

AUTORIZACIÓN DE USO DE DERECHOS DE AUTOR OTORGADO POR

Carolina Contreras Alonso, mayor de edad, con domicilio ubicado en **Avenida A 115 Colonia Petrolera**, en mi calidad de titular y autor de la tesis denominada **DETERMINACIÓN DE LA EMISIÓN FOTOLUMINISCENTE DE $Y_2O_3: Eu^{3+}, Dy^{3+}$ A PARTIR DE QUÍMICA COMBINATORIA** quien para todos los fines del presente documento se denominará **EL AUTOR Y/O TITULAR**, suscribo el presente documento de autorización de uso de derechos patrimoniales de autor a favor del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero el cual se registrará por clausulas siguientes:

PRIMERA – AUTORIZACIÓN: EL AUTOR Y/O TITULAR, mediante el presente documento autoriza la utilización de los derechos patrimoniales de autor al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, de la tesis denominada **DETERMINACIÓN DE LA EMISIÓN FOTOLUMINISCENTE DE $Y_2O_3: Eu^{3+}, Dy^{3+}$ A PARTIR DE QUÍMICA COMBINATORIA**, a través del Repositorio Institucional del Tecnológico Nacional de México (en lo sucesivo TecNM) y en el Repositorio Nacional, que puede ser consultado en la liga electrónica: (<https://www.repositorionacionalcti.mx/>).

SEGUNDA - OBJETO: Por medio del presente escrito, **EL AUTOR Y/O TITULAR** Autoriza al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, a través del Repositorio Institucional del Tecnológico Nacional de México (en lo sucesivo TecNM) y en el Repositorio Nacional para que de conformidad con la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, use los derechos del documento antes referido, con fines exclusivamente académicos.

TERCERA - TERRITORIO: Los derechos aquí Autorizados se dan sin limitación geográfica o territorial alguna.

CUARTA – ALCANCE: La presente autorización se da tanto para formato o soporte material, y se extiende a la utilización en medio óptico, magnético, electrónico, en red, mensajes de datos o similar conocido o por conocer, del ejemplar o número respectivo de la publicación.

QUINTA – EXCLUSIVIDAD: La autorización de uso aquí establecida no implica exclusividad en favor del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Por lo tanto **EL AUTOR Y/O TITULAR** en su carácter de autor de la obra objeto del presente documento se reserva el derecho de publicar directamente, u otorgar a cualquier tercero, autorizaciones de uso similares o en los mismos términos aquí acordados.

SEXTA - DERECHOS MORALES (Créditos y mención): La Autorización de los derechos antes mencionados no implica la cesión de los derechos morales sobre los mismos por cuanto en conformidad con lo establecido en los artículos 18, 19, 20, 21, 22 y 23 de la Ley Federal de Derechos de Autor, dada la cuenta que estos derechos son inalienables, imprescriptibles, irrenunciables e inembargables. Por lo tanto, los mencionados derechos seguirán radicados en cabeza de EL AUTOR Y/O TITULAR, y siempre deberá mencionarse su nombre cuando se utilice la obra.

SÉPTIMA - AUTORIA: EL AUTOR Y/O TITULAR, declara y ratifica que el material objeto de la presente y fue realizada por él (o ella) sin violar o usurpar derechos de Propiedad Intelectual de terceros.

Ciudad Madero, Tamps. a Jueves del 19 días del mes de Noviembre de 2020.

Autor de la Tesis

Carolina Contreras
CVU: 931220

Asesor de la Tesis

Ana Lidia Martínez Salazar
CVU: 277554

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



TESIS

DETERMINACIÓN DE LA EMISIÓN FOTOLUMINISCENTE DE $Y_2O_3: Eu^{3+}, Dy^{3+}$ A
PARTIR DE QUÍMICA COMBINATORIA

Que para obtener el Grado de
Maestra en Ciencias de la Ingeniería

Presenta
Ing. Carolina Contreras Alonso
G13070514

Director de Tesis
Dra. Ana Lidia Martínez Salazar

Co-director de Tesis
Dr. Luis Fortino Cisneros Sinencio

Cd. Madero, Tamaulipas

Noviembre 2020



EDUCACIÓN

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero
División de estudios de Posgrado e Investigación

"2020. Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"

Cd. Madero, Tam. **05 de noviembre de 2020**

OFICIO No. : U.045/20
ÁREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

ING. CAROLINA CONTRERAS ALONSO
No. DE CONTROL G13070514
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestra en Ciencias de la Ingeniería, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"DETERMINACIÓN DE LA EMISIÓN FOTOLUMINISCENTE DE $Y_2O_3: Eu^{3+}, Dy^{3+}$ A PARTIR DE QUÍMICA COMBINATORIA"

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE: DRA. ANA LIDIA MARTÍNEZ SALAZAR
SECRETARIO: DR. LUIS FORTINO CISNEROS SINENCIO
VOCAL: DRA. MARGARITA GARCÍA HERNÁNDEZ
SUPLENTE: DR. PEDRO MARTÍN GARCÍA VITE

DIRECTOR DE TESIS: DRA. ANA LIDIA MARTÍNEZ SALAZAR
CO-DIRECTOR DE TESIS: DR. LUIS FORTINO CISNEROS SINENCIO

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica.
"Por mi patria y por mi bien".

JOSÉ AARÓN MELO BANDA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo

JAMB 'MCI'ALMS"



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440, Cd. Madero, Tam.

Tel. 01 (833) 357 48 20 ext. 3110, e-mail direccion@tecnm.mx

www.tecnm.mx | www.cdmadero.tecnm.mx



AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, mi alma máter, por permitirme una vez más ser parte de su alumnado.

Al cuerpo académico de la Maestría en Ciencias de la Ingeniería, a la coordinadora del programa de posgrado la Dra. Ana Lidia Martínez Salazar por todo su apoyo; así como al Dr. Pedro Martín García Vite y la Dra. María Lucila Morales Rodríguez, por formar parte de mi comité tutorial.

Un agradecimiento muy especial a la Dra. Margarita García Hernández por dirigir este proyecto y por enseñarme el mundo de la luminiscencia.

Al Centro de Investigación e Innovación Tecnológica CIITEC-IPN por haberme abierto sus puertas, específicamente al Dr. Ángel de Jesús Morales Ramírez por facilitarme el equipo de caracterización, y por su colaboración en este proyecto.

Al Dr. Luis Fortino Cisneros Sinencio por sus sugerencias y su tiempo invertido durante la revisión de esta tesis.

A la Dra. Aidé Minerva Torres Huerta y al Dr. Eugenio Rodríguez González, ambos catedráticos del Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada CICATA-IPN por compartir sus conocimientos y amor a la investigación.

A mis compañeros de la Maestría en Ciencias de la Ingeniería por todos los momentos vividos durante los últimos dos años de mi vida.

Y mi agradecimiento al CONACyT por el otorgamiento de una beca para la realización de mis estudios de maestría.

RESUMEN

El presente trabajo de investigación propone una matriz experimental de $(Y_{2-x-y}Eu_yDy_x)O_3$ con 49 combinaciones de óxido de itrio dopado simultáneamente con 0, 0.5, 1.5, 2.5, 3.5, 4.5 y 5 % mol de europio y 0, 0.15, 0.35, 0.65, 0.85 y 1 % mol de disprosio. Las muestras de la matriz experimental fueron sintetizadas por el método de sol-gel, y se caracterizaron por la técnica de espectroscopia de emisión con un espectrofotómetro Hitachi F-7000 bajo fuentes de excitación láser con longitudes de onda de 254 nm y 351 nm. A partir del análisis de las emisiones luminiscentes, cada una de las muestras fue representada en un diagrama de color CIE (*Comission Internationale de l'Éclairage*) agrupadas de acuerdo a la fuente de excitación utilizada. Adicionalmente, se midieron los tiempos de decaimiento luminiscente de las 49 muestras, analizando la emisión en 612 nm cuando la muestra es excitada con 254 nm; y la emisión en 577 nm al excitar con 351 nm. De acuerdo a los resultados, se concluye que es posible obtener fósforos luminiscentes azules, lilas, rojos, amarillos y blancos al excitar en el ultravioleta óxido de itrio dopado con europio y disprosio. Bajo una fuente de excitación de 254 nm, se obtienen fósforos rojos y lilas al modificar las concentraciones de los iones dopantes. Las concentraciones molares óptimas para obtener luz roja son 4.5 % Eu y 0.15 % Dy; el tiempo de vida luminiscente de la emisión ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ es de 1.387 ms; y sus coordenadas CIE son (0.5934, 0.3464). Para obtener luz lila, se debe dopar con 0.5 % Dy; el tiempo de vida luminiscente de la emisión ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ es de 2.28 ms; y sus coordenadas CIE son (0.3597, 0.2165). Por otra parte, bajo una fuente de excitación de 351 nm, se obtienen fósforos azules, amarillos y blancos al modificar las concentraciones de los iones dopantes. Al dopar con 2.5 % Eu y 0.15 % Dy se obtiene un fósforo azul con coordenadas CIE (0.1859, 0.0659), con un tiempo de vida luminiscente de la emisión ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ de 0.826 ms. Se obtiene luz amarilla con coordenadas CIE (0.3705, 0.4245) al dopar con 1% Dy; el tiempo de vida luminiscente de la emisión ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ es de 0.6526 ms. Para obtener luz blanca, las concentraciones óptimas fueron 0.5 % Eu y 0.85 % Dy. El tiempo de vida luminiscente obtenido de la emisión ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ fue de 0.6859 ms, con coordenadas CIE (0.3441, 0.3476), las cuales son muy próximas a las del blanco puro (1/3, 1/3). Con los resultados del análisis luminiscente de las 49 muestras, se construyó una lumiteca donde se reportan las concentraciones de los iones dopantes sugeridas para generar emisiones específicas.

ABSTRACT

In this work is presented a luminescence analysis of the matrix $(Y_{2-x-y}Eu_yDy_x)O_3$ using a combinatorial chemistry method. This matrix consists of a set of 49 samples of yttrium oxide codoped with 0, 0.5, 1.5, 2.5, 3.5, 4.5, 5% mol of europium and 0, 0.15, 0.35, 0.65, 0.85, 1% mol of dysprosium; each sample was synthesized using the sol-gel methodology. In order to analyze luminescence emissions, all samples were excited at 254 nm and 351 nm using a spectrophotometer Hitachi F-7000. To report the results, every sample was represented individually in a CIE color diagram (*Comission Internationale de l'Éclairage*), including its luminescence lifetime for 612 nm and 577 nm emissions under 254 and 351 nm excitation respectively. According to the results, it is possible to obtain blue, lilac, red, yellow and white phosphors from yttrium oxide doped with europium and dysprosium under ultraviolet excitation. When samples were excited under 254 nm, red and lilac light were generated. Red light, with CIE coordinates (0.5934, 0.3464), was obtained with a combination of 4.5 % Eu - 0.15 % Dy, with a luminescent lifetime for $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ of 1.387 ms. Lilac emission with CIE coordinates (0.3597, 0.2165) was attained with 0.5% Dy, achieving a luminescent lifetime for $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ of 2.28 ms. On the other hand, when samples were excited with 351 nm, blue, yellow and white light were generated. Blue light with CIE coordinates (0.1859, 0.0659) was obtained when 2.5% Eu - 0.15% Dy, with a luminescent lifetime for $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ of 0.826 ms. Yellow emission with CIE coordinates (0.3705, 0.4245) was reached for 1% Dy, with a luminescent lifetime for $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ of 0.6526 ms. Finally, white light was achieved with a combination of 0.5% Eu - 0.85% Dy with a luminescent lifetime for $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ of 0.6859 ms. This emission has CIE coordinates of (0.3441, 0.3476), which are very close to the CIE coordinates for a pure white phosphor (1/3, 1/3). Using all the information for the 49 combinations in the study, a library was generated; a library with these characteristics will be a fine starting point for any future research of combinatorial exploration of new phosphorus for specific application.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	ii
RESUMEN.....	iii
ABSTRACT	iv
ÍNDICE GENERAL.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
NOMENCLATURA	x
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN	1
1.1 Planteamiento del problema	2
1.2 Justificación	3
1.3 Objetivo general	3
1.4 Objetivos específicos	3
CAPÍTULO II ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO	4
2.1 Materiales cerámicos	4
2.1.1 Propiedades de los materiales cerámicos	5
2.1.2 Materiales cerámicos luminiscentes	5
2.1.3 Tierras raras	7
2.2 Estructuras de los materiales	8
2.2.1 Óxido de itrio	10
2.3 Método sol-gel	11
2.4 Luminiscencia	13
2.4.1 Tipos de fotoluminiscencia: fluorescencia y fosforescencia.	13
2.4.2 Espín del electrón	13
2.4.3 Estados excitados singulete/triplete	14
2.4.4 Diagramas de niveles de energía	15
2.4.5 Procesos de desactivación	15
2.4.6 Relajación vibracional	16
2.4.8 Diagrama de energía para los iones de tierras raras	17
2.4.9 Transiciones 4f-4f	18
2.4.10 Transiciones 5d-4f	18
2.4.11 Transferencia de carga	18
2.5 Diagrama de color CIE	20

CAPÍTULO III METODOLOGÍA Y/O DISEÑO IMPLEMENTACIÓN	22
3.1 Diseño del proyecto	22
3.2 Matriz experimental propuesta	26
CAPÍTULO IV RESULTADOS Y ANÁLISIS	28
4.1 Análisis estructural	28
4.2 Análisis luminiscente	30
4.2.1 Análisis de excitación	30
4.2.2 Análisis cualitativo de la fotoluminiscencia	31
4.2.3 Análisis cuantitativo de la fotoluminiscencia	32
4.3 Diagramas CIE de los sistemas	34
4.2.1 Sistema luminiscente rojo	40
4.2.3 Sistema luminiscente amarillo	42
4.2.4 Sistema luminiscente blanco	43
4.3 Tiempo de vida luminiscente	46
CAPÍTULO V CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	49
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	xiii
ANEXOS.....	xviii
Lumiteca.....	xviii

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

Tabla 2. 1 Tipos de luminiscencia.....	13
--	----

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA Y/O DISEÑO IMPLEMENTACIÓN

Tabla 3. 1 Diseño del proyecto.....	22
-------------------------------------	----

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Tabla 4. 1 Tamaños de cristalito calculados	30
Tabla 4. 2 Coordenadas CIE de los sistemas irradiado con una excitación de 254 nm.	35
Tabla 4. 3 Coordenadas CIE de los sistemas irradiado con una excitación de 351 nm.	38
Tabla 4. 4 Coordenadas CIE de los sistemas luminiscentes blancos, $\lambda_{ex}= 351$ nm.	44
Tabla 4. 5 Tiempos de vida luminiscente de las emisiones de a) 577 nm excitando a 351 nm; b) 612 nm excitando a 254 nm.	47

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

Figura 2. 1 a) Representación de la transferencia de energía dentro de la estructura de un fósforo; b) Diagrama del proceso de transferencia de energía en un cerámico.	6
Figura 2. 2 Comparativo del arreglo estructural del SiO ₂ en forma de a) cristal; b) vidrio.	9
Figura 2. 3 Representación de los sistemas cristalinos y redes de Bravais.	9
Figura 2. 4 Estructura BCC del Y ₂ O ₃ ; parámetro de red a = 10.64 Å.	10
Figura 2. 5 Reacción de hidrólisis del proceso sol-gel.	11
Figura 2. 6 Reacción de condensación del proceso sol-gel.	12
Figura 2. 7 Etapas del proceso sol-gel y principales productos.	12
Figura 2. 8 Estados singulete/triplete.	14
Figura 2. 9 Diagrama de energía parcial para un sistema fotoluminiscente.	17
Figura 2. 10 Diagrama de energía de los iones de tierras raras.	19
Figura 2. 11 Diagrama de color de la CIE.	21

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA Y/O DISEÑO IMPLEMENTACIÓN

Figura 3. 1 Matriz experimental propuesta de (Y _{2-x-y} Eu _x Dy _y)O ₃	26
Figura 3. 2 Procedimiento de síntesis de Y ₂ O ₃ : Eu ³⁺ , Dy ³⁺ a) Pesado de reactivos; b) Disolución de CH ₃ OH/Y= 123 mol ; c) Agitación por 15 min; d) Adición de AcAc/Y= 1:1 mol; e) Agitación por 15 min / Formación del sol; f) Secado a 100°C por 24 h; g) Formación del xerogel; h) Tratamiento térmico a 300 °C, 500 °C y 700 °C por 1 h; i) Molido del polvo j) Polvos de Y ₂ O ₃ : Eu, Dy.	27

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Figura 4. 1 Comparativo de los patrones de difracción de a) Y ₂ O ₃ ; b) Y ₂ O ₃ : 1 % Dy ³⁺ ; c) Y ₂ O ₃ : 5 % Eu ³⁺ ; d) Y ₂ O ₃ : 5 % Eu ³⁺ , 1 % Dy ³⁺	29
Figura 4. 2 Espectro de excitación del sistema 44: Y ₂ O ₃ dopado con 2.5% Eu-0.5% Dy; λ _{em} = 577 (curva verde) y λ _{em} =612 nm (curva roja).	31
Figura 4. 3 Luminiscencia de la matriz experimental de Y ₂ O ₃ bajo una longitud de excitación de a) 254 nm; b) 351 nm.	32
Figura 4. 4 Espectro de emisión del sistema 44 (Y ₂ O ₃ dopado con 2.5% Eu-0.5% Dy) irradiado con: a) 254 nm; b) 351 nm.	33

Figura 4. 4 Diagrama CIE de los sistemas de la matriz experimental excitados a 254 nm.....	34
Figura 4. 5 Diagrama CIE de los sistemas de la matriz experimental excitados a 351 nm.....	37
Figura 4. 6 a) Acercamiento de los sistemas luminiscentes rojos, $\lambda_{ex}= 254$ nm; b) Fotografía del sistema 66 dopado con 4.5 % Eu y 0.15 % Dy, $\lambda_{ex}= 254$ nm.....	40
Figura 4. 7 Espectro de emisión del sistema 66 dopado con 4.5 % Eu y 0.15 % Dy, $\lambda_{ex}= 254$ nm. .	40
Figura 4. 8 a) Acercamiento de los sistemas luminiscentes azules, $\lambda_{ex}= 351$ nm; b) Fotografía del sistema 46 dopado con 2.5 % Eu y 0.15 % Dy, $\lambda_{ex}= 351$ nm.....	41
Figura 4. 9 Espectro de emisión del sistema 46 dopado con 2.5 % Eu y 0.15 % Dy, $\lambda_{ex}= 351$ nm. .	42
Figura 4. 10 a) Acercamiento de los sistemas luminiscentes amarillos, $\lambda_{ex} = 351$ nm; b) Fotografía del sistema 11 dopado con 1 % Dy, $\lambda_{ex}= 351$ nm.	42
Figura 4. 11 Espectro de emisión del sistema 11 dopado con 1% Dy, $\lambda_{ex}= 351$ nm.....	43
Figura 4. 12 a) Acercamiento de los sistemas luminiscentes blancos, $\lambda_{ex} = 351$ nm; b) Fotografía del sistema 35 dopado con 1.5 % Eu y 0.35 % de Dy, $\lambda_{ex}= 351$ nm.....	44
Figura 4. 13 Espectro de emisión del sistema 35 dopado con 1.5 % Eu y 0.35 % de Dy, $\lambda_{ex}= 351$ nm.....	46
Figura 4. 14 Curva de decaimiento luminiscente $\lambda_{em}=577$ nm del sistema 35: Y_2O_3 dopado con 1.5% Eu y 0.35 % Dy al ser excitada con $\lambda_{ex}=351$ nm.....	47

NOMENCLATURA

Y_2O_3	Óxido de itrio
Eu^{3+}	Ion de europio con valencia 3+
Dy^{3+}	Ion de disprosio con valencia 3+
CIE	Comision Internationale de l'Éclairage (Comisión Internacional de la Luz)
nm	Nanómetro ($1\text{ nm} = 1 \times 10^{-9}\text{ m}$)
ms	Milisegundos ($1\text{ ms} = 1 \times 10^{-3}\text{ s}$)
Lumiteca	Librería en la cual se reportan los resultados del análisis de luminiscencia.
LED	Light Emitting Diode (Diodo Emisor de Luz)
RE^{3+}	Rare Earths (Iones de tierras raras con valencia 3+)
RE^{2+}	Rare Earths (Iones de tierras raras con valencia 2+)
a	Parámetro de una estructura cristalina.
BCC	Body Centered Cubic (Fase Cúbica Centrada en el Cuerpo)
S_0	Energía del estado fundamental de la molécula (estado singulete)
S_1	Estados electrónicos singulete primero
S_2	Estados electrónicos singulete segundo
T_1	Energía del primer estado electrónico triplete
λ_r	Longitud de onda de la radiación absorbida que produce el pico de resonancia
DRX	Difracción de Rayos X
$CuK\alpha$	Fuente de radiación tipo cobre k alfa utilizada en el tubo de rayos X
Å	Angstrom ($1\text{ Å} = 1 \times 10^{-10}\text{ m}$)
t_c	Tamaño del cristalito
K	Constante de Scherrer. Valor utilizado $K = 0.9$
λ	Longitud de onda
FWHM	Full Width Half Medium (ancho de la señal a media altura)
θ	Ángulo de Bragg
ICDD	International Centre for Diffraction Data (Centro Internacional de Datos de Difracción). Carta cristalográfica utilizada para identificar la estructura cristalina del material sintetizado.
u.a.	Unidades arbitrarias
τ	Decay time (Tiempo de decaimiento luminiscente)

λ_{ex} Longitud de onda de excitación
 λ_{em} Longitud de onda de emisión

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

Con el descubrimiento del fuego en tiempos prehistóricos, el hombre encontró la posibilidad de emular la luz solar en espacios interiores y durante la noche. Motivados por las posibilidades de este descubrimiento, a lo largo de la historia se utilizaron diferentes combustibles que permitieron un mejor control de las fuentes lumínicas. Fue así que, en 1880, Thomas Alva Edison patentó una bombilla incandescente que funcionó con electricidad en lugar de combustibles, hecho histórico que revolucionó el estilo de vida de la especie humana. En la actualidad, la luz no sólo está presente en las lámparas que iluminan nuestras vidas, sino también en muchas otras aplicaciones que nos son indispensables. Desde la transmisión de datos que navegan en el mar de la información a través de fibras ópticas, conectándonos de un continente a otro en solo segundos, hasta el despliegue de información en pantallas monumentales, la luz se ha vuelto el complemento natural de la electricidad para la operación de los sistemas informáticos que utilizamos diariamente.

Algunos años después del descubrimiento de la bombilla eléctrica, se dio otro avance importante en el campo de la generación y manipulación de radiación visible: el descubrimiento de la luminiscencia. La luminiscencia, es un proceso complejo que sucede al hacer incidir una fuente de radiación energética sobre un material cerámico específico, el cual absorbe dicha energía y posteriormente la emite como luz. Por su parte, las tierras raras, que en realidad no son tan raras, de hecho son bastante abundantes en la naturaleza; tienen la peculiaridad de modular la longitud de onda de emisión [1]. Por lo que son utilizadas como dopantes en materiales cerámicos para alguna aplicación lumínica como detectores de huella dactilar [2], biomarcadores [3], y guías de onda [4]. Los materiales cerámicos son compuestos sólidos inorgánicos que pueden ser formados por óxidos, carburos o nitruros. Dichos materiales, están presentes en muchos de los objetos que utilizamos en nuestra vida diaria; desde los ladrillos, pisos, y vidrios con los que fueron construidas nuestras casas hasta la fabricación de luces LED (Light Emitting Diode, por sus siglas en inglés) por su propiedad fosfoluminiscente [5] [6] [7].

En la literatura existen diferentes trabajos de investigación que describen las características luminiscentes de materiales cerámicos dopados con tierras raras. Por mencionar algunos, el europio (Eu^{3+}) [8] y el samario (Sm^{3+}) [9] son utilizados para obtener luz roja; el terbio (Tb^{3+}) [10] y holmio (Ho^{3+}) [11] para luz verde; el disprosio (Dy^{3+}) para luz amarilla [12]; y el tulio (Tm^{3+}) [13] para luz

azul. Sin embargo, la exploración científica se ha ampliado más allá de dopar con un solo ion de tierra rara. En trabajos recientes, se han propuesto estudios de optimización en el que se combina dos o tres iones de tierras raras en un mismo cerámico [14] [15] [16]; o en donde se añaden iones de elementos metálicos para mejorar alguna propiedad de interés, como la intensidad de la emisión fotoluminiscente [17] [18] [19] o la intensidad de la emisión catodoluminiscente [20] [21].

Es por todo lo anterior que en este trabajo de investigación se propone el codopar, con europio y disprosio, muestras en un mismo cerámico: óxido de itrio. Por las características conocidas de los codopantes, podría suponerse que las emisiones luminiscentes tendrán una gama de colores que van del rojo al amarillo, sin embargo, sabemos que la luminiscencia no es así de predecible. Para conocer las características de esta combinación, se propone el desarrollo de una matriz de óxido de itrio dopado con 49 combinaciones diferentes de concentraciones de europio y disprosio; trabajando bajo un enfoque combinatorio como una estrategia experimental, se logrará agilizar el proceso de exploración de las emisiones luminiscentes intermedias generadas, con lo que será posible conocer las múltiples posibilidades de color y tonos que arroja la matriz propuesta. Es importante mencionar que una necesidad expresa en el área de la óptica es la identificación de un material luminiscente que emita en el blanco. Por lo anterior, si alguna de estas combinaciones genera luz blanca, será una aportación importante con aplicación, entre otras, en lámparas tricromáticas monofásicas. De esta forma, se simplificaría el proceso de fabricación al no requerirse un triple recubrimiento como en las lámparas tricromáticas comerciales, ni el empleo de sustancias dañinas como el mercurio [22] [23] [24].

La información obtenida permitirá generar una lumiteca en donde se reporten las concentraciones de europio y disprosio necesarias para generar emisiones luminiscentes específicas. Así, un usuario podrá consultar dicha lumiteca para encontrar la combinación que mejor se ajuste a sus necesidades. El hecho de trabajar con un enfoque combinatorio resulta novedoso, ya que no solo se proporcionarán los resultados de las muestras que sean útiles para este trabajo, sino todos los resultados de las muestras analizadas. Una lumiteca con estas características representará un punto de partida para la exploración de trabajos futuros en esta brillante área de la óptica.

1.1 Planteamiento del problema

Los estudios de optimización luminiscente de materiales cerámicos dopados con iones de tierras raras proporcionan información sólo del material de interés, dejando fuera todos los resultados de las

muestras que no fueron seleccionadas; lo anterior abre la posibilidad de crear una lumiteca que sea punto de partida para futuras investigaciones de materiales fotoluminiscentes.

1.2 Justificación

Una biblioteca con información sobre la evaluación luminiscente de 49 muestras de un material cerámico (Y_2O_3) codopado con diferentes concentraciones de iones de tierras raras (Eu^{3+} , Dy^{3+}) excitadas con dos diferentes fuentes de radiación ultravioleta, aportará información a diferentes usuarios sobre las concentraciones molares óptimas de dopantes requeridas para generar una emisión de interés.

1.3 Objetivo general

Elaborar una lumiteca en la que se reporten los resultados del análisis de las emisiones luminiscentes de cada uno de los sistemas de la matriz experimental conformada por 49 sistemas de óxido de itrio dopado con diferentes combinaciones de europio y disprosio.

1.4 Objetivos específicos

- Proponer una matriz experimental de 49 sistemas de $Y_2O_3: xEu^{3+}, yDy^{3+}$ con diferentes concentraciones de los iones dopantes.
- Sintetizar los sistemas de $Y_2O_3: xEu^{3+}, yDy^{3+}$ por el método sol-gel.
- Realizar un análisis de excitación para determinar las longitudes de onda a las cuales se van a irradiar la matriz experimental.
- Evaluar las emisiones luminiscentes de cada uno de los sistemas de la matriz experimental excitada a dos longitudes de onda diferentes.
- Medir los tiempos de decaimiento luminiscente de cada uno de los sistemas de la matriz experimental.
- Elaborar una lumiteca, en la cual se presenten los resultados obtenidos de los análisis previos.
- Analizar las emisiones luminiscentes en la matriz experimental en busca de alguna combinación que emita luz en una longitud de onda de interés.

CAPÍTULO II ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

En este capítulo se abordarán las características de los materiales cerámicos partiendo de su origen, los diferentes usos a lo largo de la historia, hasta su clasificación, propiedades y características. Adicionalmente, se estudiarán diferentes técnicas de síntesis de Y_2O_3 dopado y codopado con iones de tierras raras. Posteriormente, se detallarán los fundamentos del método sol-gel, las etapas del proceso, las características de los soles y geles, las reacciones de hidrólisis y condensación, así como las ventajas de este método de síntesis. Para entender el fenómeno de luminiscencia, se analizarán las diferencias entre fluorescencia y fosforescencia, haciendo una revisión del espín del electrón y de los estados excitados singulete/triplete. Por último, se describirá el método de combinatoria química utilizado para el desarrollo de este trabajo de investigación.

2.1 Materiales cerámicos

Desde su descubrimiento hace más de veinticinco mil años, los materiales cerámicos han estado presentes a lo largo de la historia de la humanidad. En sus orígenes, la palabra cerámica se utilizaba únicamente para referirse a los productos de arcilla endurecidos por tratamientos térmicos. Con el paso del tiempo, y con un sentido más artístico, el hombre encontró nuevos usos para la cerámica, empleándola también para moldear esculturas en el arte y la arquitectura. Ya entrado el siglo XIX, con el avance de la ciencia, se descubrieron propiedades de los cerámicos que permitieron utilizarlos como aislantes térmicos y eléctricos. En la actualidad, los cerámicos tienen aplicaciones más sofisticadas en diferentes áreas como la electrónica, en la fabricación de LEDs; en la óptica, en la fabricación de láseres; en las comunicaciones, para la fabricación de fibras ópticas; y en la medicina, para el desarrollo de implantes. Es importante aclarar que, aunque en nuestros días el término cerámico se aplica a materiales diferentes a la arcilla, aún son referidos de esa forma por compartir el mismo proceso de manufactura.

En la actualidad, la definición de materiales cerámicos ha cambiado. De acuerdo a Richerson [25], un material cerámico es aquel sólido que no es metálico, plástico o derivado de plantas o animales. Una versión más formal define como materiales cerámicos a aquellos sólidos inorgánicos, los cuales generalmente están formados por metales o metaloides y no metales; éstos últimos pueden ser óxidos, carburos o nitruros. Existen muchos materiales que se consideran cerámicos como el óxido de aluminio (Al_2O_3), también conocido como alúmina; el óxido de itrio (Y_2O_3), el sílice (SiO_2) y la zirconia (ZrO_2); el carburo de silicio (SiC) y el carburo de boro (B_4C); el nitruro de silicio (Si_3N_4), el

nitruro de titanio (TiN), el nitruro de galio (GaN) y el nitruro de boro (BN); así como también el grafito, el diamante, el vidrio Pyrex y las fibras ópticas. Las características de cada uno de estos materiales son tan diversas y fascinantes que se han convertido de uso común en la vida moderna.

2.1.1 Propiedades de los materiales cerámicos

Debido a la gran diversidad de materiales cerámicos con propiedades específicas, sus aplicaciones se extienden a prácticamente todos los rincones del quehacer humano. Los materiales cerámicos avanzados pueden presentar gran resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas, magnéticas, ópticas y/o eléctricas que superan a los cerámicos tradicionales formados por sílica o arcilla. Algunos cerámicos, como el vidrio Pyrex, poseen un alto punto de fusión, lo que los hace útiles en aplicaciones donde deban soportar temperaturas mayores a 1000°C, además de ser resistente al contacto con agentes químicos corrosivos debido a su gran estabilidad química. Otro material con características interesantes es el diamante, que tiene la más alta conductividad térmica de todos los materiales conocidos y resistencia a los cambios bruscos de temperatura debido a su bajo coeficiente de expansión térmica. Algunos materiales cerámicos muestran una baja conductividad térmica, haciéndolos útiles como aislantes; otros tienen una alta conductividad eléctrica, como los óxidos de tierras raras, que poseen una conductividad eléctrica a temperatura ambiente similar a la del cobre. Por su parte, algunos otros materiales cerámicos presentan características semiconductoras, o son transparentes, como los utilizados en la construcción de fibras ópticas.

2.1.2 Materiales cerámicos luminiscentes

Los materiales cerámicos luminiscentes, o fósforos, son capaces de absorber radiación electromagnética como luz ultravioleta, electrones de alta energía o fuentes de energías térmica, mecánica o química, y convertirla en emisiones radiativas ultravioletas, visibles o infrarrojas. Algunos fósforos están constituidos por una matriz huésped dopada con impurezas. Estas impurezas, también son llamadas como iones activadores; ya que gracias a estos iones, es posible modular la longitud de onda de las emisiones. De tal manera que, para lograr que los iones dopantes se alberguen dentro de la estructura cristalina de la matriz huésped, los iones dopantes tienen que sustituir un catión de la matriz huésped. Por lo que se debe considerar que el radio iónico del ion dopante sea similar al del catión que constituye a la matriz huésped.

La fotoluminiscencia es un proceso que ocurre debido a la transferencia de energía, con la cual un material es irradiado, los iones que constituyen la matriz huésped absorben dicha energía, y

posteriormente la transfieren a los iones activadores. El mismo proceso de transferencia de energía se puede representar en un diagrama, en el cual un electrón perteneciente a la matriz huésped absorbe la energía con la cual el material es irradiado, excitando al electrón desde un nivel fundamental (banda de valencia) hacia un nivel de estado excitado (banda de conducción). Para posteriormente cuando el electrón decaiga a un nivel energético menor, disipe dicha energía como emisión radiativa con una longitud de onda determinada por el ion activador. Considerando que la longitud de una onda es inversamente proporcional a la energía. Entre más angosta sea la brecha energética, la emisión resultante será de una longitud de onda larga. En cambio, con una brecha energética mayor, la longitud de la onda de la emisión será más corta. Ambos procesos descritos anteriormente se pueden visualizar en el esquema ilustrado en la Figura 2.1[1].

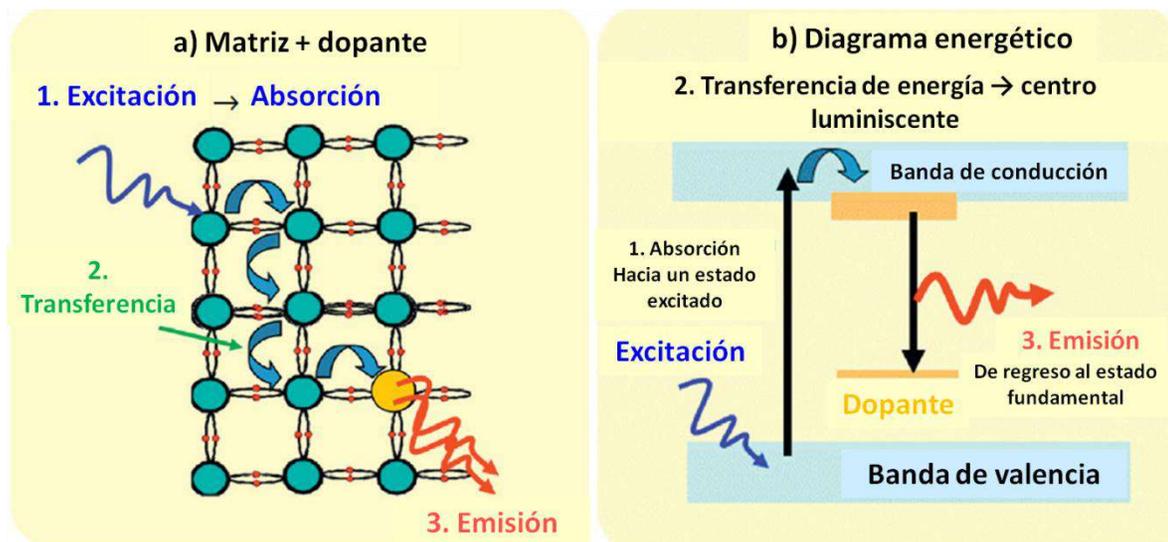


Figura 2. 1 a) Representación de la transferencia de energía dentro de la estructura de un fósforo; b) Diagrama del proceso de transferencia de energía en un cerámico.

Por lo anterior, podemos deducir que la emisión del color puede ser ajustada eligiendo el ion de dopante apropiado, sin necesidad de cambios de la matriz huésped. Esto es especialmente útil considerando que un buen número de iones activadores producen emisiones en posiciones espectrales que apenas están influenciados por su entorno químico; esto es especialmente cierto para muchos de los iones de tierras raras, lo que los hace ideales en aplicaciones en donde se buscan emisiones controladas en una longitud de onda específica.

2.1.3 Tierras raras

En el área de ciencias de los materiales, diferentes elementos son utilizados como iones dopantes. Los metales como el boro, fósforo o arsénico son utilizados como dopantes en semiconductores. Mientras que, en los materiales luminiscentes, son más utilizados los iones de tierras raras. Los elementos de las tierras raras pertenecen a la serie de los lantánidos: lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), prometiío (Pm), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb) y lutecio (Lu). Aunque existen otros dos elementos que comparten propiedades similares: el escandio y el itrio. El término de tierra rara podría atribuirse a que son muy escasos en la naturaleza; sin embargo, el tulio y el lutecio, que son los más escasos, son 200 más abundantes que el oro en la corteza de la tierra.

En la actualidad, los iones de tierras raras son muy codiciados por sus diversas aplicaciones tecnológicas. Estos numerosos usos prácticos dependen de las propiedades físicas: eléctricas, magnéticas, espectroscópicas y térmicas. Las propiedades distintivas de las tierras raras, se deben a su estructura atómica, especialmente a la configuración de sus electrones, que es diferente a la de otros elementos. La configuración electrónica general de las tierras raras es de $[\text{Xe}]6s^25d^14f^n$. En cambio, en estado ionizado, los electrones de los niveles 6s y 5d se pierden, lo que lleva a la configuración $[\text{Xe}]4f^n$ para el caso de los iones de tierras raras trivalentes. En el caso de los iones Eu^{3+} y Tb^{3+} , las propiedades electrónicas y magnéticas son atribuidas a los electrones no apareados de los orbitales 4f. Se sabe que los orbitales 4f son internos al ion, ya que son protegidos por los orbitales 5s y 5d, que tienen expansión radial. En cambio, las propiedades ópticas son asociadas con las transiciones electrónicas 4f-4f, y son casi independiente de la matriz huésped que los alberga. En términos de energía, los niveles 5d están por encima del nivel fundamental 4f. La posición energética correspondiente a los cinco orbitales 5d son externos y fuertemente impactados por el campo cristalino y la simetría de la matriz huésped. En el caso de los iones Ce^{3+} y Eu^{2+} , los electrones pertenecen a niveles de baja energía, lo que conduce a posibles procesos de luminiscencia en el intervalo visible (absorción 4f-5d y emisión 5d-4f). Debido a la sensibilidad de la naturaleza química de la matriz huésped, una gran variedad de emisiones de colores es posible. Por ejemplo, el Eu^{2+} puede tener emisiones de color azul en algunos aluminatos como: $\text{ZnMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ [26], $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ [27], $\text{NaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [28]; y rojo en el caso del sulfuro de estroncio (SrS) [29].

Para que los iones de tierras raras se alberguen correctamente en la matriz huésped, los cationes que componen a la matriz deben de tener un radio iónico similar al del dopante. Por ejemplo, el ion

europio (Eu^{3+}) y el ion disprosio (Dy^{3+}) tienen un radio iónico de 1.12 Å y 0.99 Å respectivamente, por lo que, para los iones de tierras raras trivalentes (RE^{3+}), pueden ser albergados en matrices que contengan lantano (La^{3+}) o itrio (Y^{3+}), ya que sus cationes tienen un radio iónico de 1,06 Å y 0.93 Å respectivamente. Así, el óxido de itrio (Y_2O_3) resulta ser un buen candidato para albergar iones de tierras raras trivalentes (RE^{3+}), mientras que las tierras raras alcalinas (Ba^{2+} , Sr^{2+} y Ca^{2+}) son ideales para el caso de tierras raras divalentes (RE^{2+}) [30] [31].

2.2 Estructuras de los materiales

El estudio de los materiales se basa en la interrelación que existe entre su estructura y su composición, su método de síntesis y procesamiento, las propiedades que exhibe y el comportamiento del material. Así, para poder entender el comportamiento y las propiedades que presenta de cualquier material, es fundamental entender su estructura. Los materiales cerámicos pueden tener una estructura cristalina o amorfa. La diferencia entre las estructuras cristalinas y amorfas radica en la presencia o ausencia de periodicidad y simetría de la red que conforman las celdas unitarias en las tres direcciones del espacio. En la Figura 2.2, se ilustra una comparación entre una estructura cristalina y amorfa. Aunque la composición de ambos materiales es la misma (SiO_2), los átomos en el material cristalino están estructurados de forma ordenada y periódica. En cambio, en la estructura amorfa, los átomos se encuentran desordenados y estructurados aleatoriamente. Este cambio repercute en las propiedades que presentan estos materiales. Por mencionar algunos materiales cristalinos se tiene el diamante, el grafito, los nanotubos de carbono, los fullerenos, el cuarzo, la mayoría de los minerales, los elementos metálicos e inclusive la sal de mesa. Por otra parte, algunos ejemplos de materiales amorfos son el carbono activado, los tejidos de los órganos, los polímeros como la baquelita, el teflón y las resinas y la obsidiana, que es uno de los pocos minerales amorfos. Cabe mencionar que algunos materiales pueden tener estructuras semicristalinas, es decir, poseen un ordenamiento parcial con regiones ordenadas y otras desordenadas impactando las propiedades físicas y químicas del material.

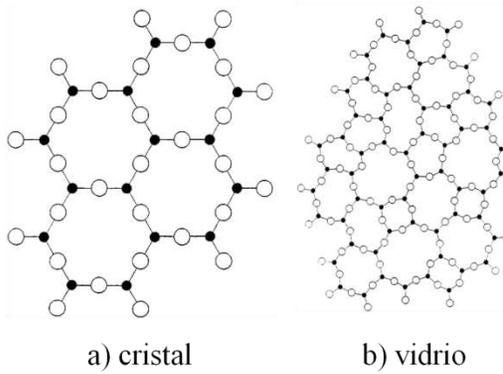


Figura 2. 2 Comparativo del arreglo estructural del SiO₂ en forma de a) cristal; b) vidrio.

Ahora bien, si la estructura cristalina de un sólido depende de la geometría y la posición de los átomos en el interior de su celda unitaria, es importante conocer las características fundamentales de las celdas unitarias. Las celdas unitarias presentan forma de paralelepípedo. Dependiendo de la longitud de las aristas y ángulos entre los ejes de dicho paralelepípedo, se definen 7 sistemas cristalinos, de los cuales derivan las 14 redes de Bravais mostradas en la Figura 2.3. Las estructuras cristalinas de los compuestos van a depender de su propia naturaleza, así como de las condiciones a los cuales son sintetizados.

Red de Bravais	Parámetros	Primitiva (P)	Centrada en el cuerpo (B)	Centrada en la base (C)	Centrada en la cara (F)
Triclinica	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31}$				
Monoclinica	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$ $\alpha_{12} \neq 90^\circ$				
Ortorrónica	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Tetragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Trigonal	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} < 120^\circ$				
Cúbica	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Hexagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = 120^\circ$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				

Figura 2. 3 Representación de los sistemas cristalinos y redes de Bravais.

2.2.1 Óxido de itrio

El óxido de itrio es un compuesto polimórfico; es decir, puede tener 4 posibles estructuras cristalinas. La estructura cristalina del óxido de itrio es determinada por las condiciones de síntesis. La estructura cristalina de tipo cúbica centrada en el cuerpo, se presenta a temperatura ambiente y hasta los 1800 °C. Sin embargo, cuando se aplica una presión de 2 GPa, su estructura cambia a fase monoclinica. Conforme se incrementa la temperatura a los 2308 °C, cambia a fluorita; y a los 2335 °C estructura hexagonal [32]. Las muestras de óxido de itrio del presente trabajo, fueron sintetizadas por el método sol-gel. Dichas muestras se sometieron a un tratamiento térmico de hasta 700 °C, por lo que su estructura cristalina corresponde a una cúbica centrada en el cuerpo (BCC por sus siglas en inglés). En la Figura 2.4 se ilustra la estructura cristalina BCC del Y_2O_3 , donde se representan los átomos de oxígeno de color rojo, y los átomos de itrio de color azul. En el arreglo atómico tiene en los vértices de la celda unitaria, átomos de oxígeno en la posición (0, 0, 0) y en el centro, átomos de itrio en la posición $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ de acuerdo a los índices de Miller.

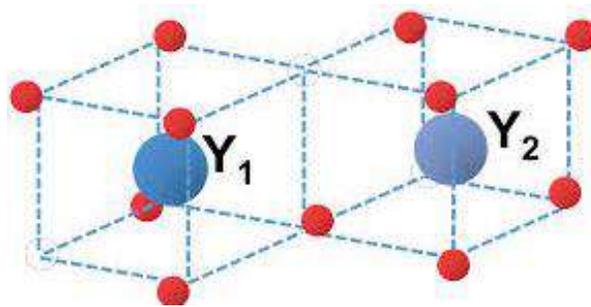


Figura 2. 4 Estructura BCC del Y_2O_3 ; parámetro de red $a = 10.64 \text{ \AA}$.

El óxido de itrio es un material cerámico ampliamente utilizado en el área de las ciencias de los materiales. La popularidad de este material se debe, entre otras propiedades, por ser el material cerámico más termodinámicamente estable de entre los óxidos cerámicos. Gracias a esta propiedad, el óxido de itrio es ampliamente utilizado como agente estabilizador de otros cerámicos; por lo que se añade hasta un 8 % mol para estabilizar la fase cúbica de la zirconia (ZrO_2) a temperatura ambiente [33]. El óxido de itrio posee una alta estabilidad térmica, su punto de fusión es de 2410 °C; debido a esta propiedad es utilizado como aislante y como componente de súper-aleaciones de alta temperatura. Además, debido a su transparencia a la radiación infrarroja, es utilizado en la fabricación de vidrios translúcidos IR [34] [35][36][37]. Así como en revestimientos ópticos y como en revestimientos para equipos de tecnología de producción de semiconductores.

De acuerdo a diversos estudios sobre las propiedades luminiscentes de Y_2O_3 dopado con tierras raras, la luminiscencia depende en gran medida de la naturaleza del método de síntesis y las condiciones utilizadas. La síntesis de Y_2O_3 dopado con tierras raras se ha logrado a través de una variedad de técnicas: hidrotérmal, método de micro-emulsión por microondas, pirólisis por aspersión, método de sol-gel, coprecipitación y método de combustión. Aunque es posible sintetizar Y_2O_3 dopado con tierras raras a través de una amplia variedad de técnicas, en este trabajo de investigación utilizaremos el método de sol gel por las ventajas que brinda al dopar a nivel molecular.

2.3 Método sol-gel

El método de sol-gel es una de las técnicas más utilizadas en la síntesis de materiales debido a que se requieren bajas temperaturas para obtener sólidos altamente porosos y nano-cristalinos; además, permite controlar el tamaño y la morfología de las partículas formadas [38]. Específicamente, una característica especial de este método, es su capacidad de distribuir los iones dopantes uniformemente dentro de una matriz huésped [39], lo que lo hace útil en aplicaciones luminiscentes.

El proceso de sol-gel consiste en la transformación de un sol (fase líquida) en un gel (fase sólida) mediante reacciones de hidrólisis y condensación. El sol es un conjunto de partículas sólidas suspendidas en un coloide líquido, el cual se obtiene a partir de alcóxidos o sales metálicas (precursores) que reaccionan con agua o alcohol (solvente). Esta reacción se conoce como hidrólisis, ya que un ion hidroxilo (OH^-) del alcohol se une con un átomo metálico del alcóxido metálico, formando moléculas parcialmente hidrolizadas M-OH y moléculas R-O-R como subproducto, tal como sigue la reacción:

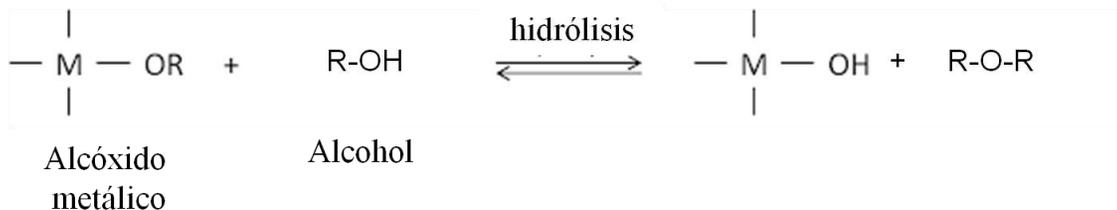


Figura 2. 5 Reacción de hidrólisis del proceso sol-gel.

En la etapa de condensación, dos moléculas M-OH reaccionan entre sí, dando lugar a la formación del gel. El gel tiene enlaces de tipo metal-oxígeno-metal M-O-M y agua, tal como sigue:

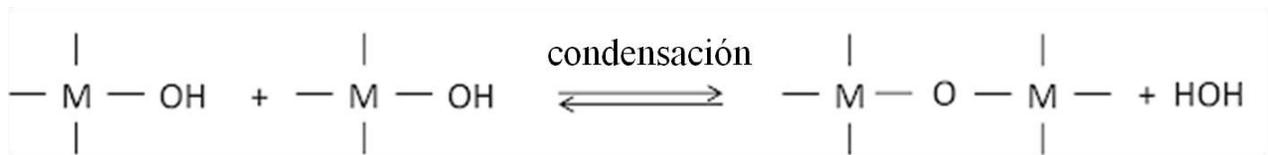


Figura 2. 6 Reacción de condensación del proceso sol-gel.

Posteriormente, el gel se somete a un proceso de secado para eliminar el agua contenida; en el cual las partículas sólidas atrapadas en el gel se densifican; lo que ocasiona una contracción de la red. Como resultado del tratamiento térmico, se obtiene un gel seco, mejor conocido como xerogel (el término griego xero significa seco).

Una de las ventajas que posee el método de sol-gel, es su versatilidad, ya que se puede obtener diversos materiales dependiendo las condiciones de síntesis empleadas. De este modo, si el gel húmedo es colocado en un autoclave y secado bajo condiciones supercríticas, se produce un aerogel [40]. Los aerogeles están compuestos en su mayoría de aire, teniendo fracciones de volumen de sólido tan bajo como 1 %. Por otra parte, si el sol es recubierto en un sustrato, se forma una película [41]. En la Figura 2.5 se ilustra las etapas del método de sol-gel descritas anteriormente así como los principales productos obtenidos [42].

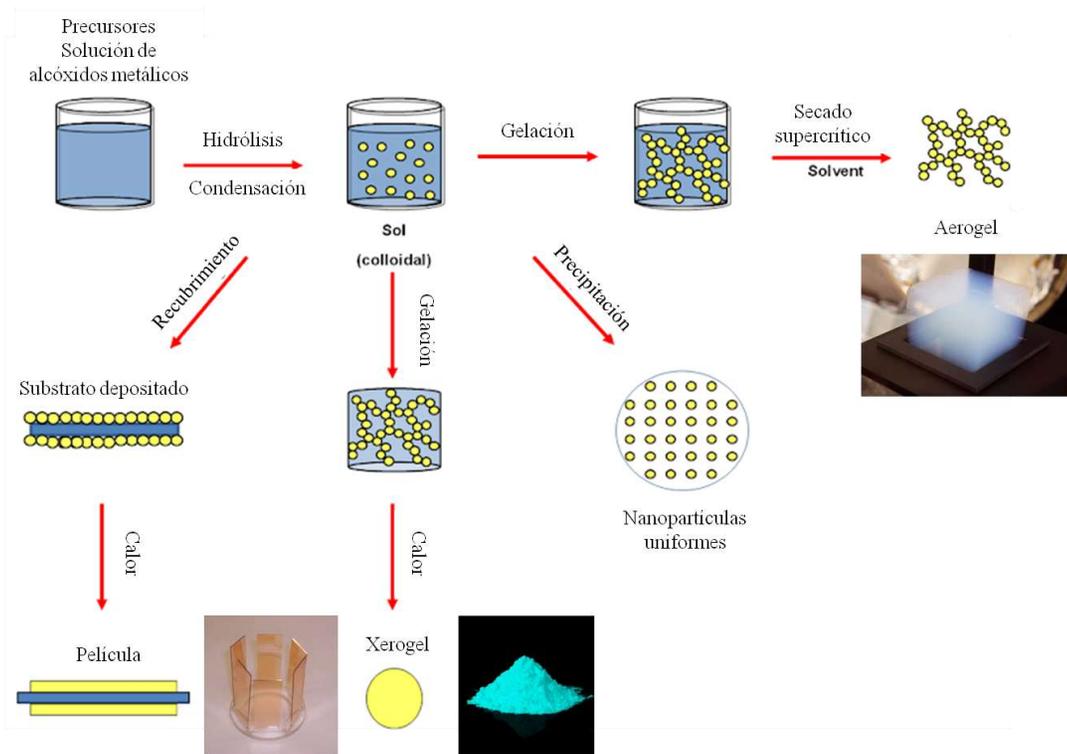


Figura 2. 7 Etapas del proceso sol-gel y principales productos.

2.4 Luminiscencia

La luminiscencia es un fenómeno que se presenta en algunos compuestos orgánicos e inorgánicos. Este proceso ocurre a partir de diversas fuentes de excitación. En la Tabla 2.2 se resumen los principales tipos de luminiscencia de acuerdo a las fuentes de excitación empleadas.

Tabla 2. 1 Tipos de luminiscencia

<i>Tipo de luminiscencia</i>	<i>Fuente de excitación</i>
Bioluminiscencia	Reacciones bioquímicas
Fotoluminiscencia	Radiación ultravioleta, fotones visibles
Radioluminiscencia	Rayos X y gamma/ partículas cargadas
Catodoluminiscencia	Electrones
Electroluminiscencia	Campo eléctrico

2.4.1 Tipos de fotoluminiscencia: fluorescencia y fosforescencia.

La fotoluminiscencia se clasifica según el tiempo que dura la emisión luminiscente. De manera general, si la emisión dura menos de un segundo, el fenómeno se denomina fluorescencia y si dura más se denomina fosforescencia. Sin embargo, este criterio no es fiable, por lo que las definiciones de ambos tipos de fotoluminiscencia se basan en sus mecanismos de proceso. En el caso de la fluorescencia, es un proceso que se debe a las transiciones electrónicas que son de espín permitido; es decir, no conllevan un cambio en el espín del electrón. Como consecuencia, la fluorescencia presenta un tiempo de vida luminiscente “corto” (del orden de los nanosegundos). Por el contrario, la fosforescencia es un proceso de espín prohibido, en donde las emisiones se deben a un cambio en el espín del electrón, lo que conduce a que la radiación se mantenga durante mayor tiempo a menudo varios segundos o más [43]. Para comprender la diferencia entre ambos fenómenos fotoluminiscentes se requiere una revisión del espín del electrón y de los estados excitados singulete/triplete. [44]

2.4.2 Espín del electrón

El principio de exclusión de Pauli establece que: “en un átomo no puede haber dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales”. Esta restricción requiere que no haya más de dos electrones en un orbital, y además, los dos deben tener los estados de espín opuestos. Cuando esto ocurre, se dice que los espines están apareados. Debido al apareamiento de espines, la mayoría de las

moléculas no presentan un campo magnético neto y se dice, por tanto que, son diamagnéticas, es decir, no son atraídas ni repelidas por campos magnéticos permanentes. Por el contrario, los radicales libres, que contienen electrones desapareados, tienen un momento magnético y, consecuentemente, son atraídos cuando se encuentran en un campo magnético; por ello, se dice que los radicales libres son paramagnéticos.

2.4.3 Estados excitados singulete/triplete

Un estado electrónico molecular en el cual todos los espines de los electrones están apareados se llama estado singulete y cuando la molécula se expone a un campo magnético no se produce un desdoblamiento de niveles de energía. Por otro lado, el estado fundamental para un radical libre, es un estado doblete, porque el electrón impar puede tomar dos orientaciones en un campo magnético, lo que comunica ligeras diferencias de energía al sistema. Cuando uno de los electrones de una molécula es excitado a un nivel de energía superior, se forma un estado singulete o triplete. En el estado singulete excitado, el espín del electrón promocionado continúa apareado con el electrón del estado fundamental; sin embargo, en el estado triplete los espines de los dos electrones se han desapareado y, por tanto, están paralelos. Estos estados pueden representarse en la Figura 2.9, donde las flechas representan la dirección del espín.

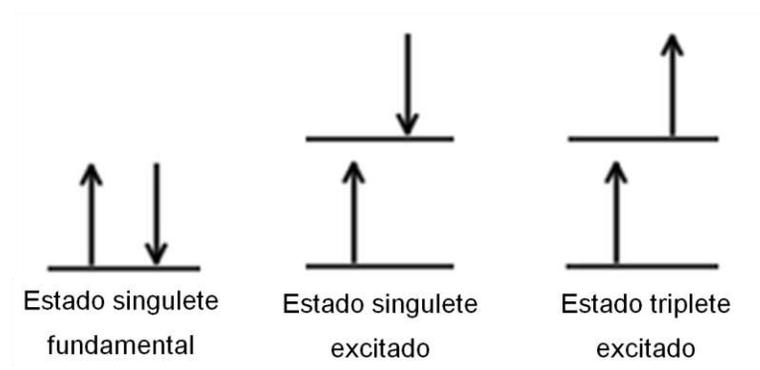


Figura 2. 8 Estados singulete/triplete.

Las propiedades de una molécula en estado triplete excitado difieren significativamente de las del estado singulete excitado. El estado triplete excitado es menos energético que el correspondiente estado singulete excitado. Por ejemplo, una molécula es paramagnética en el estado triplete y diamagnética en el singulete. Sin embargo, el hecho de que una transición singulete/triplete (o viceversa), que también supone un cambio en el estado electrónico, es un suceso significativamente menos probable que la correspondiente transición singulete/singulete. Como consecuencia, el

tiempo de vida luminiscente de un estado triplete excitado puede oscilar desde 10^{-4} a varios segundos, mientras que el tiempo de vida luminiscente para un estado singulete excitado es de 10^{-8} a 10^{-5} s. Además, la probabilidad de que tenga lugar la excitación inducida por radiación de una molécula en el estado fundamental a un estado triplete excitado es baja, y los picos de absorción debidos a este proceso son varios órdenes de magnitud menos intensos que los correspondientes a las transiciones análogas singulete/singulete. En ciertas moléculas, un estado triplete excitado puede poblarse desde un estado singulete excitado; lo anterior suele suceder cuando ocurre la fosforescencia.

2.4.4 Diagramas de niveles de energía

En la Figura 2.10 se presenta un diagrama de niveles de energía parcial para una molécula fotoluminiscente. La línea horizontal gruesa que se encuentra en la parte inferior de la figura representa la energía del estado fundamental de la molécula, que normalmente es un estado singulete y se designa S_0 . A temperatura ambiente, este estado representa la energía de prácticamente todas las moléculas en una disolución. Las líneas gruesas superiores son los niveles de energía de los estados vibracionales fundamentales de los tres estados electrónicos excitados. Las dos líneas situadas a la izquierda representan los estados electrónicos singulete primero (S_1) y segundo (S_2). La línea de la derecha (T_1) representa la energía del primer estado electrónico triplete. Como ocurre normalmente, la energía del primer estado triplete excitado es menor que la energía del correspondiente estado singulete. Tal como sugieren las líneas horizontales finas, con cada uno de los cuatro estados electrónicos están asociados numerosos niveles de energía vibracionales. La excitación de esta molécula se puede producir por la absorción de dos bandas de radiación, una centrada alrededor de la longitud de onda $\lambda_1(S_0 \rightarrow S_1)$ y la segunda alrededor de la longitud de onda más corta $\lambda_2(S_0 \rightarrow S_2)$. Obsérvese que el proceso de excitación da como resultado la conversión de la molécula a cualquiera de los diversos estados excitados vibracionales. Obsérvese también que no se muestra la excitación directa a un estado triplete porque esta transición no tiene lugar de manera significativa, ya que este proceso implica un cambio en multiplicidad, suceso que, tiene una baja probabilidad de suceder (una transición prohibida).

2.4.5 Procesos de desactivación

El proceso de desactivación de una molécula excitada implica el volver a su estado fundamental mediante: emisiones radiativas (fosforescencia y fluorescencia, ambas representadas por líneas verticales de la Figura 2.9); o no radiativas (relajaciones vibracionales, representadas por flechas

onduladas en la Figura 2.9). El camino más propicio hacia el estado fundamental es aquel que minimiza el tiempo de vida del estado excitado. Por ello, si la desactivación por fluorescencia es más rápida que los procesos no radiantes, se observa tal emisión. Por otro lado, si la desactivación no radiante tiene una velocidad más favorable, la fluorescencia desaparece o es menos intensa.

2.4.6 Relajación vibracional

Una molécula puede promocionarse a cualquiera de los diversos niveles vibracionales durante el proceso de excitación electrónico. Sin embargo, en disolución, el exceso de energía vibracional se pierde inmediatamente como consecuencia de las colisiones entre las moléculas de las especies excitadas y las del disolvente. Este proceso de relajación es tan eficaz que el tiempo de vida medio de una molécula excitada vibracionalmente es de 10^{-12} s o menor, un período significativamente más corto que el tiempo de vida medio de un estado excitado electrónicamente. Como consecuencia, la fluorescencia de la disolución, cuando tiene lugar, siempre incluye una transición desde el nivel vibracional más bajo de un estado electrónico excitado. Sin embargo, se puede producir varios picos muy próximos ya que el electrón puede volver a cualquiera de los niveles vibracionales del estado fundamental, después caerá rápidamente al nivel vibracional más bajo del estado electrónico fundamental mediante una nueva relajación vibracional. Una consecuencia de la eficacia de la relajación vibracional es que la banda de fluorescencia vibracional se desplaza hacia menores frecuencias o longitudes de onda más largas respecto a la banda de absorción (el desplazamiento Stokes); únicamente tiene lugar una superposición para picos de resonancia que implican transiciones entre el nivel vibracional más bajo del estado fundamental y el nivel correspondiente de un estado excitado. En la Figura 2.9 la longitud de onda de la radiación absorbida que produce el pico de resonancia λ_r se representa como λ'_r .

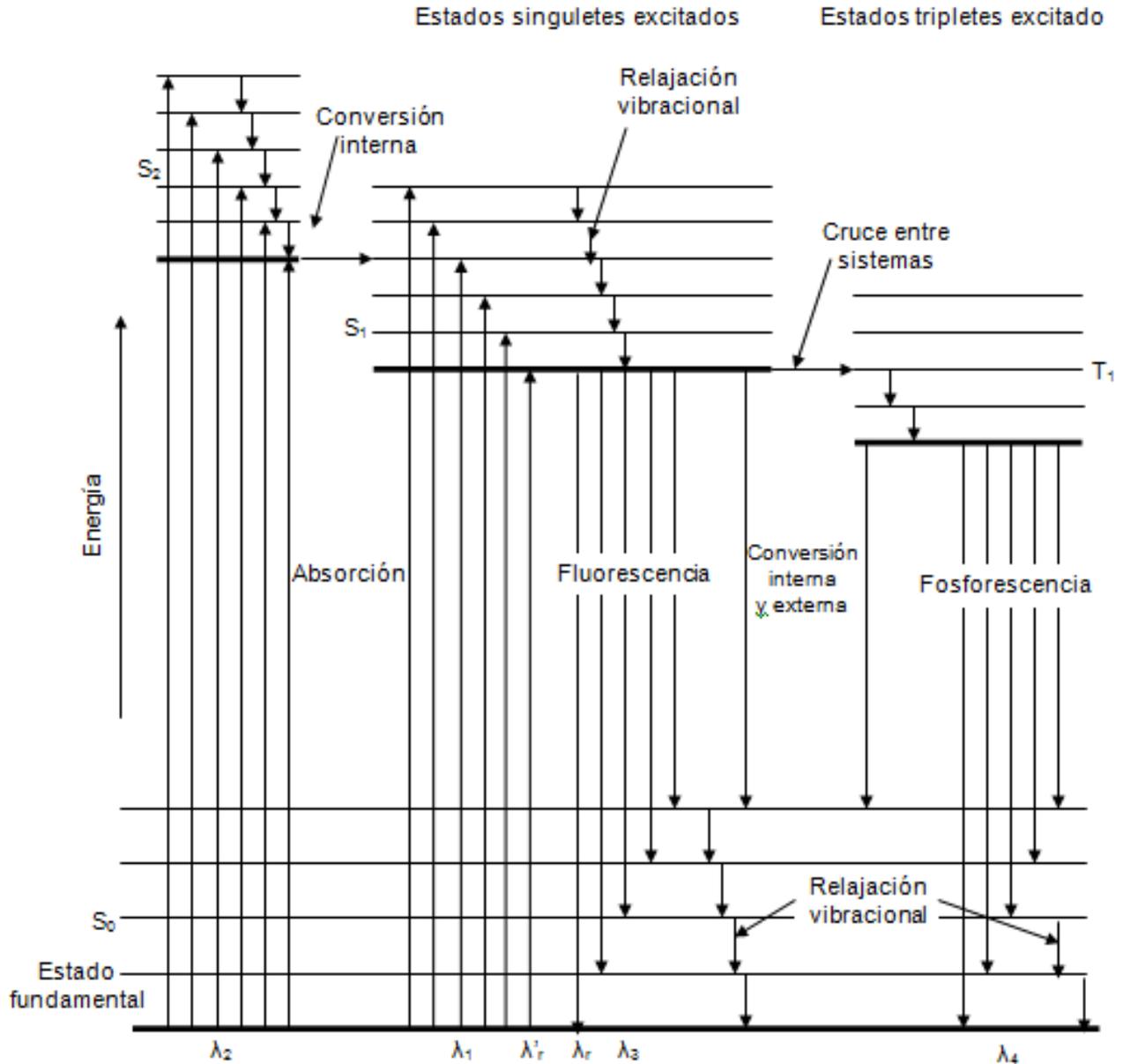


Figura 2. 9 Diagrama de energía parcial para un sistema fotoluminiscente.

2.4.8 Diagrama de energía para los iones de tierras raras

Los iones de tierras raras presentan emisiones características debido a tres tipos de transiciones electrónicas: las transiciones f-f, las transiciones f-d y las de transferencia de carga. Los niveles de energía de los estados que surgen de las configuraciones electrónicas 4f de los iones de tierras raras trivalentes fueron reportados por Dieke. Por lo que dicho diagrama lleva su nombre. En la Figura 2.10 se muestra los diagramas energéticos de los iones de tierras raras (también conocido como Diagrama de Dieke) [45].

2.4.9 Transiciones 4f-4f

En muchos de los fósforos dopado con iones de tierras raras trivalentes, su emisión principal es muy angosta; esta característica es atribuida a las transiciones que tienen lugar entre los orbitales 4f-4f, los cuales no son muy sensibles al entorno del ion de la tierra rara, ya que son filtrados por electrones 5s y 5p.

2.4.10 Transiciones 5d-4f

Las transiciones d-f se presentan para iones tierras raras que se pueden oxidar fácilmente, tales como RE^{2+} : Sm^{2+} , Eu^{2+} e Yb^{2+} ; y para RE^{3+} : Ce^{3+} , Pr^{3+} y Tb^{3+} . Las bandas de emisión atribuidas a las transiciones 5d-4f son amplias y su longitud de onda son muy sensibles al entorno de los iones activadores en su matriz huésped, en comparación con las emisiones de las transiciones 4f-4f. Esto se debe a que los orbitales 5d son mucho más sensibles a los alrededores de los iones de tierras raras que los orbitales 4f.

2.4.11 Transferencia de carga

Las transiciones de transferencia de carga dan lugar a una amplia banda de absorción. Por ejemplo, en el caso del $Y_2O_3: Eu^{3+}$, la banda de absorción en aproximadamente 260 nm, resulta de la transferencia de un electrón de uno de los ligandos del oxígeno O_2 al ion Eu^{3+} . En general, las transiciones de carga son exhibidas por iones de tierras raras que se reducen fácilmente, tales como los iones de tierras raras tetravalentes: Ce^{4+} , Pr^{4+} y Tb^{4+} ; y iones de tierras raras trivalentes: Sm^{3+} , Eu^{3+} y Yb^{3+} [45].

2.5 Diagrama de color CIE

El espacio de color tridimensional CIE XYZ se obtuvo a partir de una serie de experimentos realizados a finales de 1920 por David Wright y John Guild. Este sistema de especificación del color se dedujo por simple cálculo, efectuando un cambio de coordenadas sobre el sistema RGB, debido al inconveniente con coordenadas negativas. Aunque el diagrama de la CIE muestra solamente dos de los tres parámetros del color, dos dimensiones descritas gráficamente en un plano. Uno de ellas es el matiz, que es a lo que llamamos coloquialmente como color. En rigor, el matiz es la longitud de onda dominante del color, y es lo que nos permite caracterizar un color como esencialmente rojo, azul o cualquier color. En el diagrama de la CIE, el matiz varía a lo largo del perímetro de la lengua. Los púrpuras se extienden por el plano inclinado del fondo, entre el violeta del extremo interior izquierdo y el rojo del extremo inferior derecho. El segundo parámetro del color en el diagrama de la CIE es la saturación, a veces referida como pureza o intensidad (lo que resulta potencialmente engañoso). Este parámetro indica la cantidad de blanco (o negro o gris) que hay mezclada en un matiz puro. La saturación de un color varía aproximadamente a lo largo de la línea que va desde el matiz puro de la periferia hasta el blanco puro del centro. Nótese, que a propósito, la magnitud de la zona blanca: hay una amplia gama de blancos. El blanco verdadero está definido en el esquema de la CIE como blanco de energías iguales, el blanco que se obtiene a partir de una mezcla uniforme de los tres primarios que se encuentran en los extremos: luz roja de 770 nm de longitud de onda en el extremo inferior derecho, luz violeta de 382 nm en el extremo inferior izquierdo, y luz verde de 520 nm en el punto más alto de la curva superior. El diagrama de la CIE omite el tercer parámetro del color: el brillo, que puede considerarse, grosso modo, la sombra de gris que el color genera en una fotografía en blanco y negro.

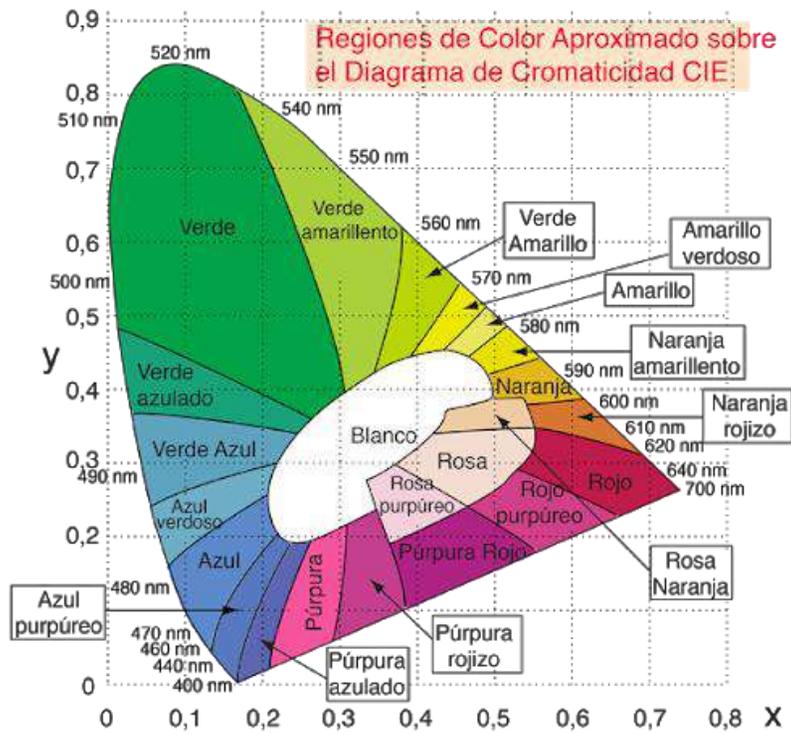


Figura 2. 11 Diagrama de color de la CIE.

CAPÍTULO III METODOLOGÍA Y/O DISEÑO IMPLEMENTACIÓN

En este capítulo, se describirá detalladamente el diseño del proyecto; se propone una matriz experimental, se describe el procedimiento de síntesis realizado por el método sol-gel. Así como se describe las técnicas de caracterización estructural y de luminiscencia.

3.1 Diseño del proyecto

En la Tabla 3.1 se describen las actividades realizadas para lograr el cumplimiento de cada uno de los objetivos específicos del presente proyecto.

Tabla 3. 1 Diseño del proyecto.

Objetivos específicos	Actividades realizadas
<ul style="list-style-type: none"> • Proponer una matriz experimental de 49 sistemas de $Y_2O_3: xEu^{3+}, yDy^{3+}$ con diferentes concentraciones de los iones dopantes. 	<p>Primeramente, fue necesario realizar una revisión bibliográfica para determinar las concentraciones óptimas de europio y disprosio. A partir de estas, se propuso una matriz experimental con un arreglo cuadrado de 49 combinaciones diferentes entre los iones dopantes. La matriz experimental propuesta se ilustra en la Figura 3.1</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Sintetizar los sistemas de $Y_2O_3: xEu^{3+}, yDy^{3+}$ por el método sol-gel. 	<p>La síntesis de la matriz experimental se realizó por el método sol-gel, el cual fue propuesto por Mellado et al. [46]. En el apartado 3.1 se describe detalladamente el procedimiento de la síntesis. Este paso suele ser un tanto repetitivo, pero es de gran importancia realizar las 49 síntesis con cautela para evitar alteraciones en la</p>

	<p>estructura cristalina y el comportamiento luminiscente. Aunque el análisis estructural no forma parte de los objetivos específicos, se realizó difracción de rayos X a las muestras con mayor concentración de europio y disprosio para corroborar que la estructura de la matriz huésped no haya sido modificada por la presencia de los iones dopantes. En el apartado 3.2.1 se especifica las condiciones de operación del difractómetro de rayos X; se presenta la indexación de los difractogramas obtenidos; la identificación de la estructura cristalina; y el tamaño de partícula calculado.</p>
<ul style="list-style-type: none"> Realizar un análisis de excitación para determinar las longitudes de onda a las cuales se van a irradiar la matriz experimental. 	<p>Para evaluar la luminiscencia de la matriz experimental, fue necesario realizar previamente un análisis de excitación. Dicho análisis determina las longitudes de ondas a las cuales se debe irradiar la muestra para que presente bandas de emisión en longitudes de ondas específicas. Con base en la literatura, se sabe que el ion disprosio presenta una banda de emisión característica en 577 nm; y el ion europio en 612 nm. Por lo que, se exploró en el intervalo de 200-400 nm, las longitudes de ondas requeridas para que las muestras presenten bandas de emisión en 577 nm y 612 nm. Es importante aclarar que este análisis solo se realizó para el sistema 44, el cual está dopada con 2.5 % de europio y 0.5</p>

	<p>% de disprosio. Dicha muestra fue seleccionada estratégicamente como referencia por las concentraciones intermedias de los iones dopantes. Los resultados obtenidos de dicho análisis se explican en el apartado 4.2</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Evaluar las emisiones luminiscentes de cada uno de los sistemas de la matriz experimental excitada a dos longitudes de onda diferentes. 	<p>Se evaluó la fotoluminiscencia de la matriz experimental por la técnica de espectroscopia de emisión. Las muestras fueron irradiadas por una fuente de excitación de 254 nm y 351 nm para favorecer las emisiones del europio y disprosio respectivamente. A partir de los espectros de emisión obtenidos, fueron calculadas las coordenadas CIE de cada uno de los 49 sistemas bajo las dos longitudes de ondas de excitación mencionadas; las cuales se resumen en el apartado 4.3.</p> <p>Posteriormente, cada sistema fue representado en un diagrama CIE para facilitar la interpretación del color de la emisión. Finalmente, los 49 sistemas fueron agrupados por la longitud de onda de excitación para determinar algún sistema que resulte interesante para cierta aplicación. En los apartados 4.2.1 al 4.2.4 se presentan el análisis luminiscente de los sistemas seleccionados.</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Medir los tiempos de decaimiento luminiscente de cada uno de los sistemas de la matriz experimental. 	<p>Se midió el decaimiento luminiscente de cada una de las 49 muestras para:</p>

	<p>a) la emisión en 577 nm cuando la muestra se irradia con 351 nm.</p> <p>b) la emisión en 577 nm cuando la muestra se irradia con 254 nm.</p> <p>c) la emisión en 612 nm cuando la muestra se irradia con 254 nm.</p> <p>d) la emisión en 612 nm cuando la muestra se irradia con 351 nm.</p> <p>El tiempo de vida luminiscente, fue determinado al normalizar la información obtenida y ajustarla al modelo ExpDec 1. En el apartado 4.3 se resumen los valores del tiempo de vida luminiscente de cada una de las muestras de la matriz experimental.</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Elaborar una lumiteca, en la cual se presenten los resultados obtenidos de los análisis previos. 	<p>Se elaboró una lumiteca con los resultados obtenidos del análisis luminiscente de la matriz experimental (espectros de emisión, diagramas de color CIE, curvas de decaimiento luminiscente, fotografías). En el apartado de Anexos se presenta la lumiteca.</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Analizar las emisiones luminiscentes en la matriz experimental en busca de alguna combinación que emita luz en una longitud de onda de interés. 	<p>De los diagramas CIE, se seleccionaron aquellos sistemas ubicados dentro de la región blanca en el diagrama de color, con coordenadas muy próximas al blanco teórico (1/3, 1/3). En el apartado 4.2.4 se presenta el análisis de los sistemas luminiscentes blancos seleccionados.</p>

3.2 Matriz experimental propuesta

Para establecer los límites de la matriz experimental, se realizó una revisión bibliográfica para definir las concentraciones de los iones europio y disprosio. Un estudio reportado por Kumar y col., [8] determinó que la intensidad luminiscente máxima en la matriz Y_2O_3 se presenta al dopar con 5 % mol de europio. Por otra parte, estudios realizados por Jayasimhadri et al., [47] y Atabaer et al., [48] coinciden en que la concentración óptima del disprosio para dopar en Y_2O_3 es de 1 % mol. Por lo que, a partir de estas concentraciones óptimas de los iones dopantes, se propone una matriz experimental. La matriz $(Y_{2-x}Eu_xDy_y)O_3$ consta de 49 combinaciones en un arreglo cuadrado de 7×7 . En el eje “y” se establecen las concentraciones de europio yendo de arriba hacia abajo desde 0 % hasta 5 % mol. Por el contrario, en eje “x” se establecen las concentraciones de disprosio yendo de derecha a izquierda desde 0 % hasta 1 % mol. Es importante mencionar que los incrementos en las concentraciones de los iones dopantes no siguen una secuencia en particular. La matriz experimental propuesta se ilustra en la Figura 3.1.

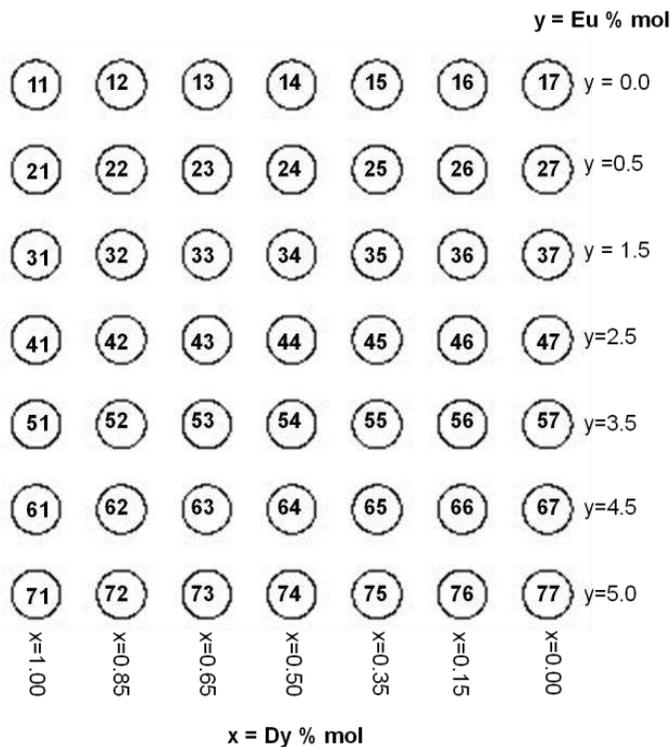


Figura 3. 1 Matriz experimental propuesta de $(Y_{2-x}Eu_xDy_y)O_3$.

3.3 Síntesis de Y_2O_3 por el método sol-gel

Los 49 sistemas de la matriz experimental fueron sintetizados por el método sol-gel. A continuación, se describe detalladamente el procedimiento realizado, el cual fue propuesto por Mellado et. al. [46]:

1. Se disuelve 0.001044 mol de nitrato de itrio hexahidratado ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.8 %, Sigma Aldrich), nitrato de europio pentahidratado ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99.9 %, Sigma Aldrich) y nitrato de disprosio hidratado ($\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99.9 %, Sigma Aldrich) en metanol (CH_3OH , 99.8 %, Sigma Aldrich), en una relación molar $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Y} = 123$ bajo agitación vigorosa por 15 minutos.
2. Se adiciona acetilacetona ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$, 99.9 %, Sigma Aldrich) en una relación $\text{AcAc}/\text{Y} = 1:1$ mol para obtener un sol de Y_2O_3 estable.
3. Se agita por 15 minutos dando la formación del sol.
4. El gel se somete a un proceso de secado a 100°C por 24 horas.
5. El xerogel se calcina en un horno a 300°C , 500°C y 700°C por 1 hora respectivamente.

En la Figura 3.2 se presentan fotografías del paso a paso del procedimiento de síntesis de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, Dy^{3+} descrito anteriormente.

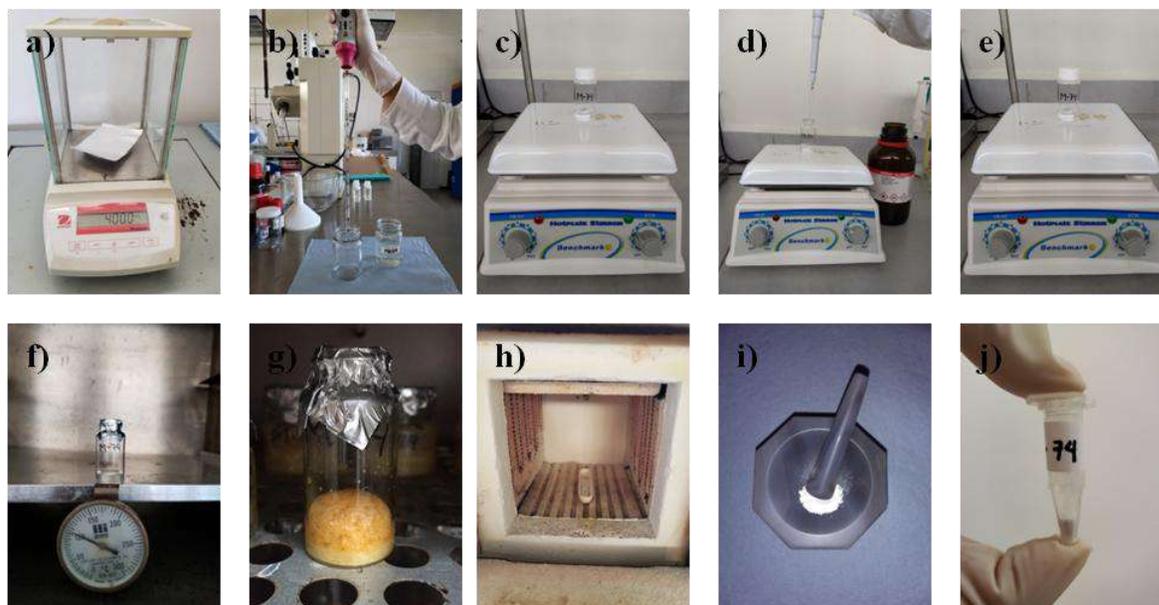


Figura 3. 2 Procedimiento de síntesis de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, Dy^{3+} a) Pesado de reactivos; b) Disolución de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Y} = 123$ mol ; c) Agitación por 15 min; d) Adición de $\text{AcAc}/\text{Y} = 1:1$ mol; e) Agitación por 15 min / Formación del sol; f) Secado a 100°C por 24 h; g) Formación del xerogel; h) Tratamiento térmico a 300°C , 500°C y 700°C por 1 h; i) Molido del polvo j) Polvos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, Dy .

CAPÍTULO IV RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se discuten los resultados del análisis estructural y la evaluación de la luminiscencia de la matriz experimental $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, Dy^{3+} . Las técnicas de caracterización utilizadas para los análisis fueron: difracción de rayos X a los sistemas sin dopar Y_2O_3 ; los sistemas con concentraciones óptimas de los iones dopantes, Y_2O_3 : 5 % Eu^{3+} ; Y_2O_3 : 1 % Dy^{3+} ; y la co-dopada Y_2O_3 : 5 % Eu^{3+} , 1 % Dy^{3+} ; y espectroscopia de emisión a los 49 sistemas de la matriz experimental. De los espectros de emisión obtenidos, se representa en diagramas de color CIE para un mejor análisis y para los sistemas emite en color, sería de gran interés estudiar la morfología por la técnica de microscopia electrónica de barrido. Adicionalmente, se calcularon los tiempos de vida luminiscente de las emisiones en 577 nm y 612 nm, cuando las muestras son irradiadas con 254 nm y 577 nm.

4.1 Análisis estructural

La difracción de rayos X DRX, es una de las técnicas más eficaces para la identificación de la estructura cristalina de los materiales sólidos. Por lo que, se realizó difracción de rayos X a muestras estratégicas para asegurar que los polvos sintetizados por el método sol-gel hayan cristalizado correctamente; y a partir de los difractogramas obtenidos, determinar la estructura cristalina y calcular el tamaño de cristalito. Los sistemas analizados fueron: el sistema de Y_2O_3 sin dopar; Y_2O_3 : 5 % Eu^{3+} ; Y_2O_3 : 1 % Dy^{3+} ; y Y_2O_3 : 5 % Eu^{3+} - 1 % Dy^{3+} . Estos sistemas fueron seleccionados estratégicamente debido a que son los que tienen mayor concentración de iones dopantes. Por lo que, al analizar dichos sistemas, se determinará si los iones dopantes modificaron la estructura cristalina del óxido de itrio. El análisis de difracción de rayos X se realizó con un difractómetro de rayos X D8 ADVANCE Bruker, con una radiación CuK_α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) de 20° a 80° , con un paso de 0.2° , siendo 285 pasos en total. Los patrones de difracción de rayos X obtenidos, se indexaron de acuerdo a la carta cristalográfica ICDD# 41-1105. Para la indexación del patrón de difracción solo se consideraron las 5 señales más intensas por ser las más representativas. En la Figura 4.1 se presenta un comparativo de los patrones de difracción de los sistemas dopados con el sistema sin dopar.

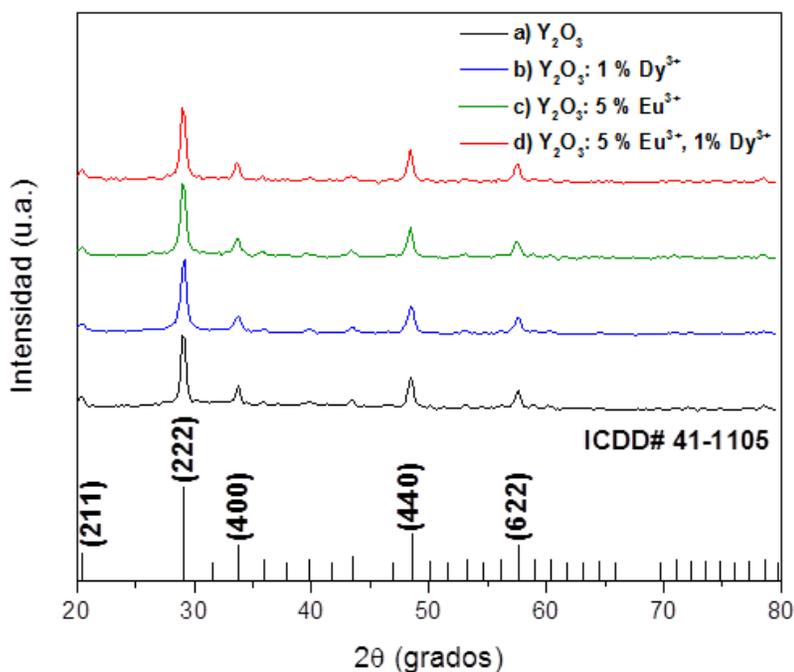


Figura 4. 1 Comparativo de los patrones de difracción de a) Y_2O_3 ; b) Y_2O_3 : 1 % Dy^{3+} ; c) Y_2O_3 : 5 % Eu^{3+} ; d) Y_2O_3 : 5 % Eu^{3+} , 1 % Dy^{3+} .

Al comparar los patrones de difracción de los sistemas analizados en un mismo gráfico se observa con mejor claridad que las señales de los patrones de difracción de los sistemas dopados coinciden con las señales del patrón de difracción del sistema Y_2O_3 sin dopar; es decir, no se presentan señales en valores de 2θ diferentes, por lo que se deduce que no se produjeron compuestos secundarios como óxido de europio u óxido de disprosio.

Para el cálculo del tamaño de cristalito, se considera la señal más intensa del patrón de difracción. El tamaño del cristalito se calcula usando la ecuación de Scherrer dada por

$$t_c = \frac{K\lambda}{FWHM \cdot \cos\theta}$$

Donde, t_c representa el tamaño de cristalito, K es la constante de Scherrer (el valor depende de la forma del cristal), λ es la longitud de onda de la radiación CuK_α (1.5406 Å), $FWHM$ es el ancho de la señal a media altura (Full Width Half Medium) y θ es el ángulo de Bragg. En la Tabla 4.1 se presenta los tamaños de cristalitos calculados para los sistemas analizados por DRX.

Tabla 4. 1 Tamaños de cristalito calculados

<i>Y₂O₃ sin dopar</i>	<i>1 % Dy</i>	<i>5 % Eu</i>	<i>5 % Eu - 1 % Dy</i>
14.19 nm	14.20 nm	13.95 nm	14.75 nm

De los resultados del análisis de rayos X, se concluye que el porcentaje de dopaje no modifica la estructura cristalina; es decir, los sistemas analizados tienen una estructura cristalina del tipo cúbica centrada en el cuerpo (BCC, Body Centered Cubic); el tamaño de cristalito promedio es aproximadamente de 14 nm; por lo que el porcentaje de dopaje no afecta significativamente el tamaño del cristalito. Se obtuvieron resultados similares en un trabajo realizado por Atabaev [49] al sintetizar Y₂O₃ dopado con diferentes concentraciones entre 1-3 % de Eu y entre 1-2 % de Dy por el método de precipitación de urea homogénea; donde el patrón de difracción no presentó señales diferentes a las propias de la Y₂O₃, por lo que el porcentaje de dopante no alteró la estructura cristalina ni el tamaño del cristalito significativamente.

4.2 Análisis luminiscente

La luminiscencia de las 49 muestras de la matriz experimental de Y₂O₃: Eu-Dy fue evaluada cualitativamente y cuantitativamente. En los apartados siguientes se presentan los resultados obtenidos.

4.2.1 Análisis de excitación

La luminiscencia es un fenómeno multifactorial, uno de los factores que determinan el color de la emisión de un material, es la longitud de onda de excitación. Por lo que, previamente a la evaluación de la luminiscencia, se realizó un análisis de excitación para determinar la longitud de onda a la cual el material fue irradiado. Desde un punto de vista energético, el análisis de excitación, mide la cantidad de energía absorbida por ciertas longitudes de onda para favorecer emisiones específicas. De manera que, aquella longitud de onda que absorba mayor cantidad de energía en un intervalo dado, determina la longitud de onda de excitación a la cual el material debe irradiarse para favorecer una emisión deseada.

Para el estudio de las emisiones fotoluminiscentes del Y₂O₃: Eu-Dy, se realizó un análisis de excitación, el cual se midió en un intervalo de 200-400 nm, buscando favorecer las emisiones en 577

nm y 612 nm, las cuales son asociadas a los iones disprosio y europio respectivamente. Es importante aclarar que este análisis solo fue necesario realizarlo para una muestra. Por lo que, únicamente el sistema 44 (Y_2O_3 : 2.5% Eu- 0.5% Dy) fue analizado. Dicho sistema fue seleccionado estratégicamente como referencia debido a las concentraciones intermedias de los iones dopantes.

En la Figura 4.2 se presenta el espectro de excitación del sistema 44. Como se observa en la curva roja, la longitud de onda de 254 nm es la de mayor intensidad; de modo que, si se desea que el material presente emisión en 612 nm, el material debe irradiarse con 254 nm. Por otra parte, nótese que en la curva verde, se tienen dos longitudes de onda de intensidad similar en 254 nm y 351 nm; por tanto, si se desea que el material presente emisión en 577 nm, el material puede irradiarse con 254 nm o 351 nm. Las longitudes de onda de excitación determinadas, coinciden con las reportadas por Atabaev et al [49].

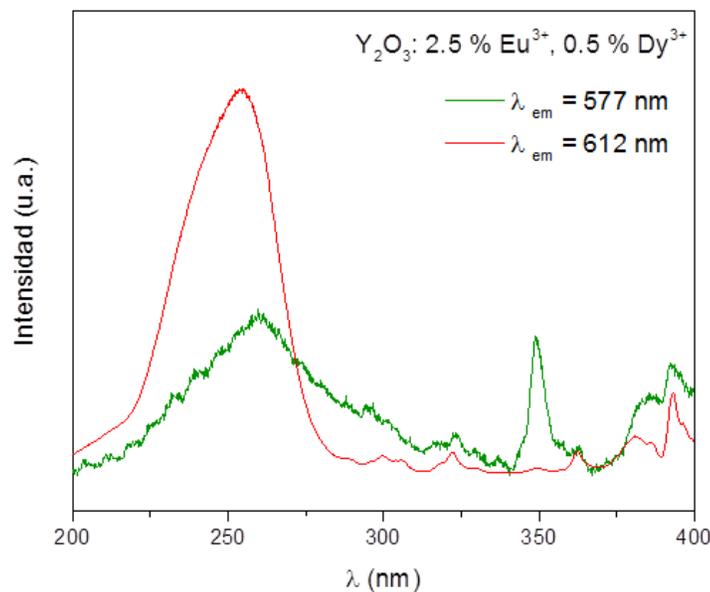


Figura 4. 2 Espectro de excitación del sistema 44: Y_2O_3 dopado con 2.5% Eu-0.5% Dy; $\lambda_{em}= 577$ (curva verde) y $\lambda_{em}=612$ nm (curva roja).

4.2.2 Análisis cualitativo de la fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia de la matriz experimental de Y_2O_3 :Eu-Dy fue evaluada por medio de la técnica de espectroscopia de emisión mediante un espectroscopio Hitachi F-7000. Los 49 sistemas de la matriz experimental fueron irradiados con 254 nm y 351 nm, tal como se muestra en la Figura 4.3. Cabe mencionar que los espacios vacíos en color negro, no significa que dichos sistemas no

emitan, sino que desafortunadamente no se cuenta con la evidencia fotográfica. Como se mencionó anteriormente, el color de las emisiones luminiscentes dependen de la longitud de onda con la que el material se irradia. Por lo cual, la matriz al irradiarse con 254 nm emite luz roja en distintas tonalidades, incluso ciertos sistemas llegan a emitir luz rosa. En cambio, si la matriz se irradia con 351 nm emite luz azul, lila y blanca. Por lo que se puede concluir que las emisiones fotoluminiscentes del $Y_2O_3:Eu-Dy$ pueden ser sintorizadas al modificar la longitud de onda de excitación.

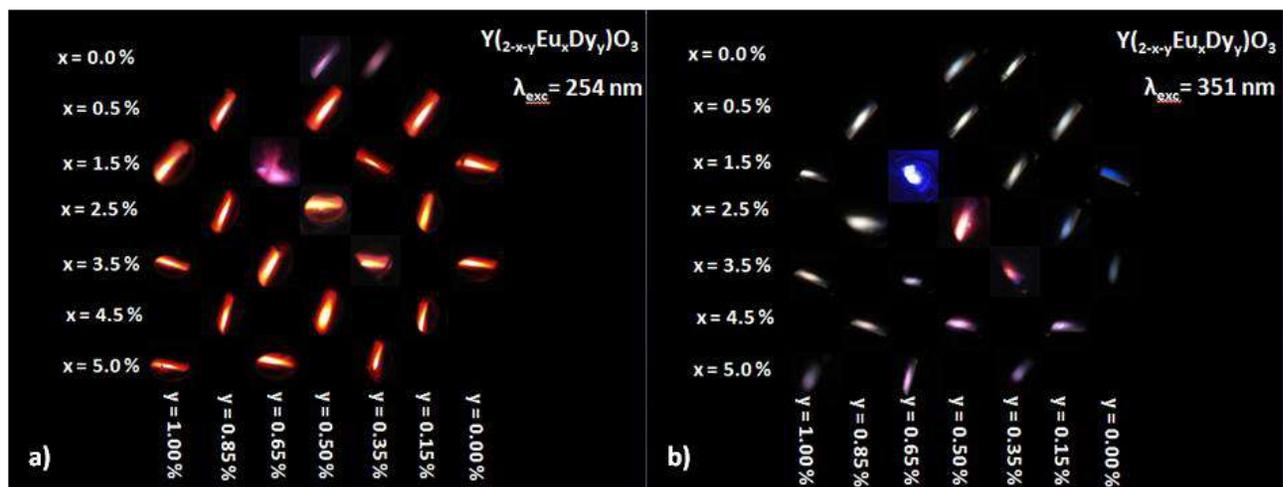


Figura 4. 3 Luminiscencia de la matriz experimental de Y_2O_3 bajo una longitud de excitación de a) 254 nm; b) 351 nm.

El análisis cualitativo tiene el atributo que su ejecución es bastante sencilla; sin embargo, no debe subestimarse, dado que es un indicio visiblemente evidente si el material experimenta o carece de fotoluminiscencia.

4.2.3 Análisis cuantitativo de la fotoluminiscencia

Asimismo, se realizó un análisis más complejo de la fotoluminiscencia de la matriz de $Y_2O_3:Eu-Dy$. Las emisiones fotoluminiscentes fueron evaluadas por la técnica de espectroscopia de emisión. Esta técnica de caracterización analiza las longitudes de onda de los fotones emitidos durante su transición desde un estado excitado a un estado de inferior energía. Cada uno de las 49 muestras fueron irradiadas con 254 nm y 351 nm. Por fines prácticos, en este apartado solo se presenta el espectro de emisión del sistema 44 en la Figura 4.4.

Los espectros de emisión son como las huellas dactilares de los materiales. Por lo que, cada elemento produce un patrón de emisiones característico; de manera que, es posible atribuir ciertas

emisiones a elementos específicos. Cuando la muestra es irradiada con 254 nm, se presenta una serie de emisiones características del ion europio, cuyas transiciones son $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=1,2,3$); teniendo como emisión principal la longitud de onda de 612 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$). De acuerdo con el análisis de excitación realizado, al irradiar la muestra con 254 nm favorece la emisión en 612 nm; dicha longitud de onda corresponde a la región roja del espectro electromagnético. Debido a lo cual, la muestra 44 emite luz roja, tal como se muestra en la fotografía de la Figura 4.4a). No obstante, la emisión de 612 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), también se presenta cuando la muestra es irradiada con 351 nm, aunque con menor intensidad. Nótese que el ion disprosio no genera ninguna emisión bajo estas condiciones. En cambio, cuando la muestra es irradiada con 351 nm, se presentan emisiones en 486 nm y 577 nm, siendo esta última la emisión principal. Dichas emisiones son atribuidas al ion disprosio; cuyas transiciones son $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ respectivamente. La combinación de estas tres bandas de emisión generan que el material emita luz con tonalidades rojizas, tal como se muestra en la fotografía de la Figura 4.4b).

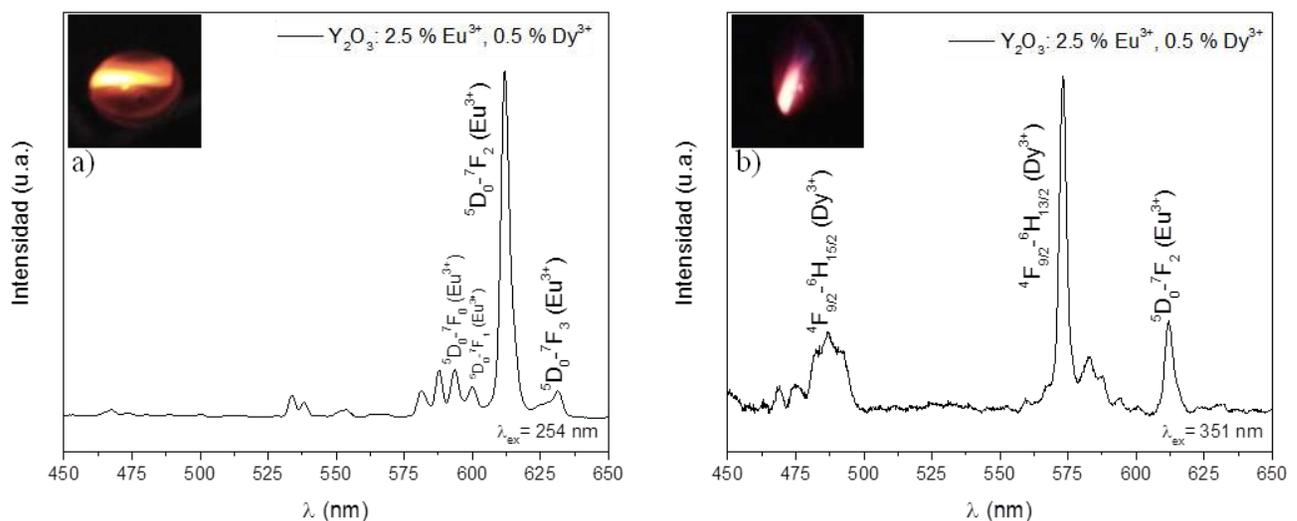


Figura 4. 4 Espectro de emisión del sistema 44 (Y_2O_3 dopado con 2.5% Eu-0.5% Dy) irradiado con:
a) 254 nm; b) 351 nm.

Un comportamiento interesante del $Y_2O_3:Eu-Dy$ ocurre cuando es irradiado con 351 nm, dado que sus tres bandas de emisión en 486 nm, 577 nm y 612 nm, corresponden a las regiones azul, verde y rojo del espectro electromagnético respectivamente. Esta peculiaridad abre la posibilidad de suponer que dicho material podría emitir luz blanca; aun cuando la emisión del sistema 44 (Y_2O_3 dopado con 2.5% Eu-0.5% Dy) sea de un color diferente. De tal suerte que el reto para obtener un material

luminiscente blanco es determinar las concentraciones óptimas de europio y disprosio que generen la combinación ideal de las tres bandas de emisión.

4.3 Diagramas CIE de los sistemas

A partir de los espectros de emisión, se obtuvieron las coordenadas de los sistemas representados en Diagramas de color CIE para mejor visualización. En la Figura 4.4 se muestra la matriz experimental bajo una fuente de excitación de 254 nm.

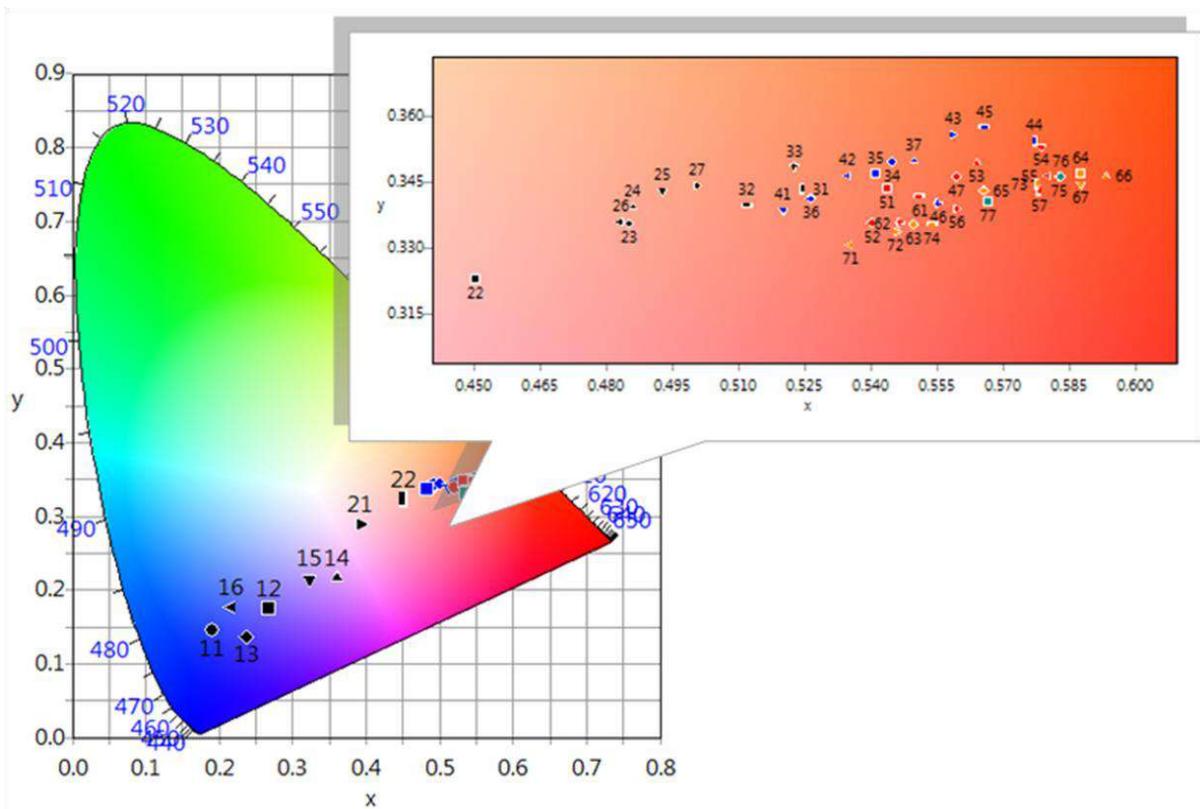


Figura 4. 5 Diagrama CIE de los sistemas de la matriz experimental excitados a 254 nm.

Algunos de los sistemas se ubican en la en la región azul y roja del Diagrama CIE. Los sistemas 11-16 que se ubican en la región azul son aquellos dopados con diferentes concentraciones de disprosio que al excitarse a 254 nm presentan emisiones en diferentes tonalidades azul; y los sistemas que se ubican en la región roja son aquellos sistemas codopados con diferentes concentraciones de europio y disprosio que al excitarse a 254 nm favorece las emisiones rojas. En Tabla 4.2 se presentan las coordenadas CIE de los sistemas irradiados con 254 nm.

Tabla 4. 2 Coordenadas CIE de los sistemas irradiado con una excitación de 254 nm.

Sistema	% mol Eu	% mol Dy	x	y	λ dominante	% pureza del color
11	0	1	0.1911	0.1452	469.8	68.1
12	0	0.85	0.2672	0.1749	N/A	N/A
13	0	0.65	0.2371	0.1365	408.3	59.9
14	0	0.5	0.3597	0.2165	N/A	N/A
15	0	0.35	0.3231	0.2153	N/A	N/A
16	0	0.15	0.2168	0.1775	469.4	56.1
21	0.5	1	0.3925	0.2896	N/A	N/A
22	0.5	0.85	0.4505	0.3229	624.1	32
23	0.5	0.65	0.4852	0.3357	608.6	46.3
24	0.5	0.5	0.4861	0.3394	606.4	47.7
25	0.5	0.35	0.4927	0.3431	604.7	50.8
26	0.5	0.15	0.4833	0.336	608.4	45.8
27	0.5	0	0.5006	0.3442	604.4	53.5
31	1.5	1	0.5246	0.3434	605.4	60.5
32	1.5	0.85	0.512	0.3396	606.9	55.5
33	1.5	0.65	0.5229	0.3486	603.3	61.5
34	1.5	0.5	0.5448	0.3496	603.6	68.4
35	1.5	0.35	0.5413	0.347	604.4	66.6
36	1.5	0.15	0.5264	0.3414	606.3	60.4
37	1.5	0	0.5498	0.35	603.6	70
41	2.5	1	0.5202	0.3387	607.4	57.7
42	2.5	0.85	0.5349	0.3466	604.4	64.5
43	2.5	0.65	0.5587	0.3561	602	74.5
44	2.5	0.5	0.5774	0.3544	602.9	79.6
45	2.5	0.35	0.566	0.3574	601.8	77.1
46	2.5	0.15	0.5553	0.34	607.3	68.7
47	2.5	0	0.5597	0.3462	605.1	71.8
51	3.5	1	0.544	0.3437	605.7	66.4
52	3.5	0.85	0.5403	0.3358	609	62.9
53	3.5	0.65	0.564	0.3494	604.1	74.1
54	3.5	0.5	0.5788	0.3532	603.3	79.7
55	3.5	0.35	0.5803	0.3464	605.4	78.1
56	3.5	0.15	0.5595	0.3389	607.8	69.6
57	3.5	0	0.5783	0.3429	606.5	76.4
61	4.5	1	0.5512	0.3416	606.6	67.9
62	4.5	0.85	0.5467	0.3357	609.1	64.8
63	4.5	0.65	0.5497	0.3352	609.3	65.5
64	4.5	0.5	0.5878	0.3469	605.3	80.5
65	4.5	0.35	0.5658	0.3433	606.2	72.8

66	4.5	0.15	0.5934	0.3464	605.6	82
67	4.5	0	0.5876	0.3447	606	79.8
71	5	1	0.5354	0.3308	611.6	59.9
72	5	0.85	0.5459	0.3337	610	63.9
73	5	0.65	0.578	0.3446	605.9	76.9
74	5	0.5	0.5541	0.3353	609.3	66.9
75	5	0.35	0.5828	0.3462	605.5	78.8
76	5	0.15	0.5834	0.3463	605.5	79
77	5	0	0.5669	0.3405	607.2	72.3

En la Figura 4.5 se muestra la matriz experimental bajo una fuente de excitación de 351 nm. Los sistemas se ubican desde la región azul pasando por la lila, blanca e incluso roja. Como se observa, no existe una tendencia que prediga el color de la emisión resultante, debido a que la luminiscencia es un fenómeno muy complejo; es por esto que es interesante realizar este tipo de proyectos exploratorios que faciliten los resultados obtenidos como punto de partida. En la Tabla 4.3 se presentan las coordenadas de los sistemas irradiados con 351 nm.

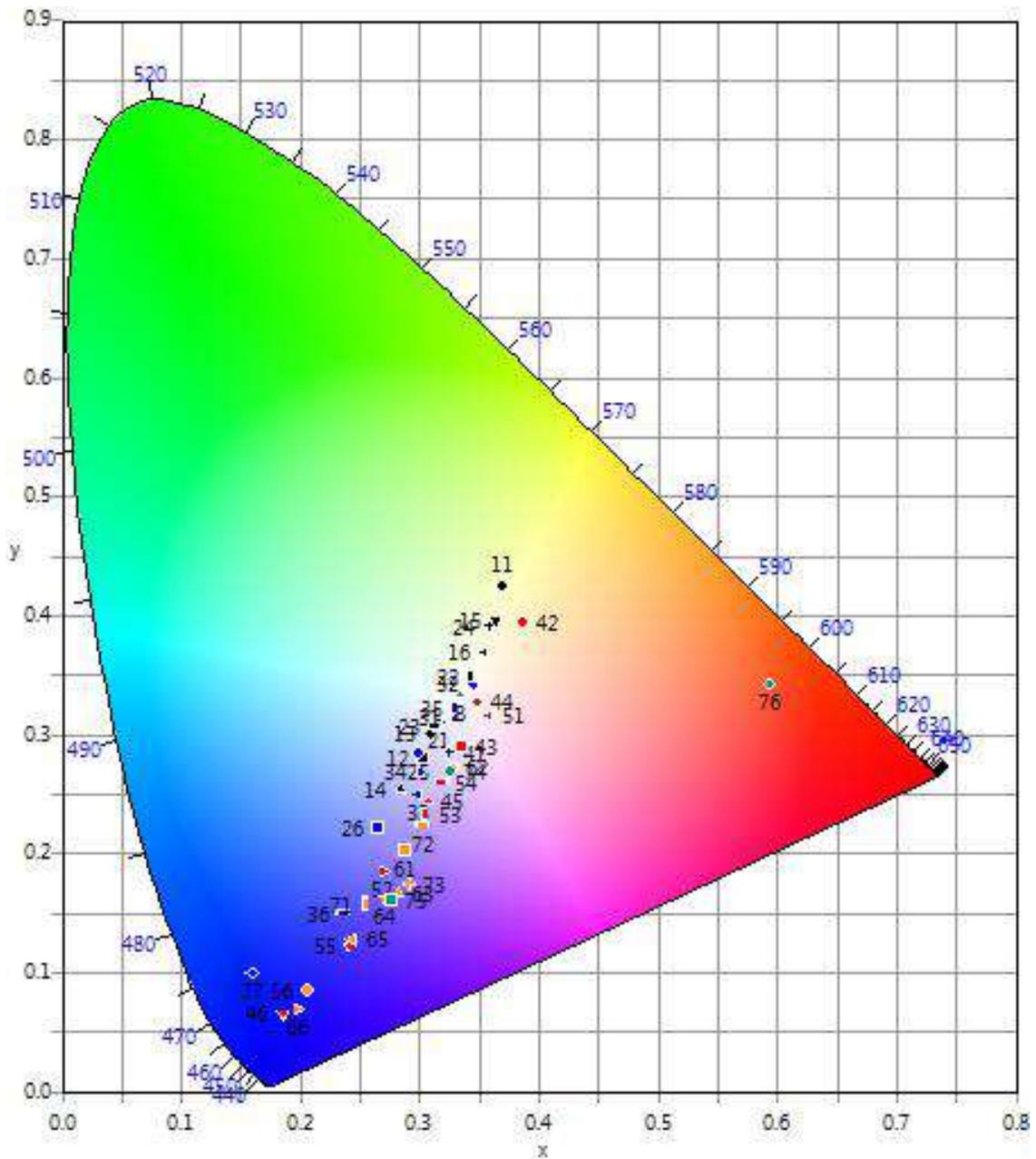


Figura 4. 6 Diagrama CIE de los sistemas de la matriz experimental excitados a 351 nm.

Tabla 4. 3 Coordenadas CIE de los sistemas irradiado con una excitación de 351 nm.

Sistema	Eu % mol	Dy % mol	Coordenadas CIE	
			x	y
11	0	1	0.3705	0.4245
12	0	0.85	0.3033	0.2806
13	0	0.65	0.3091	0.3002
14	0	0.5	0.2845	0.2544
15	0	0.35	0.3631	0.3961
16	0	0.15	0.3546	0.3693
21	0.5	1	0.317	0.3104
22	0.5	0.85	0.3441	0.3476
23	0.5	0.65	0.313	0.3066
24	0.5	0.5	0.359	0.3905
25	0.5	0.35	0.2988	0.2843
26	0.5	0.15	0.2655	0.2203
27	0.5	0	0.1599	0.0996
31	1.5	1	0.3305	0.3135
32	1.5	0.85	0.3445	0.3421
33	1.5	0.65	0.2989	0.25
34	1.5	0.5	0.3008	0.2679
35	1.5	0.35	0.3308	0.3218
36	1.5	0.15	0.2364	0.1494
37	1.5	0	0.1645	0.1105
41	2.5	1	0.3251	0.2843
42	2.5	0.85	0.3867	0.3936
43	2.5	0.65	0.3346	0.2889
44	2.5	0.5	0.3484	0.3278
45	2.5	0.35	0.3078	0.2441
46	2.5	0.15	0.1859	0.0659
47	2.5	0	0.1662	0.1313
51	3.5	1	0.3583	0.3161
52	3.5	0.85	0.2694	0.1859
53	3.5	0.65	0.3054	0.2318
54	3.5	0.5	0.319	0.2589
55	3.5	0.35	0.2417	0.1217
56	3.5	0.15	0.2063	0.0851
57	3.5	0	0.1675	0.1368
61	4.5	1	0.287	0.2024
62	4.5	0.85	0.3285	0.2728
63	4.5	0.65	0.2823	0.1669
64	4.5	0.5	0.2703	0.1616

Sistema	Eu % mol	Dy % mol	Coordenadas CIE	
			x	y
65	4.5	0.35	0.2438	0.1277
66	4.5	0.15	0.1977	0.0686
67	4.5	0	0.193	0.0643
71	5	1	0.2556	0.1567
72	5	0.85	0.303	0.2235
73	5	0.65	0.2915	0.1733
74	5	0.5	0.325	0.2683
75	5	0.35	0.2767	0.1598
76	5	0.15	0.5938	0.3433
77	5	0	0.1776	0.1542

De los resultados de la evaluación luminiscente, se elaboró una lumiteca, en la cual se reportan los espectros de emisión, diagramas de color CIE y las curvas de decaimiento luminiscente, de cada una de las 49 muestras excitadas con 254 nm y 351 nm. La lumiteca se presenta en la sección de Anexos. A partir de la información consultada en la lumiteca, se exploraron aquellos sistemas dentro de las regiones de color: azul, rojo, amarillo y blanco. Por lo que, en los siguientes apartados, se presenta un análisis detallado de las emisiones luminiscentes de cada uno de los sistemas seleccionados.

4.2.1 Sistema luminiscente rojo

El sistema luminiscente más rojo es el sistema 66 dopado con 4.5 % Eu y 0.15 % Dy. Las coordenadas del diagrama CIE (0.5934, 0.3464), tal como se muestra en la Figura 4.6.

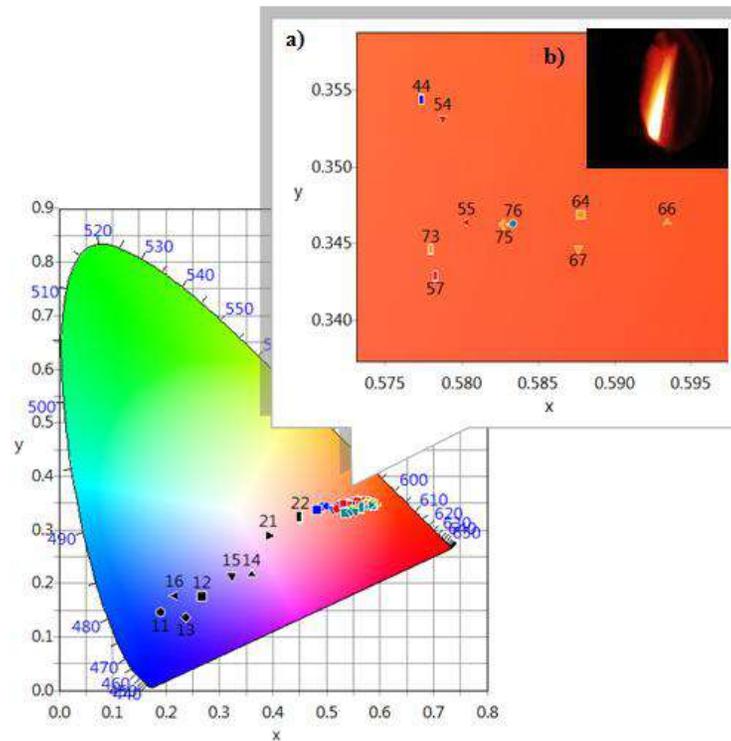


Figura 4. 7 a) Acercamiento de los sistemas luminiscentes rojos, $\lambda_{ex}= 254$ nm; b) Fotografía del sistema 66 dopado con 4.5 % Eu y 0.15 % Dy, $\lambda_{ex}= 254$ nm.

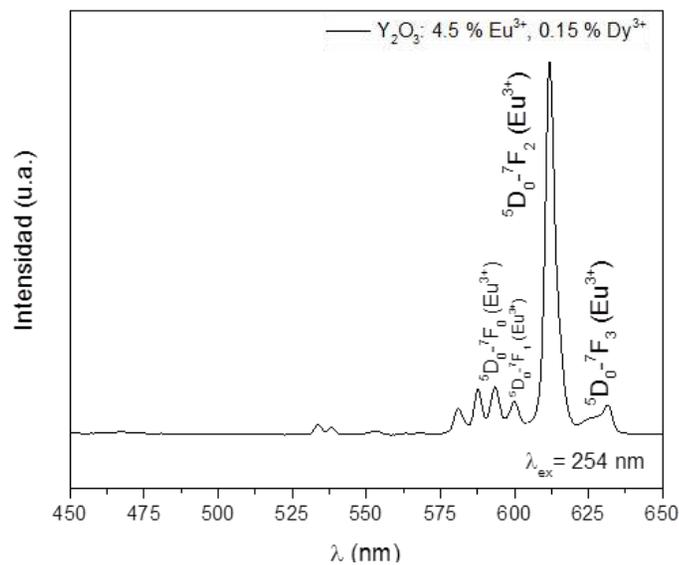


Figura 4. 8 Espectro de emisión del sistema 66 dopado con 4.5 % Eu y 0.15 % Dy, $\lambda_{ex}= 254$ nm.

En la Figura 4.7 se muestra el espectro de emisión del sistema 66 dopado con 4.5 % Eu y 0.15 % Dy bajo excitación de 254 nm; en el cual se observa una serie de señales en 580 nm, 588 nm, 593 nm y 599 nm, en 612 nm la de mayor intensidad, y en 631 nm; éstas corresponden a las transiciones electrónicas $^5D_0-^7F_0$, $^5D_0-^7F_1$, $^5D_0-^7F_2$, $^5D_0-^7F_3$ respectivamente, atribuidas al ion Eu.

4.2.2 Sistema luminiscente azul

El sistema más próximo al extremo de la región azul es el sistema 46 dopado con 2.5 % Eu y 0.15 % Dy que bajo excitación de 351 nm presenta emisiones azules. Las coordenadas del diagrama CIE son (0.1859, 0.0659), tal como se muestra en la Figura 4.8

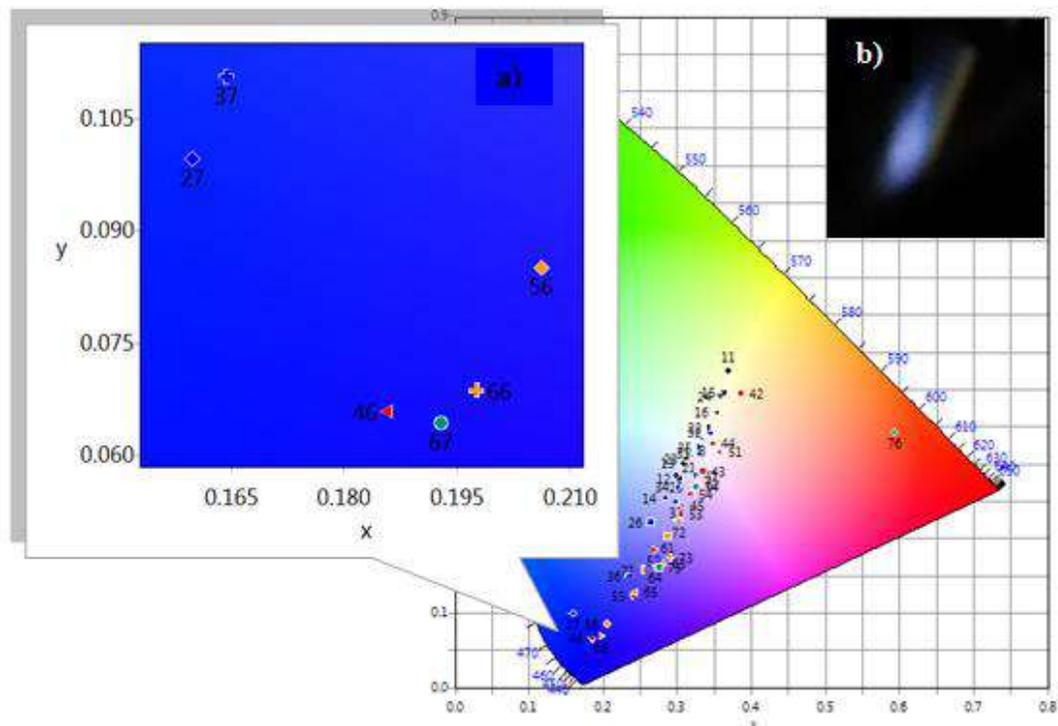


Figura 4. 9 a) Acercamiento de los sistemas luminiscentes azules, $\lambda_{ex}=351$ nm; b) Fotografía del sistema 46 dopado con 2.5 % Eu y 0.15 % Dy, $\lambda_{ex}=351$ nm.

En la Figura 4.9 se muestra el espectro de emisión del sistema 46 excitado a 351 nm, el cual presenta tres bandas de emisión en 488 nm, 573 nm y 612 nm correspondientes a las transiciones electrónicas $^4F_{9/2}-^6H_{15/2}$, $^4F_{9/2}-^6H_{13/2}$ atribuidas al ion disprosio y $^5D_0-^7F_2$ atribuida al ion europeo respectivamente.

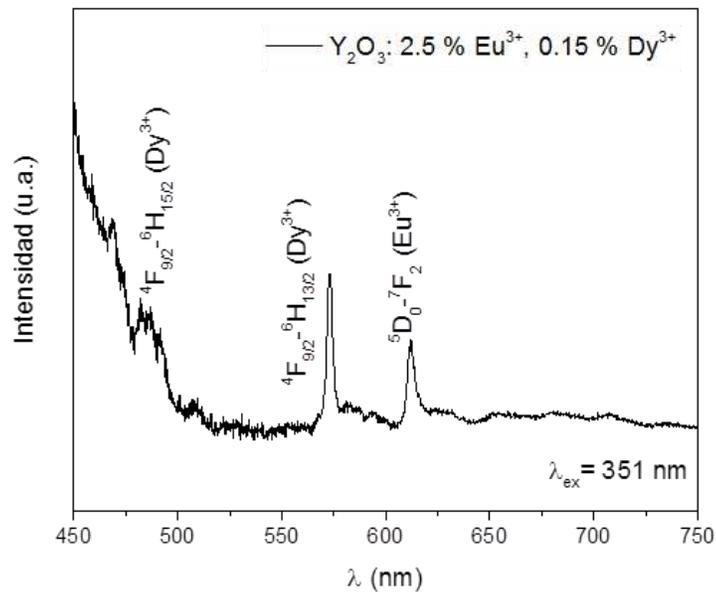


Figura 4. 10 Espectro de emisión del sistema 46 dopado con 2.5 % Eu y 0.15 % Dy, λ_{ex} = 351 nm.

4.2.3 Sistema luminiscente amarillo

En la región amarilla, el sistema 11 dopado con 1 % de disprosio al excitarse a 351 nm presenta emisiones amarillas. Las coordenadas del diagrama CIE son (0.3705, 0.4245), tal como se muestra en la Figura 4.10.

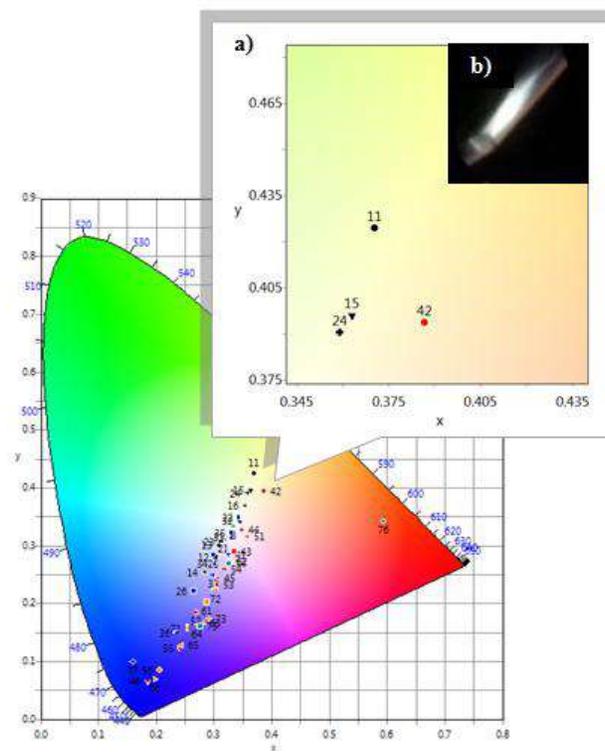


Figura 4. 11 a) Acercamiento de los sistemas luminiscentes amarillos, λ_{ex} = 351 nm; b) Fotografía del sistema 11 dopado con 1 % Dy, λ_{ex} = 351 nm.

En la Figura 4.11 se muestra el espectro de emisión del sistema 11 excitado a 351 nm, el cual presenta dos bandas de emisión en 488 nm, 573 nm correspondientes a las transiciones electrónicas ${}^4F_{9/2}-{}^6H_{15/2}$, ${}^4F_{9/2}-{}^6H_{13/2}$ atribuidas al ion disprosio respectivamente.

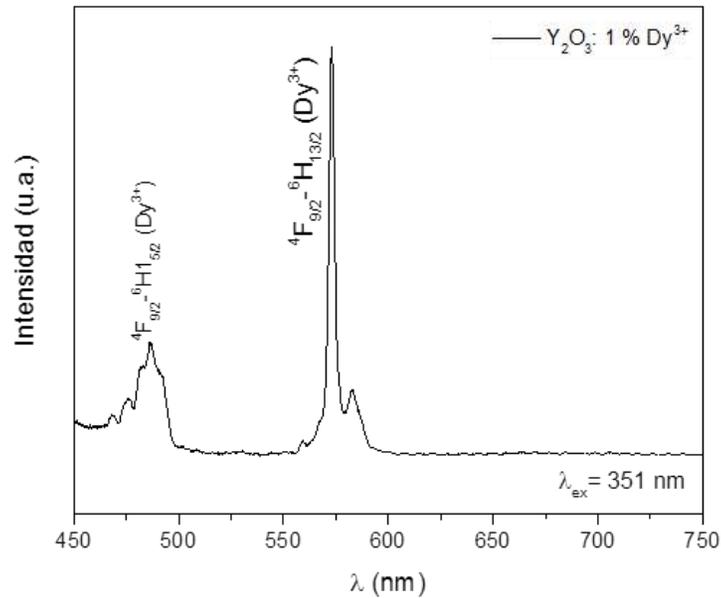


Figura 4. 12 Espectro de emisión del sistema 11 dopado con 1% Dy, $\lambda_{\text{ex}}= 351$ nm.

4.2.4 Sistema luminiscente blanco

Como se observó en la Figura 4.3 b) en la exposición de la matriz experimental bajo una fuente de excitación de 351 nm, algunos de los sistemas emiten luz blanca. Por lo cual, se representan en el diagrama CIE para compararlos con el punto blanco B, tal como se muestra en la Figura 4.12. Los sistemas que se encuentran dentro de la región blanca son el 22, 32, 31, 35; dopados con 0.5 % Eu-0.85 % Dy; 1.5 % Eu-1% Dy; 1.5 % Eu-0.85 % Dy; 1.5 % Eu-0.35 % Dy respectivamente. En la Tabla 4.2 se muestran las coordenadas del diagrama CIE de cada uno de los sistemas; así como los tiempos de vida luminiscente medidos para la emisión de 577 nm al excitarse a 351 nm.

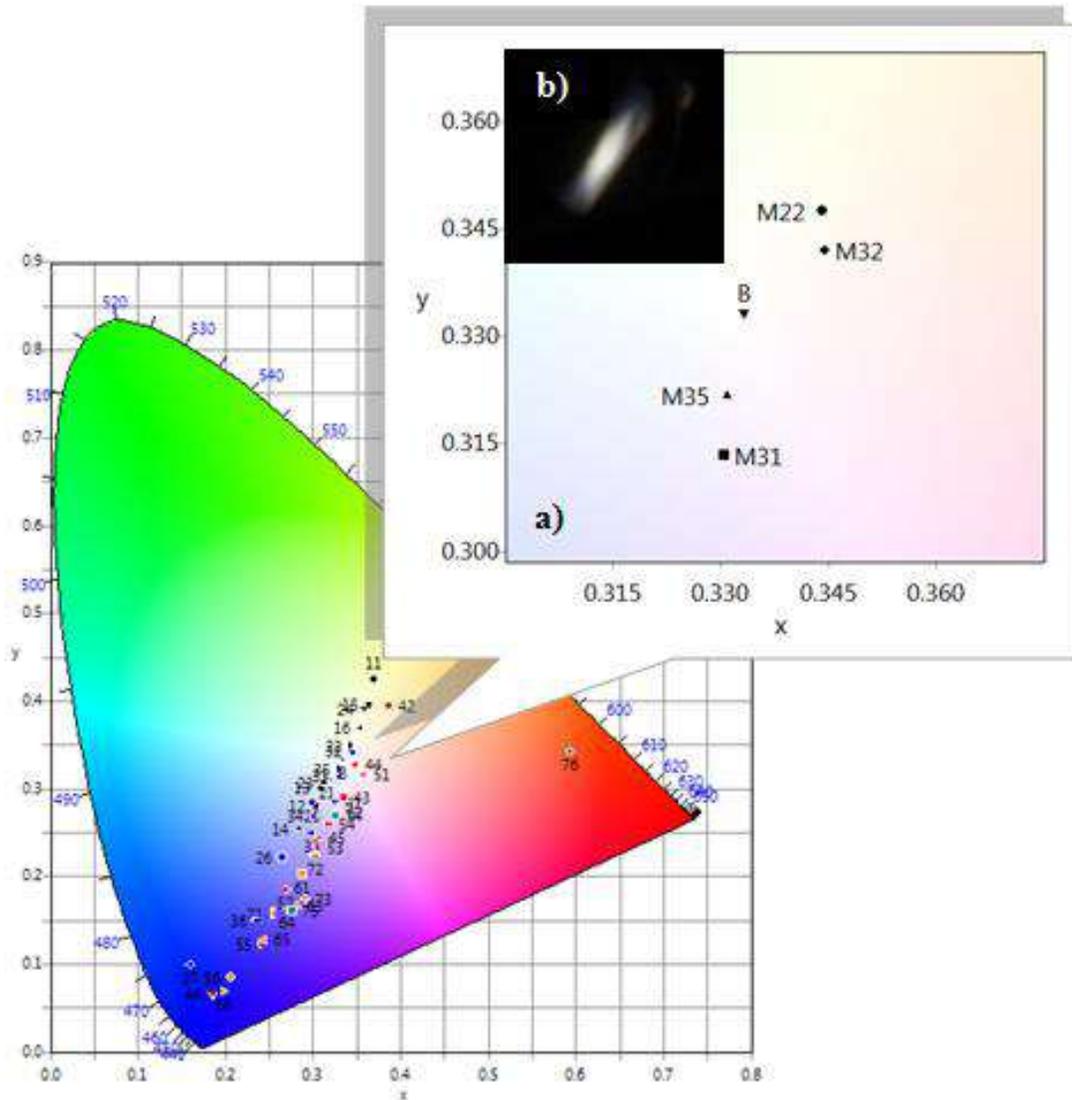


Figura 4. 13 a) Acercamiento de los sistemas luminiscentes blancos, $\lambda_{ex} = 351$ nm; b) Fotografía del sistema 35 dopado con 1.5 % Eu y 0.35 % de Dy, $\lambda_{ex} = 351$ nm.

Tabla 4. 4 Coordenadas CIE de los sistemas luminiscentes blancos, $\lambda_{ex} = 351$ nm.

<i>Sistema</i>	<i>% mol Eu</i>	<i>% mol Dy</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	τ (μs)
22	0.5	0.85	0.3441	0.3476	685.9
31	1.5	1	0.3305	0.3135	713
32	1.5	0.85	0.3445	0.3421	714.1
35	1.5	0.35	0.3308	0.3218	828.5

Las coordenadas de los sistemas luminiscentes blancos varían para valores de “x” entre 0.33-0.34; y para valores de “y” entre 0.31-0.34. Es importante mencionar que el punto blanco B tiene coordenadas teóricas (1/3, 1/3). Reiterando lo dicho, los sistemas 22, 31, 32 y 35 emiten luz blanca y se ubican dentro de la región blanca del diagrama CIE al excitarse a 351 nm. Si se comparan los sistemas con el punto blanco B, el sistema 35 es el que más se aproxima con coordenadas (0.3308, 0.3218). Por lo que si se desea obtener un fósforo que emita luz blanca las concentraciones óptimas de dopaje en Y_2O_3 deberán ser 1.5 % Eu y 0.35 % Dy.

Actualmente, la optimización de la luz blanca es una línea de investigación en tendencia, otros grupos de investigación han obtenido resultados similares, logrando sintetizar fósforos que generan luz blanca bajo excitación UV. Tal es el caso del trabajo realizado por Dai et al [6], en el que sintetizaron Y_2O_3 dopado entre 0-18% de Eu por el método sintético de microondas. La concentración óptima para generar luz blanca fue al dopar a 9 % de Eu bajo una fuente de excitación de 370 nm; obteniendo coordenadas CIE (0.33, 0.35); a demás fabricaron un LED blanco con dichas condiciones. Otra propuesta realizada por Barbosa et al [50], doparon con tres iones de tierras raras Tb, Eu y Dy entre 0.5-5 % en una matriz huésped diferente como el $CaWO_4$ por el método de coprecipitación. La concentración óptima para generar luz blanca fue al dopar a 5 % bajo una fuente de excitación de 378 nm; obteniendo coordenadas CIE (0.333, 0.352). Así que los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación son similares a lo reportado en la literatura.

En la Figura 4.13 se muestra el espectro de emisión del sistema 35 dopado con 1.5 % Eu y 0.35 % de Dy excitado a 351 nm, el cual presenta tres bandas de emisión en 488, 573 y 612 nm correspondientes a las transiciones electrónicas $^4F_{9/2}-^6H_{15/2}$, $^4F_{9/2}-^6H_{13/2}$ atribuidas al ion disprosio y $^5D_0-^7F_2$ atribuida al ion europio respectivamente. Las bandas de emisión en 488, 573 y 612 nm corresponden a las regiones azul, verde y rojo respectivamente del espectro electromagnético. Recordemos que la combinación del azul, verde y rojo da como resultado el color blanco.

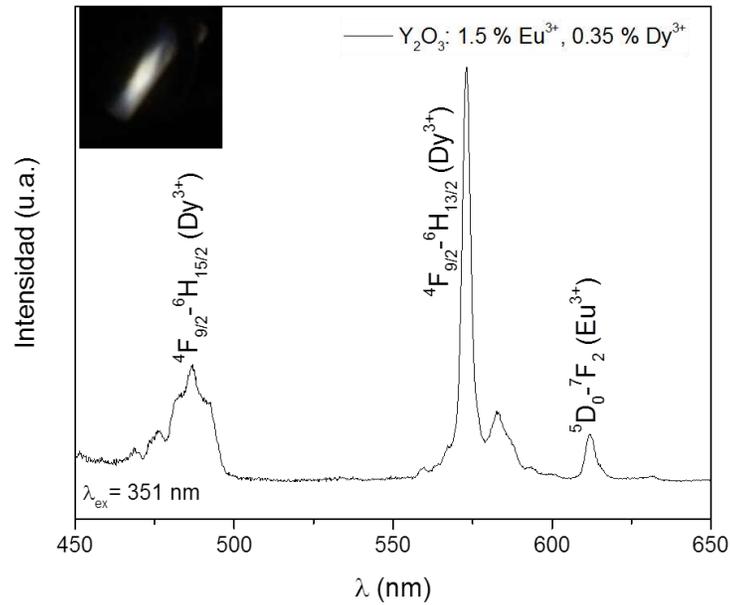


Figura 4. 14 Espectro de emisión del sistema 35 dopado con 1.5 % Eu y 0.35 % de Dy, $\lambda_{ex}= 351$ nm.

4.3 Tiempo de vida luminiscente

El tiempo de vida luminiscente es medido al retirar la fuente de excitación con la cual la muestra es irradiada. Para determinar el tiempo de vida luminiscente de cada uno de los 49 sistemas, se midieron los tiempos de decaimiento luminiscente para las emisiones en: a) $\lambda_{em}= 577$ nm cuando la muestra es irradiada con 254 nm y 351nm; b) $\lambda_{em}= 612$ nm cuando la muestra es irradiada con 254 nm y 351 nm. Los tiempos de decaimiento luminiscente fueron medidos a temperatura ambiente por medio de un espectrofotómetro Hitachi F-7000. A manera de ejemplo, en la Figura 4.14 se presenta la curva de decaimiento luminiscente de la emisión en 577 nm del sistema 35: Y_2O_3 dopado con 1.5% Eu y 0.35 % Dy cuando se irradia con 351 nm. Como se observa, la curva tiende a decrecer exponencialmente, esto es de esperarse ya que al retirar la fuente de excitación con la que es irradiada la muestra, la luminiscencia tenderá a decrecer eventualmente hasta que deje de emitir energía. Por lo que, los datos recopilados en este análisis, fueron normalizados y ajustados de acuerdo al modelo ExpDec 1 obteniendo un valor de R^2 mayor a 0.99. A partir de los resultados de este ajuste exponencial, se determina el tiempo de vida luminiscente. El tiempo de vida luminiscente para la muestra en cuestión es de 0.8285 ms. En las Tablas 4.5 se resumen los valores de tiempo de decaimiento de cada uno de los 49 sistemas.

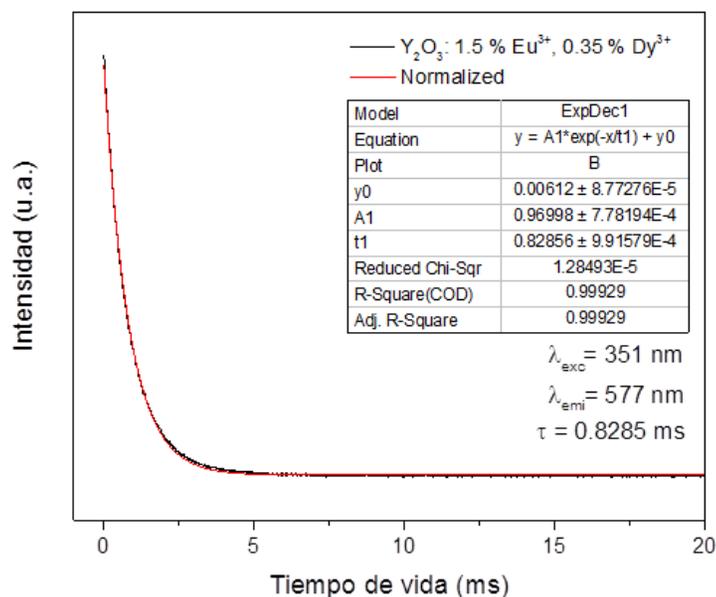


Figura 4. 15 Curva de decaimiento luminiscente $\lambda_{em}=577 \text{ nm}$ del sistema 35: Y_2O_3 dopado con 1.5% Eu y 0.35 % Dy al ser excitada con $\lambda_{ex}=351 \text{ nm}$.

Tabla 4. 5 Tiempos de vida luminiscente de las emisiones de a) 577 nm excitando a 351 nm; b) 612 nm excitando a 254 nm.

Sistema	Eu % mol	Dy % mol	a) Decay time, ms	b) Decay time, ms
			$\lambda_{ex}= 351 \text{ nm}$ $\lambda_{em}= 577 \text{ nm}$	$\lambda_{ex}= 254 \text{ nm}$ $\lambda_{em}= 612 \text{ nm}$
11	0	1	0.6526	1.631
12	0	0.85	0.6519	1.569
13	0	0.65	0.7236	1.643
14	0	0.5	0.7013	2.28
15	0	0.35	0.7156	1.589
16	0	0.15	0.5731	1.654
21	0.5	1	0.6923	1.658
22	0.5	0.85	0.6859	1.668
23	0.5	0.65	0.7408	2.8
24	0.5	0.5	0.7431	1.43
25	0.5	0.35	0.7513	1.744
26	0.5	0.15	0.799	1.743
27	0.5	0	1.4	1.763
31	1.5	1	0.713	1.857
32	1.5	0.85	0.7141	1.398
33	1.5	0.65	0.643	1.476

34	1.5	0.5	0.7651	1.397
35	1.5	0.35	0.8285	1.366
36	1.5	0.15	0.818	1.521
37	1.5	0	1.4	1.747
41	2.5	1	0.611	1.778
42	2.5	0.85	0.6246	1.32
43	2.5	0.65	0.631	1.436
44	2.5	0.5	0.627	1.276
45	2.5	0.35	0.676	1.341
46	2.5	0.15	0.826	1.735
47	2.5	0	1.31	1.792
51	3.5	1	0.599	1.631
52	3.5	0.85	0.668	1.569
53	3.5	0.65	0.628	1.643
54	3.5	0.5	0.65	2.28
55	3.5	0.35	0.814	1.589
56	3.5	0.15	0.877	1.654
57	3.5	0	0.89	1.814
61	4.5	1	0.593	1.149
62	4.5	0.85	0.649	1.333
63	4.5	0.65	0.702	1.303
64	4.5	0.5	0.73	1.39
65	4.5	0.35	0.673	1.198
66	4.5	0.15	0.784	1.387
67	4.5	0	1.44	1.632
71	5	1	0.633	1.213
72	5	0.85	0.66	1.286
73	5	0.65	1.005	1.08
74	5	0.5	0.81	1.657
75	5	0.35	0.7	1.1538
76	5	0.15	0.961	2.115
77	5	0	-	1.718

CAPÍTULO V CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En el presente trabajo se estudió las emisiones fotoluminiscentes del óxido de itrio dopado con europio y disprosio.

Se sintetizó exitosamente las 49 muestras de óxido de itrio dopadas con diferentes concentraciones de europio y disprosio por el método sol-gel. El método sol-gel es adecuado para dopar materiales cerámicos, logrando producir nano-materiales con una alta cristalinidad, a demás es un método sencillo de bajo costo por lo que es viable para la generación en la escala industrial.

Los porcentajes de europio y disprosio en la matriz de Y_2O_3 , no afectan significativamente el tamaño del cristalito ni modifican la estructura cristalina de la matriz, la cual tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo. El tamaño de cristalito promedio fue aproximadamente de 14 nm.

Con los resultados del análisis de la luminiscencia de la matriz experimental, se elaboró una lumiteca, con la cual fue posible detectar con facilidad las diferentes emisiones de color rojo, azul, amarillo, lila y blanco al modificar las concentraciones de los iones dopantes y la longitud de onda de excitación.

- a) Para obtener luz roja con coordenadas CIE (0.5934, 0.3464), se debe dopar con 4.5 % Eu y 0.15 % Dy; la muestra debe ser irradiada con 254 nm, el tiempo de vida luminiscente de la emisión de 612 nm es de 1.387 ms.
- b) Para generar luz lila con coordenadas CIE (0.3597, 0.2165), se debe dopar con 0.5 % Dy; el tiempo de vida luminiscente de la emisión de 612 nm es de 2.28 ms.
- c) Para conseguir luz azul con coordenadas CIE (0.1859, 0.0659), Bajo una fuente de excitación de 351 nm, es posible las concentraciones de los dopantes deberán ser 2.5 % Eu y 0.15 % Dy; el tiempo de vida luminiscente de la emisión de 577 nm es de 0.826 ms.
- d) La lograr luz amarilla con coordenadas CIE (0.3705, 0.4245) se logra al dopar con 1% Dy; el tiempo de vida luminiscente de la emisión de 577 nm es de 0.6526 ms.
- e) Para obtener luz blanca con coordenadas CIE (0.3441, 0.3476) se sugiere dopar con 0.5 % Eu y 0.85 % Dy; el tiempo de vida luminiscente de la emisión de 577 nm es de 0.6859 ms.

Cabe mencionar que estos resultados son muy próximos a las del fósforo blanco ideal ($1/3$, $1/3$).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Lucas, P. Lucas, T. Le Mercier, A. Rollat, y W. Davenport, “Introduction to Rare Earth Luminescent Materials”, *Rare Earths*, pp. 251–280, 2015.
- [2] A. Askerbay, A. Molkenova, y T. S. Atabaev, “Latent fingerprint detection with luminescent Y₂O₃:Eu³⁺ nanoparticles”, *Mater. Today Proc.*, vol. 20, pp. 245–248, 2020.
- [3] A. Szal, M. A. Domino, E. Mijowska, y M. Godlewski, “Y₂O₃:Eu nanocrystals as biomarkers prepared by a microwave hydrothermal method”, 2015.
- [4] H. Guo, W. Zhang, L. Lou, A. Brioude, y J. Mugnier, “Structure and optical properties of rare earth doped Y₂O₃ waveguide films derived by sol – gel process”, vol. 458, pp. 274–280, 2004.
- [5] Q. Q. Zhu, P. F. Yang, Z. Y. Wang, y P. C. Hu, “Additive-free Y₂O₃:Eu³⁺ red-emitting transparent ceramic with superior thermal conductivity for high-power UV LEDs and UV LDs”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, núm. 6, pp. 2426–2431, 2020.
- [6] Q. Dai, M. E. Foley, C. J. Breshike, A. Lita, y F. Strouse, “Ligand-Passivated Eu : Y₂O₃ Nanocrystals as a Phosphor for White Light Emitting Diodes”, pp. 15475–15486, 2011.
- [7] D. R. Taikar, “Study of energy transfer from Bi³⁺ to Tb³⁺ in Y₂O₃ phosphor and its application for W-LED”, *J. Alloys Compd.*, vol. 828, p. 154405, 2020.
- [8] Y. Kumar, M. Pal, M. Herrera, y X. Mathew, “Effect of Eu ion incorporation on the emission behavior of Y₂O₃nanophosphors: A detailed study of structural and optical properties”, *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 60, pp. 159–168, 2016.
- [9] C. A. Kodaira, R. Stefani, A. S. Maia, M. C. F. C. Felinto, y H. F. Brito, “Optical investigation of Y₂O₃:Sm³⁺ nanophosphor prepared by combustion and Pechini methods”, *J. Lumin.*, vol. 127, núm. 2, pp. 616–622, 2007.
- [10] L. Wang *et al.*, “Photoluminescence properties of Y₂O₃:Tb³⁺ and YBO₃:Tb³⁺ green phosphors synthesized by hydrothermal method”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 119, núm. 3, pp. 490–494, 2010.

- [11] V. Singh, K. V. Dabre, S. J. Dhoble, y G. Lakshminarayana, “Green emitting holmium (Ho) doped yttrium oxide (Y₂O₃) phosphor for solid state lighting”, *Optik (Stuttg.)*, vol. 206, núm. December 2019, p. 164339, 2020.
- [12] T. Verma, S. Katyayan, y S. Agrawal, “Synthesis and photoluminescent properties of Dy³⁺-doped Y₂O₃ phosphor”, *Mater. Today Proc.*, vol. 4, núm. 9, pp. 10474–10478, 2017.
- [13] R. Piramidowicz, A. Jusza, L. Lipińska, M. Baran, P. Polis, y A. Olszyna, “UV-blue luminescent properties of Tm³⁺:Y₂O₃ nanocrystals and PMMA-based composites”, *J. Lumin.*, vol. 226, núm. June, 2020.
- [14] L. Mariscal-Becerra, D. Acosta-Najarro, C. Falcony-Guajardo, y H. Murrieta Sanchez, “Luminescent and structural analysis of yttrium oxide doped with different percentages of terbium and dysprosium, to obtain different shades of green to yellow”, *J. Nanophotonics*, vol. 12, núm. 02, p. 1, 2018.
- [15] D. Tu, Y. Liang, R. Liu, y D. Li, “Eu/Tb ions co-doped white light luminescence Y₂O₃ phosphors”, *J. Lumin.*, vol. 131, núm. 12, pp. 2569–2573, 2011.
- [16] G. M. M. S. Nagyla A. Oliveira, Airton G. Bispo-Jr, “The influence of complexing agent on the luminescence of multicolor-emitting Y₂O₃: Eu³⁺, Er³⁺, Yb³⁺ phosphors obtained by the Pechini’s method”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 424, núm. September 2020, pp. 164–169, 2020.
- [17] Y. N. Zhu, G. H. Zheng, X. Xin, R. Zhuang, y L. Y. Zhang, “Strong luminescence enhancement of Li doped Y₂O₃:5 %Eu³⁺ phosphors”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, núm. 2, pp. 1485–1488, 2017.
- [18] T. S. Chan *et al.*, “Combinatorial study of the optimization of Y₂O₃:Bi,Eu red phosphors”, *J. Comb. Chem.*, vol. 9, núm. 3, pp. 343–346, 2007.
- [19] D. Kumar, M. Sharma, y O. P. Pandey, “Effect of co-doping metal ions (Li⁺, Na⁺ and K⁺) on the structural and photoluminescent properties of nano-sized Y₂O₃:Eu³⁺ synthesized by co-precipitation method”, *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 36, núm. 7, pp. 1131–1138, 2014.
- [20] K. Lingadurai, B. Sundarakannan, E. R. Nagarajan, H. Kominami, Y. Nakanishi, y M. Kottaisamy, “Low voltage cathode-luminescent properties of Zn co-doped Y₂O₃:Eu red

- phosphor”, *J. Lumin.*, vol. 177, pp. 249–253, 2016.
- [21] A. Yousif, B. H. Abbas, V. Kumar, A. Pandey, y H. C. Swart, “Luminescence properties of Eu³⁺-activated Y₂O₃ red phosphor with incorporation of Ga³⁺ and Bi³⁺ trace hetero-cations in the Y₂O₃ lattice”, *Vacuum*, vol. 155, núm. May, pp. 73–75, 2018.
- [22] D. A. Sarigiannis, S. P. Karakitsios, M. P. Antonakopoulou, y A. Gotti, “Exposure analysis of accidental release of mercury from compact fluorescent lamps (CFLs)”, *Sci. Total Environ.*, vol. 435–436, pp. 306–315, 2012.
- [23] P. Nance, J. Patterson, A. Willis, N. Foronda, y M. Dourson, “Human health risks from mercury exposure from broken compact fluorescent lamps (CFLs)”, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 62, núm. 3, pp. 542–552, 2012.
- [24] Vicente Fariasa C., Frontino Paulino J., Alves Barcelos D., Castro Rodrigues A.P., Marinho Pontesa F.V., “Is mercury in fluorescent lamps the only risk to human health? A study of environmental mobility of toxic metals and human health risk assessment”, *Chemosphere*, vol. 261, 2020.
- [25] M. G. Carter, C. Barry, Norton, *Ceramic Materials: Science and Engineering.*, Second. Springer US, 2013.
- [26] V. B. Pawade y S. J. Dhoble, “Blue emission in Eu²⁺ and Ce³⁺ activated novel aluminates based phosphors”, *J. Lumin.*, vol. 135, núm. 3, pp. 318–322, 2013.
- [27] Y. Guo, S. Zhou, X. Sun, X. Lao, y H. Yuan, “BaAl₁₂O₁₉:Eu²⁺ phosphors: Molten salt flux synthesis and blue emission with high color purity and excellently thermal stability”, *J. Lumin.*, vol. 211, núm. January, pp. 271–275, 2019.
- [28] X. Zhang *et al.*, “Discovery of blue-emitting Eu²⁺-activated sodium aluminate phosphor with high thermal stability via phase segregation”, *Chem. Eng. J.*, vol. 388, núm. January, p. 124289, 2020.
- [29] M. K. Jang, Y. S. Cho, y Y. D. Huh, “Photoluminescence properties of Eu²⁺ activator ions in the SrS–Ga₂S₃ system”, *J. Alloys Compd.*, vol. 828, p. 154424, 2020.
- [30] Q. Zeng, N. Kilah, y M. Riley, “The luminescence of Sm²⁺ in alkaline earth

- borophosphates”, *J. Lumin.*, vol. 101, núm. 3, pp. 167–174, 2003.
- [31] W. H. Zachariasen, “The atomic arrangement in glass”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, núm. 10, pp. 3841–3851, 1932.
- [32] P. Zhang *et al.*, “Energetics of cubic and monoclinic yttrium oxide polymorphs: Phase transitions, surface enthalpies, and stability at the nanoscale”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, núm. 4, pp. 932–938, 2008.
- [33] M. Hino, M. Kurashige, H. Matsushashi, y K. Arata, “The surface structure of sulfated zirconia: Studies of XPS and thermal analysis”, *Thermochim. Acta*, vol. 441, núm. 1, pp. 35–41, 2006.
- [34] C. Wang *et al.*, “Preparation and optical properties of infrared transparent 3Y-TZP ceramics”, *Materials (Basel)*, vol. 10, núm. 4, 2017.
- [35] M. Hajizadeh-Oghaz, R. S. Razavi, M. Barekat, M. Naderi, S. Malekzadeh, y M. Rezazadeh, “Synthesis and characterization of Y₂O₃ nanoparticles by sol–gel process for transparent ceramics applications”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 78, núm. 3, pp. 682–691, 2016.
- [36] L. Gan, Y. J. Park, L. L. Zhu, H. N. Kim, J. W. Ko, y H. D. Kim, “Optical and thermo-mechanical properties of fine-grained transparent yttria ceramics fabricated by hot-press sintering for infrared window applications”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, núm. 11, pp. 4064–4069, 2018.
- [37] C. T. Mathew, S. Solomon, J. Koshy, y J. K. Thomas, “Infrared transmittance of hybrid microwave sintered yttria”, *Ceram. Int.*, vol. 41, núm. 8, pp. 10070–10078, 2015.
- [38] Rojas María L., *Diseño y síntesis de materiales “a medida” mediante el método sol-gel*. 2012.
- [39] A. P. Jadhav *et al.*, “Effect of Different Surfactants on the Size Control and Optical Properties of Y₂O₃:Eu³⁺ Nanoparticles Prepared by Coprecipitation Method”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, núm. 31, pp. 13600–13604, 2009.
- [40] A. García-Murillo, F. de J. Carrillo-Romo, J. Oliva-Uc, T. A. Esquivel-Castro, y S. D. de la Torre, “Effects of Eu content on the luminescent properties of Y₂O₃:Eu³⁺ aerogels and

- Y(OH)₃/Y₂O₃:Eu³⁺@SiO₂ glassy aerogels”, *Ceram. Int.*, vol. 43, núm. 15, pp. 12196–12204, 2017.
- [41] D. Xu *et al.*, “Sol-gel synthesis of Y₂O₃-doped ZnO thin films varistors and their electrical properties”, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 22, núm. SUPPL. 1, pp. s110–s114, 2012.
- [42] G. C. Righini y A. Chiappini, “Glass optical waveguides: a review of fabrication techniques”, *Opt. Eng.*, vol. 53, núm. 7, p. 071819, 2014.
- [43] C. W. D., *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. 1985.
- [44] N. T. A. Skoog Douglas A., Holler F James, *Principios de Análisis Instrumental*. 2001.
- [45] G. B. C. Blasse G., *Luminescent Materials*, 1a ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994.
- [46] R. Mellado-Vázquez, M. García-Hernández, A. López-Marure, P. Y. López-Camacho, Á. de J. Morales-Ramírez, y H. I. Beltrán-Conde, “Sol-gel synthesis and antioxidant properties of yttrium oxide nanocrystallites incorporating P-123”, *Materials (Basel)*, vol. 6, núm. 9, pp. 6768–6778, 2014.
- [47] M. Jayasimhadri *et al.*, “Greenish-yellow emission from Dy³⁺-doped Y₂O₃ nanophosphors”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, núm. 2, pp. 494–499, 2010.
- [48] T. S. Atabaev, H. H. T. Vu, H.-K. Kim, y Y.-H. Hwang, “Synthesis and optical properties of Dy³⁺-doped Y₂O₃ nanoparticles”, *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 60, núm. 2, pp. 244–248, 2012.
- [49] K. H.-K. Atabaev, Timur Sh., Hwang Yoon-Hwae, “КОРРЕКТИРОВКА ВЕЛИЧИНЫ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ ЛЮМИНОФОРА Y₂O₃:Eu³⁺”, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 121, núm. 6, pp. 929–933, 2016.
- [50] H. P. Barbosa, I. G. N. Silva, M. C. F. C. Felinto, E. E. S. Teotonio, O. L. Malta, y H. F. Brito, “Photoluminescence of single-phased white light emission materials based on simultaneous Tb³⁺, Eu³⁺ and Dy³⁺ doping in CaWO₄ matrix”, *J. Alloys Compd.*, vol. 696, pp. 820–827, 2017.

ANEXOS

Lumiteca

En esta sección se presenta la lumiteca, con los resultados obtenidos del análisis de luminiscencia: espectros de emisión, diagramas de color CIE y tiempos de vida luminiscente, para cada uno de los 49 sistemas cuando se excitan con 254 nm y 351 nm.