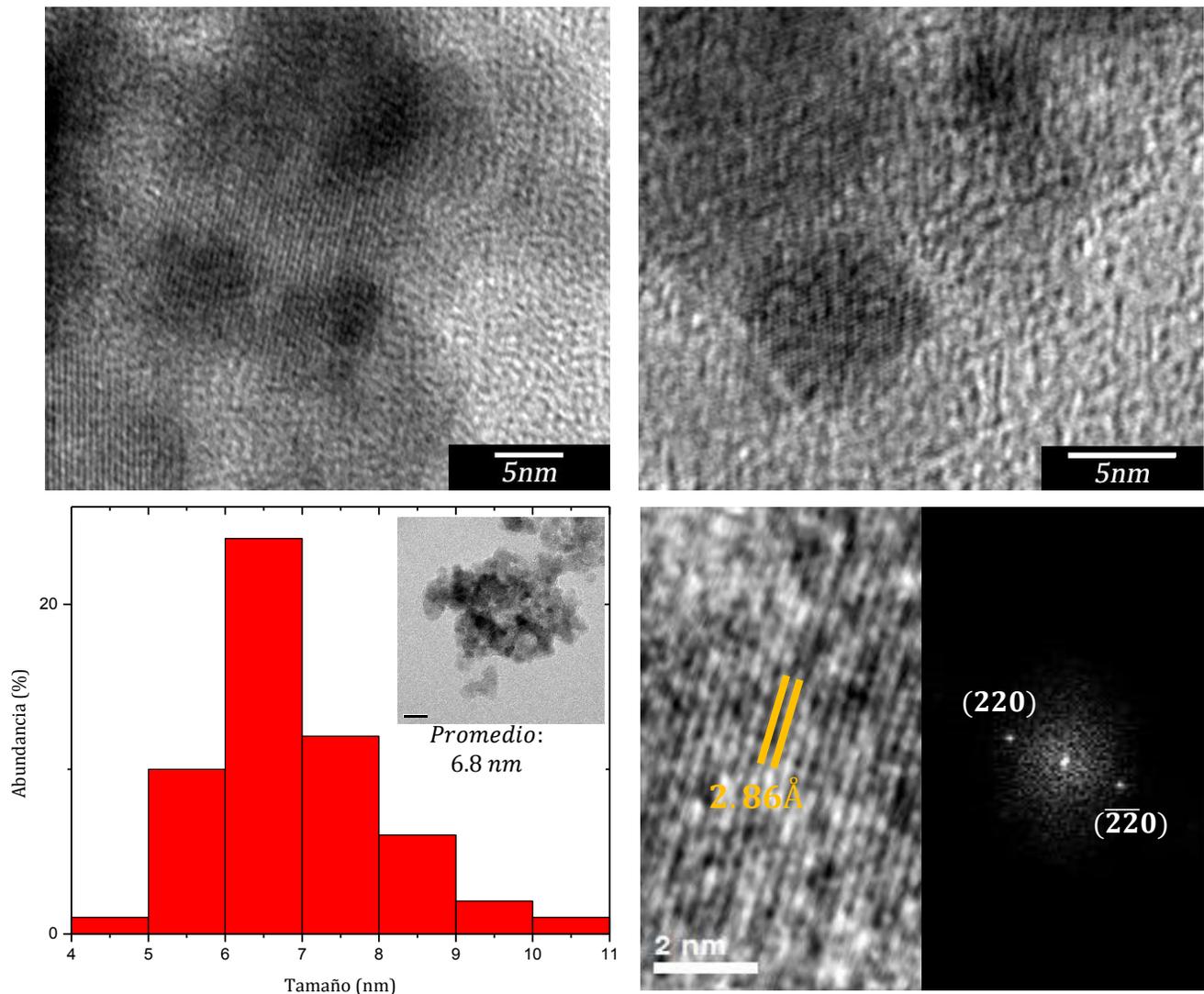


Figura 3.19. Análisis HRTEM de la muestra $ZnAl_{1.94}Tb_{0.06}O_4$ sintetizada a $900^{\circ}C$.

3.1.13 Microscopía Electrónica de Barrido en Muestras de $ZA:Tb^{3+}$

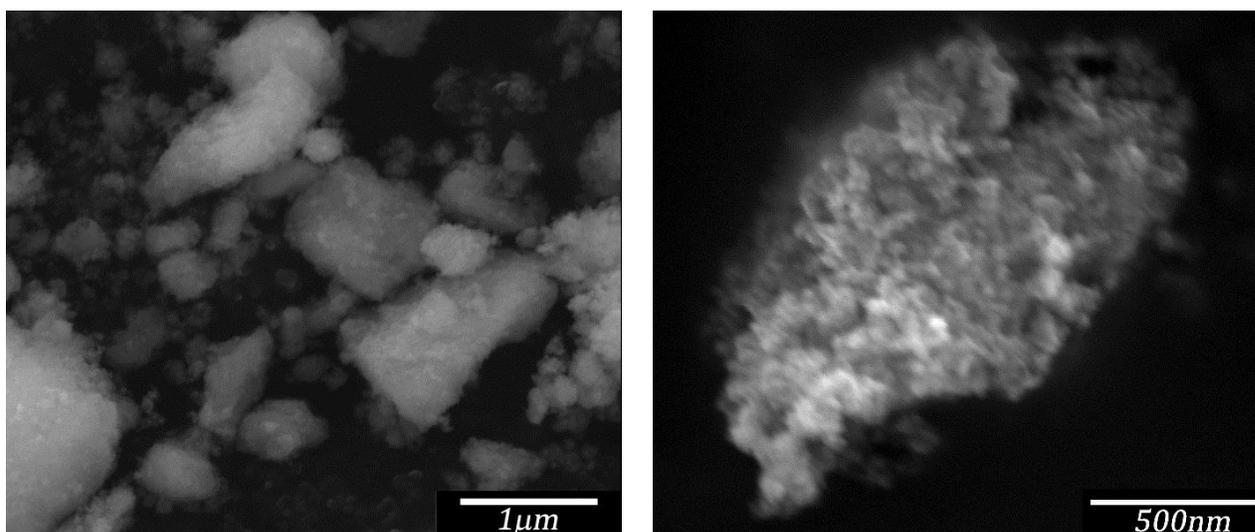


Figura 3.20. Micrografías obtenidos con SEM de la muestra $ZnAl_{1.94}Tb_{0.06}O_4$ sintetizada a $900^{\circ}C$.

Las micrografías de la Figura 3.20 tomadas a través de SEM muestran la morfología observada para muestra $ZnAl_{1.94}Tb_{0.06}O_4$. La morfología de la muestra $ZnAl_{1.94}Tb_{0.06}O_4$ es similar a la observada para $ZnAl_{1.94}Eu_{0.06}O_4$, las partículas se encuentran formando agregados y se aprecia que mantienen una forma semiesférica.

3.1.14 Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersa en Muestras de $ZA:Tb^{3+}$

La presencia de Terbio en las muestras dopadas se verificó analizando la muestra $ZnAl_{1.94}Tb_{0.06}O_4$ a través de EDS. El espectro de esta muestra se ubica en el Anexo B-2 mientras que la composición estimada de la muestra se presentan en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Composición estimada para la muestra $ZnAl_{1.94}Tb_{0.06}O_4$ a través de EDS.

$ZnAl_{1.94}Tb_{0.06}O_4$				
Átomo	% En peso Teórico	% Atómico Teórico	% En peso Experimental	% Atómico Experimental
Zn	34.2	14.3	28.3	10.9
Al	27.4	27.7	21.8	20.3
Tb	5.0	0.9	6.7	1.1
O	33.5	57.1	43.3	67.8
Total	100.0	100.0	100.0	100.0

El espectro EDS revela picos correspondientes a los rayos X característicos de los elementos *Zn*, *Al*, *O*, *Tb*, *Cl* y *C* en la muestra. La aparición de la señal de Carbono es esperada ya se utiliza como parte del portamuestras, la señal correspondiente a Cloro se atribuye a la presencia de impurezas remanentes de la reacción. Los porcentajes de composición indican que el Terbio se encuentra en una cantidad cercana a la estimada teóricamente, incluso es un poco elevada. Sin embargo, queda justificada al indicar la naturaleza puntual de la técnica, es decir, el resultado no refleja el promedio de toda la muestra sino de unas cuantas partículas analizadas. El mapeo de elementos químicos no presentó segregación de alguno de los componentes, todos los elementos se encuentran dispersos de manera homogénea en la muestra (Anexo B-2).

3.1.15 Estabilidad Térmica de $ZnAl_{1.97}Tb_{0.03}O_4$

A la muestra $ZnAl_{1.97}Tb_{0.03}O_4$ se le aplicaron tratamientos térmicos de 900 a 1400°C (2h a cada temperatura) posterior a su enfriamiento a temperatura ambiente se analizaron por XRD. La Figura 3.21 muestra los difractogramas obtenidos.

La muestra $ZnAl_{1.97}Tb_{0.03}O_4$ mantiene su estructura cristalina bien definida durante los tratamientos térmicos. Al igual que en $ZnAl_{1.94}Eu_{0.06}O_4$ la diferencia en el ancho medio de los picos de difracción indican un aumento gradual en el tamaño cristalino en relación con el incremento de la temperatura.

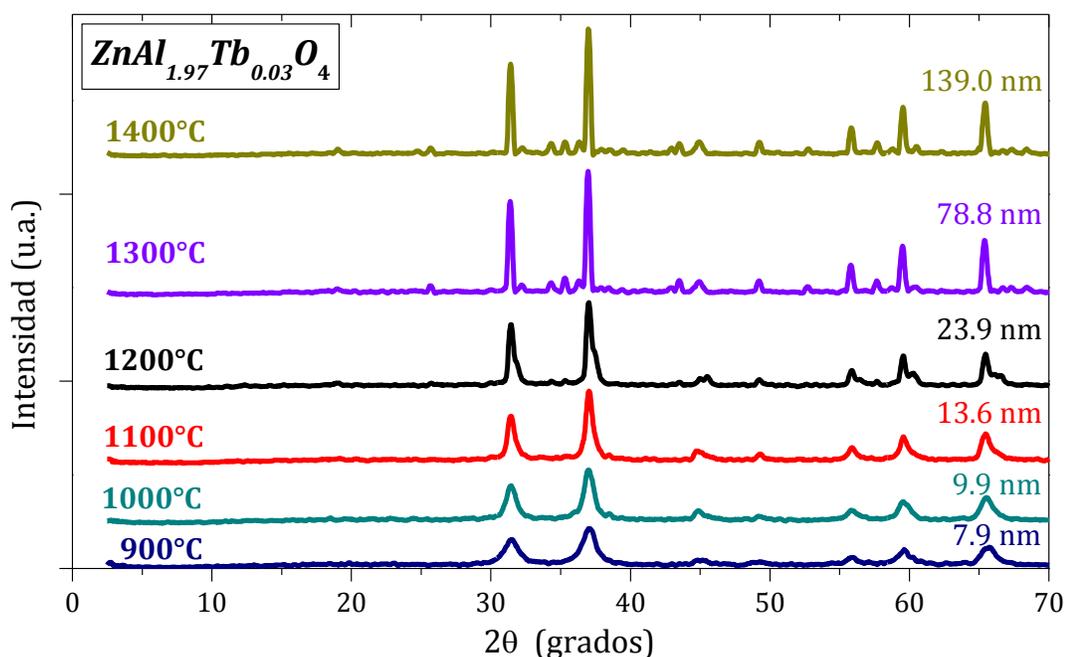


Figura 3.21. Difractogramas obtenidos de manera posterior a los tratamientos térmicos efectuados en la muestra $ZnAl_{1.97}Tb_{0.03}O_4$.

3.1.16 Fotoluminiscencia de los Fósforos de $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$

En la Figura 3.22 se exhiben los espectros de emisión de fluorescencia para la serie $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$ bajo excitación de radiación UV de $\lambda = 227$ nm. Los espectros de excitación para esta serie aparecen en el Anexo B-2.

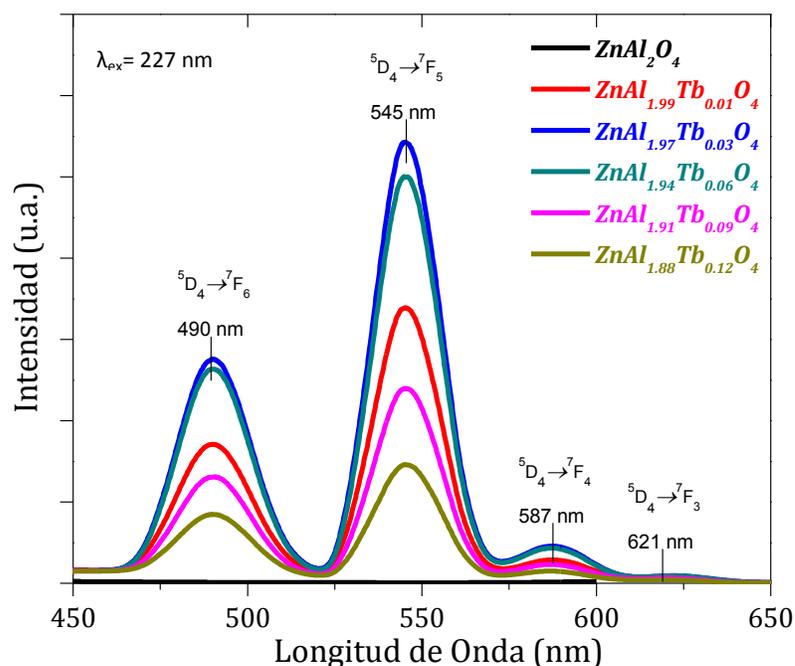


Figura 3.22. Espectros de emisión para la serie de fósforos $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$.

Los espectros de emisión muestran cuatro bandas situadas en 490, 545, 587 y 621 nm asociadas a las transiciones electrónicas $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ y $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$, respectivamente. En conjunto estas transiciones brindan una fluorescencia color verde observada a simple vista [56, 67-68].

Tabla 3.8. Posición de la banda de emisión $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ del ion Tb^{3+} en diferentes estructuras huésped.

Estructura huésped	Posición banda $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (nm)	Referencia
<i>ZnO</i>	528	[69]
<i>NaBa(BO₃)₃</i>	540	[70]
<i>LiBO₄</i>	541	[71]
<i>Ca₃SiO₇</i>	542	[72]
<i>Y₃GaO₆</i>	543	[73]
<i>SrB₂O₄</i>	544	[74]
<i>YBO₃</i>	545	[75]
<i>ZnAl₂O₄</i>	545	Nuestra estructura

La Tabla 3.8 muestra la posición de la banda de emisión de mayor intensidad ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ reportada para diferentes estructuras huéspedes. En este trabajo los fósforos de $ZnAl_2O_4$ dopados con Tb^{3+} presentan la posición de la banda de emisión ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ dentro del intervalo reportado para otras estructuras huéspedes. La Figura 3.23 indica que la mayor intensidad de emisión lo presenta la muestra con 0.03 mol de ion Tb^{3+} posterior a esta concentración la intensidad de emisión disminuye en relación con el aumento en la concentración, 0.03 mol de Tb^{3+} se considera la concentración de extinción para esta serie.

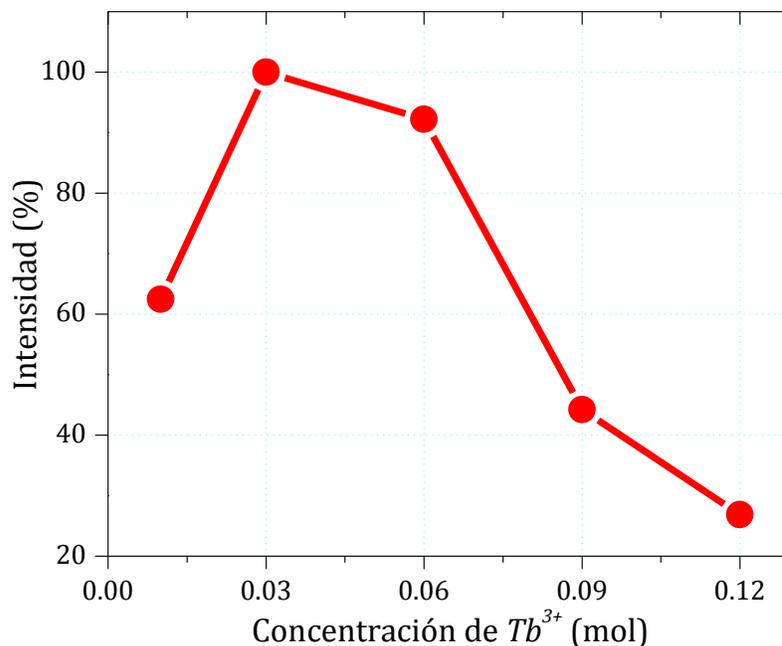


Figura 3.23. Intensidad de luminiscencia en relación con la concentración de ion activador.

Tabla 3.9. Concentración de extinción de luminiscencia registrada para la emisión del ion Tb^{3+} en diferentes estructuras huéspedes.

Estructura huésped	Posición banda ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (nm)	Concentración de extinción (mol)	Referencia
$BaZrO_3$	542	0.05	[76]
$NaAlO_2$	547	0.05	[77]
SrB_2O_5	545	0.07	[78]
SrB_2O_4	544	0.1	[74]
Y_3GaO_6	543	0.1	[73]
Ca_3SiO_7	542	0.12	[72]
$ZnAl_2O_4$	545	0.03	Nuestra estructura

En comparación con otras estructuras huéspedes reportadas en la Tabla 3.9, la concentración de extinción de luminiscencia encontrada para nuestros fósforos de $ZnAl_{1.97}Tb_{0.03}O_4$ es la más pequeña.

3.1.17 Estabilidad Térmica y Fotoluminiscencia en Fósforos de $ZnAl_{1.97}Tb_{0.03}O_4$

Los espectros de emisión de la muestra $ZnAl_{1.97}Tb_{0.03}O_4$ en relación con los diferentes tamaños de partícula obtenidos durante los tratamientos térmicos de 900 a 1400°C se muestran en la Figura 3.24. Las bandas de emisión se mantienen presentes incluso cuando el tamaño de partícula rebasa el orden nanométrico.

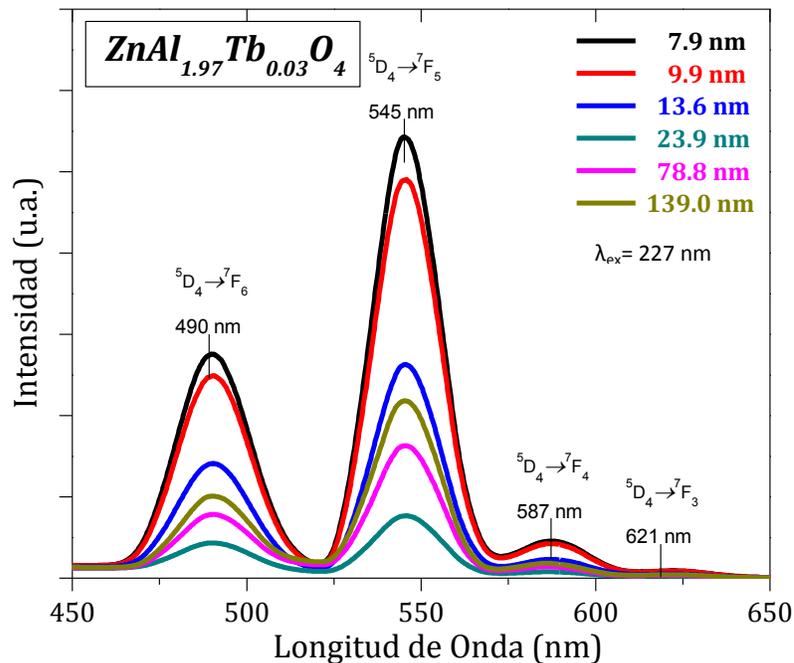


Figura 3.24. Espectros de emisión de la muestra $ZnAl_{1.97}Tb_{0.03}O_4$ tomados a diferentes tamaños de partícula.

El cambio de intensidad de luminiscencia respecto al tamaño cristalino se muestra en la Figura 3.25 donde se observa una disminución de más del 80% cuando el tamaño aumenta de 7.9 nm a 23.9 nm. Posteriormente existe un incremento del 25% cuando el tamaño cristalino aumenta a 139 nm. L. Chen, *et al.* mencionan que para algunos fósforos se puede esperar un aumento en la intensidad de emisión al aumentar la temperatura de calcinación, esto ocurre gracias a que se mejora la cristalinidad, disminuye en el área superficial y se reduce la concentración de defectos o especies adsorbidas que inhiben la luminiscencia [79].

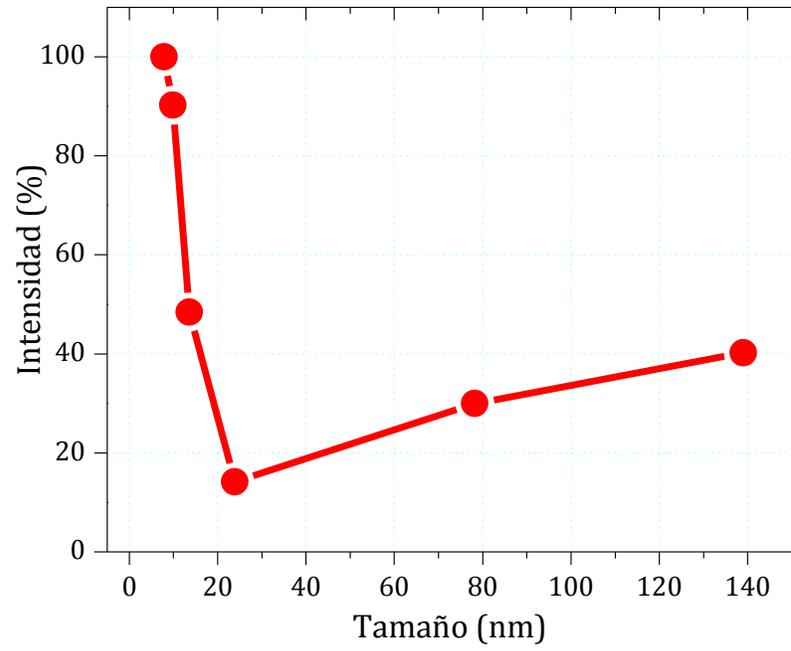


Figura 3.25. Relación intensidad de luminiscencia y tamaño cristalino en $ZnAl_{1.97}Tb_{0.03}O_4$.

3.2 Fósforos de ZrO_2

A continuación se discuten el comportamiento óptico y cristalino encontrado para las series de fósforos de $Zr_{1-x}Eu_xO_{2-y}$ y $Zr_{1-x}Tb_xO_{2-y}$ donde $x=0.03, 0.06$ y 0.09 .

3.2.1 Identificación de ZrO_2

La temperatura de formación de fase para el Óxido de Zirconio puro se determinó sometiendo la muestra sin dopar a tratamientos térmicos de 300 y 500°C (2h a cada temperatura).

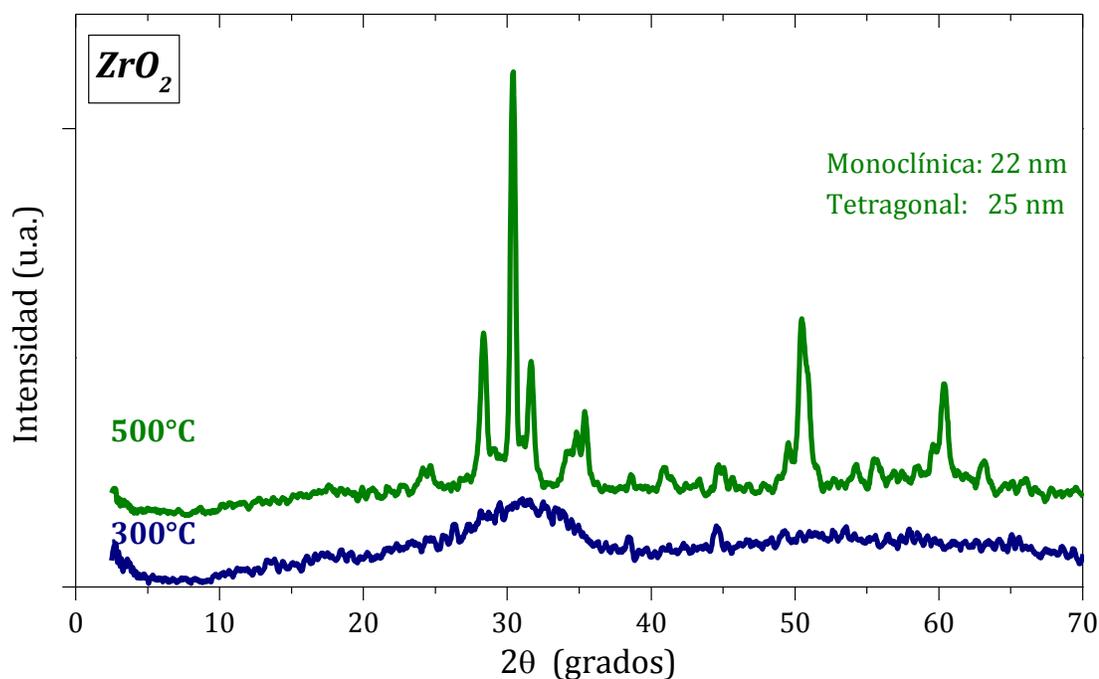


Figura 3.26. Temperatura de formación de fase para ZrO_2 puro determinada a 500°C.

La Figura 3.26 muestra los difractogramas obtenidos una vez enfriada la muestra a temperatura ambiente. A 300°C se observa una fase amorfa mientras que a 500°C existen picos de difracción definidos evidenciando que la temperatura de síntesis para el Óxido de Zirconio puro es aproximadamente a 500°C.

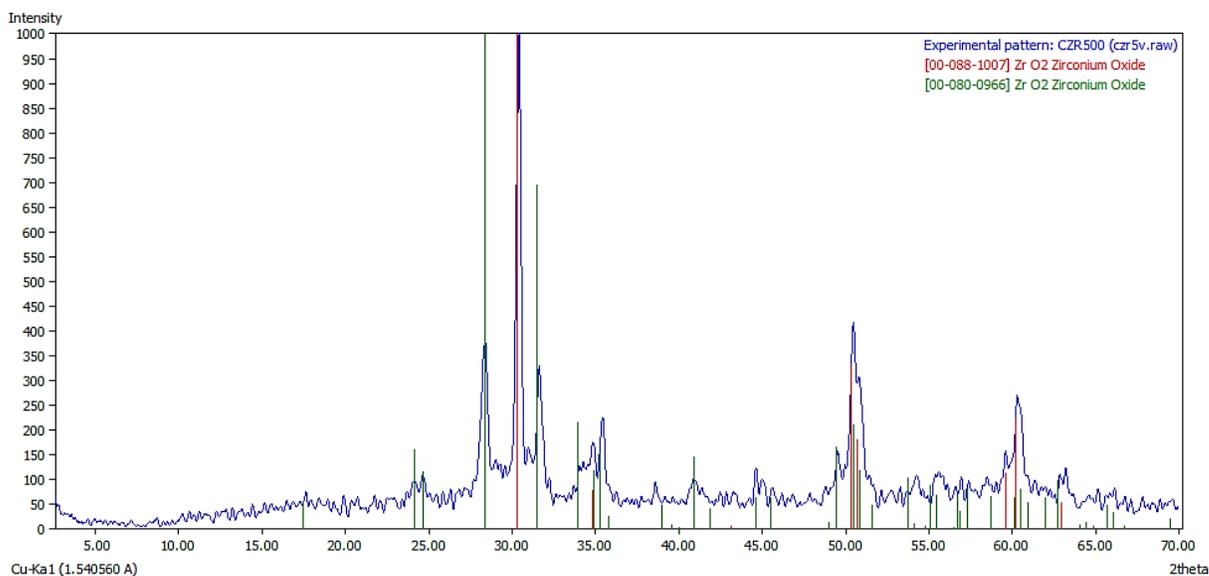


Figura 3.27. Identificación de fase cristalina de espinela de ZrO_2 pura posterior al tratamiento térmico de 500°C.

La Figura 3.27 muestra la identificación del patrón de difracción de la muestra sin dopar calcinada a 500°C. Se identificaron dos fases cristalinas correspondientes a los polimorfos monoclinico y tetragonal de ZrO_2 con números de tarjeta PDF No. 80-0966 y 88-1007 del ICDD respectivamente. La fase más estable para el ZrO_2 puro a temperatura ambiente es la monoclinica, las estructuras cúbica y tetragonal se consideran fases meta-estables debido a su fácil transformación a monoclinica. Sin embargo, la adición de cationes adecuados dentro de la celda unitaria de ZrO_2 estabiliza las fases meta-estables al generar vacancias de oxígeno en la red cristalina, incluso se ha reportado que tamaños de partícula menores a 30 nm estabilizan las fases cúbica y tetragonal en ZR puro [26]. El tamaño de cristal encontrado fue de 22 nm para la fase monoclinica y 25 nm para la tetragonal.

3.2.2 Estructuras Cristalinas de $Zr_{1-x}Eu_xO_{2-y}$

La Figura 3.28 muestra los difractogramas de la serie $Zr_{1-x}Eu_xO_{2-y}$ ($x= 0.03, 0.06$ y 0.09) obtenidos de manera posterior a su síntesis a 500°C durante 2h.

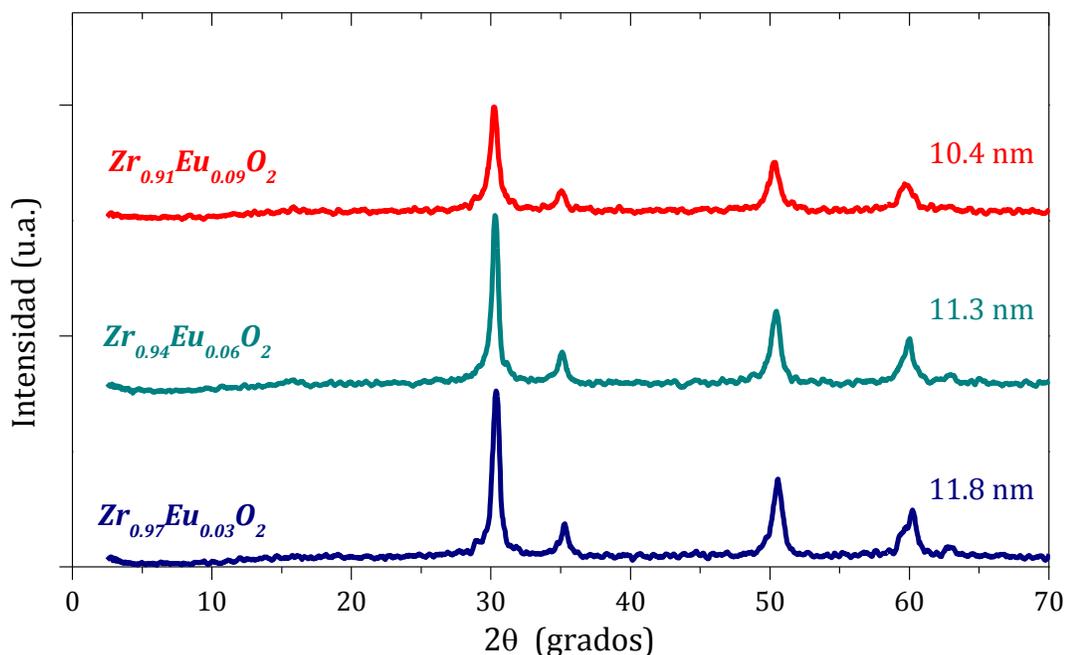


Figura 3.28 Difractogramas de $Zr_{1-x}Eu_xO_{2-y}$ cuando $x=0.03, 0.06$ y 0.09 sintetizadas a 500°C .

La muestra dopada con la menor cantidad de ion Eu^{3+} (línea negra) se identificó con la tarjeta PDF No. 88-1007 del ICDD correspondiente a una fase tetragonal de grupo espacial $P4_2/nmc$ (137) y parámetros de red $a=3.5984 \text{ \AA}$ y $c=5.152 \text{ \AA}$. Las muestras $Zr_{0.94}Eu_{0.06}O_{2-y}$ y $Zr_{0.91}Eu_{0.09}O_{2-y}$ se identificaron con la tarjeta PDF No. 49-1642 del ICDD correspondiente a la fase cúbica de grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (225) y parámetro de red $a=5.128 \text{ \AA}$. La identificación del patrón de difracción para la muestra con 0.09 mol de Eu^{3+} se muestra en la Figura 3.29.

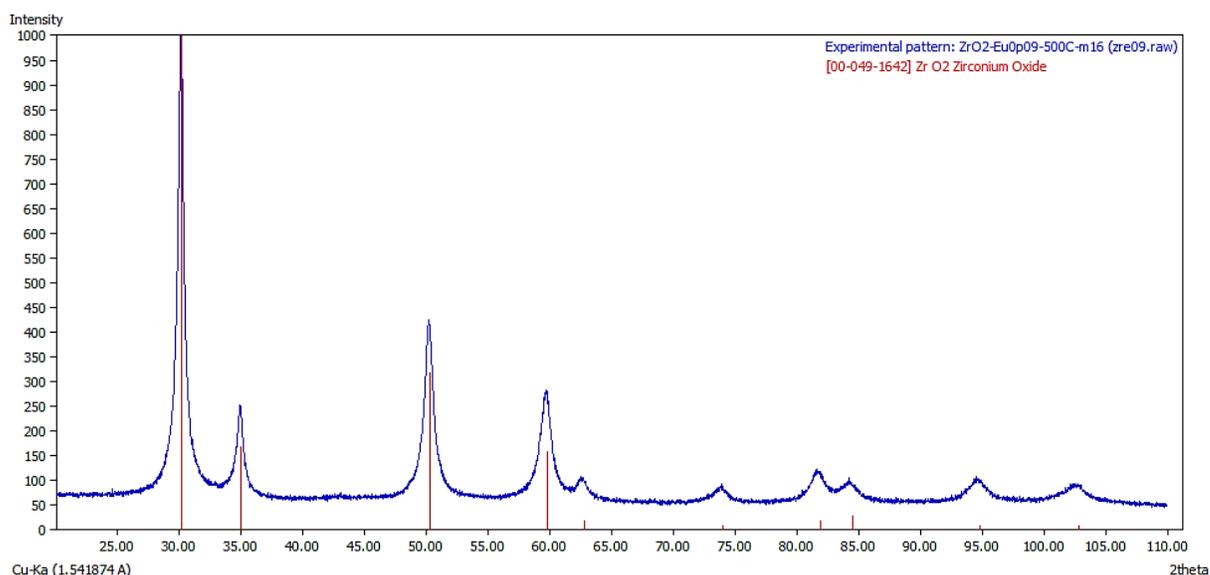


Figura 3.29. Identificación de la fase cristalina de espínela de $Zr_{0.91}Eu_{0.09}O_{2-y}$ sintetizada a 500°C .

No se encontraron otras fases cristalinas que impliquen óxidos del ion dopante, los valores promedio de tamaño de cristal variaron de 10 a 12 nm como se muestra en la gráfica de la Figura 3.30. Las partículas reducen su diámetro a medida que aumenta la concentración de ion dopante, es decir, cuando se añade una mayor cantidad de impurezas en el cristal.

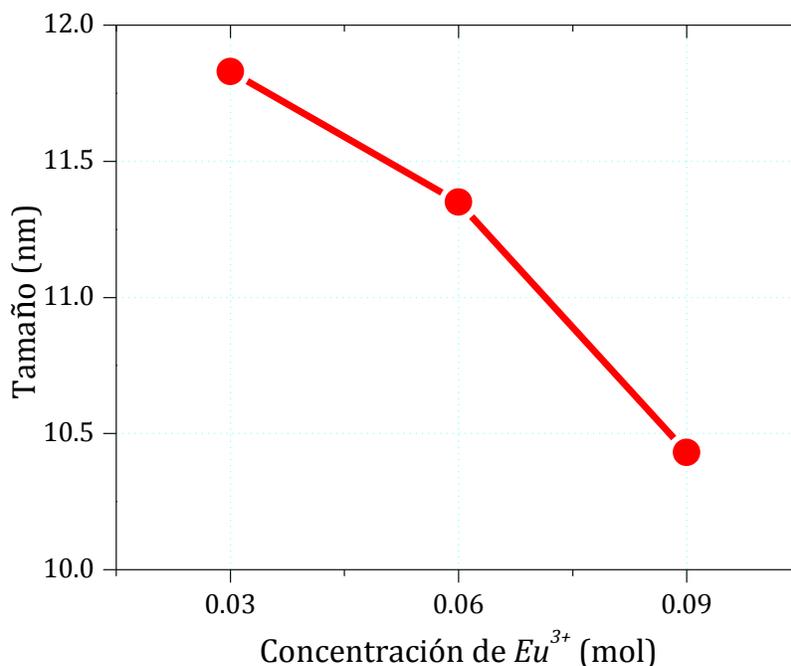


Figura 3.30. Variación del tamaño de partícula en función de la concentración de ion Eu^{3+} en la serie $Zr:Eu^{3+}$.

El dopaje tiene un serio efecto sobre la estructura cristalina ya que actúa como estabilizador de las fases metaestables cúbica y tetragonal inhibiendo el crecimiento de cristales monoclinicos. En el polimorfo monoclinico cada ion Zr^{4+} mantiene un número de coordinación igual a 7 mientras que en los polimorfos cúbico o tetragonal este número es 8; cuando los iones Eu^{3+} reemplazan las posiciones estructurales de los cationes Zr^{4+} se generan vacancias de oxígeno necesarias para mantener la electroneutralidad del cristal, para acomodar estas vacancias en la red el polimorfo monoclinico se ve forzado a cambiar su número de coordinación de 7 a 8 a consecuencia del desplazamiento de los iones en la estructura cristalina resultando en la estabilización de las fases de mayor simetría. El polimorfo cúbico se obtiene con una mayor cantidad de vacancias que el tetragonal, es por esto que se justifica la identificación de la fase cúbica en las muestras $Zr_{0.94}Eu_{0.06}O_{2-y}$ y $Zr_{0.91}Eu_{0.09}O_{2-y}$ pero no en la de menor concentración de ion activador [59].

3.2.3 Refinamiento Rietveld de $Zr_{0.94}Eu_{0.06}O_{2-y}$ y $Zr_{0.91}Eu_{0.09}O_{2-y}$

Se realizó el refinamiento de estructuras cristalinas de fósforos por el método de Rietveld para las muestras $Zr_{1-x}Eu_xO_{2-y}$, cuando $x= 0.06$ y 0.09 sintetizadas a 500°C durante 2h. Los parámetros estructurales a refinar son: parámetros de red y factores de ocupación de los iones Zr^{4+} , Eu^{3+} y O^{2-} .

Los patrones de difracción de las muestras $Zr_{0.94}Eu_{0.06}O_{2-y}$ y $Zr_{0.91}Eu_{0.09}O_{2-y}$ confirman la presencia de una fase única con estructura tipo fluorita. Los cálculos fueron realizados con el grupo espacial cúbico $Fm\bar{3}m$ (225) en el cual los sitios estructurales del ion Zr^{4+} (4a) son compartidos con los iones Eu^{3+} . Debido a que los iones Eu^{3+} presentan un radio iónico de 107 pm y los iones Zr^{4+} de 84 pm, se espera un incremento en el parámetro de red al efectuarse la disolución sólida, además se espera la generación de vacancias de oxígeno en los sitios 8c al compensar el equilibrio de cargas (y).

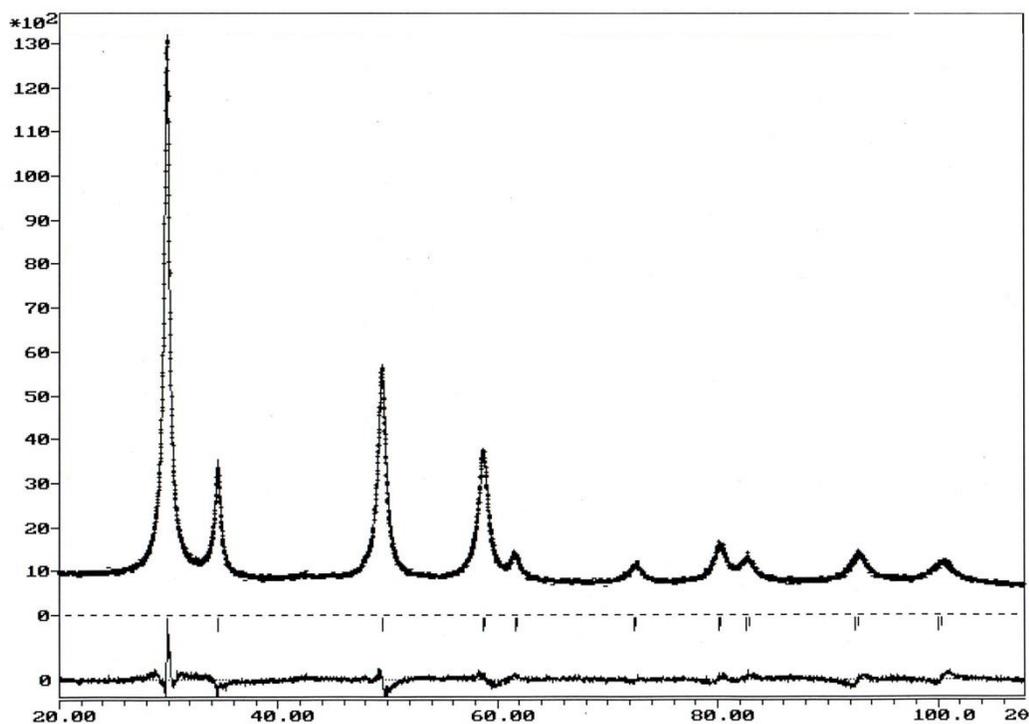


Figura 3.31. Refinamiento por el Método de Rietveld para la estructura cristalina de $Zr_{0.91}Eu_{0.09}O_{2-y}$.

La Figura 3.31 presenta el refinamiento Rietveld obtenido para la muestra $Zr_{0.91}Eu_{0.09}O_{2-y}$ con una concentración de 0.09 mol de ion Eu^{3+} . La correspondiente a 0.06 mol de ion Eu^{3+} se ubica en el Anexo B-3. Los resultados del refinamiento Rietveld se muestran en la Tabla 3.8.

Tabla 3.10. Refinamiento Rietveld correspondiente a las muestras $Zr_{0.91}Eu_{0.09}O_{2-y}$ y $Zr_{0.94}Eu_{0.06}O_{2-y}$.

$Zr_{0.94}Eu_{0.06}O_{2-y}$							
Grupo espacial	Fm $\bar{3}$ m		Parámetro de red, $a(\text{Å})$			5.2236	
Átomos	Posición Wyckoff	Simetría	Posición			Factor de ocupación (N)	Factor de temperatura (B)
			x	y	z		
Zr/Eu	4a	m $\bar{3}$ m	0.0000	0.0000	0.0000	0.9375/0.0596	0.5585
O	8c	$\bar{4}$ 3m	0.2500	0.2500	0.2500	0.9680	1.0761
Factores residuales (%)							
R _{WP}	6.91	R _B	2.06				
R _{EXP}	5.36	χ^2	1.2				
$Zr_{0.91}Eu_{0.09}O_{2-y}$							
Grupo espacial	Fm $\bar{3}$ m		Parámetro de red, $a(\text{Å})$			5.2306	
Átomos	Posición Wyckoff	Simetría	Posición			Factor de ocupación (N)	Factor de temperatura (B)
			x	y	z		
Zr/Eu	4a	m $\bar{3}$ m	0.0000	0.0000	0.0000	0.9086/0.0865	0.5587
O	8c	$\bar{4}$ 3m	0.2500	0.2500	0.2500	0.9360	1.0769
Factores residuales (%)							
R _{WP}	5.12	R _B	1.91				
R _{EXP}	4.13	χ^2	1.2				

La fase formada a 500°C corresponde a la fase cúbica de ZrO_2 puro. Los valores obtenidos indican que el parámetro de red $a=5.128 \text{ Å}$ registrado para el ZrO_2 cúbico puro (tarjeta PDF No. 49-1642 del ICDD) aumenta al formar las disoluciones sólidas con el ion activador, esperado debido a la diferencia de radios iónicos. El parámetro de red aumenta de 5.2236 Å encontrado para el fósforo de concentración de 0.06 mol de ion Eu^{3+} a uno de 5.2306 Å para el fósforo con la concentración de 0.09 mol de ion Eu^{3+} .

Los factores de ocupación para los sitios cristalográficos de Zr^{4+} ajustados a la unidad nos indican que la cantidad de iones Eu^{3+} se incorporan casi en su totalidad en la red cristalina de ZrO_2 mientras que el factor de ocupación del oxígeno en sitios 8c disminuye conforme aumenta la concentración de iones Eu^{3+} , es decir, se genera una mayor cantidad de vacancias de oxígeno al aumentar la concentración de dopante.

3.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución en Muestras de $Zr:Eu^{3+}$

La Figura 3.32 muestra dos micrografías obtenidas por HRTEM de la muestra $Zr_{0.94}Eu_{0.06}O_{2-y}$ sintetizada a 500°C. Las micrografías corroboran la formación de pequeños cristales semiesféricos con diámetro promedio de 10 nm y una mayor abundancia de partículas a tamaños de 9 y 10 nm. Se muestra una distancia interplanar encontrada de 2.96 Å correspondiente al plano cristalino (111) reportado para el polimorfo cúbico del Óxido de Zirconio (tarjeta PDF No. 49-1642).

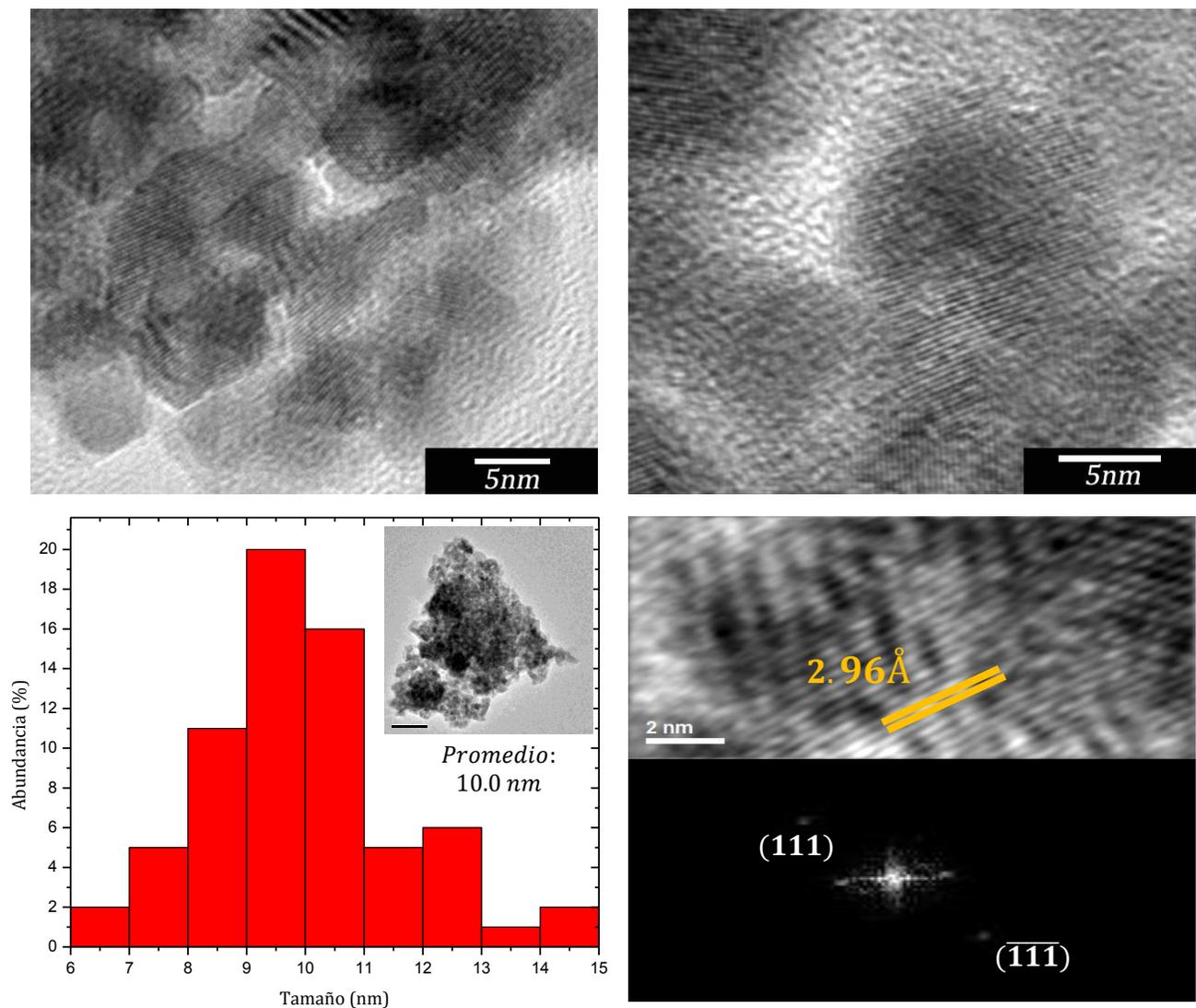


Figura 3.32. Análisis HRTEM de la muestra $Zr_{0.94}Eu_{0.06}O_{2-y}$ sintetizada a 500°C.

3.2.5 Microscopía Electrónica de Barrido en Muestras de $ZR:Eu^{3+}$

Las micrográficas de la Figura 3.33 tomadas a través de SEM muestran la morfología de las partículas en el fósforo $Zr_{0.94}Eu_{0.06}O_{2-y}$. Se observan aglomerados de partículas aparentemente sin ninguna geometría bien definida.

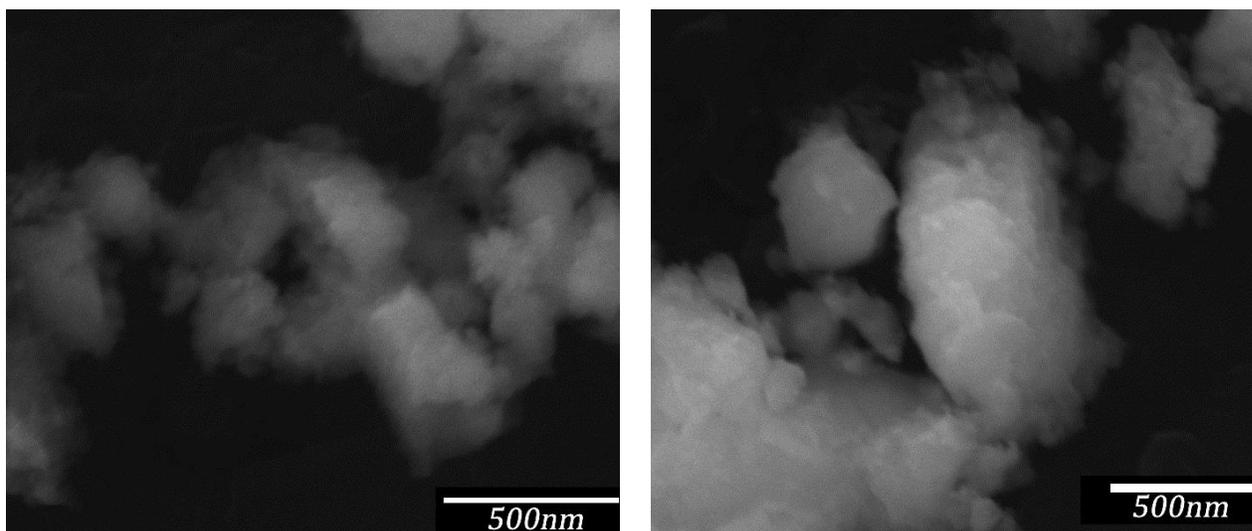


Figura 3.33. Micrográficas obtenidas con SEM de la muestra $Zr_{0.94}Eu_{0.06}O_{2-y}$ sintetizada a 900°C.

3.2.6 Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersa en Muestras de $ZR:Eu^{3+}$

Los elementos presentes en los fósforos de Óxido de Zirconio se analizaron a través de EDS. Se estudió la muestra $Zr_{0.94}Eu_{0.06}O_{2-y}$ cuyo espectro se presenta en el Anexo B-3 y su composición estimada en la Tabla 3.11. Se encontró la presencia de los elementos Zr , O , Eu , Cl y C en la muestra. La presencia de Carbono es esperada ya que forma parte de la preparación necesaria de la muestra para el análisis en SEM mientras que la presencia de Cloro indica iones remanentes de la reacción.

Tabla 3.11. Composición estimada para la muestra $Zr_{0.94}Eu_{0.06}O_{2-y}$ a través de EDS.

$Zr_{0.94}Eu_{0.06}O_{2-y}$				
Átomo	% En peso Teórico	% Atómico Teórico	% En peso Experimental	% Atómico Experimental
Zr	67.6	31.3	55.9	22.7
Eu	7.2	2.0	9.3	2.1
O	25.2	66.7	34.8	75.2
Total	100.0	100.0	100.0	100.0

Los porcentajes de composición muestran que el Europio se encuentra con cantidades poco elevadas a las teóricas. Sin embargo, es un valor aceptable ya que la técnica no refleja el promedio de Europio en la muestra sino el presente observado de forma puntual con el microscopio. El mapeo de elementos químicos muestra que los elementos constituyentes de la muestra se dispersan de manera homogénea (Anexo B-3).

3.2.7 Estabilidad Térmica de $Zr:Eu^{3+}$

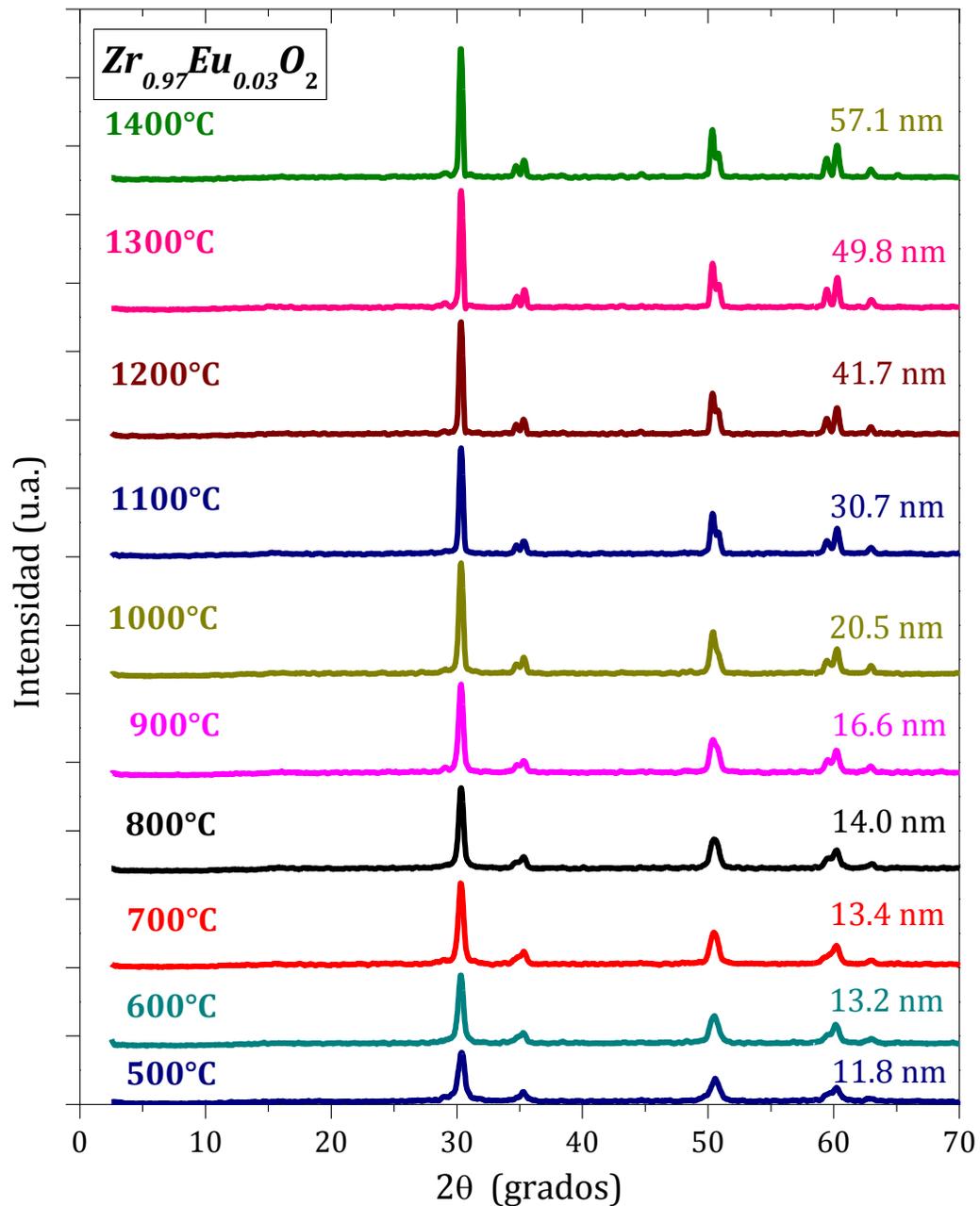


Figura 3.34. Difractogramas obtenidos de manera posterior a los tratamientos térmicos de la muestra $Zr_{0.97}Eu_{0.03}O_2$.

A la muestra de $Zr_{0.97}Eu_{0.03}O_{2-y}$ se le aplicaron tratamientos térmicos que van de 500 a 1400°C, con intervalos de cada 100°C 2h a cada temperatura, una vez enfriados a temperatura ambiente se analizaron por XRD. La Figura 3.34 muestra los difractogramas obtenidos. El fósforo $Zr_{0.97}Eu_{0.03}O_{2-y}$ que fue identificado previamente a 500°C con fase tetragonal define sus picos de difracción a medida que aumenta la temperatura advirtiendo un aumento en el tamaño de cristal. La fase tetragonal se mantiene estable hasta los 1400°C, este resultado es novedoso ya que en otros sistemas nanoestructurados de Óxido de Zirconio dopado con iones Eu^{3+} se reporta una transición a la fase monoclinica entre 800 y 1200°C [3-4]. La estabilización se atribuye a que en nuestro sistema el tamaño cristalino apenas alcanza los 60 nm a una temperatura de 1400°C mientras que en la literatura los fósforos calcinados a temperaturas mayores de 1000°C presentan un tamaño superior.

3.2.8 Fotoluminiscencia de los Fósforos de $ZR:Eu^{3+}$

La Figura 3.35 muestra los espectros de fotoluminiscencia de las muestras $Zr_{1-x}Eu_xO_{2-y}$ ($x= 0.03, 0.06$ y 0.09) bajo excitación de radiación UV de $\lambda= 244$ nm. No se presenta el espectro de emisión del Óxido de Zirconio sin dopar dado que se obtuvo una mezcla de polimorfos. Los espectros de excitación de estas muestras aparecen en el Anexo B-3.

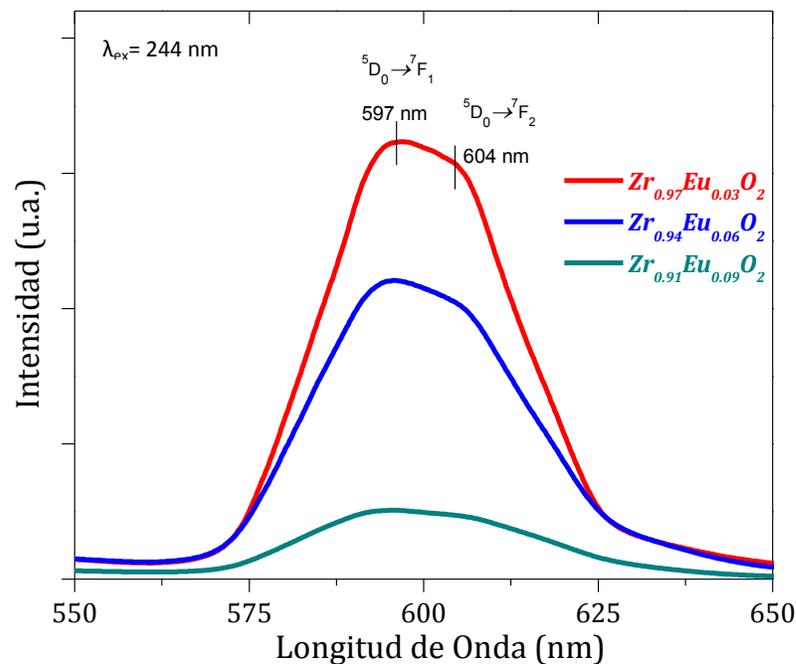


Figura 3.35. Espectros de emisión para la serie de fósforos $ZR:Eu^{3+}$.

Los espectros de emisión presentan una banda de intensidad máxima centrada en 597 nm y un hombro en 604 nm concernientes a las transiciones electrónicas de emisión ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ del ion Eu^{3+} . K. Smits, *et al.* han reportado que tanto en la estructura cúbica como en la tetragonal del Óxido de Zirconio la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, sensible al entorno simétrico del ion Eu^{3+} , corresponde a una banda centrada en 607 nm mientras que en la fase monoclinica este máximo sufre un corrimiento a 613 nm [82]. Tomando esto en cuenta la banda de emisión encontrada en 604 nm coincide con los resultados de fase obtenidos a través de XRD ratificando la estabilización de los polimorfos cúbicos o tetragonales en la serie de Óxido de Zirconio dopado con iones Eu^{3+} .

Tabla 3.12. Posición de las bandas de emisión correspondientes a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ del ion Eu^{3+} en las estructuras huéspedes de $ZnAl_2O_4$ y ZrO_2 .

Estructura huésped	Posición banda ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (nm)	Posición banda ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (nm)
$ZnAl_2O_4$	586	616 _{máx}
ZrO_2	597 _{máx}	604

La Tabla 3.12 exhibe una comparación de la posición de las bandas de emisión encontradas en las dos estructuras huéspedes sintetizadas en este trabajo. Respecto a $ZnAl_2O_4$ se observa que la banda correspondiente a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ en ZrO_2 sufre un corrimiento significativo hacia el azul mientras que la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ se desplaza hacia el rojo. Como se mencionó en el marco teórico (apartado 1.2.1) se puede relacionar el corrimiento de las transiciones electrónicas con el carácter covalente de la estructura huésped. El corrimiento asociado a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ del ion Eu^{3+} indica que la estructura huésped de Óxido de Zirconio es de mayor carácter covalente que la de Aluminato de Zinc, la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ sigue la evolución de la simetría del sitio estructural donde se ubica el ion Eu^{3+} . Si se comparan las transiciones que tienen máxima intensidad (subíndice *máx*) se encuentra que en el Óxido de Zirconio concierne a la transición radiativa ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ y no a la ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ como se reporta para las estructuras huéspedes de la Tabla 3.3. S. Dhiren, *et al.* hacen notar que en el caso de ZrO_2 este fenómeno se debe al polimorfo obtenido. Por ejemplo, al comparar dos polimorfos: el tetragonal donde el ion Eu^{3+} ocupa los sitios estructurales del ion Zr^{4+} con simetría de inversión (grupo puntal D_{4d}) y el monoclinico donde el ion Eu^{3+} ocupa un sitio estructural sin simetría de inversión (grupo puntal C_s) las transiciones electrónicas de dipolo magnético se verán favorecidas para el polimorfo tetragonal aminorándose las de dipolo eléctrico. Es decir, la intensidad de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ aumentará en comparación con la ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ si el polimorfo es de mayor simetría [5].

Cuanto menor sea la simetría del sitio estructural donde se ubica el ion activador en la red de ZrO_2 mayor será la intensidad de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ y la relación asimétrica R . Incluso, la división de los niveles de energía del ion Eu^{3+} puede ser diferente en las fases monoclinica, cúbica y tetragonal ya que una simetría superior conduce a su degeneración, mientras que una simetría menor rompe la degeneración y permite la observación de líneas espectrales adicionales [11].

Tabla 3.13. Relación asimétrica en muestras de $ZR:Eu^{3+}$.

Muestra	Eu^{3+} (mol)	R
ZRE03	0.03	0.98845
ZRE06	0.06	0.99163
ZRE09	0.09	1.03589

De la Tabla 3.13 podemos observar que la relación asimétrica aumenta en función de la concentración de iones Eu^{3+} , esto refleja un crecimiento en la distorsión de la red cristalina debido a que cuando una mayor cantidad de iones Eu^{3+} , de radio iónico mayor, sustituyen los sitios estructurales ocupados por los iones Zr^{4+} , con radio iónico menor, el desplazamiento de los iones de los alrededores aumenta.

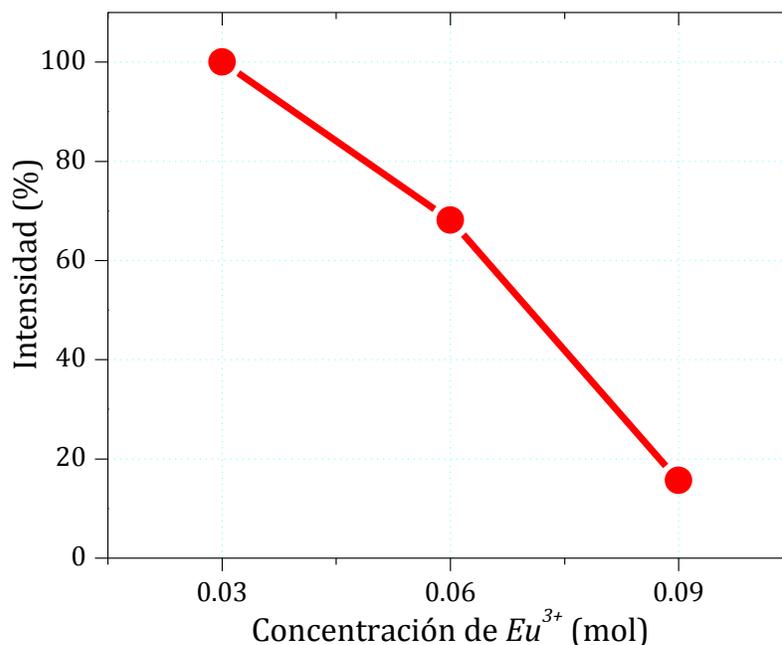


Figura 3.36. Intensidad de luminiscencia en relación con la concentración de ion activador.

La Figura 3.36 indica que la mayor intensidad de emisión la presenta la muestra con 0.03 mol de Eu^{3+} y que ésta disminuye en función del aumento en la concentración del ion Eu^{3+} . La concentración 0.03 mol de Eu^{3+} constituye el valor de la concentración de extinción de luminiscencia para este sistema. Al igual que en ZA, la concentración de extinción con la que se alcanza el máximo de emisión es mínima en comparación con las reportadas en la Tabla 3.4.

3.2.9 Estabilidad Térmica y Fotoluminiscencia en Fósforos de $Zr:Eu^{3+}$

La Figura 3.37 muestra los espectros de emisión tomados para muestra $Zr_{0.97}Eu_{0.03}O_{2-y}$ en relación con los diferentes tamaños de partícula alcanzados durante los tratamientos térmicos.

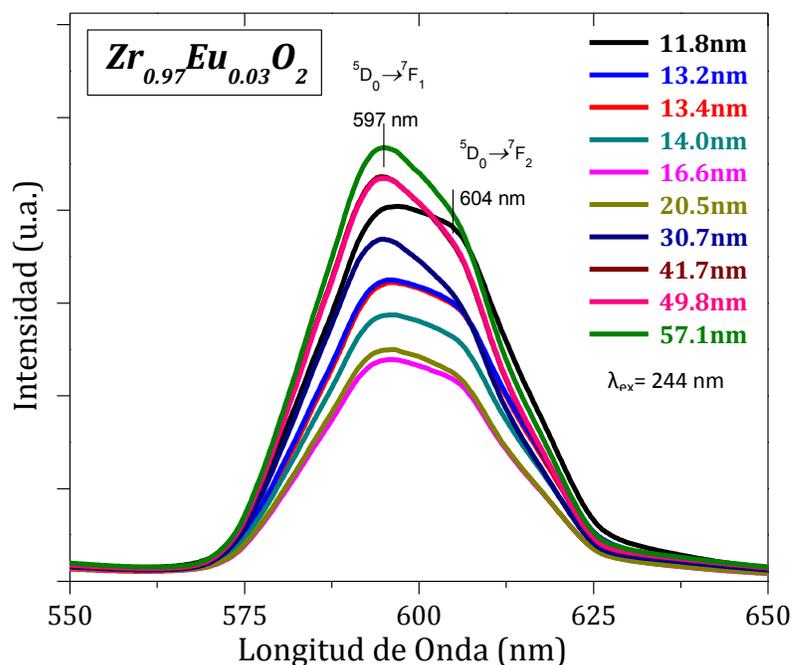


Figura 3.37. Espectros de emisión de la muestra $Zr_{0.97}Eu_{0.03}O_{2-y}$ tomados a diferentes tamaños de partícula.

Las bandas de emisión continúan apareciendo aun cuando el tamaño de partícula rebasa los 50 nm. No obstante, es evidente que existe un cambio importante en la intensidad de luminiscencia respecto al tamaño del cristal. La Figura 3.38 exhibe el comportamiento de la intensidad de fluorescencia en relación con el tamaño de cristal. Se observa una disminución del 30% en la intensidad de emisión cuando el tamaño de cristal aumenta tan sólo 4.8 nm (11.8 a 16.6 nm) posteriormente ocurre un aumento del 50% cuando el tamaño aumenta poco más de 40nm (16.6 nm a 57 nm). Este comportamiento no ha sido registrado hasta donde tenemos conocimiento y, dado que las técnicas de caracterización utilizadas no nos permiten evaluarlo con mayor entendimiento, sólo

se puede inferir que el uso de fósforos de $Zr_{0.97}Eu_{0.03}O_{2-y}$ como pigmento luminiscente permitirá una mayor intensidad fluorescente si sus nanopartículas miden más de 50 nm o menos de 15 nm.

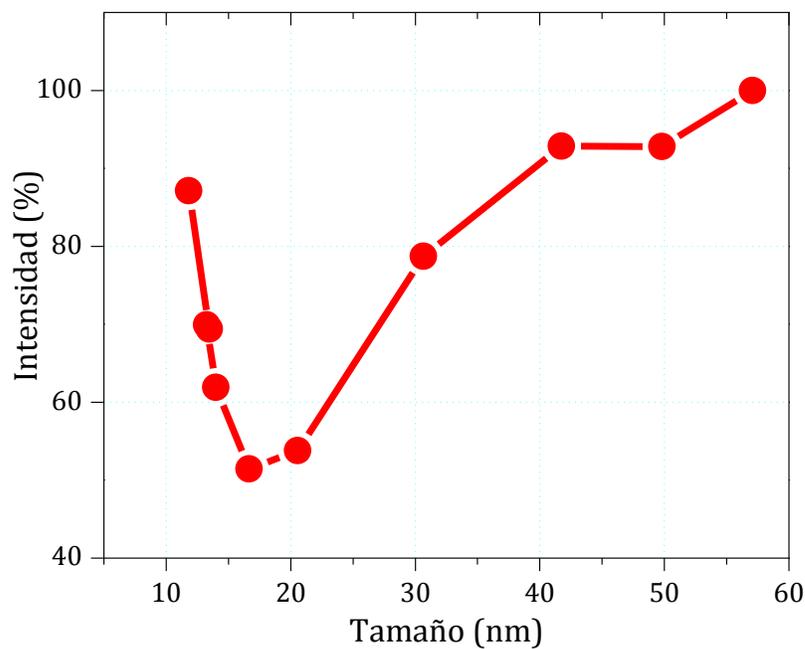


Figura 3.38. Relación intensidad de luminiscencia y tamaño cristalino de $Zr_{0.97}Eu_{0.03}O_{2-y}$.

3.2.10 Estructuras Cristalinas de $Zr_{1-x}Tb_xO_{2-y}$

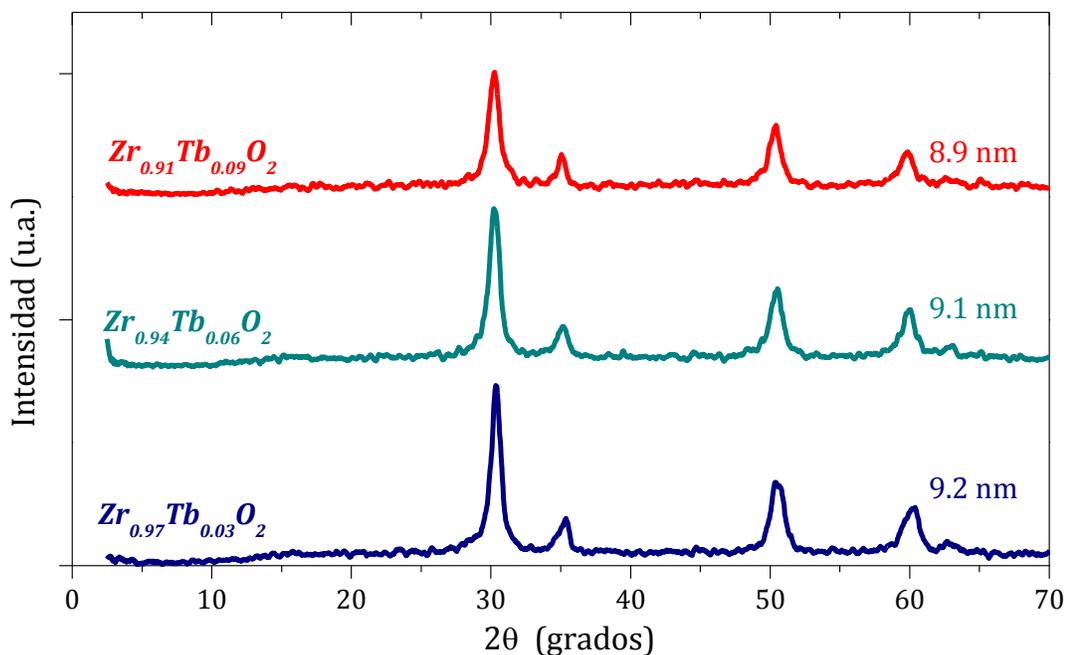


Figura 3.39. Difractogramas obtenidos para $Zr_{1-x}Tb_xO_{2-y}$ cuando $x = 0.03, 0.06$ y 0.09 sintetizadas a 500°C .

Los difractogramas obtenidos para la serie $Zr_{1-x}Tb_xO_{2-y}$, donde $x=0.03, 0.06$ y 0.09 sintetizados a 500°C , se muestran en la Figura 3.39. En este tipo de fósforos todas las muestras presentaron el polimorfo cúbico. En la Figura 3.41 se observa la identificación del patrón de difracción de $Zr_{0.91}Tb_{0.09}O_{2-y}$. Se identificó una fase única de ZrO_2 cúbica con grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (225) y parámetro de red $a=5.128 \text{ \AA}$ correspondiente a la tarjeta PDF No. 49-1642 del ICDD. Los valores promedio de tamaño de partícula calculados para la serie $ZR:Tb^{3+}$ se muestran en la gráfica de la Figura 3.42.

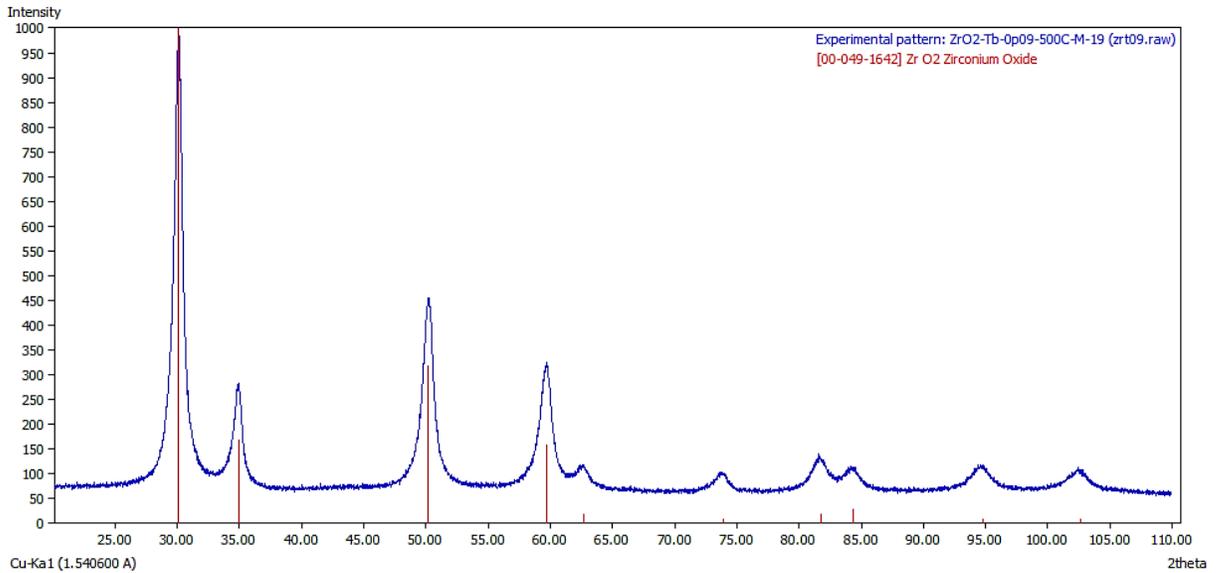


Figura 3.41. Identificación de la fase cristalina de espinela de $Zr_{0.91}Tb_{0.09}O_{2-y}$ sintetizada a 500°C .

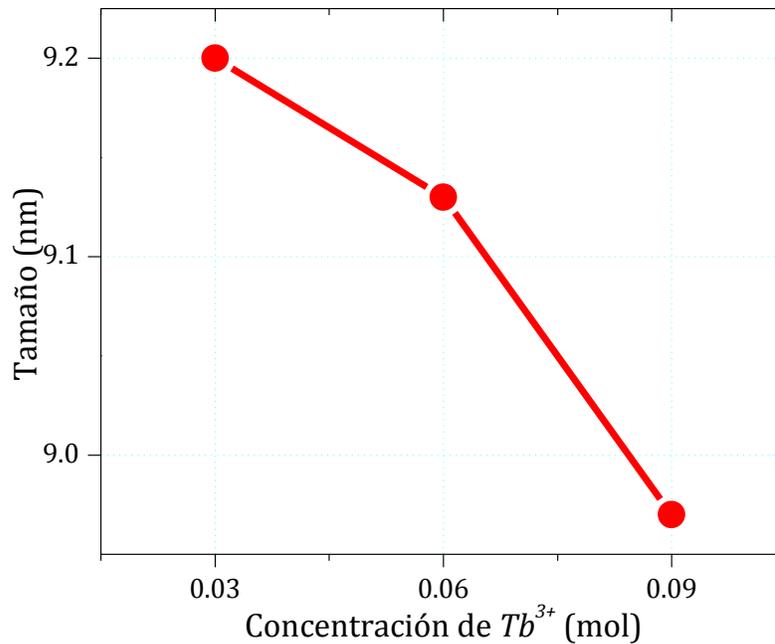


Figura 3.42. Variación del tamaño de partícula en función de la concentración de ion Tb^{3+} en la serie $ZR:Tb^{3+}$.

Como ya se mencionó en el análisis del tamaño de cristal correspondiente a la serie $Zr:Eu^{3+}$, la sustitución de iones tetravalentes por iones trivalentes en la red cristalina de ZrO_2 promueve la estabilización de las fases cúbica y tetragonal a través de un mecanismo de generación de vacancias de oxígeno y desplazamientos iónicos, a su vez la adición de impurezas reduce el tamaño del cristal [59].

3.2.11 Refinamiento Rietveld de $Zr_{0.97}Tb_{0.03}O_{2-y}$ y $Zr_{0.91}Tb_{0.09}O_{2-y}$

El refinamiento de las estructuras cristalinas de $Zr_{1-x}Tb_xO_{2-y}$, cuando $x=0.03$ y 0.09 , se realizó por el método de Rietveld. Los parámetros estructurales a refinar son: parámetros de red y factores de ocupación de los iones Zr^{4+} , Tb^{3+} y O^{2-} . Se asignó el grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (225) donde los sitios estructurales del ion Zr^{4+} son compartidos con los iones Tb^{3+} .

Los patrones de difracción de las muestras $Zr_{0.97}Tb_{0.03}O_{2-y}$ y $Zr_{0.91}Tb_{0.09}O_{2-y}$ confirman la presencia de una fase cúbica. El ion Tb^{3+} presentan un radio iónico de 104 pm mientras que el ion Zr^{4+} uno de 84 pm, se espera un incremento en el parámetro de red al efectuarse el reemplazo de iones Zr^{4+} por iones Tb^{3+} y la generación de vacancias de oxígeno para compensar el desequilibrio de cargas (y).

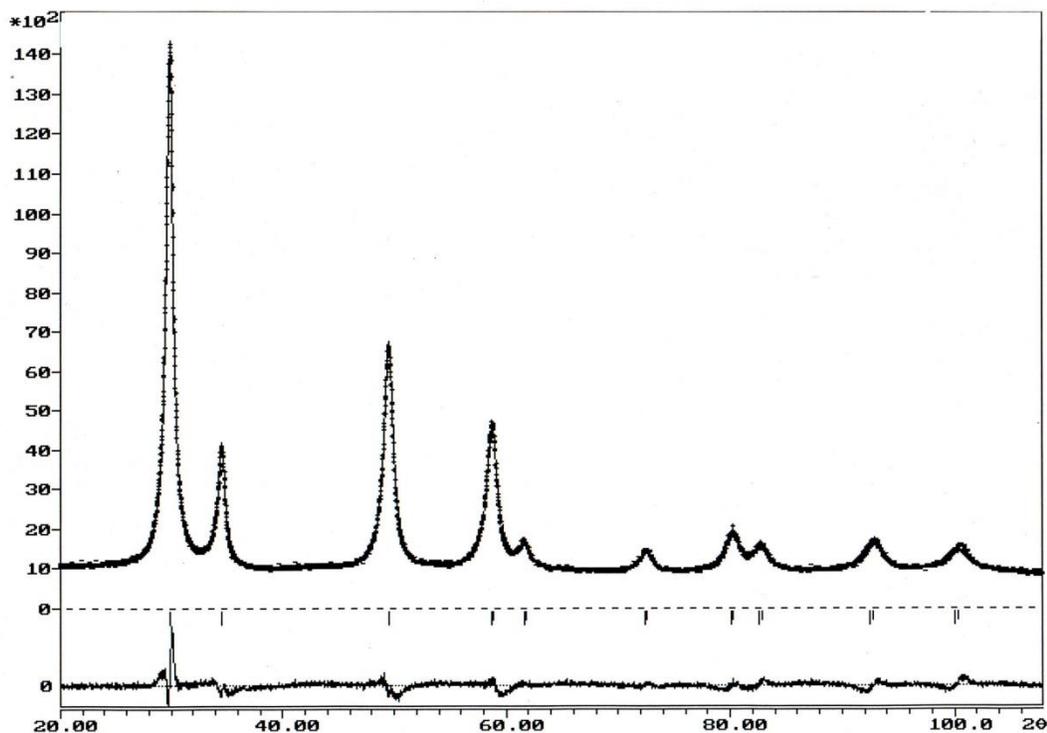


Figura 3.43. Refinamiento por el Método de Rietveld para la estructura cristalina de $Zr_{0.91}Tb_{0.09}O_{2-y}$.

La Figura 3.43 presenta el refinamiento Rietveld obtenido para la muestra $Zr_{0.91}Tb_{0.09}O_{2-y}$ con una concentración de 0.09 mol de Tb^{3+} . La correspondiente a 0.03 mol de Tb^{3+} se encuentra en el Anexo B-4. Los resultados del refinamiento se muestran en la Tabla 3.14.

Tabla 3.14. Refinamiento Rietveld correspondientes a las muestras $Zr_{0.97}Tb_{0.03}O_{2-y}$ y $Zr_{0.91}Tb_{0.09}O_{2-y}$.

$Zr_{0.97}Tb_{0.03}O_{2-y}$							
Grupo espacial	Fm $\bar{3}m$	Parámetro de red, $a(\text{Å})$	5.2080				
Átomos	Posición Wyckoff	Simetría	Posición			Factor de ocupación (N)	Factor de temperatura (B)
			x	y	z		
Zr/Tb	4a	m $\bar{3}m$	0.0000	0.0000	0.0000	0.9963/0.0298	0.6021
O	8c	$\bar{4}3m$	0.2500	0.2500	0.2500	0.9810	0.9874
Factores residuales (%)							
R _{WP}	11.26	R _B	3.10				
R _{EXP}	8.67	χ^2	1.2				
$Zr_{0.91}Tb_{0.09}O_{2-y}$							
Grupo espacial	Fm $\bar{3}m$	Parámetro de red, $a(\text{Å})$	5.2241				
Átomos	Posición Wyckoff	Simetría	Posición			Factor de ocupación (N)	Factor de temperatura (B)
			x	y	z		
Zr/Tb	4a	m $\bar{3}m$	0.0000	0.0000	0.0000	0.9082/0.0867	0.5587
O	8c	$\bar{4}3m$	0.2500	0.2500	0.2500	0.9362	1.0769
Factores residuales (%)							
R _{WP}	5.19	R _B	2.04				
R _{EXP}	4.07	χ^2	1.2				

Se encontró un aumento en el parámetro de red ($a=5.128 \text{ Å}$ registrado para el ZrO_2 cúbico puro) al formar las disoluciones sólidas de $Zr:Tb^{3+}$ que va de 5.2080 Å para la concentración de 0.03 mol de ion Tb^{3+} a uno de 5.2241 Å para la concentración de 0.09 mol de ion Tb^{3+} , aumento esperado debido a la diferencia de radios iónicos y cantidad de dopante. Los factores de ocupación para los sitios cristalográficos ajustados a la unidad indican que la cantidad de iones Tb^{3+} se incorpora casi en su totalidad en la red cristalina de ZrO_2 reemplazando las posiciones estructurales de los iones Zr^{4+} .

3.2.12 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución en Muestras de $Zr:Tb^{3+}$

La Figura 3.44 muestra dos micrográficas de HRTEM para la muestra $Zr_{0.97}Tb_{0.03}O_{2-y}$ obtenida a $500^{\circ}C$. Las micrográficas corroboran la formación de pequeños cristales de ZrO_2 con diámetro promedio de 9 nm. Los tamaños de partículas más abundantes de 8 a 9 nm, se encontraron distancias interplanares de 2.97 \AA correspondientes al plano cristalino (111) del polimorfo cúbico del Óxido de Zirconio reportado en la tarjeta PDF No. 49-1642.

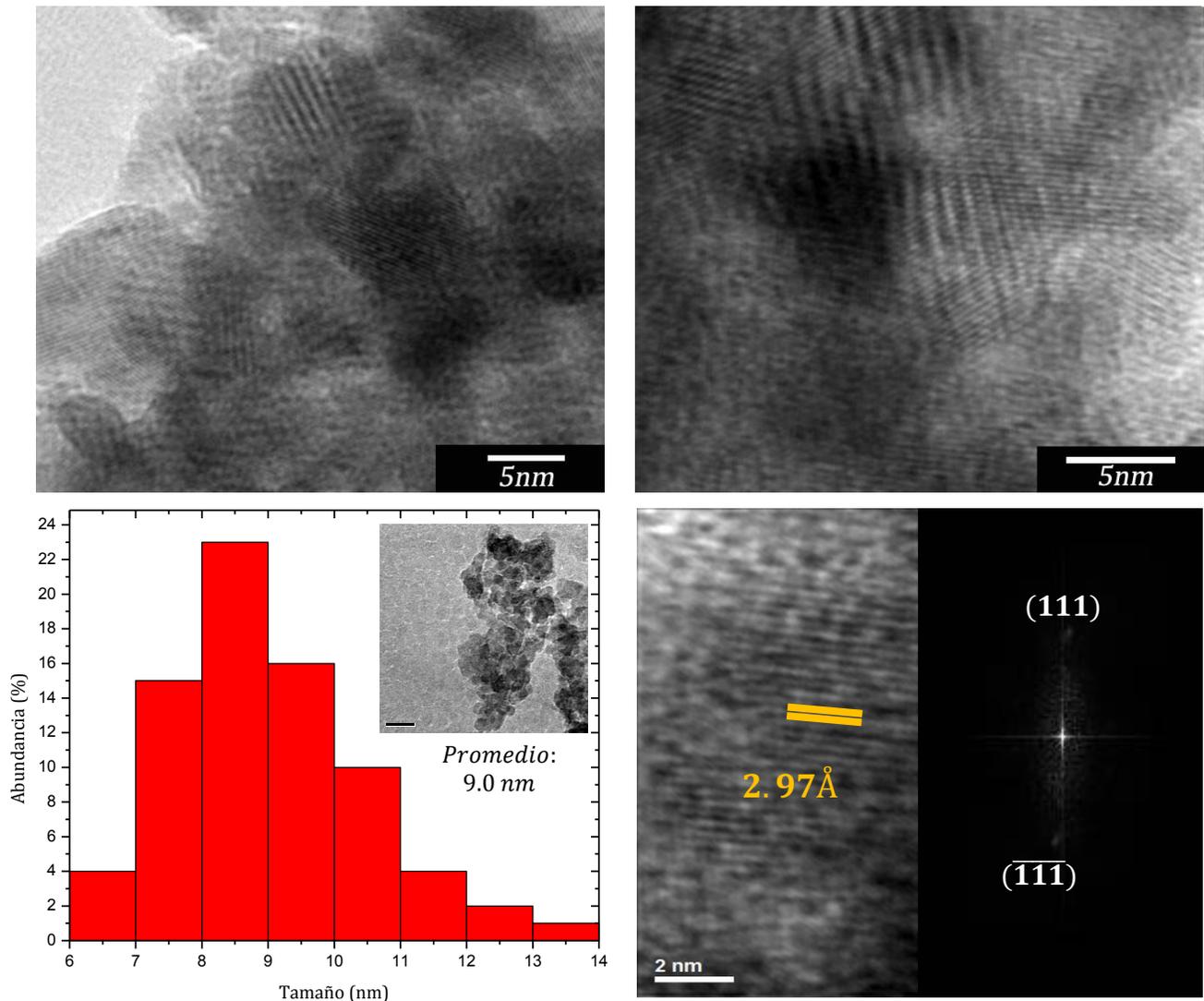


Figura 3.44. Análisis HRTEM de la muestra $Zr_{0.97}Tb_{0.03}O_{2-y}$ sintetizada a $500^{\circ}C$.

Con estos resultados, HRTEM y XRD, podemos asegurar que con el proceso sol-gel como método de síntesis de fósforos de Óxido de Zirconio dopados con Europio (III) o Terbio (III) se pueden obtener nanopartículas con tamaños menores a 10 nm.

3.2.13 Microscopía Electrónica de Barrido en Muestras de $ZR:Tb^{3+}$

Las micrografías de la Figura 3.45 fueron tomadas a través de SEM, se exhibe la morfología de las partículas pertenecientes a la muestra $Zr_{0.97}Tb_{0.03}O_{2-y}$. Se encontraron aglomerados de partículas aparentemente sin ninguna geometría definida.

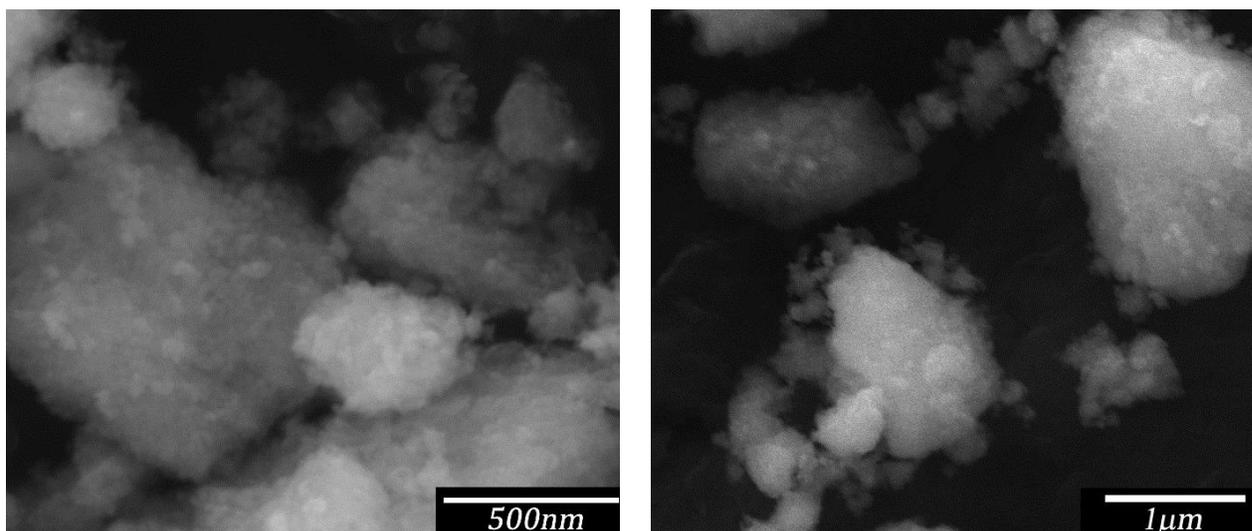


Figura 3.45. Micrografías obtenidas con SEM de la muestra $Zr_{0.97}Tb_{0.03}O_{2-y}$ sintetizada a 900°C.

3.1.14 Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersa en Muestras de $ZR:Tb^{3+}$

Representando a la serie $ZR:Tb^{3+}$ se analizó la muestra $Zr_{0.97}Tb_{0.03}O_{2-y}$ por medio de Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersa, el espectro EDS se encuentra en el Anexo B-4 mientras que la composición estimada se exhibe en la siguiente Tabla 3.15.

Tabla 3.15. Composición estimada para la muestra $Zr_{0.97}Tb_{0.03}O_{2-y}$ a través de EDS.

$Zr_{0.97}Tb_{0.03}O_{2-y}$				
Átomo	% En peso Teórico	% Atómico Teórico	% En peso Experimental	% Atómico Experimental
Zr	70.7	32.3	70.8	33.3
Tb	3.8	1.0	3.1	1.0
O	25.5	66.7	26.1	65.7
Total	100.0	100.0	100.0	100.0

Se encontró la presencia de los elementos *Zr*, *O*, *Tb*, y *C* en la muestra. La señal correspondiente al Carbono fue esperada dada la manipulación de la muestra necesaria para llevar a cabo el análisis, los porcentajes de composición indican que los elementos se encuentran presentes en cantidades muy cercanas a las teóricas. En el mapeo de elementos químicos realizado (Anexo B-4) se observa que los elementos se dispersan de manera homogénea en las partículas constituyentes de la muestra.

3.2.15 Estabilidad Térmica de $Zr:Tb^{3+}$

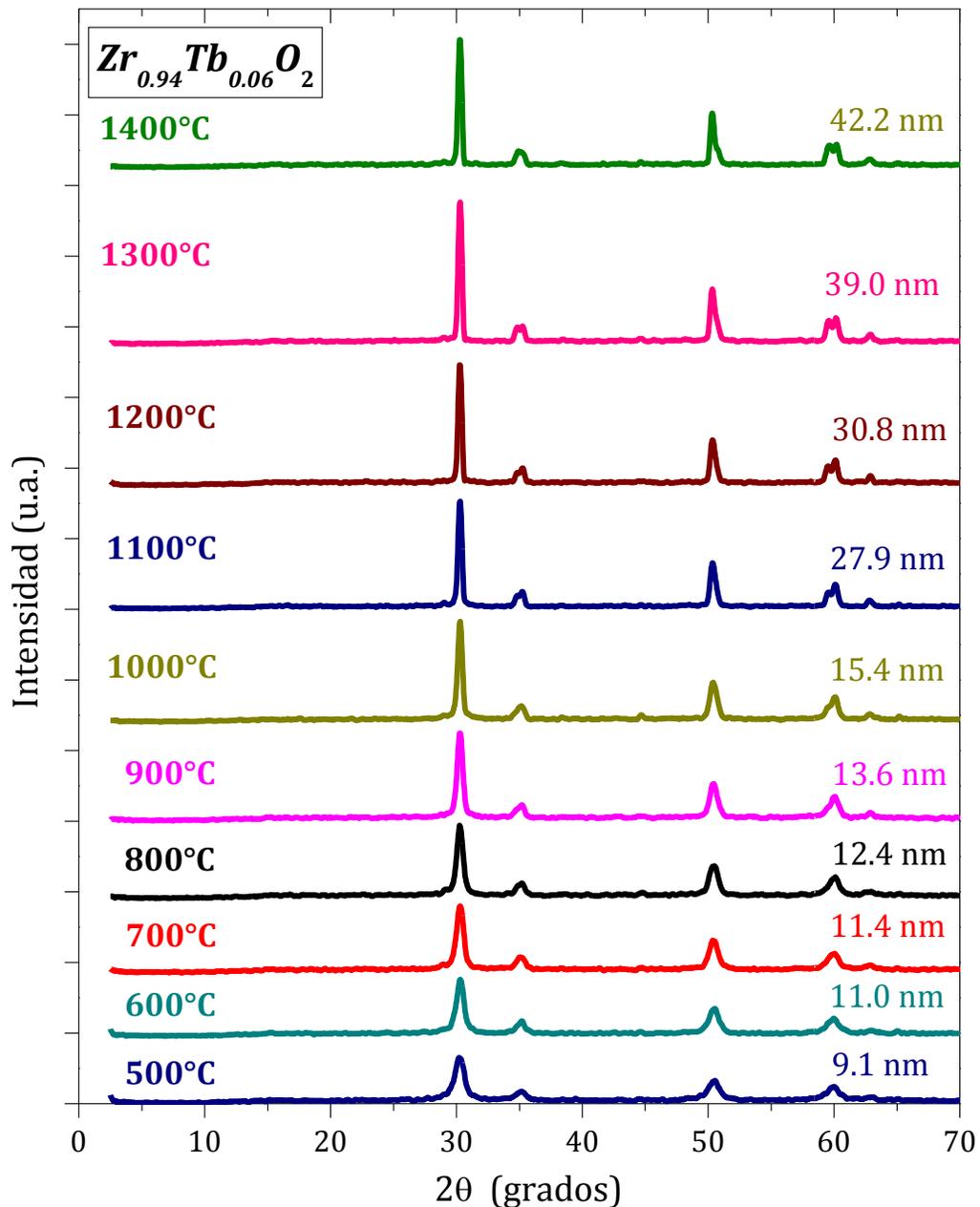


Figura 3.46. Difractogramas obtenidos de manera posterior a los tratamientos térmicos en la muestra $Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_{2-y}$.

A la muestra $Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_{2-y}$ se le aplicaron tratamientos térmicos que van de 500 a 1400°C con intervalos de cada 100°C 2h a cada temperatura. Posterior a su enfriamiento a temperatura ambiente se analizaron a través de XRD.

En la Figura 3.46 se observa que la fase cúbica de la muestra $Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_{2-y}$, determinada a 500°C, se mantiene estable hasta 900°C; posteriormente comienza a transformarse a su fase tetragonal evidenciado por la separación de picos alrededor de 60° (2 θ). A partir de 1100°C podemos decir que se encuentra totalmente formada la fase tetragonal, los picos de difracción se definen a medida que aumenta la temperatura advirtiendo un aumento en el tamaño del cristal. Igual que en la serie $ZR:Eu^{3+}$, la fase tetragonal se mantiene estable hasta los 1400°C. Las transformaciones de fase del ZrO_2 estabilizado con dopantes y con tamaños de partícula micrométricos van en función del aumento en la temperatura de la fase monoclinica a la tetragonal y por último a la cúbica; sin embargo, en el ZrO_2 estabilizado con dopantes y en nanoescala las transiciones de fase dependen de las características de cada sistema, del tipo de dopante, concentración y del tamaño de partícula; se ha reportado que conforme aumenta la temperatura las transformaciones de fase ocurren de manera contraria a la esperada en escala micrométrica [86]. Gracias a que la muestra $Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_{2-y}$ contiene 0.06 moles de dopante y no 0.03 moles de dopante como en $Zr_{0.97}Eu_{0.03}O_{2-y}$ (estabilización de la fase cúbica por mayor cantidad de vacancias de oxígeno) fue posible observar este cambio de fase. La estabilidad de la fase tetragonal a 1400°C abre la posibilidad de que las disoluciones sólidas de Óxido de Zirconio estudiadas en esta tesis puedan utilizarse en una mayor cantidad de procesos industriales, por ejemplo, en procesos donde se requiera explotar su propiedad de tenacidad a mayores temperaturas.

3.2.16 Fotoluminiscencia de los Fósforos de $ZR:Tb^{3+}$

La Figura 3.47 muestra los espectros de emisión obtenidos para las muestras $Zr_{1-x}Tb_xO_{2-y}$ ($x= 0.03, 0.06$ y 0.09) sintetizadas a 500°C bajo una excitación de radiación UV de $\lambda= 270$ nm. Los espectros de excitación de estas muestras aparecen en el Anexo B-4. Los espectros de emisión presentan cuatro bandas características de la emisión verde del ion Tb^{3+} en 492, 547, 586 y 620 nm correspondientes a las transiciones electrónicas $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ y $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ respectivamente [83].

Tabla 3.16. Posición de las bandas de emisión $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ del ion Tb^{3+} en $ZnAl_2O_4$ y ZrO_2 .

Estructura huésped	Posición banda $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (nm)
$ZnAl_2O_4$	545
ZrO_2	547

La Tabla 3.16 exhibe la comparación posicional para las bandas de emisión encontradas en los fósforos de ZA y ZR dopados con Tb^{3+} . En este caso, ambas se encuentran muy cercanas al valor promedio reportado para la λ de emisión ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ del ion Tb^{3+} en las diferentes estructuras huésped de la Tabla 3.8.

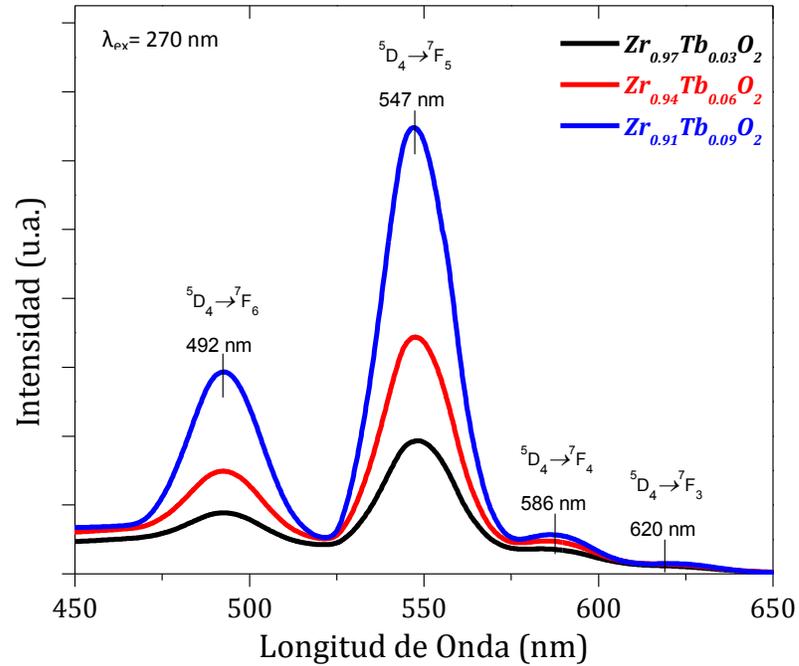


Figura 3.47. Espectros de emisión para la serie de fósforos ZR: Tb^{3+} .

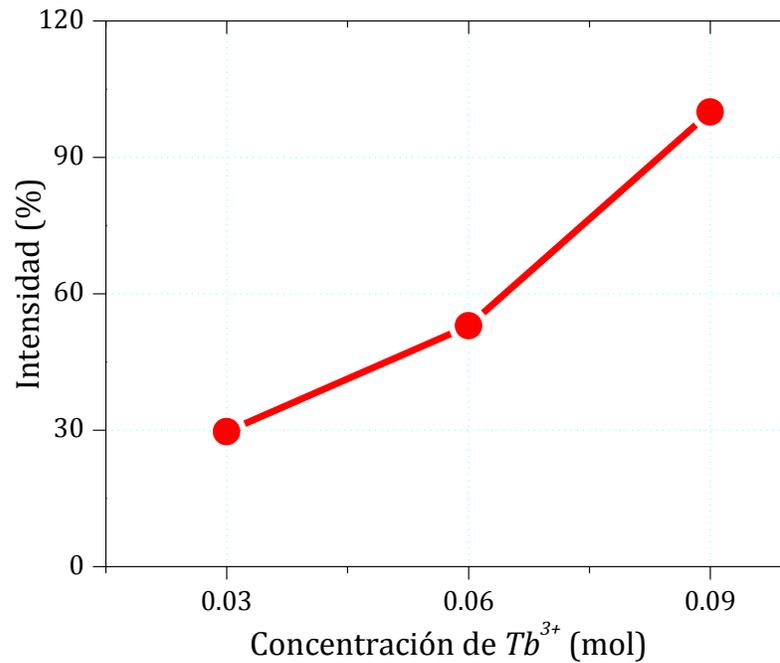


Figura 3.48. Intensidad de luminiscencia en relación con la concentración de ion activador.

La Figura 3.48 indica que la mayor intensidad de emisión la presenta la muestra con 0.09 mol de Tb^{3+} y que ésta aumenta en función de la concentración. 0.09 mol de Tb^{3+} se considera como el valor de extinción de emisión para esta serie. Contrario a la serie $ZR:Eu^{3+}$ y, de acuerdo a la Tabla 3.7, la concentración de extinción en $ZR:Tb^{3+}$ se encuentra dentro del promedio registrado para las demás estructuras huésped.

3.2.17 Estabilidad Térmica y Fotoluminiscencia en Fósforos de $ZR:Tb^{3+}$

La Figura 3.49 muestra los espectros de fluorescencia de la muestra $Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_{2-y}$ en relación con los tamaños de partícula registrados durante el tratamiento térmico aplicado de 500 a 1400°C. Las bandas de emisión encontradas a 500°C se mantienen a lo largo de todos los espectros con diferentes tamaños de partícula analizados.

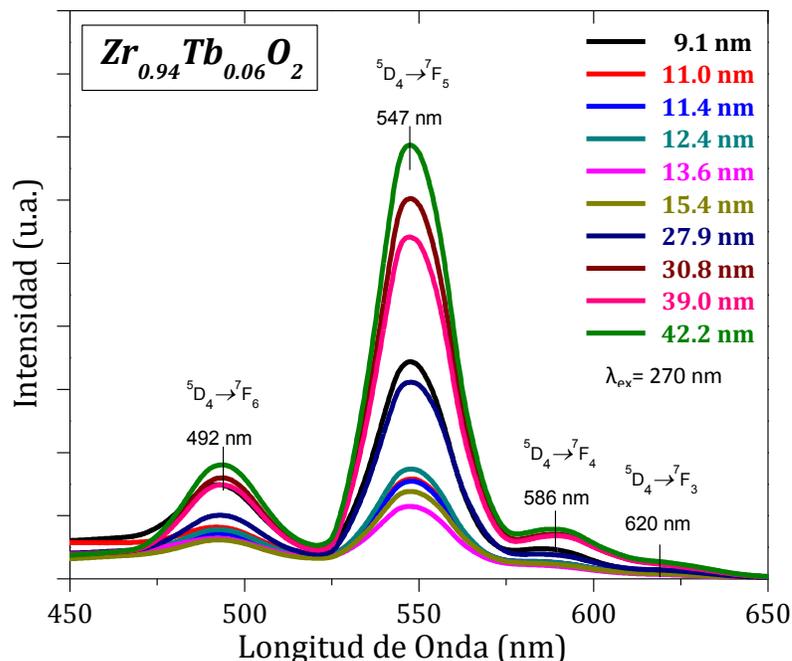


Figura 3.49. Espectros de emisión de la muestra $Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_{2-y}$ tomados a diferentes tamaños de partícula.

La Figura 3.50 muestra el comportamiento de la intensidad de fluorescencia en relación con el tamaño cristalino. Se observa una disminución del 30% cuando el tamaño de partícula aumenta tan sólo 4.5 nm (9.1 a 13.6 nm). Posteriormente, ocurre de manera pronunciada un aumento del 80% cuando el tamaño de partícula aumenta de 13.6 nm a 42.2 nm, caso análogo al presentado en la serie $ZR:Eu^{3+}$.

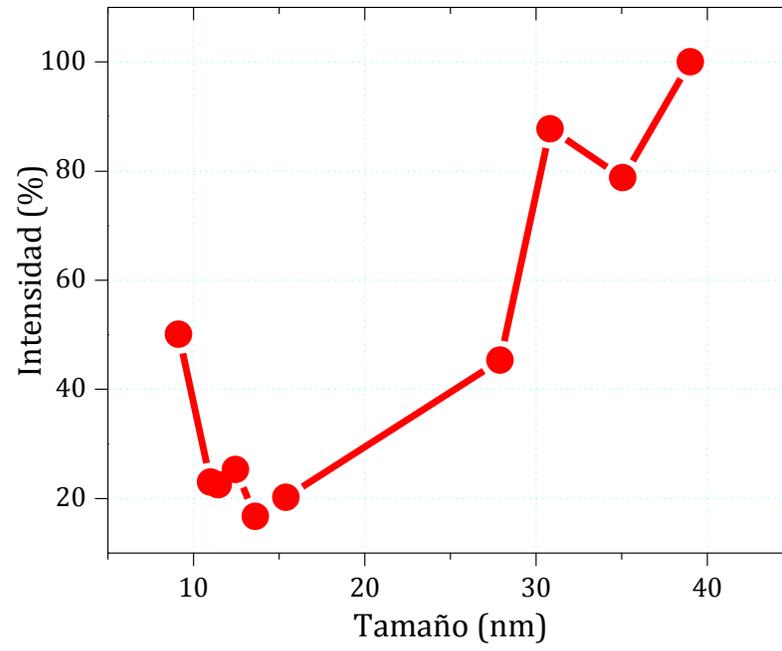


Figura 3.50. Relación intensidad de luminiscencia y tamaño cristalino de $Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_{2-y}$.

3.3 Uso de Fósforos como Nanopigmentos Cerámicos Luminiscentes

Los fósforos de $ZnAl_2O_4$ (0.06 mol de ion Eu^{3+} y 0.06 mol de ion Tb^{3+}) y ZrO_2 (0.06 mol de ion Eu^{3+} y 0.03 mol de ion Tb^{3+}) que presentaron buena intensidad de emisión se utilizaron como pigmentos cerámicos en porcelana. Los pigmentos mezclados con el esmalte transparente se colocaron sobre piezas de porcelana, posteriormente se les aplicó un tratamiento térmico a $1170^\circ C$ durante dos horas con el fin de fundir el esmalte, crear el recubrimiento y mejorar las propiedades de la porcelana. La Figura 3.51 muestra fotografías de las piezas de porcelana obtenidas una vez terminado el proceso de quema y enfriadas a temperatura ambiente.

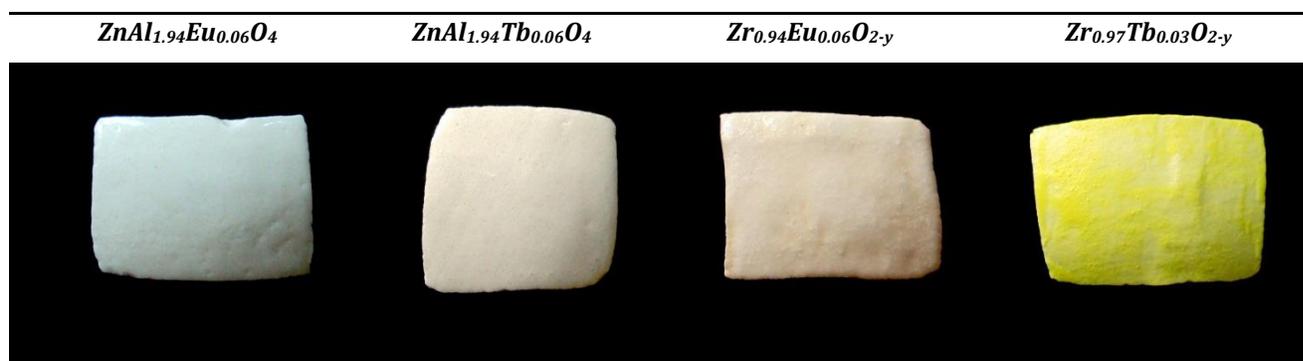


Figura 3.51. Recubrimiento en placas de porcelanas utilizando los fósforos de $ZnAl_2O_4$ y ZrO_2 como nanopigmentos cerámicos luminiscentes.

Cuando las porcelanas son excitadas con luz UV se puede apreciar a simple vista el color verde o rojo propio del ion activador utilizado. Sin embargo, debido al diseño del equipo de PL no pudieron tomarse fotografías cuando se lleva a cabo la emisión.

La fluorescencia de las piezas de porcelana se comprueba con los espectros de fotoluminiscencia mostrados en la Figura 3.52 donde se aprecia que las bandas de emisión, relacionadas previamente con los iones Eu^{3+} o Tb^{3+} continúan apareciendo pese al proceso de recubrimiento.

La única muestra que mostró un corrimiento de longitud de onda en las bandas de emisión fue $Zr_{0.94}Eu_{0.06}O_{2-y}$, relacionamos este comportamiento con un posible cambio de fase del polimorfo cúbico al monoclinico comprobado a través de la técnica de PL como se discutió con anterioridad.

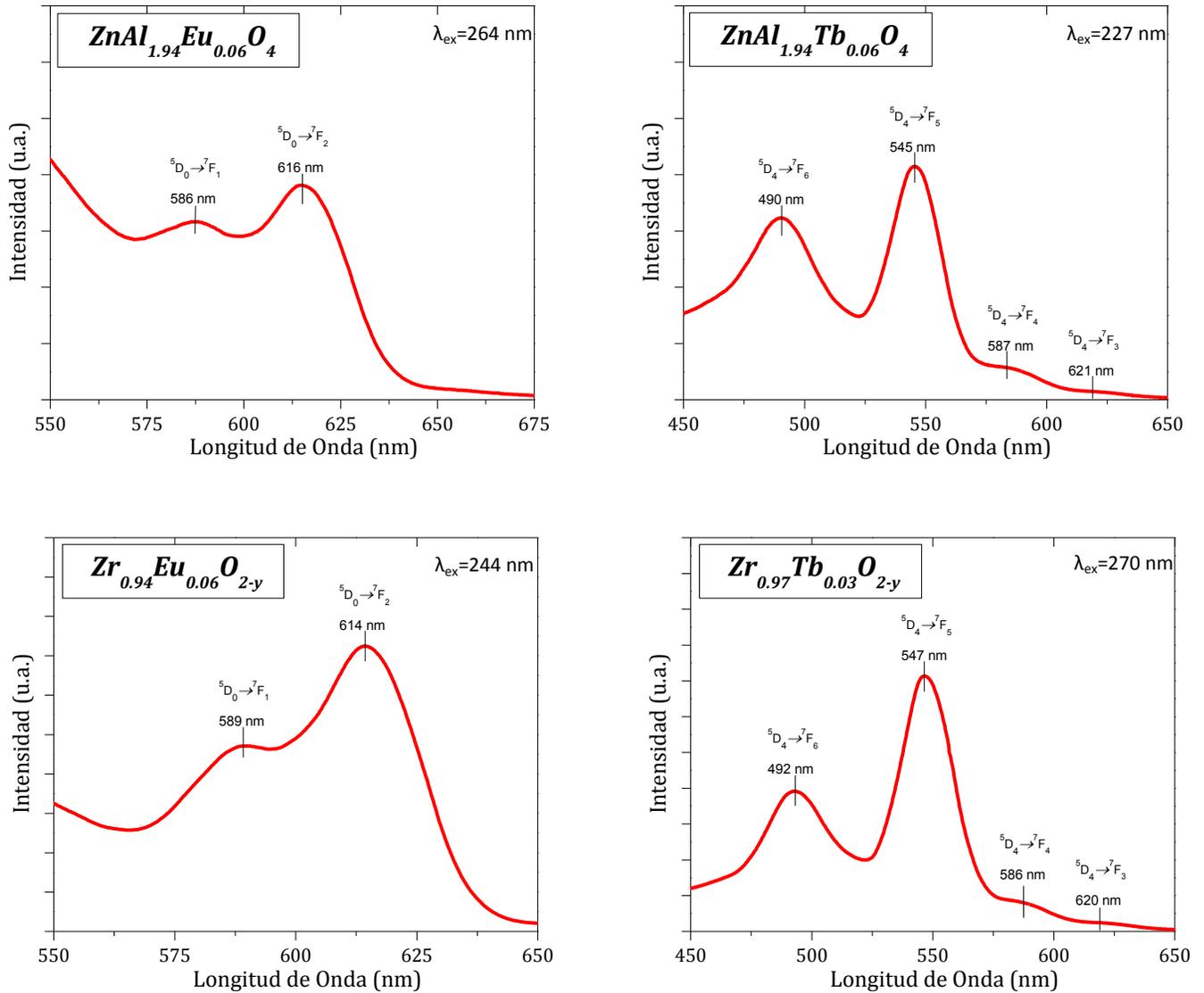


Figura 3.52. Espectros de emisión tomados de las porcelanas después del recubrimiento con los fósforos $ZnAl_{1.94}Eu_{0.06}O_4$, $ZnAl_{1.94}Tb_{0.06}O_4$, $Zr_{0.94}Eu_{0.06}O_{2-y}$, $Zr_{0.97}Tb_{0.03}O_{2-y}$.

De manera general confirmamos que los fósforos sintetizados en esta tesis pueden ser utilizados como nanopigmentos cerámicos luminiscentes en el recubrimiento de piezas cerámicas que cumplen con los requisitos de ser partículas cristalinas térmicamente estables e insolubles en el medio de aplicación.

Conclusiones

Fósforos de $ZnAl_2O_4$

El método de coprecipitación química y posterior tratamiento térmico resultó ser un método eficiente para la obtención de nanopartículas de Aluminato de Zinc, dopadas con Europio (III) o Terbio (III), con estructura cristalina de tipo espinela y tamaños menores de 10 nm.

Los refinamientos Rietveld concluyen que los iones activadores se ubican dentro de la celda unitaria sustituyendo las posiciones estructurales del ion Al^{3+} en el Aluminato de Zinc donde debido a la diferencia de radios iónicos entre el ion Al^{3+} y los iones Eu^{3+} o Tb^{3+} el parámetro de red aumenta en función de la concentración de ion activador y el tamaño de partícula disminuye conforme aumenta la concentración de dopaje. Los sistemas $ZnAl_{1.97}Eu_{0.03}O_4$ y $ZnAl_{1.97}Tb_{0.03}O_4$ conservan su estructura cristalina de 900 a 1400°C manteniendo el tamaño de sus partículas en el intervalo de la nanoescala.

La intensidad de fluorescencia de los fósforos de $ZnAl_2O_4$ dopados con Eu^{3+} o Tb^{3+} es sumamente sensible al tamaño de cristal y mejora en un 80% si el tamaño de sus partículas es menor a 20 nm.

Fósforos de ZrO_2

El proceso sol-gel y la aplicación de posteriores tratamientos térmicos logra la formación del Óxido de Zirconio, dopado con Europio (III) o Terbio (III), con tamaños de partículas menores a 10 nm.

Las muestras dopadas con los iones activadores Eu^{3+} o Tb^{3+} estabilizan, dependiendo de la concentración de dopaje, los polimorfos cúbico y tetragonal. Los refinamientos Rietveld concluyen que los iones Eu^{3+} y Tb^{3+} sustituyen las posiciones cristalográficas que ocupa el ion Zr^{4+} en el Óxido de Zirconio y que debido a las deformaciones estructurales creadas en la red, a causa de la diferencia en radios iónicos entre el ion Zr^{4+} y los iones Eu^{3+} o Tb^{3+} , el parámetro de red aumenta en función de la concentración del ion activador a la vez que el tamaño de partícula disminuye conforme aumenta la concentración de dopaje. Tanto la muestra $Zr_{0.97}Eu_{0.03}O_2$ como $Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_2$ se mantienen estables con fase cristalina tetragonal a 1400°C; novedosamente no se presenta un cambio al polimorfo monoclinico atribuyéndose al tamaño de partícula menor a 60 nm.

La intensidad de fluorescencia de los fósforos de ZrO_2 dopados con Eu^{3+} o Tb^{3+} mejora con el aumento del tamaño promedio de sus partículas.

La fluorescencia de cada fósforo depende fuertemente del tipo de estructura huésped utilizado, concentración de dopaje y tamaño de partícula obtenido. No se puede generalizar un comportamiento óptico para cualquier sistema a escala nanométrica.

Nanopigmentos Cerámicos Luminiscentes

Los fósforos de $ZnAl_2O_4$ y ZrO_2 dopados con los iones Eu^{3+} o Tb^{3+} pueden ser utilizados como nanopigmentos cerámicos luminiscentes en piezas de porcelana pues mantienen sus propiedades fluorescentes de manera posterior al recubrimiento.

Referencias

- [1] R. Ropp. *Luminescence and the Solid State*, Elsevier, Warren (2003).
- [2] P. Cavalcante, *et al.* *Colour performance of ceramic nano-pigments*, *Dyes and Pigments* (2009) 80 226-232.
- [3] C. Rao, A. Muller y A. Cheetham. *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Willey, Weinheim (2004).
- [4] G. Delgado. *Nanotechnology in Mexico: Global trends and national implications for policy and regulatory issues*, *Technology in Society* (2014) 37 4-15.
- [5] N. Bhargava y D. Gallagher. *Optical Properties of Manganese-Doped Nanocrystals of ZnS*, *Physical Review Letters* (1994) 72 416-419.
- [6] C. Carter y M. Norton. *Ceramic Materials: Science and Engineering*, Springer, Nueva York (2013).
- [7] G. Monrós, *et al.* *El Color de la cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica*, Biblioteca de la Universitat Jaume, Castellón (2003).
- [8] L. Hong, *et al.* *Some physical properties of ZnAl₂O₄: Cr³⁺ (Co²⁺) powders prepared by hydrothermal method*, *Journal of Physics: Conference Series* 187 (2009) 012053.
- [9] Masoud Peymannia, *et al.* *Production of a stable and homogeneous colloid dispersion of nano CoAl₂O₄ pigment for ceramic ink-jet ink*, *Journal of the European Ceramic Society* (2014) 34 3119-3126.
- [10] R. Gunawidjaja, T. Myint y H. Eilers. *Stabilization of tetragonal phase in ZrO₂:Eu by rapid thermal heating*, *Chemical Physics Letters* (2011) 515 122-126.
- [11] J. Liao, *et al.* *Sol-gel preparation and photoluminescence properties of tetragonal ZrO₂:Y³⁺, Eu³⁺ nanophosphors*, *Optical Materials* (2012) 35 274-279.
- [12] M. Kumar, M. Mohapatra, V. Natarajan. *Luminescence characteristics of blue emitting ZnAl₂O₄: Ce nanophosphors*, *Journal of Luminescence* (2014) 149 118-124.
- [13] S. Wang, *et al.* *Synthesis and photoluminescence characteristics of Dy³⁺-doped ZnAl₂O₄ nanocrystals via a combustion process*, *Journal of Alloys and Compounds* (2005) 394 255-258.
- [14] A. Martínez, *et al.* *Synthesis and cathodoluminescence characterization of ZrO₂:Er³⁺ films*, *Journal of Luminescence* (2014) 153 140-143
- [15] S. Lange, *et al.* *Luminescence properties of Sm³⁺-doped polycrystalline ZrO₂*, *Journal of Non-Crystalline Solids* (2008) 354 35-39 4380-4382.

-
- [16] H. Zhang, *et al.* *Synthesis and characterization of ZrO₂:Eu nanopowder by EDTA complexing sol-gel method*, *Materials Chemistry and Physics* (2005) 91 361-364.
- [17] S. Dhiren, *et al.* *Crystal structure and photoluminescence correlations in white emitting nanocrystalline ZrO₂:Eu³⁺ phosphor: Effect of doping and annealing*, *Journal of Luminescence* (2012) 132 537-544.
- [18] L. Balogh. *Why do we have so many definitions for nanoscience and nanotechnology?*, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* (2010) 6 397-398.
- [19] K. Klabunde. *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York (2001).
- [20] V. Uskokovic. *Nanotechnologies: What we do not know*, *Technology in Society* (2007) 29 43-61.
- [21] E. Roduner. *Size matters: why nanomaterials are different*, *Chemical Society Reviews* (2006) 35 583-592.
- [22] M. Boatman, C. Lisensky y J. Nordell. *A Safer, Easier, Faster Synthesis for CdSe Quantum Dot Nanocrystals*, *Journal of Chemical Education* (2005) 82 11 1697-1699.
- [23] M. Bagheri, *et al.* *The effect of the post-annealing temperature on the nano-structure and energy band gap of SnO₂ semiconducting oxide nano-particles synthesized by polymerizing-complexing sol-gel method*, *Physica B* (2008) 403 2431-2437.
- [24] Z. Wang y J. Song, *Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays*, *Science* (2006) 312 242-246.
- [25] O. Shim y K. Deog. *Stability of ZnAl₂O₄ Catalyst for Reverse-Water-Gas-Shift Reaction (RWGSR)*, *Bulletin of the Korean Chemical Society* (2003) 24 86-90.
- [26] S. Shukla y S. Seal. *Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in zirconia*, *International Materials Reviews* (2005) 50 1 45-64.
- [27] M. Rafie, *et al.* *Annealing Effects on the Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical Deposition*, *International Journal of Electrochemical Science* (2011) 6 6094-6104.
- [28] J. McHale, *et al.* *Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas*, *Science* (1997) 277 788-791.
- [29] A. Kitai. *Luminescent Materials and Applications*, John Wiley & Sons, Ontario (2008).
- [30] R. Zanella. *Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño*, *Mundo Nano* (2012) 5 69-81.
- [31] M. Lastusaari, *et al.* *The Bologna Stone: history's first persistent luminescent material*, *European Journal of Mineralogy* (2012) 24 5 885-890.
- [32] K. Ashley, D. Cordell y D. Mavinic. *A brief history of phosphorus: From the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse*, *Chemosphere* (2011) 84 737-746.
- [33] B. Valeur y M. Berberan. *A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory*, *Journal of Chemical Education* (2011) 88 731-738.
-

- [34] A. Surdo, V. Kortov y V. Pustovarov. *Luminescence of F and F⁺ centers in corundum upon excitation in the interval from 4 to 40 eV*, Radiation Measurements (2001) 33 587-591.
- [35] Z. Wang, *et al.* *The unusual variations of photoluminescence and afterglow properties in monoclinic ZrO₂ by annealing*, Journal of Luminescence (2012) 132 2817-2821.
- [36] Shriver y Atkins, *Química Inorgánica*, McGraw Hill, México (2008).
- [37] G. Dieke, *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*, Interscience Publishers, Nueva York (1968).
- [38] S. Comby, *et al.* *New Trick for an Old Ligand! The Sensing of Zn(II) Using a Lanthanide Based Ternary Yb(III)-cyclen-8-hydroxyquinoline System As a Dual Emissive Probe for Displacement Assay*, Inorganic Chemistry (2012) 51 10158-10168.
- [39] C. Ronda. *Luminescence from Theory to Applications*, Wiley-VCH, Alemania (2008).
- [40] J. Doua, *et al.* *Marcadores Cuánticos para la Detección de Cáncer Revisión*, Superficies y Vacío (2008) 21 10-17.
- [41] G. Rousserie *et al.* *Semiconductor quantum dots for multiplexed bio-detection on solid-state microarrays*, Critical Reviews in Oncology/Hematology (2010) 74 1-15.
- [42] A. Konrad, *et al.* *Optical Properties of Manganese-Doped Nanocrystals of ZnS*, Journal of Applied Physics (2001) 90 3516-3523.
- [43] S. Chaplot, R. Mittal y N. Choudhury. *Thermodynamic Properties of Solids: Experiments and Modeling*, Willey VCH, Mumbai (2010).
- [44] I. Miron e I. Grozescu. *Hydrothermal synthesis of ZnAl₂O₄:Cr³⁺ nanocrystals*, Optoelectronics and Advanced Materials (2012) 6 673-675.
- [45] C. Vargas, *et al.* *Sinterización y propiedades estructurales de espinelas del tipo ZnCr₂O₄*, Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (2009) S1 2 533-536.
- [46] A. Wells. *Química inorgánica estructural*, Reverté, España (1978).
- [47] *Space group 227*, International Tables for Crystallography A (2006) 696-703.
- [48] R. Sharma y R. Ghosen. *Synthesis and characterization of nanocrystalline zinc aluminate spinel powder by sol-gel method*, Ceramics International (2014) 40 3209-3214.
- [49] *Space group 225*, International Tables for Crystallography A (2006) 688-691.
- [50] W. Callister, Jr. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales Volumen 1*, Reverté, Barcelona (2007) 414-415.
- [51] P. Li y I. Chen. *Effect of Dopants on Zirconia Stabilization-An X-ray Absorption Study: I, Trivalent Dopants*, Journal of the American Ceramic Society (1994) 77 118-128.
- [52] K. Smith y W. Newkirk, *The Crystal Structure of Baddeleyite (Monoclinic ZrO₂) and its Relation to the Polymorphism of ZrO₂*, Acta Crystallographica (1965) 18 983-991.

-
- [53] R. Garvie. *Stabilization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals*, The Journal of Physical Chemistry (1978) 82 2 218-224.
- [54] K. Smits, *et al.* *Up-conversion luminescence dependence on structure in zirconia nanocrystals*, Optical Materials (2013) 35 462-466.
- [55] R. Garvie. *The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect*, The Journal of Physical Chemistry (1965) 69 1238-1243.
- [56] M. Gaft, R. Reisfeld y G. Panczer, *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*, Springer-Verlag, Alemania (2005).
- [57] A. West. *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons (2014).
- [58] J. Cuppoletti. *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses*, InTech (2011).
- [59] S. Fabris, A. Paxton y M. Finnis. *A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only*, Acta Materialia (2002) 50 5171-5178.
- [60] S. Hyun y J. Su, *Synthesis and luminescence properties of Eu^{3+} doped $\text{BaGd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ phosphors*, Materials Research Bulletin (2014) 50 354-358.
- [61] C. Cui, *et al.* *Influence of Mg^{2+} , Ti^{4+} co-doping concentration on the luminescence properties of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, Mg^{2+} , Ti^{4+} nanotube arrays*, Journal of Luminescence (2014) 149 196-199.
- [62] L. Wang, *et al.* *Microwave assisted co-precipitation synthesis and photoluminescence characterization of spherical $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} phosphors*, Journal of Alloys and Compounds (2013) 579 343-347.
- [63] P. Packiyaraja y P. Thangadurai. *Structural and photoluminescence studies of Eu^{3+} doped cubic Y_2O_3* , Journal of Luminescence (2014) 145 997-1003.
- [64] Q. Chen, *et al.* *A novel co-precipitation synthesis of a new phosphor $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$* , Journal of the European Ceramic Society (2007) 27 191-197.
- [65] I. Kolthoff. *Theory of Coprecipitation. The Formation and Properties of Crystalline Precipitates*, The Journal of Physical Chemistry (1932) 36 860-881.
- [66] J. Paéz, *et al.* *Controlled precipitation methods: formation mechanism of ZnO nanoparticles*, Journal of the European Ceramic Society (2001) 21 925-930.
- [67] S. Rondinini, *et al.* *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, (2009) 613-624.
- [68] M. Hochella Jr. *Frontiers, Nanoscience and technology: the next revolution in the Earth sciences*, Earth and Planetary Science Letters (2002) 203 593-605.
- [69] G. Buxbaum y G. Pfaff. *Industrial Inorganic Pigments*, Wiley-VCH, Alemania (2005).
- [70] E. Vázquez. *Materiales Cerámicos: Propiedades, Aplicaciones y Elaboración*, CIDI UNAM, México(2005).
- [71] I. Nebot, *et al.* *Nuevas tecnologías para el sector cerámico*, Biblioteca de la Universitat Jaume, Castellón (2003).
-

-
- [72] *FullProf Suite Homepage ILL*, <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>, (c) 2006 The FullProf Team. Última visita Mayo de 2014.
- [73] *International Centre of Diffraction Data (ICDD)*, 12 Campus Boulevard Newton Square, PA 19073-3273 Estados Unidos.
- [74] D. Ebbing, *et al. Química General*, Cengage Learning Editores S.A. de C.V., México (2010).
- [75] H. Ritter. *Introducción a la Química*, Reverté, Barcelona (1961).
- [76] A. Patterson. *The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination*, *Physical Review* (1939) 56 978-982.
- [77] Mou Pal, *et al. Effects of crystallization and dopant concentration on the emission behavior of TiO₂:Eu nanophosphors*, *Nanoscale Res Letters* (2012) 7 1 1.
- [78] D. Silva, *et al. Determination of the local site occupancy of Eu³⁺ ions in ZnAl₂O₄ nanocrystalline powders*, *Optical Materials* (2011) 33 1226-1233.
- [79] N. Murayama, *et al. Ordering and grain growth of FePt thin films by annealing*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2008) 320 3057-3059.
- [80] X. Chen y C. Ma, *Spherical porous ZnAl₂O₄:Eu³⁺ phosphors: PEG-assisted hydrothermal growth and photoluminescence*, *Optical Materials* (2010) 32 415-421.
- [81] C. Peng, *et al. Fabrication and luminescence properties of one-dimensional ZnAl₂O₄ and ZnAl₂O₄:A³⁺ (A = Cr, Eu, Tb) microfibers by electrospinning method*, *Materials Research Bulletin* (2012) 47 3592-3599.
- [82] K. Smits, *et al. Europium doped zirconia luminescence*, *Optical Materials* (2010) 32 827-831.
- [83] R. Sheldon *et al. Cation Disorder and Vacancy Distribution in Nonstoichiometric Magnesium Aluminate Spinel, MgO·xAl₂O₃*, *Journal of the American Ceramic Society* (1999) 82 3293-3298.
- [84] H. Maekawa, *et al. Cation mixing in natural MgAl₂O₄ spinel: A high-temperature ²⁷Al NMR study*, *American Mineralogist* (1997) 82 1125-1132.
- [85] F. Méducin, *et al. Study of cation order-disorder in MgAl₂O₄ spinel by in situ neutron diffraction up to 1600 K and 3.2 GPa*, *American Mineralogist* (2004) 89 981-986.
- [86] A. Fernández, L. Ramos y C. Julián. *Black nanocrystalline cubic zirconia: Manganese-stabilized c-ZrO₂ prepared via the sol-gel*, *Materials Chemistry and Physics*, In Press (2014).
- [87] H. Kwon, B. Im y Y. Jeon. *Energy Transfer in Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺ Phosphors in Nano Scale and Their Application to Solid State Lighting with Excellent Color Rendering*, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* (2013) 13 4079-4083.
- [88] J. García Solé, L. Bausá y D. Jaque. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, John Wiley & Sons (2005) 151-190.
- [89] P. Peijzel, *et al. A complete 4fⁿ energy level diagram for all trivalent lanthanide ions*, *Journal of Solid State Chemistry* (2005) 178 448-453.
-

- [90] G. Blasse y C. Grabmaier. *Luminescent Materials*, Springer-Verlag (1994).
- [91] Simphotek Inc, USA corporate headquarters, <http://www.simphotek.com/bckg/bckg.cross-relx.html> © 2014 Simphotek, Inc. USA. Última visita mayo 2014.
- [92] V. Esteve. *El método de Rietveld*, Biblioteca de la Universitat Jaume, Castellón (2006).
- [93] L. Ramón. *Introducción al Método Rietveld*, Centro de Investigación en Energía UNAM, México (2007).
- [94] R.D. Shannon y C.T. Prewitt. *Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides*, Acta Crystallographica B (1969) 25 925-946.
- [95] R.D. Shannon. *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*, Acta Crystallographica A (1976) 32 751-767.

Apéndice A

Marco Teórico

1 Luminiscencia

De acuerdo al origen de excitación es posible clasificar los procesos luminiscentes como se muestra en la Tabla A-1.

Tabla A-1. Clasificación de los procesos luminiscentes de acuerdo a su fuente de excitación.

Luminiscencia	Fuente de Excitación
Fotoluminiscencia	Fotones (UV)
Electroluminiscencia	Campo eléctrico
Termoluminiscencia	Radiación ionizante y térmica
Catodoluminiscencia	Electrones
Quimioluminiscencia	Reacciones químicas

En función del tiempo transcurrido entre el proceso de excitación y el de emisión la luminiscencia se puede clasificar en fluorescencia y fosforescencia. La primera ocurre en un intervalo de 10^{-9} a 10^{-3} s de tal forma que se aprecia que la emisión cesa tan pronto como se retira la fuente de excitación; en la fosforescencia el tiempo es mayor a 10^{-3} s gracias a la existencia de defectos cristalinos en el sólido que funcionan como trampas de energía extendiendo el tiempo de emisión, a simple vista los materiales fosforescentes continúan emitiendo luz después de retirar la fuente de excitación, sin embargo, ambos reciben el nombre de fósforos [1].

De manera particular, en la fotoluminiscencia se absorbe un fotón de alta energía y un fotón de menor energía es emitido. En la Figura A-1 se aprecia un diagrama de niveles de energía para el proceso de fluorescencia donde E_0 corresponde al estado no excitado del material mientras que E_1 y E_2 a los excitados, cada uno con subniveles energéticos que van de 0 a 4. En la parte A, se observa que dependiendo de la energía de excitación se logran transiciones hacia estados electrónicos más elevados, en tanto que en B se presentan las transiciones radiativas y no radiativas.

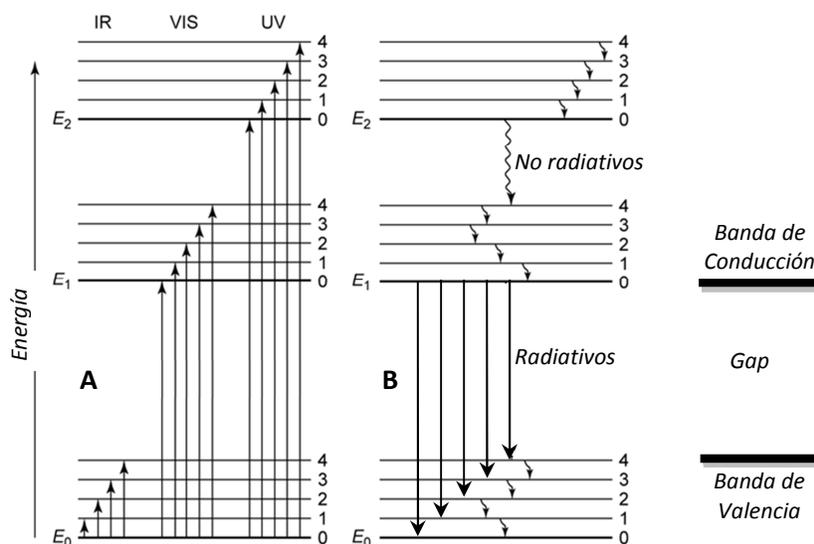


Figura A-1. Diagrama del proceso de fluorescencia.

Las relajaciones vibracionales o decaimientos no radiativos ocurren gracias a que la diferencia entre los niveles energéticos (inferiores y superiores al gap) es muy pequeña, por lo que la energía en exceso puede disiparse por la red en forma fonónica. Sin embargo, cuando se alcanza el valor mínimo de la banda de conducción, el electrón regresa a la banda de valencia emitiendo un fotón de menor energía al absorbido, describiéndose como un proceso radiativo [29].

2 Centros Luminiscentes

En metales de transición el desdoblamiento de los orbitales d varía dependiendo del campo cristalino. En la Figura A-2 se muestra el desdoblamiento de los cinco orbitales d del metal ejercido por las distintas simetrías de campo cristalino. La diferencia energética respecto el ion libre está expresada por valores de Δ , que equivale a $10D_q$ y puede determinarse por:

$$D_q = \frac{1}{6} Z e^2 \frac{r^4}{R^5} \quad (14)$$

donde Z es la carga del ion ligante, r es el tamaño de los orbitales d del ion activador y R la distancia metal-ligante [87]. En base al ligante se ha establecido una serie espectroquímica con la que se puede predecir si el metal presentará un desdoblamiento de campo fuerte o débil para así explicar su comportamiento espectroscópico con base en posibles transiciones electrónicas.

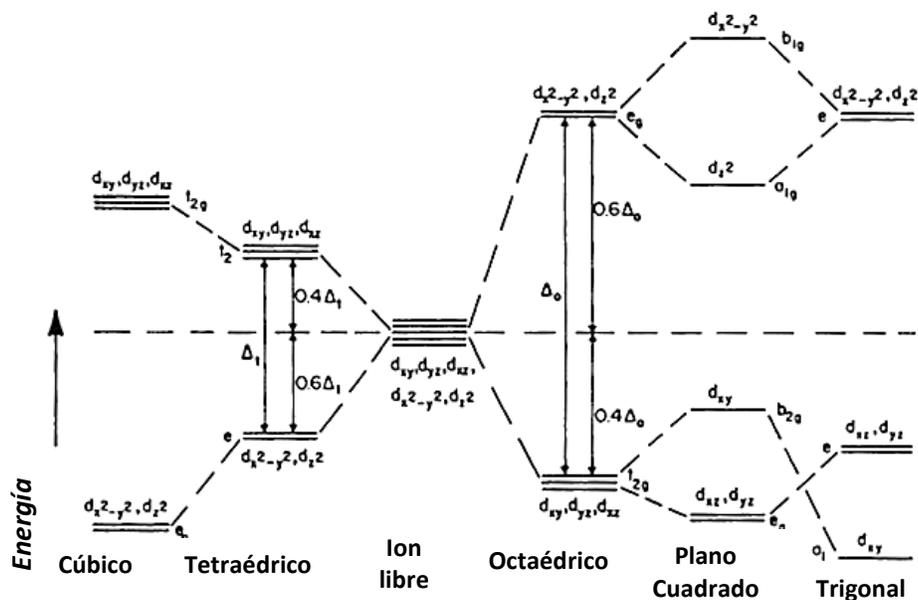


Figura A-2. Desdoblamiento energético de los orbitales *d* en metales de transición dependiendo de la simetría del campo cristalino ejercido sobre el metal.

Por otro lado, los lantánidos son abundantes con un estado de oxidación 3+ para el cual se han removido los electrones de los orbitales *6s* y *5d* adoptando una configuración electrónica estable $[Xe] 4f^n$. Los electrones son atraídos fuertemente por el núcleo impidiendo su expansión más allá del kernel del Xenón.

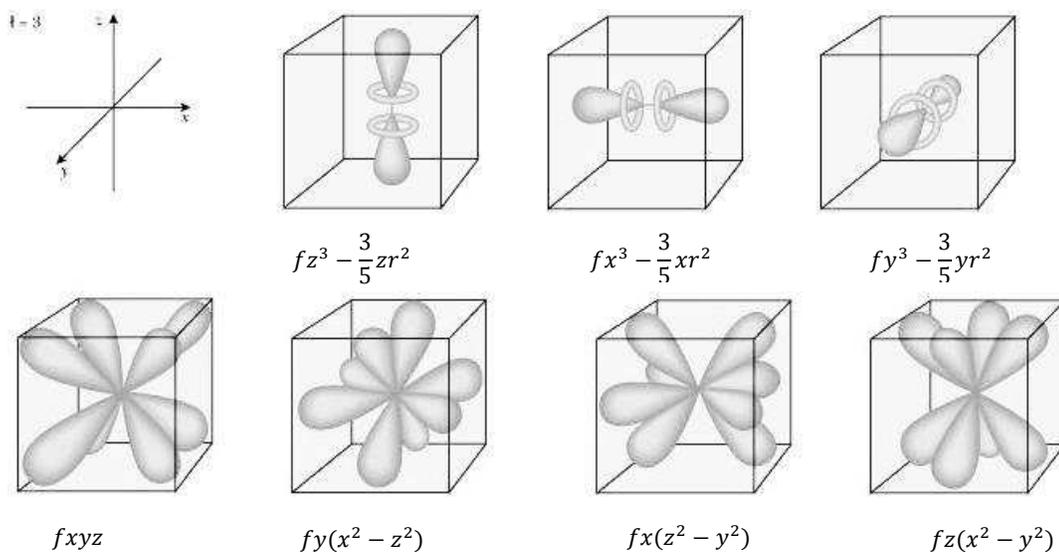


Figura A-3. Representación gráfica de los siete orbitales *f* en elementos de tierras raras.

Un ion Ln^{3+} no tiene orbitales frontera con una preferencia direccional (Figura A-3) los enlaces que puede establecer se consideran más bien consecuencia de la atracción electrostática entre iones. Los iones Ln^{3+} relativamente voluminosos adoptan estructuras con números de coordinación altos.

3 Transiciones Electrónicas

Los estados electrónicos de un ion activador se simbolizan con términos espectrales que representan un código de letras para la combinación de los números cuánticos de momento angular orbital total L , de espín total S expresado como multiplicidad $2S+1$ y, de acoplamiento espín-órbita J (15).

$${}^{2S+1}L_J \quad (15)$$

Para que se produzca la emisión de un ion activador primero debe producirse una transición por absorción desde el estado fundamental a un estado excitado, posteriormente ocurre una relajación en el sistema antes de presentarse una transición radiativa a estados de baja energía. Estas transiciones, inducidas por interacciones entre el elemento de dipolo eléctrico y el campo eléctrico de la radiación incidente, son llamadas transiciones dipolares eléctricas. Las transiciones ópticas que puedan ocurrir entre los niveles de energía estarán sujetas a un conjunto de reglas de selección que reflejan las restricciones sobre los cambios de estado disponibles para un átomo o molécula, cualquier transición que viole una regla de selección se considera prohibida.

La regla de Laporte permite transiciones que tienen cambio de paridad, es decir, que cumplan la condición $\Delta l = \pm 1$. Una transición prohibida por esta regla puede producirse cuando la simetría de una molécula se rompe debido a vibraciones que distorsionan su nube electrónica creando transiciones de tipo vibrónico parcialmente permitidas o transiciones de dipolo eléctrico forzadas. La regla de selección de espín indica que las transiciones entre estados son permitidas sólo cuando no varíe su multiplicidad, cuando $\Delta S = 0$. Para estados J las transiciones permitidas serán aquellas donde $\Delta J = \pm 1, 0$, pero las transiciones $J=0 \rightarrow J=0$ quedan prohibidas.

Cuando una transición está prohibida por un proceso dipolar eléctrico, pueden observarse bandas de emisión o absorción inducidas por transiciones dipolares magnéticas. En este caso, las transiciones ocurren por la interacción del centro luminiscente con el campo magnético de la radiación incidente y son de intensidad mucho más débil que las dipolares eléctricas [88].

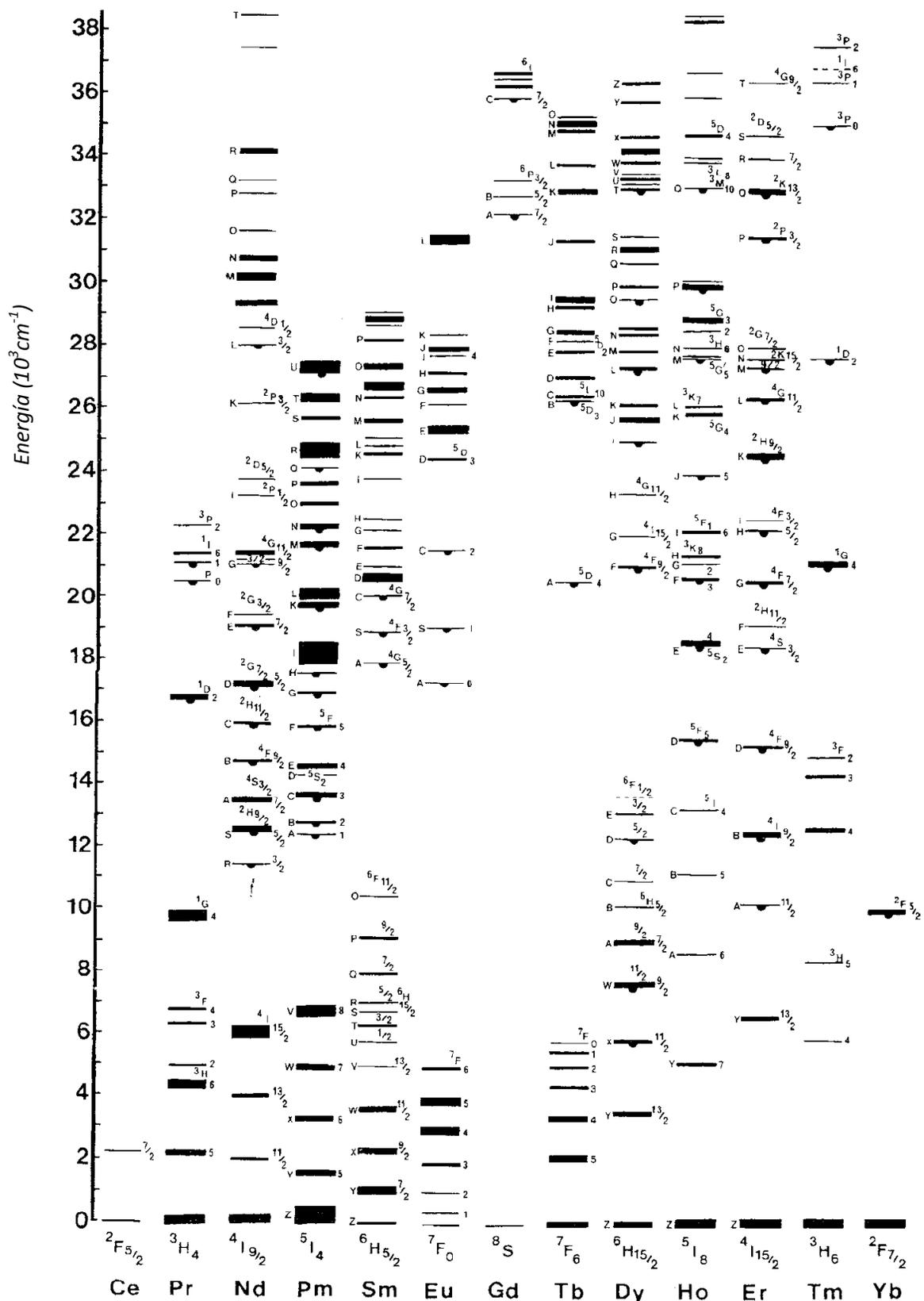


Figura A-4. Diagrama de Dieke que muestra la energía de los estados $2S+1L_J$ para los iones Ln^{3+} incorporados en la estructura huésped de $LaCl_3$.

En 1968 Dieke y sus colaboradores presentaron un trabajo teórico y experimental sobre la determinación energética de las transiciones ópticas de cada Ln^{3+} usando como estructura huésped $LaCl_3$ [37,89]. El *Diagrama de Dieke* de la Figura A-4 indica la magnitud del desdoblamiento de los estados $^{2S+1}L_J$ para cada lantánido, cuya energía puede variar ligeramente si se utilizan cristales diferentes.

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

4 Transferencia de Energía y Extinción de luminiscencia

Una vez excitado el centro luminiscente puede suceder que éste alcance el estado basal de forma radiativa por emisión de fonones o transfiriendo su energía a otro centro luminiscente.

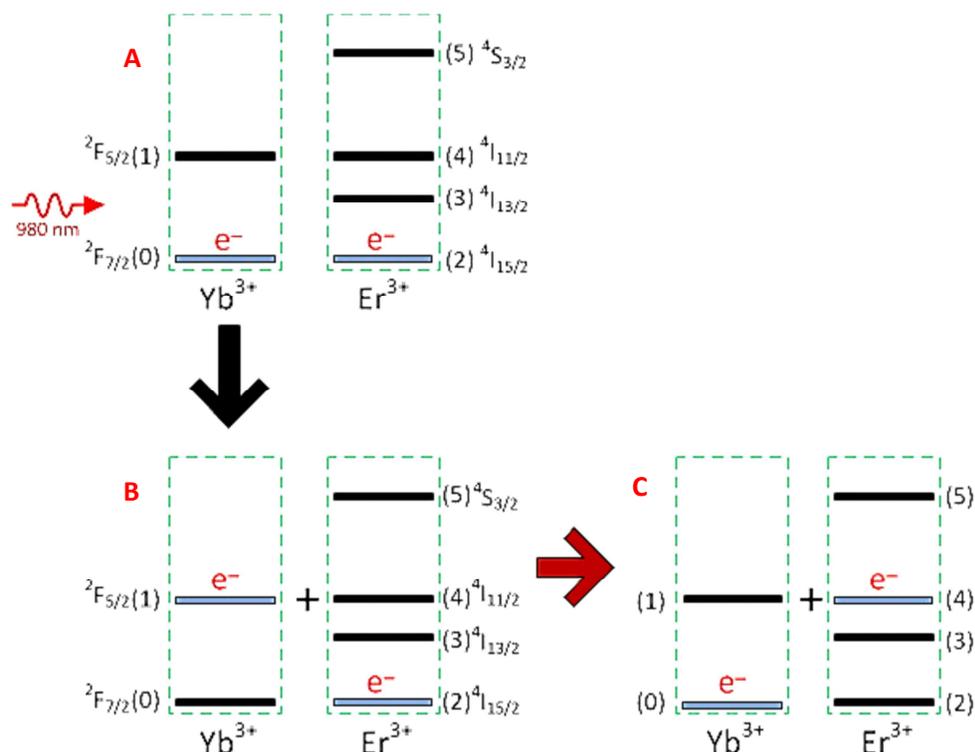


Figura A-5. Transferencia de energía radiativa en dos centros luminiscentes de iones Yb^{3+} y Er^{3+} .

Si los iones activadores tienen distintos niveles de energía puede crearse un mecanismo de transferencia de energía radiativa ejemplificado en la Figura A-5 para el conjunto de iones Yb^{3+} y

Er^{3+} . En A ambos iones se encuentran en el estado basal y son excitados con una $\lambda=980$ nm; en B el Yb^{3+} actúa como sensibilizador mostrando una transición electrónica al nivel ${}^2F_{5/2}$ mientras que el ion Er^{3+} permanece en el estado basal; en C ocurre la transferencia de energía radiativa donde Yb^{3+} regresa al estado basal transfiriendo su energía al ion Er^{3+} excitándolo desde el estado ${}^4I_{15/2}$ hasta el nivel ${}^4I_{11/2}$ desde el que emite radiativamente.

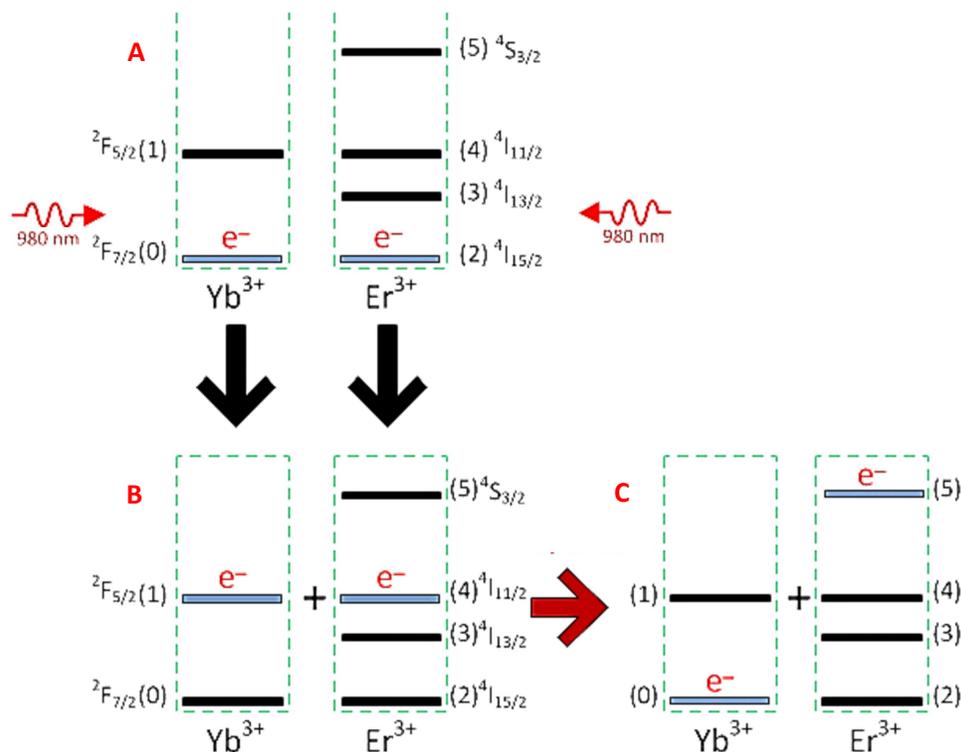


Figura A-6. Transferencia de energía radiativa por up-conversión en dos centros luminiscentes de iones Yb^{3+} y Er^{3+} .

Si ambos iones son excitados, bloque A de la Figura A-6, la transferencia de energía puede ocurrir del ion Yb^{3+} al Er^{3+} por un proceso de 'up-conversion'. En este caso el ion Er^{3+} (que se encuentra excitado en el nivel ${}^4I_{11/2}$) recibe la energía del ion Yb^{3+} excitado y alcanza un nivel ${}^4S_{3/2}$ de mayor energía desde el cual puede emitir un fotón de longitud de onda más corta, bloque C.

Si se trata de dos iones activadores idénticos, por ejemplo el ion Tm^{3+} de la Figura A-7, en el bloque B podemos observar que uno de ellos fue excitado hasta un estado 3H_4 , mientras que el otro permanece en el estado basal 3H_6 ; en C ocurre un proceso llamado relajación transversal donde el primer ion Tm^{3+} se relaja a un nivel intermedio 3F_4 transmitiendo parte de su energía al segundo Tm^{3+} quien por la cantidad de energía adquirida sólo logra excitarse al estado 3F_4 . Si el último estado alcanzado no es radiativo, se denominan mecanismos de auto-extinción.

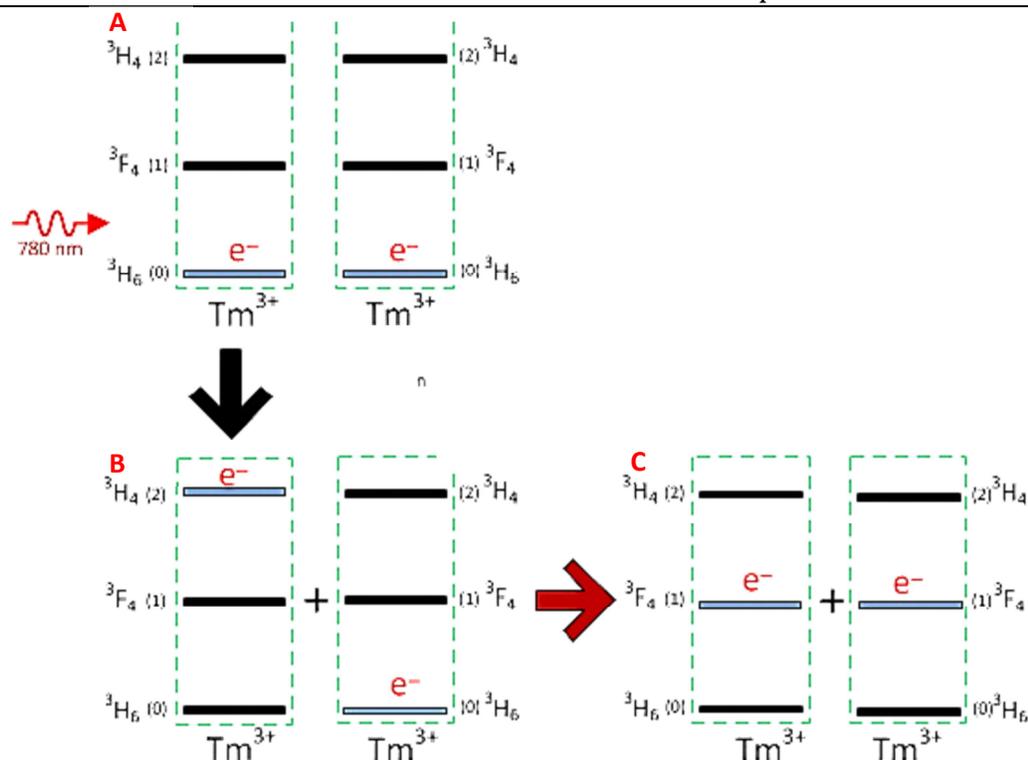


Figura A-7. Transferencia de energía por relajación transversal en dos centros luminiscentes del ion Tm^{3+} .

En principio, si la concentración del ion activador en la estructura huésped aumenta, también lo hará la intensidad de luminiscencia; esto es válido si consideramos que incrementa la cantidad de centros luminiscentes. Sin embargo, arriba de cierta concentración crítica la intensidad de luminiscencia comienza a decrecer y es considerada como una concentración de extinción o un valor 'quenching' de emisión en el sistema. Debido a la reducción de la distancia promedio entre centros luminiscentes se favorece la transferencia de energía por relajación transversal. Además, durante estos mecanismos la energía puede migrar a defectos en el cristal que actúan como trampas de extinción [88, 90-91].

5 Refinamiento de Estructuras Cristalinas por el Método de Rietveld

La difracción de rayos X ha sido tradicionalmente usada para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases presentes en una muestra y para la determinación de su estructura cristalina. El problema de la difracción en polvo respecto a la difracción en monocristal radica en que mucha información difractada se encuentra fuertemente solapada, lo que se traduciría en la imposibilidad de poder determinar la estructura con suficiente resolución. En 1966 Hugo M. Rietveld presentó un método efectivo para conseguir extraer toda la información solapada en los espectros de difracción que permite la determinación estructural precisa de cualquier material en polvo.

La obtención de la cristalografía de una fase significa determinar su celda unitaria y la distribución de átomos en ella, incluso, si la fase es conocida existe el interés de analizar su evolución con el tratamiento térmico o con otros parámetros que la modifiquen. Conocer esta evolución es importante porque de ello dependerá entender muchas de las propiedades de los materiales en donde la fase se encuentra inmersa. Por ejemplo, como efecto del tratamiento térmico los parámetros de red pueden modificarse ligeramente, las posiciones de los átomos en la celda unitaria, o la ocupación de los diferentes sitios que generan vacancias. Todos estos parámetros pueden determinarse refinando la estructura cristalina por el Método de Rietveld.

Este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red, factores térmicos, entre otros), microestructurales (concentración, tamaño de cristal, microdeformaciones), e instrumentales (anchura de la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos-X en la muestra, etc.).

Los parámetros van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico. La técnica de Rietveld consiste básicamente en minimizar por mínimos cuadrados la función S_y :

$$S_y = \sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{c(cal)})^2 \quad (16)$$

Donde $y_{i(obs)}$ y $y_{c(cal)}$ son las intensidades experimentales y calculadas en el punto i del patrón de difracción, w_i es el peso respectivo dado a estas intensidades mientras que la sumatoria es sobre todos los puntos del patrón de difracción.

El difractograma experimental se mide a intervalos iguales entre puntos, desde un valor inicial (menor al primer pico de difracción) hasta un punto final tan grande como el arreglo experimental lo permita. Para modelar la intensidad $y_{c(cal)}$ del difractograma en el punto i se toma en cuenta que el respectivo difractograma experimental contiene tres contribuciones: la producida por el equipo como arreglo experimental, la producida por el fondo y la producida por las fases cristalinas. Estas contribuciones quedan representadas en la siguiente ecuación:

$$y_{c(cal)} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (17)$$

donde s es el factor de escala, K representa los índices de Miller hkl asociados a un pico de difracción, L_K corresponde a la polarización de Lorentz, ϕ es la función que modela el perfil de los picos de difracción, P_K es la función que modela la orientación preferencial de los cristales en la muestra, A es el factor de absorción, F_K es el factor de estructura asociado a la reflexión de Bragg K , y y_{bi} es la intensidad del fondo en el punto i .

Los criterios de ajuste durante el refinamiento indican al usuario el avance del mismo y ayudan a decidir si el modelo propuesto es correcto. El usuario puede juzgar si el proceso de refinamiento es satisfactorio. Los criterios de ajuste más utilizados son:

- a) El residuo del patrón pesado (R_{WP}). Este criterio muestra el progreso del refinamiento, ya que el numerador contiene la función residuo que está siendo minimizada durante el refinamiento Rietveld. El residuo del patrón pesado se calcula de la siguiente manera:

$$R_{WP} = \left[\frac{\sum W_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2}{\sum W_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad (18)$$

- b) El valor esperado (R_{EXP}). Dicho criterio refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción (conteos estadísticos). La fórmula del residuo del valor esperado es:

$$R_{EXP} = \left[\frac{(N-P)}{\sum W_i y_{i(obs)}^2} \right]^{1/2} \quad (19)$$

donde N es el número de datos observados y P el número de parámetros a refinar.

- c) Residuo del factor de Bragg (R_B). Este indica la calidad del modelo en cuanto a datos cristalográficos de la celda unitaria, veracidad del grupo espacial (el cual representa la distribución de átomos en la celda unitaria), parámetros de red, posiciones de los átomos en la base asimétrica y el número de ocupación de los átomos en los sitios que les corresponde. La fórmula para calcular el residuo del factor de Bragg es:

$$R_B = \frac{\sum |y_{k(obs)} - y_{k(calc)}|}{\sum y_{k(obs)}} \quad (20)$$

donde $y_{k(\text{obs})}$ es la intensidad observada de la k-ésima reflexión y $y_{k(\text{calc})}$ es la intensidad calculada de la k-ésima reflexión

- d) El ajuste de bondad (χ^2). Si el tiempo de toma de los datos fue suficientemente grande, no dominarán los errores estadísticos, R_{EXP} podría ser muy pequeña y la χ^2 para una estructura cristalina refinada podría ser mayor que 1. Si los datos son obtenidos pobremente, R_{EXP} podría ser grande y χ^2 podría ser menor que 1, el valor de χ^2 debe estar entre 1 a 1.3 para considerarse un buen refinamiento. El ajuste de bondad se define como:

$$\chi^2 = \frac{R_{\text{WP}}}{R_{\text{EXP}}} \quad (21)$$

Los valores del residuo, ya sea R_{WP} , R_{EXP} , R_B o χ^2 son indicadores útiles para la evaluación de un refinamiento. Los criterios más importantes para juzgar la calidad de un refinamiento Rietveld son:

1. El ajuste de los datos del patrón calculado con los datos del patrón observado. Para ello, en un refinamiento Rietveld se debe de incluir la gráfica con las intensidades calculadas, intensidades observadas y la curva diferencia.
2. No perder de vista el sentido físico y cristalológico de los datos obtenidos en el refinamiento.

Además de lo anterior, la estructura cristalina debe de ser consistente con los resultados de otras técnicas de caracterización tales como infrarrojo, Raman, microscopía, etc. Los programas que desarrollan este método y que están disponibles en forma libre son el Fullprof, DBWS, GSAS y Rietan, entre otros. En este trabajo se utilizó el Fullprof 2003 [92-93].

Apéndice B

Desarrollo Experimental

1 Cantidades de Reactivos Necesarios para la Síntesis de $ZA:Eu^{3+}$, Tb^{3+}

En todos los casos se fijó la obtención de 2g de $ZnAl_2O_4$ ya sea de forma pura o dopada; se tomó como base la estequiometría de la reacción general (7) y los datos siguientes:

Tabla B-1. Datos complementarios para la síntesis de $ZA:Eu^{3+}$, Tb^{3+} .

Elemento	Peso Atómico	Reactivo	PF (UMA)	Pureza (%)
Zn	65.38	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	297.47	98
Al	26.98	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	241.43	99
O	15.99	NH_4OH	35.05	30
Eu	151.96	$EuCl_3 \cdot 6H_2O$	366.41	99.9
Tb	158.92	$Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	453.04	99.999
		$ZnAl_2O_4$	183.3306	

Ejemplo de cálculo para la muestra ZAE01 equivalente a $ZnAl_{1.99}Eu_{0.01}O_4$

Para una solución sólida con 0.01 mol de Eu^{3+} , la estequiometría a seguir debe ser:



Donde la cantidad necesaria del reactivo $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ es:

$$2gZnAl_{1.99}Eu_{0.01}O_4 \times \frac{1molZnAl_{1.99}Eu_{0.01}O_4}{184.5788gZnAl_{1.99}Eu_{0.01}O_4} \times \frac{1molZn}{1molZnAl_{1.99}Eu_{0.01}O_4} \times \frac{1molZn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1molZn} \times \frac{297.47gQP}{1molZn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} \times \frac{100gInd}{98gQP} = 3.2890gZn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

La cantidad necesaria del reactivo $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ es:

$$\frac{2gZnAl_{1.99}Eu_{0.01}O_4 \times \frac{1molZnAl_{1.99}Eu_{0.01}O_4}{184.5788gZnAl_{1.99}Eu_{0.01}O_4} \times \frac{1.99molAl}{1molZnAl_{1.99}Eu_{0.01}O_4} \times \frac{1molAlCl_3 \cdot 6H_2O}{1molAl} \times \frac{241.43gQP}{1molAlCl_3 \cdot 6H_2O}}{100gInd} = 5.2584gAlCl_3 \cdot 6H_2O$$

Y la del reactivo $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ es:

$$\frac{2gZnAl_{1.99}Eu_{0.01}O_4 \times \frac{1molZnAl_{1.99}Eu_{0.01}O_4}{184.5788gZnAl_{1.99}Eu_{0.01}O_4} \times \frac{0.01molEu}{1molZnAl_{1.99}Eu_{0.01}O_4} \times \frac{1molEuCl_3 \cdot 6H_2O}{1molEu} \times \frac{366.41gQP}{1molEuCl_3 \cdot 6H_2O}}{100gInd} = 0.0397gEuCl_3 \cdot 6H_2O$$

En resumen, las cantidades de reactivos utilizadas en la elaboración de las series ZA:Eu³⁺ y ZA:Tb³⁺ se muestran en las siguientes tablas.

Tabla B-2. Cantidad de reactivos necesarios para la síntesis de ZA:Eu³⁺.

Muestra	Ion Activador	Composición		ZnAl _{2-x} Eu _x O ₄ (g/mol)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (g)	AlCl ₃ ·6H ₂ O (g)	EuCl ₃ ·6H ₂ O (g)
		(x)Eu ³⁺	(2-x)Al ³⁺				
ZA00	Eu ³⁺	0	2	183.3306	3.3114	5.3209	0.0000
ZAE01	Eu ³⁺	0.01	1.99	184.5788	3.2890	5.2584	0.0397
ZAE03	Eu ³⁺	0.03	1.97	187.0785	3.2451	5.1360	0.1176
ZAE06	Eu ³⁺	0.06	1.94	190.8280	3.1813	4.9584	0.2306
ZAE09	Eu ³⁺	0.09	1.91	194.5775	3.1200	4.7877	0.3393
ZAE12	Eu ³⁺	0.12	1.88	198.3270	3.0610	4.6234	0.4438

Tabla B-3. Cantidad de reactivos necesarios para la síntesis de ZA:Tb³⁺.

Muestra	Ion Activador	Composición		ZnAl _{2-x} Tb _x O ₄ (g/mol)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (g)	AlCl ₃ ·6H ₂ O (g)	Tb(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O (g)
		(x)Tb ³⁺	(2-x)Al ³⁺				
ZA00	Tb ³⁺	0	2	183.3306	3.3114	5.3209	0.0000
ZAT01	Tb ³⁺	0.01	1.99	184.6484	3.2878	5.2565	0.0491
ZAT03	Tb ³⁺	0.03	1.97	187.2873	3.2414	5.1303	0.1451
ZAT06	Tb ³⁺	0.06	1.94	191.2456	3.1743	4.9476	0.2843
ZAT09	Tb ³⁺	0.09	1.91	195.2039	3.1010	4.7723	0.4177
ZAT12	Tb ³⁺	0.12	1.88	199.1622	3.0482	4.6040	0.5459

2 Cantidades de Reactivos Necesarios para la Síntesis de $ZrO_2:Eu^{3+}, Tb^{3+}$

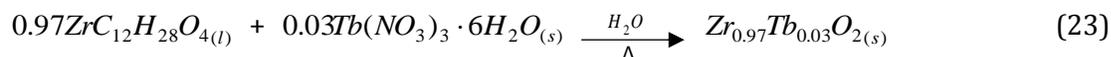
Los cálculos se realizaron tomando como base la estequiometría de la reacción general (12) y los datos de la siguiente tabla; en todos los casos se fijó la obtención de 2g de ZrO_2 ya sea de forma pura o activada.

Tabla B-4. Datos específicos de reactivos para la síntesis de $ZrO_2:Eu^{3+}, Tb^{3+}$.

Elemento	Peso Atómico	Reactivo	PF (UMA)	Pureza (%)	Densidad (g/ml)
Zr	91.22	$ZrC_{12}H_{28}O_4$	327.572	70	1.058
O	15.999	$EuCl_3 \cdot 6H_2O$	366.41	99.9	
Eu	151.965	$Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	453.04	99.999	
Tb	158.92534	ZrO_2	123.218		

Ejemplo de cálculo para la muestra ZRT03 equivalente a $Zr_{0.97}Tb_{0.03}O_2$

Si se desea elaborar una muestra cuya concentración de Tb^{3+} sea de 0.03 mol, la estequiometría a seguir será:



Donde la cantidad necesaria del reactivo $ZrC_{12}H_{28}O_4$ es:

$$2gZr_{0.97}Eu_{0.03}O_2 \times \frac{1molZr_{0.97}Tb_{0.03}O_2}{125.2492gZr_{0.97}Tb_{0.03}O_2} \times \frac{0.97molZr}{1molZr_{0.97}Tb_{0.03}O_2} \times \frac{1molZrC_{12}H_{28}O_4}{1molZr} \times \frac{327.572gQPZrC_{12}H_{28}O_4}{1molZrC_{12}H_{28}O_4} \times \frac{100gInd}{70gQP} \times \frac{1ml}{1.058g} = 6.9mlZrC_{12}H_{28}O_4$$

Mientras que la del reactivo $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ es:

$$2gZr_{0.97}Eu_{0.03}O_2 \times \frac{1molZr_{0.97}Tb_{0.03}O_2}{125.2492gZr_{0.97}Tb_{0.03}O_2} \times \frac{0.03molTb}{1molZr_{0.97}Tb_{0.03}O_2} \times \frac{1molTb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O}{1molTb} \times \frac{453.04gQP}{1molTb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O} \times \frac{100gInd}{99.999gQP} = 0.2170gTb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$$

En resumen, las cantidades utilizadas en la elaboración de las series $Zr:Eu^{3+}$ y $Zr:Tb^{3+}$ se muestran en la siguiente tabla.

Tabla B-5. Cantidad de reactivos necesarios para la síntesis de $Zr:Eu^{3+}$.

Muestra	Ion Activador	Composición		$Zr_{1-x}Eu_xO_2$ (g/mol)	$ZrC_{12}H_{28}O_4$ (ml)	$EuCl_3 \cdot 6H_2O$ (g)
		(x) Eu^{3+}	(1-x) Zr^{4+}			
ZR00	Eu^{3+}	0	1	123.2180	7.2	0.0000
ZRE03	Eu^{3+}	0.03	0.97	125.0403	6.9	0.1760
ZRE06	Eu^{3+}	0.06	0.94	126.8627	6.6	0.3469
ZRE09	Eu^{3+}	0.09	0.91	128.6850	6.3	0.5130

Tabla B-6. Cantidad de reactivos utilizados en la síntesis de $Zr:Tb^{3+}$.

Muestra	Ion Activador	Composición		$Zr_{1-x}Tb_xO_2$ (g/mol)	$ZrC_{12}H_{28}O_4$ (ml)	$Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (g)
		(x) Tb^{3+}	(1-x) Zr^{4+}			
ZR00	Tb^{3+}	0	1	123.218	7.2	0.0000
ZRT03	Tb^{3+}	0.03	0.97	125.2492	6.9	0.2170
ZRT06	Tb^{3+}	0.06	0.94	127.2803	6.5	0.4271
ZRT09	Tb^{3+}	0.09	0.91	129.3115	6.2	0.6306

Anexo A

1 Clasificación de Pigmentos

La Tabla A-1 muestra la clasificación establecida por la DCMA para los pigmentos cerámicos de acuerdo al tipo de estructura cristalina.

Tabla A-1. Clasificación de los pigmentos cerámicos de acuerdo a su estructura cristalina.

Grupo	Nombre	Pigmento
1	Badeleyita	Badeleyita amarilla de circonio-vanadio, $(Zr, V)O_2$
2	Borato	Borato púrpura de cobalto-magnesio, $(Co, Mg)B_2O_3$
3	Corindón-Hematita	Corindón rosa de cromo alúmina, $(Al, Cr)_2O_3$ Corindón rosa de manganeso-alúmina, $(Al, Mn)_2O_3$ Hematita verde oscura de plomo Hematita marrón de hierro
4	Granate	Granate verde victoria, $CaCr_2(SiO_4)_3$.
5	Olivino	Olivino azul de silicato de cobalto, Co_2SiO_4 Olivino verde de silicato de níquel, Ni_2SiO_4
6	Periclasa	Periclasa gris de cobalto-níquel, $(Co, Ni)O$
7	Fenacita	Fenacita azul de silicato de silicato de cobalto-cinc, $(Co, Zn)_2SiO_4$
8	Fosfato	Fosfato violeta de cobalto, $Co_3(PO_4)_2$ Fosfato violeta de cobalto-litio, $LiCoPO_4$
9	Priderita	Priderita amarillo-verdosa, $Ba_3Ni_2Ti_{17}O_{39}$
10	Pirocloro	Pirocloro amarillo de antimoniato de plomo, $Pb_2Sb_2O_7$
11	Rutilo-Casiterita	Rutilo amarillo de níquel, titanio y antimonio, $(Ni, Ti, Sb)O_2$ Rutilo amarillo de níquel, titanio y niobio, $(Ni, Ti, Nb)O_2$ Rutilo ante de titanio, cromo y antimonio, $(Ti, Cr, Sb)O_2$ Rutilo ante de titanio, cromo y niobio, $(Ti, Cr, Nb)O_2$

		Rutilo ante de titanio, cromo y wolframio, $(Ti, Cr, W)O_2$
		Rutilo ante de titanio, manganeso y antimonio, $(Ti, Mn, Sb)O_2$
		Rutilo gris de titanio, vanadio y antimonio, $(Ti, V, Sb)O_2$
		Casiterita amarilla de estaño-vanadio, $(Sn, V)O_2$
		Casiterita roja de cromo-estaño, $(Cr, Sn)O_2$
		Casiterita gris de estaño-antimonio, $(Sn, Sb)O_2$
		Rutilo marrón de Ti, Sb, Cr, Mn, $(Ti, Sb, Cr, Mn)O_2$
		Rutilo marrón de titanio, niobio y manganeso, $(Ti, Nb, Mn)O_2$
12	Esfena	Esfena carmín de estaño-cromo, $CaSnSiO_5 \cdot Cr_2O_7$
13	Espinela	Espinela azul de aluminato de cobalto, $CoAl_2O_4$.
		Espinela gris-azul de estannato de cobalto, Co_2SnO_4
		Espinela azul de aluminato de cobalto y cinc, $(Co, Zn)Al_2O_4$
		Espinela verde-azul de cromo aluminato de cobalto, $Co(Al, Cr)_2O_4$
		Espinela verde de cromita de cobalto, $CoCr_2O_4$
		Espinela verde de titanato de cobalto, Co_2TiO_4
		Espinela rosa de cromo-aluminato de cinc, $Zn(Al, Cr)_2O_4$
		Espinela marrón de hierro-cromo, $Fe(Fe, Cr)_2O_4$
		Espinela marrón de titanato de hierro, Fe_2TiO_4
		Espinela marrón de ferrita de níquel, $NiFe_2O_4$
		Espinela marrón de ferrita de cinc, $(Zn, Fe)Fe_2O_4$
		Espinela negra de cromita de cinc-hierro, $(Zn, Fe)(Fe, Cr)_2O_4$
		Espinela negra de cromita de cobre, $CuCr_2O_4$
		Espinela negra de hierro-cobalto, $(Fe, Co)Fe_2O_4$
		Espinela negra de cromita de cobalto-hierro, $(Fe, Co)(Fe, Cr)_2O_4$
		Espinela negra de ferrita de manganeso, $(Fe, Mn)(Fe, Mn)_2O_4$
		Espinela marrón de manganeso, hierro y cromo, $(Fe, Mn)(Fe, Mn, Cr)_2O_4$
		Espinela azul de aluminio, estaño y cobalto, $(Sn, Co)(Al, Co)_2O_4$
		Espinela negra de hierro, níquel y cromo, $(Ni, Fe)(Fe, Cr)_2O_4$
		Espinela marrón de cinc, cromo y manganeso, $(Zn, Mn)(Mn, Cr)_2O_4$
14	Zircón	Circón azul vanadio-cromo, $(Zr, V)SiO_4$
		Circón amarillo de praseodimio-circonio, $(Zr, Pr)SiO_4$
		Circón rosa de hierro-circonio, $(Zr, Fe)SiO_4$

2 Tarjetas de Difracción

Tarjetas de difracción aprobadas por el Centro Internacional de Datos de Difracción como patrones de difracción para las estructuras cristalinas de $ZnAl_2O_4$ y ZrO_2 . Se registra en cada una el grupo espacial, parámetros de red, distancias interplanares, índices de Miller, ángulos de difracción, intensidades relativas y algunas de las propiedades fisicoquímicas del material. En la Figura A-1 se muestra la tarjeta de difracción para ZA.

PDF#05-0669: QM=Star(S); d=(Unknown); I=Diffractionmeter										PDF Card			
Gahnite, syn										(Spinel)			
ZnAl ₂ O ₄													
Radiation=CuKa1				Lambda=1.5405			Filter=Ni						
Calibration=				2T=18.988-142.855			I/Ic(RIR)=						
Ref: Swanson, Fuyat. Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, v2 p38 (1953)													
Cubic - Powder Diffraction, Fd-3m (227)										Z=8 mp=			
CELL: 8.0848 x 8.0848 x 8.0848 <90.0 x 90.0 x 90.0>										P.S=cF56 (?)			
Density(c)=4.607		Density(m)=4.620		Mwt=183.34		Vol=528.45		F(28)=67.2(.0134,31/0)					
Ref: Ibid.													
NOTE: Prepared at 1600 C by RCA Laboratory. Spectroscopic analysis: <1% Si; <0.1% As, B, Fe, Mg, Ni; <0.01% Ca, Cu, Ge, In, Pt, Ti; <0.001% Mn, Pb, Sn. X-ray pattern taken at 26 C. To replace 12-267. See ICSD 24494 (PDF 73-1961); ICSD 26849 (PDF 74-1136); ICSD 26856 (PDF 74-1138); ICSD 9559 (PDF 71-968); ICSD 75091 (PDF 82-1036); ICSD 75098 (PDF 82-1043); ICSD 75628 (PDF 82-1534); ICSD 75629 (PDF 82-1535); ICSD 75630 (PDF 82-1536); ICSD 75631 (PDF 82-1537); ICSD 75632 (PDF 82-1538); ICSD 75633 (PDF 82-1539).													
Color: Dark blue, green, yellow, brown													
Strong Lines: 2.44/X 2.86/8 1.43/4 1.56/4 1.65/2 0.83/1 1.05/1 1.86/1 1.23/1 1.08/1													
28 Lines, Wavelength to Compute Theta = 1.54056Å(Cu), I%-Type = (Unknown)													
#	d(Å)	I(f)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)	#	d(Å)	I(f)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)
1	4.6700	3.0	(1 1 1)	18.988	9.494	0.1071	15	1.1322	1.0	(5 5 1)	85.740	42.870	0.4416
2	2.8610	84.0	(2 2 0)	31.237	15.619	0.1748	16	1.0803	9.0	(6 4 2)	90.963	45.482	0.4628
3	2.4380	100.0	(3 1 1)	36.836	18.418	0.2051	17	1.0525	12.0	(7 3 1)	94.085	47.042	0.4751
4	2.3350	1.0	(2 2 2)	38.524	19.262	0.2141	18	1.0104	4.0	(8 0 0)	99.344	49.672	0.4949
5	2.0210	8.0	(4 0 0)	44.808	22.404	0.2474	19	0.9875	1.0	(7 3 3)	102.527	51.263	0.5063
6	1.8550	10.0	(3 3 1)	49.070	24.535	0.2695	20	0.9527	5.0	(6 6 0)	107.904	53.952	0.5248
7	1.6500	24.0	(4 2 2)	55.658	27.829	0.3030	21	0.9334	9.0	(7 5 1)	111.226	55.613	0.5357
8	1.5560	40.0	(5 1 1)	59.345	29.672	0.3213	22	0.9273	1.0	(6 6 2)	112.335	56.168	0.5392
9	1.4290	43.0	(4 4 0)	65.236	32.618	0.3499	23	0.9039	0.0	(8 4 0)	116.898	58.449	0.5532
10	1.3670	1.0	(5 3 1)	68.594	34.297	0.3658	24	0.8874	0.0	(9 1 1)	120.458	60.229	0.5634
11	1.2780	6.0	(6 2 0)	74.130	37.065	0.3912	25	0.8619	2.0	(6 6 4)	126.684	63.342	0.5801
12	1.2330	9.0	(5 3 3)	77.323	38.662	0.4055	26	0.8475	7.0	(9 3 1)	130.703	65.352	0.5900
13	1.2190	1.0	(6 2 2)	78.380	39.190	0.4102	27	0.8251	13.0	(8 4 4)	137.993	68.997	0.6060
14	1.1670	0.0	(4 4 4)	82.608	41.304	0.4284	28	0.8126	1.0	(7 7 1)	142.855	71.427	0.6153

Figura A-1. Tarjeta PDF No. 05-0669 de $ZnAl_2O_4$ cúbica.

Las Figuras A-2, A-3 y A-4 corresponden a los tres polimorfos de ZrO_2 de estructura monoclínica, tetragonal y cúbica con tarjetas PDF No. 80-0966, 88-1007 y 49-1642, respectivamente.

PDF#80-0966: QM=Calculated(C); d=Calculated; I=Calculated												PDF Card		
Zirconium Oxide														
Zr O ₂														
Radiation=CuKa1				Lambda=1.54060				Filter=						
Calibration=				2T=17.435-89.944				I/Ic(RIR)=4.78						
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)														
Monoclinic - Powder Diffraction, P21/c (14)								Z=4		mp=				
CELL: 5.144 x 5.133 x 5.347 <90.0 x 98.88 x 90.0>								P.S=mP12 (O2 Zr)						
Density(c)=5.866		Density(m)=6.02A		Mwt=123.22		Vol=139.49		F(30)=247.4(.0037,33/0)						
Ref: Howard, C.J., Kisi, E.H., Roberts, R.B., Hill, R.J. J. Am. Ceram. Soc., v73 p2828 (1990)														
FIZ=068782: RVP. ITF														
Strong Lines: 3.15/X 2.84/7 2.64/2 1.81/2 1.84/2 3.68/2 2.54/2 2.21/1 2.57/1 1.79/1														
101 Lines, Wavelength to Compute Theta = 1.54056Å(Cu), I%-Type = Peak Height														
#	d(Å)	I(f)	(h k l)	2-Theta	#	d(Å)	I(f)	(h k l)	2-Theta	#	d(Å)	I(f)	(h k l)	2-Theta
1	5.0823	5.7	(1 0 0)	17.435	35	1.6060	8.3	(-3 1 1)	57.322	69	1.2271	0.7	(0 3 3)	77.761
2	3.6814	16.4	(0 1 1)	24.155	36	1.5721	6.8	(-1 3 1)	58.679	70	1.2233	0.7	(-1 3 3)	78.054
3	3.6115	11.8	(1 1 0)	24.630	37	1.5721	6.8	(-2 2 2)	58.679	71	1.2210	0.8	(-1 4 1)	78.227
4	3.1466	100.0	(-1 1 1)	28.340	38	1.5380	6.5	(-3 0 2)	60.111	72	1.2210	0.8	(-4 0 2)	78.227
5	2.8398	69.8	(1 1 1)	31.476	39	1.5292	8.3	(1 3 1)	60.492	73	1.2180	0.9	(-2 1 4)	78.460
6	2.6414	21.9	(0 0 2)	33.909	40	1.5186	5.7	(1 1 3)	60.960	74	1.2076	0.3	(2 3 2)	79.267
7	2.5665	12.2	(0 2 0)	34.931	41	1.4969	6.5	(-2 1 3)	61.940	75	1.2039	1.4	(3 3 0)	79.561
8	2.5412	15.7	(2 0 0)	35.290	42	1.4797	10.1	(3 1 1)	62.739	76	1.2027	1.3	(-3 3 1)	79.654
9	2.5075	2.8	(-1 0 2)	35.779	43	1.4520	1.1	(0 2 3)	64.076	77	1.2010	0.9	(1 4 1)	79.789
10	2.3487	0.1	(0 1 2)	38.290	44	1.4456	1.7	(-1 2 3)	64.395	78	1.1968	0.5	(2 2 3)	80.122
11	2.3085	5.1	(0 2 1)	38.984	45	1.4361	0.9	(0 3 2)	64.876	79	1.1878	0.2	(-4 1 2)	80.852
12	2.2910	0.2	(1 2 0)	39.294	46	1.4199	5.0	(2 3 0)	65.705	80	1.1846	0.1	(3 2 2)	81.116
13	2.2774	1.1	(2 1 0)	39.538	47	1.4199	5.0	(2 2 2)	65.705	81	1.1803	2.0	(-1 2 4)	81.478
14	2.2531	0.6	(-1 1 2)	39.983	48	1.4133	3.7	(-1 3 2)	66.051	82	1.1744	0.6	(0 2 4)	81.978
15	2.2052	14.8	(-2 1 1)	40.890	49	1.4133	3.7	(3 2 0)	66.051	83	1.1646	1.8	(1 3 3)	82.813
16	2.2052	14.8	(1 0 2)	40.890	50	1.4013	0.9	(-2 3 1)	66.693	84	1.1631	0.5	(4 1 1)	82.946
17	2.1574	4.4	(-1 2 1)	41.838	51	1.3526	2.3	(1 3 2)	69.430	85	1.1548	2.2	(0 4 2)	83.679
18	2.0504	0.1	(1 2 1)	44.132	52	1.3526	2.3	(1 2 3)	69.430	86	1.1548	2.2	(-2 3 3)	83.679
19	2.0287	6.7	(1 1 2)	44.630	53	1.3420	0.1	(2 3 1)	70.058	87	1.1468	1.6	(-4 2 1)	84.392
20	1.9913	6.7	(2 1 1)	45.514	54	1.3361	0.7	(3 0 2)	70.410	88	1.1468	1.6	(3 3 1)	84.392
21	1.9913	6.7	(-2 0 2)	45.514	55	1.3361	0.7	(-2 2 3)	70.410	89	1.1455	1.1	(2 4 0)	84.513
22	1.8565	1.7	(-2 1 2)	49.027	56	1.3292	3.6	(-1 0 4)	70.832	90	1.1438	1.6	(-3 3 2)	84.665
23	1.8407	16.8	(0 2 2)	49.476	57	1.3207	1.4	(0 0 4)	71.355	91	1.1423	0.9	(-1 4 2)	84.799
24	1.8058	21.4	(2 2 0)	50.500	58	1.3192	2.1	(-3 2 2)	71.447	92	1.1387	1.8	(4 2 0)	85.136
25	1.7936	12.2	(-1 2 2)	50.867	59	1.3082	1.0	(2 1 3)	72.142	93	1.1360	2.2	(-2 4 1)	85.389
26	1.7691	5.2	(-2 2 1)	51.622	60	1.2977	1.2	(-2 3 2)	72.819	94	1.1296	1.6	(-3 0 4)	85.987
27	1.7046	10.5	(2 0 2)	53.730	61	1.2852	0.6	(-3 1 3)	73.643	95	1.1265	1.2	(-2 2 4)	86.277
28	1.6941	1.4	(3 0 0)	54.089	62	1.2832	1.1	(0 4 0)	73.777	96	1.1112	2.3	(1 2 4)	87.763
29	1.6740	0.8	(1 2 2)	54.792	63	1.2706	1.9	(4 0 0)	74.636	97	1.1095	3.3	(3 1 3)	87.935
30	1.6657	9.0	(0 1 3)	55.090	64	1.2470	4.1	(0 4 1)	76.298	98	1.1095	3.3	(1 4 2)	87.935
31	1.6560	7.2	(-1 1 3)	55.439	65	1.2430	3.1	(1 4 0)	76.587	99	1.1037	2.6	(-3 1 4)	88.521
32	1.6278	0.5	(0 3 1)	56.486	66	1.2430	3.1	(-4 1 1)	76.587	100	1.1037	2.6	(2 4 1)	88.521
33	1.6216	7.1	(1 3 0)	56.721	67	1.2328	1.3	(1 0 4)	77.339	101	1.0899	2.6	(-4 1 3)	89.944
34	1.6177	3.9	(2 1 2)	56.870	68	1.2328	1.3	(4 1 0)	77.339					

Figura A-2. Tarjeta PDF No. 80-0966 de ZrO₂ monoclinica.

PDF#88-1007: QM=Calculated(C); d=Calculated; I=Calculated												PDF Card	
Zirconium Oxide Zr O2													
Radiation=CuKa1				Lambda=1.54060				Filter=					
Calibration=				2T=30.271-85.208				I/Ic(RIR)=10.32					
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++													
Tetragonal - Powder Diffraction, P42/nmc (137)								Z=2		mp=			
CELL: 3.5984 x 3.5984 x 5.152 <90.0 x 90.0 x 90.0>								P.S=tP6 (?)					
Density(c)=6.133		Density(m)=6.02A		Mwt=123.22		Vol=66.71		F(19)=999.9(.0001,20/0)					
Ref: Malek, J., Benes, L., Mitsuhashi, T. Powder Diffraction, v12 p96 (1997)													
FIZ=085322: RVP. TEM 298. At least one TF implausible. ITF See PDF 50-1089.													
Strong Lines: 2.95/X 1.81/3 1.54/2 1.80/2 2.54/1 1.55/1 1.17/1 2.58/1 1.48/1 1.27/1													
19 Lines, Wavelength to Compute Theta = 1.54056A(Cu), I%-Type = Peak Height													
#	d(Å)	I(f)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)	#	d(Å)	I(f)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)
1	2.9501	100.0	(1 0 1)	30.271	15.136	0.1695	11	1.3648	0.2	(2 1 2)	68.719	34.359	0.3663
2	2.5760	8.0	(0 0 2)	34.798	17.399	0.1941	12	1.2880	1.8	(0 0 4)	73.460	36.730	0.3882
3	2.5445	13.2	(1 1 0)	35.243	17.622	0.1965	13	1.2722	4.2	(2 2 0)	74.523	37.262	0.3930
4	2.0946	0.9	(1 0 2)	43.153	21.577	0.2387	14	1.2127	0.2	(1 0 4)	78.869	39.435	0.4123
5	1.8103	33.6	(1 1 2)	50.366	25.183	0.2762	15	1.1743	8.1	(2 1 3)	81.987	40.993	0.4258
6	1.7992	18.2	(2 0 0)	50.697	25.349	0.2779	16	1.1682	4.1	(3 0 1)	82.502	41.251	0.4280
7	1.6986	0.1	(2 0 1)	53.934	26.967	0.2944	17	1.1492	2.9	(1 1 4)	84.180	42.090	0.4351
8	1.5499	11.7	(1 0 3)	59.603	29.801	0.3226	18	1.1407	2.4	(2 2 2)	84.951	42.476	0.4383
9	1.5361	22.6	(2 1 1)	60.194	30.097	0.3255	19	1.1379	3.4	(3 1 0)	85.208	42.604	0.4394
10	1.4750	5.7	(2 0 2)	62.961	31.481	0.3390							

Figura A-3. Tarjeta PDF No. 88-1007 de ZrO_2 tetragonal.

PDF#49-1642: QM=Indexed(I); d=Diffraction; I=Diffraction												PDF Card	
Zirconium Oxide Zr O2													
Radiation=CuKa1				Lambda=1.5406				Filter=Quartz					
Calibration=				2T=30.119-128.634				I/Ic(RIR)=					
Ref: Tomaszewski, H., Godwod, K. J. Eur. Ceram. Soc., v15 p17 (1995)													
Cubic - (Unknown), Fm-3m (225)								Z=4		mp=			
CELL: 5.128 x 5.128 x 5.128 <90.0 x 90.0 x 90.0>								P.S=cF12 (Ca F2)					
Density(c)=6.069		Density(m)=6.02A		Mwt=123.22		Vol=134.85		F(12)=26.5(0.035,13/0)					
Ref: Duwez, Odell. J. Am. Ceram. Soc., v33 p274 (1950)													
NOTE: Prepared by sintering 10 wt.% Zr O2 in Al2 O3 at 1973 K for 90 minutes at a pressure of 0.133 MPa. The oxygen deficient phase was synthesized by annealing in vacuum at pressures below 2.8×10^{-2} MPa. Oxygen deficient structure (in range of Zr O 1.688-Zr O 1.740). See 22-540. To replace 27-997.													
Strong Lines: 2.96/X 1.82/3 2.56/2 1.55/2 1.15/1 1.48/1 1.18/1 1.28/1 1.05/1 0.99/1													
12 Lines, Wavelength to Compute Theta = 1.54056A(Cu), I%-Type = (Unknown)													
#	d(Å)	I(f)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)	#	d(Å)	I(f)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)
1	2.9646	100.0	(1 1 1)	30.119	15.060	0.1687	7	1.1770	2.0	(3 3 1)	81.757	40.879	0.4248
2	2.5645	17.0	(2 0 0)	34.959	17.480	0.1950	8	1.1468	3.0	(4 2 0)	84.397	42.198	0.4360
3	1.8152	32.0	(2 2 0)	50.219	25.109	0.2755	9	1.0470	1.0	(4 2 2)	94.737	47.368	0.4776
4	1.5467	16.0	(3 1 1)	59.738	29.869	0.3233	10	0.9865	1.0	(3 3 3)	102.676	51.338	0.5069
5	1.4810	2.0	(2 2 2)	62.678	31.339	0.3376	11	0.8669	1.0	(5 3 1)	125.394	62.697	0.5768
6	1.2809	1.0	(4 0 0)	73.938	36.969	0.3904	12	0.8547	0.0	(6 0 0)	128.634	64.317	0.5850

Figura A-4. Tarjeta PDF No. 49-1642 de ZrO_2 cúbica.

3 Radios Iónicos

La Tabla A-2 muestra los radios iónicos de los elementos utilizados en esta tesis. Los radios iónicos varían de acuerdo al número de coordinación en el arreglo estructural tal como se propone en las tablas de Shannon y Prewitt [94-95].

Tabla A-2. Radios Iónicos en función del número de coordinación.

Ion	Número de Coordinación	Radio Iónico (Å)
Al^{3+}	4	0.390
	5	0.480
	6	0.535
Zn^{2+}	4	0.60
	5	0.68
	6	0.74
	8	0.90
Zr^{4+}	4	0.59
	5	0.66
	6	0.72
	7	0.78
	8	0.84
	9	0.89
Eu^{3+}	6	0.947
	7	1.010
	8	1.066
	9	1.120
Tb^{3+}	6	0.923
	7	0.980
	8	1.040
	9	1.095
O^{2-}	2	1.35
	3	1.36
	4	1.38
	6	1.40
	8	1.42

Anexo B

1 Datos Complementarios de la Serie $ZnAl_{1.94}Eu^{3+}$

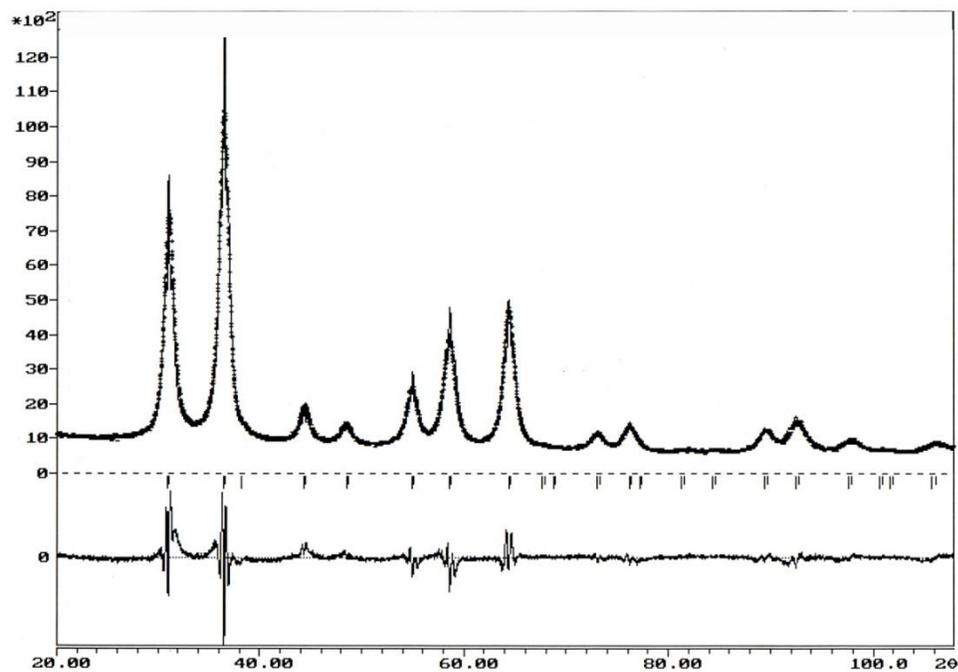


Figura A-5. Refinamiento por el Método de Rietveld para la estructura cristalina de $ZnAl_{1.94}Eu_{0.06}O_4$.

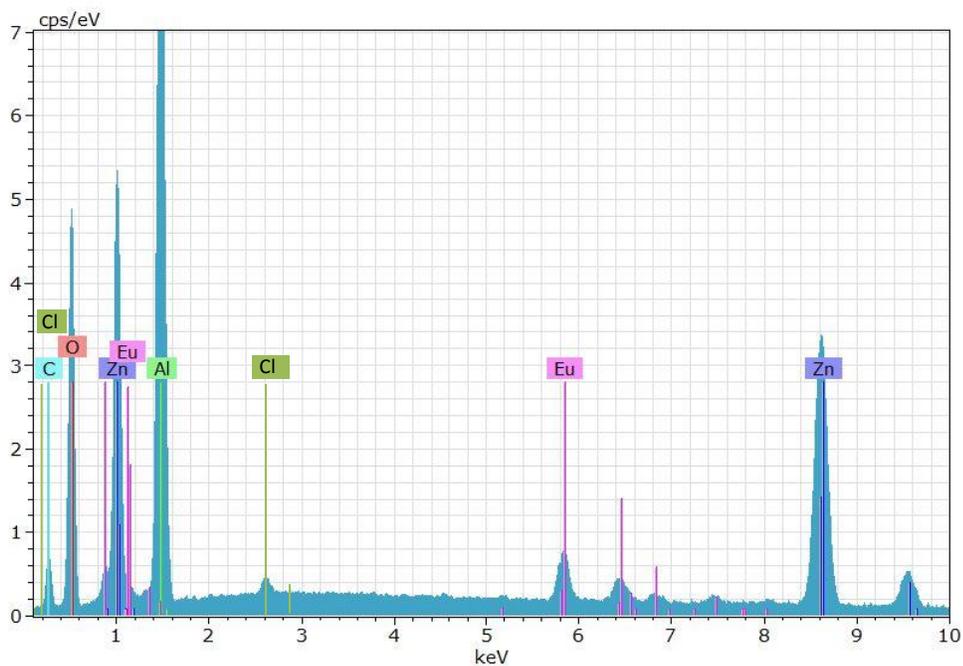


Figura A-6. Espectro EDS de la muestra $ZnAl_{1.94}Eu_{0.06}O_4$ sintetizada a 900°C.

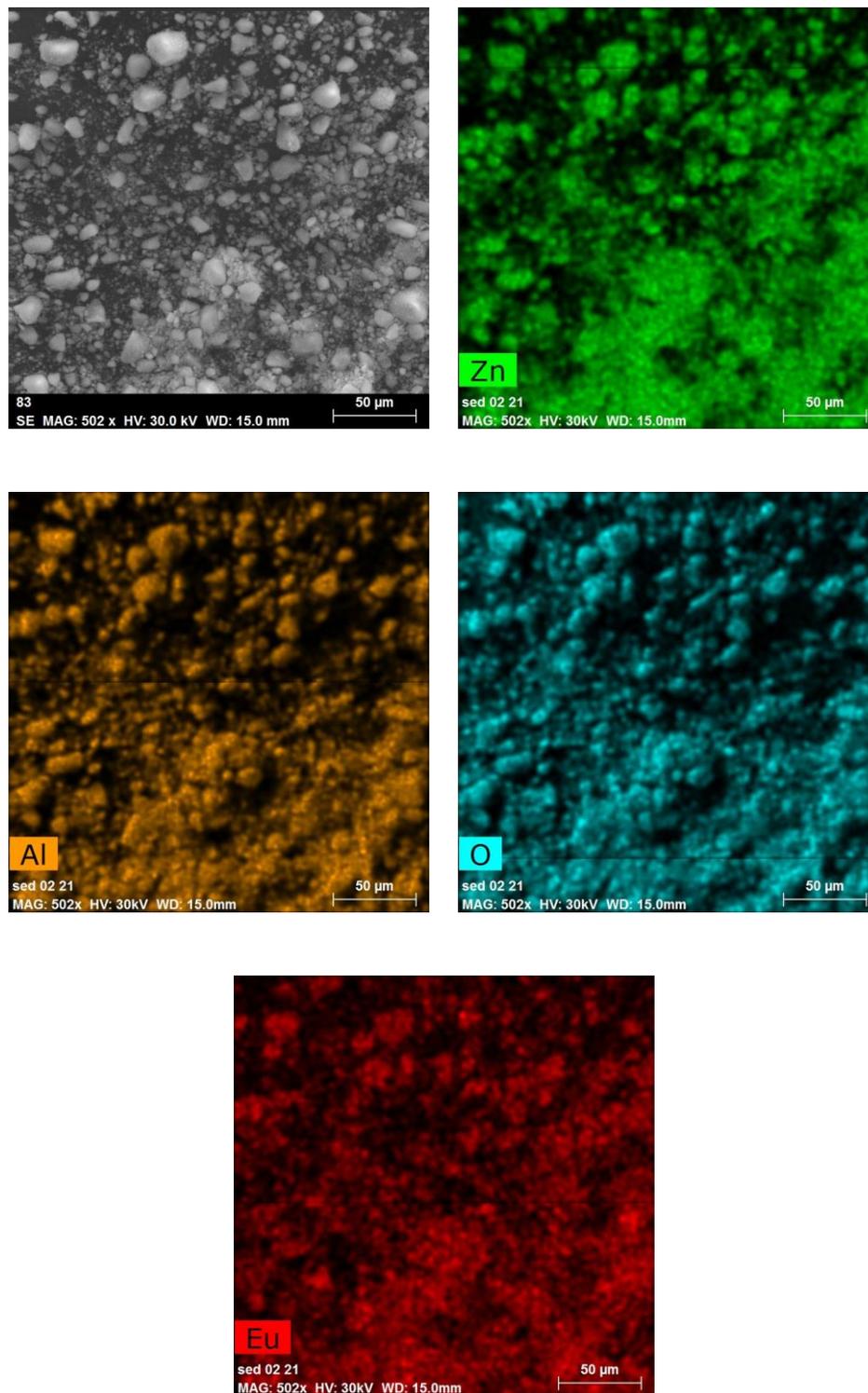


Figura A-7. Mapeo de elementos químicos de la muestra $ZnAl_{1.94}Eu_{0.06}O_4$ sintetizada a 900°C .

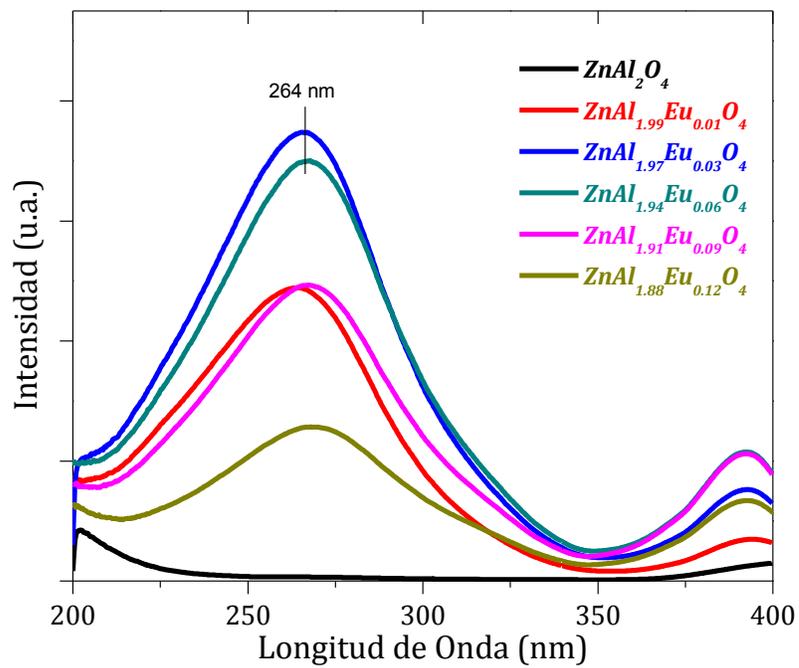
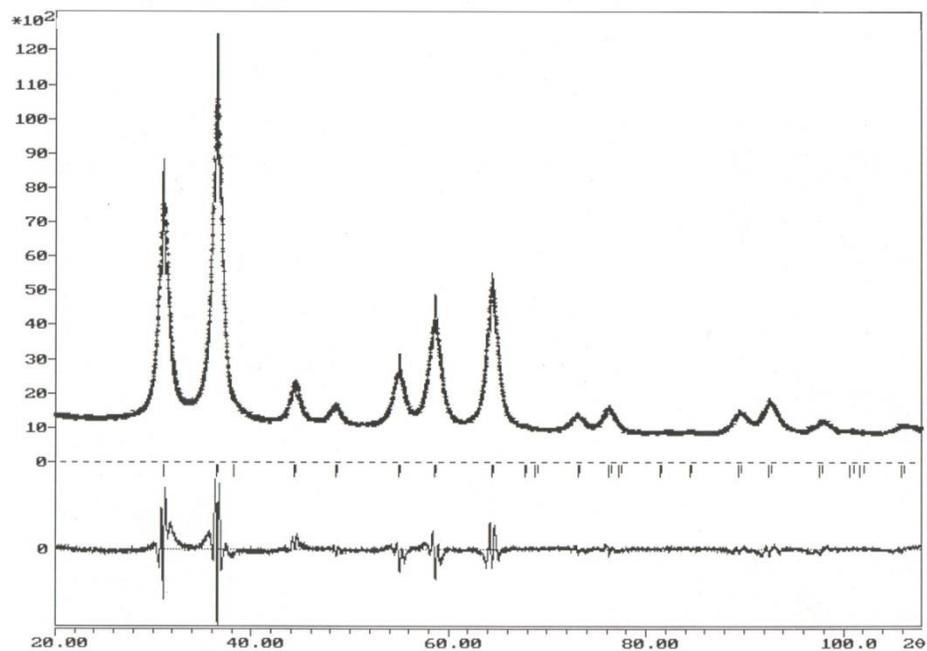
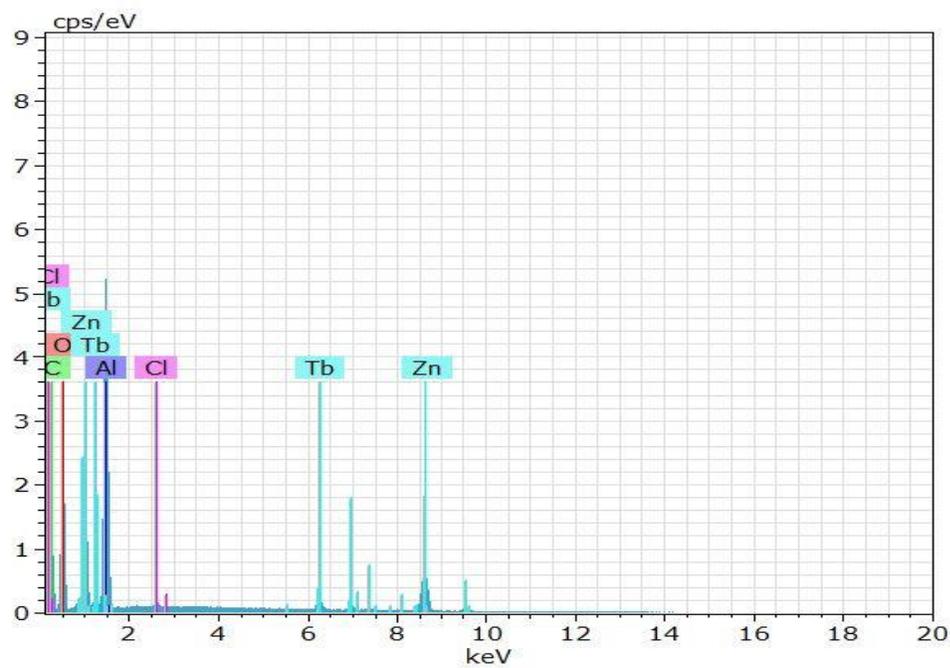


Figura A-8. Espectros de excitación para la serie de fósforos ZA:Eu³⁺ con $\lambda_{em} = 616\text{nm}$.

2 Datos Complementarios de la Serie $Z\text{A:Tb}^{3+}$ Figura A-9. Refinamiento por el Método de Rietveld para la estructura cristalina de $\text{ZnAl}_{1.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_4$.Figura A-10. Espectro EDS de la muestra $\text{ZnAl}_{1.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_4$ sintetizada a 900°C .

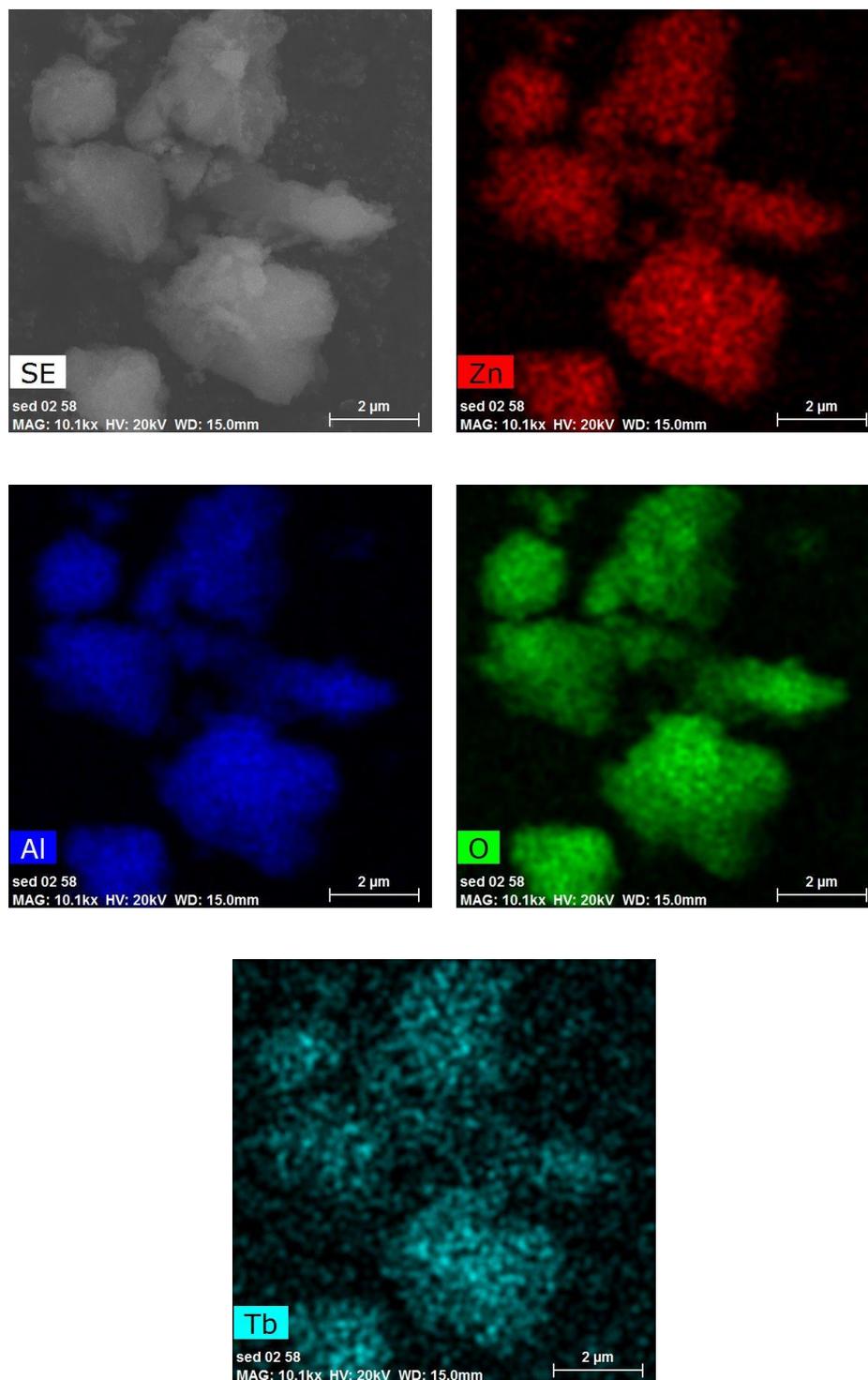


Figura A-11. Mapeo de elementos químicos de la muestra $ZnAl_{1.94}Tb_{0.06}O_4$ sintetizada a 900°C .

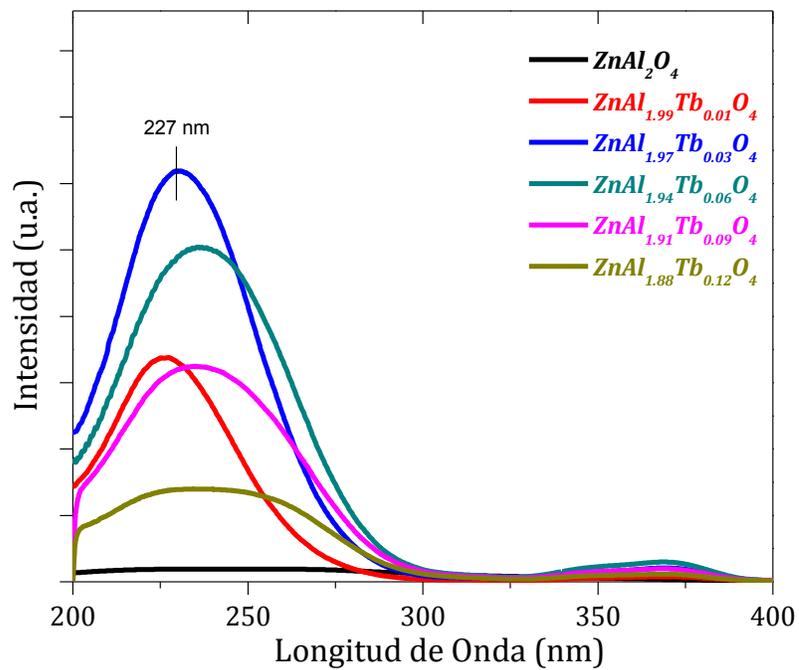


Figura A-12. Espectros de excitación para la serie de fósforos $ZnAl:Tb^{3+}$ con $\lambda_{em}=545nm$.

3 Datos Complementarios de la Serie $Zr:Eu^{3+}$

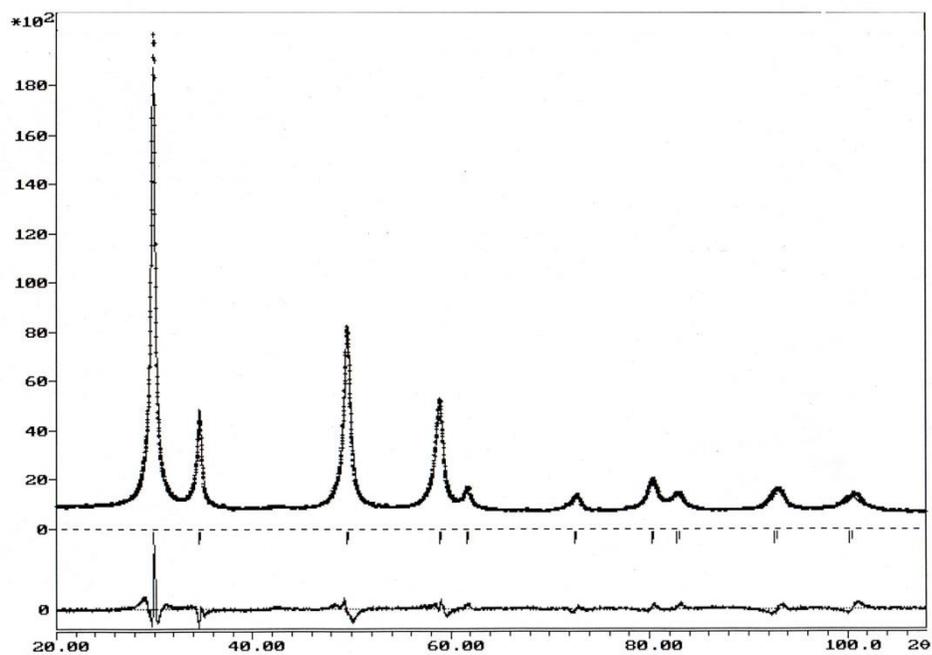


Figura A-13. Refinamiento por el Método de Rietveld para la estructura cristalina de $Zr_{0.94}Eu_{0.06}O_{2-y}$.

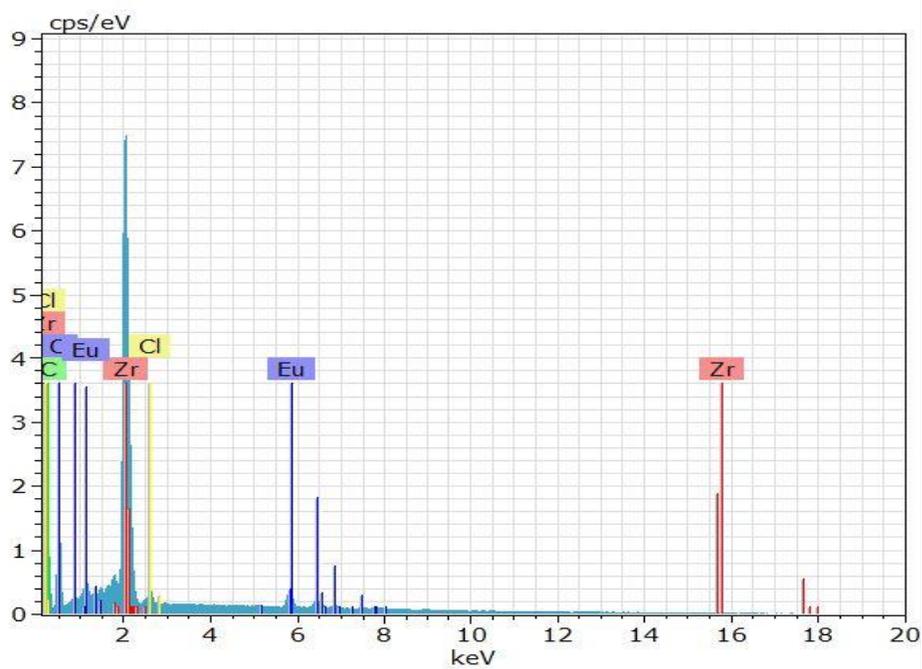
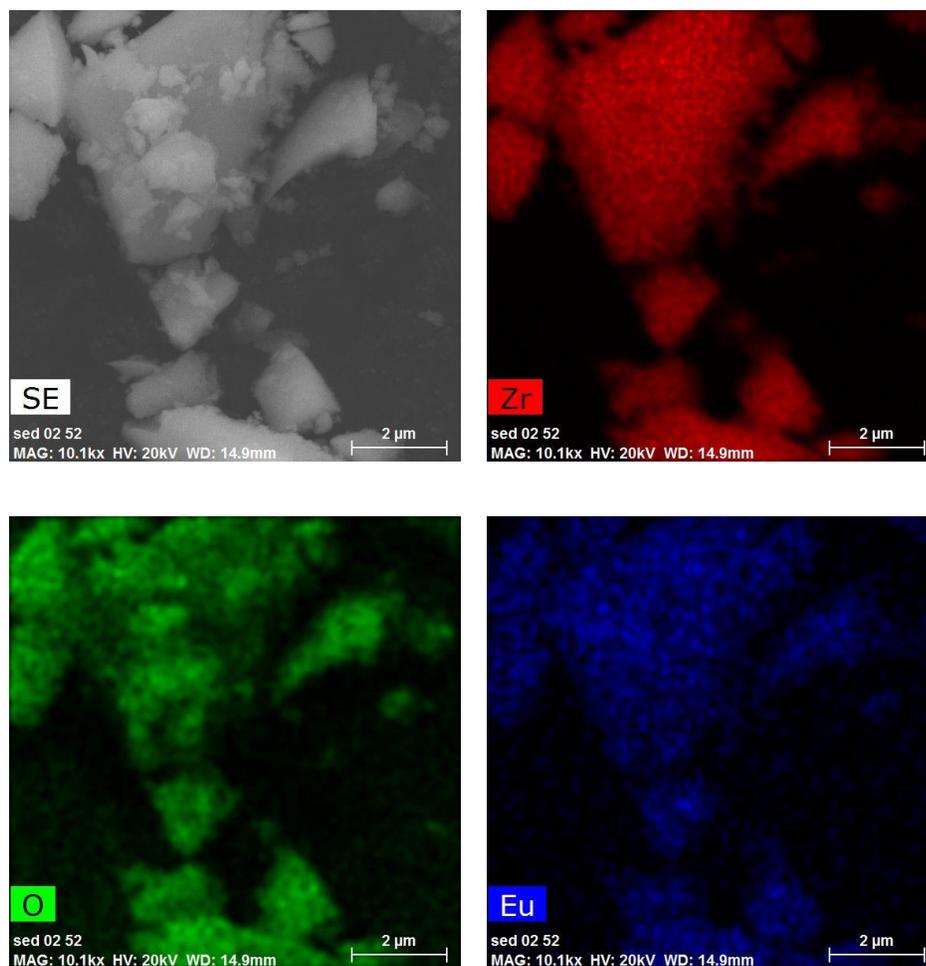
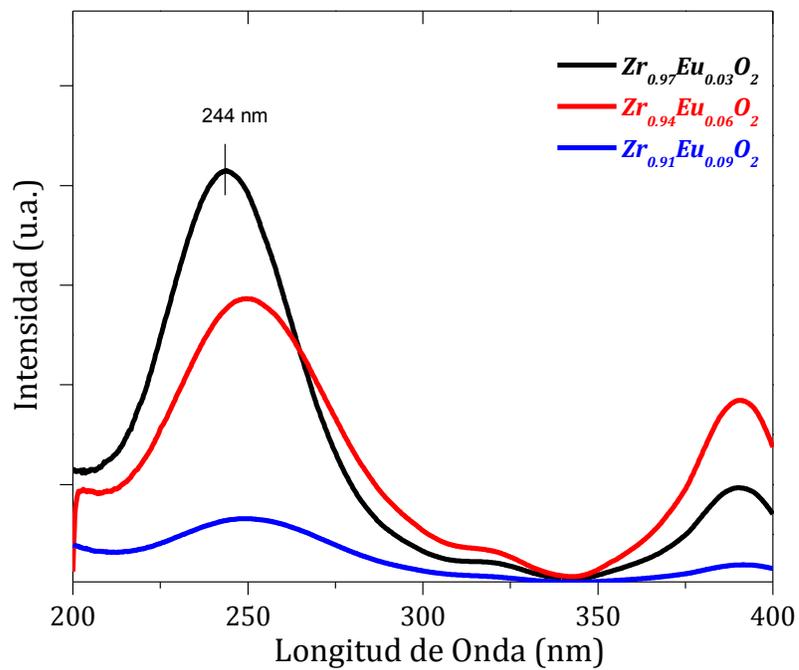
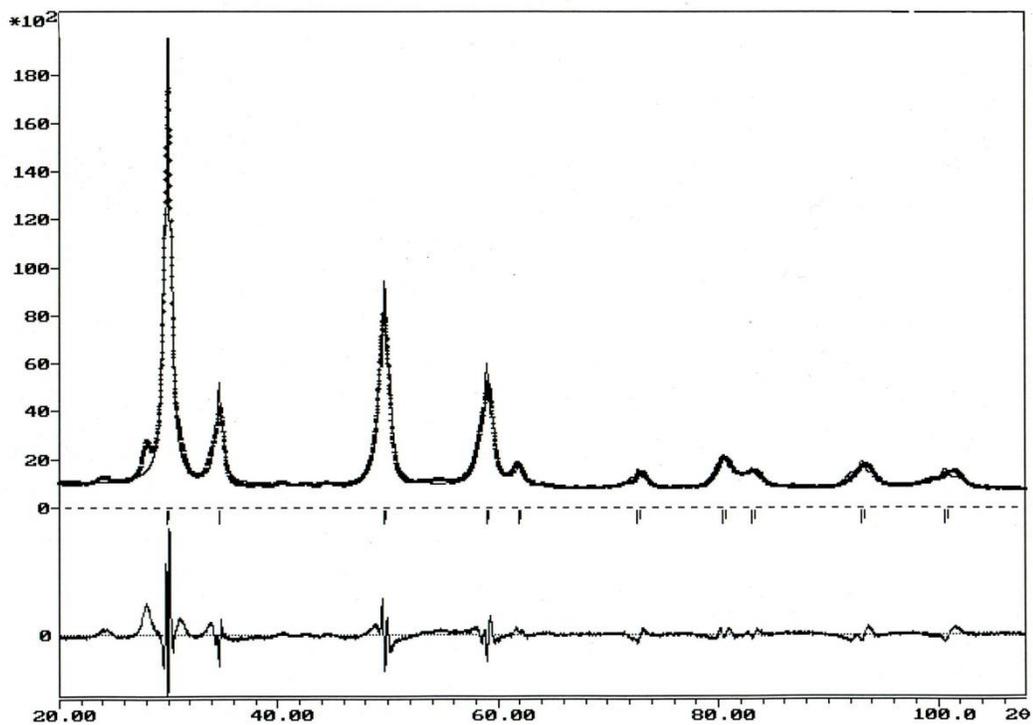
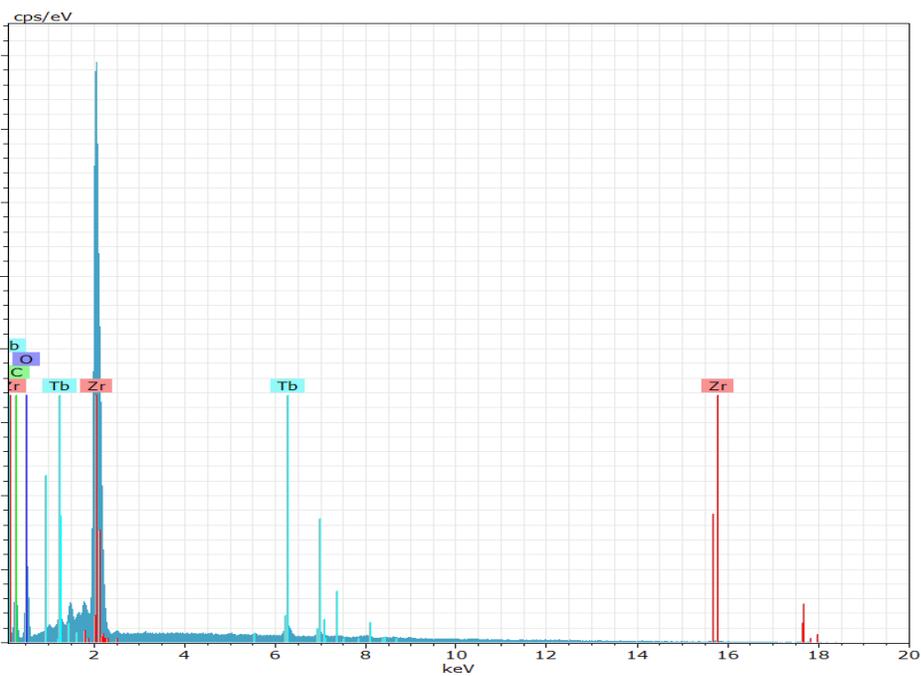
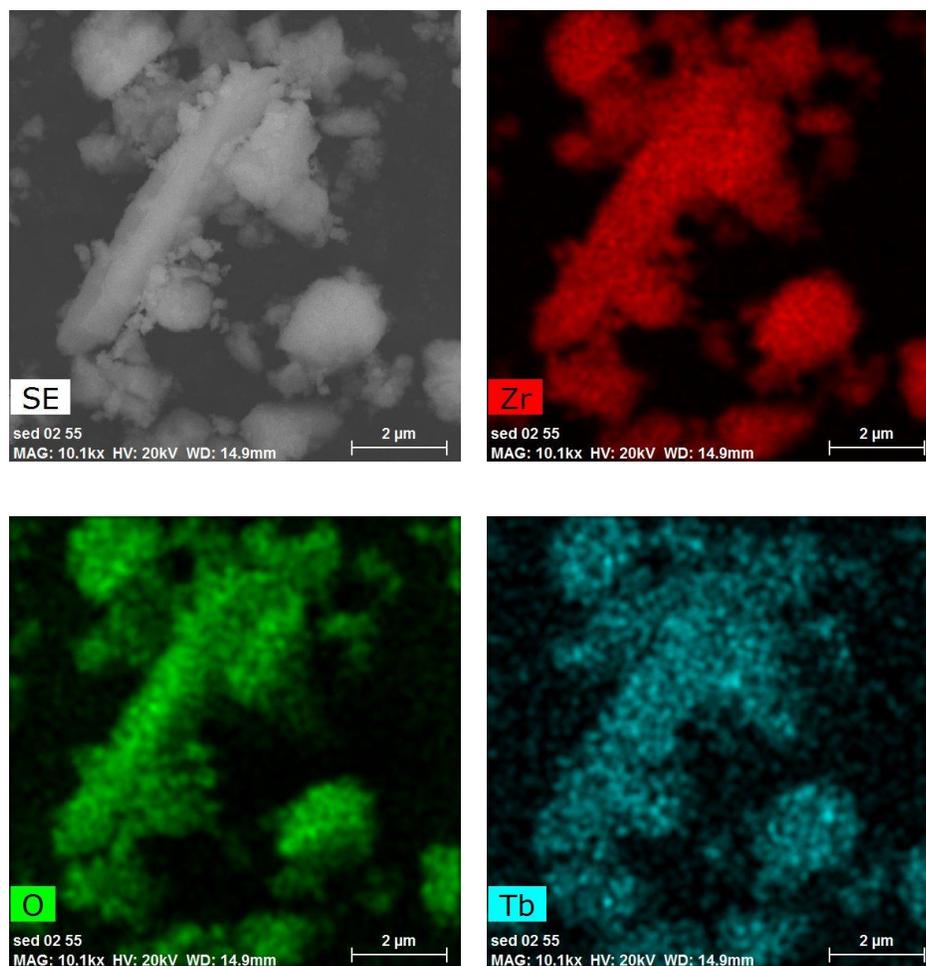
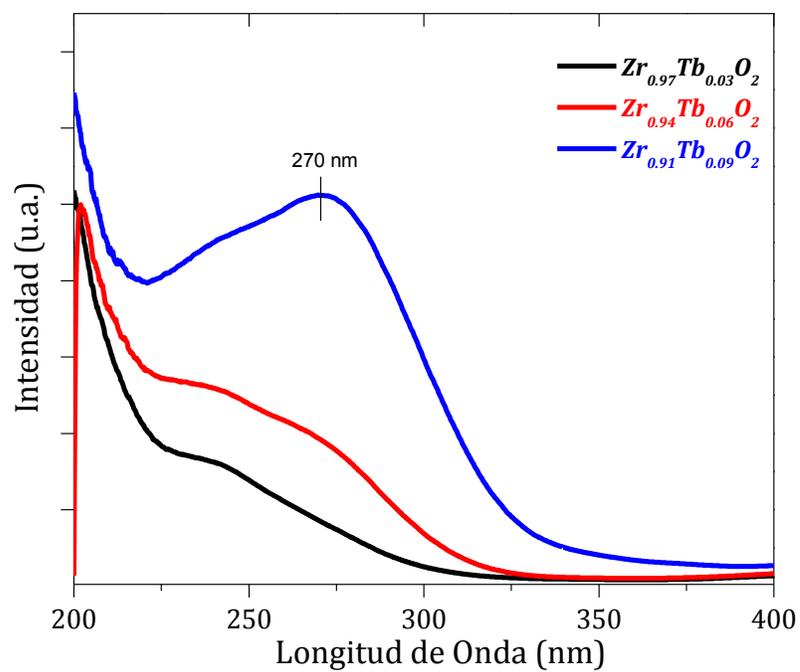


Figura A-14. Espectro EDS de la muestra $Zr_{0.94}Eu_{0.06}O_{2-y}$ sintetizada a 500°C .

Figura A-15. Mapeo de elementos químicos de la muestra $Zr_{0.94}Eu_{0.06}O_{2-y}$ sintetizada a 500°C.Figura A-16. Espectros de excitación para la serie de fósforos $Zr:Eu^{3+}$ con $\lambda_{em} = 597$ nm.

4 Datos Complementarios de la Serie $Zr:Tb^{3+}$ Figura A-17. Refinamiento por el Método de Rietveld para la estructura cristalina de $Zr_{0.97}Tb_{0.03}O_{2-y}$.Figura A-18. Espectro EDS de la muestra $Zr_{0.97}Tb_{0.03}O_{2-y}$ sintetizada a 500°C .

Figura A-19. Mapeo de elementos químicos de la muestra $Zr_{0.97}Tb_{0.03}O_{2-y}$ sintetizada a 500°C.Figura A-20. Espectros de excitación para la serie de fósforos $Zr:Tb^{3+}$ con $\lambda_{em}=547$ nm.

5 Participación en el XXIII International Materials Research Congress



Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.

August 2014

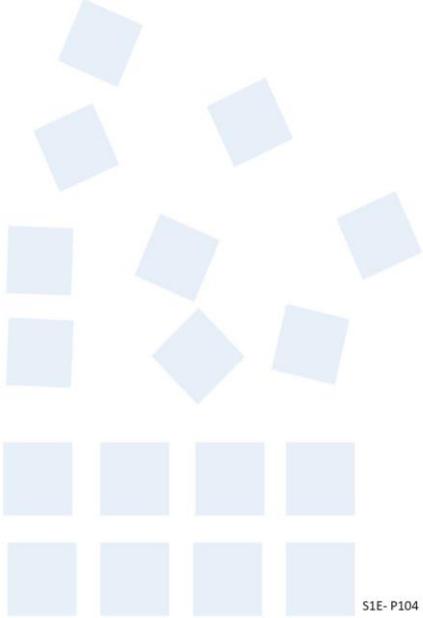
TO WHOM IT MAY CONCERN
P r e s e n t

This is to certify that *Claudia Elena Rivera Enríquez, Ana Leticia Fernández Osorio* presented the contribution: **SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES OF $ZrO_2:Eu^{3+}$ NANOPHOSPHORS**, in the Nanostructured Materials and Nanotechnology Symposium at the XXIII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 17th to 21th, 2014.

Sincerely,



Armando Salinas Rodríguez
President



S1E-P104