



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**SISTEMA DE ILUMINACIÓN EN ESTADO SÓLIDO  
A BASE DE  $ZrO_2:Dy^{3+}$**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**FÍSICO**

**P R E S E N T A:**

**RAMSÉS ALEJANDRO MIRANDA GAMBOA**



**TUTOR**

**DR. FEDERICO GONZÁLEZ GARCÍA**

**Cd. Universitaria, Ciudad de México, 2016**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

1. Datos del alumno.

Miranda

Gamboa

Ramsés Alejandro

70 89 84 59

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

302102491

2. Datos del Tutor

Dr.

Federico

González

García

3. Datos del sinodal 1

Dr.

José Manuel

Hernández

Alcántara

4. Datos del sinodal 2

Dr.

Martín

Romero

Martínez

5. Datos del sinodal 3

Dra.

Rebeca

Sosa

Fonseca

6. Datos del sinodal 4

Dr.

Manuel

García

Hipólito

7. Datos de la tesis.

Sistema de iluminación en estado sólido a base de  $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}$

79 p.

2016

## **Agradecimientos**

Quiero expresar un sincero agradecimiento al Dr. Federico González García por todo el apoyo que me brindó durante el desarrollo de este trabajo, sin su paciencia y dedicación no hubiera sido posible llevar a buen término este proyecto.

Mi agradecimiento a los sinodales doctores José Manuel Hernández Alcántara, Martín Romero Martínez, Rebeca Sosa Fonseca y Manuel García Hipólito por la revisión del manuscrito; sus valiosos consejos y observaciones me permitieron mejorar la calidad de este trabajo.

Agradezco a la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, por las facilidades proporcionadas para llevar a cabo los análisis pertinentes.

Doy gracias a la Facultad de Ciencias y a la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme los conocimientos y la preparación necesaria para desarrollar una carrera universitaria en el área de las ciencias y por ser mi segundo hogar.

Orgullosamente UNAM.

Ramsés Alejandro Miranda Gamboa

# Índice general

<b>1.</b>	<b>Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Antecedentes. ....</b>	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Diodos emisores de luz.....</b>	<b>4</b>
<b>2.2</b>	<b>Materiales luminiscentes: fósforos.....</b>	<b>8</b>
<b>2.3</b>	<b>Aspectos generales del color en la iluminación.....</b>	<b>11</b>
<b>2.4</b>	<b>Luz blanca de estado sólido.....</b>	<b>14</b>
<b>2.5</b>	<b>Los iones lantánidos.....</b>	<b>16</b>
<b>2.6</b>	<b>Mecanismos de transición en los iones lantánidos.....</b>	<b>22</b>
<b>2.7</b>	<b>Notación espectroscópica.....</b>	<b>24</b>
<b>2.8</b>	<b>Estructura electrónica.....</b>	<b>25</b>
<b>2.9</b>	<b>Acoplamiento Russell-Saunders.....</b>	<b>27</b>
<b>2.10</b>	<b>Sistemas Cristalinos. ....</b>	<b>28</b>
<b>2.11</b>	<b>Estructura cristalina del ZrO<sub>2</sub>.....</b>	<b>31</b>
<b>3.</b>	<b>Técnicas y desarrollo experimentales.....</b>	<b>34</b>
<b>3.1</b>	<b>Método de Pechini.....</b>	<b>34</b>
<b>3.2</b>	<b>Síntesis del ZrO<sub>2</sub>:Dy<sup>3+</sup> mediante el método de Pechini.....</b>	<b>35</b>
<b>3.3</b>	<b>Difracción de Rayos X.....</b>	<b>36</b>
<b>3.4</b>	<b>Medición y análisis del patrón de difracción de Zr<sub>0.99</sub>Dy<sub>0.01</sub>O<sub>1.995</sub>.....</b>	<b>38</b>

3.5	Absorción óptica.....	39
3.6	Medición de espectros de absorción óptica de cuarzo y vidrio.....	41
3.7	Espectroscopia luminiscente.....	43
4.	Resultados y discusión.....	47
4.1	Difracción de Rayos X, caracterización estructural y morfológica.....	47
4.2	Celda del fósforo para su excitación con el LED UV.....	50
4.3	Espectroscopia luminiscente.....	51
4.4	Caracterización fotométrica.....	61
5.	Conclusiones.....	63
	Anexo.....	65
	Referencias.....	76

## 1. Introducción

La producción de luz artificial ha sido a lo largo del tiempo un factor importante que ha contribuido al bienestar de las personas. Pero no es sino hasta finales del siglo XIX, con el advenimiento de las lámparas de filamento, que la iluminación artificial comenzó a demandar cantidades importantes de energía para su producción. Hoy en día, la luz artificial consume aproximadamente el 0.72% del PIB mundial y, se estima que su elevado consumo energético demanda el 6.5% de la energía mundial producida.

La iluminación de estado sólido es una tecnología emergente en la que diodos emisores de luz (LED por sus siglas en inglés) o diodos laser son utilizados para producir luz artificial. La eficiencia de los diodos emisores de luz ha aumentado de forma exponencial a lo largo de las décadas de tal forma que en la actualidad los dispositivos de iluminación de estado sólido son más eficientes, al producir luz, que las lámparas incandescentes e igual de eficientes que las fluorescentes. Sin embargo, la eficiencia de la iluminación de estado sólido comercial es todavía baja respecto a las posibilidades de esta forma de iluminación, por lo que aún hay mucho margen de mejora (Coltrin *et al.*, 2014).

La generación de electricidad es una fuente importante de emisiones de gases de efecto invernadero y la iluminación artificial hace uso de aproximadamente la quinta parte de la energía eléctrica producida en el mundo. La iluminación de estado sólido puede dar lugar, cuando menos, a una reducción de 50% de esta cantidad de modo que la iluminación tan solo utilizaría un decimo de toda la producción de electricidad. La iluminación con base en LED's estimulará reducciones de al menos 10% en consumo de combustible y las emisiones de dióxido de carbono de las centrales termoeléctricas dentro de los próximos 5-10 años, incluso reducciones mayores se estiman en los siguientes 10-20 años (Humphreys, 2008).

Los LED's son dispositivos de estado sólido bien conocidos que pueden generar luz en regiones espectrales estrechas. Los LED's son típicamente utilizados como fuentes de iluminación, indicadores o displays. De cualquier modo, el potencial que tienen para la iluminación en general es enorme (Setlur *et al.*, 2005).

Desde mediados de la década de los noventa del siglo pasado, los fósforos (estos son materiales que exhiben el fenómeno de fotoluminiscencia y comprenden los materiales fosforescentes y fluorescentes) han jugado un rol importante en las tecnologías emergentes de la luz de estado sólido de color blanco que están basadas en la combinación de este tipo de materiales y LED's que emiten en el azul o en el ultravioleta cercano. Parte o toda esta luz es absorbida por el fósforo y re-emitada en longitudes de onda mayores, que corresponden desde el azul (en el caso de LED' UV) hasta el rojo, pasando por el verde, amarillo y anaranjado. En particular la combinación de luz azul, verde y roja en proporción de intensidades adecuada es adecuada porque permite reproducir en forma aceptable los colores de los objetos que se percibe cuando la fuente de iluminación es el Sol. Casi todos los fósforos comerciales utilizados hoy en día para la generación de luz blanca, están compuestos de una matriz o material anfitrión, que usualmente es un óxido, nitruro u oxinitruro cristalino, que está dopado con iones lantánidos como el  $Ce^{3+}$  o  $Eu^{3+}$ . La excitación óptica de sus estados energéticos y la emisión relacionada se puede posicionar en la región adecuada del espectro visible debido al cristal en el que los iones están alojados y a los niveles energéticos particulares de estos iones (George, Denault y Seshadri, 2013). Tal vez el ejemplo más conocido es el  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  (YAG:Ce) en el que parte de los iones de Y son reemplazados por el  $Ce^{3+}$ , dando lugar a una emisión predominantemente amarilla cuando el YAG:Ce se ilumina con luz azul.

Hay diversas estrategias para generar luz blanca a partir de elementos de estado sólido, en el párrafo anterior se mencionó al proceso más común para dicho fin: el empleo de un LED azul de alta eficiencia ((Ga,In)N) cubierto por una fina capa de fósforo (comúnmente YAG:Ce) que emite luz amarilla y verde por la estimulación del LED. Esta estrategia, pese a ser ampliamente utilizada hoy en día, produce una luz *blanca fría* con bajo rendimiento de color, CRI < 80, (el CRI es el índice de rendimiento de color, por sus siglas en inglés, y describe que tan semejante es la luz de interés a la emitida por un cuerpo negro, asignándole un valor de 100 a la última) y temperatura del color > 4000 K. Una solución a este inconveniente es agregar un poco de luz roja a la combinación LED azul más fósforo amarillo. Una alternativa en el mismo sentido, que venimos discutiendo, es utilizar un LED ultravioleta eficiente y múltiples fósforos (los fósforos rojos son óptimos cuando se estimulan con luz ultravioleta) que puedan cubrir una amplia parte del espectro dando un



buen rendimiento de color y color estable, la desventaja de tener varios fósforos es que la eficiencia del dispositivo puede disminuir.

Debido a la relativamente baja energía fonónica del  $\text{ZrO}_2$ , algunos iones luminiscentes pueden ser ópticamente activados al ser incorporación en el  $\text{ZrO}_2$ . En años recientes, han sido de particular interés las propiedades luminiscentes del  $\text{ZrO}_2$  dopado con lantánidos trivalentes como  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  (González y López, sin publicar), que tienen la virtud de ser altamente solubles dentro del  $\text{ZrO}_2$  como todos los iones de tierras raras. Recordando que las emisiones del  $\text{Dy}^{3+}$  son  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$  y  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$  en las regiones azul-verdoso, amarillo y rojo respectivamente, el  $\text{Dy}^{3+}$  ha sido profundamente estudiado en diferentes matrices para potenciales aplicaciones de luz blanca con base en LED's y el  $\text{ZrO}_2$  como matriz no es la excepción (González y López, sin publicar).

En este trabajo se propone estudiar el fósforo óxido de circonio dopado con disprosio ( $\text{Zr}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{O}_{1.995}$ ) como una alternativa en la generación de luz blanca de estado sólido, de esta forma se evita la necesidad de utilizar múltiples fósforos, ya que el fósforo estudiado en este trabajo tiene varias regiones de emisión en el espectro visible. Se propone demostrar que un LED ultravioleta comercial es capaz de estimular adecuadamente la emisión del fósforo, de manera que el conjunto del LED UV recubierto con el fósforo podría ser una opción para producir luz blanca de estado sólido, con buen rendimiento de color.

En este trabajo se realizó la caracterización espectroscópica del LED UV cubierto por el fósforo. Para dicho fin se midieron espectros de emisión y excitación del fósforo en un espectrofluorímetro (EF). En un primer momento la fuente de excitación fue la del EF. Posteriormente se empleó como fuente de excitación un LED con emisión en el UV. Para establecer el arreglo experimental de cómo colocar el fósforo para su excitación a través del LED UV se midieron espectros de absorción óptica en un espectrofotómetro de doble haz. Previamente fue necesario examinar diversos LED's ultravioletas comerciales para obtener uno con la longitud de onda adecuada y también diseñar un dispositivo que fue capaz de hacer compatible al LED UV cubierto por el fósforo con el espectrofluorímetro y de modular la intensidad de la señal (el funcionamiento de este dispositivo se presenta en un anexo).

## 2. Antecedentes

### 2.1 Diodos emisores de luz

La iluminación de estado sólido tuvo un tremendo progreso en la década pasada, y tiene un potencial de un progreso aún mayor para la década venidera. La siguiente generación de iluminación para las casas y oficinas será seguramente a través de LEDs inorgánicos.

En física de estado sólido la teoría de bandas describe la estructura electrónica de un material como bandas de energía. Cuando una gran cantidad de átomos se unen, como en las estructuras sólidas, el número de orbitales de valencia (los niveles de energía más altos) es tan grande y la diferencia de energía entre cada uno de ellos tan pequeña que se puede considerar como si los niveles de energía conjunta formaran bandas continuas más que niveles de energía discretos como ocurre en los átomos aislados. Sin embargo, debido a la naturaleza discreta de la materia, algunos intervalos de energía no contienen orbitales, independiente del número de átomos agregados, se crean ciertas brechas energéticas entre las diferentes bandas (Kittel, 2005).

La banda de valencia está ocupada por los electrones de valencia de los átomos, es decir, aquellos electrones que se encuentran en la última capa o en el nivel energético ocupado más grande de los átomos. Los electrones de valencia son los que forman los enlaces entre los átomos, pero no intervienen en la conducción eléctrica.

La banda de conducción estaría ocupada por los electrones libres, es decir, aquellos que se han desligado de sus átomos y pueden moverse fácilmente. Estos electrones son los responsables de conducir la corriente eléctrica.

En consecuencia, para que un material sea buen conductor eléctrico debe haber poca o ninguna separación entre la banda de conducción y la banda de valencia (que pueden llegar a solaparse), de manera que los electrones puedan saltar entre las bandas. Cuando la separación entre bandas sea mayor, el material se comportará como un aislante. En ocasiones, la separación entre bandas permite el salto entre las mismas de solo algunos electrones. En estos casos, el material se comportará como un semiconductor. Para que el salto de electrones entre bandas se produzca deben darse alguna o varias de las siguientes

situaciones: que el material se encuentre a altas presiones, a una temperatura elevada o se le añadan impurezas (que aportan electrones o vacancia de estos).

Entre la banda de valencia y la de conducción existe una zona denominada banda prohibida, que separa ambas bandas y en la cual no pueden encontrarse los electrones. En la figura 2.1 se muestra la banda prohibida para un conductor, aislante y semiconductor (Martin, 2016).

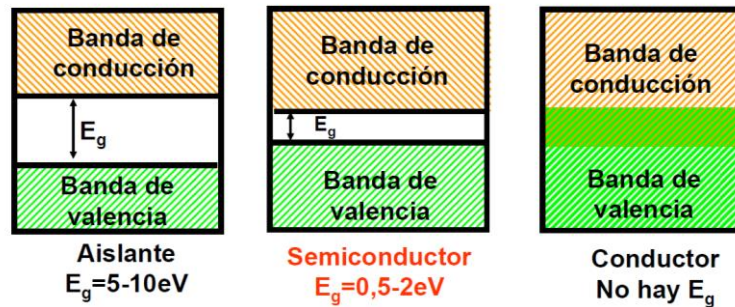


Figura 2.1. Diagrama de bandas de aislantes, semiconductores y conductores. A 0 K, tanto los aislantes como los semiconductores no conducen electricidad, ya que ningún electrón tiene energía suficiente para pasar de la banda de valencia a la de conducción. A 300 K, algunos electrones de los semiconductores alcanzan este nivel. Al aumentar la temperatura aumenta la conducción en los semiconductores (al contrario que en los metales).

Los LED's, de las siglas en inglés para Light Emitting Diode, o diodos emisores de luz son semiconductores en los que la emisión de la luz proviene de la recombinación de electrones en la banda de conducción con huecos de la banda de valencia.

Los LED's son dispositivos con base en semiconductores del tipo p y n. Los semiconductores tipo n se obtienen con la adición de impurezas a un cristal semiconductor (típicamente nitruro de galio, GaN) con la finalidad de producir un exceso de electrones libres en la banda de conducción como se aprecia en la figura 2.2. Los semiconductores tipo p se hacen adicionando otro tipo de impurezas en la red cristalina del semiconductor GaN que en este caso produce un exceso de huecos (ausencia de un electrón) en la banda de valencia como se aprecia en la figura 2.3. Un hueco tiene una carga de igual magnitud y signo opuesto a la del electrón (Molina, 2015).

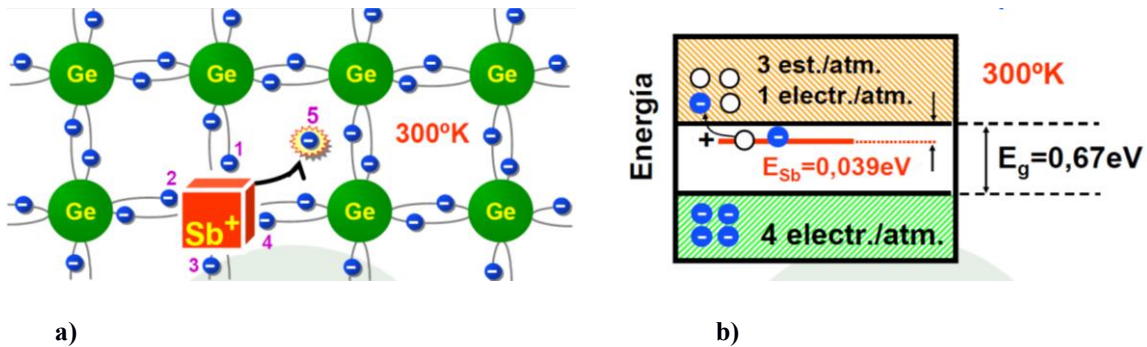


Figura 2.2. a) Ejemplo de un semiconductor tipo n. Si en la red cristalina del germanio se agregan impurezas del grupo V, como el antimonio (Sb), que tiene cinco electrones en su última capa, cada átomo de antimonio proporciona un electrón adicional. A temperatura ambiente los electrones añadidos están desligados de su átomo y pueden originar una corriente eléctrica. b) Interpretación en el diagrama de bandas de un semiconductor tipo n. El antimonio genera un estado permitido en la banda prohibida, muy cerca de la banda de conducción. La energía necesaria para alcanzar la banda de conducción se consigue a la temperatura ambiente.

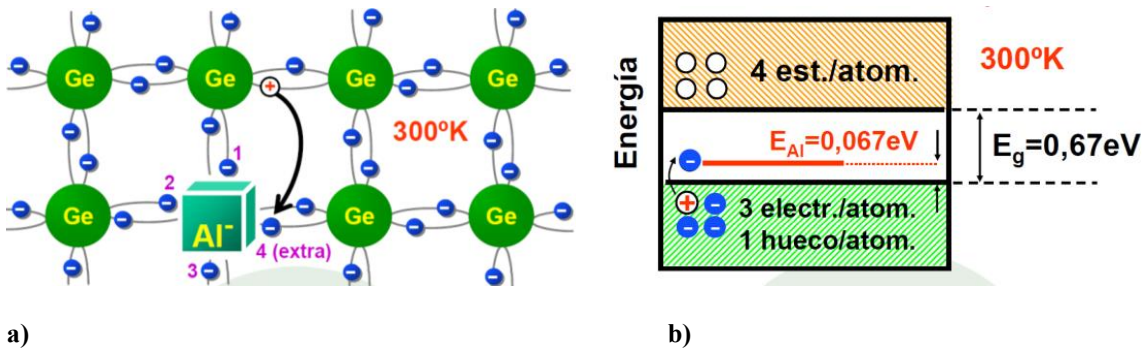


Figura 2.3. a) Ejemplo de un semiconductor tipo p. Si en la red cristalina del germanio se agregan impurezas del grupo III, como el aluminio (Al), que tiene tres electrones en su última capa, cada átomo de aluminio agrega una ausencia de electrón o hueco. A temperatura ambiente los huecos pueden desplazarse pues el aluminio es un aceptador de electrones y en el germanio se pueden desplazar los huecos b) Interpretación en diagrama de bandas de un semiconductor tipo-p. El aluminio genera un estado permitido en la banda prohibida, muy cerca de la banda de valencia. La energía necesaria para que un electrón alcance este estado permitido se consigue a la temperatura ambiente, generando un hueco en la banda de valencia.

La luz emitida por los LED's proviene de una capa cristalina, casi perfecta y sumamente delgada, comúnmente, de InGaN. Esta capa delgada tiene típicamente 2 nm de grosor y es

llamado pozo cuántico (quatum well). Esta fina capa es confinada entre dos capas más gruesas de semiconductores tipo p y tipo n. Esto es lo que se llama unión p-n. En la figura 2.4 se aprecia el mecanismo de los pozos cuánticos (Humphreys, 2008).

Cuando se aplica una diferencia de potencial en una unión p-n desde la región p a la n, los huecos fluyen hacia el lado tipo-n y los electrones hacia el lado tipo-p. Un electrón en la banda de conducción se combina con un hueco de la banda de valencia produciéndose la emisión de un fotón con energía equivalente a la banda prohibida. Esto resulta en la emisión de luz de un solo color, como verde, rojo o azul, denominada luz monocromática, figura 2.4 (Molina, 2015).

Se puede cambiar el color variando la composición y grosor del pozo cuántico (InGaN). Los materiales que componen la unión p-n determinan la magnitud de la energía que corresponde a la de la banda prohibida del semiconductor y la eficacia del LED.

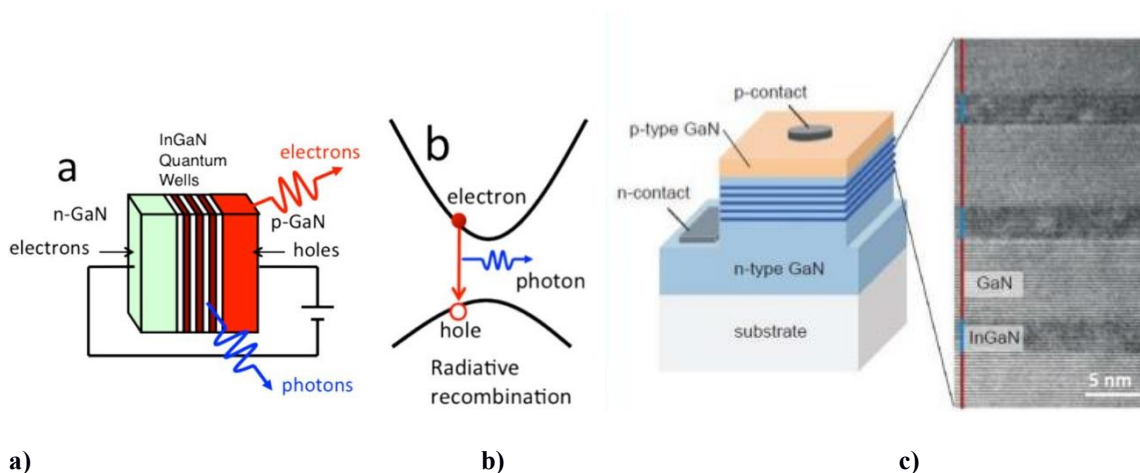


Figura 2.4. a) Esquema de un LED bajo la circulación de corriente. b) Los electrones y huecos se recombinan en los pozos cuánticos. c) Imagen de microscopio electrónica de transmisión de alta resolución de tres pozos cuánticos de InGaN separados por barreras de GaN, tomado de Humphreys, 2008, p.462.

## LEDs rojos

El primer LED que se manufacturó emitía luz roja y estaba hecho de GaAsP. Fue desarrollado por Nick Holonyak en 1962, tenía una eficacia de solo 0.1 lm/W. Diez años después él había duplicado la eficacia de su LED a 0.2 lm/W, incluso así solo era visible en total oscuridad. Diez años después la eficacia del pozo cuántico AlGaAs/GaAs de

Holoyank llegó a los 2 lm/W. Otros 10 años más tarde, en los 90's había incrementado la eficacia hasta 10 lm /W introduciendo AlInGaP/GaAs. Diez años más, en la década de los 2000, el material para el pozo cuántico del LED cambió a AlInGaP/GaP obteniendo, impresionantemente, más de 100 lm/W (Crawford *et al.*, 2015; Humphreys, 2008).

### **LEDs azules**

El segundo avance trascendental en el desarrollo de LEDs visibles fue el LED azul, y éste es el color que vino a dominar la subsecuente historia de los LEDs. El primer parteaguas se dio en la década de los 90's del siglo pasado con el descubrimiento del semiconductor GaN con una energía de su bandgap de 3.4 eV (~365 nm) que es equivalente a luz en el rango del cercano ultravioleta. La energía del bandgap del InN es de 0.7 eV (~1771 nm) y emite en el infrarrojo. Mezclando InN y GaN, en principio, cualquier color en el espectro visible podría producirse. Por ejemplo la luz azul y verde es producida por soluciones sólidas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Sin embargo, en la práctica se ha encontrado que a pesar de que compuestos de la solución sólida  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , emiten luz azul intensamente, la emisión de su luz verde es menos intensa y la emisión de luz roja es débil. El primer prototipo de LED azul intenso fue encontrado en 1993 por Shuji Nakamura: Este prototipo tenía como base GaN y contenía una capa muy delgada de InGaN como ya se describió previamente. Actualmente la rapidez con la que se han comercializado los LED's con base en GaN es sorprendente y es resultado de que estos LED's satisfacen adecuadamente las demandas del mercado, tienen buena eficiencia y son relativamente de bajo costo (Crawford *et al.*, 2015; Humphreys, 2008).

## **2.2 Materiales luminiscentes: fósforos**

Un material luminiscente, también llamado fósforo, es un sólido que convierte cierto tipo de energía en radiación electromagnética por debajo en longitud de onda y con mayor intensidad respecto a la radiación térmica. Cuando se calienta un sólido a una temperatura que excede, por ejemplo, los 600° C, éste emite radiación infrarroja, esto es radiación térmica y no radiación luminiscente. La radiación electromagnética emitida por un material

luminiscente usualmente está en el espectro visible, pero también puede estar en otras regiones espectrales como el ultravioleta o el infrarrojo (Blasse, 1994).

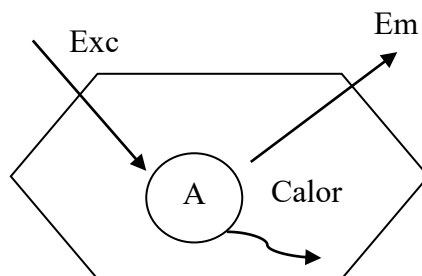


Figura 2.5. Modelo físico de la luminiscencia, donde Exc: excitación, Em: emisión o proceso radiativo que permite regresar al estado base, Calor: proceso no radiativo que permite regresar al estado base.

En la figura 2.5 se aprecia esquemáticamente un cristal o un microcristal de un material fotoluminiscente, por ejemplo, el  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  (rubí) o el  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , que ilustran la definición. El sistema está formado por la red (matriz) del anfitrión y un activador (huésped) luminiscente, en el ejemplo mencionado las redes de los anfitriones son  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , los activadores son  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ .

El proceso luminiscente se describe a continuación.

1. La radiación excitante es absorbida por el activador llevándolo a un estado excitado, como se observa en la figura 2.6
2. El ion excitado regresa al estado base mediante la emisión de radiación.

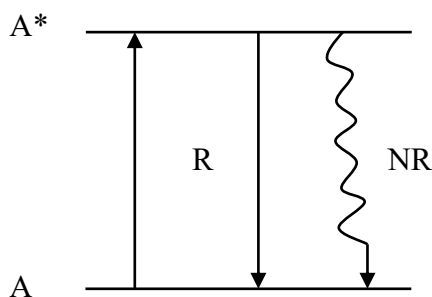


Figura 2.6. Esquema del nivel de energía del ion luminiscente de la figura 2.5. A\* indica el estado excitado del ion A, R es el proceso radiativo que permite regresar al estado base y NR es el proceso no radiativo.

El paso 2 supondría que cada ion y todos los materiales presentarían luminiscencia, pero esto no ocurre así. La razón de esto es que el mecanismo que da lugar a la radiación emitida (proceso radiativo), presenta un proceso que compite con el anterior que no emite radiación y que permite también que el activador regrese a su estado base. En el último proceso, la energía del estado excitado es utilizada para estimular las vibraciones de la matriz cuyo efecto es el calentamiento de la misma. Para crear materiales luminiscentes eficientes es necesario suprimir el proceso que no emite radiación (no radiativo) (Blasse, 1994).

En los materiales luminiscentes, las características más importantes que se miden son las distribución espectrales de energía de emisión (espectro de emisión) y excitación (espectro de excitación, que en este sencillo caso es igual al espectro de absorción), y el cociente de las tasas de los procesos radiativo y no radiativo para regresar al estado base.

El rubí ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) es una gema roja que presenta una intensa luminiscencia roja bajo excitación con radiación ultravioleta o visible. El ion  $\text{Cr}^{3+}$  es el responsable de la absorción óptica del rubí en las regiones espectrales del ultravioleta y visible. La matriz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no participa en nada en el proceso óptico de absorción, de hecho el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no tiene color. En el caso del rubí, el activador es el  $\text{Cr}^{3+}$  y la matriz el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La matriz en un material luminiscente, dicho en forma simple no tiene otra función que alojar establemente al  $\text{Cr}^{3+}$  (Blasse, 1994).

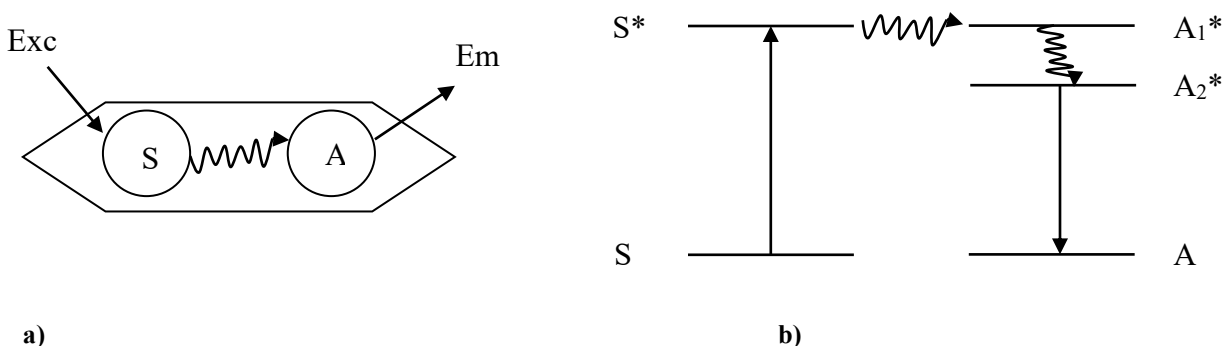
En muchos materiales luminiscentes la situación es más complicada debido al hecho de que la radiación excitante no es absorbida por el ion activador, ésta puede ser absorbida por otros mecanismos. Por ejemplo, es posible que en la red del anfitrión se encuentren dos iones de manera tal que el primero puede absorber la radiación excitante y subsecuentemente transferirla al segundo ion o activador. En este caso el ion absorbedor es llamado sensibilizador (Blasse, 1994). Este mecanismo se esquematiza en la figura 2.7.

En lugar de excitar a los iones sensibilizadores o activadores, también es posible excitar la matriz. Esto es lo que ocurre, por ejemplo, si se excitan con rayos X, haces de electrones o radiación ultravioleta las muestras que tengan las características específicas para absorber estos tipos de energía. En muchos casos la matriz transfiere la energía de excitación que absorbió al activador, de manera que la matriz actúa como el sensibilizador (Blasse, 1994). Por ejemplo, en el  $\text{IVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  la radiación ultravioleta incidente es capaz de excitar la



matriz. La emisión, sin embargo proviene del  $\text{Eu}^{3+}$ . Esto demuestra que la matriz es capaz de transferir la energía de excitación al ion  $\text{Eu}^{3+}$ .

Dada la importancia de los iones lantánidos como activadores de la luminiscencia en los fósforos, más adelante se dedicará una sección para hablar de sus propiedades luminiscentes.



a) Transferencia de energía del sensibilizador al activador. La línea curvada indica la transferencia de energía. b) Transferencia de energía de S a A. La transición  $S \rightarrow S^*$  representa la absorción o excitación del sensibilizador. La transición  $A_2^* \rightarrow A$  representa la emisión. El nivel  $A_1^*$  se ocupa por la transferencia de energía, proveniente del sensibilizador, y decae de manera no radiativa al nivel  $A_2^*$  que tiene una energía un poco menor. Mediante este mecanismo se evita la transferencia de energía inversa.

### 2.3 Aspectos generales del color en la iluminación

Antes de hablar de las técnicas para generar luz blanca de estado sólido es necesario abordar algunos tópicos generales relativos al color en la iluminación con luz de color blanco.

La respuesta del ojo humano al espectro de luz visible se extiende por una región de aproximadamente 400 nm a 750 nm, que está indicada en la figura 2.8. La estandarización de la colorimetría para la visión fotópica (que es la percepción visual que se produce con niveles de iluminación a plena luz del día y que posibilita la correcta interpretación del color por el ojo) se llevó a cabo en 1931 por la comisión internacional de iluminación (Commission Internationale de l'Eclairage o CIE) y está representada por el diagrama CIE 1931 que se muestra en la figura 2.9. Las longitudes de onda monocromáticas forman el contorno del área coloreada de la figura 2.9, y cualquier color en el espectro visible puede

ser representado por coordenadas  $x$  e  $y$  en ella. La luz blanca es el centro del diagrama en la figura 2.9 con coordenadas  $(1/3, 1/3)$  (George, Denault y Seshadri, 2013).

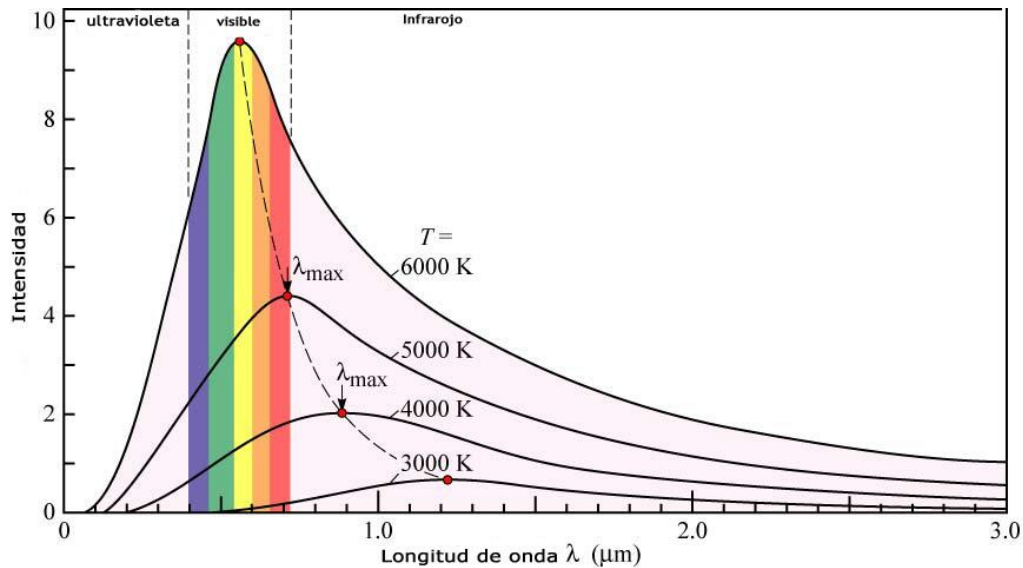


Figura 2.8. Espectro de radiación de un cuerpo negro a diferentes temperaturas. La curva envolvente a 6000 K corresponde aproximadamente al del Sol y su máxima intensidad está centrada en el espectro visible, en el cual el ojo humano tiene mejor respuesta. Puede observarse que a menores temperaturas y en concordancia con la ley de Wien el máximo de intensidad se desplaza a mayores longitudes de onda.

El trazo negro al centro de la figura 2.9 muestra el *locus* planckiano y representa el color de la emisión de un cuerpo negro a diferentes temperaturas como está etiquetado en la figura 2.9. El “color” de la radiación de un cuerpo negro se caracteriza sólo por su temperatura, donde temperaturas mayores corresponden a colores más azules y temperaturas menores corresponden a colores más rojos, de donde surge el concepto de *temperatura de color*. Por ejemplo, la luz solar difusa tiene una temperatura de color entre 5700 K y 6500 K, mientras que una vela estándar tiene una temperatura de color de aproximadamente 2000 K. A cualquier fuente de luz se le puede asignar su respectiva temperatura de color, que es la temperatura de un cuerpo negro ideal que está más cerca al tono de la fuente de luz. El LED blanco común, formado por un LED azul y un fósforo YAG:Ce, típicamente tienen una temperatura de color entre 4000 K y 8000 K (George *et al.*, 2013).

El método estándar para caracterizar la calidad de la luz es utilizando el índice de reproducción cromática (Color Rendering Index, CRI), que especifica que tan bien una fuente de luz puede iluminar, o reproducir, el *verdadero* color de un objeto. Por definición, cualquier cuerpo negro tiene un CRI de 100 (que es el máximo valor). El CRI se obtiene al comparar las diferencias en las coordenadas de color, en el diagrama CIE, de un objeto iluminado primero con la fuente de prueba y luego por separado con un cuerpo negro con la misma temperatura de color. Típicamente son utilizadas ocho diferentes muestras de prueba estandarizadas. El dispositivo de un LED azul con un fósforo YAG:Ce tiene un CRI que va desde 70 a 80 (George, Denault y Seshadri, 2013).

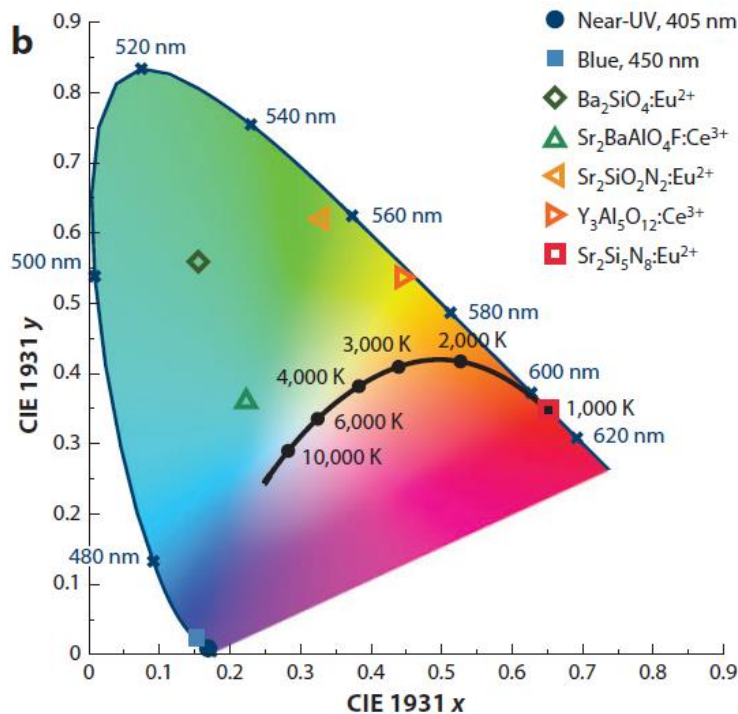


Figura 2.9. Diagrama CIE 1931. El locus planckiano se muestra en negro con algunas temperaturas de color, así como las coordenadas de algunos puntos de interés y fósforos. Para encontrar el color procedente de la combinación de dos coordenadas de color, se puede trazar una línea recta entre los dos puntos, el punto del color final dependerá de las intensidades relativas de las dos fuentes. Por ejemplo la emisión de un LED azul a 450 nm y un fósforo amarillo, YAG:Ce, produce luz blanca por que una sección de la línea que une sus coordenadas se encuentra sobre el centro del diagrama.

## 2.4 Luz blanca de estado sólido

Los LEDs emiten luz de un solo color en una banda pequeña de longitudes de onda, en oposición a la necesidad de luz blanca compuesta por radiación de muchas longitudes de onda. De ahí que resulte todo un reto obtener luz blanca a partir de los LEDs.

En este contexto hay materiales semiconductores de las familias III-V que han sido desarrollados para cubrir todo el espectro visible. Sin embargo a pesar de que hoy en día existen LEDs azules y rojos eficientes, los LEDs verdes intensos continúan siendo un reto lo que hace que la producción eficiente de luz blanca, a partir exclusivamente de LEDs, sea difícil. Para superar esta limitación se utilizaron LEDs azules que tienen pequeñas longitudes de onda (o altas energías) en la región del visible, para convertir luz azul en verde, amarilla o incluso roja utilizando fósforos luminiscentes. Existen varias formas de obtener luz blanca de LEDs que serán descritas brevemente a continuación.

1. *LEDs rojos, verdes y azules en un solo dispositivo.* Este método, como ya se mencionó tienen varios inconvenientes, el primero es la baja eficiencia de los LEDs verdes respecto a los rojos y azules, lo que provoca que la intensidad del dispositivo esté limitada. Segundo, la eficiencia de los LEDs verdes, rojos y azules respecto al tiempo y las diferencias de voltaje no es lineal, es decir, si originalmente se obtuvo una luz blanca de alta calidad a medida que transcurre el tiempo la calidad de la luz se degradará inevitablemente. Este inconveniente podría resolverse agregando circuitos eléctricos específicos que modulen la respuesta individual de cada LED, con la ventaja adicional de poder elegir la temperatura de la luz y la desventaja de añadir costos y complejidad al dispositivo. Tercero, este dispositivo tendría un pobre rendimiento de color con un valor CRI bajo asociado a que los picos de emisión provenientes de los LEDs son estrechos, una representación de este método se puede observar en la figura 2.10 (Humphreys, 2008; George, Denault y Seshadri, 2013; Crawford *et al.*, 2015).

2. *LED azul cubierto con un fósforo amarillo.* Casi todos los LEDs blancos que se venden hoy en día usan un LED GaN/InGaN más un fósforo amarillo. El chip del LED azul es cubierto por una capa delgada de fósforo luminiscente (figura 2.11 a) que emite luz amarilla cuando es excitado con luz azul, los primeros fósforos utilizados para este mecanismo fueron preparados con base en  $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$  (YAG:Ce), actualmente continua

el uso de este fósforo. La capa de fósforo es tan delgada que parte de la luz azul atraviesa la capa, y la combinación de luz azul con amarilla produce luz blanca fría como se puede apreciar esquemáticamente en las figura 2.11 b (Humphreys, 2008; George, Denault y Seshadri, 2013; Crawford *et al.*, 2015).

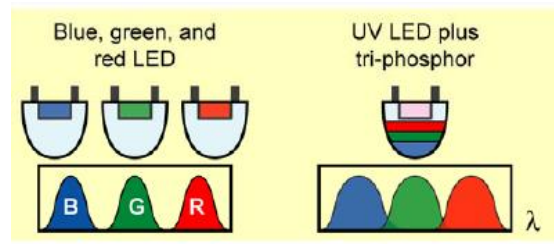


Figura 2.10. Esquema de dos tipos de fuentes de luz blanca tricromática correspondientes a los casos 1 y 3. En el primero es la combinación de tres LEDs, azul, verde y rojo. La otra estrategia es un LED ultravioleta y tres fósforos, azul, verde y rojo.

3. *LED ultravioleta o azul más fósforo rojo verde y azul.* Para iluminación de la casa y oficina se desea una luz más cálida (que contenga algo de luz roja) que la obtenida del LED azul cubierto por el fósforo amarillo para poder observar con mayor fidelidad el aspecto de los colores. Un dispositivo con un LED ultravioleta y múltiples fósforos puede cubrir un amplio rango de longitudes de onda dando un buen rendimiento del color y una emisión del color estable debido a que cambios en la longitud de onda de la emisión UV no afectan el color del dispositivo. La eficiencia obtenida de un fósforo rojo excitado con luz azul es mucho menor a la obtenida con radiación en el cercano ultravioleta. Una mejor ruta para obtener luz blanca de alta calidad es usar un LED UV con fósforos RGB (rojo, verde y azul por sus siglas en inglés). Sin embargo, algunos fósforos pueden entrar en competencia y reabsorber la emisión de otros fósforos agregando pérdidas al dispositivo y disminuyendo la eficiencia. Es esta estrategia, una condición fundamental es que la eficiencia del LED UV, sea mayor que la del LED azul (Humphreys, 2008; George, Denault y Seshadri, 2013; Crawford *et al.*, 2015).

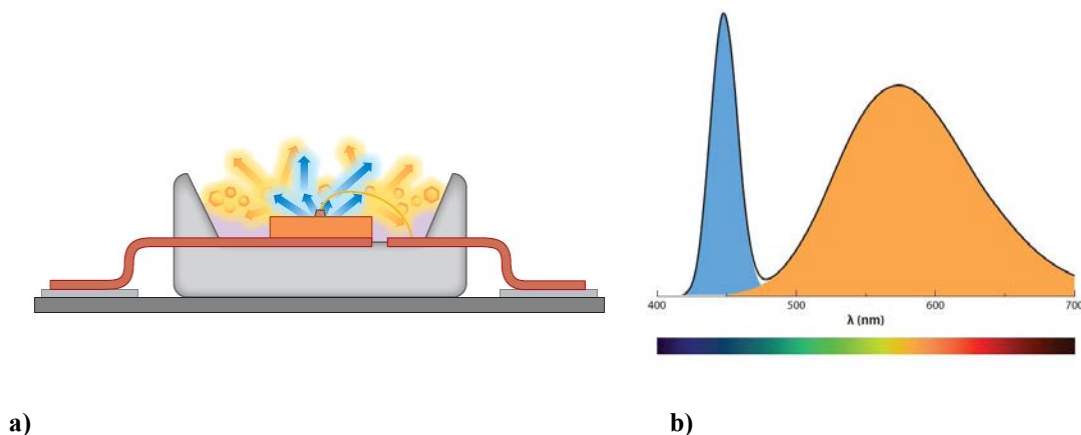


Figura 2.11. a) Esquema demostrativo del dispositivo típico de LED blanco. Parte de la luz azul del chip del LED puede combinarse con el fósforo convirtiéndola en luz amarilla. b) Espectro de emisión representativo del dispositivo, se muestra la luz azul excitante proveniente de la electroluminiscencia del chip y la luz amarilla convertida por el fósforo, su combinación da como resultado luz blanca.

## 2.5 Los iones lantánidos

Se conoce como lantánidos a los elementos de la tabla periódica cuyos números atómicos van desde el 58 al 71 (tabla 2.1), es decir, desde el cerio hasta el lutecio, aunque por extensión suele incluirse entre ellos también al lantano (número atómico 57). Estos elementos, además, forman junto al escandio y al itrio (números atómicos 21 y 39) el conjunto de elementos conocido tradicionalmente como “tierras raras” (Quintanilla, 2010).

Aunque se trata de elementos relativamente comunes en la corteza terrestre, reciben este nombre por encontrarse generalmente en pequeñas cantidades y altamente mezclados entre sí, lo cual dificulta la labor de obtenerlos en forma aislada con un alto grado de pureza.

Los lantánidos aparecen en la tabla periódica, al igual que los actínidos, en una fila apartada del resto de los elementos. Esto se debe a que sus propiedades, aunque son muy similares dentro del grupo de los lantánidos, no siguen las mismas reglas periódicas según las cuales están ordenados el resto de elementos en la fila.

La explicación a esta excepción por la que se rige la tabla periódica está relacionada con la estructura electrónica de los iones lantánidos. En la mayor parte de los elementos, los electrones de valencia, de los cuales depende mayoritariamente su comportamiento químico, se encuentran en las capas electrónicas más alejadas del núcleo. Sin embargo, en

el caso de los iones lantánidos esto no es así, lo cual, además de convertirlos en una excepción, les aporta una serie de propiedades físicas y químicas distintas a las del resto de los elementos (Quintanilla, 2010).

Estas propiedades hacen que los iones lantánidos sean elementos de gran interés para aplicaciones en materiales fotónicos, por lo que en las últimas décadas se ha desarrollado un gran número de trabajos encaminados a estudiar y explotar las posibilidades que ofrecen. Puesto que estas características son fundamentales para el desarrollo de la presente tesis, en este capítulo se resumen las propiedades básicas de los iones lantánidos, en particular el  $Dy^{3+}$ , que tiene mucha importancia para este trabajo.

La estructura electrónica de cada uno de los elementos lantánidos está dada en la tabla 2.1. Como se puede ver, a medida que aumenta el número atómico en la serie de los lantánidos el orbital  $4f$  se llena progresivamente, teniendo todos estos átomos el orbital  $6s^2$  completo. En consecuencia, los electrones de valencia serán en estos casos los que se encuentran en la capa  $4f$ . En la figura 2.12 se muestra la configuración electrónica del disprosio.

Los lantánidos pueden encontrarse en distintos estados de ionización (oxidación), como por ejemplo  $(Ln)^{2+}$ ,  $(Ln)^{3+}$  o  $(Ln)^{4+}$ , siendo la segunda posibilidad la más habitual. En el primer caso de los iones lantánidos divalentes, el átomo ha perdido los dos electrones externos de la capa  $6s$ . En el segundo caso de los iones lantánidos trivalentes, el átomo pierde un electrón adicional procedente del nivel  $5d$  o del  $4f$ , con lo cual su configuración electrónica pasa a ser de la forma  $[Xe]4f^n$ , con  $[Xe] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$  y  $n$  aumentando de uno en uno desde el lantano ( $n = 0$ ), hasta el lutecio ( $n = 14$ ).

Como se ha discutido, los iones lantánidos están caracterizados por que la capa  $4f$  no está completamente llena. Los electrones externos en  $5s^2 5p^6$  y en  $6s$  generan un apantallamiento de los electrones de valencia  $4f$  que hacen que, cuando un ión lantánido se introduce en un sólido, estos electrones no estén fuertemente afectados por los átomos de la matriz (campo cristalino). De esta manera, los niveles energéticos de los iones lantánidos en una matriz estarán muy próximos a los del ión libre. En la Figura 2.13 se presenta el conocido diagrama de Dieke que muestra las posiciones energéticas de los estados de los distintos iones lantánidos en estado trivalente en la matriz  $LaCl_3$  (Quintanilla, 2010).

<b>Tabla 2.1. Elementos de la serie lantánida y configuración electrónica del átomo en estado neutro.</b>			
<b>Número atómico</b>	<b>Elemento</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Configuración electrónica</b>
57	Lantano	La	$[\text{Xe}]5d^16s^2$
58	Cerio	Ce	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$
59	Praseodimio	Pr	$[\text{Xe}]4f^36s^2$
60	Neodimio	Nd	$[\text{Xe}]4f^46s^2$
61	Prometio	Pm	$[\text{Xe}]4f^56s^2$
62	Samario	Sm	$[\text{Xe}]4f^66s^2$
63	Europio	Eu	$[\text{Xe}]4f^76s^2$
64	Gadolinio	Gd	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$
65	Terbio	Tb	$[\text{Xe}]4f^96s^2$
66	Disprosio	Dy	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$
67	Holmio	Ho	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$
68	Erbio	Er	$[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$
69	Tulio	Tm	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$
70	Iterbio	Yb	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$
71	Lutecio	Lu	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$

De acuerdo con la tabla 2.1, las transiciones electrónicas más probables tendrán lugar entre los estados  $4f^n$ , por estar parcialmente desocupados (aunque también es posible observar las transiciones más energéticas  $4f \rightarrow 5d$ ). Las energías requeridas para que un electrón pase



de una posición energética a otra entre orbitales 4f se encuentran en el rango de energías de la luz visible, por lo que estas transiciones pueden tener lugar tras la absorción o la emisión de fotones con energías correspondientes a los niveles energéticos, que pueden también corresponder al infrarrojo o ultravioleta cercanos (Quintanilla, 2010). En la figura 2.13 se presenta el diagrama de Dieke, que esquematiza los niveles energéticos de los iones lantánidos trivalentes entre los estados  $4f^n$ .

Desde el punto de vista de las propiedades ópticas de los iones, el hecho de que los orbitales 4f se encuentren apantallados se traduce en que las bandas de emisión y absorción asociadas a las mencionadas transiciones presentan anchos de banda muy reducidos y que sus posiciones energéticas apenas se vean afectadas por el medio cristalino; esto en contraste con lo que ocurre en el caso de los metales de transición, también muy utilizados como centros ópticos activos. Por consiguiente, una buena forma de aproximarse al problema es partir de las posiciones energéticas de los distintos niveles energéticos calculadas para ión libre.

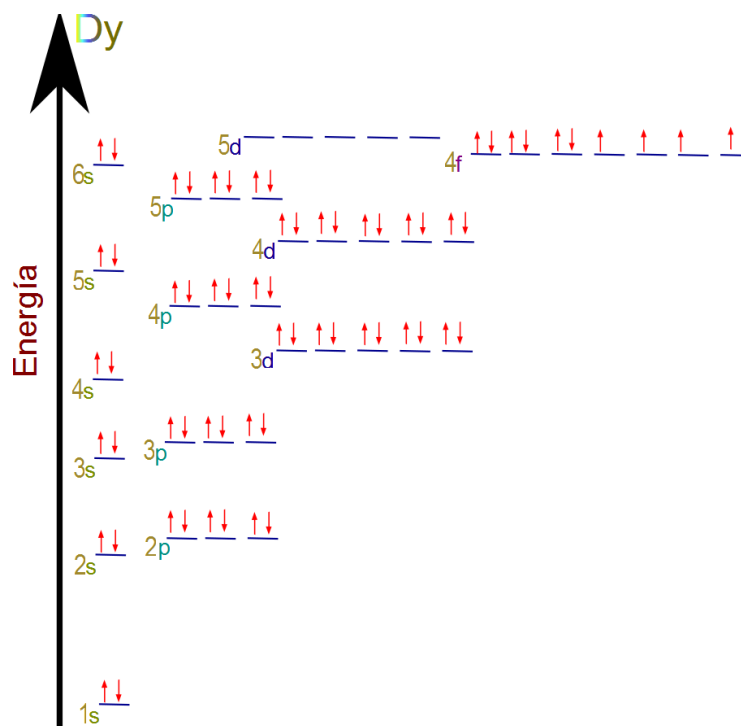


Figura 2.12. Configuración electrónica para el disprosio en la que se muestra la posición energética de los subniveles electrónicos.

En los iones lantánidos, de acuerdo con las reglas de selección generales, las transiciones entre estados en la configuración  $4f^n$  están prohibidas por paridad (regla de Laporte: las únicas transiciones permitidas son aquellas en las que hay un cambio de paridad, están prohibidas las transiciones entre orbitales del mismo subnivel), por lo que no deberían observarse señales correspondientes a dichas transiciones. A pesar de lo anterior, las emisiones y absorciones asociadas a estas transiciones pueden ser observadas con bastante intensidad, resultando además muy características, pues dan lugar a bandas muy estrechas y bien localizadas debido al apantallamiento de los orbitales 4f. Para entender el porqué de la intensidad observada, debe tenerse en cuenta que, como resultado de la interacción entre el ión y el campo cristalino ocurre la mezcla de estados  $4f^n$  con estados de distinta paridad ( $4f^n-5d$ ). Esta mezcla, aunque apenas modifica la posición energética de los estados, sí puede hacer que las transiciones dipolares eléctricas (estas se definen en la siguiente sección) relajen la regla de selección, dando lugar al aumento significativo en la intensidad de la emisión (Blasse, 1994).

El disprosio existe como ión trivalente que presenta bandas de emisión características de las transiciones  $4f \rightarrow 4f$  que presentan sus valores máximos en 484 nm, 584 nm (éste tiene  $\Delta J = 2$  y es hipersensible) y 681 nm, que corresponden a las transiciones  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_J$  ( $J = 15/2, 13/2$  y  $11/2$ , respectivamente) y pueden apreciarse en la figura 2.14, el conjunto de las emisiones dan la apariencia de color blancuzco que se convierte en amarillo en la matriz donde la hipersensibilidad, que se explicará posteriormente, entra en juego de manera importante. De esta manera el  $Dy^{3+}$  puede ser empleado como dopante en algún material para dar origen a un fósforo con aplicaciones en iluminación de estado sólido (González y López, sin publicar; Martínez *et al.*, 2014).

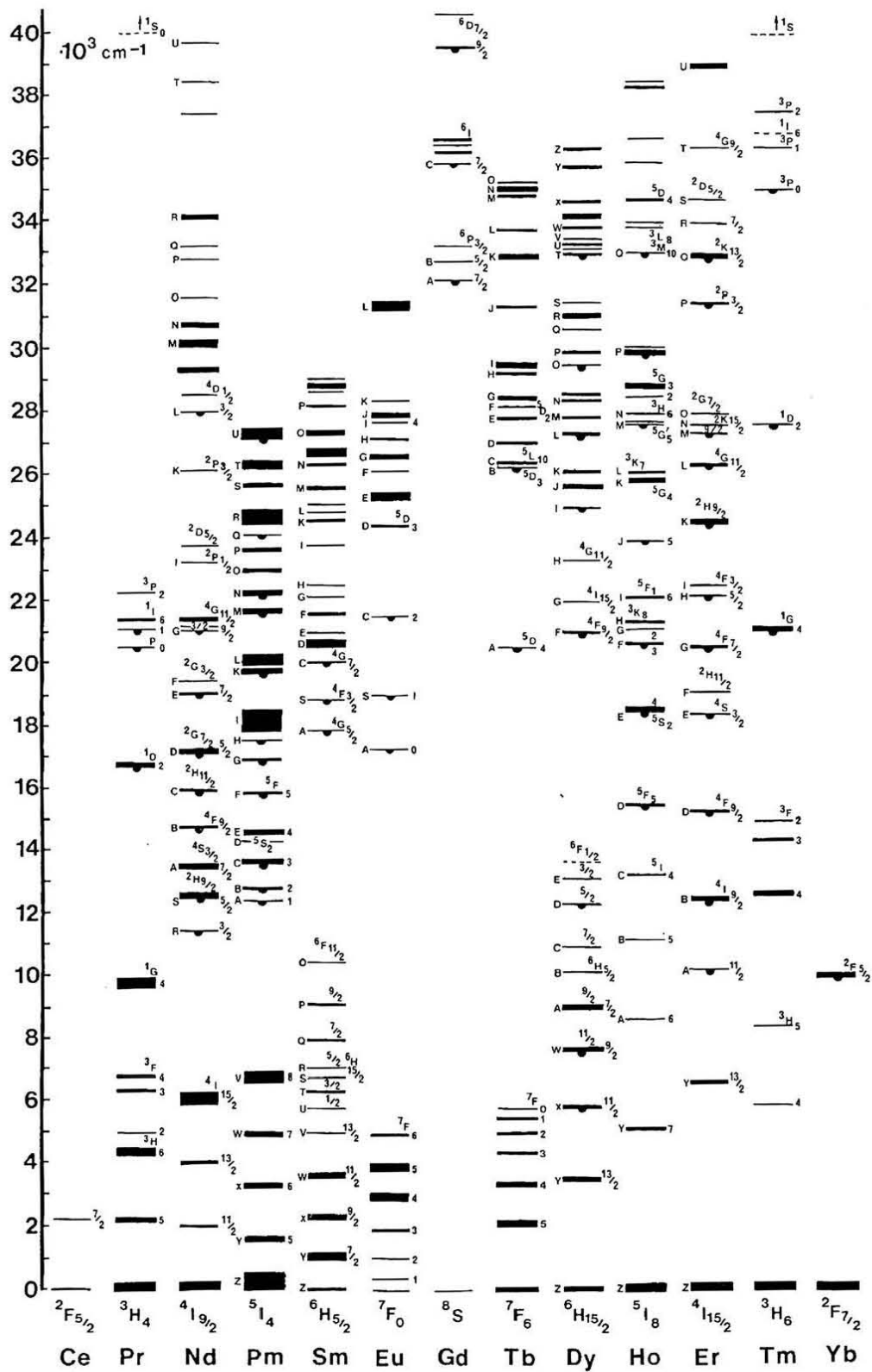


Figura 2.13 Diagrama de Dieke con los niveles de energía de los iones lantánidos trivalentes.

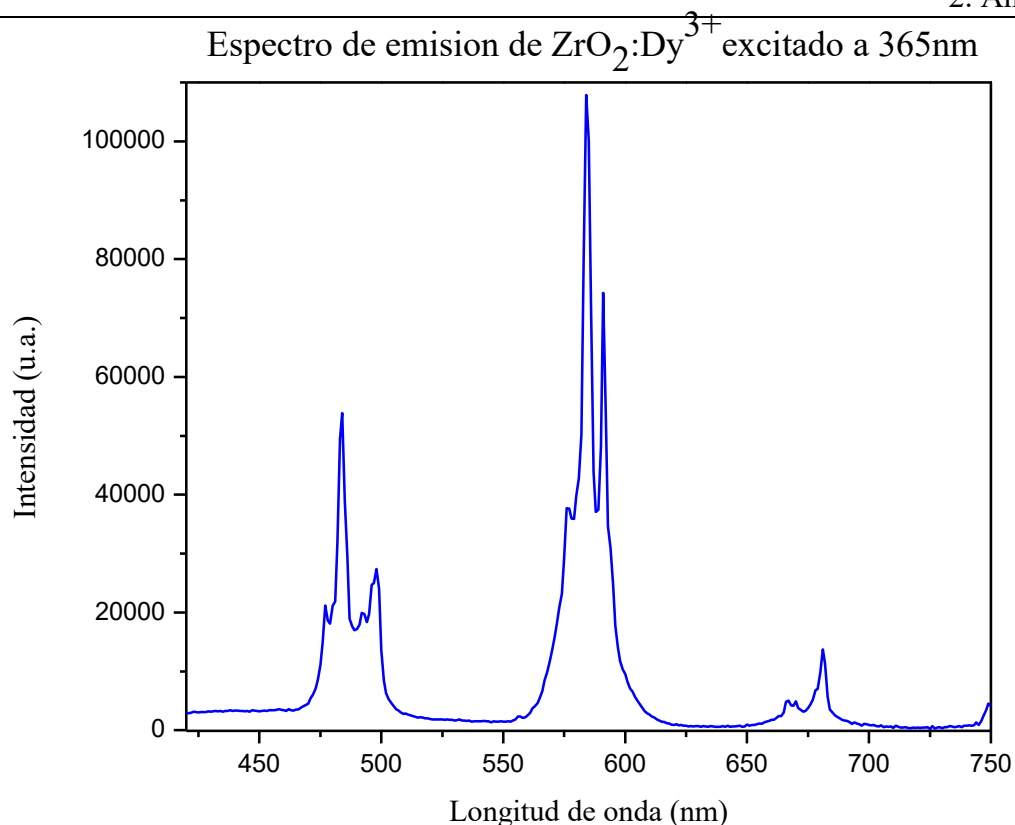


Figura 2.14. Espectro de emisión del  $\text{Dy}^{3+}$  en la matriz del  $\text{ZrO}_2$ , se aprecian las tres principales bandas de emisión con valores máximos en 484 nm, 584 nm y 681 nm.

## 2.6 Mecanismos de transición en los iones lantánidos

Los mecanismos de transición presentes en los iones lantánidos son tres: dipolar magnético, dipolar eléctrico y cuadrupolar eléctrico. Las transiciones de dipolares eléctricas ocurren mucho más frecuentes que las dipolares magnéticas, a pesar de esto, las últimas son de especial interés porque, en primera aproximación, son independientes del ambiente y pueden usarse como estándares de los iones lantánidos trivalentes. La mayoría de las intensidades de las transiciones f-f varían en un factor de 2 a 3 que depende del material anfitrión, pero algunas transiciones son más dependientes del anfitrión. Estas transiciones son denominadas hipersensibles y a pesar de que se clasifican como dipolares eléctricas, obedecen las reglas de selección de las transiciones cuadrupolares eléctricas: La principal característica de ellas es que sus intensidades pueden crecer incluso por un factor de 200 respecto a las de las transiciones cuadrupolares eléctricas. Todas las transiciones hipersensibles obedecen las reglas de selección  $|\Delta S| = 2$ ,  $|\Delta L| \leq 2$  y  $|\Delta J| \leq 2$ . Las transiciones hipersensibles también han sido llamadas transiciones pseudo cuadrupolares

(Gschneidner, y Eyring, 1998). A continuación se describen brevemente cada uno de los mecanismos que obedecen las transiciones presentes en los iones lantánidos.

### **Transiciones de Dipolo Magnético**

Una transición de dipolo magnético es causada por la interacción del ion activo espectroscópico (en nuestro caso el ion lantánido) con la componente de campo magnético de la luz a través de un dipolo magnético. Si durante una transición una carga eléctrica se desplaza sobre una trayectoria curva, esta adquirirá intensidad en la transición de dipolo magnético. Ya que la intensidad es proporcional al cuadrado del momento dipolar, la intensidad de las transiciones de dipolo magnético son débiles (Gschneidner, y Eyring, 1998).

### **Transiciones de Dipolo Eléctrico Inducido**

La mayoría de las transiciones ópticas observadas en iones lantánidos son transiciones de dipolo eléctrico inducido. Una transición de dipolo eléctrico es consecuencia de la interacción del ion activo espectroscópico con el vector de campo eléctrico mediante la inducción de un dipolo eléctrico. La inducción de un dipolo eléctrico supone un desplazamiento lineal de carga. Las transiciones de dipolo eléctrico intraconfiguracional están prohibidas por la regla de selección de Laporte. Las transiciones observadas son más débiles que las transiciones dipolares eléctricas, es por eso que se les denominan transiciones de dipolo eléctrico inducido (Gschneidner, y Eyring, 1998).

### **Transiciones de Cuadrupolo Eléctrico**

Las transiciones de cuadrupolo eléctrico surgen de un desplazamiento de carga que tiene naturaleza cuadrupolar. Un cuadrupolo eléctrico consiste de cuatro puntos de carga con carga total cero y momento dipolar también cero. Se podría pensar como un arreglo de dos dipolos que cancelan sus momentos dipolares. Las transiciones cuadrupolares son mucho más débiles que las transiciones de dipolo eléctrico inducido y de dipolo magnético. No hay evidencia contundente de dichas transiciones (Gschneidner, y Eyring, 1998).

## 2.7 Notación espectroscópica

La solución a la ecuación de Schrödinger describe los posibles estados de energía para los electrones de un átomo. En casos sencillos estos estados pueden distinguirse mediante un conjunto de cuatro números cuánticos que indican la forma y distribución de probabilidad de las nubes electrónicas. Una de sus principales funciones es la de permitir deducir los orbitales atómicos de cada estado posible de un electrón atómico. En la tabla 2.2 se presentan los cuatro números cuánticos y sus propiedades.

<b>Tabla 2.2. Valores permitidos y características generales de los cuatro números cuánticos.</b>				
<b>Nombre</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Posibles valores</b>	<b>Cantidad que determina</b>	<b>Define para el orbital</b>
Número cuántico principal	$n$	$1, 2, 3, \dots$	Nivel de energía del electrón.	El tamaño o volumen
Número cuántico orbital	$l$	$0, 1, 2, 3, \dots, n-1$	Magnitud del momento angular orbital	La geometría espacial
Número cuántico magnético	$m_l$	$-l, \dots, 0, \dots, +l$	Dirección del momento angular orbital	La orientación espacial que adopta bajo la influencia de un campo magnético externo
Número cuántico de spin magnético	$m_s$	$-1/2, +1/2$	Dirección del spin del electrón	

La figura 2.15 presenta la jerarquía de los números cuánticos resultantes para los orbitales atómicos y cada electrón perteneciente a éstos, de los primeros tres niveles.

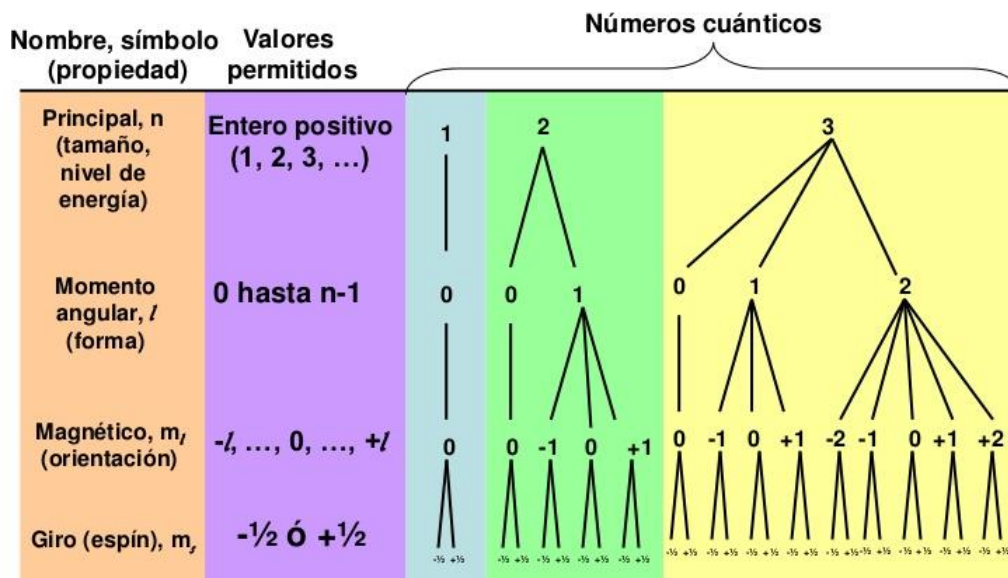


Figura 2.15. Llenado de los orbitales atómicos dentro de los primeros tres niveles con los posibles valores de los números cuánticos.

## 2.8 Estructura electrónica

Las ideas básicas son las siguientes:

1. Existen 7 niveles de energía o capas donde pueden situarse los electrones, numerados del 1, el más interno, al 7, el más externo, estos niveles están determinados por los valores que toma el número cuántico principal  $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ .
2. A su vez, cada nivel tiene sus electrones repartidos en distintos subniveles, que pueden ser de cuatro tipos: s, p, d, f. Estas letras corresponden a los respectivos valores del número cuántico orbital  $l = 0, 1, 2, 3$ .
3. Dentro de los subniveles de energía se encuentran los orbitales y la cantidad de éstos se establecen mediante los valores que puede tomar el número cuántico magnético  $m_l$ . En cada subnivel hay un número determinado de orbitales que pueden contener, como máximo según el principio de exclusión de Pauli, dos electrones cada uno, debido a que el número cuántico de espín magnético  $m_s$  tiene sólo dos posibles valores. Así, hay 1 orbital tipo s, 3 orbitales p, 5 orbitales d y 7 del tipo f. De esta forma el número máximo de electrones que admite cada subnivel es: 2 en el s; 6 en el p (2 electrones x 3 orbitales); 10 en el d (2 x 5);

14 en el f (2 x 7). En la tabla 2.3 se resumen estas tres reglas y se muestran la distribución de orbitales de los primeros cuatro niveles.

**Tabla 2.3. Distribución de orbitales y número de electrones posibles en los cuatro primeros niveles. La configuración electrónica en la coraza de un átomo es la distribución de sus electrones en los distintos niveles y orbitales. Los electrones se van situando en los diferentes niveles y subniveles por orden de energía creciente hasta completarlos, en la figura 2.16 se representa la energía de los orbitales atómicos.**

<b>Niveles de energía</b>	1	2	3	4
<b>Subniveles</b>	s	s p	s p d	s p d f
<b>Número de orbitales de cada tipo</b>	1	1 3	1 3 5	1 3 5 7
<b>Denominación de los orbitales</b>	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f
<b>Número máximo de electrones en los orbitales</b>	2	2 – 6	2 – 6 – 10	2- 6- 10- 14
<b>Número máximo de electrones por nivel</b>	2	8	18	32



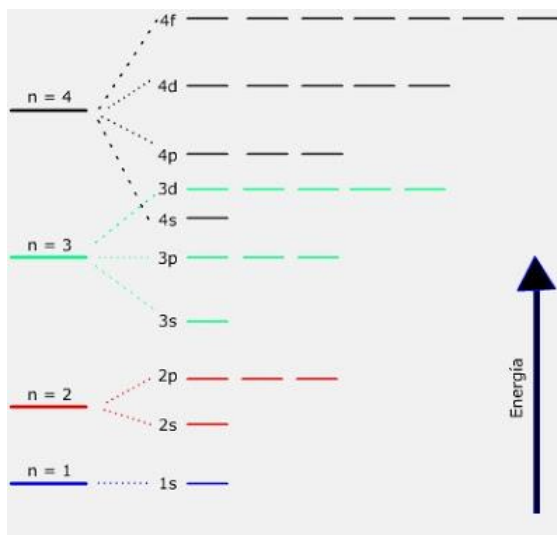


Figura 2.16. Configuración energética de los orbitales atómicos en los primeros cuatro niveles electrónicos, puede apreciarse que el orden de llenado es el siguiente  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2$  y es denominado principio de Aufbau.

## 2.9 Acoplamiento Russell-Saunders

El desdoblamiento de las líneas espectrales en la estructura fina es producido por la interacción magnética entre el momento angular orbital y el momento de spin magnético de un electrón atómico llamado acoplamiento spin-orbita. Cuando más de un electrón contribuye al acoplamiento spin orbita, el vector momento angular total,  $\mathbf{L}$ , y el de spin total,  $\mathbf{S}$ , construidos como la suma de los números cuánticos orbitales y de spin de cada electrón contribuyen al momento angular orbital total del átomo,  $\mathbf{J}$  (ecuaciones 2.1, 2.2 y 2.3). Este modelo resulta ser adecuados para describir los estados cuánticos posibles del átomo. De esta manera estados con la misma configuración electrónica, por ejemplo  $4f^n$ , pero distintos valores de  $\mathbf{L}$  y  $\mathbf{S}$  tendrán distinta energía. Los distintos términos resultantes se etiquetan utilizando la notación  $^{2S+1}L_J$ , en donde  $2S+1$  es la multiplicidad del espín que representa el número de estados diferentes de  $J$  para una combinación dada de  $L$  y  $S$ ;  $L$  se designa por las letras S, P, D, F, G, H, I... en función a su respectivo valor numérico (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6.....) así como en el caso de un solo electrón el número cuántico orbital,  $l$ , puede tomar los valores s, p, d, f correspondientes a los valores 0, 1, 2, 3.

$$L = \sum L_i \quad 2.1$$

$$S = \sum S_i \quad 2.1$$

$$J = L + S \quad 2.3$$

El número cuántico de momento angular total  $J$ , se utiliza como un subíndice después de la letra de manera que, por ejemplo el estado  $^2P_{3/2}$  se refiere a una configuración electrónica en donde  $S = 1/2$ ,  $L = 1$  y  $J = 3/2$  (Beiser, 2003).

## 2.10 Sistemas cristalinos

La primera clasificación que se puede hacer de los materiales en estado sólido es en función de cómo es la disposición de los átomos o iones que lo forman. Si estos átomos o iones se colocan ordenadamente siguiendo un modelo que se repite en las tres direcciones del espacio, se dice que el material es cristalino. Si los átomos o iones se disponen de un modo totalmente aleatorio, sin seguir ningún tipo de secuencia de ordenamiento, se está ante un material no cristalino ó amorfo.

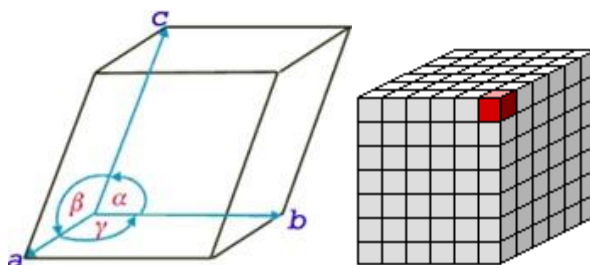


Figura 2.17. Esquema de una celda unitaria con los parámetros de red y su posición en la red cristalina.

Un sólido cristalino se construye a partir de la repetición en el espacio de una estructura elemental paralelepípeda denominada celda unitaria como la que se muestra en la figura 2.17, dicha disposición es consecuencia del ordenamiento interno de sus átomos y, por lo tanto, característico de cada sólido cristalino. En función de los parámetros de red, es decir, de las longitudes de los lados o ejes del paralelepípedo elemental y de los ángulos que éstos forman, se distinguen siete sistemas cristalinos: Cúbico, Tetragonal, Hexagonal, Ortorrómico, Romboédrico, Monoclínico y Triclínico.

Las redes de Bravais, que se muestran en la figura 2.18, son una disposición geométrica infinita de puntos discretos cuya estructura es invariante bajo cierto grupo de traslaciones. En la mayoría de casos también se da una invariancia bajo rotaciones o simetría rotacional. Estas propiedades hacen que desde todos los puntos de una red de Bravais se tenga la misma perspectiva de la red. Se dice entonces que los puntos de una red de Bravais son equivalentes.

Mediante la teoría de grupos se ha demostrado que sólo existe una única red de Bravais unidimensional, 5 redes bidimensionales y 14 modelos distintos de redes tridimensionales.

Ahora bien, para determinar completamente la estructura cristalina elemental de un sólido, además de definir la forma geométrica de la red, es necesario establecer las posiciones de los átomos o moléculas que forman al sólido cristalino en la celda, lo que se denominan puntos reticulares. Las alternativas son las siguientes:

- P: Celda primitiva o simple en la que los puntos reticulares son sólo los vértices del paralelepípedo.
- F: Celda centrada en las caras, que tiene puntos reticulares en las caras, además de en los vértices. Si sólo tienen puntos reticulares en las bases, se designan con las letras A, B o C según sean las caras que tienen los dos puntos reticulares.
- I: Celda centrada en el cuerpo que tiene un punto reticular en el centro de la celda, además de los vértices.
- R: Primitiva con ejes iguales y ángulos iguales ó hexagonal doblemente centrada en el cuerpo, además de los vértices.

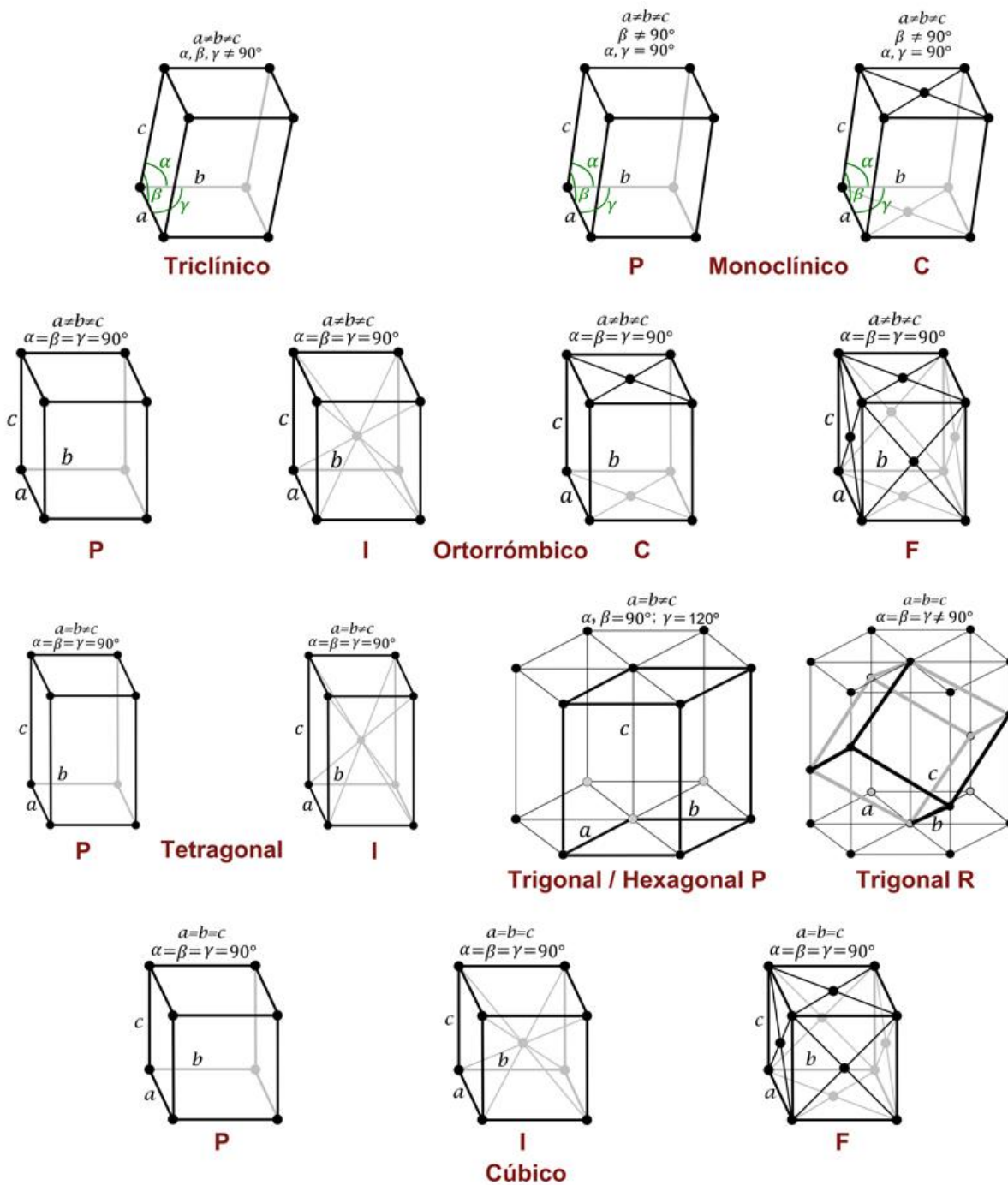


Figura 2.18. Las catorce redes de Bravais con sus parámetros de red.

## 2.11 Estructura cristalina del $ZrO_2$

Los óxidos metálicos son materiales muy versátiles que presentan propiedades físicas y químicas que los hacen buenos candidatos a ser utilizados en el campo de la óptica, entre las que se encuentran su transparencia en el ultravioleta – visible, su alto índice de refracción y una alta temperatura de fusión, lo cual los hace estables en varios sentidos sin perder sus propiedades. Entre los óxidos metálicos, el óxido de circonio ( $ZrO_2$ ) es un material con amplias posibilidades de aplicaciones como matriz luminiscente debido al valor de su ancho de banda prohibida de 5.8 eV, además de que presenta bajas frecuencias fonónicas, lo cual incrementa la probabilidad de que se lleven a cabo transiciones radiativas (Martínez *et al.*, 2004).

El circonio (Zr) tiende a ligarse con el oxígeno y por ello una de las formas más habituales de encontrarlo en la naturaleza es formando dióxido de circonio  $ZrO_2$  también llamado baddeleyita, Si está en su forma cristalina cúbica se llama circona cúbica o circonita.

Propiedades químicas del  $ZrO_2$ :

- Es un polvo blanco
- Su masa molecular es de 123.218 g/mol
- Su punto de fusión de 2715 °C
- Es soluble en HF, y  $HSO_4$ ,  $HNO_3$ , HCl caliente
- Su densidad es de 5.68 g/cm<sup>3</sup>
- Su índice de refracción es 2.13
- El óxido de circonio puro se presenta en tres formas polimórficas en función de la temperatura: a) cúbica, b) tetragonal y c) monoclinica

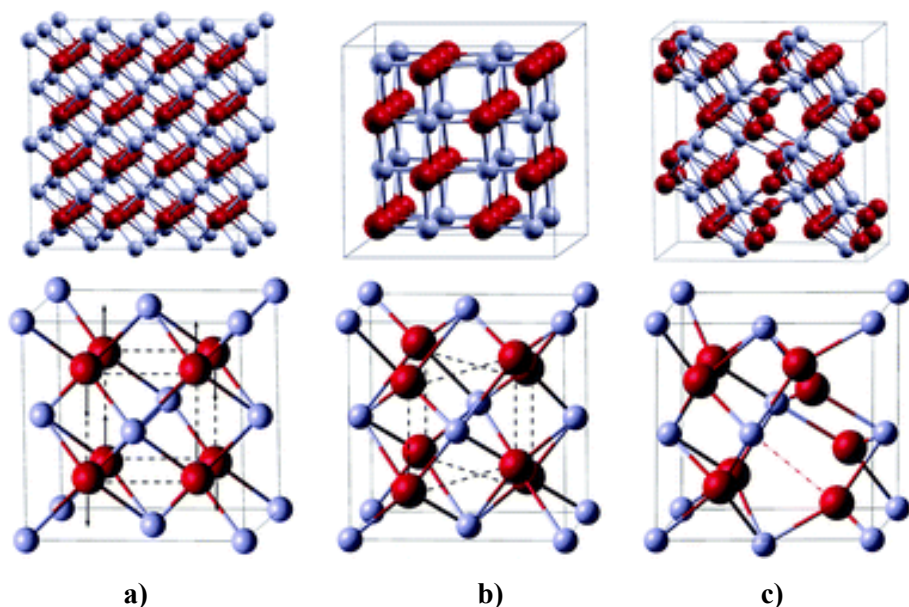


Figura 2.19. Representación esquemática de los tres polimorfismos del  $\text{ZrO}_2$  en la celda unitaria y en la estructura cristalina, a) cúbica, b) tetragonal y c) monoclinica.

**Fase cúbica** (figura 2.19 a): es una fase estable a una temperatura comprendida entre  $2370^\circ\text{C}$  hasta la temperatura de fusión que es aproximadamente a  $2680^\circ\text{C}$ . Tiene una estructura tipo fluorita (centrada en las caras). En su estructura cada ión de  $\text{Zr}^{4+}$  está coordinado con ocho iones de oxígeno equidistantes y a su vez, cada ion de oxígeno está coordinado tetraédricamente con cuatro iones de  $\text{Zr}^{4+}$  similar a una estructura fluorita con los iones de  $\text{Zr}^{4+}$  formando una subred cúbica centrada en las caras (fcc) y los iones de oxígeno formando una subred cúbica simple.

**Fase tetragonal** (figura 2.19 b): es una fase estable a temperaturas que oscila entre  $1170 - 1200^\circ\text{C}$  a  $2370^\circ\text{C}$ . Tiene una celda primitiva centrada en el cuerpo (bcc). Posee una estructura donde cada ión  $\text{Zr}^{4+}$  está rodeado por ocho iones de oxígeno, cuatro de ellos a una distancia aproximada de  $2.455\text{Å}$  y los otros cuatro a una distancia aproximada de  $2.064\text{Å}$ . Esta estructura es similar a una distorsión de la de tipo fluorita. Esta fase es importante para que la circonita tenga mayor tenacidad.

**Fase monoclinica** (figura 2.19 c): es una fase estable a temperaturas inferiores a  $1170-1200^\circ\text{C}$ . En su estructura los cationes  $\text{Zr}^{4+}$  están situados en planos paralelos al (001) y separados por los planos de aniones ( $\text{O}^{2-}$ ). Cada ión  $\text{Zr}^{4+}$  está rodeado por siete iones de

oxígeno, de tal forma que está coordinado triangularmente con los iones de oxígeno de un plano  $O_I$ , y tetraédricamente con los iones de oxígeno de un segundo plano  $O_{II}$ . El espesor de las capas es mayor cuando los iones de Zr están separados por iones del plano  $O_I$  que cuando lo están de los iones de oxígeno del plano  $O_{II}$ .

El ión  $Zr^{4+}$  es relativamente grande, está altamente cargado y es esférico, sin capas parcialmente llenas que le puedan dar preferencias estereoquímicas. Por tanto no es sorprendente que los compuestos de circonio (IV) presenten números de coordinación altos y gran variedad de poliedros de coordinación.

La estabilidad de la fase tetragonal se logra mediante la adición de dopantes como CaO, MgO e  $Y_2O_3$ . El papel de estos óxidos, o más propiamente de los iones que los constituyen, es la creación de vacancias dentro de la estructura cristalina, las cuales mantienen el equilibrio entre cargas positivas y negativas cuando los cationes  $Zr^{4+}$  son sustituidos por los cationes de estos óxidos (cuya valencia es diferente a la del Zr). La razón de la estabilización de la fase tetragonal reside en que en la circona monoclinica el número de coordinación de los iones  $Zr^{4+}$  es 7, mientras que en la circona tetragonal y cúbica el número es 8. La fase monoclinica es estable a temperatura ambiente debido a que su número de coordinación se ve favorecido por la naturaleza covalente de los enlaces Zr-O. Al incrementar la temperatura, la concentración de vacancias de oxígeno aumenta, por lo que, para acomodar estas vacancias generadas térmicamente, la estructura cambia a una con número de coordinación 8 (fases tetragonal y cúbica). La estabilidad de la fase tetragonal requiere pequeñas concentraciones de vacancias, mientras que la fase cúbica requiere un número mucho mayor. En el caso descrito, la concentración de vacancias de oxígeno se produce por las altas temperaturas (cambio en la presión de oxígeno). Sin embargo, éstas también pueden ser generadas a bajas temperaturas por otros medios, por ejemplo vacío o por la adición de cationes trivalentes o pentavalentes en la red de la circona (Muñoz, 2012).

### 3. Técnicas y desarrollo experimentales

En el presente capítulo se mencionarán los aspectos básicos de las técnicas experimentales empleadas y cómo éstas fueron aplicadas para la obtención de los resultados de esta tesis.

#### 3.1 Método de Pechini

Para sintetizar los fósforos de interés en forma de polvos, se utilizó el método de Pechini. Este método recibe el nombre por Maggio Pechini quien en 1967 patentó el procedimiento para obtener titanatos alcalinotérreos, como el titanato de bario, para utilizarlos como dieléctricos de condensadores.

El método de Pechini es un método basado en los principios de la química sol-gel. En dicho sentido esta técnica de síntesis ofrece varias ventajas, cuyo eje principal es la posibilidad de producir un material sólido a partir de un precursor químicamente homogéneo. Este hecho tiene su origen en la etapa líquida del método de síntesis en la que está presente la aleatoriedad de la distribución de los constituyentes que se traduce en el mezclado de los precursores a nivel atómico y que se preserva a lo largo de las diferentes etapas de proceso. Esta condición permite la producción de sólidos inorgánicos complejos tales como óxidos ternarios y cuaternarios a temperaturas relativamente bajas y tiempos relativamente cortos (Danks, Hall y Schnepp, 2016).

En general, las etapas del método de Pechini (López, 2014) son las siguientes:

- I. Se prepara una disolución de alcóxidos metálicos, óxidos, hidróxidos o carbonatos en un ácido alfa carboxílico (como el ácido cítrico). El carboxilato se utiliza con el fin de asegurar una adecuada quelación (formación de complejos con iones de metales pesados) y disolución de todas las especies.
- II. Se añade un polialcohol (como el etilenglicol) y se lleva a cabo la reacción de esterificación entre este alcohol y el ácido quelante, manteniendo la solución entre 100-150°C.



- III. Se continúa el calentamiento hasta que el agua se evapore y se desarrolle la “resina” polimérica sólida de poliéster con los iones precursores acomplejados en su estructura.
- IV. Se carboniza el material en el intervalo de temperaturas comprendido entre 250-400°C para proceder a la descomposición de la estructura orgánica de la resina.
- V. Se calcina el polvo carbonizado a la temperatura adecuada para obtener la fase cristalina deseada, que se suele presentar en forma de agregados de partículas nanométricas (20-50 nm).

Este método de síntesis se ha utilizado para la obtención de superconductores de alta temperatura crítica, capacitores de titanio y niobio, o electrodos para pilas de combustible de base óxido. Se han propuesto muchas variantes del método cambiando el ácido alfa carboxílico (ácido poliacrílico) o introduciendo los iones en forma de nitrato (ruta de nitratos).

Asimismo, se han utilizado otros agentes quelantes y formadores de retícula sólida similar al poliéster, como son los aminoácidos, los cuales evitan la segregación de iones en el carbonizado al tener mayor potencial quelante y mayor potencia de combustión durante el proceso de “quemado”.

### **3.2 Síntesis del $ZrO_2:Dy^{3+}$ mediante el método de Pechini**

#### **$Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_{1.995}$**

En este trabajo el  $Dy^{3+}$  fue incorporado dentro del  $ZrO_2$  utilizando el método de Pechini. Los precursores que se usaron fueron oxinitrato de circonio (IV) hidratado (99%), nitrato de disprosio (III) hidratado (99.9%), ácido cítrico, etilenglicol y agua. El primer paso fue preparar una solución acuosa al disolver las cantidades requeridas del oxinitrato de circonio y del nitrato del disprosio trivalente. Esta solución se agitó durante 30 min. Posteriormente se agregaron el ácido cítrico y el etilenglicol. Con el fin de evaporar el exceso de agua y producir una solución viscosa, la muestra se calentó a 70°C. Para propiciar la polimerización de la solución, la temperatura se incrementó hasta 90°C. La resina obtenida se transfirió a un horno para someterla a un tratamiento térmico a 300°C por 30 min.

Finalmente, los polvos precalcinados se mantuvieron a 700°C durante 1 h (González y López, sin publicar).

### 3.3 Difracción de Rayos X

En 1895 Wilhem Roentgen encontró que una radiación altamente penetrante de naturaleza desconocida es producida cuando electrones rápidos inciden en la materia. Se encontró después que estos rayos X viajan en línea recta, no son afectados por campos eléctricos o magnéticos, pueden atravesar fácilmente materiales opacos, provocan que las sustancias fosforescentes brillen intensamente y velan placas fotográficas. A mayor velocidad de los electrones mayor es la penetración de los rayos X, y si el número de electrones es grande, también lo será la intensidad del haz de rayos X (Beiser, 2003).

En 1912 un experimento de difracción fue ideado para medir la longitud de onda de los rayos X (para ello hay que recordar el resultado de la óptica física, que señala que la separación entre líneas adyacentes en una rejilla de difracción debe ser del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la luz para obtener resultados satisfactorios), pero se encontró que no había rejillas con separaciones tan diminutas requeridas para los rayos X. Max Von Laue se percató de que las longitudes de onda sugeridas para los rayos X eran comparables con la separación entre átomos adyacentes en cristales; así una red cristalina actuaría como rejilla de difracción en tres dimensiones (Beiser, 2003).

La radiación electromagnética con longitud de onda comprendida entre aproximadamente 0.1nm y 10 nm entra en la categoría de rayos X. Las fronteras de esta categoría no están bien definidas pues las longitudes de onda más cortas se traslapan con los rayos gamma y las longitudes más largas coinciden en parte con la región del ultravioleta.

Un haz de rayos X monocromáticos que inciden en un cristal será dispersados en todas las direcciones dentro de él. Desde un punto de vista clásico, los electrones atómicos vibrarán con la misma frecuencia de los rayos X incidentes, dando lugar a un frente de onda esférico con la misma frecuencia de vibración de los electrones, convirtiendo a los últimos en nuevas fuentes de rayos X. Gracias al arreglo regular de los átomos, en ciertas direcciones las ondas dispersadas interferirán constructivamente con otras, mientras que en otras

direcciones los rayos X dispersados interferirán destructivamente. Los átomos en un cristal pueden ser pensados como familias de planos paralelos como se muestra en la figura 3.1, con cada plano teniendo una separación característica, estos planos son denominados planos de Bragg.

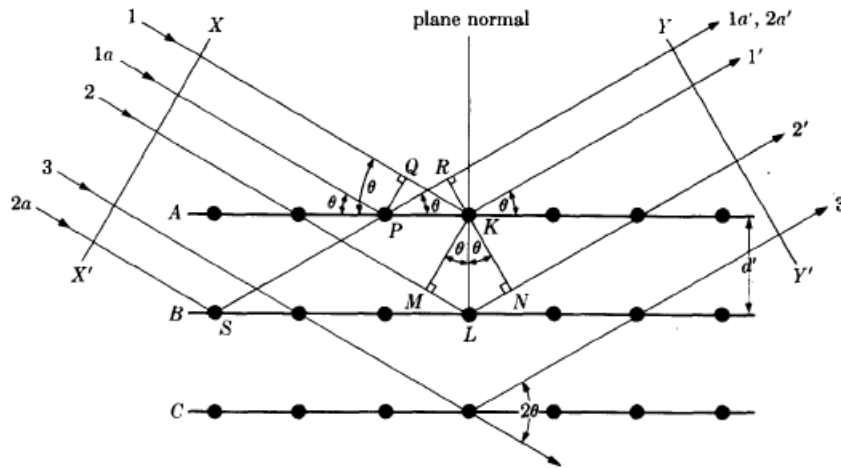


Figura 3.1. Esquema de la difracción que ocurre en un sólido cristalino al incidir rayos X en su superficie, se observan los átomos K y L que dispersan los rayos X incidentes, la separación interplanar  $d'$ , el ángulo de incidencia y de refracción es el mismo.

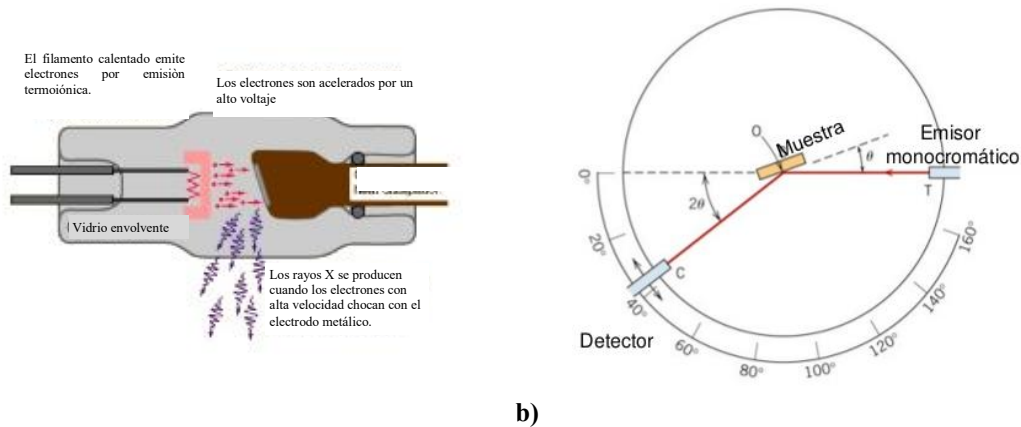
La condición que la radiación dispersada por los átomos en el cristal debe cumplir para que presente la interferencia constructiva se presenta en la figura 3.1. Un haz de rayos X de longitud de onda  $\lambda$  incide sobre el cristal haciendo con un ángulo  $\theta$  con los planos de Bragg cuya separación es  $d$  como puede verse en la figura 3.1. El haz llega al átomo K del primer plano y al átomo L en el siguiente plano, y cada uno de ellos dispersa parte del haz en direcciones aleatorias. La interferencia constructiva se presentará solo para aquellos rayos dispersados que son paralelos y que están fuera de fase exactamente por  $\lambda, 2\lambda, 3\lambda, \dots$ , esto es, cuando la diferencia en su camino es  $n\lambda$ , donde  $n$  es un entero. En la imagen 3.1 los rayos dispersados  $1'$  y  $2'$  son los únicos que cumplen lo descrito previamente.

La primera condición sobre  $1'$  y  $2'$  es que el ángulo de dispersión sea igual al ángulo de incidencia  $\theta$  del haz original, similarmente como es el caso de la reflexión óptica clásica. La

segunda condición es que se cumpla la ecuación 3.1, ya que el rayo 2' debe viajar una distancia  $2d\sin\theta$  mas que el rayo 1'. El entero  $n$  es el orden del haz dispersado.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.1)$$

El diseño esquemático de un difractómetro de rayos X se muestra en la figura 3.2. Un haz colimado de rayos X incide en un cristal con un ángulo  $\theta$  y un detector se posiciona para que registre aquellos rayos cuyo ángulo de dispersión sea también  $\theta$ , de esta manera se cumple la primera condición de Bragg. Cuando  $\theta$  está cambiando, el detector registrara las intensidades de los picos predichos por la ecuación 3.1. Si se conoce la longitud de onda  $\lambda$  de los rayos X entonces es posible calcular la separación adyacente  $d$  entre planos de Bragg en un cristal.



a)

b)

Figura 3.2. Esquema de un difractómetro de rayos X. a) Para producir los rayos X, se aceleran electrones en un alto voltaje, provenientes de la emisión termoiónica de un filamento de tungsteno, que colisionan con un metal específico logrando excitar electrones de las capas internas K o L del metal. Cuando estos electrones regresan a su estado energético original emiten rayos X característicos. b) Los rayos X son colimados y, mediante un filtro, se obtiene un haz monocromático de longitud de onda conocida, en el difractómetro se puede conocer el ángulo de incidencia  $\theta$  y un detector se posiciona a un ángulo de  $2\theta$ , respecto del haz incidente, que registra los rayos X difractados.

### 3.4 Medición y análisis del patrón de difracción de $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_{1.995}$

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras se midieron a temperatura ambiente en un difractómetro de polvos de Bruker modelo D-8 Advance, figura 3.3, en geometría de Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$ . Se empleó radiación  $Cu K\alpha$ ; para eliminar la contribución  $K\beta$  se colocó un filtro de Ni 0.5% en el haz secundario. Finalmente, como detector se usó un

arreglo unidimensional de tiras de silicio sensible a la posición de Bruker modelo Lynxeye (Dabrowski *et al.*, 2003). La señal difractada se registró como función del ángulo  $2\theta$  entre  $15^\circ$  y  $80^\circ$ , con un tamaño de paso en  $2\theta$  de  $0.020415^\circ$ , y un tiempo de integración de 38.4s por punto. La estructura cristalina asociada a las muestras se refinó mediante el método de Rietveld a través del enfoque de parámetros fundamentales (Cheary y Coelho, 1992), con el auxilio del programa de cómputo TOPAS versión 4.2 (TOPAS V4.2, 2009). El perfil de emisión de rayos X Cu  $K\alpha$  X se modeló de acuerdo con G. Hölzer *et al.* (1997). Los parámetros que se usaron en el refinamiento, incluyeron términos polinomiales para modelar el fondo, los parámetros de red, el desplazamiento de la muestra y el ancho de un perfil Lorentziano para modelar el tamaño promedio de cristal. Este último parámetro se modeló en el espacio recíproco con una expansión de armónicos esféricos simetrizados (Järvinen, 1993). Las desviaciones estándar, expresadas como números entre paréntesis en el texto, se refieren a la variación en el último dígito de un número; cuando el parámetro se haya refinado. Sus valores no son estimaciones del error probable en el análisis considerado como un todo; sino simplemente el error mínimo probable con base a una distribución normal.

### 3.5 Absorción óptica

La espectroscopia de absorción óptica permite establecer en qué grado un determinado material atenúa la luz de diferentes longitudes de onda al pasar ésta a través de él. Generalmente las medidas de absorción óptica se realizan mediante un proceso comparativo entre la intensidad de dos haces idénticos en origen con cierta longitud de onda. A uno de ellos se le hace atravesar el material objeto de estudio, mientras que el otro permanece inalterado. A partir de la relación entre estos dos haces se define la densidad óptica en la ecuación 3.2.

$$D. O. = \log_{10} \left( \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) \quad (3.2)$$

Donde  $I_0$  es la intensidad del haz inalterado e  $I$  es la intensidad del haz tras atravesar la muestra (Quintanilla, 2010).



Figura 3.3. Fotografía del Difractómetro de polvos D-8 Advance de Bruker.

Un espectro de absorción es la distribución espectral de longitudes de onda para las cuales, la muestra es capaz de tomar energía “luminosa”. Esto se logra variando la longitud de onda y registrando la intensidad del haz tras atravesar la muestra. Cuando la luz (fotones) se absorbe, la energía de los fotones absorbidos se utiliza para excitar electrones a niveles electrónicos de mayor energía. Esta técnica se emplea para determinar la posición de los niveles de energía más altos (estados excitados) (López, 2014).

La luz proveniente de una fuente incide sobre la muestra como se ve en la figura 3.4, el haz transmitido es analizado para determinar para cuales longitudes de onda ocurrió la absorción. El más común de los sistemas adapta un doble haz, en el cual uno de ellos pasa a través de la muestras y el otro se utiliza como referencia, de modo que al compararlos es posible conocer la absorción, esta descripción se esquematiza en la figura 3.4.

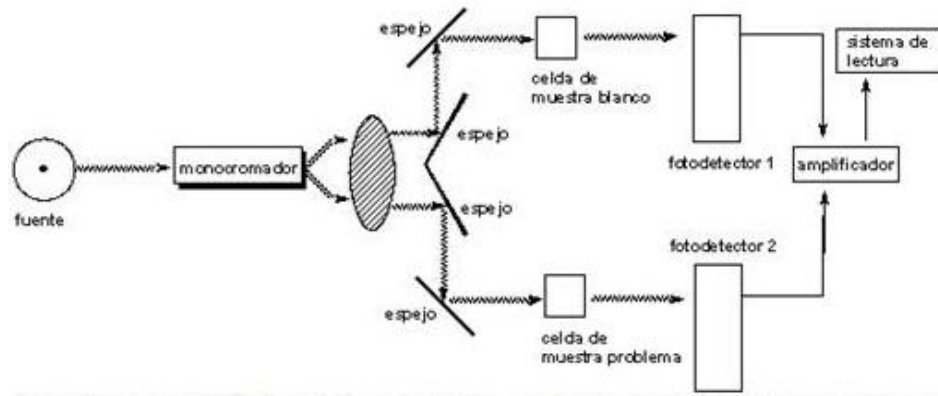


Figura 3.4. Esquema de un espectrofotómetro de doble haz.

Para generar luz con longitudes de onda del cercano y lejano ultravioleta (180 nm a 350 nm) se utiliza una lámpara de deuterio, para obtener luz con longitudes de onda en el visible e infrarrojo (350 nm a 3000 nm) se emplea una lámpara de tungsteno. Para la selección de longitudes de onda se utilizan rejillas y la combinación de filtros de interferencia y de absorción.

La luz es recibida por un par de detectores, uno de tipo PMT (180 nm a 800 nm: UV-VIS) y otro PbS (800 nm a 3000 nm: IR). El doble haz tiene la ventaja de facilitar la corrección debida a la respuesta instrumental, además de poseer alta sensibilidad.

La resolución espectral de espectrofotómetros comerciales es típicamente mejor a 1 nm. Para espectros de alta resolución se pasa un haz colimado de una lámpara de tungsteno a través de la muestra. Un espectro de absorción se registra mediante el barrido de un monocromador.

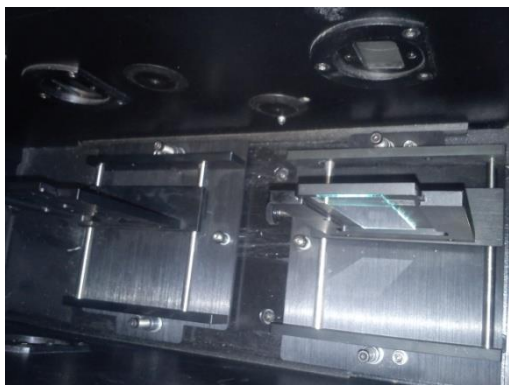
### 3.6 Medición de espectros de absorción óptica de cuarzo y vidrio

En este trabajo se analizará la respuesta luminiscente de un fosforo excitado por un LED UV, para poder realizar este proyecto se hace uso de elementos experimentales adicionales como un par de cubre objetos de cuarzo por sus buenas características ópticas. Antes de entrar de lleno a la descripción de este experimento se describirá el proceso realizado mediante la técnica de absorción óptica a los elementos utilizados para el experimento.

Se midieron varios espectros de transmitancia óptica con un espectrofotómetro Cary 5E UV-VIS-NIR de doble haz, equipado con dos detectores, para el UV-Vis un PMT R928 y para el NIR una fotocelda de PbS. Las lámparas que utiliza este equipo son; para el UV una D<sub>2</sub> (deuterio) y para el Vis-NIR una de haluro de tungsteno.

Es importante conocer si el cuarzo, que se utilizó en el presente trabajo, interfiere con la radiación proveniente del LED UV, de ser así los resultados de la luminiscencia del fósforo se verían alterados por un elemento experimental utilizado sólo para el montaje del mismo. Para determinar esto, se realizaron espectros de transmitancia óptica de un cubre objetos de cuarzo y se analizó su respuesta en las longitudes de onda cercanas a la emisión del LED UV. También se obtuvo el espectro de transmitancia óptica del vidrio para poder hacer comparaciones. Los espectros de transmitancia se obtuvieron mediante la técnica convencional de transmisión.

Se tomaron varios espectros; primero uno de referencia sin ningún elemento en los porta muestras, después se hizo un espectro de un cubre objetos de cuarzo (figura 3.5 a), debido a que este fue el utilizado para la medición del espectro luminiscente en el cual se encapsuló el fósforo. Finalmente se tomó un espectro más a una pieza de vidrio (figura 3.5 b) colocada en uno de los porta muestras para poder comparar su transmitancia.



a)



b)

Figura 3.5. a) Arreglo experimental para medir el espectro de transmitancia del cubre objetos de cuarzo dentro del espectrofotómetro. b) Arreglo experimental para medir el espectro de transmitancia de la pieza de vidrio dentro del espectrofotómetro.



### 3.7 Espectroscopia luminiscente

Se llama espectroscopia de fotoluminiscencia a la medida de la radiación emitida, típicamente luz visible o infrarroja, por un determinado material cuando éste es iluminado con un haz de características tales que (comúnmente ultravioleta o visible) induce la excitación de iones ópticamente activos presentes en él.

Los experimentos de espectroscopia luminiscente requieren de tres elementos básicos: una fuente de luz, un elemento dispersante de luz y un detector de luz. Las características de estos elementos han cambiado a través de los años, pero muchos de los principios experimentales se han conservado del mismo modo.

Con este procedimiento es posible obtener espectros de excitación y emisión. A continuación se describen brevemente cada uno.

**Espectro de excitación.** Estos espectros indican en qué intervalo espectral es posible ceder energía al sistema con el fin de obtener la emisión presente en el material. Estos espectros son esenciales para reafirmar la presencia de la transferencia de energía entre los distintos tipos de centros luminosos, además de que puede ayudar en la asignación de las transiciones que participan en la luminiscencia.

Para obtener un espectro de excitación se mide la intensidad de la luminiscencia para una longitud de onda fija,  $\lambda_o$  ó  $\lambda_{em}$ , mientras que se va cambiando la longitud de onda de la luz que estimula la muestra. Esto se consigue generalmente al colocar un monocromador entre una fuente que irradia en un amplio espectro y la muestra, y un monocromador (que selecciona  $\lambda_o$ ) entre la muestra y el detector.

**Espectros de emisión.** Se miden para caracterizar la luminiscencia de un material que es originada por la excitación de luz con energía bien definida. Se miden al mantener la longitud de onda de excitación fija ( $\lambda_{exc}$ ) y registrando la radiación emitida por el material en un intervalo de longitudes de onda. Un espectro de emisión es la representación de la intensidad de emisión cuando el sistema se irradia con fotones de una energía dada ( $h\nu_{exc}$ ).

### Medición de los espectros de excitación y emisión

Se midieron espectros de emisión y excitación en un espectrofotómetro de luminiscencia de Edinburgh Instruments modelo FSP920 (Figura 3.6).

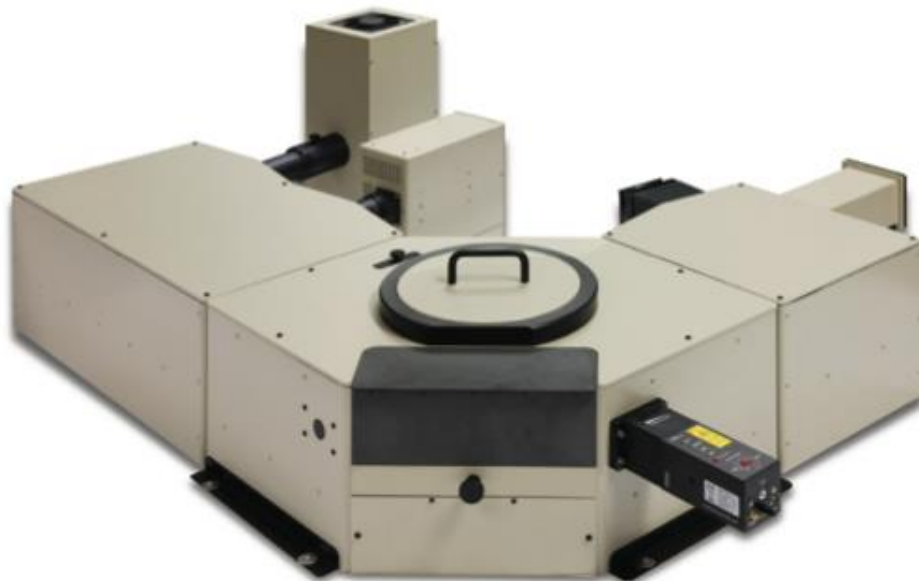


Figura 3.6. Espectrofotómetro de luminiscencia FSP920 Edinburgh Instruments.

Este equipo cuenta con una fuente continua de Xe de 450 W libre de ozono. Posee un monocromador doble de excitación (distancia focal de cada monocromador de 0.3 m) y un monocromador de emisión (0.3 m) equipado con dos rendijas; una de 1800 líneas por mm para el UV-VIS y otra para el infrarrojo (IR) de 600 líneas por mm. La detección en la región UV-VIS se realiza a través de un tubo fotomultiplicador (PMT) de Hamamatsu modelo R928P (200-870 nm) que funciona en modo de conteo de un solo fotón.

Con este equipo se realizaron espectros de emisión y de excitación. Primero se realizó un espectro de excitación del fósforo para verificar el intervalo espectral en el cual es posible excitarlo. En la figura 3.7 se aprecia el fue montaje utilizado en esta parte, el fósforo  $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_{1.995}$  en forma de polvo se colocó en un porta muestra de cuarzo, procurando que el haz abarcara una superficie adecuada para que el haz de luz iluminará todo el material.

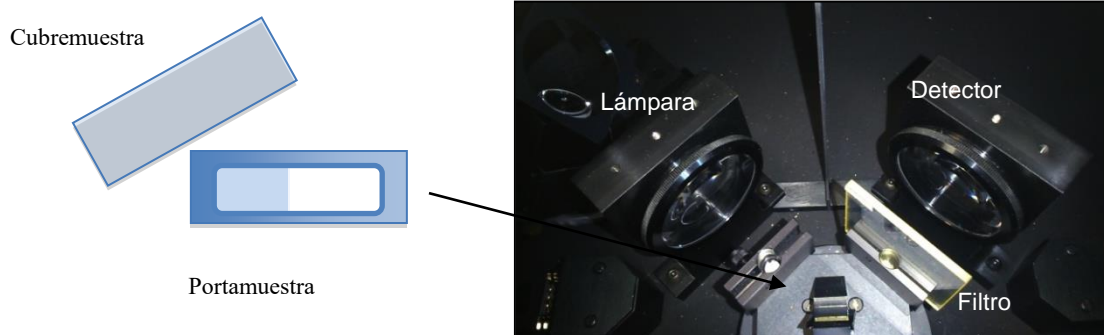
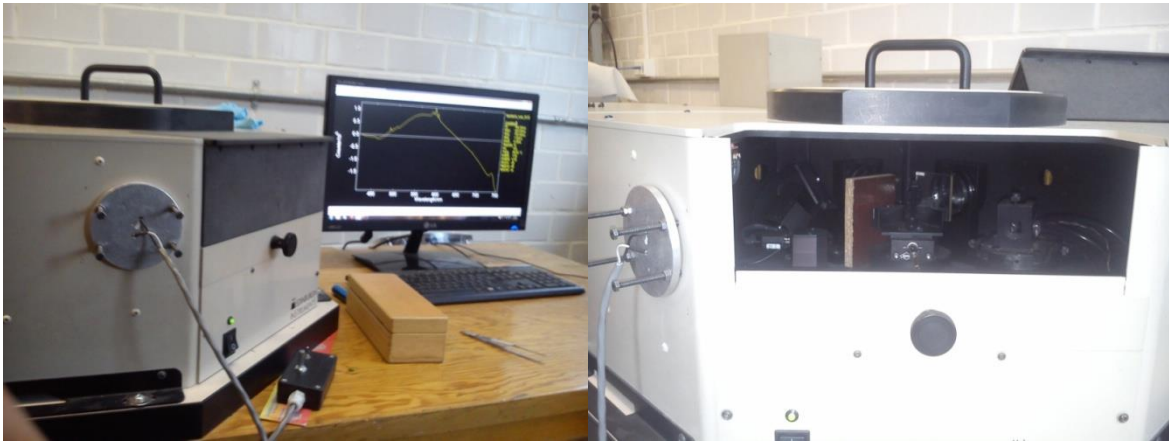


Figura 3.7. Montaje de la muestra para espectroscopía luminiscente. El fósforo que se pone en el portamuestras de cuarzo es colocado en el interior del espectrofluorímetro de manera tal que la radiación de la lámpara del equipo incida sobre la muestra y la luz proveniente debida a la luminiscencia sea dirigida al detector del dispositivo, es posible colocar filtros para la lámpara o el detector.

Después se midieron espectros de emisión en diversos casos; el primero fue el del fósforo estimulado por la lámpara del espectrofluorímetro, con el montaje mostrado en la figura 3.7, en esta ocasión se utilizó una radiación con longitud de onda de 365 nm.

Posteriormente se obtuvieron espectros de emisión de un LED UV comercial que se consiguió especialmente para cumplir la función de estimular al fósforo. Para poder hacer los espectros de emisión fue necesario realizar un dispositivo especial que permitiera colocar al LED UV en la entrada de una fuente independiente sobre el espectrofotómetro de luminiscencia de Edinburgh Instruments, en la figura 3.8 se aprecia la manera en que fue utilizado el dispositivo que se mencionó. El desarrollo y características del dispositivo del LED UV, que fue necesario hacer para cubrir los objetivos de esta tesis, se encuentran descritos en el anexo del presente trabajo. Como ya se dijo, se efectuaron espectros de emisión del LED UV con filtros y sin ellos y también con los porta objetos de cuarzo encima del LED para caracterizar la señal del LED bajo tales circunstancias.



a)

b)

Figura 3.8. Dispositivo experimental para el análisis del LED UV. a) La placa de aluminio circular tiene el LED UV en el centro de la misma y presenta cuatro tornillos que pueden sujetar la placa circular en la posición adecuada para acoplarla a la ventana auxiliar del espectrofluorímetro de Edinburgh Instruments. b) Se puede observar que la emisión del LED UV va directamente hacia el detector, en estos espectros no hace falta la lámpara, en la imagen se puede ver que la señal de la última está bloqueada e incluso se alcanza a notar un reflejo de la luz del LED sobre la lente del detector.

Finalmente se hicieron espectros de emisión del arreglo experimental que permite estudiar la luminiscencia del fósforo  $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_{1.995}$  excitado por el LED UV, con intensidad variable. Este arreglo consta del dispositivo que se explica en el anexo, que básicamente es el LED UV capaz de colocarse en la ventana auxiliar del espectrofluorímetro cubierto por el fósforo homogéneamente diseminado entre dos cubre objetos de cuarzo (figura 3.9).

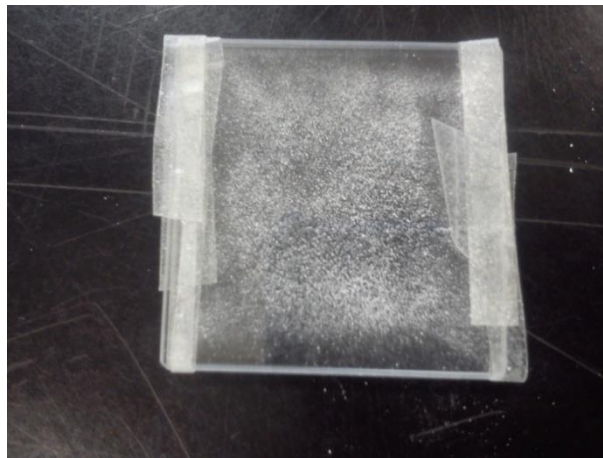


Figura 3.9. Distribución homogénea del fósforo entre los cubre objetos de cuarzo.

## 4. Resultados y discusión

### 4.1 Difracción de rayos X, caracterización estructural y morfológica

El óxido de circonio a temperatura ambiente presenta una estructura de tipo monoclinica. A temperaturas mayores éste adopta una estructura tetragonal y cúbica (de tipo fluorita). Las fases tetragonal y cúbica de circonia pura pueden ser estabilizadas a temperatura ambiente mediante la incorporación de iones trivalentes de tierras raras u óxidos metálicos adecuados. La habilidad de estabilizar cada fase cristalina de la circonia a temperatura ambiente proporciona una oportunidad para correlacionar las propiedades ópticas de iones de tierras raras con la estructura cristalina.

De un estudio previo (González y López, sin publicar) se estableció que el fósforo con mayor intensidad en la emisión del  $\text{Dy}^{3+}$  respecto a la concentración del mismo ion en la solución sólida  $\text{Zr}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_{2-x/2}$  es la que corresponde a  $x = 0.01$ , como puede verse en la figura 4.7, y fue este material el que se seleccionó para ser excitado a través del LED UV y del cual se presentan en éste trabajo los resultados.

La adición de  $\text{Dy}^{3+}$  puede reemplazar algunos de los cationes  $\text{Zr}^{4+}$  en la red de la circonia. Esto produce vacancias de oxígeno por la diferencia en las valencias de cada ion. Al incorporar  $\text{Dy}^{3+}$  en las posiciones del  $\text{Zr}^{4+}$  cada ion  $\text{Dy}^{3+}$  se enlaza con tres aniones  $\text{O}^{2-}$ , reemplazando, en los sitios de ocupación del  $\text{Dy}^{3+}$ , la configuración original de la circonia en la cual cada catión  $\text{Zr}^{4+}$  se enlaza con cuatro  $\text{O}^{2-}$ . Ésta es la razón por la cual en la notación estequiométrica del fósforo,  $\text{Zr}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_{2-x/2}$ , la relación molar del oxígeno es  $2-x/2$  en lugar de 2 poniendo de manifiesto que la cantidad de vacancias de oxígeno se deben a la concentración de  $\text{Dy}^{3+}$  en el fósforo, siendo  $x$  el porcentaje molar de  $\text{Dy}^{3+}$  que ocupa los sitios del  $\text{Zr}^{4+}$ .

El método de Pechini, como se mencionó en el capítulo anterior, permite obtener materiales cristalinos a temperaturas relativamente bajas. En la figura 4.1 se muestra el patrón de difracción de la muestra de  $\text{Zr}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{O}_{1.995}$  que fue calcinada a  $700^\circ\text{C}$ . En este patrón de difracción sólo se observan fases cristalinas del  $\text{ZrO}_2$  de modo que se puede asegurar que la cantidad de  $\text{Dy}^{3+}$  que logró incorporarse a la estructura cristalina del óxido anfitrión no dio lugar a la formación de fases cristalinas adicionales.

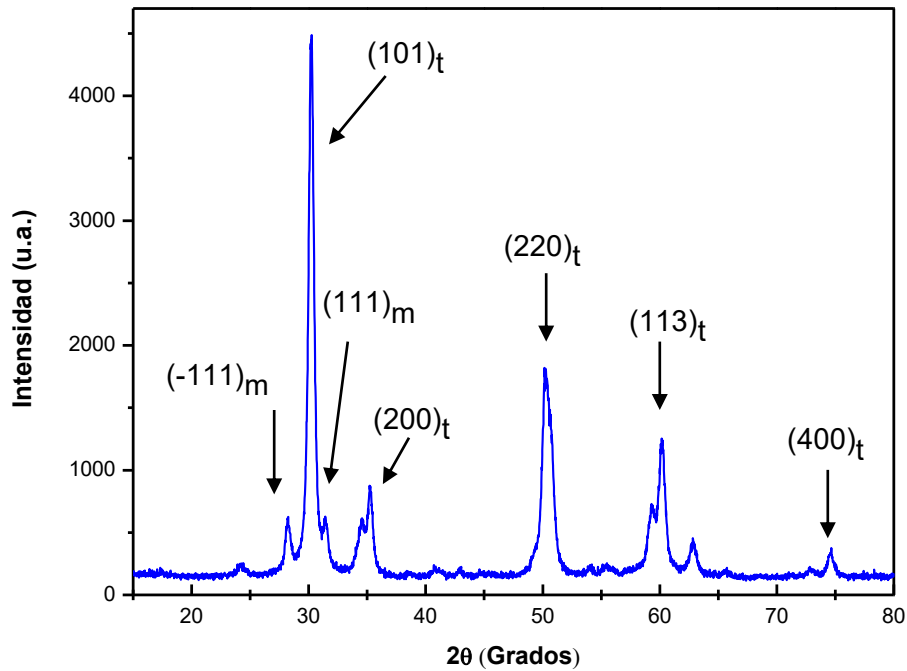


Figura 4.1. Difractograma de la muestra  $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_{1.995}$  calcinada a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Como se ilustra en la figura 4.1, los máximos de difracción indican que la muestra de interés está constituida por una mezcla de fases tetragonal y monoclinica siendo mayoritaria la primera, como se advierte a partir de las intensidades relativas de las reflexiones más representativas de la fase monoclinica  $(-111)_m$  y  $(111)_m$  respecto de la de la fase tetragonal  $(101)_t$ . También es posible concluir, a partir del refinamiento de Rietveld, que el material está constituido por nanocristales. Con el fin de cuantificar la concentración de las fases, el tamaño de cristal promedio y los parámetros de celda de ambas estructuras cristalinas, se empleó el método de refinamiento de Rietveld. Para ello, la celda monoclinica se modeló con la simetría descrita por el grupo espacial  $P2_1/c$  (No. 14) y una base que contiene un  $Zr^{4+}$  con coordenadas relativas  $(x_{Zr}, y_{Zr}, z_{Zr})$  y dos  $O^{2-}$  con coordenadas relativas  $(x_{O1}, y_{O1}, z_{O1})$  y  $(x_{O2}, y_{O2}, z_{O2})$ . Todas las coordenadas corresponden a sitios con la misma multiplicidad. Los valores iniciales de las coordenadas relativas, así como los parámetros de red se obtuvieron de la referencia (Winterer *et al.*, 2002). La celda unitaria tetragonal se modeló con la simetría descrita por el grupo espacial  $P4_2/nmc$  (No. 137) y una base que contiene un  $Zr^{4+}$  con coordenadas relativas  $(0, 0, 0)$  y un  $O^{2-}$  con coordenadas relativas  $(0, 1/2, z)$  con un valor inicial de  $z = 0.2$ . La multiplicidad para el sitio del  $Zr^{4+}$  es 2, en tanto que para el sitio del  $O^{2-}$  la multiplicidad es 4. Los valores iniciales para los parámetros de red se obtuvieron de (Lamas *et*

*al.*, 2000). En ambas estructuras cristalinas se supone que buena parte del  $\text{Dy}^{3+}$  ocupa el sitio del  $\text{Zr}^{4+}$ . La forma tradicional para apreciar la concordancia entre los datos de difracción medidos y el modelo refinado a través del análisis de Rietveld es a través de una gráfica como la que se muestra en la figura 4.2. Los datos medidos experimentalmente aparecen como símbolos en rojo. La línea negra representa el modelo refinado. Las pequeñas líneas verticales en la base de la figura corresponden a la posición de las reflexiones de Bragg de la fase tetragonal (líneas superiores) y de la fase monoclinica (líneas inferiores). La línea azul inferior representa la diferencia entre los datos experimentales y los arrojados por el modelo. La manera de evaluar en términos estadísticos la bondad del ajuste entre el modelo y los datos medidos es a través del parámetro  $R_{\text{wp}}$  (Toby, 2006), que se define a partir de la expresión  $(R_{\text{wp}})^2 \equiv \sum \sigma_i^{-2} (I_{\text{obs},i} - I_{\text{calc},i})^2 / \sum \sigma_i^{-2} (I_{\text{obs},i})^2$  en donde  $I_{\text{obs},i}$  e  $I_{\text{calc},i}$  son las intensidades medida y calculada a partir del modelo, respectivamente, para el ángulo  $2\theta_i$ . El significado de  $\sigma_i$  que se denomina incertidumbre estándar, es el siguiente. Si se conoce el valor “verdadero”, de la intensidad  $I_{v,i}$  por ejemplo a partir de un número infinito de mediciones de ésta, entonces, en promedio,  $I_{\text{obs},i}$  estaría comprendido en  $I_{v,i} \pm \sigma_i$ . Un refinamiento aceptable debería dar lugar a un  $R_{\text{wp}}$  menor al 10 % (McCusker *et al.*, 1999).

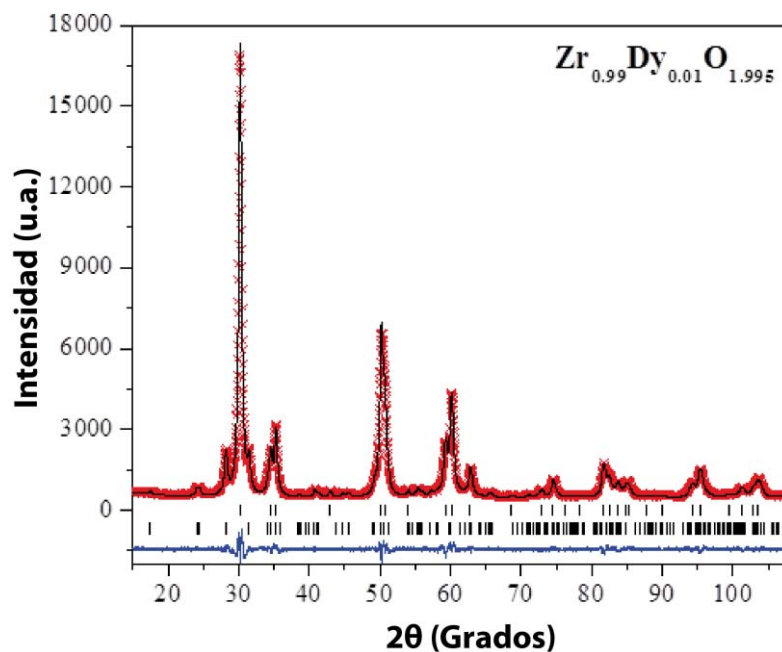


Figura 4.2. Gráfica de refinamiento Rietveld de la muestra  $\text{Zr}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{O}_{1.995}$ . Las cruces y la línea sólida corresponden a los valores experimentales y a la predicción teórica, respectivamente. La línea azul es la

diferencia entre los patrones de difracción calculados y medidos. Las marcas en la parte inferior representan los índices de Miller asociados a la fase monoclinica (inferior) y a la tetragonal (superior).

En la tabla 4.1 se presentan los resultados del refinamiento de tipo Retviold que incluyen el parámetro de la bondad del ajuste,  $R_{wp}$ , la concentración porcentual en peso, el tamaño promedio del cristal y los parámetros de red para cada fase presente.

Tanto la gráfica del refinamiento (figura 4.2) como el valor del  $R_{wp}$  son consistentes con un buen refinamiento de los datos experimentales. Según éste, la muestra está constituida mayoritariamente por la fase tetragonal (83.3 wt%) y los tamaños promedio de cristal para ambas fases, tetragonal y monoclinica, están alrededor de 20 nm. Ambos resultados son consistentes con lo señalado previamente.

**Tabla 4.1. Resultados del refinamiento Retviold para las dos fases presentes en la muestra. Parámetros de red, tamaño de cristal promedio, concentraciones.**

Zr1- xDyxO2- 0.5x	Rwp(%)	Monoclinica						Tetragonal			
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	b (°)	Tamaño Cristal (nm)	conc (wt %)	a (Å)	c (Å)	Tamaño Cristal (nm)	conc (wt %)
0.01	4.752	5.1474(9)	5.2071(10)	5.3212(9)	99.133(11)	20.7(3)	16.7(2)	3.5983(1)	5.1864(2)	20.2(1)	83.3(2)

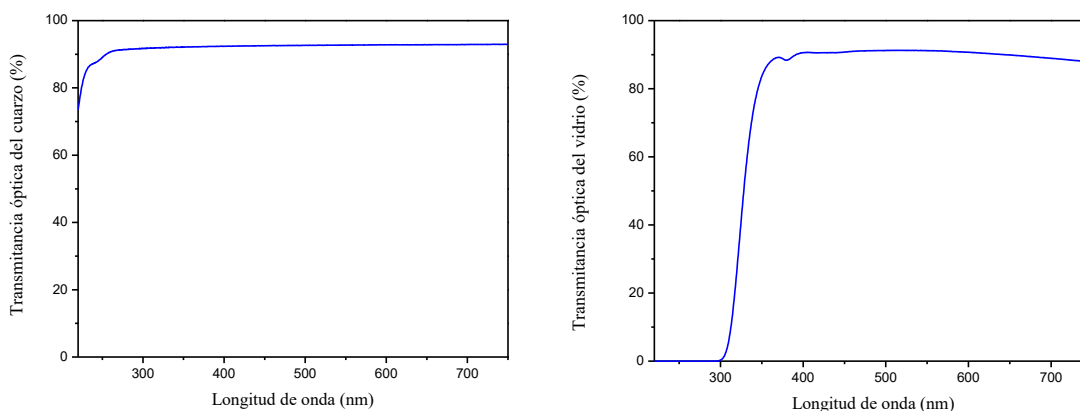
Un apunte importante respecto a la estructura cristalina y más específicamente respecto a la simetría de los sitios del  $Zr^{4+}$  en las celdas tetragonal y monoclinica, que es la que se supone ocupa el  $Dy^{3+}$ , es que es de baja simetría lo cual implicará como se verá más adelante que ciertas transiciones predominen en la emisión.

## 4.2 Celda del fósforo para su excitación con el LED UV

Un aspecto significativo para este trabajo fue la disposición del fósforo con el fin de ser excitado por el LED UV. La manera más simple fue colocarlo entre dos portaobjetos de un material transparente tanto a la luz UV del LED como a la emisión del  $Dy^{3+}$ . En las figuras 4.3 a y 4.3 b se presentan los espectros de transmisión óptica de portaobjetos de cuarzo y de



vidrio respectivamente. Como puede apreciarse ambos materiales cumplen con la condición de ser transparentes a las longitudes de onda de interés. Los porcentajes de transmitancia del cuarzo y vidrio en la región centrada en la longitud de onda de 368 nm, que corresponde al máximo de la emisión del LED UV, son de 92% y 88%, respectivamente y son similares, aunque con un mejor desempeño del cuarzo, para un rango amplio de longitudes de onda en las que emitiría el  $Dy^{3+}$  como puede observarse en las figuras 4.4 a y 4.4 b. Se puede concluir que, si se dispone de cuarzo, este material es una mejor opción para la celda, de modo que fue el material seleccionado para el experimento en que el fósforo se excitó con el LED UV.



a)

b)

Figura 4.3. a) Espectro de transmitancia del cuarzo. b) Espectro de transmitancia del vidrio. Puede apreciarse que el vidrio no permite el paso de la radiación ultravioleta.

### 4.3 Espectroscopia luminiscente

Para caracterizar al fósforo y conocer el intervalo espectral en el cual es posible cederle energía para obtener su emisión característica, se midió el espectro de excitación de la muestra  $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_{1.995}$  calcinada a 700 °C. El espectro de excitación del fósforo se obtuvo en el intervalo que va de 360 nm a 525 nm proveniente de la lámpara continua de Xe del espectrofluorímetro, la longitud de onda que se fijó en el monocromador de emisión fue de 584 nm. El espectro obtenido se muestra en la figura 4.4. Un número de bandas de excitación entre 250 nm a 525 nm se pueden apreciar en la figura 4.4. Los picos de excitación, en el intervalo mencionado, corresponden a las transiciones  $4f-4f$  del  $Dy^{3+}$ . Ya

que el estado base del  $\text{Dy}^{3+}$  es  ${}^6\text{H}_{15/2}$ , los picos de la figura 4.4 están relacionados con las transiciones del estado base a los niveles excitados  ${}^6\text{P}_{7/2}$  (también  ${}^4\text{M}_{15/2}$ ),  ${}^6\text{P}_{5/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{13/2}$  (también  ${}^4\text{F}_{7/2}$ ),  ${}^4\text{G}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{15/2}$ , y  ${}^4\text{F}_{9/2}$  respectivamente como se muestra en la figura 4.4 (Dutta y Sharme, 2013; González y López, sin publicar).

Alrededor de 365 nm hay una zona de gran absorción (que corresponde a una banda intensa en el espectro de excitación) en el fósforo que da lugar a la principal emisión en 584 nm como lo veremos a continuación. Con esta información se obtuvo un espectro de emisión del fósforo, excitado con la lámpara del espectrofotómetro de luminiscencia en 365 nm, el espectro se muestra en la figura 4.5. Este espectro característico del fósforo  $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}$  tiene tres bandas principales que son observadas en las regiones azul-verdoso (470 nm-505 nm), amarillo (570 nm-595 nm) y rojo (660 nm-690 nm) que son provenientes de la excitación con 365 nm. Estas emisiones están relacionadas a las transiciones  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ , y  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$  del  $\text{Dy}^{3+}$  como puede verse en la figura 4.5.

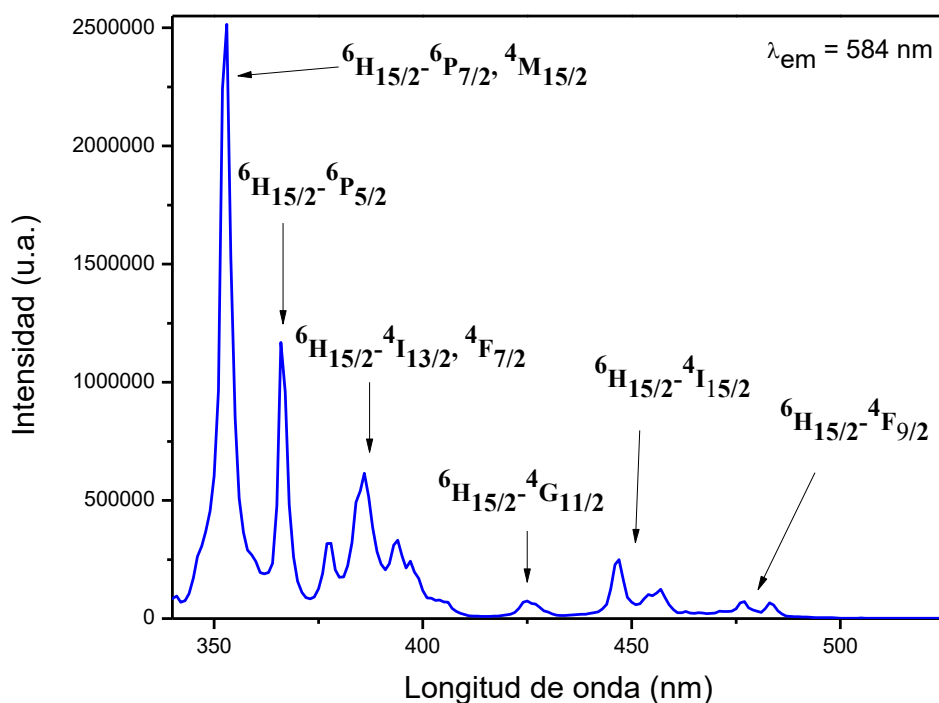


Figura 4.4. Espectro de excitación del fósforo  $\text{Zr}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{O}_{1.995}$ . En el intervalo espectral mostrado se observan cinco bandas de excitación correspondientes a transiciones del  $\text{Dy}^{3+}$ :  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ .

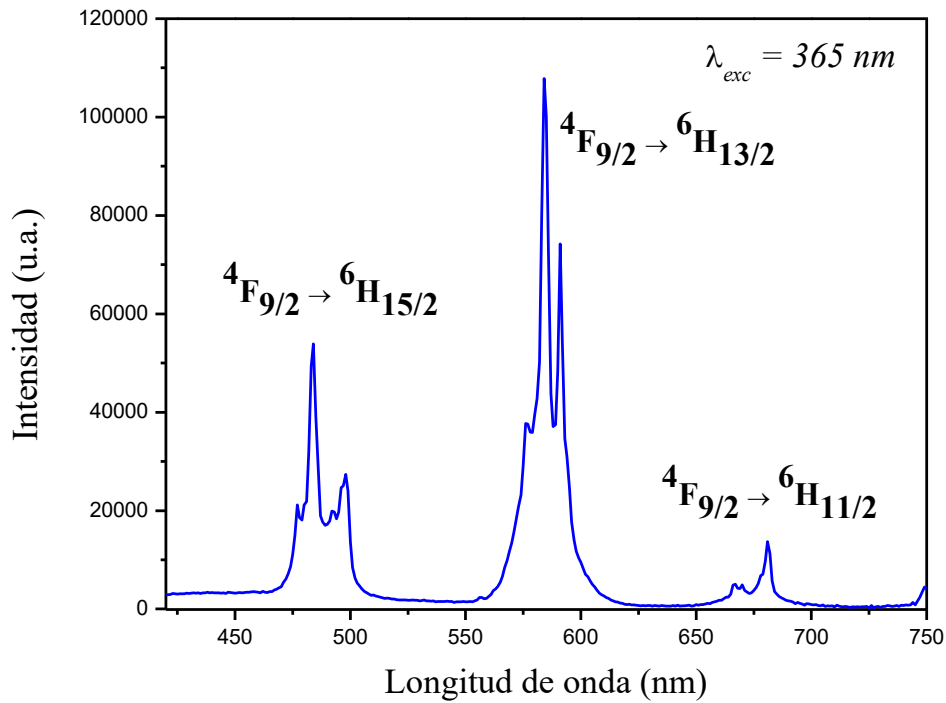


Figura 4.5. Espectro de emisión del fósforo  $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_{1.995}$  estimulado con una radiación cuya longitud de onda es de 365 nm. Se ilustran las tres principales bandas de emisión y las transiciones a las que corresponden.

Otros han demostrado (Dutta y Sharma, 2013; González, sin publicar) (con algunas particularidades importantes) que este es el comportamiento característico de la luminiscencia del  $Dy^{3+}$  para diferentes composiciones y temperaturas de calcinación en diferentes matrices.

La transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  mostrada en las figuras es dipolar magnética y es mucho menos sensible a la coordinación con el ambiente. Este hecho se ve manifestado al estudiar la luminiscencia del  $Dy^{3+}$  cuando está inmerso en diferentes matrices y la intensidad de la emisión proveniente de esta transición se mantiene prácticamente constante (Dutta y Sharma, 2013) En la figura 4.6 se presentan un diagrama esquemático de los niveles de energías del  $Dy^{3+}$  mostrando las transiciones de emisión y excitación.

La transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  pertenece a las dipolares eléctricas forzadas, que solo es permitida en el caso de que los iones  $Dy^{3+}$  se encuentren en sitios locales con poca simetría.

La emisión amarilla ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ ) es más intensa que las otras dos emisiones ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  y  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ ) indicando que el ion  $Dy^{3+}$  se encuentra en la posición menos centrosimétrica en el anfitrión  $ZrO_2$ . Notablemente la transición en la región del amarillo corresponde a una transición hipersensible ( $\Delta L = 2$  y  $\Delta J = 2$ ) y es la más dominante.

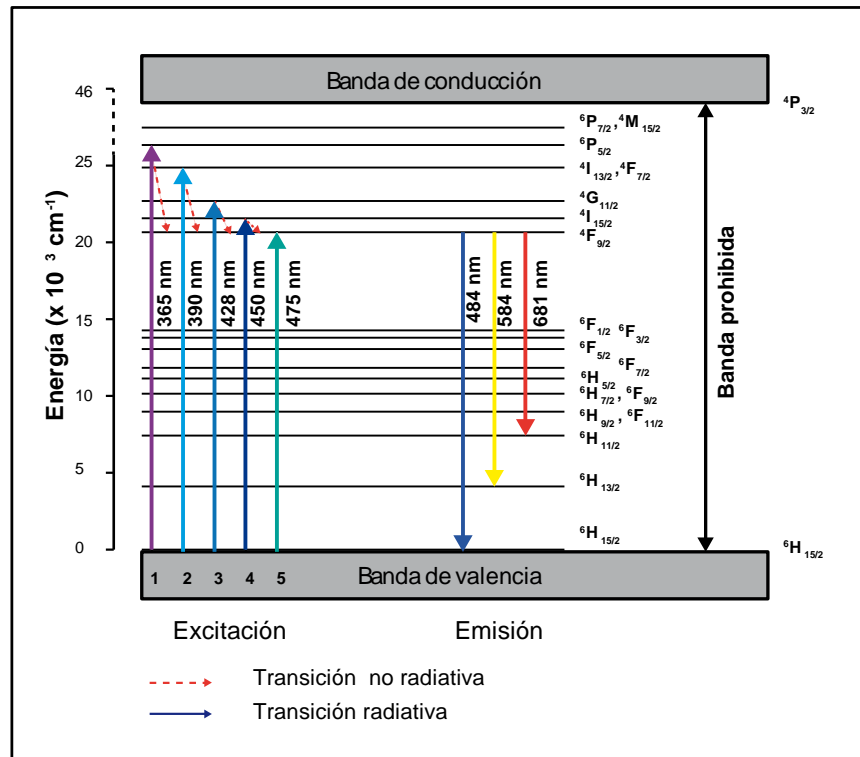


Figura 4.6. Diagrama esquemático de los niveles de energía del  $Dy^{3+}$  dentro de  $ZrO_2$ . Se aprecian cinco transiciones que dan lugar al espectro de excitación y las tres que originan el espectro de emisión.

Los efectos de la concentración del ion  $Dy^{3+}$  en las intensidades de emisión del  $ZrO_2$  está mostrado en la figura 4.7, (González y López, sin publicar). La intensidad de la emisión alcanza un máximo cuando  $x = 0.01$ , este fue tomado como la concentración óptima del  $Dy^{3+}$  y el difractograma que se muestra en la figura 4.1 corresponde a esta concentración. Como se ilustra en la figura 4.7, cuando las concentraciones son distintas de  $x = 0.01$ , la intensidad de la luminiscencia disminuye. En el caso de menor concentración debido a que hay menos sitios activos; cuando la concentración es mayor la disminución se debe a la transferencia de energía por la interacción entre iones  $Dy^{3+}$  vecinos (Dutta y Sharma,

2013), en este proceso la energía que tiene un ion excitado se transfiere a un ion vecino y promueve procesos no radiativos para regresar al estado base de manera que la luminiscencia se ve disminuida.

Las concentraciones de  $\text{Dy}^{3+}$  en la solución sólida  $\text{Zr}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_{2-x/2}$ , presentadas en este trabajo y las que se muestran en la figura 4.7 se prepararon mediante el método de Pechini (como ya se mencionó en el capítulo previo), se obtuvieron del respectivo cálculo de las cantidades y concentraciones relativas entre los precursores para obtener las composiciones químicas buscadas.

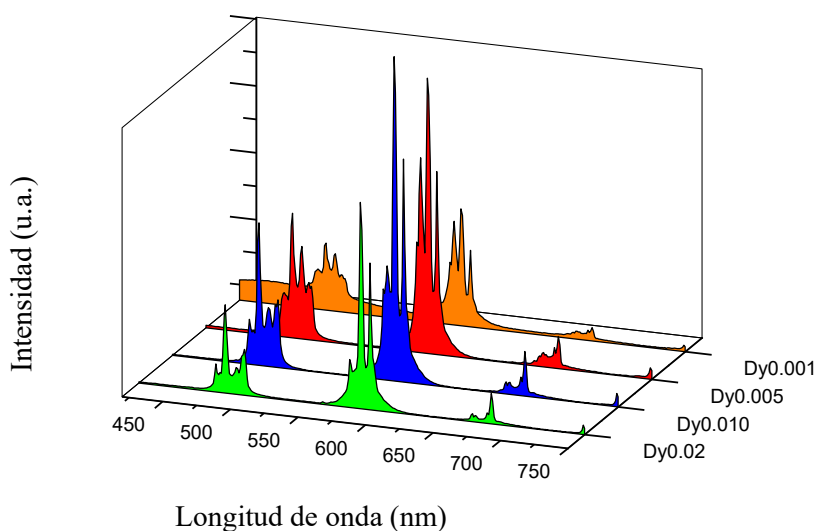
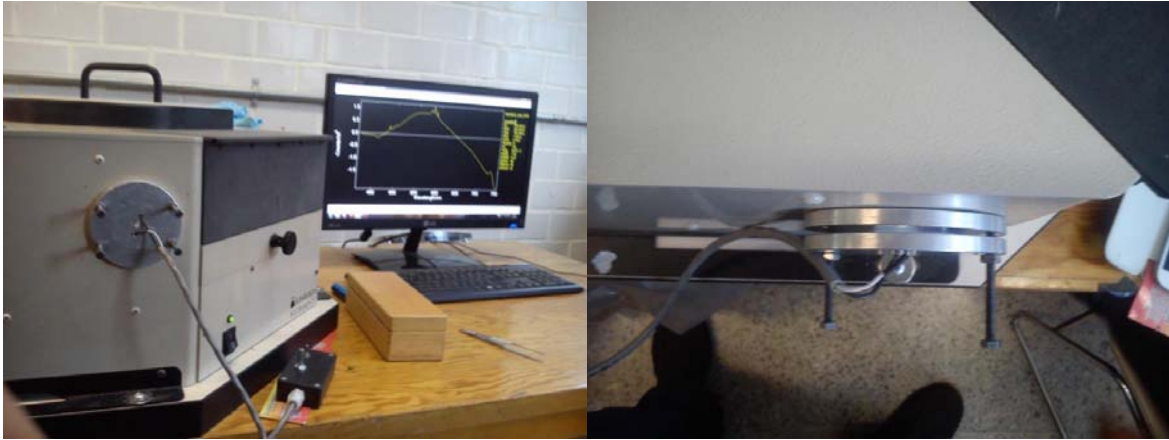


Figura 4.7. Espectros de emisión de varios fósforos que son de la forma  $\text{Zr}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_{2-x/2}$ . La luminiscencia está más presente en el fósforo con 1% mol de  $\text{Dy}^{3+}$ , es decir  $x = 0.01$ .

En adelante se presentarán los espectros de emisión del fósforo estimulado por el LED ultravioleta en lugar de la luz proveniente de la lámpara continua del espectrofotómetro de luminiscencia. Para tal fin se diseñó un dispositivo especial (en el anexo 1 se hace una breve descripción de dicho dispositivo) que se adaptó al espectrofotómetro y que es capaz de modular la intensidad del LED ultravioleta (figura 4.8).

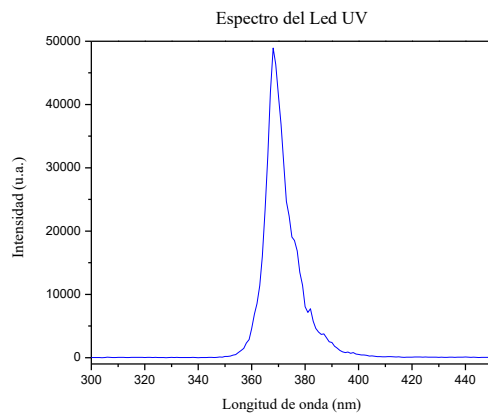


a)

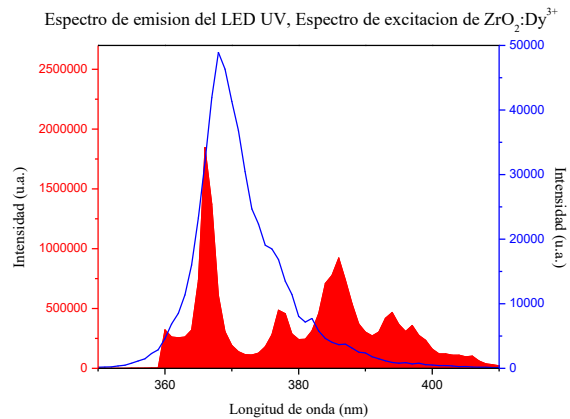
b)

Figura 4.8. Dispositivo experimental para el análisis del LED UV y el fósforo.

El espectro que se presenta en la figura 4.9 a), corresponde al LED montado en el espectrofluorímetro para que su emisión se dirija directamente hacia el detector ya sin utilizar la lámpara del espectrofluorímetro, colocado como se muestra en la figura 4.8, esto es así pues como se recordará uno de los objetivos del presente trabajo es analizar la respuesta luminiscente del fósforo estimulado mediante la radiación ultravioleta de una fuente más accesible, transportable y comercial como la de un LED.



a)



b)

Figura 4.9. a) Espectro de emisión del LED UV. b) comparación del espectro de excitación del  $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}$  (superficie roja) y del espectro de emisión del LED UV (línea azul).

Como se observa en la figura 4.9 a), el espectro de emisión del LED tiene un pico de intensidad máxima en 368 nm, al observar la figura 4.9 b) es claro que el LED es capaz de excitar al fósforo en su principal zona de absorción, por lo tanto el LED es una fuente de estimulación de la luminiscencia para el fósforo.

En los espectros que se mostrarán a continuación, se usó el mismo dispositivo mostrado en la figura 4.8, adicionalmente se utilizaron filtros para poder apreciar el comportamiento de la luz emitida por el fósforo y evitar la componente ultravioleta del LED. Las longitudes de onda principales del fósforo van desde 484 nm hasta 681 nm y la longitud de onda principal del LED está en 368 nm por lo que se decidió utilizar los filtros de 395 nm y 455 nm que limitan la componente ultravioleta del arreglo experimental, pero permite el paso de la luz proveniente del fósforo.

En la figura 4.10 se presenta el espectro del LED ultravioleta con un filtro de 455 nm. Como puede apreciarse toda la componente ultravioleta ya no se encuentra debido al filtro de 455 nm, sin embargo, puede observarse un espectro continuo a partir de 450 nm. Esta radiación no puede originarse del LED UV puesto que el filtro de 455 nm impide eficientemente su transmisión y la emisión del LED es bastante monocromática alrededor de 368 nm por lo cual es lógico suponer que el espectro continuo, que empieza en 450 nm, proviene de otra fuente. Esto es un indicador de que el LED UV puede tener un fósforo que toma parte de la energía ultravioleta y vuelve a emitir en longitudes de onda más grandes. Este fenómeno es apreciable a simple vista, cuando el LED está encendido se puede observar un poco de luz azul o verde. Este comportamiento se puede ver en la figura 4.9 a) y 4.9 b), el pico no es totalmente simétrico, el lado derecho tiene otras contribuciones que posiblemente son debidas al fósforo interno del LED.

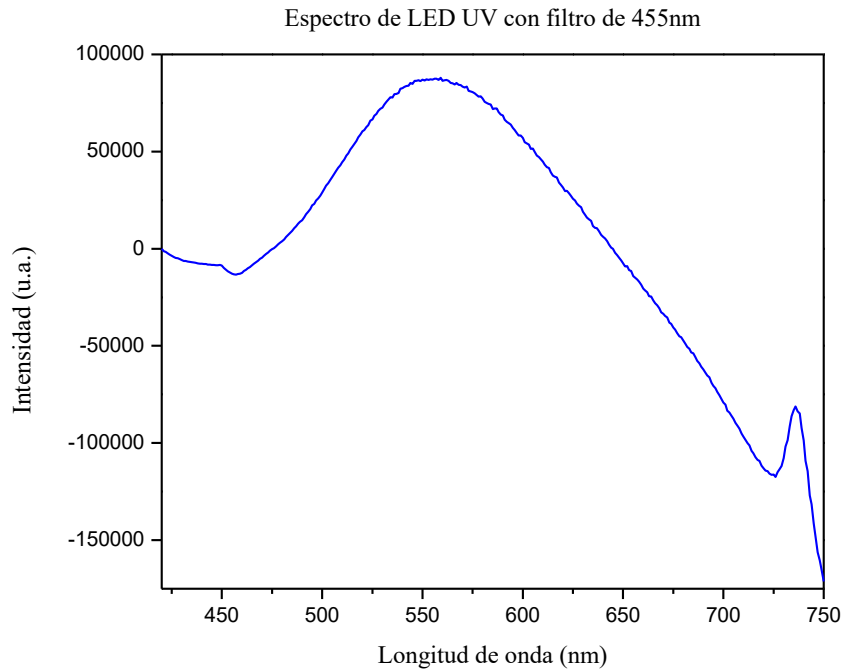


Figura 4.10. Espectro de emisión del LED UV con un filtro de 455 nm.

En la figura 4.10 se observa el espectro de emisión del LED UV con un filtro de 455 nm. Alrededor de 736 nm se observa un pico que parece no tener un origen claro pues en este intervalo espectral es poco probable que la emisión proveniente del fósforo interno del LED pueda alcanzar un máximo como se muestra en la figura 4.10. Analizando la longitud de onda en donde se encuentra el segundo máximo, 736 nm, es notable que es exactamente el doble de la longitud de onda del máximo del espectro de emisión del LED UV, 368 nm, como se aprecia en la figura 4.9 a). Es razonable suponer que el pico aquí mencionado proviene de un armónico de la emisión principal del LED generado en los dispositivos del detector.

Para poder montar el fósforo en nuestro dispositivo, con el LED UV como fuente de estimulación, fue necesario colocar el fósforo entre dos cubre objetos de cuarzo ya que este último, como mostramos en la figura 4.3, permite el paso de la radiación UV, de modo que no interfiere con ésta y es bastante eficiente en la transmisión de la luz. Para establecer el efecto del cuarzo en el espectro del LED, se midió un espectro de la luz proveniente del LED cuando esta pasa a través de los dos cubre objetos de cuarzo (figura 4.11).



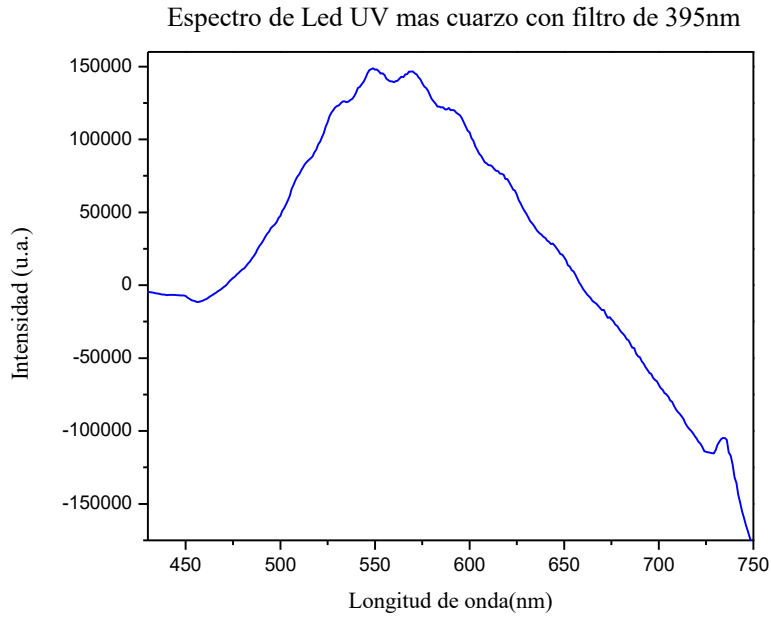


Figura 4.11. Espectro de emisión del LED UV a través de los cubre objetos de cuarzo y con filtro de 395 nm.

Para realizar el último espectro primero fue necesario colocar, de manera uniforme, el fósforo entre los dos cubre objetos de cuarzo. Para ello se suspendió el fósforo en alcohol y se colocaron algunas gotas de esta suspensión sobre un cubre objetos. Cuando el alcohol se evaporó se colocó el segundo cubre objetos encima del primero con el fósforo y se fijaron como se ilustra en la figura 4.12.

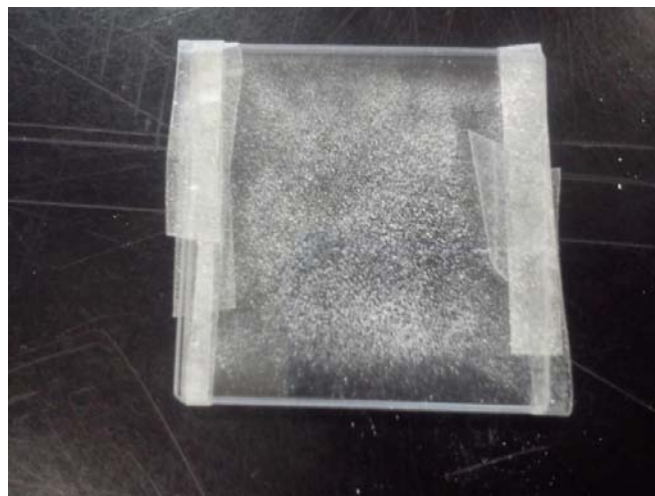


Figura 4.12. Fósforo  $Zr_{0.99}Dy_{0.01}.O_{1.995}$  colocado de manera uniforme entre los cubre objetos de cuarzo.

El fósforo encapsulado por los cubre objetos de cuarzo fue excitado por el LED UV. Dado que al utilizar el filtro de 455 nm no fue posible remover la componente del fósforo intrínseco del LED, el espectro obtenido presentó las componentes espectrales correspondientes a los fósforos  $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_{1.995}$  y el propio del LED. Para resolver esta situación, al espectro de emisión del fósforo  $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_{1.995}$  que se obtuvo mediante la excitación del LED UV, se le sustrajo la respuesta espectral del LED UV que no fue posible remover a través de filtros. El espectro obtenido se muestra en la figura 4.12.

Como se puede apreciar en la figura anterior, se observan las principales bandas de emisión del  $Dy^{3+}$  en 484 nm, 584 nm y 686 nm. Que corresponden a las transiciones  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ ,  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  y  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ , respectivamente. Este espectro es muy similar al que se presentó en la figura 4.5, demostrando que la luz que emite el LED UV es adecuada para excitar el  $Dy^{3+}$ .

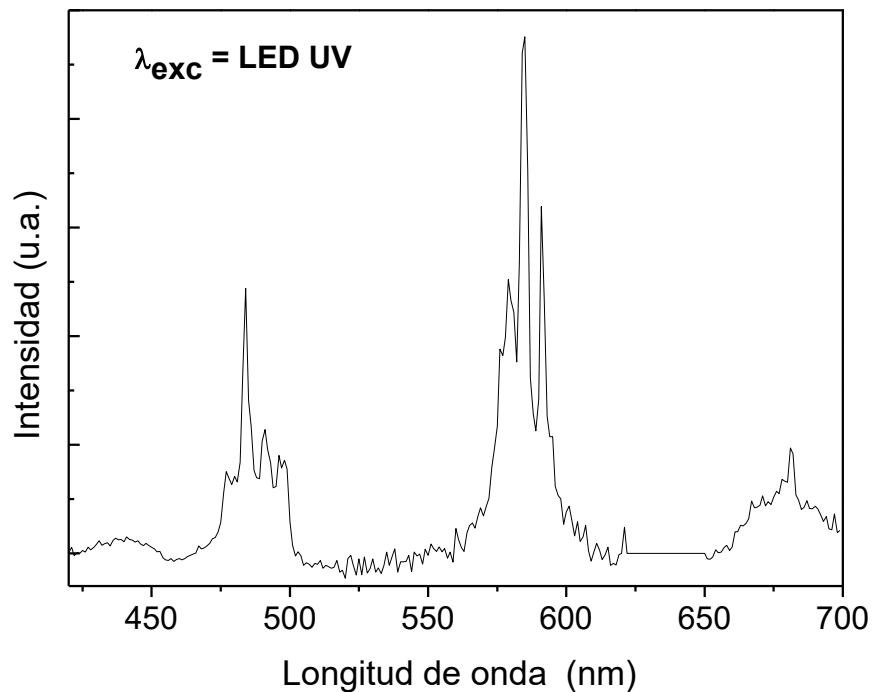


Figura 4.13 Espectro de emisión del dispositivo experimental. Previamente fue necesario hacer la resta espectral de la respuesta del LED UV que no se pudo remover con los filtros. En este espectro la luz que estimula al fósforo es proveniente del LED UV.

#### 4.4 Caracterización fotométrica

Las coordenadas de color en el diagrama CIE 1931 así como la temperatura de color correlacionada fueron calculadas con el objetivo de conocer las características fotométricas del fósforo estudiado. En la figura 4.14 se muestra el diagrama cromático del fósforo  $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_{1.995}$ . Los parámetros mencionados previamente se calcularon por el método espectrofotométrico del que hace uso el programa Chromaticity que funciona en Matlab.

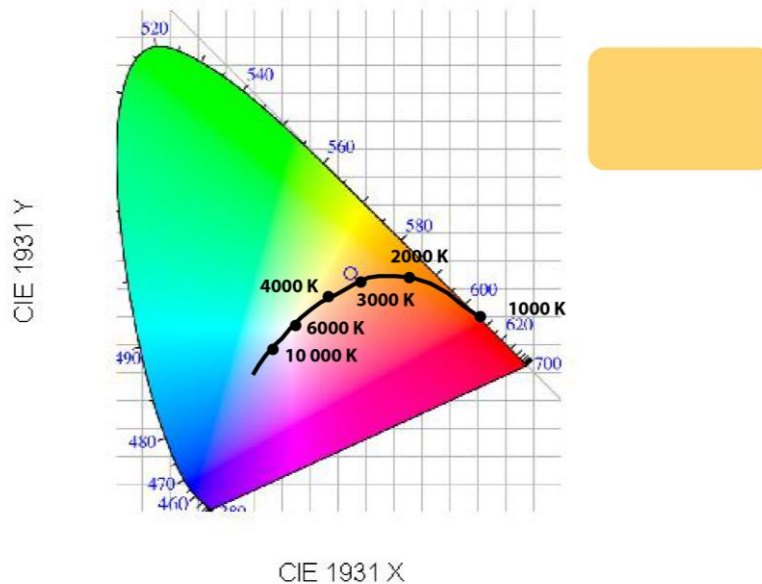


Figura 4.14. Diagrama CIE 1931 con el punto correspondiente a la emisión del fósforo  $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_{1.995}$ . También puede apreciarse el color de la luz en el recuadro. Además se presenta el locus Planckiano de un cuerpo negro a diferentes temperaturas. Se nota que el punto de la luz del fósforo está muy próximo a la emisión de un cuerpo negro a 3000 K.

Las coordenadas de color son  $x = 0.450531$  ,  $y = 0.432083$ . El punto con las coordenadas mencionadas se encuentra muy próximo al punto perteneciente al locus planckiano con temperatura de 3000 K, como se aprecia en la figura 4.13. Los puntos pertenecientes al locus Planckiano en el diagrama CIE 1930, corresponden a la emisión de un cuerpo negro a diferentes temperaturas. La luz proveniente del fósforo  $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_{1.995}$  estimulado por luz ultravioleta de 368 nm es de color blanco cálido con una temperatura de color cercana a los 3000 K, como se observa en la figura 4.14, de tal modo que, como se supuso, las tres

emisiones características del  $Dy^{3+}$  en la matriz  $ZrO_2$  y sus intensidades relativas, como se muestra en la figura 4.13, producen una luz blanca cálida con buenas propiedades de color de modo que en dicho sentido podría ser utilizada como un fósforo de LED's comerciales de color blanco para interiores. A pesar de ello hay un conjunto de parámetros que deberían ser evaluados para cumplir con los requisitos de dichos sistemas de iluminación. Dos que no fueron considerados aquí por estar fuera del alcance de este trabajo, pero de importancia crucial, son la eficiencia de la conversión de la luz del LED UV en luz asociado a la emisión del  $Dy^{3+}$  en el óxido de circonio y el efecto de la temperatura en dicha eficiencia.

## 5. Conclusiones

- El óxido de circonio dopado con  $\text{Dy}^{3+}$  preparado mediante el método de Pechini con composición  $\text{Zr}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{O}_{1.995}$  y tratado a una temperatura de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  dio lugar a la formación de fases propias del  $\text{ZrO}_2$  indicando la incorporación del lantánido a la estructura cristalina del  $\text{ZrO}_2$ .
- El análisis mediante la técnica de refinamiento de tipo Rietveld del patrón de difracción de rayos X permitió cuantificar la presencia, en términos de concentración en peso, de aproximadamente un 83 % de fase tetragonal y un 17 % de fase monoclinica, y de tamaños de cristal promedio de alrededor de 20 nm para cada una de dichas fases cristalinas.
- A partir de los espectros de fotoluminiscencia se estableció que el fósforo se puede excitar en un conjunto de longitudes de onda de la región ultravioleta y visible y que emite en tres bandas correspondientes al azul verdoso ( ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ ), amarillo ( ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ ) y rojo ( ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ ).
- El espectro de emisión está dominado por la transición  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  en la que  $\Delta J = 2$ , es decir, corresponde a una transición hipersensible, lo cual está en concordancia con el hecho de que buena parte del  $\text{Dy}^{3+}$  está ocupando la posición del  $\text{Zr}^{4+}$  que tanto en la fase tetragonal como en la monoclinica corresponden a un sitio de baja simetría.
- Con la intención de emular en forma muy básica a un dispositivo de iluminación de estado sólido bajo el concepto LED + fósforo, se construyó un dispositivo a partir de un LED UV comercial cuyo máximo de emisión está 368 nm con el fin de excitar las transiciones  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2}$  y  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{7/2}$  del  $\text{Dy}^{3+}$  incorporado en el  $\text{ZrO}_2$ .
- Mediante la excitación del  $\text{Zr}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}\text{O}_{1.995}$  con el LED UV se activó la emisión del  $\text{Dy}^{3+}$  a través de las transiciones  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ , que corresponden al azul verdoso, amarillo y rojo.
- El espectro de emisión se analizó respecto a su distribución espectral como función de la longitud de onda para determinar sus coordenadas de color CIE 1931. El

resultado es  $x = 0.450531$  ,  $y = 0.432083$ . Estos valores corresponden a un punto muy cercano a una temperatura de color de 3000 K en el locus planckiano, lo que le confiere al  $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_{1.995}$  excitado a través del LED UV un aspecto blanco cálido.

- La conclusión general de este trabajo se resume en que probamos que es posible excitar al  $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_{1.995}$  con un LED UV comercial (máximo en 368 nm) para producir luz blanca cálida con un buen aspecto de color.

## Anexo

### Introducción

En esta sección se describe como se realizó y utilizó el dispositivo para acoplar el LED UV al espectrofluorímetro, al cual se le colocó encima el fósforo  $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_{1.995}$ .

Previamente a la realización de los espectros de emisión y excitación del fósforo, fue necesario examinar diversos LED's ultravioleta comerciales para obtener uno con la longitud de onda adecuada para excitar al fósforo. Mediante el análisis del espectro de excitación del fósforo, figura 4.4, se sabía que se necesitaba un LED con emisión en una longitud de onda cercana a los 366 nm que es donde se encuentra el pico de la zona de excitación.

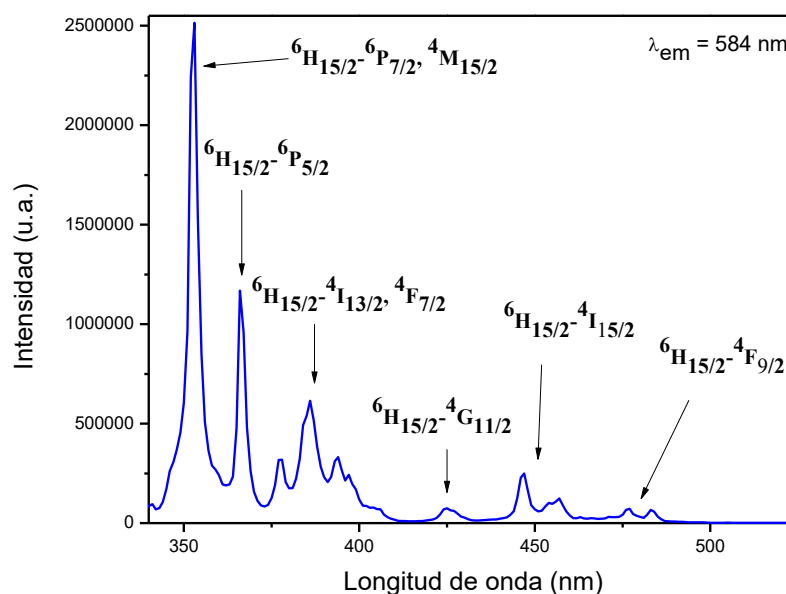


Figura 4.4. Espectro de excitación del fósforo  $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_{1.995}$  en un intervalo de 360 nm a 525 nm.

Después de examinar y comparar diferentes LED's UV se encontró uno con características adecuadas, estas se presentan en la tabla A.1. Como se puede notar, la longitud de onda está en el intervalo de 365-370 nm, lo cual es bastante aceptable en comparación de los 366 nm del pico de máxima absorción del fósforo. Cabe señalar que de los LED's UV que se

comercializan en tiendas de electrónica e iluminación especializadas, las mínimas longitudes de onda están entre 390 nm a 400 nm. El LED con las características de la tabla A.1 se adquirió a través de internet y es de origen chino, este se muestra en la figura A.1.

<b>Voltaje DC</b>	<i>3.4V-3.8V</i>
<b>Corriente DC</b>	<i>700mA</i>
<b>Longitud de onda</b>	<i>365nm-370nm</i>
<b>Ángulo de visión</b>	<i>120°</i>
<b>Potencia</b>	<i>3 W</i>

Tabla A.1. Características del LED ultravioleta comercial para la estimulación del fósforo  $Zr_{0.99}Dy_{0.01}O_{1.995}$ .

Posteriormente, se midió el espectro de emisión del LED UV mencionado, este se puede ver en la figura 4.9 a), de esta manera se corroboró la longitud de onda. Analizando la figura 4.9 a) se observa que la longitud de onda del LED fue de 368 nm, como se mencionó en la Sección 4.3, por lo tanto es adecuado para excitar al fósforo como se había supuesto.

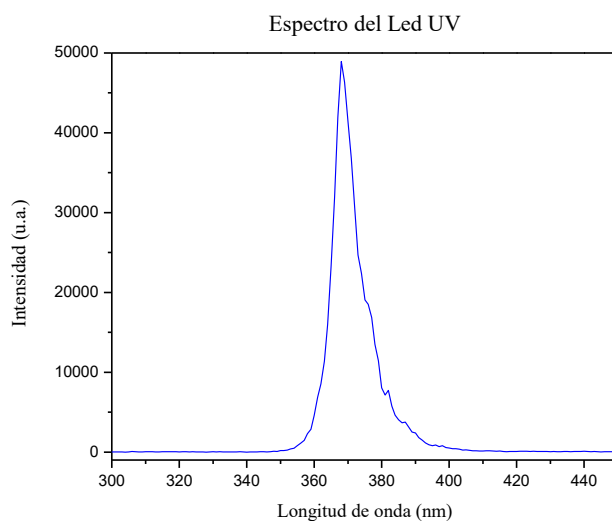


Figura 4.9. a) Espectro de emisión del LED UV.



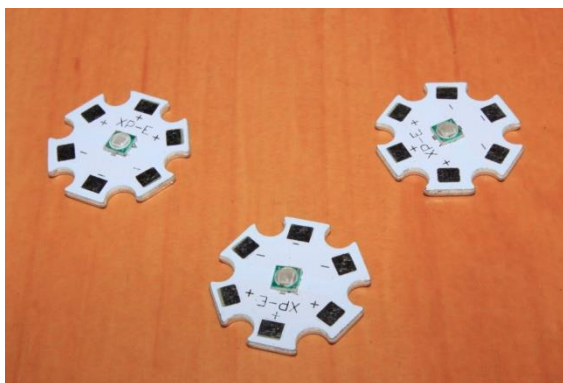


Figura A.1. LED's UV utilizados en este trabajo. Su longitud de onda es de 368 nm.

### Construcción y diseño de la fuente para el LED

Una vez obtenido el LED, fue preciso idear una manera de hacerlo compatible con el espectrofluorímetro para realizar la caracterización espectroscópica del fósforo. El dispositivo que se implementó debería cumplir una serie de propiedades:

1. Acoplar apropiadamente el LED a una de las ventanas auxiliares del EF, de forma que al colocar el dispositivo en la montura respectiva, como se aprecia en la figura A.6, se garantice la correcta alineación del LED y el detector del EF.
2. Modular la intensidad de la emisión del LED con la finalidad de mejorar la calidad de los espectros de emisión del LED y del fósforo excitado por éste.
3. Permitir un fácil y cómodo control del dispositivo. Es necesario que la colocación del dispositivo pueda ejecutarse rápidamente y el manejo se pueda hacer incluso con una mano.

Para cumplir con las características mencionadas se generó el dispositivo mostrado en la figura A.3. La primera parte del dispositivo consiste de la caja de controles la cual permitió manipular al mismo. Como puede verse en la figura A.2 la caja de control consiste únicamente de una batería de ion de litio de 3.7V, que es un voltaje conveniente para el LED, un interruptor y un potenciómetro para regular gradualmente la corriente que le llega al LED y de esta manera modular la intensidad luminosa del mismo. De la caja de control sale un cable con la señal de alimentación hacia el LED.



a)

b)

Figura A.2. Caja de control del dispositivo experimental. En las imágenes pueden apreciarse la batería Li-ion, el interruptor y el potenciómetro colocados dentro de una caja para componentes electrónicos.

Para acoplar el LED a la ventana del EF se tomó una de las tapaderas circulares de las ventanas del EF como una muestra y se fabricó en un torno una pieza circular de aluminio similar. La pieza nueva debería de tener cuatro agujeros para colocar tornillos en las mismas posiciones que el puerto del EF, esta pieza puede verse en la figura A.3. En el centro de la pieza de aluminio torneada se hizo una cavidad circular concéntrica del mismo tamaño que el diámetro del LED, figura A.3, de esta forma, al estar justo al centro de la pieza circular se garantiza que el LED estará alineado con el detector pues la montura en la que se colocan las tapaderas del EF están diseñadas para que al colocar un elemento externo en esa posición se alinee con el detector del EF.



Figura A.3. Dispositivo experimental. En la foto aparece la caja de control y el LED UV montado justo al centro de la pieza circular de aluminio que se fabricó.

En la figura A.4 puede apreciarse el arreglo experimental que se montó en el EF. Hizo falta fabricar otra pieza de aluminio que se coloca encima de la primera para poder sujetar al fósforo encima del LED. La pieza negra mostrada en la figura A.4 es la tapadera original de la ventana auxiliar del EF.



Figura A.4. Dispositivo experimental colocado en la tapa del EF. En la imagen puede verse la luz proveniente del LED.

Puede verse en la figura A.5 la luz proveniente del LED en el arreglo experimental, la cual fue capaz de excitar al fósforo y llegar al detector. Se aprecia una luz de un tono verde y azul, ésta proviene realmente del fósforo del LED. Como se discutió en la Sección 4.3, el LED tiene un fósforo que absorbe parte de la radiación ultravioleta y la re-emite como de radiación visible, esta luz es sólo una pequeña fracción de la intensidad total del LED, la mayor parte no la estamos viendo.



a)

b)

Figura A.5. Luz procedente del LED en el dispositivo experimental.

Para finalizar con la descripción del dispositivo experimental que se desarrolló, se muestra en las figura A.6 a) y A.6 b) el arreglo experimental montado en el EF. En las figuras A.6 c) y A.6 d) se observa que la luz proveniente del LED efectivamente incide en el centro de la lente del detector del EF, con lo que concluimos que las tres exigencias que debía cumplir el dispositivo están satisfechas.



Figura A.6. a) Vista lateral del dispositivo montado en la ventana auxiliar del EF. b) Dispositivo colocado en su posición. c) y d) Puede apreciar se que la luz procedente del LED incide en el centro del detector del EF.

### Caracterización

Una vez descrito el dispositivo experimental que se desarrolló en este trabajo ahora se presenta la caracterización que se le hizo. Fue utilizado un espectroradiómetro PS-300 de Apogee Instruments, como se muestra en la figura A.7, con la finalidad de medir el cambio en la intensidad absoluta en diferentes longitudes de onda del espectro electromagnético producido por el LED con el cambio de la corriente de alimentación del mismo.

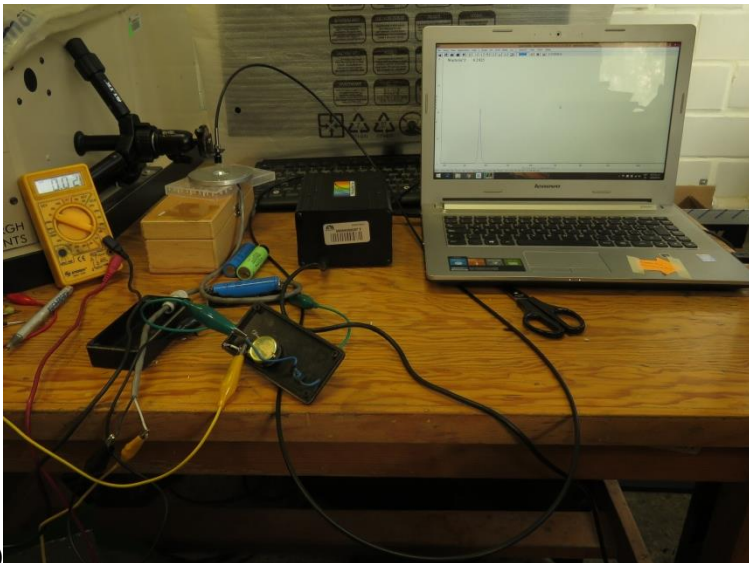
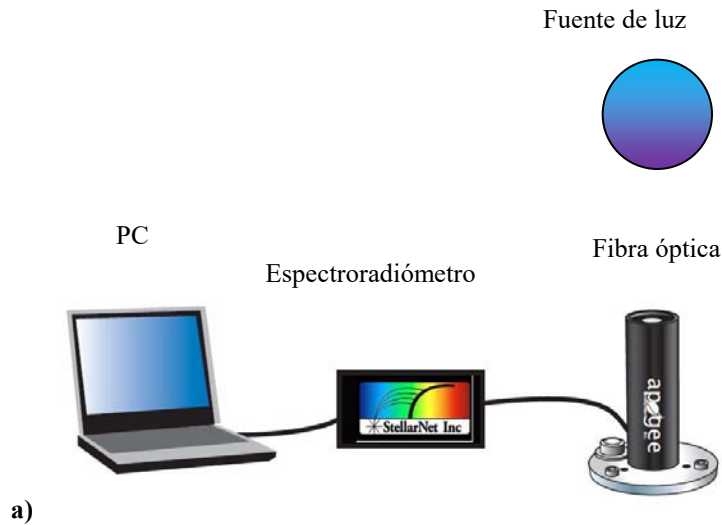


Figura A.7. a) Esquema del funcionamiento del dispositivo de Apogee Instruments: este consta de una fibra óptica capaz de transmitir la señal luminosa al detector del espectroradiómetro y mediante un cable USB éste transfiere la información del espectro a una computadora. b) Fotografía del arreglo experimental con todos los elementos concernientes al espectroradiómetro además del LED, la caja de control y un multímetro para medir la corriente eléctrica. Para medir la corriente es necesario conectar el multímetro en serie con el LED, debido a esto se tuvo que abrir la caja de control del último.

Antes de realizar cualquier tipo de espectro con el espectroradiómetro, hace falta determinar dos cantidades, obtener un espectro muestra del fondo y el tiempo de integración. Para el espectro de muestra de fondo simplemente el equipo hizo un espectro de la luz ambiental y tomó este como referencia para los espectros del LED que se

midieron, de esta forma el espectro final presenta únicamente la radiación del LED ya que se le ha restado la luz de fondo. El tiempo de integración controla la cantidad de luz que llega al detector. Un tiempo de integración que es demasiado alto expone al detector más allá de su rango máximo de detección y satura las lecturas. Un tiempo de integración pequeño disminuye la exposición y dificulta la toma de lecturas claras. El mínimo tiempo de integración que el equipo de Apogee Instruments es capaz de resolver es de 1 ms por cada evento, es importante fijar este tiempo pues podríamos obtener espectros saturados en ciertas posiciones espectrales, de hecho esto ocurrió con el LED ya que al emitir en una región espectral muy acotada en torno a los 368 nm y dada su potencia de 3 W, la mayoría de los espectros realizados presentaban saturación. Es recomendable fijar el mayor tiempo de integración sin que se presente la saturación.



a)

b)

Figura A.8. a) Colocación del LED y la fibra óptica, esta se hizo cuidadosamente para asegurar que la fibra óptica recibiera la máxima intensidad de la luz proveniente del LED. b) Se midió la corriente de alimentación del LED, después del potenciómetro de la caja de control del LED, para registrar como cambia la intensidad del LED al cambiar la corriente.

Para montar el arreglo experimental mostrado en la figura A.8 a) se posicionó el tripié que sujeta una fibra óptica del espectroradiómetro encima del LED y lo más cerca posible, de manera que la luz proveniente del LED incida en la fibra normalmente, figura A.8 a). La señal luminosa recibida en la fibra se envía al espectroradiómetro, analizada y mediante el

software SpectraWiz es posible estudiar la intensidad de la radiación incidente en la fibra óptica, en este caso provienen del LED, mediante un espectro donde se presenta en el eje vertical la irradiancia, o intensidad luminosa, contra longitud de onda en el eje horizontal. Para medir la corriente que llega al LED, se conectó en serie un múltímetro a la caja de control del dispositivo experimental en la posición de corriente directa, todo el arreglo experimental descrito previamente se muestra en la figura A.8 b).

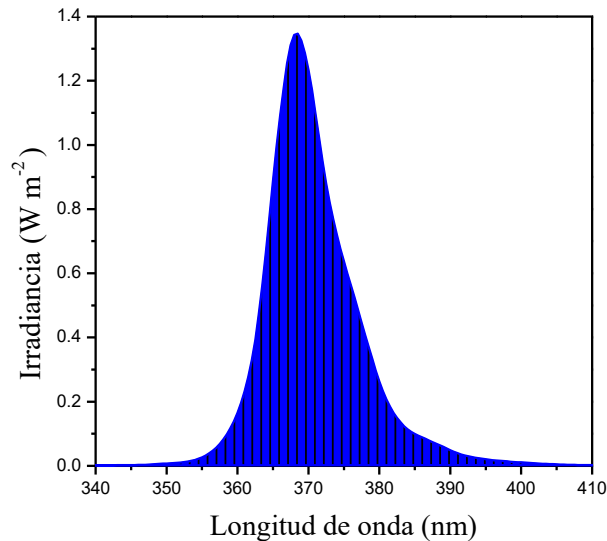


Figura A.9. Espectro del LED obtenido con el espectroradiómetro cuando la corriente de alimentación fue de 60 mA. El área bajo de la curva, en la región del pico, se calculó para obtener una relación entre esta variable y la corriente que se le suministra al LED.

Con la finalidad de analizar la intensidad de la luz proveniente del LED en función de la corriente que se le suministra, se generaron seis espectros con diferentes condiciones en la corriente. La corriente mínima fue de 10 mA y la máxima de 60 mA. Todos los espectros tuvieron las mismas condiciones de luz de fondo y tuvieron el mismo espectro muestra de referencia. El tiempo de integración fue de 120 ms en todos los espectros, con este valor ya no se presentó saturación en los espectros incluso en el más intenso que corresponde a 60 mA. En la figura A.8 b) se observa la medición de la corriente que se suministra al LED.

En la figura A.9 se observa el espectro obtenido con el espectroradiómetro mediante el montaje descrito previamente. Para establecer la relación entre la irradiancia del LED y la

corriente de alimentación fue necesario calcular el área debajo de la curva en la región de máxima intensidad, es decir debajo del pico, ya que esta es una medida más apropiada con la cual es posible relacionar la irradiancia y la corriente de alimentación. De esta manera se toma en cuenta la forma del pico y la contribución en todo el intervalo espectral al que corresponde el mismo, obteniendo una mejor caracterización del espectro electromagnético del LED.

Corriente (mA)	Área debajo del pico ( $10^{-9} \text{ Wm}^{-1}$ )
10	2.42
20	6.34
30	7.66
40	10.18
50	13.42
60	16.32

Tabla A.2. Seis diferentes valores de la corriente de alimentación del LED y las áreas bajo el pico respectivas.

En la tabla A.2 se presentan los valores obtenidos de las áreas bajo el pico de los seis espectros de irradiancia. Puede notarse que hay una relación directamente proporcional del área bajo el pico con la corriente de alimentación del LED. En la figura A.10 se graficaron los seis valores del área bajo el pico y la corriente. Claramente se observa que hay una tendencia lineal entre las dos variables.

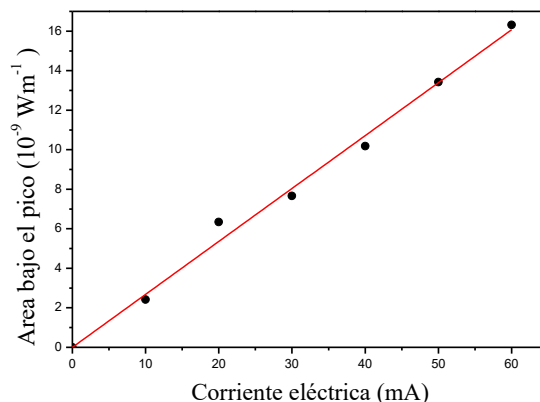


Figura A.10. Gráfica del área bajo el pico del espectro Vs la corriente de alimentación del LED. Hay una buena aproximación lineal entre la relación de las dos variables.



En resumen, el dispositivo experimental que se fabricó en este trabajo cumple con las características que se plantearon para hacer uso óptimo y sencillo del mismo. Durante la caracterización se observó que existe una relación lineal entre la corriente que alimenta al LED y la intensidad del mismo como era de suponerse. Así mismo se corroboró la longitud de onda en la que existe máxima intensidad de la radiación procedente del LED.

## Referencias

- Apogee instruments, 2016. Spectroradiometers Manual PS-100 (350 - 1000 nm), PS-200 (300 - 800 nm), PS-300 (300 - 1000 nm). Consultado en: [http://www.apogeeinstruments.co.uk/content/PS-100\\_200\\_300manual.pdf](http://www.apogeeinstruments.co.uk/content/PS-100_200_300manual.pdf)
- Beiser, A., 2003. Concepts of Modern Physics. Editorial McGrawHill, 6ª edición, 529 p.
- Blasse, G., Grabmaier, B. C., 1994. Luminiscent Materials. Editorial Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 227 p.
- Cheary, R.W., Coelho, A.A., 1992. A Fundamental Parameters Approach to Xray Line-Profile Fitting. Journal of Applied Crystallography 25, p. 109-121.
- Coltrin, M. E., Armstrong, A. M., Brener, I., Chow, W. W., Crawford, M. H., Fischer, A. J., Kelley, D., Koleske, D., Lincoln, L. J., Martin, J., Nyman, M., Schubert, F., Shearohwer, L., Subramania, G., Tsao, J., Wang, G., Wierer, J., Wright, J. B., 2014. Energy Frontier Research Center for Solid-State Lighting Science: Exploring New Materials Architectures and Light Emission Phenomena. Journal of Physical Chemistry C 118 (25), p. 13330-13345.
- Crawford, M. H., Wierer, J. J., Fischer, A. J., Wang, G. T., Koleske, D. D., Subramania, G. S., Coltrin, M. E., Tsao, J. Y., 2015. Lighting: Toward Smart and Ultra-Efficient Materials, Devices, Lamps and Systems in Andrews, D. L. (Ed.), Photonics Volume 3: Photonics Technology and Instrumentation” Editorial John Wiley and Sons, Inc., 544 p.
- Cruz, D., Chamizo, J. A. y Garritz, A., 1986. Estructura atómica. Un enfoque químico. Ed. Fondo Educativo Interamericano, 820 p.
- Cullity, B. T., 1978. Elements of X-RAY DIFFRACTION. Ed. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 555 p.
- Dabrowski, W., Grybos, P., Hottowy, P., Swientek, K., Wiacek, 1997. Nuclear Instruments and Methods in Physic. Research., Sect. A 2003, 512, 213.4554.

- Danks, A. E., Hall, S. R., Schnepf, Z., 2016. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons* 3, 91-112.
- Díaz, T. L., De la Rosa, E., Salas, P., Romero, V. H., Ángeles, C. C., 2008. Efficient photoluminescence of Dy<sup>3+</sup> at low concentrations in nanocrystalline ZrO<sub>2</sub>. *Journal of Solid State Chemistry* 181, p. 75–80.
- Dorenbos, P., 2014. The electronic structure of lanthanide doped compounds with 3d, 4d, 5d, or 6d conduction band states. *Journal of Luminescence* 151, p. 224-228.
- Dutta, S., Sharma, S. K., 2013. Luminescence and photometric characterization of K<sup>+</sup> compensated CaMoO<sub>4</sub>: Dy<sup>3+</sup> nanophosphors. *Dalton Transactions* 42 (26), p. 9654-9661.
- George, N. C., Denault, K. A., Seshadri, R., 2013. Phosphors for Solid-State White Lighting. *Annual Review of Materials Research* 43, p. 481-501.
- Gschneidner, K. A., y Eyring, L. (Eds.), 1998. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, volume 25. Editorial Elsevier, 492 p.
- González, G., F., López, J. R., sin publicar. Luminescence tuning of Dy<sup>3+</sup> incorporated into ZrO<sub>2</sub> and Zr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> for potential application in white lighting.
- Hölzer, G., Fritsch, M., Deutsch, M., Härtwig, J., Förster, E., 1997. K $\alpha$ <sub>1,2</sub> and K $\beta$ <sub>1,3</sub> x-ray emission lines of the 3d transition metals. *Physical Review* 56, p. 45-54.
- Humphreys, C. J., 2008. Solid-State Lighting. *Materials Research Society* 33, p. 459-470.
- Järvinen, M., 1993. Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect. *Journal of Applied Crystallography* 26, p. 525-531.
- Kittel, C., 2005. *Introduction to Solid State Physics*, 8ª edición. Editorial John Wiley and Sons, Inc., 679 p.
- López, P. G., 2014. Caracterización óptica y estructural de la solución sólida Sr<sub>1-1.5(x+y)</sub>Yb<sub>x</sub>PryTiO<sub>2</sub>. Tesis de maestría. D.F. México. Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Materiales, 67 p.

- Martín, P. A., 2016. El Diodo. Apuntes para la carrera de Ingeniería Industrial. Oviedo, España. Universidad de Oviedo. Consultado en: [http://www.unioviedo.es/ate/alberto/semiconduc\\_Telem.pdf](http://www.unioviedo.es/ate/alberto/semiconduc_Telem.pdf)
- Martínez, R. C., Guzmán, J., Rivera, T., Cerón, P., Montes, E., Guzmán, D., García-Hipólito, M., Falcony, C., Azorín, J., 2014. Propiedades luminiscentes en películas de  $ZrO_2:Dy$  en XIV Simposio Internacional sobre Dosimetría de Estado Sólido. Encuentro Internacional de Física Médica y Protección Radiológica. Libro de resúmenes. Cusco, Perú, 13 – 16 de abril, p. 47.
- Molina, M. H., 2015. Fuente de Iluminación de alta eficiencia. Proyecto terminal. D.F. México. Universidad Autónoma Metropolitana Campus Iztapalapa, 57 p.
- Proyecto Antonio de Ulloa, 2016. Números Cuánticos. Consultado en: <http://recursos.cnice.mec.es/quimica/ulloa1/cursoulloa/cuarto/pdf/u2.pdf>
- Lamas, D.G., Walsoe de Reza, N.E., 2000. X-ray diffraction study of compositionally homogeneous, nanocrystalline yttria-doped zirconia powders, *Journal of Materials Science* 35, p. 5563-5567.
- McCusker, L. B., Von Dreele, R. B., Cox, D. E., Louër, D., Scardi, P., 1999. Rietveld refinement guidelines, *Journal of Applied Crystallography* 32, p. 36-50.
- Muñoz, T. J. A., 2012. Una visión general de los cerámicos de circonia – estructura, propiedades y aplicaciones. *Revista Colombiana de Materiales* 2, p. 1-18.
- Quintanilla, M. M., 2010. Caracterización espectroscópica y aplicaciones de la conversión infrarrojo-visible en  $LiNbO_3$  y  $YF_3$  activados con iones  $Tm^{3+}$  y  $Er^{3+}$ . Tesis de Doctorado. Madrid, España. Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, 401 p.
- Schubert, E. F., 2006. Materials Challenges for Solid-State Lighting en American Physical Society March Meeting. Baltimore, Estados Unidos, 13-17 marzo. Consultado en [https://www.aps.org/meetings/multimedia/upload/Materials\\_Challenges\\_for\\_Solid\\_State\\_Lighting\\_Schubert.pdf](https://www.aps.org/meetings/multimedia/upload/Materials_Challenges_for_Solid_State_Lighting_Schubert.pdf).
- Setlur, A. A., 2009. Phosphors for LED-based Solid-State Lighting. *The Electrochemical Society Interface*, p. 32-36.

- 
- Setlur, A. A., Duclos, S., Shiang, J., Srivastava, A. M., Comanzo, H. A., Weaver, S. E., Becker, C. A., Soules, T. 2005. Rules for efficient light sources using phosphor converted LEDs. Patente US 7884382 B2. Consultado en: <https://www.google.ch/patents/US7884382>.
- Setlur, A., Brewster, M., García, F., Hill, C., Lyons, R., Murphy, J., Stecher, T., Stoklosa, S., Weaver, S., Happek, U., Aesram, D., Deshpande, A., 2012. Optimized Phosphors for Warm White LED Light Engines. Final Technical Report to U.S. Department of Energy, 49 p.
- Toby, B.H., 2006. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?. *Powder Diffraction* 21, p. 67–70.
- TOPAS V4.2, 2009. General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany.
- Winterer, M., Delaplane, R., McGreevy, R., 2000. X-ray diffraction, neutron scattering and EXAFS spectroscopy of monoclinic zirconia: analysis by Rietveld refinement and reverse Monte Carlo simulations, *Journal of Applied Crystallography* 35, p. 434-442.