



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE FÍSICA

“La emisión azul del tulio trivalente y su participación en la emisión al blanco del HfO_2 codopado”.

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES.

PRESENTA:
ING. MIGUEL ERICK MOLINA VELÁZQUEZ

TUTOR PRINCIPAL
DR. JOSÉ MANUEL HERNÁNDEZ ALCÁNTARA
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

COMITÉ TUTOR
DR. MANUEL GARCÍA HIPÓLITO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

DR. OCTAVIO ÁLVAREZ FRAGOSO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, MARZO 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Dedicatoria

El empeño de seguir adelante, las ganas de enfrentarme a nuevos retos tanto académicos, profesionales y personales, el autoestima inquebrantable, el respeto y honestidad, son algunas de las virtudes y cualidades que me han inculcado desde que tengo memoria. Ustedes siempre han sido mi ejemplo a seguir. Disculpen si muchas veces no me di cuenta de su esfuerzo y sacrificio, si no aproveché los momentos o las oportunidades, sin embargo el tiempo y la vida misma se ha encargado de hacerme ver y valorar el par de hermosas personas que tuve la suerte de tener como padres. En agradecimiento a su amor, cariño y comprensión les dedico este trabajo como un intento de llegar a ser ese hijo que merecen tener. Este logro es para ustedes, mamá y papá, los amo.

Juanita y Gustavo.

Agradecimientos

Muchas gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México, al Instituto de Investigaciones en Materiales y al Instituto de Física por abrirme sus puertas y brindarme la oportunidad de superarme académicamente mediante la realización de este posgrado.

Para la realización de este trabajo es importante resaltar el apoyo de mi asesor de tesis, el Dr. José Manuel, quien en todo momento tuvo disposición de ayudarme y bríndame el tiempo y sus conocimientos para seguir adelante con este proyecto. Le doy las gracias por la paciencia y por facilidades que me brindó, es usted una gran persona.

A los miembros del comité de jurado por aceptar ser parte del mismo, por la disposición mostrada durante la revisión, la amabilidad con la que me atendieron y por la sus atinadas correcciones.

A mi comité tutor, el Dr. Octavio Álvarez por aceptar ser parte del proyecto y en especial al Dr. Manuel García por tomarse el tiempo de enseñarme y proporcionar las instalaciones y equipo para el desarrollo del proyecto, además de ser una gran persona.

Al Prof. Marco Bettinelli por permitirme realizar una estancia académica en la Università Di Verona, por orientarme en la realización del trabajo y brindarme hospedaje. También me gustaría agradecer a todo el departamento de Biotecnología, en especial a la Dra. Irene Carrasco y al Dr. Paolo Cortelletti quienes me ayudaron, me enseñaron y brindaron su amistad.

Para el departamento de estado sólido del Instituto de Física, al Dr. Enrique Camarillo, Lituania Pérez y Axel Aquino, por su ayuda y amistad.

Gracias familia por su incondicional apoyo y cariño, en especial a mi hermano Emmanuel, mi cuñada Betzabé y a mi sobrino Leo, saben que siempre contarán conmigo.

A mi novia Gabi por su cariño, por ser una parte importante durante todo el posgrado, por motivarme y ayudarme, pero sobre todo estar a mi lado.

A mis compañeros y amigos de posgrado, en especial a David Hinojosa por los buenos momentos compartidos y por su valiosa ayuda. Muchas gracias a todos mis amigos que me han acompañado toda la vida, desde la primaria hasta la fecha.

Agradezco fuerte mente al CONACYT y del PAEP por el apoyo económico que me otorgaron durante el posgrado y la realización mi estancia académica. Sin duda este tipo de apoyos son decisivos a la hora de tomar la decisión de estudiar un posgrado.

“Por mi raza hablará el espíritu”

José Vasconcelos.

ÍNDICE

Antecedentes	iii
Objetivos	iv
CAPÍTULO I.....	1
METODOLOGÍA DE SÍNTESIS.....	1
1.1 Síntesis Hidrotermal	1
Definición.....	1
Principales Parámetros de Síntesis	2
CAPÍTULO II.	6
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	6
2.1 Espectrofotómetro	6
2.2 Espectrofluorímetro.....	8
2.3 Difracción de Rayos X.....	10
2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	13
2.5 Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)	15
CAPÍTULO III.....	17
PRINCIPIOS BÁSICOS	17
3.1 Óxido de Hafnio	17
3.2 Luminiscencia.....	19
3.3 Términos Espectroscópicos.....	23
3.4 Propiedades Ópticas de Tierras Raras	29
Tulio Como Centro Luminiscente.....	31
Europio Como Centro Luminiscente.....	34
Terbio Como Centro Luminiscente.....	37
Disproσιο Como Centro Luminiscente.....	39
CAPÍTULO IV.....	42
DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS.....	42
4.1 Metodología Experimental del Óxido de Hafnio	42
4.2 Planeación Experimental.....	44
4.3 Resultados Rayos X	47
4.4 Resultados de Absorción Óptica.....	51

4.5 Resultados de Fotoluminiscencia.....	55
Codopaje Tm + Eu.....	56
Codopaje Tm + Tb.....	58
Codopaje Tm + Dy.....	61
Codopaje Tm + Tb + Eu	67
Codopaje Tm + Tb + Dy	69
4.6 Resultados SEM.....	71
4.7 Resultados EDS	73
CAPÍTULO V.....	76
CONCLUSIONES.....	76
Apéndice Diagrama de Color CIE 1931	79
Bibliografía.....	81

Antecedentes

El óxido de hafnio posee una gama de propiedades importantes como un índice de refracción relativamente alto (1.89); buena estabilidad mecánica, térmica y química; tiene una constante dieléctrica alta y una brecha prohibida de 5.68 eV. Estas características promueven su uso en aislantes eléctricos en dispositivos electrónicos y opto-electrónicos.

El óxido de hafnio se ha utilizado como red anfitriona de los iones de tierras raras y elementos de transición para producir eficientes materiales emisores de luz visible.

Los materiales luminiscentes eficientes se requieren en una amplia gama de usos, incluyendo las pantallas planas electro-luminiscentes, lámparas fluorescentes, pantallas de plasma, láseres, tubos de rayos catódicos, etc. Para esas aplicaciones es necesario producir materiales con alta eficiencia de emisión en los tres colores básicos: azul, verde y rojo. Y aún mejor, materiales con emisión blanca. Los óxidos luminiscentes basados en semiconductores y aislantes son muy prometedores para estas aplicaciones debido a los valores amplios de sus brechas de energía y a los valores bajos de sus absorbancias en la región visible del espectro, además de las ventajas propias de los óxidos (estabilidad química y térmica) respecto de otros compuestos como los sulfuros y oxisulfuros.

La síntesis por medio de rocío pirolítico ultrasónico del óxido de hafnio codopado con Tb^{3+} y Eu^{3+} ha sido estudiada en un trabajo previo arrojando resultados prometedores en la búsqueda de una emisión blanca [1].

Teniendo en cuenta el reporte de trabajos anteriores con el óxido de hafnio dopado, se espera tener emisiones similares al colocar como dopante al ion Eu^{3+} y Tb^{3+} pese a que el método de síntesis es distinto.

Al colocar como dopante al Tm^{3+} se espera observar una banda de emisión en 457 nm . Buscando la posibilidad de poder incorporar al Tm en codopaje con lantánidos (Dy, Eu y Tb) para tener una emisión blanca.

Objetivos

El objetivo de este trabajo es obtener un material luminiscente basado en HfO_2 , utilizando tulio (Tm^{3+}) y codopantes, por la técnica de síntesis hidrotermal. El propósito principal es que los dopantes emitan apropiadamente los colores básicos para lograr una emisión de luz blanca.

Como parte de este estudio es muy importante la caracterización del material obtenido, la caracterización estructural se realizará por difracción de rayos-X, la morfología superficial de la muestra se determinará por microscopía electrónica de barrido, la longitud de onda de absorción característica del material por espectrofotometría y los espectros de excitación y emisión por fotoluminiscencia [2, 3, 4].

CAPÍTULO I

METODOLOGÍA DE SÍNTESIS

1.1 Síntesis Hidrotermal

Las propiedades físicas y químicas de los materiales están fuertemente relacionadas con la forma y dimensionalidad de los mismos. Se sabe que los nanomateriales poseen propiedades peculiares. Por lo tanto la síntesis de materiales micro y nano es un tema importante de investigación. Los métodos convencionales para la fabricación de nanomateriales son Sol-Gel, deposición física de vapor (PVD), deposición química de vapor (CVD, síntesis hidrotermal, electrodeposición, técnicas de microondas, entre otros [5].

Definición

El término hidrotermal es de origen geológico y fue utilizado por primera vez por el geólogo británico, Sir Roderick Murchison (1792-1871), para describir la formación de rocas y minerales por la presencia de agua a una temperatura y presión elevadas proveniente del enfriamiento del magma. La comprensión de este fenómeno condujo al desarrollo de esta técnica. La síntesis hidrotermal, generalmente, se refiere a una síntesis por reacciones químicas de sustancias en una solución acuosa sellada y calentada a una temperatura entre 100-1000 °C y una presión de 1-100 MPa. Cabe señalar que si el solvente de la mezcla de reacción fuese distinto al agua (solvente orgánico) el nombre apropiado para la técnica sería síntesis solvotermal. De acuerdo con la temperatura de reacción, las síntesis hidrotermales y solvotermales se pueden clasificar en reacciones de síntesis subcríticas y supercríticas. En la reacción de síntesis subcrítica la temperatura está en el rango de 100-240 °C, que es aplicable a las operaciones industriales y de laboratorio [6].

Para la fabricación de nanomateriales, la síntesis hidrotermal se destaca sobre otros procesos convencionales por su simplicidad, rentabilidad, ahorro de energía, mejor control de nucleación, libre de contaminación (porque la reacción se lleva a cabo en un sistema cerrado y en agua), una tasa de reacción más alta, un mejor control tamaño y forma de las partículas, acelera las interacciones entre especies sólidas y fluidas, pueden obtenerse materiales de fase pura y homogéneos, los fluidos hidrotermales ofrecen una mayor difusividad, baja viscosidad y facilitan el transporte masivo, mayor capacidad de disolución, etc. Lo más importante es que el entorno químico se puede adaptar adecuadamente [5].

Por el contrario, el alto poder de disolución en esta técnica es un inconveniente para la síntesis de nanopartículas (NP) porque genera un mayor grado de saturación que inhibe el crecimiento de los cristales, por lo tanto, se prefiere una menor solubilidad. Es común que se agreguen surfactantes orgánicos o agentes complejantes para controlar la dinámica del crecimiento del cristal. La adición de productos químicos orgánicos generalmente implica un proceso complicado, un alto costo e incluso puede dar como resultado impurezas de los productos. Consecuentemente, es deseable preparar materiales mediante un método hidrotérmico fácil sin usar ningún disolvente orgánico, catalizador o agente tensoactivo [3].

Principales Parámetros de Síntesis

Como se ha mencionado, la síntesis hidrotermal es un caso particular de la síntesis solvotermal. Existen dos tipos de parámetros involucrados en este tipo de procesos; los químicos y los termodinámicos.

Parámetros Químicos. Dentro de estos parámetros encontramos tanto la naturaleza de los reactivos como la del solvente. Las interacciones entre los reactivos y el solvente juegan un papel importante. La concentración de los precursores puede controlar de la forma de los nanocristales resultantes. La selección del solvente es una variable fundamental porque influye en el mecanismo de reacción (la naturaleza

del solvente puede actuar sobre la reactividad y la morfología de los materiales resultantes) que depende de las propiedades fisicoquímicas del mismo. Los aditivos se pueden usar para orientar una morfología específica. El pH de la reacción entre el solvente y el precursor también influyen en el mecanismo de reacción [7].

Parámetros Termodinámicos. Dentro de estos parámetros se encuentra la temperatura a la que se calienta el solvente; la presión adquirida por la interacción y el calentamiento entre el solvente y el precursor para un en un sistema cerrado; el tiempo de reacción. En un sistema cerrado donde se tiene un volumen constante, la presión no solo está en función de la temperatura sino también del porcentaje de llenado del sistema, siendo este directamente proporcional. En la Figura 1.1 se muestra un diagrama PVT de agua con líneas para distintos porcentajes de llenado del sistema, donde se puede apreciar que la presión del sistema aumenta de forma significativa dependiendo del porcentaje de llenado [8].

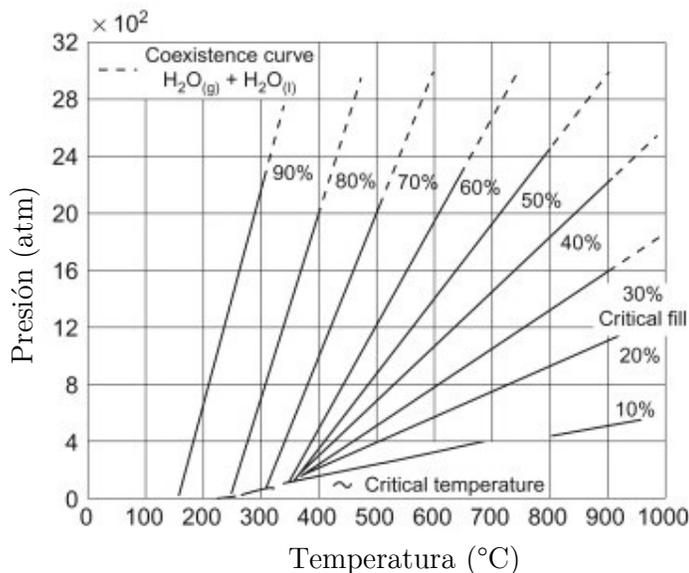


Figura 1.1 Diagrama PVT del agua para un sistema cerrado con para distintos porcentajes de llenado [8].

Contenedores de Reacción. Autoclave es el nombre con el que se conoce a un recipiente de alta presión y es el equipo básico de la síntesis hidrotermal y solvotermal. Se requiere que los recipientes de alta presión tengan una capacidad

sobresaliente de contener reactivos altamente corrosivos, resistiendo altas temperaturas y alta presión. Existe una gran variedad de recipientes de alta presión utilizados para la tecnología hidrotérmica diseñados para diferentes objetivos y tolerancias. En términos generales, las características principales de un autoclave hidrotérmico ideal son:

- Resistencia a ácidos, bases y agentes oxidantes.
- Resistencia mecánica para alta presión y alta temperatura.
- Estructura mecánica simple, fácil de operar y mantener.
- Tamaño y forma adecuados.
- Fácil de montar y desmontar.
- Buen sellado.

En general de las reacciones hidrotérmicas, los reactivos o solventes son altamente corrosivos y pueden dañar las paredes de los autoclaves. Es común que los autoclaves contengan forros o revestimientos. Algunos materiales utilizados en la fabricación de revestimientos son: teflón, Pyrex, cuarzo, grafito, hierro Armco, titanio, plata, platino, cobre, níquel y oro. Por el contrario cuando los reactivos o solventes no son corrosivos, la síntesis se puede realizar directamente en los autoclaves hidrotérmicos.



Figura 1.2 Autoclave de acero inoxidable revestido de teflón [8]

El autoclave de acero inoxidable revestido de teflón (figura 1.2) es el más popular, donde comúnmente se realizan reacciones suaves hidrotermales y solvotermales. En estos equipos se pueden usar hasta 270 °C, y dependiendo de la especificación de ingeniería, pueden retener presiones de ~ 150 MPa [6].

El diseño de los autoclaves convencionales comenzó a mediados del siglo XIX, y los primeros fueron vasos de vidrio. Los diseños más universales disponibles comercialmente para la investigación hidrotermal en general se utilizan autoclaves de acero convencionales que se pueden dividir en cuatro tipos y se conocen popularmente como:

- Autoclave de cierre de placa plana,
- Autoclave de cierre de sellado en frío.
- Autoclave de cierre soldado.
- Autoclave de cierre de área.

Metodología de síntesis. Cualquiera que sea el propósito del experimento hidrotermal o solvotermal, un procedimiento experimental ideal se debe construir con base en la comprensión de los mecanismos de reacción y la acumulación de experiencia. A continuación se presenta un procedimiento experimental general de síntesis hidrotermal [6].

- (1) Elegir reactivos adecuados para el material que se desea obtener.
- (2) Determinar la relación molar de reactivos.
- (3) Explorar el orden de adición y mezcla de los reactivos.
- (4) Poner la mezcla de reactivos en un autoclave y sellar el autoclave.
- (5) Establecer la temperatura y el tiempo de reacción.
- (6) Retirar el autoclave del horno y enfriar el autoclave.
- (7) Sacar los productos del autoclave.
- (8) Procesar los productos (como lavado, filtrado y secado).
- (9) Caracterizar los productos.

CAPÍTULO II.

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Una parte fundamental en el diseño y fabricación de materiales sofisticados es capacidad que se posee para caracterizarlos. Hay diversas técnicas de caracterización con sus respectivas ventajas y desventajas, todas ellas intentan describir de la mejor manera posible las propiedades de los materiales. En el presente capítulo se expone en términos generales las técnicas espectroscópicas utilizadas en el presente trabajo.

2.1 Espectrofotómetro

Los espectrofotómetros ópticos son dispositivos que funcionan de diferentes modos para medir la densidad óptica, la absorbancia o la transmitancia. Básicamente, consta de los siguientes elementos: una fuente de luz (generalmente una lámpara de deuterio para el rango espectral UV y una lámpara de tungsteno para los rangos espectrales VIS e IR) que se enfoca en la entrada de un monocromador, que se usa para seleccionar una sola frecuencia (longitud de onda) de todas las proporcionadas por la fuente de luz y para escanear sobre un rango de frecuencia deseado; un portamuestras, seguido de un detector de luz (generalmente un fotomultiplicador para el rango UV-VIS) para medir la intensidad de cada haz monocromático después de interactuar con la muestra; finalmente una computadora, para visualizar y registrar el espectro de la medición.

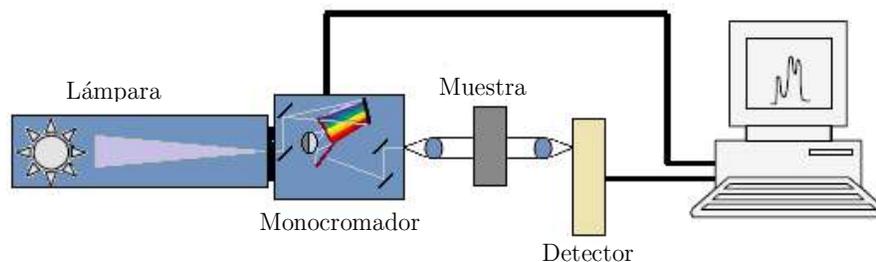


Figura 2.1 Espectrofotómetro de haz simple.

Hay dos tipos de espectrofotómetros: haz simple y haz doble. Un espectrofotómetro de haz simple (figura 2.1) mide la intensidad de luz relativa del haz antes y después de insertar una muestra de prueba. Este tipo de espectrofotómetro presenta una variedad de problemas, porque los espectros se ven afectados por variaciones espectrales y temporales en la intensidad de la iluminación. Las variaciones espectrales se deben a los efectos combinados del espectro de la lámpara y la respuesta del monocromador, mientras que las variaciones temporales ocurren debido a la inestabilidad de la lámpara.

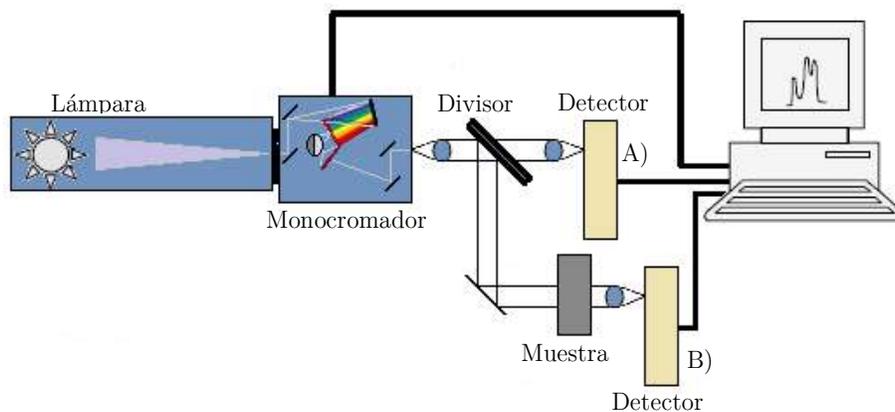


Figura 2.2 Espectrofotómetro de doble haz. A) Canal de Referencia. B) Canal de muestra.

Un espectrofotómetro de haz doble (figura 2.2) compara la intensidad de la luz entre dos trayectorias distintas, esto produce que las lecturas de comparación sean más fáciles y estables. El haz iluminador se divide en dos haces de igual intensidad, que están dirigidos hacia dos canales diferentes; un canal de referencia y un canal de muestra. Las intensidades de salida corresponden respectivamente a I_0 e I , que son detectadas ya sea por uno o por dos detectores similares. Como consecuencia, las variaciones de intensidad espectral y temporal del haz de iluminación afectan tanto a los haces de referencia como a los de muestreo de la misma manera, y estos efectos se minimizan en el espectro de absorción resultante. Si el sistema utiliza un sólo detector en lugar de los dos, los errores introducidos por las respuestas espectrales (que generalmente no son iguales) de estos detectores también se

eliminan. Esto se logra introduciendo espejos giratorios rápidos para que las intensidades I_0 e I puedan enviarse siempre al mismo detector.

Cuando el material que se desea medir es opaco, se suele utilizar un aditamento que consta de una fibra óptica bifurcada; mediante un conector se coloca la fibra después del divisor en el canal de la muestra; la fibra lleva la luz monocromática hasta la muestra; la misma fibra regresa la respuesta otra vez al canal mediante otro conector, para posteriormente ser leída por el detector correspondiente. La figura 2.3 muestra esquemáticamente el uso de una fibra óptica dentro de un espectrofotómetro de haz doble [9].

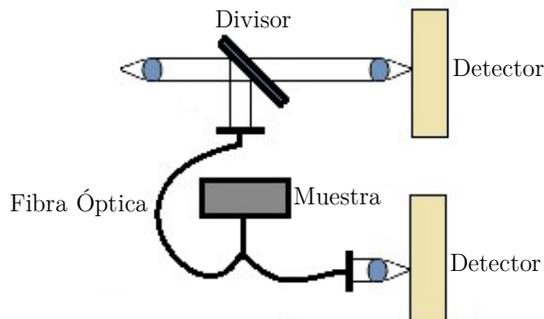


Figura 2.3 Esquema del uso de una fibra óptica

2.2 Espectrofluorímetro

Este dispositivo permite analizar la fluorescencia emitida por una muestra. Con él es posible obtener espectros de emisión y de excitación de un material luminescente. La forma básica de este tipo de dispositivos consta en una fuente de luz de excitación, un par de monocromadores, una cámara para colocarla muestra y un detector.

Es común contar con una lámpara de xenón como fuente de luz de excitación, pero lo importante es conocer el intervalo de longitud de onda que proporciona y la intensidad. Se utiliza una serie de lentes para dirigir este haz de luz al moncro-

mador de excitación, el cual se encarga de establecer la longitud de onda que después incide sobre la muestra. Si el producto de la interacción de esta luz con la muestra produce una emisión, parte de la radiación resultante se capta y direcciona al monocromador de emisión, por último pasa al detector que procesa y envía la información a un ordenador donde se grafica el espectro correspondiente ya sea de excitación o emisión. En la figura 2.4 se muestra un diagrama esquemático del sistema óptico de un espectrofluorímetro comercial [10].

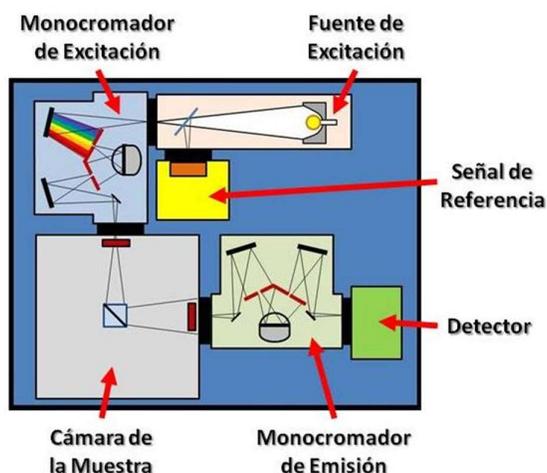


Figura 2.4 Esquema general de las principales componentes de un espectrofluorímetro.

Es necesario mencionar el uso de filtros ópticos porque una importante fuente de errores en las mediciones de fluorescencia es la interferencia debida al esparcimiento de la luz que pueden ser minimizados utilizando los filtros adecuados, otra aplicación es para eliminar la transmisión de segundo orden a través del monocromador.

Para representar los espectros de excitación o emisión se grafica la respuesta del detector contra la longitud de onda. De manera cuantitativa se torna difícil comparar los datos en diferentes instrumentos incluso con instrumentos producidos por el mismo proveedor, porque los factores de corrección o las curvas de calibración, son muy diferentes. Un espectro de excitación se obtiene al fijar la longitud de onda de emisión (en el monocromador de emisión) y haciendo un barrido en un intervalo de longitudes de onda de excitación, con este espectro es posible observar el valor

de la longitud de onda con la cual excitar la muestra y así obtener la mejor emisión posible para la longitud de onda que fue fijada. Para obtener el espectro de emisión, se fija la longitud de onda en el monocromador de excitación y se hace un barrido en un intervalo de longitudes de onda de emisión, este espectro permite observar los picos de emisión característicos de la muestra. Las transiciones electrónicas en el material están definidas por la ubicación de los picos presentes en los espectros de excitación y emisión. Una propiedad de la fluorescencia es que al cambiar la longitud de onda de excitación, la intensidad de emisión puede variar pero no así la posición de la longitud de onda de la emisión [11, 12].

2.3 Difracción de Rayos X

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas con una longitud de onda de 0.5 a 2.5 Å (más pequeña que la de la luz ultravioleta). Para producir rayos X es necesario hacer colisionar partículas cargadas de alta energía (por ejemplo, electrones a 30 o 35 kV) con un blanco de metal (por ejemplo, cobre o molibdeno). El espectro de rayos X emitido a 35 kV de un blanco de molibdeno se muestra en la Figura 2.5, donde se pueden observar los dos picos de radiación característica designados por K_α y K_β .

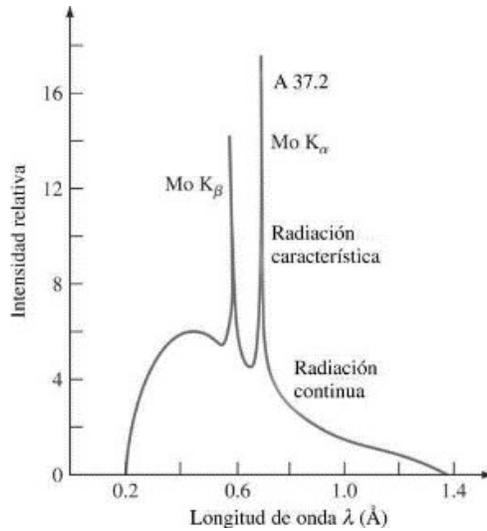


Figura 2.5 Espectro de emisión de rayos X de molibdeno metálico operando a 35 kV [12].

Cuando el blanco de metal es bombardeado con electrones de alta energía, electrones K (electrones de nivel $n=1$) son expulsados generando átomos excitados. Inmediatamente electrones de niveles superiores ($n=2$ o $n=3$) caen para ocupar el nivel vacante emitiendo energía de una longitud de onda característica. Como se puede apreciar en la Figura 2.6 la radiación K_{α} corresponde a las transiciones del nivel L($n=2$) al nivel K($n=1$) y la radiación K_{β} corresponde a las transiciones del nivel M($n=3$) al nivel K($n=1$) [13, 14].

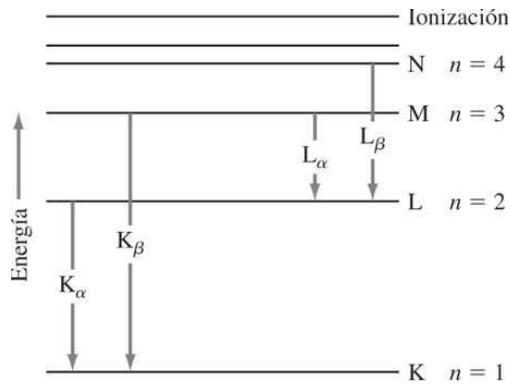


Figura 2.6 Niveles de energía de electrones en el molibdeno [12].

Cuando un haz de rayos X de una longitud de onda específica con mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas incide con un material, parte de este haz se dispersa en todas direcciones. Sin embargo, los rayos que llegan a ciertos planos cristalográficos formando ángulos específicos con ellos se refuerzan

observándose una interferencia constructiva de rayos X (Figura 2.7) a un ángulo de observación 2θ , se debe cumplir la expresión conocida como Ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta$$

Donde n es el orden de difracción, d_{hkl} es la distancia entre dos planos sucesivos en el cristal y θ es el ángulo de incidencia del haz [15] [16].

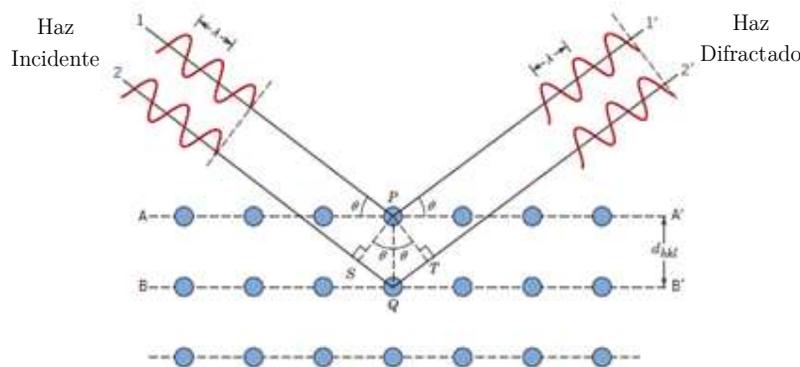


Figura 2.7 Relación de la ley de Bragg entre la longitud de onda de los rayos X, el espaciado interatómico y el ángulo de difracción para la interferencia constructiva [15]

En términos generales el experimento de difracción de rayos X, requiere una fuente de rayos X, la muestra bajo investigación y un detector para recoger los rayos X difractados. Las diferentes técnicas de rayos X son gobernadas por estas tres variables.

- Radiación: monocromática o de λ variable.
- Muestra: monocristal, polvo o una pieza sólida.
- Detector: contador de radiación o película fotográfica.

La técnica de difracción más común es el método de polvo cristalino o de Debye-Scherrer, donde una muestra pulverizada se expone a una radiación de rayos X monocromática. Como las partículas están libremente depositadas se asegura que algunas partículas estén orientadas adecuadamente para que sus planos cristalográficos cumplan las condiciones de difracción. Para determinar los ángulos en que ocurre difracción se utiliza un aparato llamado difractómetro, esquematizado en la Figura 2.8 dónde S, T y C están en un mismo plano. Una muestra S, se coloca de

modo que gire alrededor de un eje O, perpendicular al plano del papel. En el punto T se encuentra la fuente de rayos X y las intensidades de los haces difractados se detectan con el contador C [15].

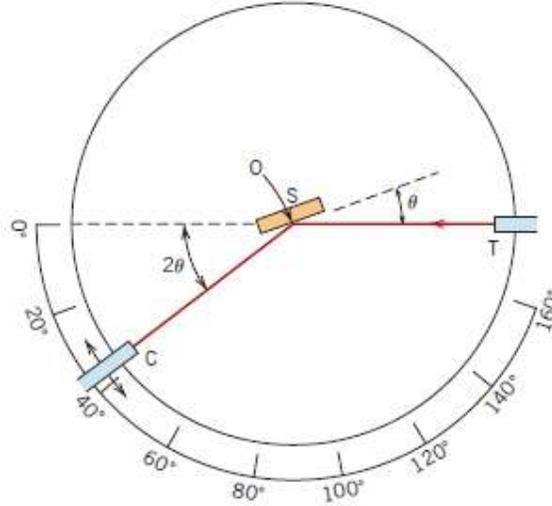


Figura 2.8 Diagrama esquemático de un difractor de rayos X [15].

Las intensidades registradas por el detector en conjunto con los ángulos de difracción se grafican para construir un patrón de difracción (2θ vs Intensidad), que es característico de cada material. Este patrón de difracción se analiza para poder determinar las estructuras presentes en el material.

2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Esta técnica denominada SEM, por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscope* (figura 2.9), basa su funcionamiento en los principios de la microscopía óptica con la diferencia de utilizar electrones en lugar de fotones para generar imágenes, esto permite obtener una alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$). Su principal aplicación es la morfología de materiales y el suministro de información sobre tamaños y formas de las partículas de la superficie. Para generar las imágenes se utiliza la respuesta de la interacción de un haz de electrones de alta energía con la superficie de la muestra analizada, cuenta con un cañón de electrones capaz de acelerarlos por una

diferencia de potencial de entre 5 y 50 keV. Este haz es enfocado a una pequeña superficie de la muestra (50–500 Å).

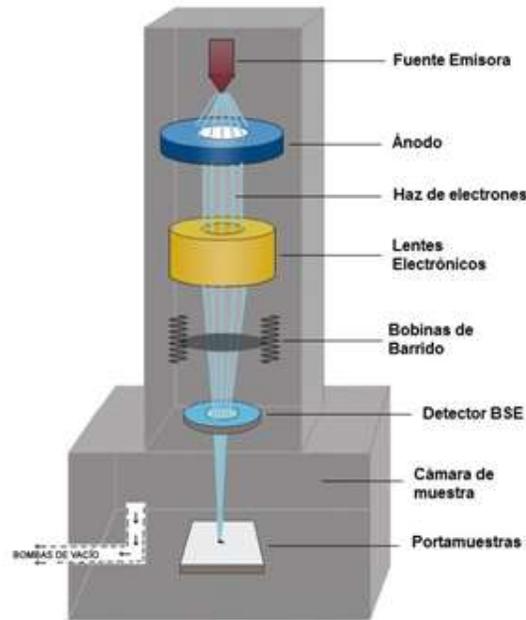


Figura 2.9 Esquema las componentes de un microscopio electrónico de barrido, SEM.

Las bobinas de barrido permiten al haz barrer una pequeña área de la superficie de la muestra. Cuando los electrones colisionan con la superficie de la muestra (la profundidad de penetración del haz de electrones suele ser de hasta $1 \mu m$) se producen interacciones (figura 2.10) que pueden generar: electrones secundarios que surgen de procesos de absorción y reemisión; electrones retrodispersados, sin pérdida apreciable de energía; electrones dispersados elásticamente o difractados; electrones Auger de energías características; Rayos X; y luz visible.

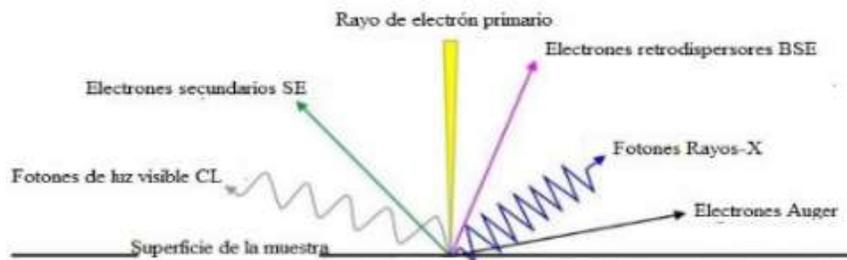


Figura 2.10 Esquema de la dispersión electrónica del haz electrónico con la muestra.

Las imágenes se crean a partir de la detección de los electrones secundarios y retrodispersados [13, 14, 15].

2.5 Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)

La espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS o EDXS), es una técnica analítica utilizada para el análisis elemental. Se basa en una interacción de alguna fuente de electrones y una muestra. Sus capacidades de caracterización se deben en gran parte al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura electrónica única permitiendo un espectro único de emisión electromagnética [17].

Para estimular la emisión de rayos X característicos en una muestra se utilizan electrones, por lo cual es común encontrar detectores EDS acoplados a microscopios SEM. El haz de electrones de alta energía se enfoca en una determinada área sobre la muestra a analizar, provocado que electrones de las capas internas sean emitidos de sus respectivos átomos creando vacancias debido a la irradiación de partículas, los orbitales con vacantes son llenados por otros electrones de las capas siguientes y en ese evento se presenta la emisión de los “Rayos X característicos” (figura 2.11) cuya energía corresponde a la diferencia de energía entre las dos capas interactuantes y de la estructura atómica del elemento emisor. Por otro lado,

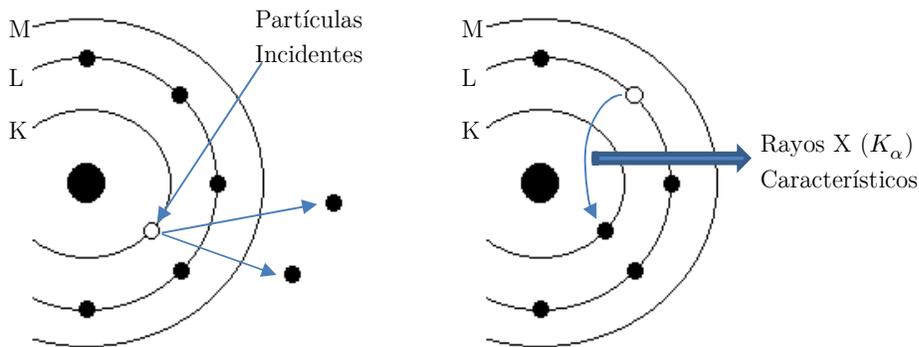


Figura 2.11 Rayos X característicos

los electrones incidentes que son desacelerados por los núcleos de los átomos emiten diferentes rayos X que son llamados “Rayos X de frenado”.

La disposición esquemática de un sistema de espectrometría de rayos X de energía dispersiva se muestra en la figura 2.12.

Los rayos X emitidos por la muestra pasan a través de una ventana donde son captados por un detector de estado sólido. En la mayoría de los casos, este detector es un cristal de silicio, en el que se ha depositado una capa de litio. Esto produce una capa semiconductor la cual está sujeta entre dos electrodos metálicos y es sometida a un voltaje de polarización. Los rayos X que pasan a través de la ventana producen pares de electrón-hueco en el semiconductor. El número de pares de electrón-hueco, se relaciona con la energía de los rayos X emitidos. Cada electrón expulsado de una capa de electrones de silicio consume aproximadamente 3.8 eV de energía de los rayos X. El detector está conectado a un sistema de enfriamiento con nitrógeno líquido (77 K) para poder funcionar eficientemente [18].

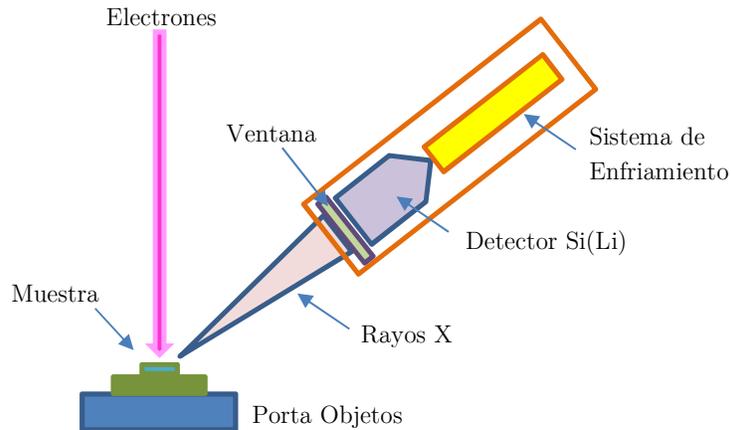


Figura 2.12 Esquema de un EDS

CAPÍTULO III.

PRINCIPIOS BÁSICOS

3.1 Óxido de Hafnio

El hafnio (Hf), recibió su nombre en honor a la ciudad en la que se realizó su descubrimiento (Copenhague) en 1923 por D. Coster y G. von Hevesey. Número atómico 72, peso atómico 178.49 gr/mol, punto de fusión 2233 °C y punto de ebullición 4603 °C, es un metal dúctil con un brillo plateado radiante. En la naturaleza se encuentra en minerales de circonio que contienen de 1 a 5% de hafnio y sus propiedades están considerablemente influenciadas por las impurezas del circonio presente. De todos los elementos de la tabla periódica, el circonio y el hafnio son de los más difíciles de separar. Su química es casi idéntica; sin embargo, la densidad del circonio es aproximadamente la mitad que la del hafnio. El hafnio se utiliza en la barras de control para reactores nucleares, aleaciones para la industria aeronáutica, fabricación de microprocesadores, en lámparas incandescentes, entre otros. Uno de los compuestos más comunes y estables del hafnio es el óxido de hafnio (HfO_2) [19].

El HfO_2 es un polvo inerte, blanquecino, también conocido como hafnia con un alto punto de fusión (≈ 2780 °C) que le brinda estabilidad térmica, es bastante inerte pues sólo reacciona con ácidos y bases fuertes. El óxido de hafnio atrae gran interés porque combina una gran energía de banda prohibida (5.6-5.8 eV) y una alta constante dieléctrica ($\kappa = 16-25$) en comparación con el óxido del silicio ($\kappa = 3.9$). En los últimos años, el HfO_2 se ha sometido a un extenso estudio, principalmente debido a su alta κ , ha sustituido al SiO_2 en dispositivos electrónicos, se utiliza ampliamente para la preparación de recubrimientos ópticos y las cerámicas basadas en hafnia se utilizan en prótesis dentales [20].

Como se ha comentado la estructura cristalina tiene efecto sobre las propiedades de los materiales, en condiciones normales el óxido de hafnio presenta una forma cristalina monoclinica ($m\text{-HfO}_2$) estable de la forma $P2_1/c$ No-14 (baddeleyite), bajo presión atmosférica y una temperatura de 1022-2422 °C su estructura se transforma de monoclinica a tetragonal ($t\text{-HfO}_2$) de la forma $P4_2/nmc$ No-137 y a una temperatura mayor se obtiene una estructura cúbica ($c\text{-HfO}_2$) de la forma $Fm\bar{3}m$ No-225 (fluorita) [21, 22]. En películas delgadas transición del estado amorfo al policristalino se logra a temperaturas superiores a los ~500 °C [20]. Si el HfO_2 monoclinico es sometido a alta presión, del orden de 12 GPa, se transforma en una fase ortorrómbica ($oI\text{-HfO}_2$) de la forma $Pbca$ No-61 y un aumento de presión a 28 GPa da como resultado otra forma cristalina ortorrómbica ($oII\text{-HfO}_2$) de la forma $Pnma$ No-62 (cotunnite) [23], aunque también se han reportado fases ortorrómbicas metastables [24, 25]. En la figura 3.1 se muestran las estructuras cristalinas posibles para el óxido de hafnio.

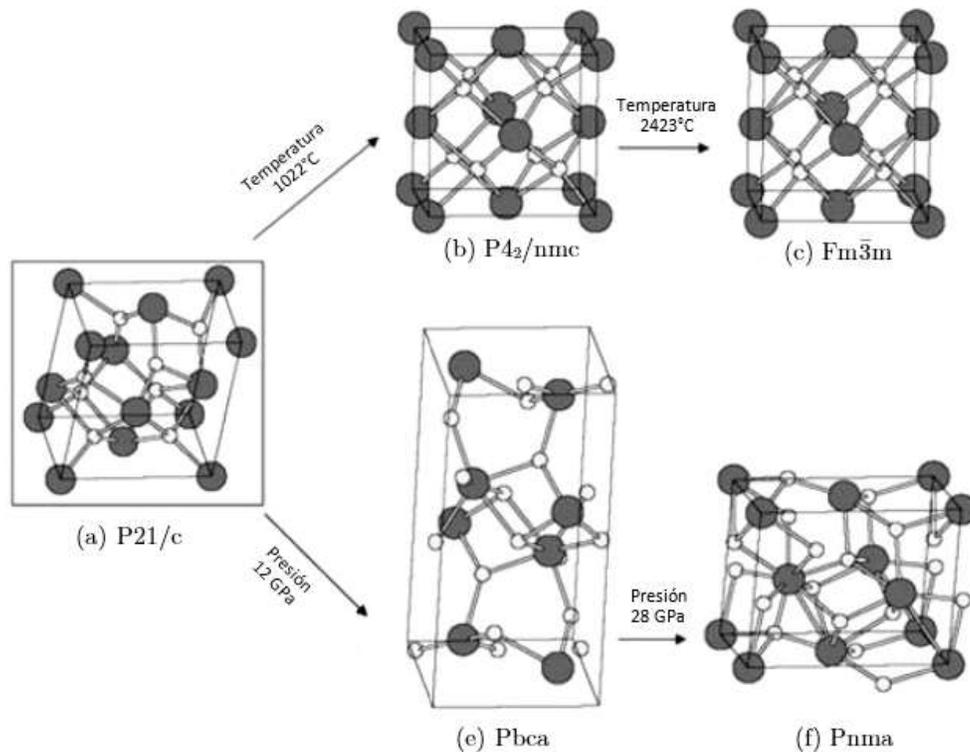


Figura 3.1 Estructuras Cristalinas estables del HfO_2 [21].

3.2 Luminiscencia

Se puede definir la luminiscencia como una emisión de radiación visible de un material al que se le ha modificado su estado de energía. Este estado del material puede ser provocado por distintos factores, se llama “fotoluminiscencia” (PL del inglés *photoluminescence*) si es excitado por irradiación con fotones, “catodoluminiscencia” cuando es por bombardeo de rayos catódicos, “quimioluminiscencia” si es por reacción química, “electroluminiscencia” cuando es mediante la aplicación de un campo eléctrico, etc. Siendo la fotoluminiscencia el fenómeno de interés en el desarrollo de esta investigación.

El proceso de fotoluminiscencia de un material implica la absorción de luz que induce el paso de electrones desde un estado base a un estado excitado. Una vez que un electrón se encuentra en un estado excitado, decae a un nivel excitado de menor energía, al disipar una parte de su energía en el entorno. A este fenómeno generalmente se le conoce como conversión interna. Un electrón en un estado excitado puede pasar por distintos procesos competitivos para llegar a un estado base:

- a) Emisión de un fotón.
- b) Parte de la energía absorbida se disipa en el medio como calor. Este tipo de energía no es radiativa.
- c) Las moléculas excitadas pueden liberar parte de su energía a moléculas vecinas por colisión o por una transferencia de energía a distancia (Quenching o inhibición de luminiscencia).
- d) La producción de un paso transitorio un estado excitado de una energía inferior (cruce entre sistemas).

La figura 3.2 muestra un diagrama Jablonski para describir los procesos mencionados [26].

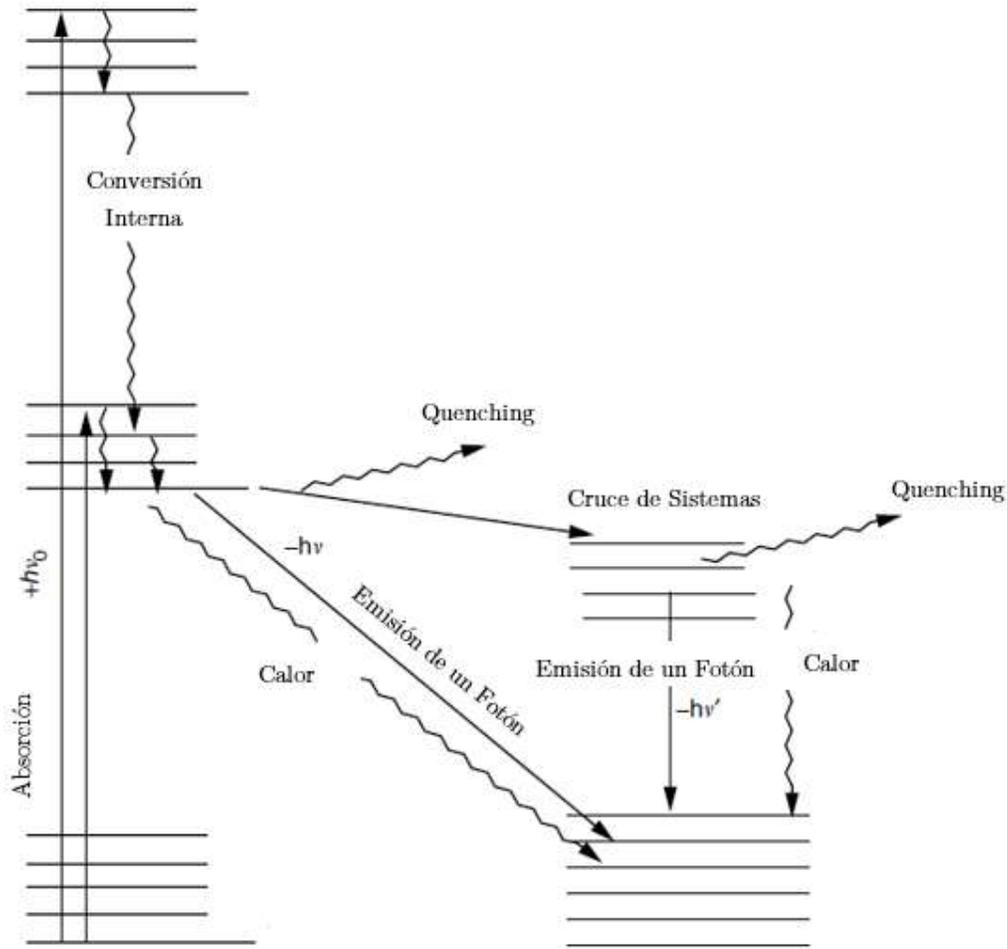


Figura 3.2 Diagrama Jablonski del procesos de fotoluminiscencia.

Cuando el objetivo del material es la emisión de luz, se busca tener la menor cantidad de transiciones no radiativas. Dentro de las transiciones radiativas se encuentra la fluorescencia y la fosforescencia.

La fluorescencia ocurre cuando el proceso de emisión de luz es a través de la relajación de estados electrónicos se produce rápidamente por la emisión de un fotón. Las tasas de emisión de fluorescencia son típicamente 10^8 s^{-1} de modo que el tiempo de vida media (τ) de una fluorescencia típica es cercana a 10 nanosegundos (ns),

donde τ es el tiempo promedio entre la excitación y el retorno al estado fundamental. Debido a la corta escala de tiempo de la fluorescencia, la medición de la emisión resuelta en el tiempo requiere una óptica y electrónica sofisticadas.

Por otro lado la fosforescencia es la emisión de luz por transiciones al estado fundamental con tasas de emisión lentas (10^3 a 10^0 s⁻¹), por lo que el tiempo de vida media en la fosforescencia típicamente es de milisegundos a segundos. Incluso tiempos más prolongados son posibles, como se ve en los juguetes “que brillan en la oscuridad”. Cabe señalar que la distinción entre fluorescencia y fosforescencia no siempre es clara [11].

El sistema electrónico más simple capaz de emitir luz es el de un átomo libre. Con las condiciones adecuadas es posible despreciar las interacciones intermoleculares y considerar un gas como ideal, estos átomos independientes pueden ser capaces de alcanzar un estado excitado y emitir fotones al regresar a equilibrio. Los espectros de absorción y emisión de estos sistemas estarán constituidos por líneas angostas que provienen de las transiciones electrónicas entre estados de energías bien definidas. En un sólido, el sistema electrónico es mucho más complejo debido a la gran cantidad de átomos por la que está formado y por las interacciones del átomo con sus vecinos, sus niveles de energía serán característicos de tal combinación en el material.

Cuando hablamos de materiales semiconductores o aislantes, el estado básico electrónico se refiere a los electrones en la banda de valencia (completamente llena de estos electrones) y el estado excitado a menudo se encuentra en la banda de conducción, que está vacía y separada de la banda de valencia por un espacio de energía llamada brecha prohibida ΔE_g . Por lo tanto se necesita de una energía mínima igual a la separación entre ambas bandas para excitar un electrón en un semiconductor o aislante. La brecha prohibida de un material semiconductor es tal que a temperatura ambiente se promueven muy pocos electrones desde la banda de

valencia a la banda de conducción dejando agujeros en la banda de valencia a diferencia de los materiales metálicos donde la banda prohibida es mínima o inexistente.

En materiales semiconductores, el proceso luminiscente implica la creación de pares electrón-hueco, como se observa en la figura 3.3 (A) un electrón es excitado a la banda de conducción por una energía incidente, mediante procesos no radiativos

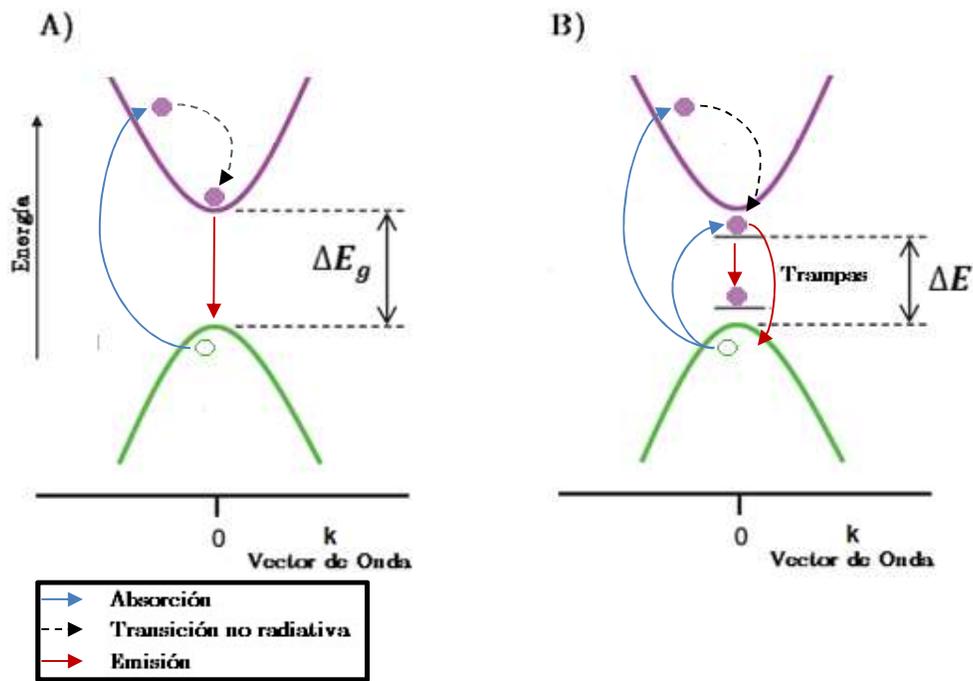


Figura 3.3 Transiciones electrónicas del par electrón-hueco: A) Intrínseco B) Extrínseca.

el electrón decae a un mínimo en la banda de conducción para posteriormente recombinarse con el hueco en la banda de valencia, a este proceso se le llama transición intrínseca, y la luz emitida corresponde a la energía de la brecha prohibida. Cuando un material emite mediante este proceso se le llama luminiscencia intrínseca.

Ahora, cuando el material contiene dopantes, pueden formarse estados entre las bandas "trampas", llamados centros de recombinación como se muestra en la figura 3.3 (B); El electrón puede ser excitado a la banda de conducción y caer a una trampa por procesos no radiativos o bien puede ser excitado directamente a la

trampa misma para después emitir un fotón por la recombinación a otra trampa o directamente en banda de valencia. Estas son las denominadas transiciones extrínsecas, y la emisión es característica del dopante incorporado. El dopante que activa al sólido para emitir luminiscencia es referida como activador, mientras que el sólido en sí mismo es referido como anfitrión o matriz (host). Las propiedades ópticas de un material anfitrión incluyen la transmisión de luz a través del cristal; esparcimiento, absorción de borde, propiedades de polarización; estabilidad térmica, mecánica y química; entre otras. Otras impurezas que son conocidas como sensibilizadores, sirven para mejorar la intensidad luminiscente; por el contrario, existen impurezas que pueden reducirla, a este tipo de impurezas se les conoce como inhibidores [27, 28].

3.3 Términos Espectroscópicos

Un orbital atómico es una función de onda para un electrón en un átomo. Cada orbital atómico está definido por números cuánticos, cuando un electrón es descrito por estas funciones de onda decimos que “ocupa” ese orbital. Es posible describir cada electrón con cuatro números cuánticos: n, l, m_l y m_s . El número “ n ” se denomina número cuántico principal; puede tomar los valores $\mathbf{n} = 1, 2, 3, \dots$ y determina la energía del electrón. Los otros dos números cuánticos, “ l y m_l ” provienen de las soluciones angulares y especifican el momento angular del electrón alrededor del núcleo: un electrón en un orbital con número cuántico l tiene un momento angular de magnitud $[l(l+1)]^{1/2}\hbar$ con $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$. Un electrón en un orbital con número cuántico m_l tiene un componente z de momento angular $m_l\hbar$, con $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$. Obsérvese cómo el valor del número cuántico principal, \mathbf{n} , controla el valor máximo de l y l controla el rango de valores de m_l .

Para definir el estado de un electrón en un átomo hidrogenoide, necesitamos especificar no solo el orbital que ocupa sino también el spin. Un electrón posee un momento angular intrínseco que se describe por los dos números cuánticos s y m_s (los análogos de l y m_l). El valor de s se fija en $1/2$ para un electrón. Sin embargo, m_s puede ser $+1/2$ o $-1/2$, y para especificar el estado del electrón en un átomo hidrogenoide necesitamos especificar cuál de estos valores lo describe. [29]

La energía del movimiento orbital depende sólo de n y l , de este modo cada estado electrónico se identifica con el símbolo nl . Todos los electrones que tienen los mismos números cuánticos nl se denominan equivalentes. El estado completo del átomo se especifica indicando el número de electrones equivalentes en cada estado nl , lo que se denomina una configuración. Por ejemplo, la configuración del estado fundamental del helio es $1s^2$ y la primera configuración excitada es $1s 2s$.

Recordando el principio de exclusión de Pauli: que dos electrones en un mismo átomo no pueden tener el mismo conjunto de números cuánticos. Y que la función de onda total de un sistema de electrones debe ser antisimétrica. Procedemos a hablar de las posibles combinaciones de los números cuánticos m_l y m_s que para cada valor del momento angular l dictan el número máximo de electrones que pueden ser acomodados en el estado nl . Para cada valor de l hay $2l + 1$ valores de m_l , para cada par l, m_l se puede tener al electrón con spin arriba o abajo ($\pm 1/2$). Por lo tanto el número máximo de electrones en un estado nl es $2(2l+1)$ [30].

Tabla 3.1 Ocupación máxima de electrones.

Momento Angular " l "	0	1	2	3	4
Símbolo	s	p	d	f	g
Numero de Ocupación Máxima	2	6	10	14	18

Al ir aumentando la cantidad de electrones, van ocupando los estados de energía más bajos disponibles, llenando cada uno hasta el máximo número permitido por el principio de exclusión. Una vez que un estado nl se completa, comienza a llenarse el próximo. El orden en el cual se llenan los estados nl se indica en la figura 3.4. Aunque suelen presentarse ligeros cambios, en general, el orden que se sigue es el indicado.

Nivel	Electrones Por capa	Número total Por capa
7p	6	} 32 ----- 118(?)
6d	10	
5f	14	
7s	2	
6p	6	} 32 ----- 86 (Rn)
5d	10	
4f	14	
6s	2	
5p	6	} 18 ----- 54 (Xe)
4d	10	
5s	2	
4p	6	} 18 ----- 36 (Kr)
3d	10	
4s	2	
3p	6	} 8 ----- 18 (Ar)
3s	2	
2p	6	} 8 ----- 10 (Ne)
2s	2	
1s	2	2 ----- 2 (He)

Figura 3.4 Estructura en capas de los niveles de energía atómicos

Acoplamiento Spin-Orbita. Un electrón tiene un momento magnético intrínseco denominado spin. Un electrón con momento angular orbital ($l > 0$) es en efecto una corriente circulante, y posee un momento magnético que surge de su impulso orbital. La interacción del momento magnético del spin con el campo magnético que resulta del momento angular orbital, se llama acoplamiento spin-órbita. La fuerza del acoplamiento, y su efecto sobre los niveles de energía del átomo, dependen de las orientaciones relativas del spin y los momentos magnéticos orbitales. El estado de un átomo se caracteriza por un conjunto de números cuánticos L , S , J . Los estados de una configuración con el mismo L y S constituyen un **término**.

Cada término de una configuración tiene una energía diferente. Por convención se usan letras minúsculas para etiquetar orbitales y letras mayúsculas para etiquetar estados generales. Un símbolo de término consta de tres partes de información [29]:

- La letra indica el número cuántico del momento angular orbital total, L .
- El superíndice izquierdo en el término da la multiplicidad del término.
- El subíndice derecho del término es el valor del número cuántico de momento angular total, J .

El momento angular orbital total (L). Cuando hay varios electrones presentes, es necesario juzgar cómo sus momentos angulares orbitales individuales se suman o se oponen entre sí. L nos dice la magnitud del momento angular a través de $[L(L+1)]^{1/2}\hbar$ y tiene $2L+1$ orientaciones distinguidas por el número cuántico M_L que puede tomar los valores $L, L-1, \dots, -L$. El valor de L (un entero no negativo) se obtiene al acoplar los momentos angulares orbitales individuales mediante el uso de la serie Clebsch-Gordan:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$$

El valor máximo de L se presenta cuando los dos momentos angulares orbitales están en la misma dirección ($L = l_1 + l_2$), mientras que el valor más bajo se alcanza cuando están en direcciones opuestas ($L = l_1 - l_2$). Para dos electrones p ($l_1 = l_2 = 1$), $L = 2, 1, 0$. El código para representar el valor de L en una letra es el mismo que para la designación s, p, d, f, ..., de orbitales, pero utilizan letras en mayúsculas:

$L:$	0	1	2	3	4	5	6	7...
	S	P	D	F	G	H	I	K

Por lo tanto, una configuración p^2 puede dar lugar a los términos D, P y S. Los términos difieren en energía en función de la diferente distribución espacial de los electrones y las consiguientes diferencias de repulsión entre ellos. Una capa llena tiene un momento angular orbital cero porque todos los momentos angulares orbitales individuales suman cero. Por lo tanto, al calcular los símbolos de términos,

debemos considerar solo los electrones de capas incompletas. En el caso de tener sólo un electrón en la última capa $L = l$.

La multiplicidad del término. Cuando hay que tener en cuenta varios electrones, debemos evaluar el número cuántico de momento angular de spin total, S (entero no negativo o medio entero). Una vez más, usamos la serie Clebsch-Gordan de la forma:

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|,$$

Señalando que cada electrón tiene $s=1/2$. La multiplicidad de un término es el valor de $2S + 1$. Cuando $S = 0$ (una capa llena) los electrones están emparejados y no hay spin neto: esta disposición da un término singlete 1S . Un solo electrón tiene $S = s = 1/2$, por lo que una configuración como $3s^1$ puede dar lugar a un término doblete, 2S . Cuando hay dos electrones desapareados $S = 1$, entonces $2S + 1 = 3$, dando un término de triplete, como 3D .

El momento angular total (J). El número cuántico j nos dice la orientación relativa del spin y el momento angular orbital de un solo electrón. El número cuántico del momento angular total, J (entero no negativo o medio entero), hace lo mismo que j pero para varios electrones. Si hay un solo electrón fuera de una capa llena, $J = j$, con j ya sea $l + 1/2$ o $|l - 1/2|$. La configuración $3s^1$ tiene $j=1/2$, por lo que el término $2s$ tiene un único nivel, que denotamos $^2S_{1/2}$. La configuración $3p^1$ tiene $l = 1$; por lo tanto $j = 3/2$ y $1/2$; el término 2P por lo tanto tiene dos niveles, $^2P_{3/2}$ y $^2P_{1/2}$. Estos niveles se encuentran en diferentes energías a causa de la interacción magnética spin-órbita. Si hay varios electrones fuera de una capa cerrada, debemos considerar el acoplamiento de todos los spines y todos los momentos angulares orbitales. Este complicado problema puede simplificarse cuando el acoplamiento espín-órbita es débil (para átomos de bajo número atómico), porque entonces podemos usar el esquema de acoplamiento Russell-Saunders. Este esquema se basa en la idea de que, si el acoplamiento espín-órbita es débil, entonces es

efectivo solo cuando todos los momentos orbitales están operando cooperativamente. Es decir que los momentos angulares orbitales de los electrones se combinan para dar una L total, y que todos los espines se acoplan de manera similar para dar una S total. Los valores permitidos de J están dados por la serie Clebsch-Gordan:

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

Por ejemplo, en el caso de un término 3D con $L = 2$ y $S = 1$ los valores permitidos de J son 3, 2, 1, por lo que el término tiene tres niveles, 3D_3 , 3D_2 y 3D_1 .

J es proporcional al promedio del momento magnético resultante de un átomo. Eso significa que una sustancia con $J \neq 0$ será paramagnética y diamagnética con $J = 0$. Los niveles de energía de un estado $L S J$ se desdoblan en presencia de un campo magnético externo en $2J + 1$ subniveles, que corresponden a las posibles orientaciones del momento magnético del átomo respecto del campo magnético, dando lugar al llamado efecto Zeeman.

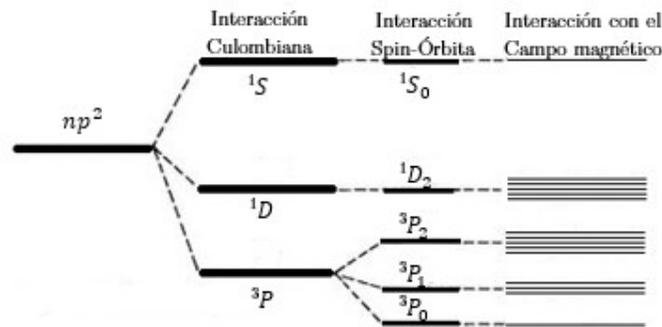


Figura 3.5 Niveles de energía de la configuración np^2 .

La figura 3.5 muestra el desdoblamiento de los niveles de energía de en la configuración np^2 debido a las interacciones: mencionadas [30, 31]. Cuando en un material se encuentran presentes iones como donantes, estos sienten el efecto de los ligantes más cercanos y a esto se denomina campo cristalino, que puede desdoblar adicionalmente los términos.

3.4 Propiedades Ópticas de Tierras Raras

En el quinto período de la tabla periódica de elementos después del elemento lantano (La, $Z=57$) tiene lugar el llenado de la capa 4f, que va desde el cerio (Ce, $Z=58$) hasta el iterbio (Yb, $Z=70$). A estos elementos se les conoce como lantánidos o tierras raras (RE, “rare earth”), que se presentan como iones cargados doblemente

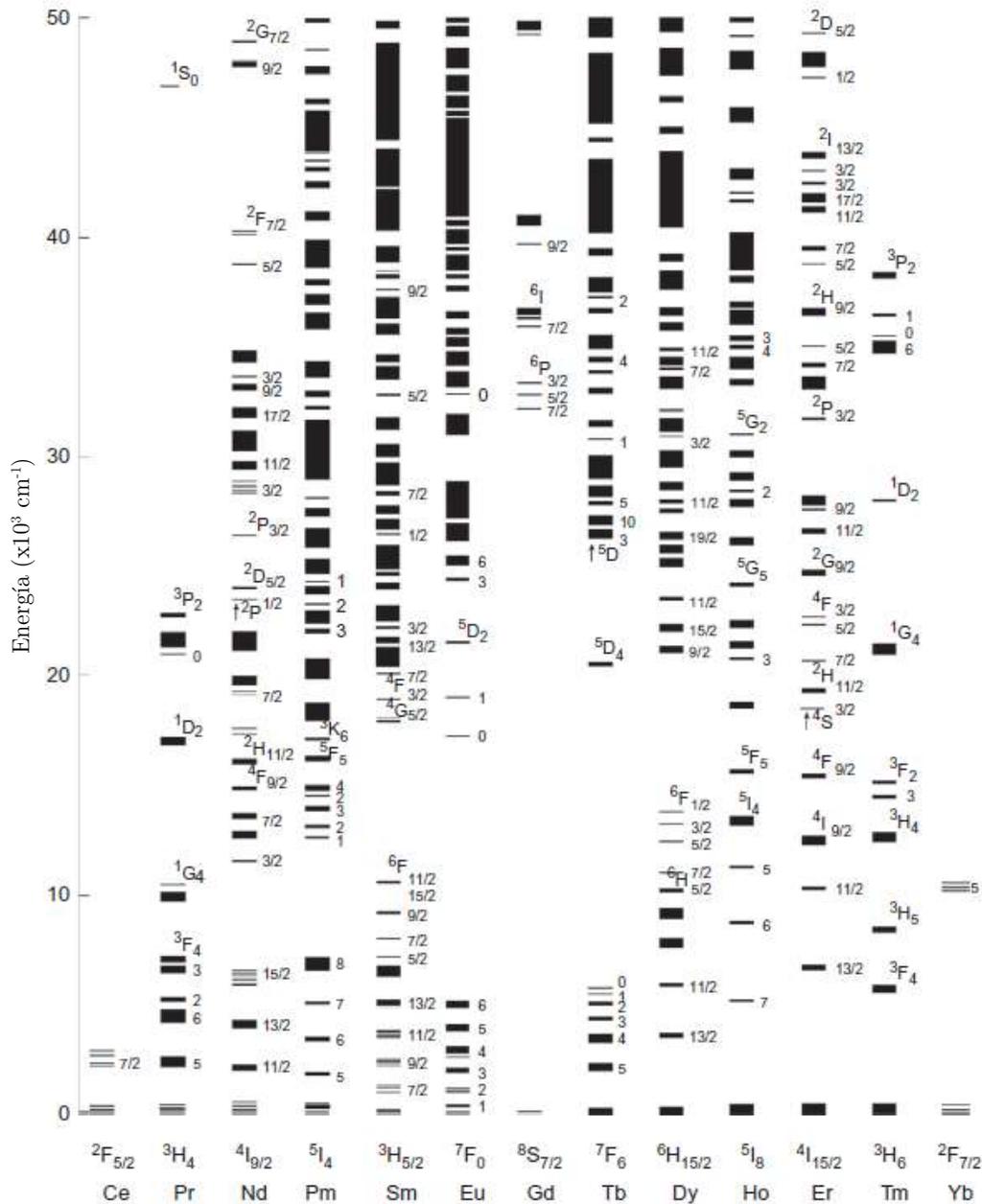


Figura 3.6 Diagrama de Dieke [51].

o triplemente en sólidos iónicos. Los iones de lantánidos trivalentes $(RE)^{3+}$ tienen una configuración electrónica externa $5s^2 5p^6 4f^n$, donde n varía de 1 (Ce^{3+}) a 13 (Yb^{3+}) e indica el número de electrones en la capa $4f$. Los electrones $4f^n$, ópticamente activos, están apantallados por las capas exteriores de electrones $5s$ y $5p$, aun siendo menos energéticas. Debido a este efecto de apantallamiento, los electrones de valencia de los iones trivalentes de tierras raras se afectan débilmente por los iones ligantes en cristales; esta situación corresponde a un caso de campo cristalino débil. En consecuencia, el término de interacción spin-órbita es dominante sobre el término del campo cristalino. Esto hace que los estados $^{2S+1}L_J$ de los iones se vean ligeramente perturbados cuando estos iones se incorporan a los cristales. Pero este cambio no es sustancial, provocando que los espectros ópticos de los iones $(RE)^{3+}$ sean similares de un cristal a otro [32].

La figura 3.6 muestra los niveles de energía de iones trivalentes de tierras raras en tricloruro de lantano que fueron determinados por Dieke y sus colaboradores; nos referimos a esto como el diagrama de Dieke. La extensión del desdoble del campo cristalino para los iones de tierras raras en el tricloruro de lantano se indica por el ancho de los niveles en el diagrama de Dieke. El centro de gravedad de cada multiplete de campo cristalino ubica aproximadamente los niveles de iones libres. En general, el desdoble de los niveles es menor que la separación entre los niveles de iones libres.

El diagrama de Dieke presentado cuenta con los términos de energía de estado base de los iones. El estado base de energía es aquel en que los electrones se acomodan en orbitales minimizando la energía de repulsión. Los electrones en diferentes orbitales pueden tener el mismo spin sin infringir el principio de exclusión de Pauli. El estado base obedece a la regla de Hund y tiene el valor máximo de S y el máximo de L . En la tabla 3.2 se muestra el término correspondiente al estado base de cada uno de los lantánidos, así como sus respectivos valores de n , L , S y J [33].

Tabla 3.2 Valores de n , L , S y J para los lantánidos en estado base.

	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
L	3	5	6	6	5	3	0	3	5	6	6	5	3
S	1/2	1	3/2	2	5/2	3	7/2	3	5/2	2	3/2	1	1/2
J	5/2	4	9/2	4	5/2	0	7/2	6	15/2	8	15/2	6	7/2
	$^2F_{5/2}$	3H_4	$^4I_{9/2}$	5I_4	$^6H_{5/2}$	7F_0	8S	7F_6	$^6H_{15/2}$	5I_8	$^4I_{15/2}$	3H_6	$^2F_{7/2}$

Como puede notarse todos los términos de Dieke pertenecen a la configuración $4f^n$. Las líneas espectrales de las tierras raras tienen lugar por las transiciones $f \rightarrow f$ que si bien están prohibidas por la regla de selección de Laporte, pueden ser explicadas por la existencia de otro tipo de interacciones que mezclan configuraciones $4f$ y $5d$; por las interacciones en los ligandos; por transiciones dipolo eléctricas; entre otras [34, 35].

Los iones de tierras raras divalentes también tienen una configuración electrónica externa de $4f^n$ (n incluye un electrón más que para las tierras raras trivalentes equivalentes). Sin embargo, a diferencia de los iones $(RE)^{3+}$, la configuración excitada $4f^{(n-1)} 5d$ de iones de tierras raras divalentes no está lejos de la configuración fundamental $4f^n$. Como resultado, las transiciones $4f^n \rightarrow 4f^{(n-1)} 5d$ pueden ocurrir posiblemente en el rango óptico $(RE)^{2+}$. Estas transiciones producen amplias bandas de absorción y emisión [9].

Tulio Como Centro Luminiscente

El tulio (Tm) es un elemento químico con número atómico 69; masa atómica 168.93421 g/mol; punto de fusión 1545 °C; punto de ebullición 1950 °C; configuración electrónica $[Xe] 4f^{13} 6s^2$. Al igual que los otros lantánidos, el estado de oxidación más común es +3, visto en su óxido, haluros y otros compuestos. Sin embargo, el

estado de oxidación +2 también se estabiliza como resultado de la capa semillena 4*f*. En solución acuosa, como compuestos de otros lantánidos, los compuestos de tulio soluble forman complejos de coordinación con nueve moléculas de agua.

El tulio se produce en pequeñas cantidades junto con otras tierras raras. Se obtiene comercialmente de la monacita, que contiene aproximadamente el 0,007% del elemento. El tulio es el menos abundante de los elementos de tierras raras, pero con nuevas fuentes recientemente descubiertas, ahora se considera tan raro como la plata, el oro o el cadmio. Las técnicas de intercambio de iones y de extracción de iones han permitido recientemente una mejora en la separación de tierras raras, con costos mucho más bajos. El tulio puede aislarse mediante la reducción del óxido con metal de lantano o mediante la reducción de calcio del fluoruro anhidro. Es un metal fácil de trabajar de un color brillante gris-plateado. El metal es tan suave que se puede cortar con un cuchillo, tiene una dureza de 2 a 3 Mohs; es maleable y dúctil; es razonablemente estable en el aire, pero el metal debe estar protegido de la humedad en un recipiente cerrado. Se conocen 41 isótopos, con masas atómicas que varían de 146 a 176. El tulio natural, que es 100% ^{169}Tm , es estable. El tulio natural también tiene un posible uso en ferritas (materiales magnéticos cerámicos) utilizados en equipos de microondas. Al igual que con otros lantánidos, el tulio tiene una calificación de toxicidad de baja a moderada [19].

El ion Tm^{3+} tiene solo unas pocas bandas de absorción en el rango espectral, en la tabla 3.3 podemos encontrar los términos correspondientes a los niveles de energía que van desde el término 3H_6 (estado base) hasta el 1S_0 , así como la longitud de onda corresponde del Tm^{3+} en la red LaF_3 [36, 37].

Tabla 3.3 Energía de los términos de $\text{Tm}^{3+}:\text{LaF}_3$.

Nivel	Energía (cm^{-1})	Longitud de Onda (nm)
${}^3\text{H}_6$	175	-
${}^3\text{F}_4$	5818	1718.80
${}^3\text{H}_5$	8391	1191.75
${}^3\text{H}_4$	12721	786.10
${}^3\text{F}_3$	14597	685.07
${}^2\text{F}_2$	15181	658.72
${}^1\text{G}_4$	21314	469.18
${}^1\text{D}_2$	28001	357.13
${}^1\text{I}_6$	34975	285.92
${}^3\text{P}_0$	35579	281.06
${}^3\text{P}_1$	36615	273.11
${}^3\text{P}_2$	38268	261.31
${}^1\text{S}_0$	75300	132.80

La tabla 3.4 muestra las transiciones de un nivel de energía a los niveles inferiores posibles desde el término ${}^1\text{D}_2$ hasta el ${}^3\text{H}_4$, dentro de un host LaF_3 . La tabla 3.4 de niveles de energía tendría ligeras variaciones en los valores de energía cuando el ion se encuentre en un cristal o vidrio distinto, debido a que el desdoblamiento es distinto para cada multiplete. Existen otros niveles de energía aún en posiciones mayores, pero según los reportes, es muy complicado visualizar estas componentes con las técnicas usuales. Las transiciones relevantes para este trabajo se encuentran reportadas en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Niveles de transición de $\text{Tm}^{3+}:\text{LaF}_3$

Nivel Inicial	Nivel Final	Energía (cm^{-1})	Longitud de Onda (nm)
1D_2	3H_6	27826	359.38
	3F_4	22183	450.80
	3H_5	19610	509.94
	3H_4	15280	654.45
	3F_3	13404	746.05
	3F_2	12820	780.03
1G_4	3H_6	21139	473.06
	3F_4	15496	645.33
	3H_5	12923	773.81
3F_2	3H_6	15006	666.40
3F_3	3H_6	14422	693.39
3H_4	3H_6	12546	797.07

Europio Como Centro Luminiscente

El europio (Eu) es un elemento químico con número atómico 63; masa atómica 151.964 g/mol; punto de fusión 822 °C; punto de ebullición 1596 °C; configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$; valencia 2 o 3. Es el más reactivo de los metales de tierras raras, oxidándose rápidamente en el aire. La Bastnasita y la monacita son los principales minerales que contienen europio. El óxido de europio ahora se usa ampliamente como un activador de fósforos y el vanadato de itrio activado por europio se utiliza comercialmente como fósforo rojo en los tubos de TV a color. El plástico dopado con europio se ha utilizado como material láser [19].

La emisión del ion de Europio consiste generalmente en líneas en el área espectral roja. Estas líneas han encontrado una aplicación importante en iluminación y visualización (televisión en color). Estas líneas corresponden a transiciones

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) de la configuración $4f^6$. También es posible la emisión de niveles 5D más altos, a saber. 5D_1 , 5D_2 e incluso 5D_3 .

Las emisiones de la serie ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ son muy adecuada para estudiar las probabilidades de transición de las características espectrales agudas de las tierras raras. Si un ion de tierras raras ocupa en la red cristalina un sitio con simetría de inversión, las transiciones ópticas entre niveles de la configuración de $4f^n$ están estrictamente prohibidas como transición de dipolo eléctrico (regla de selección de paridad). Sólo pueden ocurrir como (mucho más débil) transiciones de dipolo magnético que obedecen a la regla de selección $\Delta J = 0, \pm 1$ (pero de $J = 0$ a $J = 0$ está prohibido) o como transiciones vibrónicas de dipolo eléctrico.

Tabla 3.5 Energía de los términos de $\text{Eu}^{3+}:\text{LaF}_3$

Término	Energía (cm^{-1})	Longitud de Onda (nm)
7F_0	0	-
7F_1	379	26385.22
7F_2	1043	9587.73
7F_3	1896	5274.26
7F_4	2869	3485.54
7F_5	3912	2556.24
7F_6	4992	2003.21
5D_0	17227	580.48
5D_1	18973	527.06
5D_2	21445	466.31
5L_8	27095	369.07
5D_4	27583	362.54
5L_9	27844	359.14

Si no hay simetría de inversión en el sitio del ion de tierras raras, los componentes del campo cristalino mezclan estados de paridad opuesta en la configuración $4f^n$. Las transiciones de dipolo eléctrico ahora no son estrictamente prohibidas y aparecen como líneas (débiles) en los espectros, son llamadas transiciones forzadas de dipolo eléctrico. Algunas transiciones con $\Delta J = 0, \pm 2$, son hipersensibles a este efecto, incluso pequeñas desviaciones de simetría de inversión, aparecen de manera predominante en el espectro.

Algunos valores de los niveles de energía disponibles para el ion de Eu^{3+} se presentan en la tabla 3.5. Mientras que las posibles transiciones entre los términos 5D_0 y 5D_1 hacia términos de energía menor se muestran en la tabla 3.6, cabe señalar que las transiciones radiativas dentro de estos intervalos se encuentran en la región visible del espectro electromagnético [37, 38].

Tabla 3.6 Niveles de transición de $\text{Eu}^{3+}:\text{LaF}_3$

Nivel Inicial	Nivel Final	Energía (cm^{-1})	Longitud de Onda (nm)
5D_0	7F_0	17227	580.48
	7F_1	16848	593.54
	7F_2	16184	617.89
	7F_3	15331	652.27
	7F_4	14358	696.48
	7F_5	13315	751.03
	7F_6	12235	817.33
5D_1	7F_0	18973	527.06
	7F_1	18594	537.81
	7F_2	17930	557.72
	7F_3	17077	585.58
	7F_4	16104	620.96
	7F_5	15061	663.97
	7F_6	13981	715.26

El caso Eu^{3+} es muy ilustrativo, porque la teoría de las transiciones forzadas de dipolo eléctrico produce una regla de selección en caso de que el nivel inicial tenga $J = 0$. Las transiciones a niveles con J desigual están prohibidas. Además, está prohibido $J = 0 \rightarrow J = 0$, porque el momento orbital total no cambia. Dentro de las transiciones permitidas se encuentran: ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ presente como emisión de dipolo magnético, pero anulada por la emisión de dipolo eléctrico forzado; ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ una emisión de dipolo eléctrico hipersensible forzada, que es dominante; ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{4,6}$ son emisiones débiles de dipolo eléctrico forzado. Para las aplicaciones, se requiere que la emisión principal se concentre en la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Esto ilustra la importancia de la hipersensibilidad en la investigación de materiales [39].

Terbio Como Centro Luminiscente

El terbio (Tb) es un elemento químico con número atómico 65; masa atómica 158.92534; punto de fusión 1356 °C; punto de ebullición 3230 °C; configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$; valencia 3 o 4. Se encuentra en la cerite, gadolinita y otros minerales junto con otras tierras raras. Para su comercialización se extrae de la monacita en la que está presente en una proporción de 0,03%. Al igual que con otras tierras raras, se puede producir reduciendo el cloruro o fluoruro anhidro con calcio metal en un crisol de tántalo. El Terbio es un metal gris plateado, y es maleable, dúctil y es razonablemente estable en el aire. Dentro de sus aplicaciones, el borato de terbio y sodio se utiliza como material láser emitiendo a 546 nm. También se usa para dopar fluoruro de calcio, el tungstato de calcio y el molibdato de estroncio, que tiene aplicación dentro de dispositivos de estado sólido. El óxido tiene una aplicación potencial como un activador para fósforos verdes utilizados en tubos de TV a color [19].

La emisión de Tb^{3+} se debe a las transiciones ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ que se producen principalmente en color verde. A menudo hay una contribución considerable a la

emisión de mayor nivel ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$, principalmente en el color azul. Como los valores de J, que participan en las transiciones, son altos, el campo de cristal divide los niveles en muchos subniveles, lo que le da al espectro de emisión una apariencia complicada. En la tabla 3.7 se muestra niveles de energía del que corresponden al Tb^{3+} en LaF_3 [1, 39].

Tabla 3.7 Energía de los términos de $Tb^{3+}:LaF_3$

Término	Energía (cm^{-1})	Longitud de Onda (nm)
7F_6	124	-
7F_5	2172	4604.05
7F_4	3439	2907.82
7F_3	4418	2263.47
7F_2	5106	1958.48
7F_1	5561	1798.24
7F_0	5784	1728.91
5D_4	20568	486.19
5D_3	26360	379.36
5G_6	26547	376.69
${}^5L_{10}$	27095	369.07
5G_5	27891	358.54
5D_2	28231	354.22
5G_4	28411	351.98

Las posibles transiciones de los términos 5D_4 y 5D_3 hacia niveles inferiores de energía, hasta la transición directa al estado base (7F_6) se muestran en la tabla 3.8, estas transiciones se encuentran dentro de la región visible del espectro electromagnético [37].

Tabla 3.8 Niveles de transición de Tb³⁺:LaF₃

Nivel Inicial	Nivel Final	Energía (<i>cm</i> ⁻¹)	Longitud de Onda (<i>nm</i>)
⁵ <i>D</i> ₄	⁷ <i>F</i> ₆	20444	489.14
	⁷ <i>F</i> ₅	18396	543.60
	⁷ <i>F</i> ₄	17129	583.81
	⁷ <i>F</i> ₃	16150	619.20
	⁷ <i>F</i> ₂	15462	646.75
	⁷ <i>F</i> ₁	15007	666.36
	⁷ <i>F</i> ₀	14784	676.41
⁵ <i>D</i> ₃	⁷ <i>F</i> ₆	26236	381.16
	⁷ <i>F</i> ₅	24188	413.43
	⁷ <i>F</i> ₄	22921	436.28
	⁷ <i>F</i> ₃	21942	455.75
	⁷ <i>F</i> ₂	21254	470.50
	⁷ <i>F</i> ₁	20799	480.79
	⁷ <i>F</i> ₀	20576	486.00

Disproσιο Como Centro Luminiscente

El disprosio (Dy) es un elemento químico con número atómico 66; masa atómica 160.500; punto de fusión 1412 °C; punto de ebullición 2567 °C; configuración electrónica [Xe] 4f¹⁰ 6s²; valencia 3. El disprosio puede prepararse por reducción del trifluoruro con calcio, las fuentes más importantes, son de monazita y bastnasita. El elemento tiene un brillo plateado metálico. Es relativamente estable en el aire a temperatura ambiente. Pequeñas cantidades de impurezas pueden afectar en gran medida sus propiedades físicas. Si bien el disprosio aún no ha encontrado muchas aplicaciones, su sección transversal de absorción de neutrones térmicos y su alto punto de fusión sugieren aplicaciones en el control nuclear y para la aleación con aceros inoxidable especiales. En combinación con el vanadio y otras tierras raras,

el disprosio se ha utilizado en la fabricación de materiales láser. Mientras que los calcogenuros de disprosio-cadmio, como fuentes de radiación infrarroja, se han utilizado para estudiar las reacciones químicas [19].

Tabla 3.9 Energía de los términos de $Dy^{3+}:LaF_3$

Término	Energía (cm^{-1})	Longitud de Onda (nm)
${}^6H_{15/2}$	43	-
${}^6H_{13/2}$	3544	2821.67
${}^6H_{11/2}$	5896	1696.07
${}^6H_{9/2}$	7 769	1287.17
${}^6F_{11/2}$	7799	1282.22
${}^6F_{5/2}$	11 067	903.59
${}^6F_{3/2}$	12494	800.38
${}^6F_{1/2}$	13294	752.22
${}^4F_{9/2}$	21 122	473.44
${}^4I_{15/2}$	22 189	450.67
${}^4G_{11/2}$	23515	425.26
${}^4M_{21/2}$	25244	396.13
${}^4F_{7/2}$	25790	387.75
${}^4I_{13/2}$	25 833	387.10
${}^4K_{17/2}$	25890	386.25
${}^4M_{19/2}$	26443	378.17
${}^4P_{3/2}$	27465	364.10
${}^6P_{5/2}$	27640	361.79
${}^6P_{7/2}$	28199	354.62

En la tabla 3.9 se muestra el esquema de niveles de energía del Dy^{3+} . La emisión de Dy^{3+} se origina principalmente en el término ${}^4F_{9/2}$ y ${}^4I_{15/2}$. La tabla 3.10 muestra las transiciones de los niveles de energía de las emisiones de ion Dy^{3+} en fósforos de LaF_3 . Las emisiones dominantes son las transiciones de ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ (\sim

480 nm) y ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (~ 570 nm); la cual es hipersensible con $\Delta J = 2$ [40, 37].

La emisión tiene un color blanquecino que se vuelve amarillo en las redes del huésped donde se manifiesta una hipersensibilidad [41] [39].

Tabla 3.10 Niveles de transición de $\text{Dy}^{3+}:\text{LaF}_3$

Nivel Inicial	Nivel Final	Energía (cm^{-1})	Longitud de Onda (nm)
${}^4F_{9/2}$	${}^6H_{15/2}$	21079	474.41
	${}^6H_{13/2}$	17578	568.89
	${}^6H_{11/2}$	15226	656.77
	${}^6H_{9/2}$	13353	748.90
	${}^6F_{11/2}$	13323	750.58
${}^4I_{15/2}$	${}^6H_{15/2}$	22146	451.55
	${}^6H_{13/2}$	18645	536.34
	${}^6H_{11/2}$	16293	613.76
	${}^6H_{9/2}$	14420	693.48
	${}^6F_{11/2}$	14390	694.93

CAPÍTULO IV.

DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

4.1 Metodología Experimental del Óxido de Hafnio

Se utilizó la síntesis hidrotérmal para la fabricación de los materiales. A continuación se explica la metodología del proceso experimental:

Reactivos

- Agua desionizada por un sistema Direct-Q de agua ultra pura de 18.2 $M\Omega/cm$.
- $HfCl_4$ de Alfa Aesar con pureza en peso del 99.9%
- NaOH de Baker Analyzed en forma de lentejas
- $TmCl_3 \cdot xH_2O$ de Alfa Aesar con pureza en peso del 99.99%
- $DyCl_3 \cdot xH_2O$ de Alfa Aesar con pureza en peso del 99.9%
- $EuCl_3 \cdot xH_2O$ de Alfa Aesar con pureza en peso del 99.99%
- $TbCl_3 \cdot xH_2O$ de Alfa Aesar con pureza en peso del 99.99%
- Tiras indicadoras de pH marca Hydrion (0.0-14.0)

Procedimiento

- a) En un vaso de precipitados de 150 ml se vierten 100 ml de agua desionizada y se coloca bajo agitación magnética.
- b) Se pesan 2 gr (0.00624 mol) de $HfCl_4$ y se agregan poco a poco al agua desionizada con agitación magnética.
- c) Cuando el $HfCl_4$ se ha disuelto en su totalidad se agrega aproximadamente un gramo (0.025 mol) de NaOH para elevar el pH de la solución, el pH es monitoreado con tiras indicadoras hasta obtener un pH mayor a 13.
- d) La agitación magnética se detiene para dejar que la solución se separe en dos fases.

- e) Con ayuda de una pipeta, se extrae la fase acuosa.
- f) La solución se somete a varios lavados, entendiéndose por lavado colocar la solución a un nuevo agitado magnético agregando una cantidad de agua desionizada similar a la fase acuosa extraída anteriormente para posteriormente extraer la nueva fase acuosa.
- g) Con la solución bajo agitación magnética se pesa y se agrega la cantidad de dopante o dopantes (TmCl_3 , DyCl_3 , EuCl_3 y TbCl_3) correspondiente al experimento en turno. La concentración de dopante varía de 0.5% a 10% en mol con relación a la cantidad de Hafnio presente.
- h) Se coloca la solución preparada en un reactor autoclave con un recubrimiento de teflón.
- i) El reactor autoclave se coloca en una mufla a 200°C por un lapso de 2 horas.
- j) El enfriamiento del reactor autoclave se lleva a cabo por convección natural hasta llegar a la temperatura ambiente.
- k) Nuevamente se extrae la mayor cantidad de fase acuosa posible y el precipitado obtenido se coloca en una caja de Petri de vidrio.
- l) La caja de Petri con el precipitado se pone a secar en una parrilla a 90°C hasta evaporar toda la fase acuosa.
- m) Se extrae el polvo del material sintetizado.
- n) Para poder realizar las técnicas de caracterización, el material es comprimido en forma de pastilla con ayuda de una prensa y un molde.

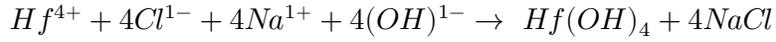
Después de realizar este proceso, dependiendo de la muestra, el material es sometido a un tratamiento térmico. Una mufla se encarga de realizar dicho tratamiento con ayuda de un crisol. La mufla utilizada permite realizar tratamientos térmicos de larga duración pero es importante resaltar que no cuenta con programación de rampas de calentamiento, ni de enfriamiento. Una vez que el tratamiento térmico concluye, el enfriamiento se realiza por convección natural.

La forma en que ocurren las reacciones para obtener el HfO_2 de acuerdo a la metodología descrita se expone a continuación:

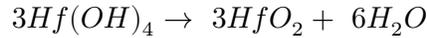
Se disuelve el HfCl_4 en agua



A esta solución se le agrega NaOH



Cuando se tiene el pH mayor a 13, se realizan los lavados que extraen agua con el NaCl presente dejando una solución con $\text{Hf}(\text{OH})_4 + \text{H}_2\text{O}$. Una vez llegado a este punto la solución se pasa al reactor autoclave. El autoclave se introduce en la mufla para ser calentado a 200°C , debido a que el reactor está sellado, el aumento de la temperatura provoca un aumento de presión que depende también del nivel de llenado del mismo. Mediante estas condiciones de presión y temperatura se obtiene



Llegado este punto lo único que resta es evaporar el agua presente para obtener el HfO_2 . Cuando dentro de la solución ha sido agregado el dopante con carga 3+, por ejemplo tulio, la reacción tiene la siguiente forma



Donde x es el porcentaje molar con respecto al Hf del dopante agregado, dentro del presente trabajo x tiene valores desde 0.5%, hasta 10% en mol.

4.2 Planeación Experimental

El objetivo de este trabajo es obtener una emisión de color blanco a partir de óxido de hafnio codopado con tulio. La emisión que se busca observar en el tulio es la característica azul (~ 450). Partiendo de esto puntos, nos dimos a la tarea de elaborar materiales que presentaran combinaciones de emisiones azul-amarillo y azul-verde-rojo que se traducen en materiales codopados de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$ y $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Tb}^{3+} + \text{Eu}^{3+})$ [42].

Tabla 4.1 Lista de materiales de sintetizados con especificación de concentración de dopante en %mol.

NUM. MATERIAL	TULIO %MOL	DISPROSIO %MOL	TERBIO %MOL	EUROPIO %MOL	TRATAMIENTO TÉRMICO (TT) POST-SINTESIS
1	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	500 °C 18 hr
3	1	-	-	-	-
4	2	-	-	-	-
5	2	-	-	-	1000 °C 8 hr
6	5	-	-	-	-
7	5	-	-	-	1000 °C 8 hr
8	10	-	-	-	-
9	10	-	-	-	800 °C 8 hr
10	-	2	-	-	-
11	-	2	-	-	800 °C 8 hr
12	-	-	-	1	800 °C 8 hr
13	0.5	0.5	-	-	800 °C 8 hr
14	1	1	-	-	800 °C 8 hr
15	2	2	-	-	-
16	2	2	-	-	500 °C 18 hr
17	2	2	-	-	800 °C 8 hr
18	5	2	-	-	-
19	5	2	-	-	800 °C 8 hr
20	2	5	-	-	-
21	2	5	-	-	800 °C 8 hr
22	2	-	2	-	-
23	2	-	2	-	500 °C 18 hr
24	2	-	2	-	800 °C 8 hr
25	2	-	5	-	-
26	2	-	5	-	800 °C 8 hr
27	2	-	8	-	-
28	2	-	8	-	800 °C 8 hr
29	2	-	-	2	-
30	2	-	-	2	500 °C 18 hr
31	2	-	-	5	-
32	2	-	-	5	500 °C 18 hr
33	5	-	-	2	-
34	5	-	-	2	500 °C 18 hr
35	5	-	-	5	-
36	5	-	-	5	500 °C 18 hr
37	0.5	-	0.5	0.5	800 °C 8 hr
38	1	-	0.5	0.5	800 °C 8 hr
39	1	-	1	1	800 °C 8 hr
40	2	-	2	2	800 °C 8 hr
41	0.5	0.5	0.5		800 °C 8 hr

En la búsqueda de lograr los objetivos planteados se sintetizó un conjunto importante de materiales. En la Tabla 4.1 se presenta la lista completa de los materiales fabricados. La tabla está dividida en cuatro bloques y éstos a su vez contienen subdivisiones por el tipo y porcentaje presente de dopante, así como el tratamiento térmico al cual fueron sometidos. En el primer bloque (No. 1 y 2) se encuentra la el óxido de hafnio sin dopantes; el segundo bloque (No. 3 al 12) corresponde a materiales dopados con un solo ion (Tm, Dy y Eu); el tercer bloque (No. 13 al 36) contiene materiales con dopaje doble (Tm-Dy, Tm-Tb y Tm-Eu); y por último el cuarto bloque (No. 37 al 41) corresponde a materiales con dopaje triple (Tm-Tb-Eu y Tm-Dy-Eu).

El orden cronológico de fabricación (con algunas excepciones), fue sintetizar primero los materiales con un solo ion dopante, luego con dos iones dopantes y finalmente con tres iones dopantes. La planeación de la síntesis de los materiales corresponde en conjunto al estudio de la teoría y del análisis de los resultados de los materiales obtenidos; se sintetizaron conjuntos pequeños de materiales (entre 1 y 4), se analizaban los resultados obtenidos para posteriormente planear el siguiente grupo de materiales a sintetizar.

4.3 Resultados Rayos X

En esta sección se presentan los resultados de la difracción de rayos-X efectuada a los materiales sintetizados. Estas mediciones se realizaron en un difractómetro Siemens D-5000 usando una fuente de radiación de $\text{Cu-K}\alpha$, propiedad del IF-UNAM.

En la figura 4.26-A se presentan los 4 difractogramas de rayos X: uno de ellos es el de HfO_2 sin la presencia de dopantes, los otros tres son: $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+})$ al 5%; $\text{HfO}_2:(\text{Eu}^{3+})$ al 1%; y $\text{HfO}_2:(\text{Dy}^{3+})$ al 2%. Se observa que HfO_2 puro y el $\text{HfO}_2:(\text{Eu}^{3+})$ tienen una estructura monoclinica, mientras que las impurezas de Tm y de Dy siguen la presencia de una fase cuasi-cúbica (algunos la denominan ortorrómbica) por la presencia del pico característico en 30.362 grados.

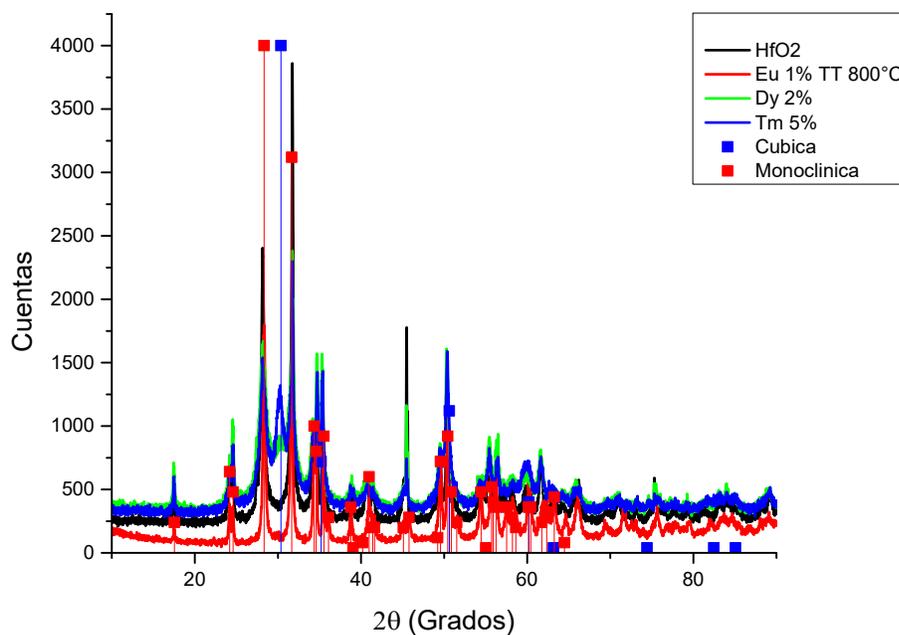


Figura 4.26-A Difractogramas de Rayos X de HfO_2 con un ion dopante.

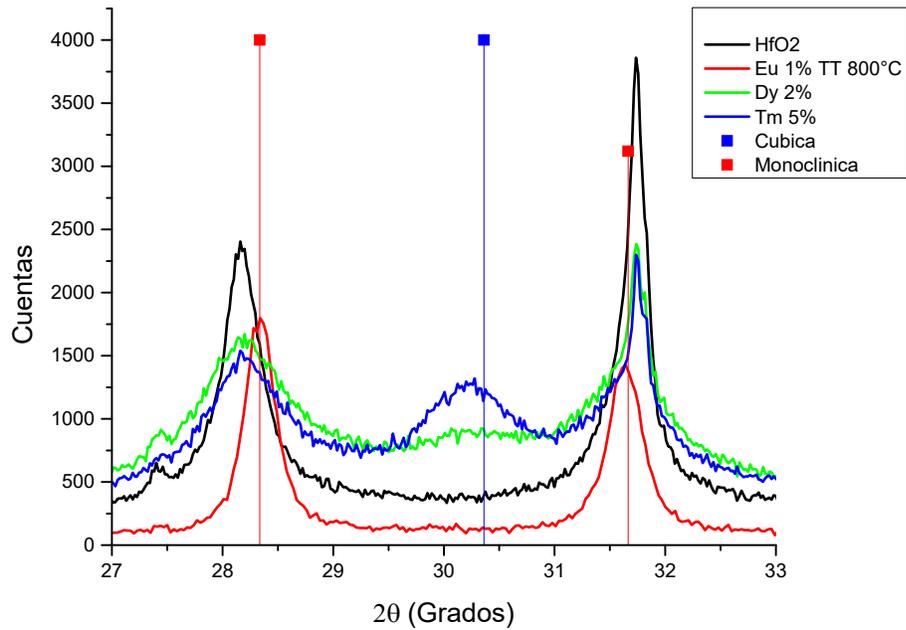


Figura 4.26-B Difractogramas de Rayos X de HfO₂ con un ion dopante.

La figura 4.26-B nos presenta un zoom entre los grados 27° y 33° de las figura 4.26-A, con la finalidad de poder apreciar de mejor manera el pico que corresponde a la fase cúbica.

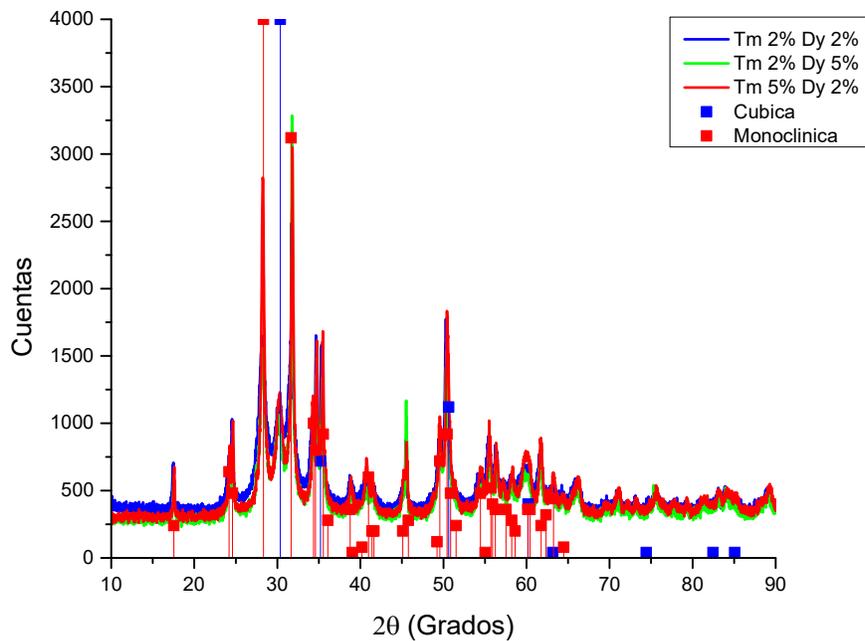


Figura 4.27-A Difractogramas de Rayos X de HfO₂ : (Tm³⁺+ Dy³⁺).

En la figura 4.27-A se muestra el espectro completo de tres materiales los cuales fueron dopados con dos iones distintos, $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$, con distintas concentraciones, estos materiales no fueron sometidos a tratamientos térmicos. Se aprecia que en el material coexisten las fases cristalinas monoclinica (preferentemente) y cúbica.

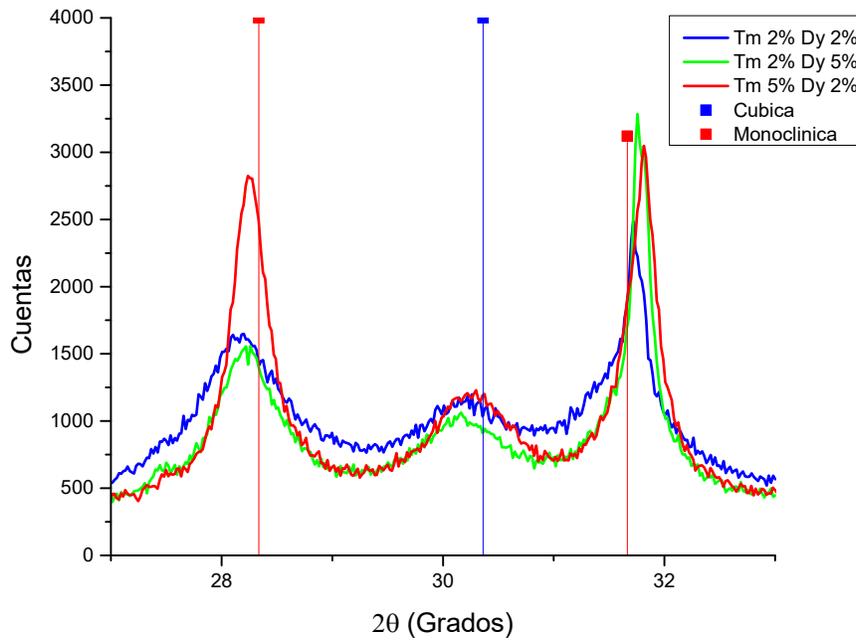


Figura 4.27-B Difractogramas de Rayos X de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$.

Como en el caso anterior, para poder apreciar de mejor manera el pico de la fase cúbica, en la figura 4.27-B, se presenta un zoom de la figura 4.27-A entre los grados 27° y 33° . Esto nos hace inferir que contamos con la presencia de ambas fases dentro de estos materiales y que el dopante está entrando en la red, lo que se traduce en la posibilidad de obtener una mejor emisión del ion.

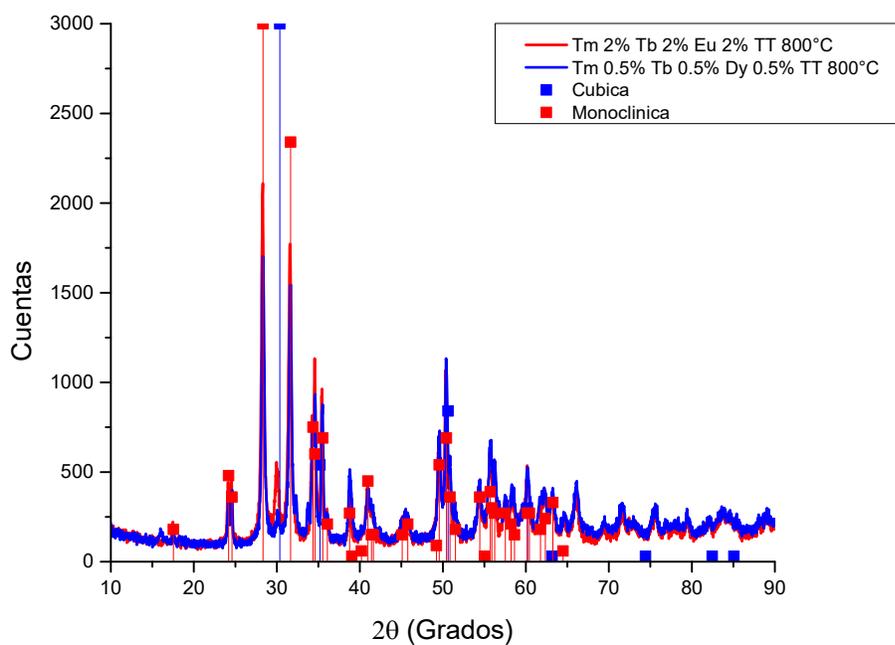


Figura 4.28-A Difractogramas de Rayos X de HfO₂ con un ion dopante.

En la figura 4.28-A se exponen dos difractogramas con tres impurezas cada uno: HfO₂:(Tm³⁺+ Tb³⁺+ Eu³⁺) con 2% Tm, 2% Tb y 2% Eu; y HfO₂:(Tm³⁺+ Tb³⁺+ Dy³⁺) con 0.5% Tm, 0.5% Tb y 0.5% Dy. En la figura 4.28-B se presenta

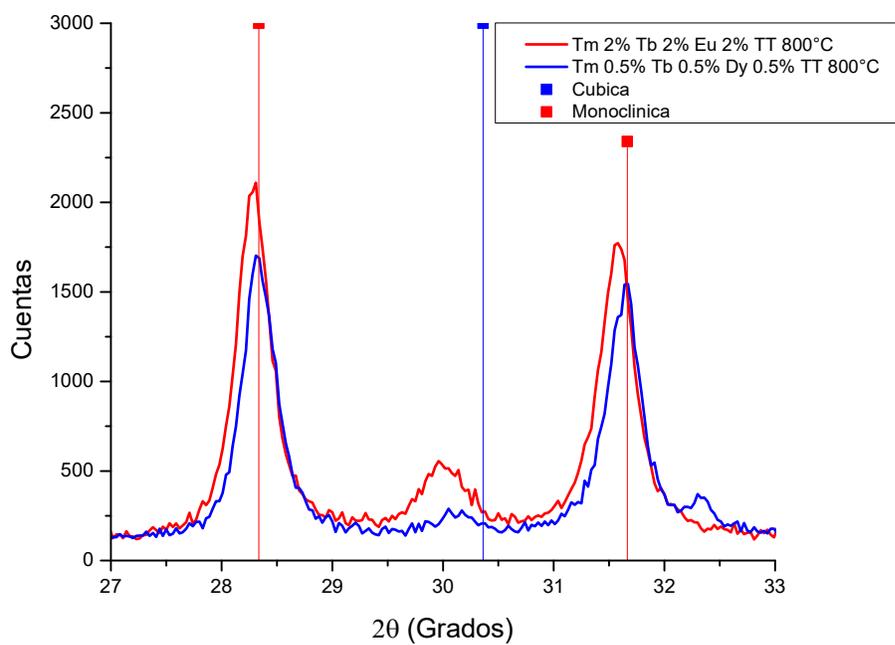


Figura 4.28-B Difractogramas de Rayos X de HfO₂ con un ion dopante.

una ampliación de la figura 4.28-A don se puede apreciar que el material con Tm, Tb y Dy presenta una fase cúbica casi nula, mientras que el material que posee Eu sugiere una presencia más abundante de la misma.

Los resultados de esta técnica de caracterización nos dicen que cuando la red no tiene iones presentes, la fase cúbica, no se presenta. Por lo tanto podemos decir que dentro de este material, los dopantes utilizados aportan simetría a la estructura cristalina de la red huésped con excepción del Eu, quien no presentó indicio alguno de una fase cúbica.

4.4 Resultados de Absorción Óptica

Los espectros de absorción presentados en esta sección fueron medidos en un espectrómetro Cary 5000 que pertenece al departamento de Estado Sólido del IF-UNAM. Se realizaron espectros de absorción de todos los materiales de la tabla 4.1. Como los materiales analizados son opacos fue necesario utilizar una fibra óptica (descrita en la sección 2.1), se debe mencionar que existe un pico alrededor de 720 nm que corresponde a la absorción de la fibra. Los espectros de adsorción del $HfO_2:Tm$ al 2% y $HfO_2:Dy$ al 2% se muestra en la figura 4.1. Las transiciones desde el estado base que se observan por parte del Dy son: ${}^6P_{7/2} + {}^4M_{15/2}$ a 352 nm (${}^6P_{7/2}$ en la tabla 3.9); ${}^4I_{3/2}$ a 366 nm ; ${}^4F_{7/2} + {}^4I_{13/2} + {}^4M_{19/2,21/2} + {}^4K_{17/2}$ a 387 nm ; ${}^6F_{5/2}$ a 799 nm . Por parte del Tm: 1D_2 a 359 nm ; 1G_4 a 463 nm ; 3F_2 a 660; 3F_3 a 683 nm ; 3H_4 a 792 nm . Lo interesante de la gráfica es que a 352 nm y 366 nm ambos materiales absorban energía y estas longitudes se proponen para realizar la excitación [43].

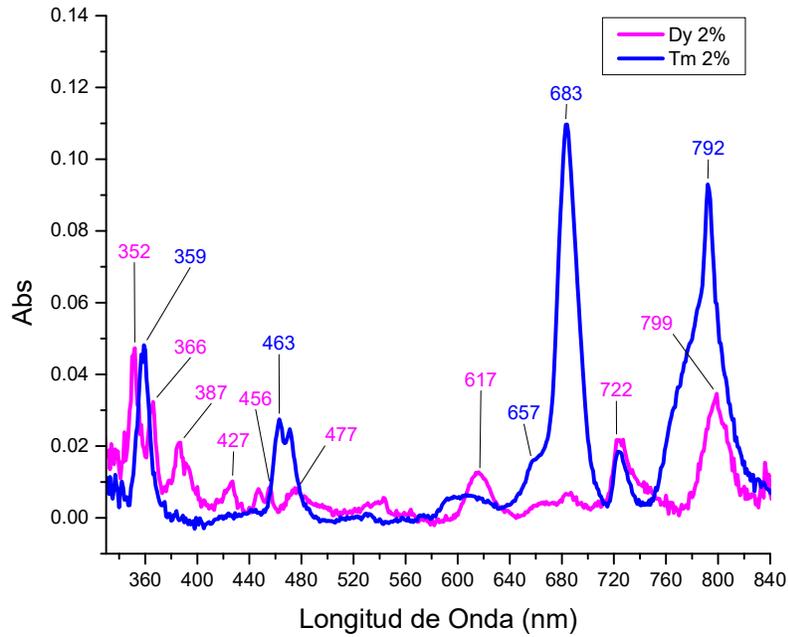


Figura 4.1 Espectro de absorción HfO₂:Tm³⁺ y HfO₂:Dy³⁺.

La figura 4.2 compara dos espectros de absorción del codopaje HfO₂:(Tm³⁺ + Dy³⁺) con distintas concentraciones; uno con 5% Tm + 2% Dy; el otro con 2% Tm + 5% Dy. En la figura se observan bandas tanto del Tm³⁺ como del Dy³⁺ en el intervalo de 330-400 nm. Para el Dy: ⁴I_{11/2} en 367 nm, ⁴F_{7/2} en 388 y 384 nm; para el Tm: ¹G₄ a 462 nm, ³F₃ a 683 nm. En 356 nm se traslapan los términos: ⁶P_{7/2} (Dy), ¹D₂ (Tm); así como en 792 nm los términos ⁶F_{5/2} (Dy) y ³H₄ (Tm). Las intensidades de los picos concuerdan con las concentraciones de los iones: el pico correspondiente al término ⁴F_{7/2} es más intenso cuando la concentración de Dy es mayor, y congruentemente con la concentración de Tm para el término ³F₃ [44].

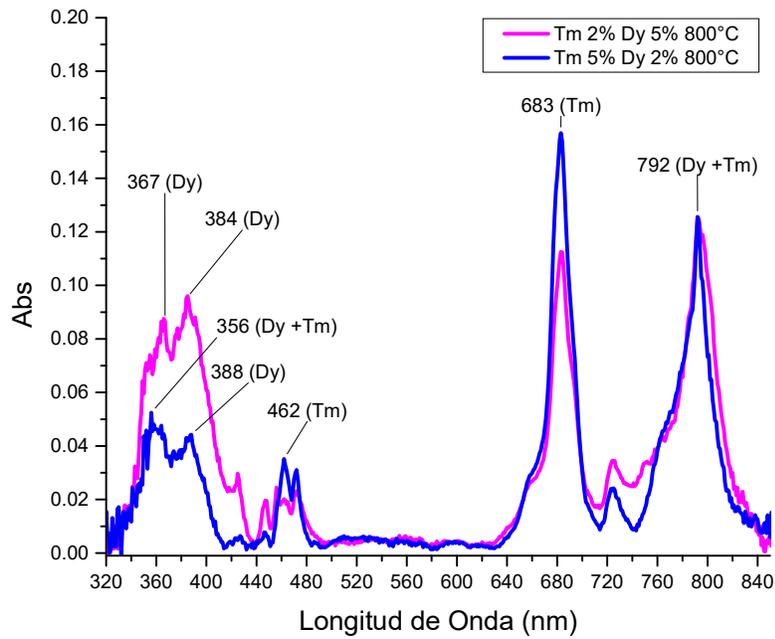


Figura 4.2 Espectros de absorción $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$ a diferentes concentraciones.

En la figura 4.3 se encuentran comparados los espectros de absorción del codopaje $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Tb}^{3+})$ con 2% Tm + 2% Tb y $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Eu}^{3+})$ con 5%

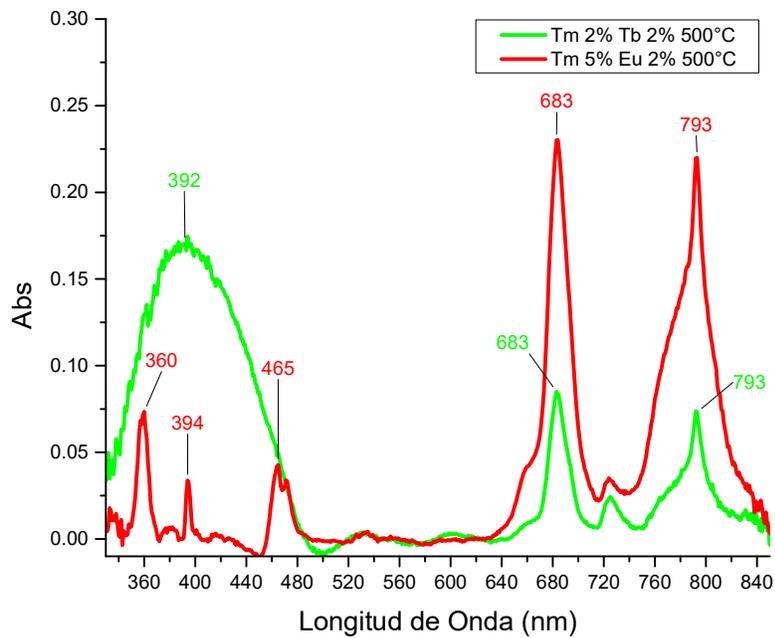


Figura 4.3 Espectros de absorción $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Eu}^{3+})$ y $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Tb}^{3+})$.

Tm + 2% Eu. El material de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Eu}^{3+})$ presenta transiciones entre términos para ambos iones, para el Eu: 5L_6 en 394 nm; para el Tm: 3H_4 en 793 nm, 3F_3 a 683 nm, podemos considerar el 1G_4 a 465 nm por la forma del pico (similar en las figuras 4.1 y 4.2) y adicionalmente la contribución de la transición 5D_2 del Eu en esta señal. También es posible un traslape de señales en 360 nm: 5D_4 y 5L_9 que corresponden a Eu con el 1D_2 del Tm. El material de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Tb}^{3+})$ presenta además una banda ancha en 392 nm característica de una transición del Tb en HfO_2 asociada a la participación de electrones "d" del Tb, es posible observar también las transiciones del Tm de los términos 3H_4 y el 3F_3 [45].

Los espectros de absorción del codopaje de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Tb}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$ y $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Tb}^{3+} + \text{Eu}^{3+})$ son mostrados en la figura 4.4, donde la concentración de cada uno de los iones dopantes es de 0.5%. Ambos materiales presentan bandas anchas entre 330 y 500 nm complicando detectar que términos están aportando a la señal pero se puede observar el 3F_3 del Tm a 684 nm y el traslape de las transiciones de los términos $^6F_{5/2}$ (Dy) y 3H_4 (Tm) en 792 nm. Se nota la inhibición

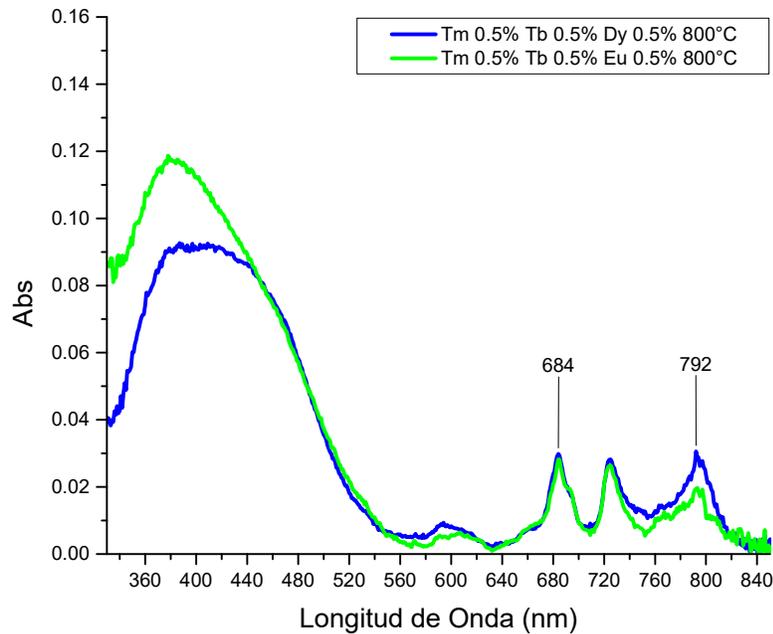


Figura 4.4 Espectros de absorción $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Tb}^{3+} + \text{Eu}^{3+})$ y $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Tb}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$.

en la incorporación de uno de los iones, en ambos casos prevalecen Tm y Tb, pero la incorporación del Dy y Eu no es sencilla.

4.5 Resultados de Fotoluminiscencia

Dentro de esta sección se presenta los espectros más relevantes de emisión y de excitación. El equipo utilizado para obtenerlos fue un Espectrofluorímetro para Nanomateriales Horiba Jobin-Yvon NanoLog que pertenece al departamento de Biotecnología de la Universidad de Verona, Italia.

La figura 4.5 presenta los espectros de emisión de tres materiales, cada uno con un solo dopante: $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+})$ al 5%, excitando en 357 nm ; $\text{HfO}_2:(\text{Eu}^{3+})$ al 1%, excitando en 396 nm ; $\text{HfO}_2:(\text{Dy}^{3+})$ al 2%, excitando en 354 nm .

A 452 nm se observa la emisión azul del Tm que corresponde a la transición

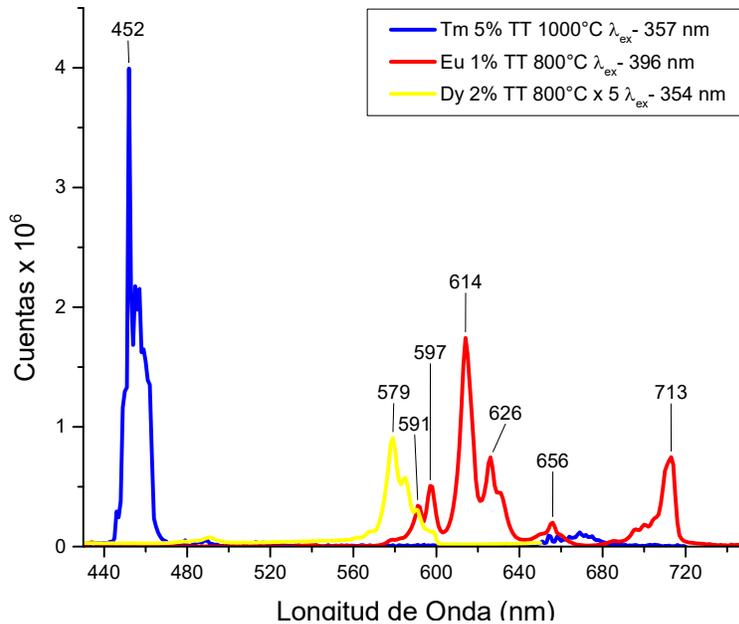


Figura 4.5 Espectros de emisión de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+})$, $\text{HfO}_2:(\text{Eu}^{3+})$ y $\text{HfO}_2:(\text{Dy}^{3+})$.

$^1D_2 \rightarrow ^3F_4$. La emisión amarilla del Dy en 579 nm de la transición $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$. La emisión principal del Eu es la de 614 nm por $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ que como se explicó en la sección 3.4 nos habla de la ausencia de un centro de inversión

en la estructura cristalina, además se observan: ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ en 591 nm ; ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ en 597 nm ; ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_4$ en 626 nm ; ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ en 656 nm ; y por último ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ en 713 nm .

Codopaje Tm + Eu

Usaremos el $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Eu}^{3+})$ al 2% de Tm y 2% de Eu para ejemplificar el comportamiento fotoluminiscente de este material. En la figura 4.6 se muestran dos espectros de excitación, uno para la emisión a 454 nm del Tm y otro para 614 nm del Eu. Como resultado, para tener la mayor emisión a 454 nm se debe excitar a 359 nm (1D_2), mientras que para la emisión a 614 nm se debe excitar a 396 nm

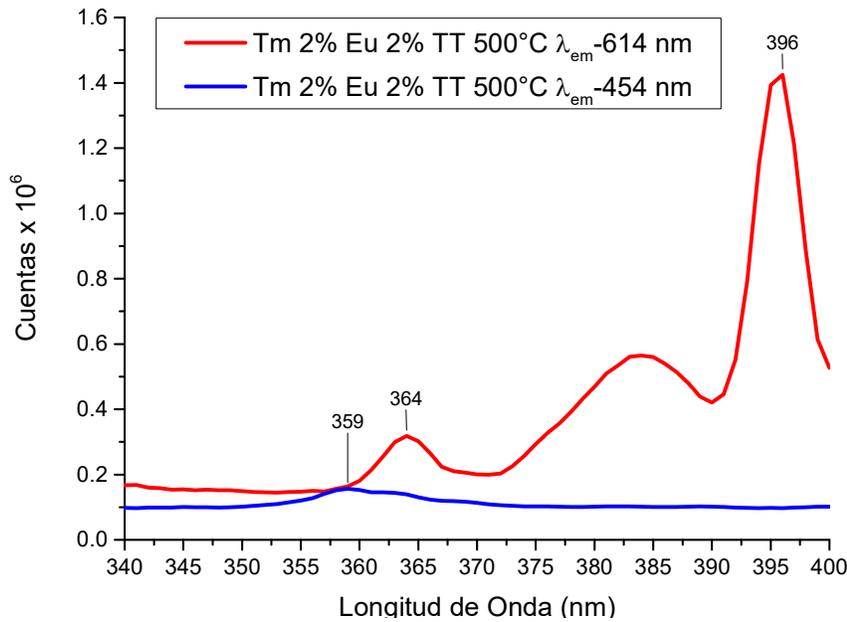


Figura 4.6 Espectros de excitación de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Eu}^{3+})$.

(5L_6). Se busca obtener ambas emisiones de la manera más intensa posible. Por lo que nuestro valor óptimo de excitación se encontrará entre 359 nm y 364 nm (5D_4). Con esta premisa en la figura 4.7 se muestra un barrido de espectros de emisión ($357, 360$ y 361 nm) de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Eu}^{3+})$ al 2% de Tm y 2% de Eu.

Los picos de las principales emisiones son: para el Tm la transición $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ en 453 nm (azul); para el Eu en 614 nm (rojo) por $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Como se esperaba al excitar a 357 nm obtenemos una mayor intensidad en la emisión azul del tulio, caso contrario al excitar a 361 donde la emisión roja del europio es dominante. Cuando se excita a 360 nm se observa un equilibrio en las emisiones roja y azul.

Todos los materiales con codopaje $\text{Tm}^{3+} + \text{Eu}^{3+}$ mostrados en la tabla 4.1 se estudiaron de la manera antes mencionada. Las emisiones de los materiales con tratamiento térmico presentaron mayor intensidad en comparación con los que no tenían tratamiento térmico. Así como la intensidad de la emisión del Eu obtenida al excitar directamente al ion fue mayor (ver figura 4.6) en cada uno de los materiales en comparación con la excitación directa del Tm bajo las mismas condiciones, esto a pesar de que el dopaje de Tm fuera mayor.

En la figura 4.8 encontramos un diagrama de cromaticidad CIE 1931 donde

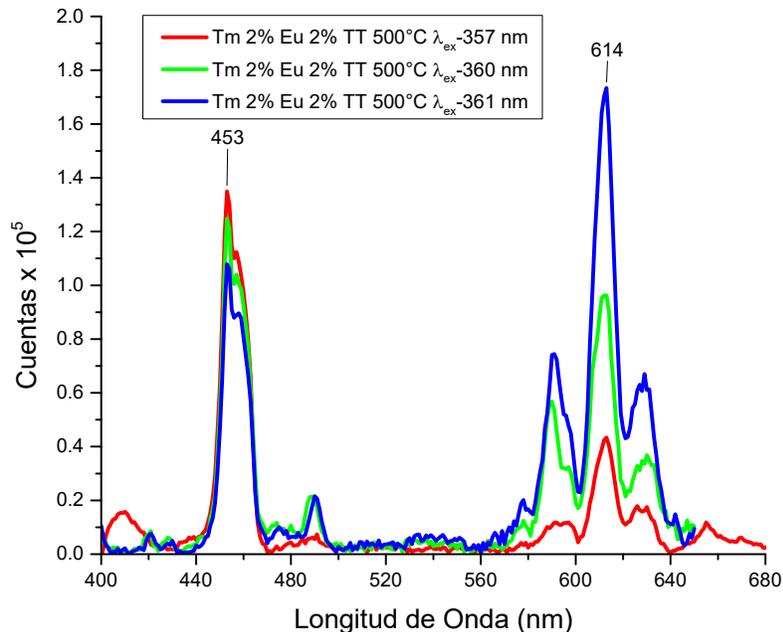


Figura 4.7 Espectros de emisión de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Eu}^{3+})$.

se muestra la respuesta de los mejores espectros obtenidos del codopaje $\text{Tm}^{3+} + \text{Eu}^{3+}$, en la búsqueda de obtener una emisión blanca. Se presentan cuatro longitudes

de onda para el material con 2% Tm y 2% Eu para exponer la transición de azul a rojo que depende de la longitud de onda de la excitación. No es posible obtener una emisión blanca a partir de este material por la ausencia del color verde.

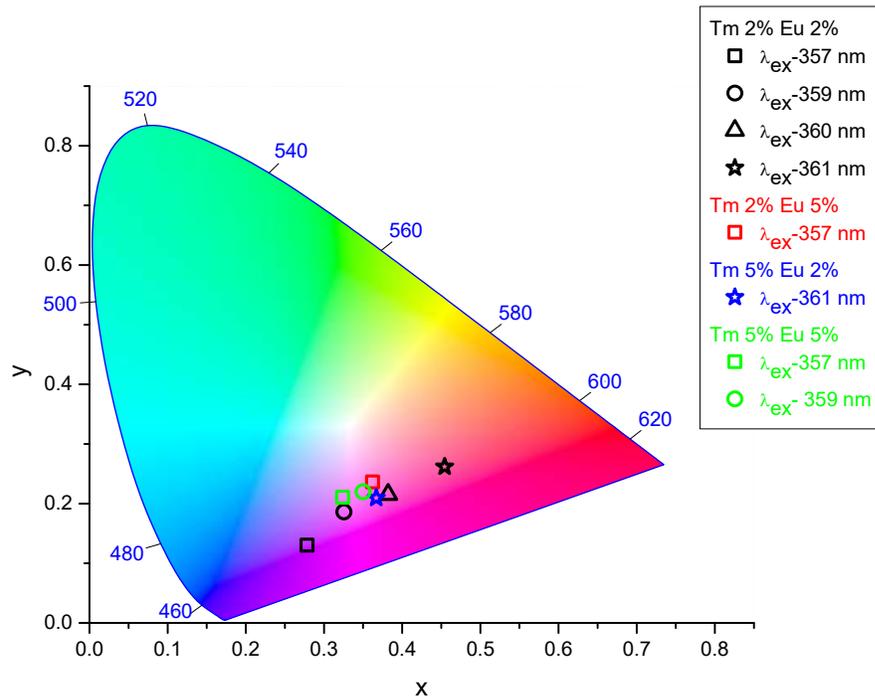


Figura 4.8 Diagrama CIE 1931 de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Eu}^{3+})$ con tratamiento térmico a 500°C .

Codopaje Tm + Tb

Al analizar las emisiones de este material codopado, $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Tb}^{3+})$, se presentaron situaciones peculiares. La figura 4.9 muestra los espectros de excitación para muestras con y sin tratamiento térmico, a 453 nm para la emisión azul de Tm, y a 543 nm para la emisión verde del Tb. En esta figura se analizaron dos materiales, ambos con 2% Tm y 8% Tb, uno fue sometido a un tratamiento térmico de 800°C por 8 horas y el otro no. Cuando el material no tiene tratamiento térmico no existe respuesta para el Tm (453 nm) pero cuando el material tiene tratamiento térmico existe una pequeña banda a 359 nm (1D_2); por el contrario cuando el material tiene tratamiento térmico el Tb (543 nm) presenta tres bandas; 353 nm (5D_2), 371 nm

($^5L_{10}$) y 380 nm (5D_3), pero el material sin tratamiento térmico carece de respuesta. La banda en 359 nm solo fue posible observarla en este material (2% Tm y 8% Tb con Tratamiento térmico).

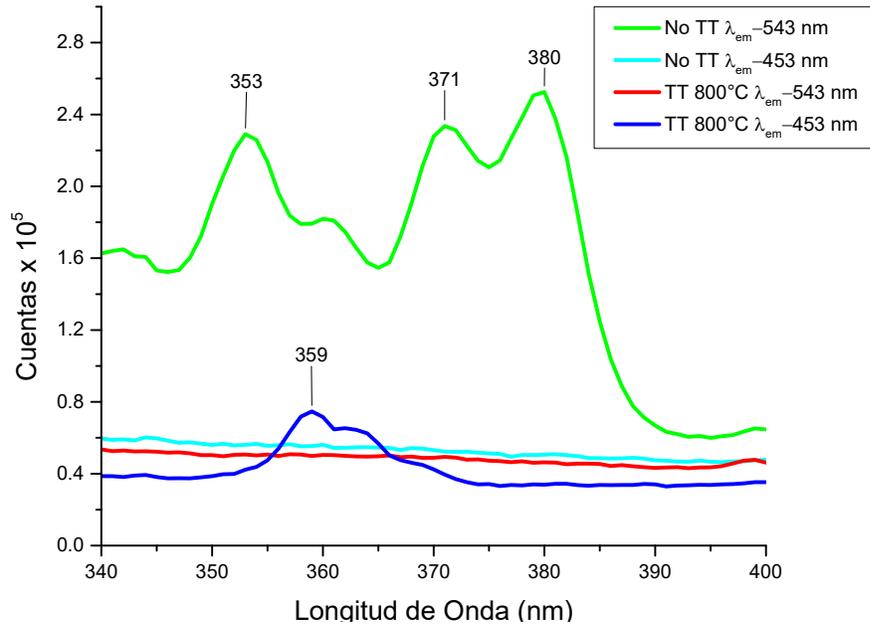


Figura 4.9 Espectros de excitación de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Tb}^{3+})$ 2% Tm 8% Tb.

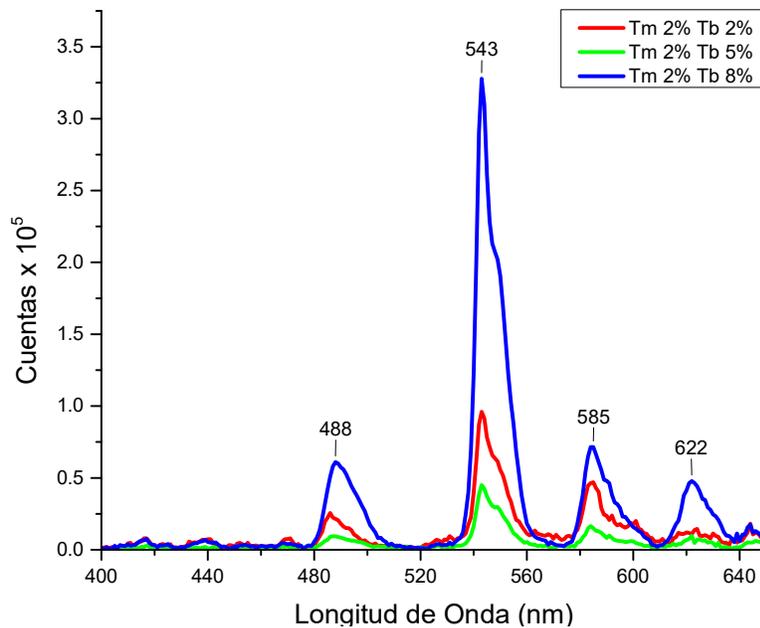


Figura 4.10 Espectros de emisión de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Tb}^{3+})$ sin tratamiento térmico, con excitación a 357 nm .

Teniendo como referencia los espectros de excitación y buscando una emisión conjunta de Tm-Tb, se realizaron espectros de emisión de los materiales. Los materiales sin tratamiento térmico se muestran en la figura 4.10 por tres espectros de emisión con excitación a 357 nm , cada material posee concentraciones distintas: 2% Tm 2% Tb; 2% Tm 5% Tb y 2% Tm 8% Tb. Como los espectros de excitación de estos materiales fueron similares a los mostrados en la figura 4.9, no fue posible observar emisiones provenientes del ion Tm, pero si se presentan las bandas características del Tb: 488 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$); 543 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$); 583 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$) y 622 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_3$). Las intensidades de las emisiones de Tb presentes en este material aumentan a medida que se incrementa cantidad de dopante.

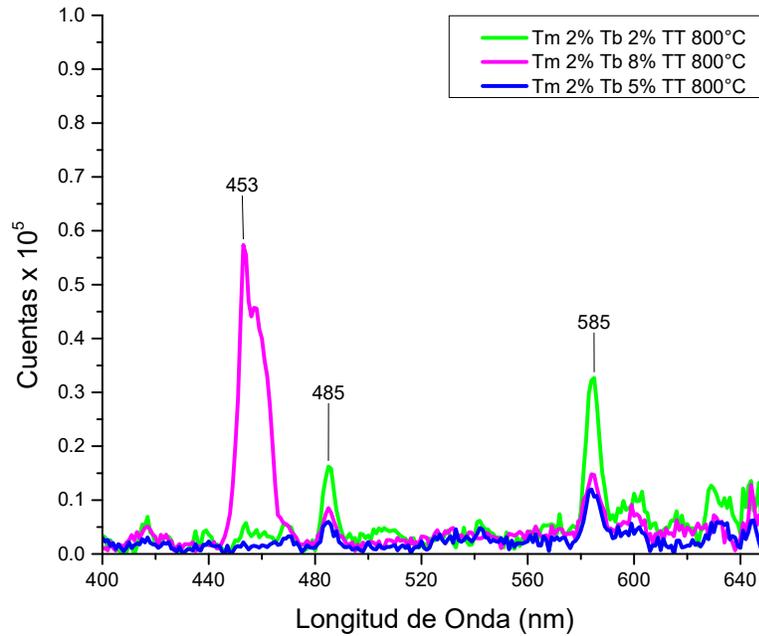


Figura 4.11 Espectros de emisión de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Tb}^{3+})$ TT 800°C , con excitación a 357 nm .

Los espectros de emisión de los materiales con tratamiento térmico se muestran en la figura 4.11 con tres espectros registrados a una excitación de 357 nm (como en la figura 4.10). Sorprendentemente aunque los tres materiales tiene la misma cantidad de Tm (2%) el único material en donde se aprecia la emisión de

este ion es el que contiene 8% de Tb y en ninguno de los materiales se puede ver la emisión verde (543 nm) característica del Tb aunque si es posible ver respuesta óptica de este ion en 485 nm (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$) y en 585 nm (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$).

El material con tratamiento térmico a 500°C con 2% Tm y 2% Tb tuvo la intensidad de emisión más alta excitando a 357 nm, figura 4.12, pero todos Los picos corresponden al Tb: 417 nm (${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$); 439 nm (${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$); 486 nm (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$); 542 nm (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$); 586 nm (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$) y 631 nm (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$).

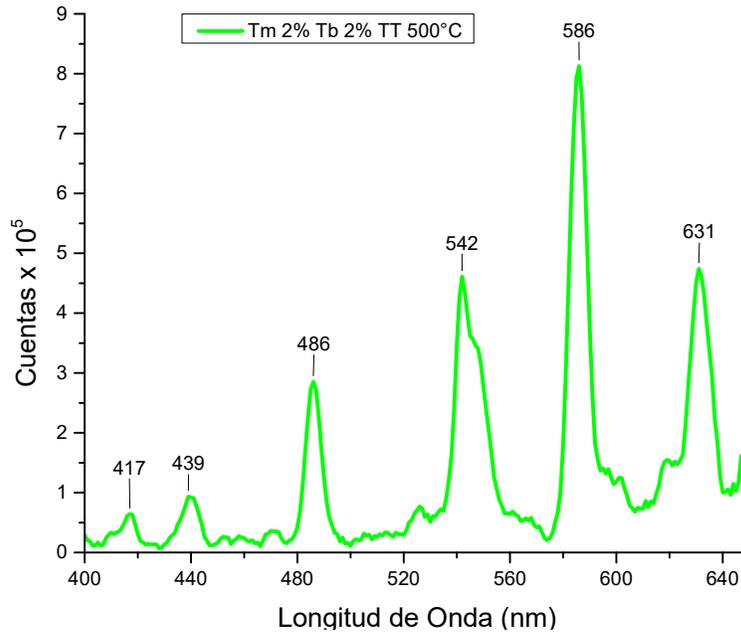


Figura 4.12 Espectro de emisión de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Tb}^{3+})$ TT 500°C, excitado a 357 nm.

Al no poder tener un espectro de emisión donde estuviesen presentes los picos de ambos iones, no se presenta ningún diagrama de color.

Codopaje Tm + Dy

Se sintetizaron 9 materiales (tabla 4.1) con este tipo de codopaje. Dentro de los cuales los materiales con mayor emisión son los que se sometieron a algún tratamiento térmico, siendo el tratamiento a 800 °C el que presenta mejores resultados.

Para ejemplificar el comportamiento fotoluminiscente de este material usaremos el $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$ al 5% de Tm y 2% de Dy con tratamiento a 800 °C. En la figura 4.13 se muestran tres espectros de excitación, uno para la emisión a 453 nm del Tm y dos para el Dy en 491 y 579 nm. Como resultado, la mayor emisión de Tm es excitando a 359 nm (1D_2), mientras que para Dy es necesario excitar en 354 nm ($^6P_{7/2}$) aunque también existe una banda en 368 nm ($^4P_{3/2}$). Este conjunto de espectros nos dicen que: la emisión en 491 nm siempre será menor que la de 579 nm; que será posible observar una emisión mayoritariamente azul; que en el

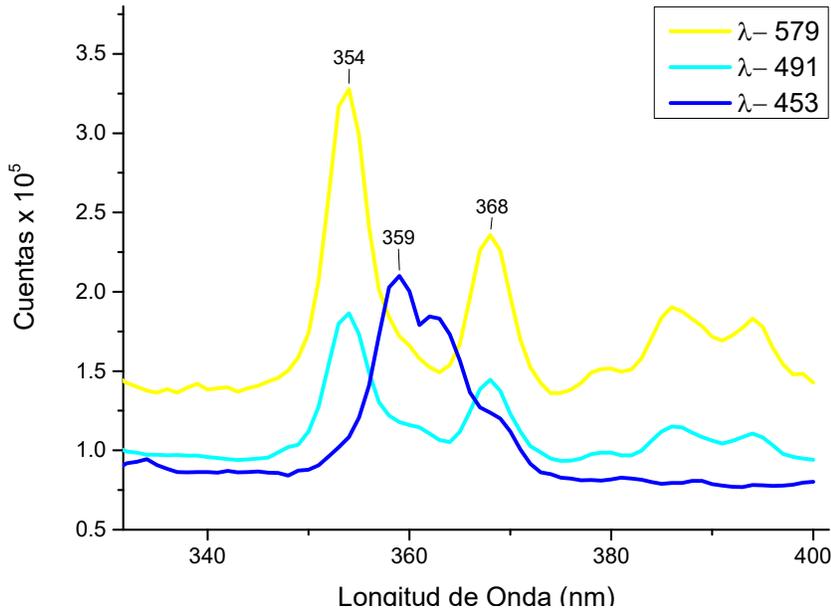


Figura 4.13 Espectros de excitación de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$ 5% Tm 2% Dy con TT 800 °C.

intervalo de 354 a 368 nm se encuentra la excitación óptima.

La figura 4.14 muestra cuatro espectros de emisión de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$ al 5% de Tm y 2% de Dy con tratamiento a 800 °C. Las bandas que se observan son: para el Tm en 453 nm ($^1D_2 \rightarrow ^3F_4$); para el Dy en 491 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$) y en 579 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$). A pesar de que el Tm presenta una concentración molar mayor el Dy posee una emisión al excitarlo directamente. El diagrama de color correspondiente a estos espectros de emisión se muestra en la figura 4.15 donde

existen dos puntos con emisión blanca excitando con 366 nm (blanca fría 5095 K) y 367 nm (blanca neutra 4546 K), al presentarse dos bandas en el azul se requiere que la banda en el amarillo sea de mayor intensidad para obtener una emisión blanca.

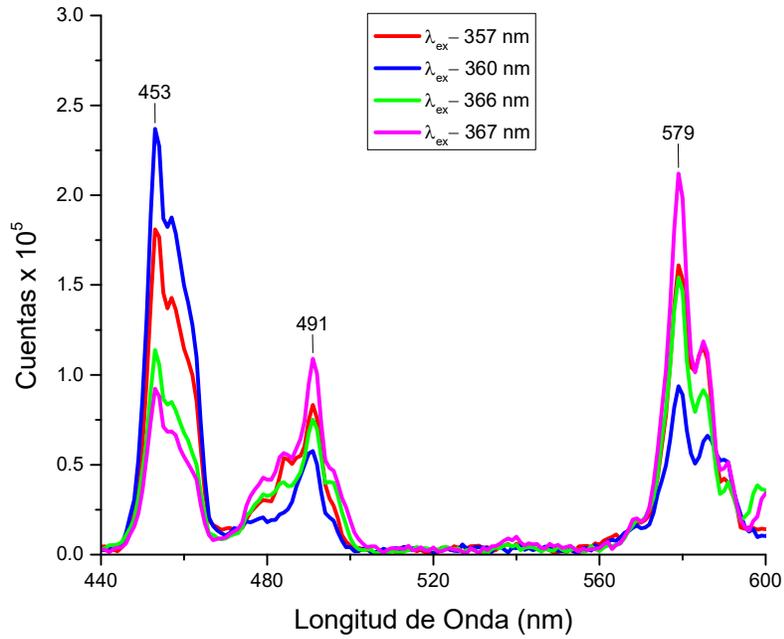


Figura 4.14 Espectro de emisión de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$ 5% Tm y 2% Dy con TT 800°C.

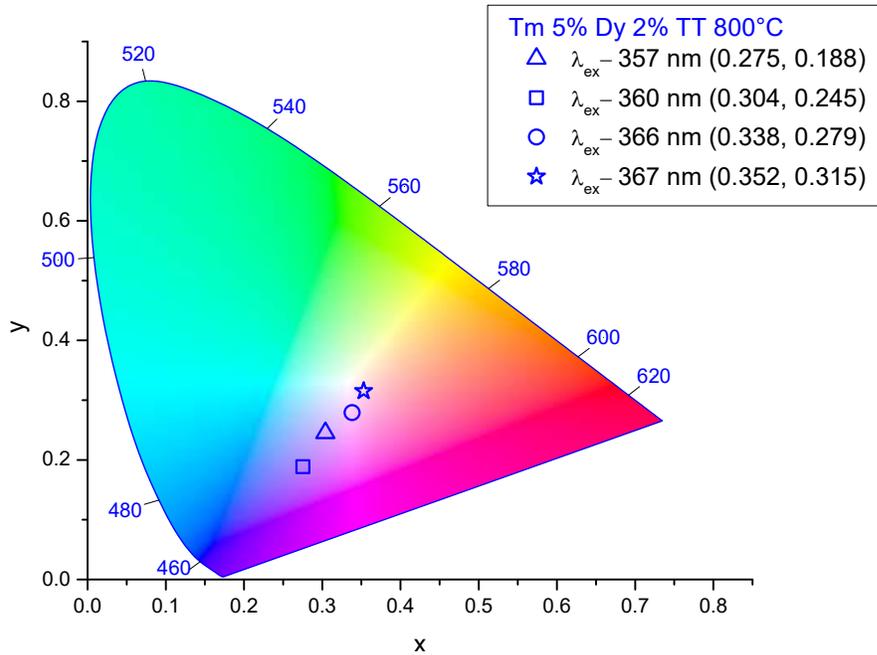


Figura 4.15 Diagrama CIE 1931 de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$ 5% Tm y 2% Dy con TT 800°C.

En la figura 4.16 se muestran los mejores espectros de emisión de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$ 2% Tm y 2% Dy con tratamiento térmico a 800 °C y el respectivo diagrama de color en la figura 4.17, donde al excitar a 357 nm se obtiene una emisión blanca neutral a 4522 K [46].

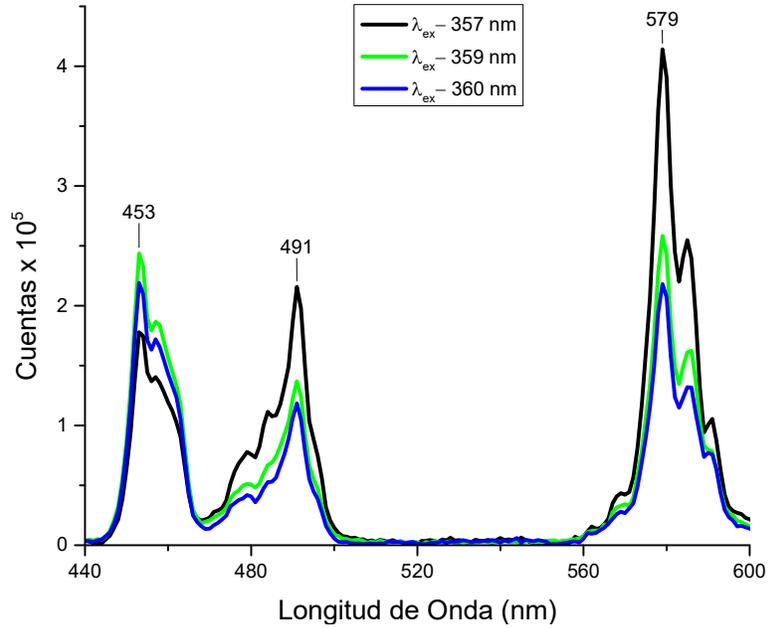


Figura 4.16 Espectro de emisión de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$ 2% Tm y 2% Dy con TT 800°C.

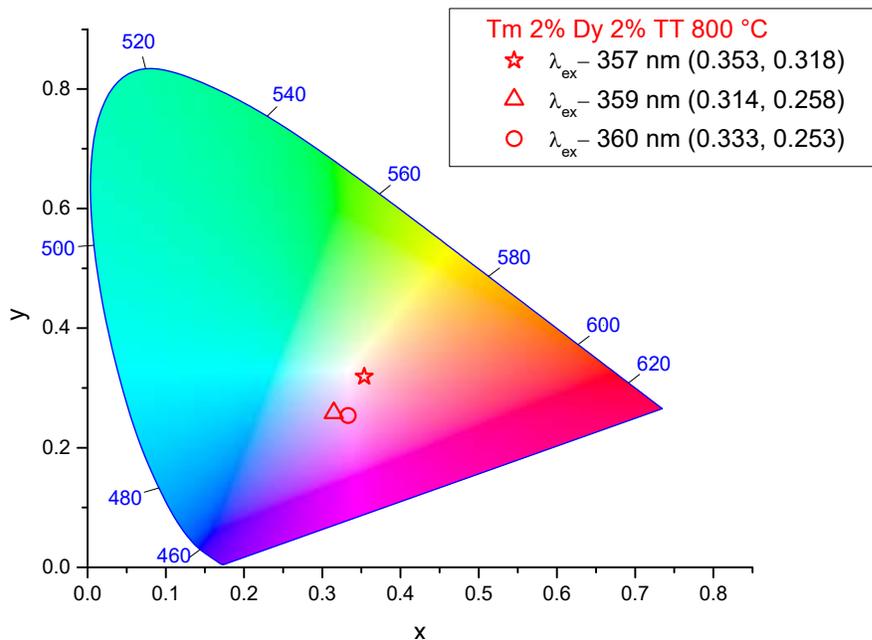


Figura 4.17 Diagrama CIE 1931 de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$ 2% Tm y 2% Dy con TT 800°C.

Los espectros de emisión de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$ 1% Tm y 1% Dy con tratamiento térmico a 800 °C son presentados en la figura 4.18 y los respectivos diagramas de color en la figura 4.19 que muestran una emisión blanca fría de 6031 K a 357 nm.

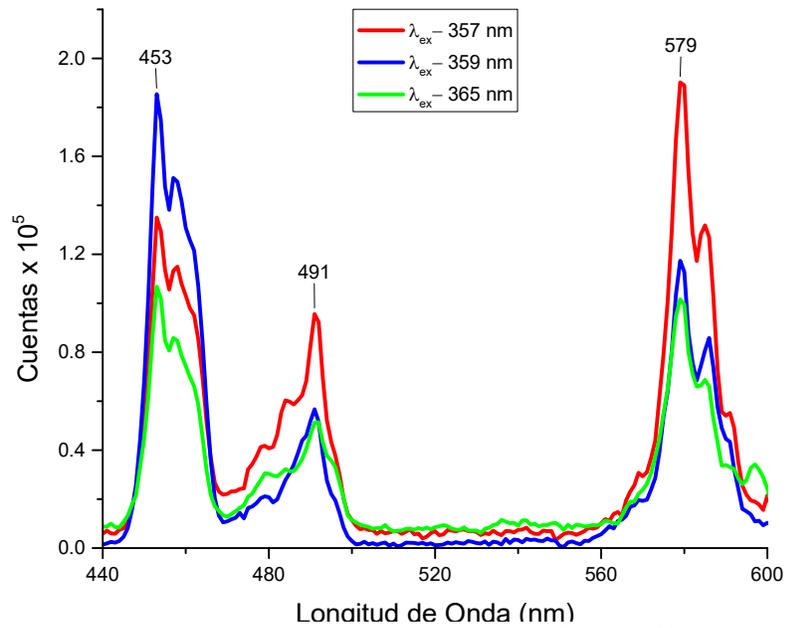


Figura 4.18 Espectro de emisión de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$ 1% Tm y 1% Dy con TT 800°C.

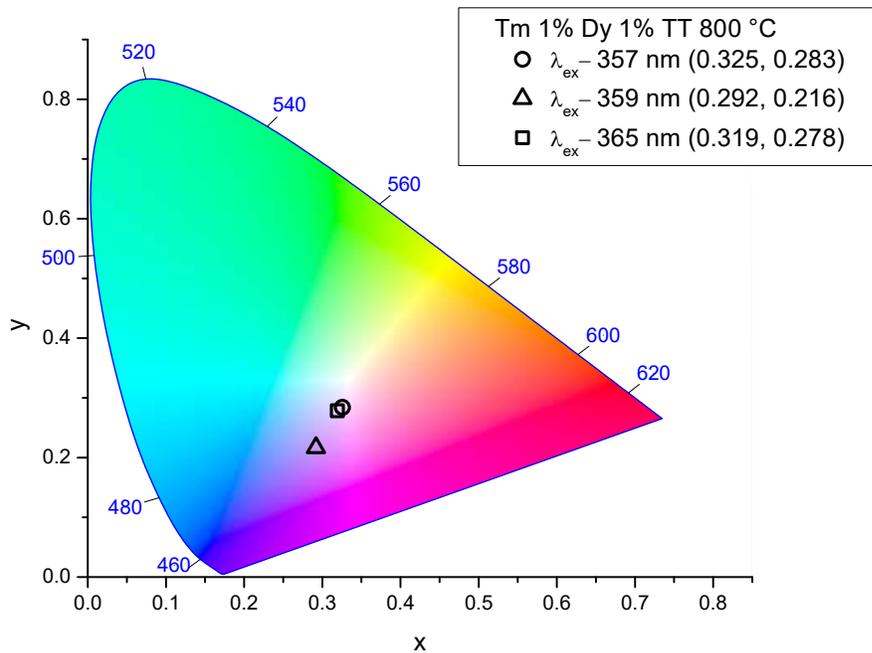


Figura 4.19 Diagrama CIE 1931 de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$ 1% Tm y 1% Dy con TT 800°C.

En la figura 4.20 se muestran los mejores espectros de emisión de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$ 0.5% Tm y 0.5% Dy con tratamiento térmico a 800 °C y el respectivo diagrama de color se presenta en la figura 4.21, las tres longitudes de

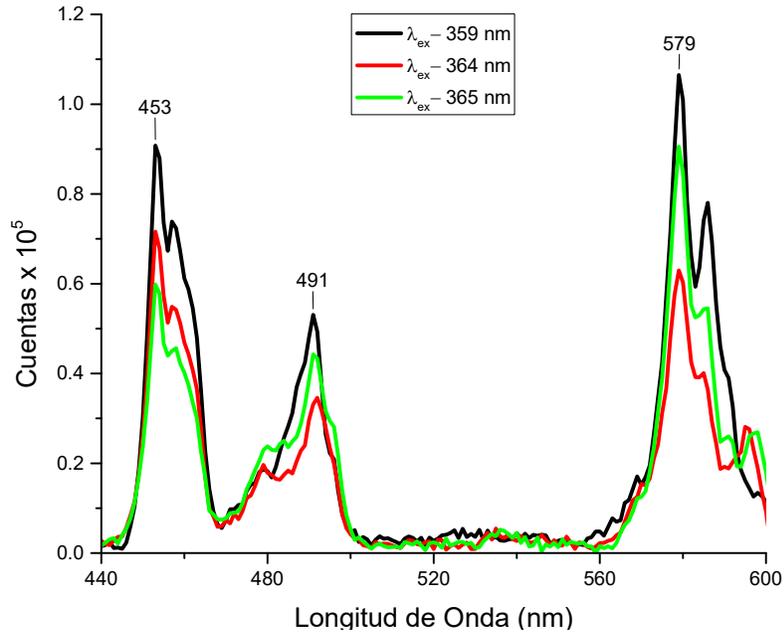


Figura 4.20 Espectro de emisión de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$ 0.5% Tm y 0.5% Dy con TT 800°C.

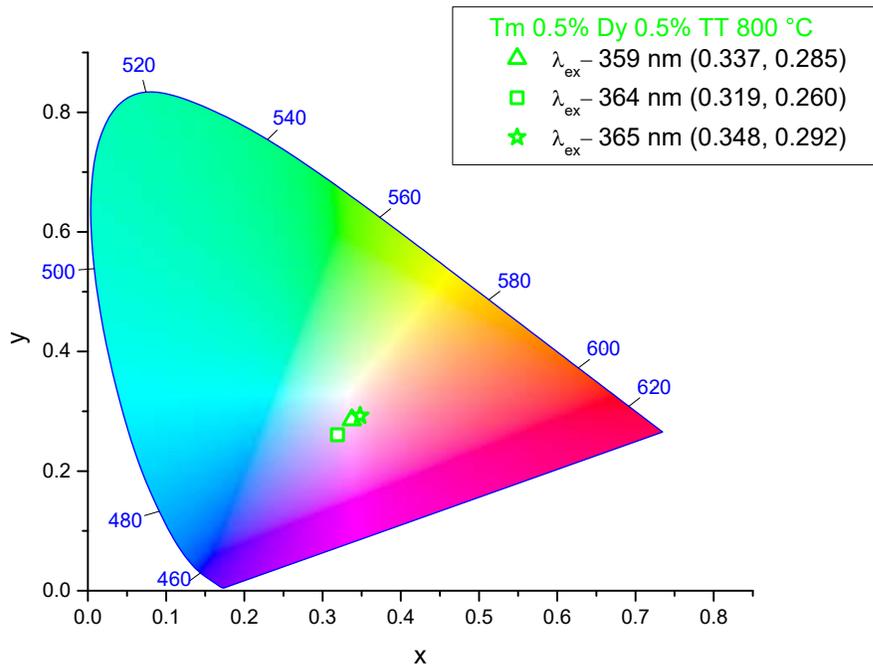


Figura 4.21 Diagrama CIE 1931 de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$ 0.5% Tm y 0.5% Dy con TT 800°C.

onda de utilizadas para excitar presentan emisión blanca fría para 359 y 364 nm con 5075 K y 6411 K respectivamente, así como luz blanca neutral a 365 nm con 4569 K.

Los materiales reportados en esta sección de codopaje presentan emisiones muy cercanas a blanco pero ninguna con emisión blanca a pesar de haber utilizado diversas concentraciones de dopantes. Todos estos materiales fueron estudiados excitando entre 354 y 368 nm donde el color de emisión resultante es preferencialmente amarillo en los extremos mencionados y azul excitando directamente al Tm cerca de ~359 (dependiendo el material), las emisiones más cercanas al blanco se presentan entre estos tres puntos.

Codopaje Tm + Tb + Eu

Se sintetizaron 4 materiales (tabla 4.1) con este tipo de codopaje, todos sometidos a un tratamiento térmico a 800 °C. En la figura 4.22 se muestran tres

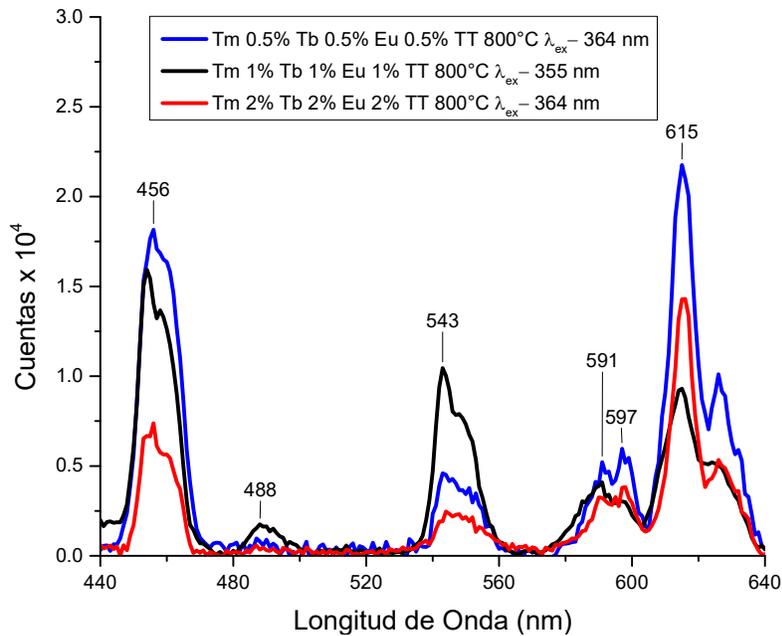


Figura 4.22 Espectros de emisión de HfO₂:(Tm³⁺ + Tb³⁺ + Eu³⁺) con TT 800°C.

espectros de emisión de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Tb}^{3+} + \text{Eu}^{3+})$ para tres distintas concentraciones. A detalle la figura contiene un espectro de emisión excitando a 364 nm para el material con Tm 0.5% Tb 0.5% Eu 0.5%; otro espectro de emisión excitando a 355 nm para el material con Tm 1% Tb 1% Eu 1%; y un espectro más excitando a 364 nm para el material con Tm 2% Tb 2% Eu 2%. Las bandas que se observan en la figura 4.22 son:

- Tm: La transición $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ en 456 nm .
- Tb: La transición $(^5D_4 \rightarrow ^7F_6)$ en 488 nm y $(^5D_4 \rightarrow ^7F_5)$ en 543 nm .
- Eu: La transición $(^5D_0 \rightarrow ^7F_0)$ en 591 nm ; $(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ en 597 nm ; $(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ en 615 nm .

Los respectivos diagramas de color en la figura 4.23 se presentan en la figura 4.22. Donde se puede apreciar que solo el material con concentraciones al 1% tiene una emisión blanca (fría a 5269 K) que corresponde a una excitación a 355 nm .

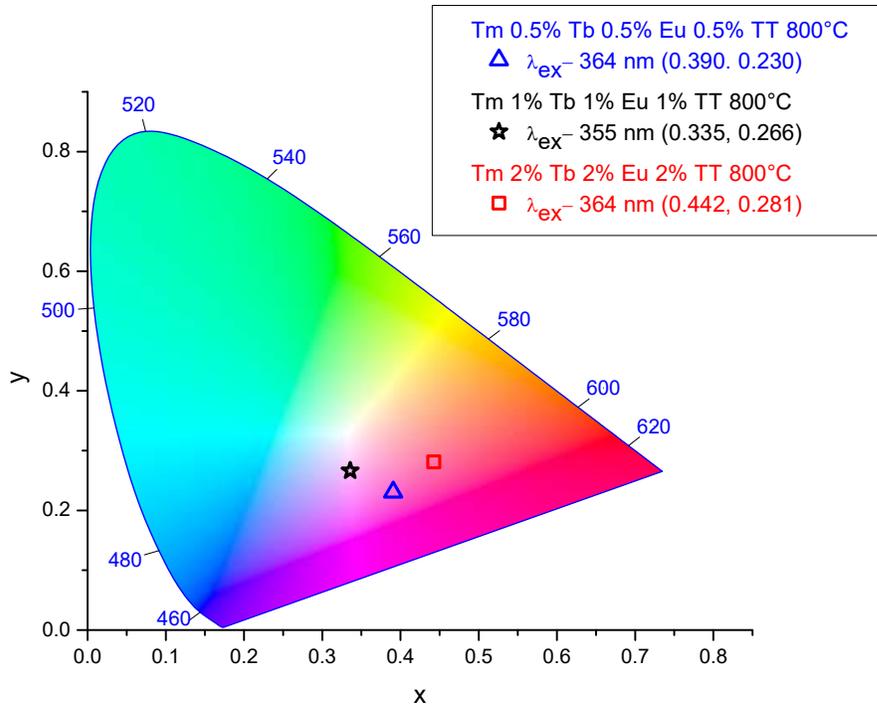


Figura 4.23 Diagrama CIE 1931 de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Tb}^{3+} + \text{Eu}^{3+})$ con TT 800°C .

Este conjunto de materiales posee emisiones muy débiles, lo que dificulta el poder estudiar su respuesta óptica e invita a buscar la manera de poder incrementar la intensidad de las emisiones. Uno de los problemas a analizar es la competencia entre iones para introducir simultáneamente en la red tres de ellos. Pero el hecho de poder observar las emisiones de los tres iones excitando en una sola longitud de onda abre las puertas para continuar con la investigación.

Codopaje Tm + Tb + Dy

Solo se sintetizó un material con este tipo de dopaje, $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Tb}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$ con 0.5% Tb, 0.5% Tb y 0.5% Dy. La figura 4.24 presenta los dos mejores espectros de emisión de este material. Las bandas que se observan en estos espectros de emisión son:

- Tm: La transición $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ en 453 nm.
- Tb: La transición ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) en 542 nm.
- Dy: La transición ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$) en 491 nm y ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$) en 579 nm

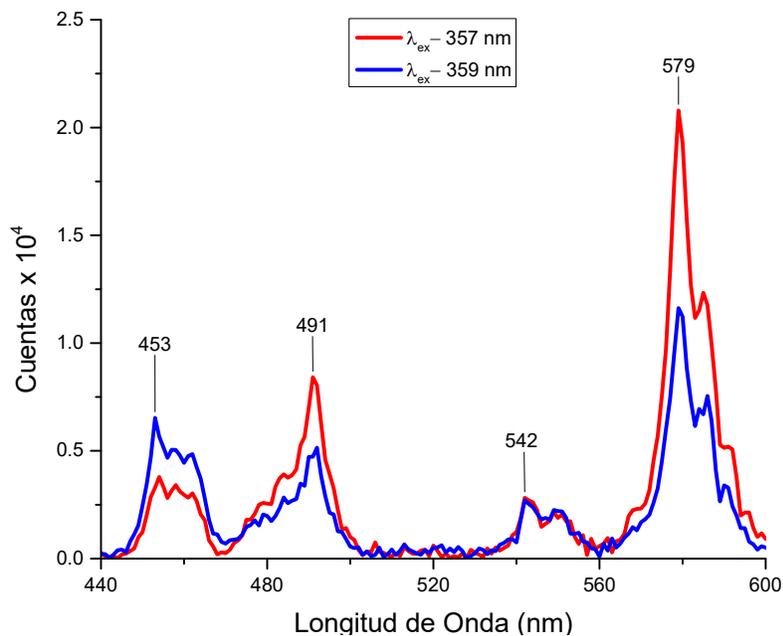


Figura 4.24 Espectros de emisión de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Tb}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$ con TT 800°C.

A pesar de que la emisión de este material es débil y es complicado poder observarla, lo que resalta en el presente espectro es la convivencia de las emisiones de los tres iones a una sola longitud de onda de excitación. Un punto más a notar aquí es que el Tb es el ion con la menor emisión, mientras que el Dy es el ion que posee la mayor capacidad de emitir.

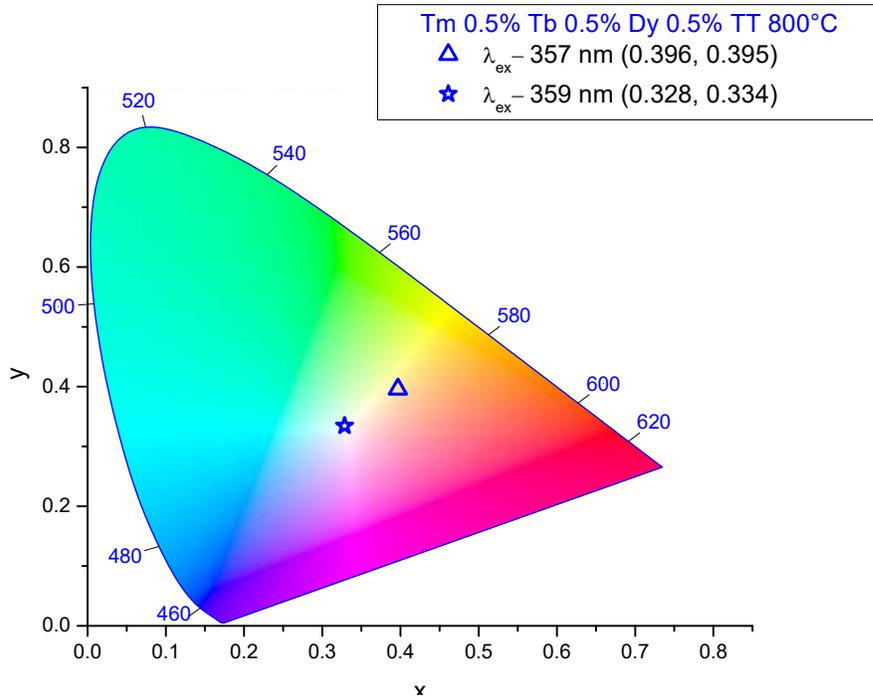


Figura 4.25 Diagrama CIE 1931 de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Tb}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$ con TT 800°C.

En la figura 4.25 se presenta un diagrama de color de los espectros de emisión de la figura 4.24. La luz que emite el material al ser excitado a 357 nm se trata de una luz blanca cálida a 3749 K. De todos los materiales sintetizados y de todos los espectros de emisión realizados en el presente trabajo, las coordenadas CIE más cercanas al (0.3333, 0.3333) se obtuvieron en este material al excitar a 359 nm, dando como resultado una emisión blanca neutral de 5707 K. Es importante resaltar que esta emisión es cualitativamente la mejor, puesto que el resultado de las coordenadas CIE resultan inmejorables.

4.6 Resultados SEM

En la siguiente sección se presentan micrografías por SEM, que muestran la morfología superficial de los materiales sintetizados. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de Schottky Field JSM-7800F propiedad del departamento de microscopia del IF-UNAM.

Se seleccionaron sólo cinco materiales para ser caracterizados por esta técnica: como control el HfO_2 puro; $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+})$ representando los materiales con un sólo dopante; un material codopado; dos materiales de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$; y por último un material con tres dopantes $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Tb}^{3+} + \text{Eu}^{3+})$.

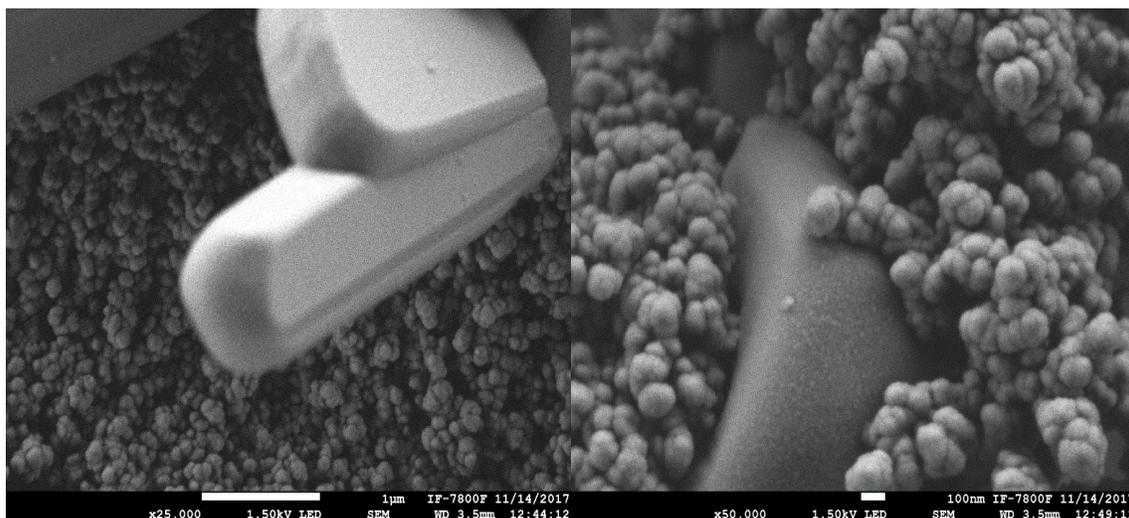


Figura 4.29 Micrografías SEM de HfO_2 TT 500°C. Izquierda x25000. Derecha x50000.

La figura 4.29 muestra que el HfO_2 tratado térmicamente. La imagen nos muestra la presencia de dos fases, una de las cuales posee un carácter nanométrico, justamente la técnica de síntesis hidrotermal busca este tipo de tamaño de partícula. Mientras que la otra fase no presenta carácter nanométrico, posiblemente debido a errores experimentales.

La figura 4.30 muestra al $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+})$ con tratamiento térmico a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ y se puede apreciar un tamaño de partícula un tanto homogéneo entre los 50 nm y 100 nm .

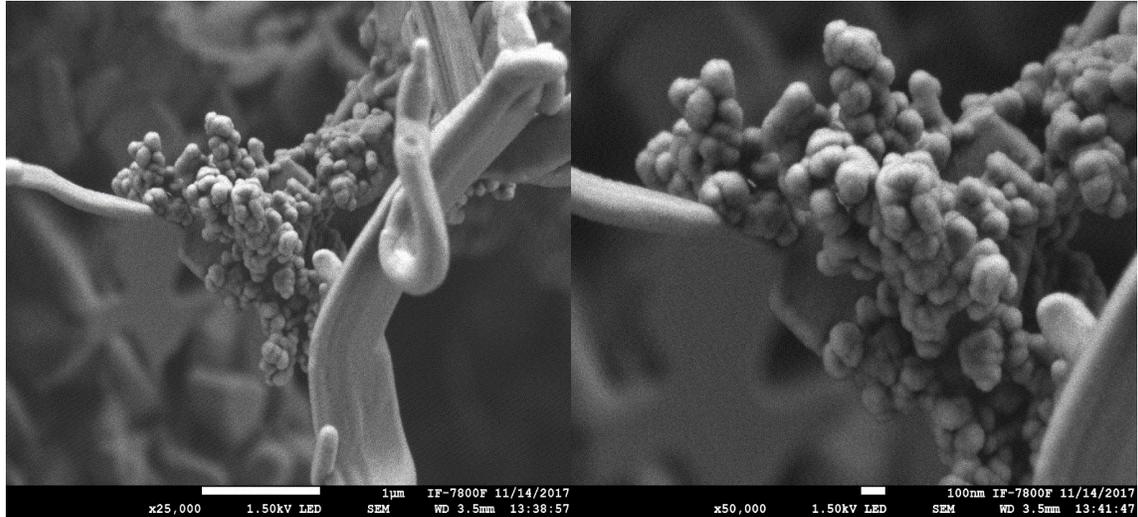


Figura 4.31 Micrografías SEM de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$ Tm 1% Dy 1% con TT 800°C .
Izquierda $\times 25000$. Derecha $\times 50000$.

La figura 4.31 muestra las micrografías de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$ Tm 1% Dy 1% con tratamiento térmico a 800°C . Se puede apreciar la presencia de formas parecidas a bastones que tienen adheridos cúmulos de nanopartículas.

En la figura 4,32 muestra también las micrografías de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$ pero a concentraciones diferentes (Tm 5% Dy 2%), con tratamiento térmico a

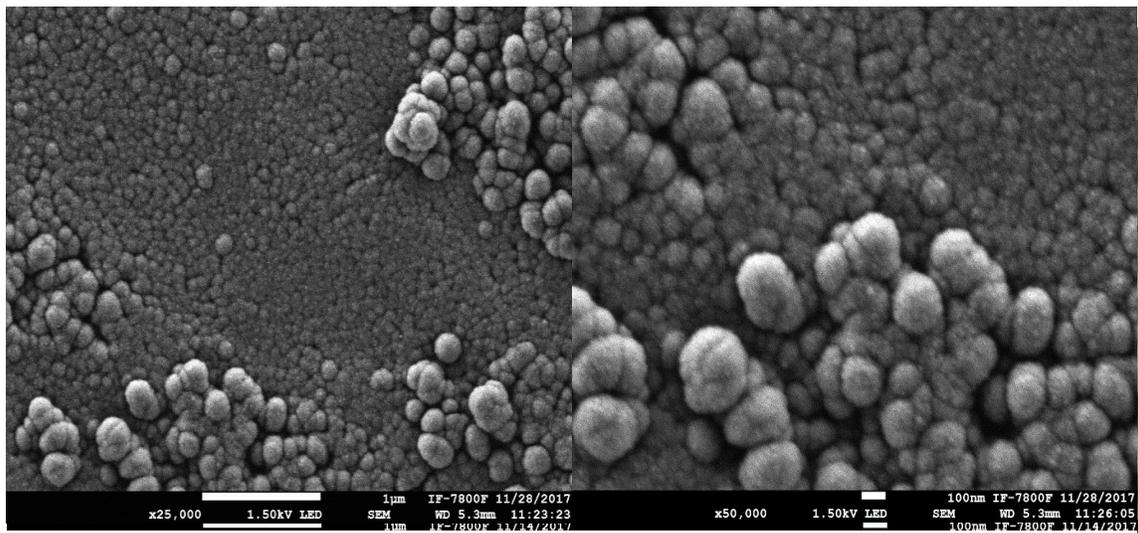


Figura 4.32 Micrografías SEM de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$ Tm 5% Dy 2% con TT 800°C .
Izquierda $\times 25000$. Derecha $\times 50000$.

800°C. En estas micrografías no se observan bastones pero si nanopartículas de diversos tamaños que oscilan de los 100 a los 200 nm.

Por último se presenta la figura 4.33 con las micrografías de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Tb}^{3+} + \text{Eu}^{3+})$ Tm 1% Tb1% Eu1% con tratamiento térmico a 800°C. Este material se asemeja al $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+})$ porque las nanopartículas se aprecian con diámetros similares pero en este material el tamaño de las mismas es mayor, posiblemente porque una diferencia de presión durante la síntesis hidrotérmal.

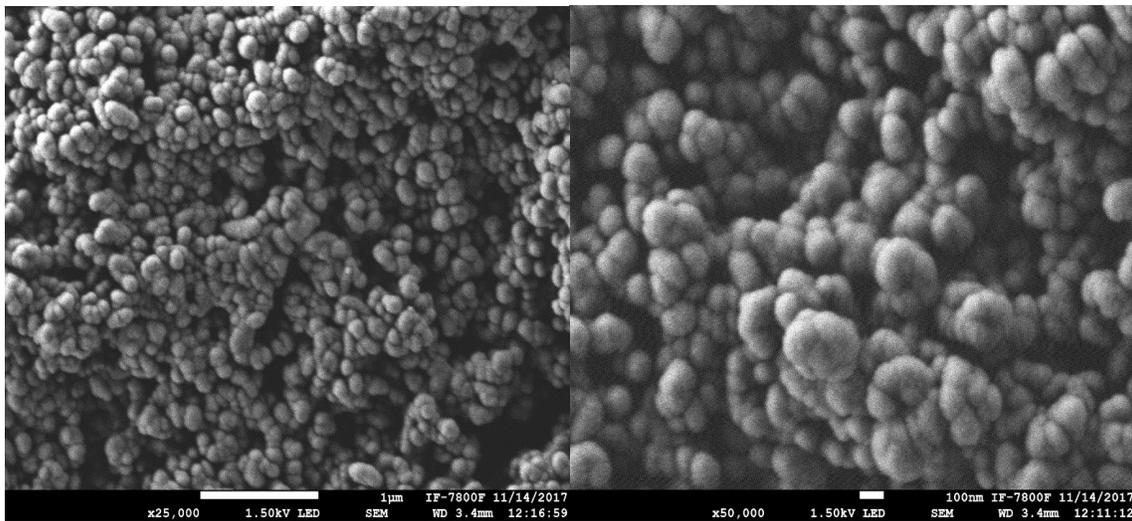


Figura 4.33 Micrografías SEM de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Tb}^{3+} + \text{Eu}^{3+})$ Tm 1% Tb 1% Eu 1% con TT 800°C. Izquierda x25000. Derecha x50000.

4.7 Resultados EDS

. Esta técnica permite obtener un análisis elemental de los componentes del material. Para su implementación se utilizó el microscopio electrónico de barrido de emisión de Schottky Field JSM-7800F propiedad del departamento de microscopía del IF-UNAM. Los materiales que fueron estudiados por EDS fueron los mismos que se analizaron en SEM.

A modo de resumen, se presentan en la tabla 4.2 los porcentajes atómicos de 4 de los materiales analizados por EDS. Por simplicidad, en la tabla no se especificó el tratamiento térmico de cada uno de los materiales pero se hace la referencia de que se trata de los mismos materiales que se analizaron por SEM.

Los iones dopantes entran a la fase cristalina de manera sustitucional por el Hf, en la frontera de grano o de manera intersticial.

Material Elemento	HfO ₂	Tm 2%	Tm 5% Dy 2%	Tm 1% Tb 1% Eu 1%
O	69.14 %	68.28 %	57.09 %	60.98 %
Na	10.78 %	-	5.46 %	3.24 %
Cl	2.43 %	-	4.5 %	1.91 %
Eu	-	-	-	0.35 %
Tm	-	0.71 %	1.2 %	0.27 %
Dy	-	-	0.46 %	-
Tb	-	-	-	-
Hf	17.65 %	31.00 %	31.29 %	33.25 %
TOTAL	100 %	100 %	100 %	100 %

Tabla 4.2 Porcentajes atómicos de los materiales analizados por EDS.

La estequiometria la reacción nos dice que la suma de los moles de Hf más los moles de los dopantes, debe ser la mitad de la cantidad de moles de O presentes. También se debe de cumplir que las proporciones entre el porcentaje atómico del Hf y los porcentajes atómicos de los dopantes, vayan acorde con la cantidad de dopante teóricamente agregado.

De acuerdo a lo anterior, la relación entre el porcentaje atómico de oxígeno y el de Hf, que tiene lugar en el material de HfO₂ puro, se aleja de la relación teórica,

por la cantidad de Na presente el cual le atribuimos a errores experimentales. El exceso de Na explica la presencia de las estructuras no nanométricas presentes en las micrografías SEM tanto en el HfO_2 puro como en el $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$ Tm 1% Dy 1%. Otro punto a resaltar en la tabla es que en el material sintetizado con tres dopantes, no se observa presencia del Tb a pesar de que se agregó en la misma concentración que el Tm y que el Eu.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

Hemos estudiado en este trabajo, usando síntesis hidrotermal, al óxido de hafnio dopado con iones de tierras raras que emiten en intervalos de longitud de onda de los colores básicos para dar lugar a una emisión blanca. Se acompaña al ion tulio trivalente con codopantes, a fin de complementar la emisión azul del tulio trivalente con emisiones en el verde, amarillo y rojo. Es necesario indicar que la incorporación de iones trivalentes de tierras raras para sustituir el ion Hafnio en este tipo de materiales, requiere equilibrio tanto eléctrico como estructural. La incorporación de dos iones trivalentes distintos provoca múltiples defectos dentro del sistema, que se reflejan en bajas emisiones de luz, por lo que al incorporar tres iones trivalentes distintos es aún más complicado encontrar las condiciones favorables a las distintas emisiones que se desea obtener.

Dentro de los resultados reportados, para los materiales con dos dopantes la combinación tulio-disprosio se obtuvieron emisiones de luz blanca fría y blanca neutral a partir de las coordenadas obtenidas (sección Codopaje $Tm + Tb$) de los diagramas de color CIE, donde el material dopado con mayor intensidad de emisión es el de 2% de tulio y 2% de disprosio. Dentro de este material (como se muestra en los correspondientes espectros de excitación y de emisión) es posible excitar directamente a cada uno de los iones presentes, así como excitar al mismo tiempo a ambos. El resultado es la observación de una gama de colores en la emisión, al excitar en distintas longitudes de onda en el intervalo de 354-368 *nm*. Al realizarse solo algunos materiales con este codopaje, existe la posibilidad de obtener una emisión blanca con alguna cantidad de dopantes y buscando el tratamiento térmico adecuado dentro de una investigación posterior.

Cuando se tiene un codopaje de tulio y europio, observamos que el color de la emisión se aleja del blanco, aunque se tiene una buena eficiencia en la emisión en

el rojo (614 nm por ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) por parte del europio, al excitar directamente al tulio la emisión en el azul (453 nm por ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$) es baja.

En el codopaje de tulio y terbio se observa que, cuando el material no tiene tratamiento térmico, solo es posible ver las bandas del terbio. Cuando el material es tratado térmicamente a 800°C la emisión verde (543 nm por ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) del terbio no se logra ver pero en el material con 2% Tm y 8% Tb se observa la emisión azul del tulio (453 nm por ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$). Cuando el material es tratado térmicamente a 500°C las emisiones del terbio son intensas, pero no se observa la presencia del tulio. Por lo tanto no fue posible obtener un material que presentara una combinación de colores entre las dos emisiones características de tulio y terbio.

Los materiales con tres iones dentro de la red huésped, ya sea de $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Tb}^{3+} + \text{Eu}^{3+})$ o $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Tb}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$, poseen una emisión muy débil. Pese a esto, en el material $\text{HfO}_2:(\text{Tm}^{3+} + \text{Tb}^{3+} + \text{Dy}^{3+})$ fue posible observar las bandas características de los tres iones dopantes y con la combinación apropiada de las intensidades emitidas al excitar en 359 nm se obtuvo una emisión blanca neutral (0.328, 0.334). Solo se fabricó un material con este tipo de codopaje.

El principal objetivo de presente trabajo era obtener una emisión de luz blanca a partir del codopaje de tulio, acuerdo a los resultados de la fotoluminiscencia, se logró el objetivo al obtener luz blanca del codopaje de tulio-disproseo y tulio-disproseo-terbio. Los resultados obtenidos dejan abierto el panorama a una posible investigación para aumentar la eficiencia en la emisión y la composición espectral de estos materiales que conlleven al desarrollo de nueva tecnología, por técnicas de crecimiento adecuadas.

Los difractogramas de rayos-X muestran que la estructura cristalina de la red huésped (HfO_2) es preferencialmente de tipo monoclinica y que la presencia de los dopantes con excepción del Eu, introducen estructuras que tienden a ser de

mayor simetría, dando como resultado la presencia de una estructura cristalina que coincide con los pocos picos de difracción de una red cúbica.

Por otra parte, debemos mencionar que se utilizaron equipos sencillos para realizar la síntesis de los materiales. Una variable de la metodología de síntesis que no fue estrictamente controlada fue el porcentaje de llenado del autoclave. Para estudios futuros se recomienda realizar una curva de calibración de la variable o en su defecto estandarizar el volumen de llenado.

Apéndice Diagrama de Color CIE 1931

Este procedimiento transforma las lecturas de un espectro de emisión en un punto dentro un diagrama de color. Para realizar esto es necesario tener funciones de color para normalizar los espectros y obtener la contribución de azul, verde y rojo de nuestro espectro de emisión. En la Figura A.1 Se muestran las funciones de color.

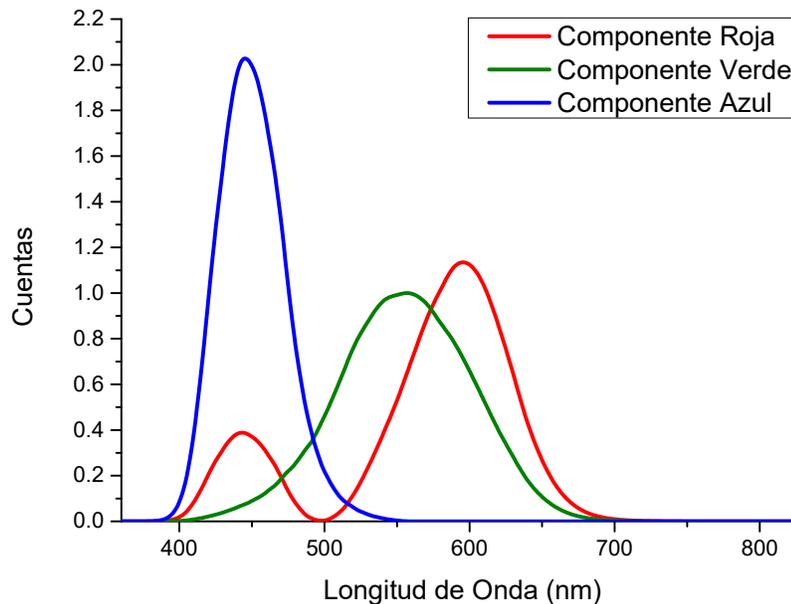


Figura A1 Funciones de color

Cada dato del espectro de emisión debe ser multiplicado por cada una de las funciones de color, en su respectiva longitud de onda. Esto generará tres gráficas distintas. Cada una de estas gráficas se integra para obtener el área de la curva. Una vez realizado esto se tienen tres áreas distintas, una correspondiente a cada color. La suma de estas tres áreas es el área total. El área de la componente roja dividida en el área total nos proporciona la componente X. El área de la componente verde dividida en el área total nos proporciona la componente Y. Una vez obtenidas las componentes (X, Y) estas se colocan dentro de un espacio de color.

El espacio de color CIE 1931 RGB fue creado por la Comisión Internacional de Iluminación (CIE) en 1931. Son el resultado de una serie de experimentos realizados a fines de la década de 1920 por William David Wright y John Guild.

Los espacios de color CIE 1931 (figura A.2) son los enlaces cuantitativos definidos entre distribuciones de longitudes de onda en el espectro electromagnético visible y los colores percibidos fisiológicamente en la visión del color humano [47, 48].

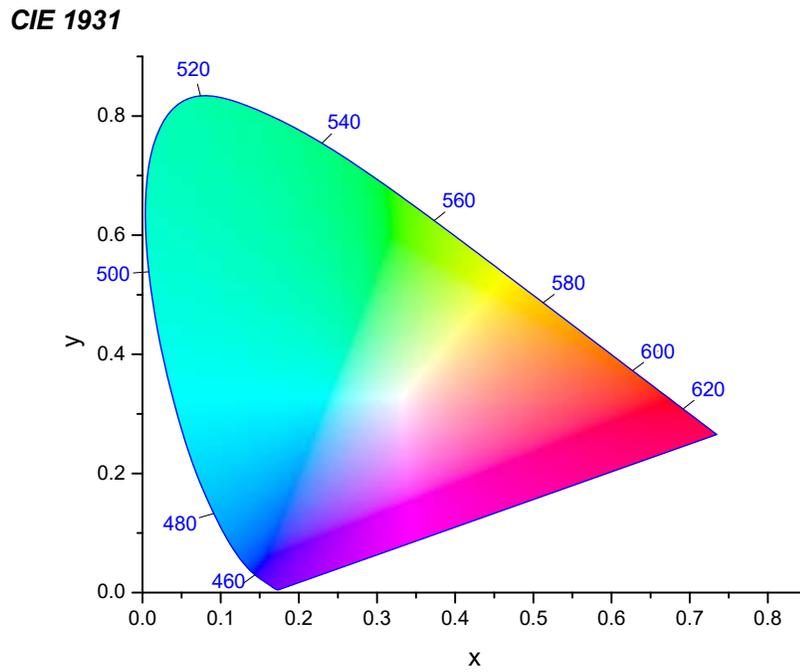


Figura A.2 Diagrama de espacios de color CIE 1931

Bibliografía

- [1] A. A. Aguilar Castillo, Codopaje de Tb³⁺ y Eu³⁺ trivalentes para la emisión verde y roja en HfO₂, México D.F.: Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Tesis de Maestría, 2012.
- [2] R. Carbajal Valdez, J. Guzmán Mendoza y M. García-Hipólito, «Catodo-luminiscencia en películas de óxido de hafnio activadas con europio y terbio, depositadas por la técnica de RPU,» *Revista mexicana de física*, vol. 59, pp. 343-351, 2013.
- [3] Linlin Li y Ruiqing Li, «Hydrothermal synthesis and luminescent properties of color-tunable Dy³⁺ doped and Eu³⁺/Tb³⁺ co-doped MMoO₄ (M=Ca, Sr, Ba) phosphors,» 2014.
- [4] O. Zanella, Metodologías para la síntesis de nanopartículas: Controlando forma y tamaño, *Mundo Nano* 5, 2012, pp. 69-81.
- [5] Tadafumi Adschiri, Seiichi Takami y Toshihiko Arita, «Handbook of Advanced Ceramics,» de *Second Edition 2013*, Materials, Applications, Processing, and Properties, p. 949–978.
- [6] Shouhua Feng y Li Guanghua, «Modern Inorganic Synthetic Chemistry,» Elsevier B.V., 2011, p. 63–95.
- [7] Demazeau y Gérard, «Solvothermal reactions: an original route for the synthesis,» *Springer Science*, vol. 43, p. 2104–2114, 2007.
- [8] K. Byrappa y Masahiro Yoshimura, «Handbook of Hydrothermal Technology,» Elsevier Inc, Second Edition, 2013, p. 51–73.
- [9] B. y. J. J. W. Garcia Sole, An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids, 2005.
- [10] D. A. Skoog, F James Holler y Stanley R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, Belmont, USA: Thomson, 6th edición, 2006.
- [11] J. R. Lakowicz, Principles on Fluorescence Spectroscopy, New York: Kluwer Academic, 1999.
- [12] Rohit P. Prasankumar y Antoinette J. Taylor, Optical Techniques for Solid-State Materials Characterization, London: Taylor & Francis Group, 2012.
- [13] Anthony R. West, Solid State Chemistry and its Applications, UK: University of Sheffield, Second Edition, Student Edition, 2014, p. Chapter 5.
- [14] William F. Smith y Javad Hashemi, «Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales,» McGRAW-HILL, 4th Edición, 2006, p. Capítulo 3.

- [15] William D. Callister, «Materials Science and Engineering,» John Wiley & Sons, Seventh Edition 2007, p. Chapter 3.
- [16] Donald R. Askeland, «Ciencia e Ingeniería de los Materiales,» International Thomson Editores, Cuarta Edición, 2004, p. Capítulo 3.
- [17] D. E. N. e. a. Joseph I. Goldstein, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Spring Street, New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, THIRD EDITION, 2003.
- [18] R. K. W. P E J Flewitt, Physical Methods for Materials Characterisation, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia: IOP Publishing Ltd, 2003.
- [19] P. W. M. Haynes, CRC Handbook of Chemistry and Physics, Boca Ratón, Florida: CRC Press, 2016-2017.
- [20] V. A. Gritsenko, T. V. P. y D. R. I. , «Electronic properties of hafnium oxide: A contribution from,» *Physics Reports*, nº 613, pp. 1-20, 2016.
- [21] J.H.Choi, Y.Mao y J.P.Chang, «Development of hafnium based high-k materials—A review,» *Materials Science and Engineering*, vol. 72, pp. 97-136, 22 July 2011.
- [22] T. Hahn, International Tables for Crystallography, Nueva York: Springer, 2005.
- [23] M. Vargas, N.R. Murphy y C.V. Ramana, «Structure and optical properties of nanocrystalline hafnium oxide thin,» *Optical Materials*, vol. 37, p. 621–628, 2014.
- [24] T. S. Böske y J. Müller, «Ferroelectricity in hafnium oxide thin films,» *Applied Physics Letters*, vol. 99, 2011.
- [25] G. Mandal, R. Jana y Study of structural phase transition of HfO₂ at hi, «Study of structural phase transition of HfO₂ at high pressure,» *Materials Today: Proceedings*, vol. 3, pp. 2997-3001, 2016.
- [26] J. R. Albani, Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy, Lille, France: Blackwell, 2007.
- [27] S. R. Rotman, Wide-Gap Luminescent Materials: Theory and Applications, Ben Gurion University of the Negev: SPRINGER SCIENCE+BUSINESS MEDIA, LLC, 1997.
- [28] D. d. Albarrán Arreguín, Síntesis y caracterización estructural de óxido de circonio dopado con disprosio (ZrO₂:Dy³⁺) preparado con la técnica de co-precipitación, Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales, UNAM: Tesis de Maestría, 2014.
- [29] J. d. P. Peter Atkins, Physical Chemistry, New York: Oxford University Press, 2006, 8th Edition.

- [30] M. Alonso y E. J. Finn, *Fundamental University Physics III*, Massachusetts, EE. UU: Addison-Wesley Publishing Company, 1969.
- [31] R. X. a. Z. Dai, «Alternative mathematical technique to determine LS spectral terms,» *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 39, p. 3221–3239, 2006.
- [32] B. H. a. G. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, New York, United States: Oxford University Press, 1989.
- [33] R. J. Elliott y A F Gibson, *An Introduction to Solid State Physics and its Applications*, Great Britain: William Clowes & Sons LTD, 1974.
- [34] W.-K. Li, G.-D. Zhou y T. C. Mak, *Advanced Structural Inorganic Chemistry*, New York: Oxford University Press, 2008.
- [35] Baldassare Di Bartolo y Ottavio Forte, *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, Sicily, Italy: Springer, 2006.
- [36] C. T. G. J. Yanping Wei, «Spectroscopic properties of Tm³⁺-doped Ba₃Gd₂(BO₃)₄ crystal,» *Solid State Communications*, vol. 140, p. 230–235, 2006.
- [37] W. T. Carnall, *Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF₃*, The Johns Hopkins University, EE. UU., 1978.
- [38] K. Binnemans, *Interpretation of europium(III) spectra*, Heverlee, Belgium: Coordination Chemistry Reviews, 2015.
- [39] B. C. G. G. Blasse, *Luminescent Materials*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1994.
- [40] A. Lorenzo, E. Camarillo, H. Murrieta S. y et al., *Optical spectroscopy of Dy ions in LiNbO₃*, IF-UNAM, Ciudad de México: Optical Materials, 1996.
- [41] G. Reddy, L. Moorthy, B.C.Jamalaiah y T.Sasikala, «Preparation, structural and luminescent properties of YAl₃(BO₃)₄:Dy³⁺ phosphor for white light-emission under UV excitation,» *Ceramics International*, vol. 39, pp. 2675-2682, 2013.
- [42] M. K. M. B. Yuan-Chih Lin, «Inorganic Phosphor Materials for Lighting,» *Springer International Publishing Switzerland*, p. 374:21, 2016.
- [43] U. Caldiño, P. Molina y M. O. Ramirez, «Luminescence of Rare Earth Ions in Strontium Barium Niobate Around the Phase Transition: The Case of Tm³⁺ Ions,» *Ferroelectrics*, vol. 363, pp. 150-162, 2008.
- [44] A.N.Meza-Rocha, I.Camarillo y U.Caldiño, «Reddish-orange and neutral/warm white light emitting phosphors: Eu³⁺, Dy³⁺ and

- Dy³⁺/Eu³⁺ in potassium-zincphosphate glasses,» *Journal of Luminescence*, vol. 183, p. 341–347, 2017.
- [45] U. Caldiño, A. Lira, A.N. Meza-Rocha y I. Camarillo, «Development of sodium-zinc phosphate glasses doped with Dy³⁺, Eu³⁺ and Dy³⁺/Eu³⁺ for yellow laser medium, reddish-orange and white phosphor applications,» *Journal of Luminescence*, vol. 194, p. 231–239, 2018.
- [46] C. S. McCamy, «Correlated Color Temperature as an Explicit Function of Chromaticity Coordinates,» *Color Research and Application*, vol. 17, n^o 2, pp. 12590- 1804, 1992.
- [47] T. Smith, y J. Guild , The C.I.E. Colorimetric Stndars And Their Use, Transactions Of The Optical Society , 1931-32.
- [48] W. D. Wright, A Re-Determination Of The Trichromatic Coefficients Of The Spectral Colours, Transacions Of The Optical Society , 1928.
- [49] Moore, Davis y Corlan, «Building Scientific Apparatus,» Adisson Wesley, 2009, p. Capitulo 4.
- [50] A. Kitai, P. Capper, S. Kasap y A. Willoughby, Luminescent Materials and Applications, McMaster University, Ontario, Canada: John Wiley & Sons, 2008.
- [51] M. F. Reid, «Theory of Rare-Earth Electronic Structure and Spectroscopy,» *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 50, pp. 47-64, 2016.