

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS

**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS:
NANOCIENCIAS, NANOTECNOLOGÍA Y ENERGÍAS RENOVABLES**

**ESTUDIO DE LOS FACTORES QUE AFECTAN LA LUMINISCENCIA
DEL Eu^{3+} EN LAS MATRICES DE Y_2O_3 Y Gd_2O_3**

PRESENTA

M.C. EDGAR GIOVANNY VILLABONA LEAL

OPCIÓN DE TITULACIÓN:

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS APLICADAS

ASESOR

Dr. JOSÉ ELÍAS PÉREZ LÓPEZ

CO-ASESOR

Dr. LUIS OCTAVIO MEZA ESPINOZA

SINODALES

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P. AGOSTO 2017





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS

Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Av. Dr. Salvador Nava Mtz. S/n Zona Universitaria C.P. 78290
San Luis Potosí, S.L.P., México
Teléfono 01(444) 826-23-16 - Fax 01(444) 826-23-84

www.fc.uaslp.mx

San Luis Potosí, S.L.P., a 01 de septiembre del 2017.

Dr. José Martín Luna Rivera
*Secretario General de la
Facultad de Ciencias, UASLP
Presente,*

Dr. Ricardo Guirado López
*Secretario de Posgrado de la
Facultad de Ciencias, UASLP
Presente*

**ASUNTO: Examen Doctoral
Villabona Leal Edgar Giovanni**

De mi mayor consideración,

Por la presente le solicito sus amables gestiones para efectuar todos los trámites conducentes para que se programe el examen de grado de Doctorado en Ciencias Aplicadas, en la opción NNEA, del estudiante **Edgar Giovanni Villabona Leal**, quien solicita para el día 08 de septiembre del presente la Sala de Usos Múltiples del Instituto de Física el día 08 de septiembre del presente a las 17:00 hrs.

El Jurado propuesto es el siguiente:

Asesor:	Dr. Luis Octavio Meza Espinoza	
Asesor:	Dr. José Elías Pérez López	
Sinodal:	Dr. Ángel Gabriel Rodríguez Vázquez	
Sinodal:	Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla	
Sinodal:	Dr. Edgar López Luna	
Sinodal Externo:	Dr. José Luis Rodríguez López	



POSGRADO EN
CIENCIAS
APLICADAS



FACULTAD
DE CIENCIAS

Av. Dr. Salvador Nava Martínez S/N
Zona Universitaria • CP 78290
San Luis Potosí, S.L.P., México
tel. (444) 826 2316 y 2321
fax 826 2384
www.uaslp.mx

DEDICATORIA

Este trabajo va dedicado a esas personas importantes en mi vida que siempre estuvieron a mi lado prestando todo su apoyo en los momentos más difíciles y quienes también me regalaron bellos momentos durante mi estancia doctoral haciendo esta experiencia algo inolvidable. Con todo mi cariño les ofrezco el esfuerzo puesto en la elaboración de esta tesis a ustedes:

Mis Padres Victor y Graciela, mis segundos Padres Máximo y Martha, mi hermana y amiga Yenny, mi cuñado César y los dos grandes amores de mi vida, Dania y Maximiliano.

EL AUTOR AGRADECE POR EL APOYO ACADÉMICO A

El Dr. José Elías Pérez, por hacer una realidad mi estancia en México, y favorecer el desarrollo de este trabajo, mediante el continuo apoyo. ¡Gracias Elías!

El Dr. Luis Octavio Meza Espinosa, por aportarme el conocimiento necesario, para la comprensión de los fenómenos físicos desde un punto de vista menos evidente, e introducirme en el maravilloso mundo de la espectroscopia. ¡Gracias Octavio!

El Dr. José Luis Rodríguez, por facilitar el empleo de las instalaciones del LINAN-IPICYT.

El Dr. Haggeo Desirena Enrriquez, por colaborar con las medidas de espectroscopia óptica en el CIO.

El Dr. Luis Armando Díaz Torres, por la colaboración aportada en el desarrollo de esta tesis. Mis sinodales: Dr. Edgar López, Dr. Ángel G. Rodríguez y Miguel A. Vidal. Quienes por sus aportes y cuestiones, no solo me ayudaron a mejorar este trabajo sino que me ayudaron a mejorar a mí como profesional.

Mis estudiantes Edgar Fernando Armendáriz y Yoav Kevin Chávez Dueñas.

La infraestructura del LINAN-IPICYT, por la microscopia SEM utilizando una estación de trabajo Helios Nanolab 600 Dual-Beam, el equipo de difracción de rayos-X para polvos, Bruker AXS D8 Advance y el microscopio de transmisión HRTEM FEI TECNAI F30 STWIN G2. En particular a la M.C. Gladis Labrada, a la M.C Beatriz Adriana Rivera y al Dr. Héctor Gabriel por su apoyo.

La Dra. Aurora Robledo Cabrera por sus diversos apoyos en las técnicas instrumentales del Instituto de Metalurgia de la UASLP.

La Mc. Claudia Guadalupe Elías Alfaro por el apoyo con las medidas de microscopía electrónica de transmisión del Instituto de Metalurgia de la UASLP.

CONACyT por el apoyo económico mediante la beca de doctorado con número de registro de becario 265512 y número de apoyo 327372.

CONACyT por el apoyo al proyecto de *Fortalecimiento a la investigación multidisciplinaria de materiales, superficies e interfaces en la universidad autónoma de San Luis Potosí, Proyecto 162651 de la convocatoria APOYO COMPLEMENTARIO PARA LA ACTUALIZACION DE EQUIPO CIENTIFICO.*

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN.....	3
2. MARCO TEÓRICO	6
2.1.1 Emisión Multifonón	8
2.1.2 Transferencia de energía	9
2.2. ECUACIONES DE RAZÓN MACROSCÓPICAS	17
2.3.1 Iones de tierras raras trivalentes: Los diagramas de Dieke.	19
2.3.2 El ion Europio (III).....	23
2.4 MEDICIÓN DE PROPIEDADES	24
2.4.1 Estructuras atómicas.....	24
2.4.2 Cristalografía y difracción de rayos X (DRX)	28
2.4.3 Morfología y microscopía TEM.....	33
2.4.4 Propiedades luminiscentes	38
3. METODOLOGÍA DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	44
3.1. REACTIVOS.	44
3.2. SÍNTESIS DE NANOMATERIALES	44
3.2.1. Síntesis de nanofósforos de $Gd_2O_3: Eu^{3+}$, empleado en el capítulo 4.	44
3.2.2. Síntesis de los nanofósforos de $(Y_{1-x-y}Gd_yEu_x)_2O_3$, empleado en el Capítulo 5.	45
3.2.3. Síntesis de nanofósforos de $(Y_{0.95}Eu_{0.05})O_3$ por el método de co-precipitación homogénea asistida por urea, empleado en el Capítulo 6	46
3.2.4 Modificación de la síntesis de $(Y_{0.95}Eu_{0.05})O_3$ por adicción de tensoactivos de diferente naturaleza eléctrica, empleado en el Capítulo 6.....	46
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOMATERIALES.....	47
3.3.1. Caracterización cristalográfica y morfológica de los nanofósforos.	48
3.3.2. Caracterización óptica de los nanofósforos.....	49
4. MECANISMOS INVOLUCRADOS EN LA CONCENTRACIÓN DE LA ATENUACIÓN LUMINISCENCIA EN EL SISTEMA $Gd_2O_3:Eu^{3+}$	50
4.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA.....	50
4.2. PROPIEDADES LUMINISCENTES DE LOS NANOFÓSFOROS DE $Gd_2O_3: Eu^{3+}$	53
4.3. MODELO DE ECUACIONES DE RAZÓN.....	58

4.4. CONCLUSIONES	64
5. PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA ENTRE EL ION Gd^{3+} Y EL ION Eu^{3+} DENTRO DE UNA MATRIZ DE Y_2O_3 : UNA EXPLICACIÓN FENOMENOLÓGICA AL AUMENTO DE LA INTENSIDAD DE LA EMISIÓN	66
5.1. DISEÑO DE EXPERIMENTOS	66
5.2. ESTRUCTURA CRISTALINA Y MORFOLOGÍA.	67
5.3. PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS SISTEMAS $Y_2O_3:Gd^{3+}-Eu^{3+}$	74
5.4 ESTUDIO DE LA DINÁMICA LUMINISCENTE POR ECUCIONES DE RAZÓN MACROSCOPICAS.....	81
5.5 CONCLUSIONES	85
6. MODIFICACIÓN MORFOLÓGICA DEL $Y_{0.95}Eu_{0.05}O_3$ CON SURFACTANTES DE DIFERENTE NATURALEZA ELÉCTRICA DURANTE LA SÍNTESIS POR EL MÉTODO DE CO-PRECIPITACIÓN HOMOGÉNEA CON UREA.....	87
6.1. ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LOS NANOCRISTALES DE $Y_2O_3:Eu^{3+}$	87
6.3. Análisis FTIR de los materiales tratados con tensoactivos.....	90
6.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS NANOFÓSFOROS.....	91
6.4. ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.....	94
6.5. PROPIEDADES LUMINISCENTES DE LOS NANOFÓSFOROS DE $Y_2O_3:Eu^{3+}$ MODIFICADOS MORFOLÓGICAMENTE CON TENSOACTIVOS.....	97
6.6. CONCLUSIONES	98
7. CONCLUSIONES GENERALES	100
8. APÉNDICES	102
8.1. APÉNDICE.....	102
8.2 APÉNDICE.....	103
9. LISTA PRODUCCIÓN	107
9.1. ARTÍCULOS CIENTÍFICOS.....	107
9.2. CARTELES	109
10. BIBLIOGRAFÍA	104

Lista de Figuras

FIGURA 2. 1 (A) PROCESO DONDE SE VEN TANTO TRANSICIONES RADIATIVAS (LÍNEA CONTINUA) COMO NO-RADIATIVAS (LÍNEA PUNTEADA). (B) PROCESO PREDOMINANTEMENTE NO-RADIATIVO.	8
FIGURA 2. 2. PROCESO DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA NO-RADIATIVA EN MÚLTIPLES PASOS. (1) ABSORCIÓN DE ENERGÍA LUMINISCENTE POR D, TRANSFERENCIA DE ENERGÍA NO-RADIATIVA (2 Y 3), RELAJACIÓN RADIATIVA (4).....	10
FIGURA 2. 3. ESQUEMA DE NIVELES ENERGÉTICOS DE LOS CENTROS DONORES, D, Y ACEPTORES, A, PARA (A) TRANSFERENCIA DE ENERGÍA RESONANTE Y (B) TRANSFERENCIA DE ENERGÍA ASISTIDA POR FONONES... ..	11
FIGURA 2. 4. INTEGRAL DEL ESPECTRO DE EMISIÓN DE LOS IONES DE Er^{3+} (EN EL RANGO DE INFRARROJO DESDE 1.5 A 1.6 MM) COMO UNA FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DENTRO DE EN UNA MATRIZ DE CaF_2 [DARAN ET AL., 1994].	15
FIGURA 2. 5. MECANISMOS DE RELAJACIÓN NO-RADIATIVA LIGADOS AL QUENCHING: (A) MIGRACIÓN DE ENERGÍA DONORES-ACEPTORES (CÍRCULOS GRISES) Y ANIQUILADORES (CIRCULO NEGRO); (B) RELAJACIÓN CRUZADA (CROSS-RELAXATION) ENTRE UN PAR DE CENTROS ÓPTICOS DE NATURALEZA SEMEJANTE.....	16
FIGURA 2. 6. DIAGRAMA DE NIVELES ENERGÉTICOS $4f^N$ PARA IONES Ln^{3+} . LOS NIVELES CON MAYOR PROBABILIDAD DE EMITIR ESTÁN DE COLOR ROJO, LOS NIVELES BASALES ESTÁN INDICADO EN COLOR AZUL.....	19
FIGURA 2. 7. LOS VALORES MEDIDOS DE LA TASA DE RELAJACIÓN NO-RADIATIVA, A_{NR} , EN FUNCIÓN DEL BAND-GAP PARA DIFERENTES IONES DE TIERRAS RARAS TRIVALENTES EN TRES MATRICES CRISTALINAS $LaCl_3$ (260 cm^{-1}), LaF_3 (350 cm^{-1}) Y Y_2O_3 ($430\text{-}550\text{ cm}^{-1}$).....	22
FIGURA 2. 8. LAS CINCO REDES DE BRAVAIS QUE TIENEN LUGAR EN DOS DIMENSIONES, CON LAS CELDAS UNIDAD MOSTRADAS: CUADRADA (A), RECTANGULAR PRIMITIVA (B), RECTANGULAR CENTRADA (C), HEXAGONAL (D) Y OBLICUA (E).	25
FIGURA 2. 9. EMPAQUETAMIENTO COMPACTO DE ESFERAS SOBRE UNA SUPERFICIE PLANA: DE UNA MONOCAPA (A); CON UNA SEGUNDA CAPA AÑADIDA (B). LA LOCALIZACIÓN DE UN SITIO OCTAÉDRICO SE HA INDICADO CON LA LETRA X, Y LA POSICIÓN DE UN SITIO TETRAÉDRICO SE HA INDICADO CON UNA T EN EL ESQUEMA (B).	27
FIGURA 2. 10. REFLEXIONES DEL HAZ DE RAYOS X INCIDENTE A UN ÁNGULO θ DE DOS PLANOS PARALELOS SEPARADOS ENTRE SÍ POR UNA DISTANCIA D. SE INDICA LA DIFERENCIA EN LA LONGITUD DEL PASO $2D\text{sen}\theta$ DE LOS DOS PLANOS.	29
FIGURA 2. 11. TRANSMISIÓN CONVENCIONAL (ARRIBA) Y TRANSMISIÓN DE BARRIDO (ABAJO). DIFRACCIÓN ELECTRÓNICA DEL ÁREA SELECCIONADA (SAED), LA APERTURA (AP) Y PORTA MUESTRA; LENTES OBJETIVO Y PROYECTOR (PROY) O CONDENSADOR (COND).	34
FIGURA 2. 12. POSICIONES DE LOS DETECTORES DE SEÑALES EN UNA COLUMNA DE MICROSCOPIO ELECTRÓNICO.	36
FIGURA 2. 13. ESQUEMA BÁSICO DE UN ESPECTROFLUORÓMETRO.	39
FIGURA 2. 14. ESQUEMA DE NIVELES DE ENERGÍA Y POSIBLES ESPECTROS DE LUMINISCENCIA EN UN FÓSFORO IDEAL. "FIXED" INDICA QUE EL MONOCROMADOR DE EXCITACIÓN O EMISIÓN ES AJUSTADO A ESA ENERGÍA.	40
FIGURA 3. 1. ESTRUCTURA QUÍMICA Y ABREVIACIÓN DEL NOMBRE PARA CADA UNO DE LOS TENSOACTIVOS EMPLEADOS EN ÉSTE TRABAJO.....	47
FIGURA 4. 1. PERFILES DE DIFRACCIÓN DE LOS NANOFÓSFOROS BASE Gd_2O_3 SIN Y CON CONTAMINACIÓN DE Eu^{3+} . TODAS LAS MUESTRAS TIENEN LA MISMA ESTRUCTURA CUBICA.	51
FIGURA 4. 2. IMÁGENES SEM PARA LAS MUESTRAS DE Gd_2O_3 CONTAMINADAS CON Eu^{3+} AL (A) 0.1, (B) 3.0, (C) 7.0, AND (D) 10 MOL %. TODAS LAS IMÁGENES TIENEN LA MISMA ESCALA.	52

FIGURA 4. 3. ESPECTROS DE EXCITACIÓN (IZQUIERDA) Y EMISIÓN (DERECHA) DE LOS NANOFÓSFOROS DE $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	53
FIGURA 4. 4. INTEGRAL DEL ESPECTRO DE EMISIÓN DESDE 525 A 725NM VS LA CONCENTRACIÓN DEL ION Eu^{3+} ; RESULTADOS TEÓRICOS, EXPERIMENTALES E INTERVALO DE CONFIANZA DEL MODELO (DESVIACIÓN ESTÁNDAR).....	55
FIGURA 4. 5. CURVAS DE TIEMPO DE VIDA DE LA LUMINISCENCIA TANTO EXPERIMENTAL COMO TEÓRICA.	56
FIGURA 4. 6. TIEMPOS DE VIDA EFECTIVOS (T_{EFF}): EXPERIMENTAL Y TEÓRICO COMO UNA FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL ION Eu^{3+}	57
FIGURA 4. 7. DIAGRAMA DE LOS DIFERENTES NIVELES DE ENERGÍA CON EL FIN DE PROPONER UN MECANISMO DE RELAJACIÓN DE EMISIÓN LUMINISCENTE.	58
FIGURA 4. 8. EFECTOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA.....	62
FIGURA 5. 1. (A) PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE Y_2O_3 Y $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Gd}_y\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ Y (B), CELDA UNITARIA DEL Y_2O_3 [PIERRE VILLARS-2016].	67
FIGURA 5. 2. DEPENDENCIA DE LA CONSTANTE DE RED “A” COMO UNA FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS IONES Gd^{3+} Y Eu^{3+}	69
FIGURA 5. 3. DEPENDENCIA DEL TAMAÑO DE CRISTALITA RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN DE LOS IONES Gd^{3+} Y Eu^{3+} EN LA MATRIZ DE Y_2O_3	72
FIGURA 5. 4. MICROGRAFÍAS DE ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET) DE LAS MUESTRAS M1, M2, M3 Y M4 DE LOS NANOFÓSFOROS $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$	73
FIGURA 5. 5. DIAGRAMA DE CAJAS PARA COMPARAR EL TAMAÑO DE GRANO VISTO EN LAS MICROGRAFÍAS TEM DE LAS MUESTRAS M1, M2, M3 Y M4 DE LOS NANOFÓSFOROS $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$	74
FIGURA 5. 6. ESPECTRO DE EXCITACIÓN (LADO IZQUIERDO) Y ESPECTRO DE EMISIÓN (LADO DERECHO) DE LAS MUESTRAS $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Gd}_y\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$	76
FIGURA 5. 7. MAPA DE CONTORNO DE LA INTEGRAL DEL ESPECTRO DE EMISIÓN COMO UNA FUNCIÓN DEL % Gd^{3+} Y % Eu^{3+}	77
FIGURA 5. 8. ESPACIO DE COLOR CIE 1983 QUE CARACTERIZA EL COLOR DE LA EMISIÓN DE LOS MATERIALES $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Gd}_y\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$	80
FIGURA 5. 9. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LOS PROCESOS DE RELAJACIÓN EN LOS MATERIALES TIPO $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Gd}_y\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$	81
FIGURA 5. 10. TASAS DE RELAJACIÓN LUMINISCENTES PARA LAS MUESTRAS DE $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Gd}_y\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$	84
FIGURA 6. 1. DIFRACTOGRAMA DE LOS NANOFÓSFOROS DE $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ CON LOS DIFERENTES TENSOACTIVOS Y DIFERENTES CONCENTRACIONES.	88
FIGURA 6. 2. PARÁMETRO DE RED COMO UNA FUNCIÓN DEL TIPO Y LA CONCENTRACIÓN DE TENSOACTIVO (A). TAMAÑO DE CRISTALITA COMO UNA FUNCIÓN DEL TIPO Y LA CONCENTRACIÓN DE TENSOACTIVO (B)...	89
FIGURA 6. 3. ESPECTROS FTIR-ATR DE LOS PRECURSORES SIN CALCINAR (NEGRO) Y LOS ÓXIDOS DE $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ YA ESTABILIZADOS TÉRMICAMENTE A 900°C (ROJO).	90
FIGURA 6. 4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS PRECURSORES DE $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})\text{CO}_3$ EXPUESTOS CON DIFERENTES TENSOACTIVOS A UNA CONCENTRACIÓN DE $Q=0.10$	92
FIGURA 6. 5. MICROGRAFÍAS TEM POR CONTRASTE-Z DE LOS DIFERENTES FÓSFOROS SINTETIZADOS POR CO-PRECIPITACIÓN MODIFICADO POR TENSOACTIVOS.	93
FIGURA 6. 6. EL ESQUEMA DE FORMACIÓN DE LOS NANOMATERIALES, SIN TENSOACTIVO, SIGUE UNA RUTA DE CRECIMIENTO TIPO INCUBACIÓN DE OSWALT.	95
FIGURA 6. 7. INFLUENCIA DE LOS DIFERENTES TENSOACTIVOS SOBRE LA MORFOLOGÍA FINAL DEL Y_2O_3 DOPADOS CON Eu^{3+} AL EXPONER LOS PRECURSORES A TENSOACTIVOS DE DIFERENTES NATURALEZA ELÉCTRICO COMO (A) CTAB, (B) TRX, (C) SDS.....	96
FIGURA 6. 8. ESPECTROS DE EMISIÓN PARA LAS MUESTRAS DE $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ EXPUESTAS A LOS DIFERENTES TIPOS DE TENSOACTIVO ($Q=0.10$) Y SIN TENSOACTIVO (S-T).	97

RESUMEN

En esta tesis presentamos el estudio de la influencia de tres parámetros sobre las propiedades luminiscentes de los iones Eu^{3+} incorporados en matrices de sesquióxidos metálicos tales como el Y_2O_3 y el Gd_2O_3 . Dichos parámetros fueron: la concentración de la atenuación de la luminiscencia o *Quenching*, la sensibilización por adición de un co-dopante y por último la modificación de la morfología en la matriz anfitrión. El primer parámetro, la concentración de atenuación luminiscencia (Ver capítulo 4), fue estudiado empleando nanocristales de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ donde se pudo observar que este parámetro depende fuertemente de la interacción entre los iones O^{2-} y los iones Eu^{3+} . Teniendo en cuenta que todos los materiales presentaron la fase cúbica se pudo desarrollar un modelo que sirvió para predecir las curvas experimentales de intensidad de la emisión y las curvas de tiempo de vida, lo anterior permitió estudiar a fondo las interacciones entre los iones O^{2-} y los iones Eu^{3+} dentro de la matriz de Gd_2O_3 . Acá se consideró que tales interacciones están gobernadas por los siguientes procesos de transferencia de energía: la transferencia directa de energía ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$), transferencia por retroalimentación o *back-transfer* ($\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$), y relajación transversal o migración directa de energía ($\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$). La solución exacta de este modelo concordó con los resultados experimentales, y reproduce de manera precisa la concentración de atenuación de la luminiscencia o *Quenching* de estos sistemas mostrándonos que los procesos de transferencia de energía directa y la relajación cruzada entre iones de naturaleza semejante son los mayores responsable de la atenuación de la luminiscencia, por otro lado la retroalimentación o *back-transfer* ayuda la emisión de los iones Eu^{3+} dentro de la matriz de Gd_2O_3 . Por otro lado para estudiar la sensibilización del ion Eu^{3+} en una matriz de alta eficiencia como es Y_2O_3 se empleó un codopante como es el ion Gd^{3+} que absorbe de manera efectiva en el UV. Acá se analizaron las propiedades luminiscentes de los nanocristales de $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Gd}_y)_2\text{O}_3$ bajo una excitación radiativa con una energía igual a 260nm (Ver capítulo 5). Las concentraciones de los iones Eu^{3+} los iones Gd^{3+} se eligieron con ayuda de un diseño de experimentos (Con sus siglas en ingles *DOE*) factorial n^3+1 . Las propiedades ópticas de estos materiales se estudiaron como una función de la concentración de dopante. En este trabajo se empleó el Análisis de la Varianza (Con sus siglas en ingles *ANOVA*) experimental para estudiar las posibles dependencias entre las variables de entrada (concentración de dopantes) y las variables de salida. Como resultados, se presenta un

modelo estadístico que ajusta de manera aceptable con los datos experimentales. Este modelo simplista explica los procesos de transferencia de energía entre los iones Eu^{3+} y Gd^{3+} como factores $[\text{Eu}^{3+}]^2$ ($\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$), $[\text{Gd}^{3+}]^2$ ($\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$) y $[\text{Eu}^{3+}][\text{Gd}^{3+}]$ ($\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$). Adicional a lo anterior se desarrolló un modelo de ecuaciones de razón que complementó el modelo estadístico permitiéndonos explicar la fenomenología que envuelve la dinámica de fluorescencia de los nanomateriales dopados con Eu^{3+} y Gd^{3+} bajo excitación UV. Finalmente la morfología de la matriz que aloja el ion Eu^{3+} ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) fue modificada durante su síntesis por co-precipitación Homogénea con Urea o con sus siglas en inglés *UHP* (Ver capítulo 6) empleando tensoactivos de diferente carga eléctrica y variando su concentración. Para tener un control de los cambios realizados en la síntesis, se utilizará el diseño de experimentos para estudiar los efectos del tipo de tensoactivos empleados (CTAB positivo, SDS negativo y Tritón-x neutro) así como las concentraciones de los mismos. También se monitoreó las propiedades estructurales y morfológicas de los nanocristales luminiscentes ya estabilizados térmicamente. Lo anterior mediante técnicas convencionales como son difracción de rayos x y microscopia electrónica de transmisión con el modo de contraste Z. La modificación del método de co-precipitación con tensoactivos trajo consigo una disminución de la aglomeración y en consecuencia una disminución de los puentes de oxígeno, una disminución del tamaño del nanocristal y diferentes morfologías, entre ellas esferas bien definidas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, todo lo anterior en comparación de la reacción sin tensoactivo. Al analizar los resultados obtenidos y los espectros de emisión comprobamos la fuerte dependencia que hay entre la intensidad luminiscente con las propiedades morfológicas y estructurales.

INTRODUCCIÓN

La ingeniería y ciencia de los materiales es un campo en constante desarrollo en especial a los materiales de escala nanométrica. La ciencia que estudia esos materiales es la nanotecnología. La nanotecnología se ha convertido en una de las más importantes áreas en la vanguardia de la física, química, ingeniería y biología. Resulta promisorio en el sentido de que en un futuro cercano nos proporcionará muchos avances y logros tecnológicos en un amplio campo de aplicaciones [Poole y Owens; 2007]. Es bien sabido que los nanomateriales exhiben propiedades extraordinarias en comparación de las mismas especies químicas en escala macroscópica, lo anterior es debido principalmente, a su elevada relación área-volumen lo cual conduce a una mayor interacción del sólido con el entorno. La exposición al medio es altamente benéfica en procesos como la catálisis heterogénea donde la actividad del material está fuertemente vinculada con el área superficial específica, el anterior es solo un ejemplo de nanosistemas que son activados por radiación. Los nanosistemas activados por radiación son ampliamente dependientes de la geometría y por lo tanto del área iluminada, estos parámetros se hacen más importantes en la escala nanométrica, esto trae consigo una mayor eficiencia cuántica en estos nanomateriales a su vez de una mayor retribución económica debido a su elevada respuesta deseada al estímulo lumínico. Algunos ejemplos de estos materiales serían los fotocatalizadores [Villabona-Leal, E. G. et al.; 2015], nanocompositos con partículas metálicas [Quiñones-Jurado, Z. V. et al.; 2014] y nanofósforos [Villabona-Leal, E. G., et al. 2014]. Un nanofósforo es un material que mediante un estímulo energético es capaz de generar energía radiante como ruta preferencial de relajación. Cuando el estímulo al que es expuesto el material es radiación electromagnética el tipo de emisión luminiscente es catalogado como fotoluminiscencia. Para aumentar la eficiencia de la fotoluminiscencia en nanofósforos hay cinco factores que son fácilmente controlables experimentalmente: (I) la matriz anfitrión del ion ópticamente activo, (II) el tipo de ion ópticamente activo, (III) la concentración de dicho ion o dopante, (IV) la adición de un codopante y (V) la morfología del sistema matriz-dopante. La matriz empleada debe ser de alta eficiencia para evitar que la mayoría de las relajaciones sean radiativas y que los iones ópticamente activos puedan acomodar en el interior de la misma, un buen candidato son los

sesquióxidos de tierras raras (Ln_2O_3 , donde Ln=Ion de tierras raras). Los sesquióxidos poseen una elevada estabilidad química, baja energía fonónica, elevado índice de refracción, gran ancho de brecha energético (*Band-gap*) y alta capacidad de alojar dopajes de otras tierras raras. Los mejores candidatos como matrices anfitrión debido a su excelente desempeño en fotoluminiscencia son el Y_2O_3 y el Gd_2O_3 [Meza, O., et al., 2010; Meza, O. et al., 2014]. Para el caso del dopaje los iones lantánidos trivalentes poseen propiedades de gran interés como son elevados tiempos de vida de la luminiscencia, alta intensidad luminiscente (si son incorporados en matrices eficientes), baja interacción con el entorno químico, y alta pureza de color emitido. Uno de los iones lantánidos ampliamente utilizados como dopante es el Eu^{3+} . El Eu^{3+} es extensamente utilizado como emisor de luz roja es derivada de la transición dipolo eléctrico forzada ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$). La gran pureza de color y alta intensidad de emisión se debe principalmente (mayor al 95%) a que la mayoría de la relajación se lleva en un solo nivel ($^5\text{D}_0$) y éste posee una elevada brecha energética ($\Delta E \approx 15000\text{cm}^{-1}$) con los niveles basales ($^7\text{F}_j$), esto favorece que la mayoría de las relaciones sean radiativas. Los sistemas $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ son altamente apetecidos en desarrollos tecnológicos debido a sus altas eficiencias cuánticas, altas calidad de color y pureza del mismo, y demás propiedades fisicoquímicas propias de las matrices. Estos materiales han sido desarrollado para diferentes aplicaciones como lo son fósforos emisores de color rojo en pantallas y en dispositivos con pantallas plasma (PDPs), tubos de rayos catódicos (CRTs), pantallas de emisión de campo (FED), diodos emisores de luz (LED) y en lámparas fluorescentes [Liu, W., et al., 2013]. Hasta acá la selección de (I) el tipo de dopante y (II) la matriz anfitrión sería solucionado. Los ítems restantes como son (III) la concentración de dopante, (IV) la adición de un codopante para mejorar la intensidad de la emisión y (V) morfología del sistema matriz-dopante serán estudiados en el presente trabajo. Para el punto (III) se esperaría que al aumentar la concentración del ion ópticamente activo aumentaría la emisión, esto solo sucede hasta cierta concentración, esta concentración es conocida como concentración de atenuación de la luminiscencia o *Quenching*. De este parámetro se sabe muy poco y principalmente se le atribuye a un factor de distancia entre iones ópticamente activos (en nuestro caso Eu-Eu) asumiendo exclusivamente mecanismos de Förster, en el capítulo 4 se observara que no solo depende de este factor sino también hay una fuerte dependencia entre la interacción entre los iones O^{2-} de la matriz cristalina con los iones Eu^{3+} , para diseccionar las posibles interacciones

que entran en juego en la fenomenología de la emisión se empleará las ecuaciones de razón macroscópicas. Para el punto (IV) se estudia el efecto de un codopante sobre la emisión del ion ópticamente activo, esto nace no solo como un importante aporte científico sino como un aporte tecnológico dado el elevado costo de los iones Eu^{3+} . El desarrollo de la sensibilización en matrices para que emitan más por menor cantidad de dopante es de gran interés, por ejemplo, grupos de investigación relacionados a la empresa de tecnología Samsung ® han explorado este campo con el codopaje de los sistemas $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ con iones alcalinos como el Li^+ [Shin, S. H., et al., 2005] y el codopaje con otras tierras raras [E. G. Villabona Leal et al. 2014]. En nuestra experiencia en sensibilizar matrices con el ion Gd^{3+} arrojó resultados favorables en lo que respecta al aumento de la emisión roja del europio. Por lo anterior decidimos desarrollar materiales dopados con europio y codopados con Gd^{3+} como sensibilizador en la región del UV ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$). Nuestro aporte principal será estudiar este codopaje en una amplia variedad de permutaciones en lo que concierne la variación de concentración de Eu^{3+} y Gd^{3+} teniendo en cuenta trabajos anteriores [Ajmal, M, et al., 2013; T. S. Atabaev, 2013]. Todo lo anterior con el fin de estudiar la naturaleza fenomenológica del proceso de sensibilización por parte de los iones Gd^{3+} hacia los iones Eu^{3+} en una matriz de Y_2O_3 . El desarrollo de este trabajo se verá en el Capítulo 5. Finalmente el ítem (V), la morfología del nanofósforo, es de gran importancia debido a que este factor está vinculado directamente a la concentración de centros aniquiladores como lo son los puentes de oxígeno y los bordes filosos, y a la mayor exposición de iones Eu^{3+} a la radiación (bajo el hecho que la radiación solo penetra alrededor de $0.2\mu\text{m}$, [Liu W., et al., 2013]). El método de coprecipitación homogénea con urea (UHP) es ampliamente usado para producir cerámicos con composición casi estequiometría y con morfología esférica. El principal problema del método UHP es que las partículas generadas suelen ser agregadas (puenteadas) y de tamaños micrométricos. Para obtener partículas esféricas (u otras morfologías) a escala nanométrica y libres de agregación se modificó el método UHP con la adición de tensoactivos de diferente carga eléctrica. Para monitorear los cambios sobre la luminiscencia debido a la morfología se emplearán técnicas experimentales especializadas como son el TEM modo contraste-Z y fotoluminiscencia. Lo anterior se observará en el Capítulo 6 de esta tesis. Finalmente con los resultados en los Capítulos 4, 5 y 6 podremos concluir cuál es el factor de mayor importancia

en la variable de salida intensidad de emisión de los iones Eu^{3+} en una matriz de sesquióxido de tierra rara y explicar la fenomenología de tal evento.

2. MARCO TEÓRICO

La luminiscencia es todo proceso de emisión de luz cuyo origen no radica exclusivamente en las altas temperaturas sino que, por el contrario, es una forma de "luz fría" en la que la radiación lumínica es provocada en condiciones de temperatura ambiente o baja. La primera referencia escrita conocida pertenece a Henry Joseph Round. Cuando un sólido recibe energía procedente de una radiación incidente, ésta es absorbida por la estructura electrónica del material, el resultado de ese proceso es la relajación electrónica del material y la emisión de luz y calor. La fotoluminiscencia es un tipo de luminiscencia en la que la energía activadora es de origen electromagnético (radiación del tipo: ultravioletas, rayos X, IR, etc.). En general la fotoluminiscencia es el fenómeno en que se absorbe luz durante un determinado periodo de tiempo, excitando el material para relajarse emitiendo luz con una longitud de onda menor que la incidente, es decir, no se trata de un fenómeno óptico de difracción o reflexión. Adicional a la fotoluminiscencia se encuentran otros fenómenos semejantes que su estimulación es diferente a la lumínica, como los que se muestran a continuación:

Cátodoluminiscencia: Si el origen es un bombardeo con electrones acelerados (o rayos catódicos).

Radioluminiscencia: Si el origen es una irradiación con rayos α , β o γ . Fue observada por primera vez por Pierre Curie y Marie Curie con el elemento radio.

Además de la excitación por radiaciones ionizantes, la luminiscencia puede generarse también mediante una reacción química (quimioluminiscencia), energía mecánica (triboluminiscencia), energía eléctrica (electroluminiscencia), energía biológica (bioluminiscencia), ondas sonoras (sonoluminiscencia), etc.

La emisión de luz tiene lugar a un tiempo característico (τ) después de la absorción de la radiación y es este parámetro el que permite subdividir la luminiscencia en:

Fluorescencia: Se restringe a la luminiscencia causada por rayos ultravioleta y se caracteriza por tener un tiempo característico $\tau < 0,00000001$ segundos (10^{-8} segundos).

Fosforescencia: Es una luminiscencia que perdura una vez cortada la excitación. Se considera fosforescencia si $\tau > 0,00000001$ segundos (10^{-8} segundos).

Existen minerales que a pesar de haberles retirado la fuente energética que incide sobre ellos continúan emitiendo luz durante una fracción de segundo, por lo que es difícil a veces diferenciar los fenómenos de fotoluminiscencia y fluorescencia. En este trabajo hablaremos sobre la fluorescencia y más específicamente sobre la fotoluminiscencia.

Físicamente la luminiscencia puede ser explicada por la excitación de electrones en estado base a un estado excitado, o de banda de valencia a la banda de conducción mediante el bombeo con energía lumínica (fotones). Cuando el electrón del ion ópticamente activo regresa a su estado original desde el estado excitado, es liberada una cantidad de energía en forma de fotones pero con una frecuencia menor a la frecuencia de la energía de excitación. Es decir hay una pérdida de energía. Cuando el fotón emitido es de menor energía al de excitación, el proceso sucedido es conocido como conversión descendente o más conocido en inglés como *down-conversion*. Pero también puede ocurrir que el fotón emitido tenga una energía superior a la energía del fotón de bombeo, el anterior fenómeno es conocido como excitación por multifotón o *up-conversion*.

Para comprender la fenomenología que envuelve nuestros materiales debemos tener claro los conceptos vinculados a los procesos de relajación. Como es bien sabido el material una vez excitado se puede relajar de dos maneras. La primera es emitiendo uno o más fotones, esta transición es conocida como radiativa, y la segunda es generando cuantos de vibraciones en la red o disipación de energía a través de transferencia de energía efectiva que finalmente se convierten en calor, los dos procesos de relajación coexisten pero el último se vincula estrictamente a las transiciones no-radiativas que se explican a continuación.

2.1 TRANSICIONES NO-RADIATIVAS

Una vez que un centro ópticamente activo se ha excitado sabemos que, además de la luminiscencia, hay la posibilidad de una relajación no-radiativa; es decir, un proceso en el cual el centro puede alcanzar su estado fundamental por un mecanismo distinto a la emisión de fotones. A continuación discutiremos los principales procesos de relajación desde un nivel de energía excitado [Solé, J. et al., 2005].

2.1.1 Emisión Multifonón

El proceso más importante de relajación donde compiten la relajación no-radiativa y radiativa es el relacionado con la emisión de multifonón. Podemos hacer uso de los diagramas de coordenadas configuracionales para explicar de manera cualitativa el proceso de relajación multifonón. En la Figura 2.1. se muestran dos diagramas de coordenadas configuracionales correspondientes a casos de acoplamiento fuerte espín-red cristalina. En ambos casos, el punto de cruce, X, entre las parábolas de los estados inicial (i) y final (f) es indicado.

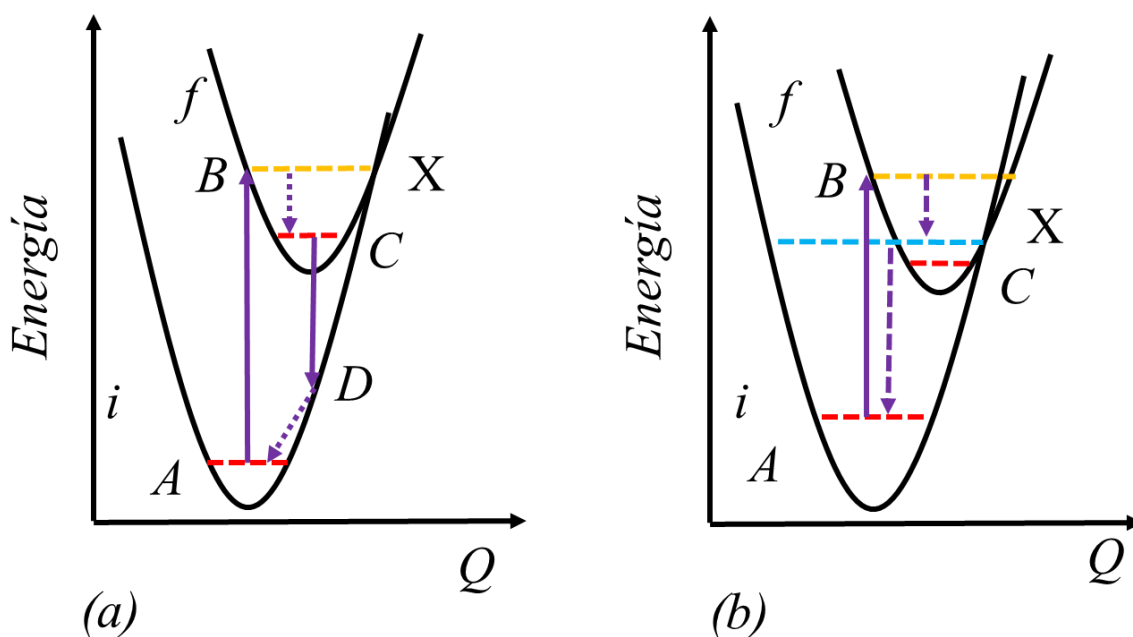


Figura 2. 1 (a) Proceso donde se ven tanto transiciones radiativas (Línea continua) como no-radiativas (Línea punteada). (b) Proceso predominantemente no-radiativo. Q es la coordenada espacial.

En la Figura 2.1. (a), el máximo del espectro de absorción (a 0 K) corresponde a la línea A-B, que corresponde a la máxima superposición de las funciones de onda vibratorias. Esta transición termina en el nivel vibratorio correspondiente al punto B, que está por debajo del punto de cruce, X. Este proceso es seguido por una rápida relajación no-radiativa a un nivel inferior hasta el punto D desde el punto C, nivel donde se origina la emisión. Así, el espectro de emisión tendría su máximo centrado a una energía correspondiente a la línea C-D. Finalmente, otro proceso de relajación multifonón se lleva a cabo desde el punto D al punto

A. En la Figura 2.1 (b), que corresponde a un parámetro Huang-Rhys más alto, el punto de cruce X está en energía más baja que el punto B. Por lo tanto, el centro óptico excitado es relajado por emisión multifonónica al estado vibratorio correspondiente al punto de cruce X. Este nivel es degenerado en energía, ya que pertenece tanto al nivel basal como al excitado para las parábolas i y f. A partir de este nivel vibratorio, la probabilidad de relajación es mucho mayor a través de los estados del fonón de la parábola i que a través de los estados del fonón de la parábola f. Por lo tanto, como el nivel vibratorio correspondiente al punto C no está poblado, la luminiscencia no tiene lugar. El sistema vuelve al estado base (punto A) mediante una relajación multifonón no-radiativa a través de la parábola i.

El modelo de coordenadas configuracionales también proporciona una explicación cualitativa para la atenuación de la luminiscencia (*Quenching*) en procesos que involucran la elevación de la temperatura. Este proceso se produce como resultado de la población de niveles vibratorios superiores correspondientes a los puntos A debido a una estimulación térmica (en el estado basal de la parábola) y B (en estado excitado de la parábola). La población de estos niveles significa que el nivel en X (en la Figura 2.1. (a)) también puede ser poblado. El sistema entonces vuelve al estado fundamental a través de la relajación no-radiativa, dando lugar a un *Quenching* estimulado térmicamente. En los casos de acoplamiento débil ($S \approx 0$), no hay punto de cruce entre el nivel basal del estado excitado y el nivel excitado de las parábolas (asumiendo la misma forma para ambos), de modo que el mecanismo no-radiativo de emisión de multifonón no puede explicarse por el modelo de coordenadas configuracionales. Este es el caso de los iones trivalentes de tierras raras dentro de cristales, que se tratará en la sección 2.3.

2.1.2 Transferencia de energía

Un centro excitado también puede relajarse al estado fundamental mediante transferencia de energía no-radiativa a un segundo centro cercano. La secuencia de tal proceso de transferencia de energía ha sido ilustrado en la figura 2.2.: (1) El centro D, llamado donante, absorbe la excitación lumínica ($h\nu_D$), D pasa a un estado excitado D^* : (2) y (3) este centro donante se relaja a su estado fundamental transfiriendo su energía de excitación a un segundo

centro A, llamado el aceptor, que cambia a un estado excitado A*: (4) Finalmente, este centro aceptor se relaja a su estado fundamental emitiendo su propia radiación característica $h\nu_A$. Aquí observamos que el proceso de transferencia (2) \rightarrow (3) no se emiten fotones por el ion donante D. Tal proceso, a veces llamado luminiscencia interna o transferencia de energía radiativa es de interés para aplicaciones prácticas. La transferencia de energía no-radiativa se utiliza muy a menudo en aplicaciones tecnológicas, tales como para mejorar la eficiencia de los fósforos y los láseres. Un buen ejemplo es el fósforo comercial $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot (\text{FCl})$, que es doblemente activado por los iones Sb^{3+} y Mn^{2+} . Cuando el fósforo es activado individualmente por los iones Mn^{2+} , resulta ser muy ineficiente, debido a las débiles bandas de absorción del ión divalente de manganeso (baja sección transversal de absorción). Sin embargo, la co-activación con iones Sb^{3+} produce una emisión muy intensa de los iones Mn^{2+} , porque los iones Sb^{3+} (los centros donantes) absorben eficientemente la emisión ultravioleta (253.6 nm) de los átomos de Hg dentro del tubo fluorescente y parte de esta energía la transfiere a los iones Mn^{2+} (los centros aceptores), que emiten su característica fluorescencia.

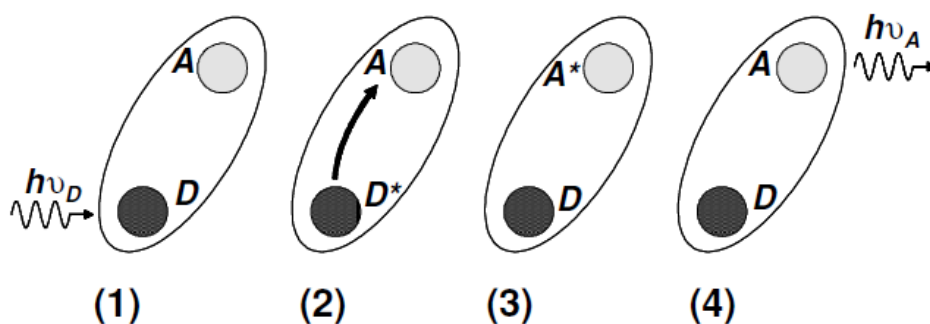


Figura 2. 2. Proceso de transferencia de energía no-radiativa en múltiples pasos. (1) Absorción de energía luminiscente por D, transferencia de energía no-radiativa (2 y 3), relajación radiativa (4).

Para que la transferencia de energía sea llevada debe existir algún mecanismo de interacción entre el donante excitado (D^*) y los centros aceptores en estado basal (A). De hecho, la probabilidad de transferencia de energía de los centros donantes a los centros aceptores puede escribirse de la siguiente manera (Foster, 1948, Dexter, 1953):

$$P_t = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_{D^*} \psi_A | H_{int} | \psi_D \psi_{A^*} \rangle|^2 \int g_D(E) g_A(E) dE \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde ψ_D y ψ_{D^*} , y ψ_A y ψ_{A^*} denotan las funciones de onda del centro donante y aceptor, en estado basal y en estado excitado respectivamente. H_{int} es el hamiltoniano de la interacción D-A. La integral en la ecuación (2.1) representa la superposición entre el espectro de emisión normalizado de los donantes, $g_D(E)$, y el espectro de absorción normalizado $g_A(E)$. Este término es necesario para la conservación de la energía, siendo un máximo cuando los niveles energéticos de D y A coinciden, caso conocido como transferencia de energía resonante (ver Figura 2.3 (a)). Sin embargo, cuando D y A son centros diferentes, es habitual encontrar un desajuste de energía entre las transiciones de los iones donadores y aceptores (ver Figura 2.3 (b)).

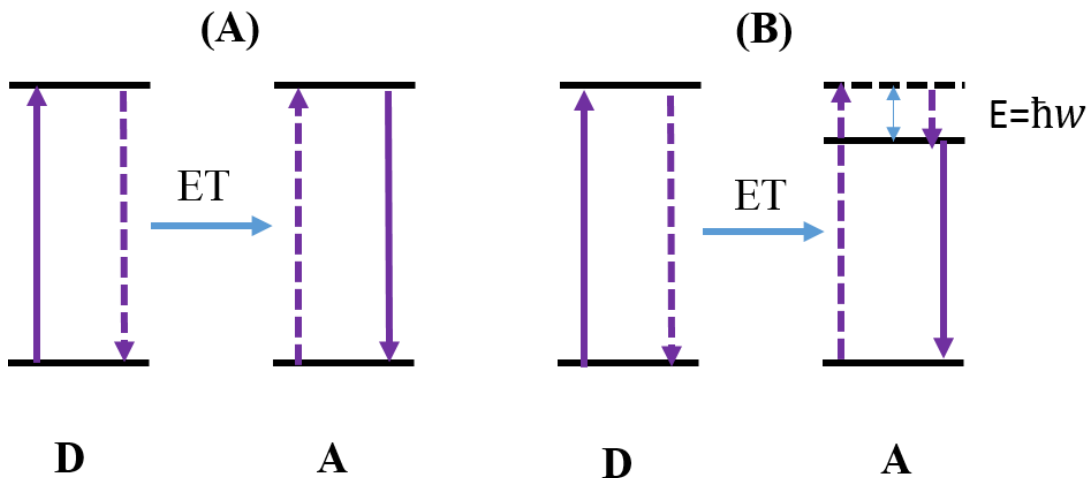


Figura 2. 3. Esquema de niveles energéticos de los centros donores, D, y aceptores, A, para (a) transferencia de energía resonante y (b) transferencia de energía asistida por fonones.

En este caso, el proceso de transferencia de energía necesita ser asistido por fonones de energía, $\hbar\omega$, y esto se llama generalmente transferencia de energía asistida por fonones. En estos procesos de transferencia de energía, el acoplamiento de electrón-fonón también debe

tenerse en cuenta junto con el mecanismo de interacción responsable de la transferencia de energía. El hamiltoniano de interacción que aparece en la ecuación (2.2) puede implicar diferentes tipos de interacciones como por ejemplo: Interacciones multipolar (eléctricas y / o magnéticas) y/o una interacción de intercambio mecánico cuántico. La interacción dominante es fuertemente dependiente de la separación entre los iones donadores y aceptores y la naturaleza de sus funciones de onda. Para las interacciones eléctricas multipolar, el mecanismo de transferencia de energía puede ser clasificado en varios tipos de acuerdo con el tipo de las transiciones involucradas entre el donante (D) y el aceptor (A). Hay interacciones de tipo dipolo-dipolo eléctrico (d-d) cuando las transiciones entre D y A son ambas de carácter dipolo eléctrico. Estos procesos corresponden, en general, al orden de alcance más largo y la probabilidad de transferencia varía con $1/R^6$, donde R es la separación entre D y A. Otras interacciones eléctricas multipolar sólo son relevantes a distancias más cortas: interacción dipolo-cuadrupolo (d-q), la cual varía con $1/R^8$, mientras que la interacción cuadrupolo-cuadrupolo varía con $1/R^{10}$. La dependencia sobre la probabilidad de transferencia de energía por interacciones multipolar como una función de R se puede escribir de la siguiente manera:

$$P_t = \frac{\alpha_{dd}}{R^6} + \frac{\alpha_{dq}}{R^8} + \frac{\alpha_{qq}}{R^{10}} + \dots \quad \text{Ec. 2.2}$$

Donde los factores α_{dd} , α_{dq} y α_{qq} que ponderan las diferentes interacciones dependen de la diferentes magnitudes espectroscópicas de los centros D y A, incluyendo el factor de superposición dado en la ecuación (2.2) (Henderson e Imbusch, 1989). Si las transiciones dipolo eléctrico son permitidas para los centros D y A, sucede que $\alpha_{dd} > \alpha_{dq} > \alpha_{qq}$, y así la interacción dipolo-dipolo es dominante. Sin embargo, si las transiciones dipolo eléctricas no están completamente permitidas ni para el D ni para los centros A, es probable que los procesos de interacción de orden superior, d-q o q-q, tendrán mayores probabilidades de transferencia a distancias cortas debido al exponente de orden superior de R. Las probabilidades de transferencia de energía debido a las interacciones magnéticas multipolar también se comportan de una manera similar a las interacciones eléctricas multipolar. Así, la probabilidad de transferencia para una interacción dipolo-dipolo magnético también varía con $1/R^6$, y las interacciones magnéticas de orden superior son sólo influyentes a distancias

cortas. En cualquier caso, las interacciones magnéticas multipolar son siempre mucho menos importantes que las eléctricas.

Interacciones de intercambio sólo se producen si los iones donante y aceptor son lo suficientemente cerca para que allá una superposición directa de sus funciones de onda electrónicas. Por consiguiente, la transferencia de energía debido a las interacciones de intercambio mecánico cuántico entre los iones D y A es sólo importante a distancias muy cortas (posiciones de vecinos más cercanos). De hecho, la probabilidad de transferencia varía de forma similar a la superposición de las funciones de onda: $P_t \propto e^{-2R/L}$, donde L es un promedio de los radios de los iones D* y A ($L \approx 10^{-10}$ m). Cualquiera que sea el mecanismo particular de transferencia de energía, el tiempo de vida de la luminiscencia del centro donante, τ_D , se ve afectado como resultado de cualquier proceso de transferencia del ion aceptor. Por lo tanto, el tiempo de vida del donante puede ser escrito como:

$$\frac{1}{\tau_D} = \frac{1}{\tau_{D_0}} + A_{nr} + P_t \quad \text{Ec. 2.3}$$

Donde τ_{D_0} es el tiempo de vida de la luminiscencia del ion donante libre (D), A_{nr} es la tasa de relajación no-radiativa debido a la relajación multifonón, y P_t es la tasa de transferencia debido a la transferencia de energía. La expresión vista en la Ec. 2.3 es solo útil para relajaciones desde un único nivel emisor y en sistemas que no presenten retroalimentación (*back-transfer*). Por las restricciones anteriores se puede decir que la Ec. 2.3 no aplica en la mayoría de los casos reales y el decaimiento de la intensidad como una función del tiempo $I(t)$ del ion donador no es siempre una simple exponencial. Esto se debe a la distribución estadística de los iones D y A en los sistemas reales, que produce una distribución estadística de las distancias D-A. Como resultado, la tasa de transferencia no es totalmente homogéneo, dando lugar a curvas no exponenciales. Los decaimientos de la intensidad luminiscente como una función del tiempo $I(t)$ llevan información muy útil sobre la naturaleza del proceso de interacción. Suponiendo que los aceptores A se distribuyen aleatoriamente a diferentes distancias de los centros donantes D, los científicos japoneses Inokuti y Hirayama (1965) investigaron las diferentes formas de las curvas de tiempo de decaimiento para el donante ($I(t)$) para las diferentes interacciones multipolares y también para las interacciones de intercambio. Para las interacciones eléctricas multipolar, la forma de $I(t)$ está dada por:

$$I(t) = I(0) \exp \left[-\frac{t}{\tau_D} - \Gamma \left(1 - \frac{3}{s} \right) \frac{C}{C_0} \left(\frac{t}{\tau_D} \right)^{3/s} \right], \quad s = 6, 8, 10 \quad \text{Ec. 2.4}$$

Donde Γ es la función gamma, C es la concentración de los centros aceptor A, C_0 es una concentración crítica del aceptor (A) para la cual la probabilidad de transferencia, P_t , es igual a la probabilidad de emisión del donante (D), $1/\tau_D$, y s es un factor que es 6 para transferencia de energía por procesos d-d, 8 para la transferencia de energía por procesos d-q, y 10 para la transferencia de energía por procesos q-q. La transferencia de energía entre centros donantes (D-D) y / o centros aceptor (A - A) también puede tener lugar. La transferencia de energía entre centros del mismo tipo es muy a menudo llamada migración de energía, ya que la energía de excitación puede migrar a través de varios iones. Si se considera la migración de energía entre iones semejantes, además del proceso de transferencia de energía D-A y retroalimentación (*back-transfer*) la complejidad del problema aumenta considerablemente como consecuencia de los procesos de transferencia de energía y es necesario emplear herramientas como las ecuaciones de razón para poder comprender estos procesos (Ver sección 2.2).

2.1.2.1 La concentración de atenuación de la luminiscencia o *Quenching*

En principio, un aumento de la concentración de un centro luminiscente dentro de un material debe ir acompañado en un aumento de la intensidad de la luz emitida al ser estimulado, debido al correspondiente aumento de la eficiencia de absorción. Sin embargo, este comportamiento sólo se produce hasta una cierta concentración crítica de los centros luminiscentes. Por encima de esta concentración, la intensidad de la luminiscencia comienza a disminuir. Este proceso se conoce como concentración de atenuación de la luminiscencia o en inglés *Quenching*. La figura 2.4 muestra una manifestación de este efecto para la luminiscencia infrarroja principal (Alrededor de 1,5 μm) de iones Er^{3+} en cristales de capa de CaF_2 (cristales crecidos por moléculas Epitaxia de haz) (Daran et al., 1994).

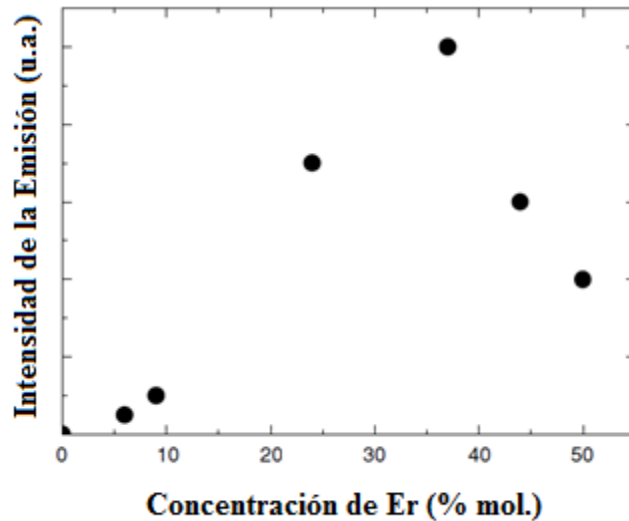


Figura 2. 4. Integral del espectro de emisión de los iones de Er^{3+} (en el rango de infrarrojo desde 1.5 a 1.6 μm) como una función de la concentración dentro de en una matriz de CaF_2 [Daran, E, et al., 1994].

En esta figura, la intensidad de emisión infrarroja de los iones Er^{3+} dentro de la matriz de CaF_2 se muestra como una función de la concentración del ion ópticamente activo, la intensidad de la excitación se mantuvo fija [Daran, E, et al., 1994]. Para concentraciones menores o iguales a un 35% de Er la integral del espectro de emisión infrarroja creció de manera monotónica. A niveles de concentración superior a un 35% la luminiscencia disminuye, de modo que por encima de una concentración de Er del 50% la emisión no puede ser detectada. En general, el origen de la concentración de *Quenching* se vincula a la transferencia de energía efectiva entre los centros luminiscentes desde uno previamente excitado a uno en estado relajado a una distancia crítica [Solé, J. et al., 2005]. La concentración del *Quenching* comienza a una cierta concentración de centros para lo cual hay una suficiente reducción de la distancia promedio entre estos para favorecer la transferencia de energía. Dos mecanismos se invocan generalmente para explicar la extinción de la concentración de luminiscencia:

(I) Transferencia de energía eficiente entre centros ópticos, la energía de excitación puede migrar a un gran número de centros luminiscente antes de ser emitida. Sin embargo, incluso para el más puro cristales, siempre hay una cierta concentración de defectos o iones que

actúan como aceptores, de modo que la energía de excitación puede finalmente ser transferida a uno de ellos. Estos centros pueden relajarse a su estado fundamental mediante la emisión de múltiples fotones de energía en la región del infrarrojo. Por lo tanto, actúan como un sumidero de energía dentro de la cadena de transferencia y por lo que la luminiscencia se apaga, como se ilustra en la figura 2.4 (a). Estos tipos de centros se llaman aniquiladores o trampas de atenuación.

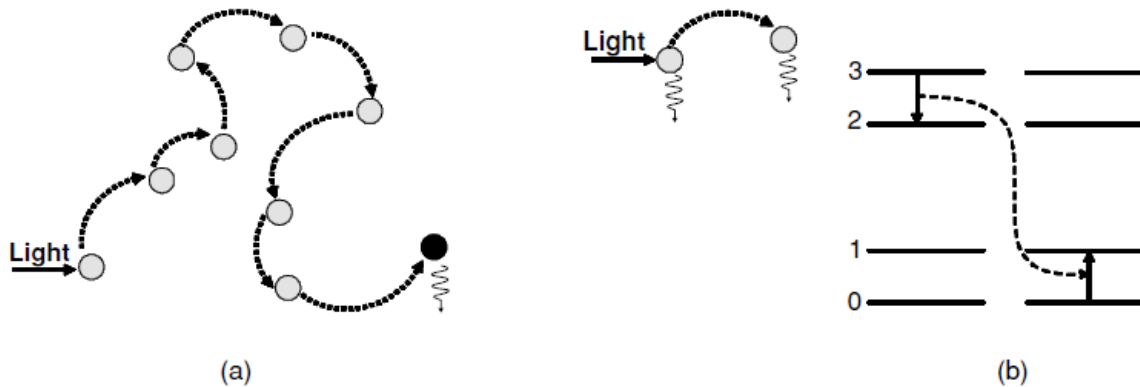


Figura 2. 5. Mecanismos de relajación no-radiativa ligados al Quenching: (a) Migración de energía donores-aceptores (círculos grises) y aniquiladores (Círculo negro); (b) relajación cruzada (cross-relaxation) entre un par de centros ópticos de naturaleza semejante.

(II) La concentración del Quenching también puede producirse sin la migración de energía de excitación entre los centros luminiscentes. Esto ocurre cuando la energía de excitación se pierde desde el estado excitado del emisor a través de un mecanismo de relajación cruzada (*cross-relaxation*). Este tipo de mecanismo de relajación no-radiativo se produce por la transferencia de energía resonante entre dos centros ópticos idénticos adyacentes. La figura 2.4 (b) muestra un esquema simple de transferencia de energía no-radiativa conocida como relajación cruzada o *cross-relaxation*. Nosotros suponemos que para los centros ópticos aislados la emisión radiativa dominante es ($P_1^3 \rightarrow P_1^0$) desde el nivel 3. Sin embargo, para dos centros ópticos cercanos con similar energía resonante puede ocurrir un mecanismo de transferencia en el que uno de los centros (el que actúa como donante) le transfiere parte de su energía de excitación al otro centro (El que actúa como aceptor). Esta transferencia resonante se hace posible debido a la particular disposición de los niveles de energía, en la

que la energía para la transición ($P_1^3 \rightarrow P_1^2$) es igual a la de la transición ($P_2^0 \rightarrow P_2^1$), dando como resultado global ($P_1^3, P_2^0 \rightarrow P_1^2, P_2^1$). Entonces, a partir de estos estados una relajación radiativa o no-radiativa con energías distintas a $\Delta E = E_3 - E_0$ se podrían detectar; tomando en cuenta que la emisión caracterizada con la transición ($P_1^3 \rightarrow P_1^0$) será atenuada.

Como la concentración del *Quenching* se deriva de los procesos de transferencia de energía los tiempos de vida de la luminiscencia de los centros ópticamente activos pueden ser reducidos. Vale la pena resaltar que los tiempos de vida de la luminiscencia son más fáciles de medir que la eficiencia cuántica. De hecho, la forma más fácil de detectar la concentración del *Quenching* es detectando la disminución del tiempo de vida efectivo como una función de la concentración. Por último, es importante mencionar que además de la posibilidad de transferencia de energía, una alta concentración de centros ópticos pueden conducir a nuevos tipos de centros luminiscentes, como los conglomerados, que son producto de la agregación o coagulación de centros ópticos individuales. Así, estos nuevos centros ópticos pueden tener unos niveles energéticos diferentes al de los centros aislados, dando lugar a absorción y emisión *in-situ*. Éste es, otro mecanismo indirectamente relacionado a la concentración del *Quenching*. En esta tesis se estudió la concentración del *Quenching* empleando ecuaciones de razón macroscópicas para el sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, esto se debió a la gran complejidad de mecanismos que rodea la dinámica luminiscente de estos sistemas. Lo anterior será visto en el capítulo 4.

2.2. ECUACIONES DE RAZÓN MACROSCÓPICAS

Una de las herramientas tradicionales para estudiar los procesos luminiscentes consiste en el empleo de ecuaciones de razón. En este tipo de métodos, se estudia la densidad de población de cada nivel energético involucrado. Para ser más explícito, las ecuaciones de razón conforman un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas, que por lo regular son de carácter no lineal (ODEs). Existen dos formas clásicas de visualizar las ecuaciones de razón, en su forma estacionaria o de forma dinámica. Las soluciones de las ecuaciones estacionarias son ampliamente utilizadas en el área de espectroscopia para estudiar el comportamiento de las poblaciones o intensidades de cada nivel energético. El término “estacionario” indica que la suma de la población de cada uno de los eventos tanto de creación como aniquilación son

iguales en función del tiempo, lo anterior se observaría como una derivada de la población respecto al tiempo igual a cero. Experimentalmente, un sistema estacionario se alcanza cuando a nuestro material se le bombea con un haz continuo hasta que las densidades de población alcanzan un valor constante (estacionario) y por tanto su derivada en el tiempo es cero. Esta aproximación simplifica de manera considerable la solución de las ODEs convirtiéndolo a un simple sistema de ecuaciones no lineales homogéneas, que en algunos casos puede resolver de forma algebraica. Esta supuesta ventaja limita su uso, es decir, imposibilita el estudio temporal de las densidades poblacionales.

Para estudiar las curvas de decaimiento es necesario estudiar la dinámica temporal de las poblaciones, lo cual se logra resolviendo las ODEs. La solución de las ecuaciones de razón macroscópicas considerando la evolución temporal nos ayuda para estudiar tanto la intensidad como las curvas de decaimiento. Dependiendo del experimento y de las necesidades de investigación se puede seleccionar las ecuaciones dependientes del tiempo o de las ecuaciones estacionarias. Esta herramienta es fundamental para estudiar sistemas más complejos que los vistos hasta ahora, en especial sistemas que poseen múltiples niveles emisores además de complejos entramados de transferencia de energía. Un claro ejemplo de estos sistemas basados en matrices óxidos metálicos contaminadas con iones de tierras raras trivalentes.

2.3. LAS TIERRAS RARAS

Los iones lantánidos están conformados por los elementos que se sitúan en la tabla periódica después del lantano: desde el elemento cerio (número atómico 58), que tiene una configuración electrónica externa $5s^2 5p^6 5d^1 4f^1 6s^2$, al elemento iterbio (número atómico 70), con una configuración electrónica externa $5s^2 5p^6 4f^{14} 6s^2$. Estos átomos se incorporan generalmente en cristales como cationes divalentes o trivalentes. En los iones trivalentes 5d, 6s y algunos 4f electrones se eliminan y por lo tanto los iones (Ln^{3+}) se ocupan de las transiciones entre subniveles de energía electrónica de la $4f^n$ configuración electrónica. Los iones lantánidos divalentes contienen un electrón más f (Por ejemplo, el ion Eu^{2+} tiene la misma configuración electrónica que el ion Gd^{3+} el siguiente elemento en la tabla periódica),

pero en desacuerdo con los iones trivalentes, que muestran las transiciones tipo ópticas interconfiguracionales $f \rightarrow d$.

2.3.1 Iones de tierras raras trivalentes: Los diagramas de Dieke.

Los iones lantánidos trivalentes tienen una configuración electrónica externa $5s^2 5p^6 4f^n$, donde n varía desde 1 (Ce^{3+}) hasta 13 (Yb^{3+}) e indica el número de electrones en la capa $4f$ externa. Los electrones $4f^n$ son los electrones de valencia responsables de las transiciones ópticas. Estos electrones de valencia están protegidos por los orbitales más externos $5s$ y $5p$. Debido a este efecto de blindaje, los electrones de valencia de los iones trivalentes de tierras raras son afectados débilmente por los iones ligandos dentro de los cristales; una situación que corresponde al caso de un potencial de campo cristalino débil. En consecuencia, la interacción espín-orbital de los iones libres es el factor dominante en el hamiltoniano en comparación al término de interacción de campo cristalino. Esto hace que los estados $^{2S+1}L_J$ de los iones (Ln^{3+}) sean ligeramente perturbado cuando estos iones se incorporan en cristales.

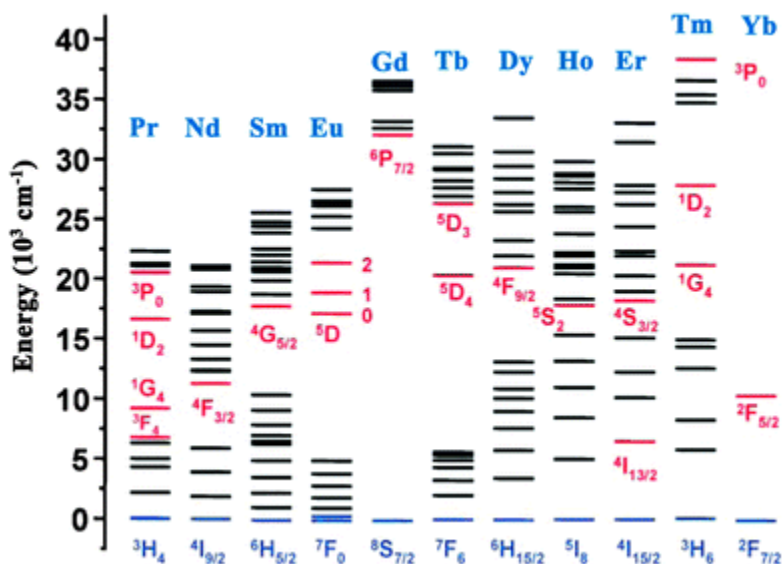


Figura 2. 6. Diagrama de niveles energéticos $4f^n$ para iones Ln^{3+} . Los niveles con mayor probabilidad de emitir están de color rojo, los niveles basales están indicado en color azul [Liu, Y., et al., 2013].

El efecto del campo de cristal puede producir un ligero cambio en la energía de la transición además de provocar el desdoblamiento de los estados degenerados produciendo niveles adicionales. Sin embargo, la magnitud de este cambio y la energía de división son mucho más pequeños que la separación de las transiciones espín-orbital, y por lo tanto, los espectros ópticos de los iones Ln^{3+} son bastante similares a los esperados para los iones libres. Además, esto implica que las líneas principales de emisión vistas en el espectro de iones (Ln^{3+}) dentro de un cristal son similares a las líneas de emisión del mismo ion dentro de otra matriz hospedera. De hecho, la interpretación de los espectros de absorción y de luminiscencia de iones lantánido (Ln^{3+}) en cristales es basados en las mediciones espectrales sistemáticas realizadas en una matriz anfitrión particular, el cloruro lantano (LaCl_3). Estos espectros fueron obtenidos por Dieke y colaboradores (1968) y proporcionan un famoso diagrama de nivel de energía, llamado diagrama de Dieke. Este diagrama muestra la energía de los estados $^{2S+1}\text{L}_J$ para los iones (Ln^{3+}) en LaCl_3 . La anchura de cada estado indica la magnitud de la división del campo de cristal, mientras que el baricentro de cada multiplete da la ubicación aproximada del nivel $^{2S+1}\text{L}_J$ correspondiente ion libre. La división de energía y el baricentro de los niveles de energía $^{2S+1}\text{L}_J$ para un ion Ln^{3+} puede cambiar ligeramente cuando se incorpora en cristales distintos al LaCl_3 , pero las características básicas de su diagrama de nivel de energía permanecen sin cambios. Según su degeneración, el número máximo de componentes divididos para cada nivel $^{2S+1}\text{L}_J$ es $(2J + 1)$ para el entero J , o $(J + 1/2)$ para el medio entero. Sin embargo, el número real de los componentes se determina por la simetría local alrededor del ion Ln^{3+} en el cristal.

El diagrama Dieke también proporciona información muy útil para predecir y/o para realizar una asignación apropiada de los espectros de emisión correspondientes a los cristales dopados con iones trivalentes de tierras raras. En el diagrama de Dieke (Figura 2.5) podemos observar que algunos estados de energía están marcados con color rojo. Aquellos estados marcados corresponden a niveles con mayor probabilidad de emisión de luz (niveles a partir de los cuales una relajación directa produce una emisión luminiscente). Por otro lado, los demás niveles de energía son aquellos de los que no se ha observado la emisión directa de luz (podrían dar lugar a la luminiscencia, pero es mayor la probabilidad a que se relajen al nivel inferior inmediato de manera no-radiativa) [Solé, J. et al., 2005; Liu, Y., et al., 2013].

2.3.1.2 Transiciones no-radiativas en los iones de tierra raras: la ley de la brecha energética

En el diagrama de Dieke, que se utiliza para interpretar los espectros de iones de tierras raras trivalentes (Figura 2.5.), se hizo hincapié en los niveles de emisión marcados en rojo. Una inspección de este diagrama también muestra una variedad de niveles que no emiten luz. De estos niveles, la tasa no radiante es claramente dominante sobre la tasa radiativa y allí no se aprecia una emisión directa. La probabilidad de emisión radiativa directa del nivel de energía excitado de un ion Ln^{3+} está fuertemente relacionado con la separación de energía entre este nivel y el nivel inmediatamente inferior. Llamamos a esta separación de energía la brecha de energía. Una inspección del diagrama de Dieke nos revela que, en general, desde niveles de energía con un bajo intervalo de energía, la relajación es sobre todo los niveles de energía con un gran intervalo de energía son los niveles de emisión de luz. La tasa de relajación no-radiativa, A_{nr} , de un nivel excitado en los Ln^{3+} está también fuertemente relacionada con la correspondiente brecha energética entre niveles. Los estudios sistemáticos realizados sobre diferentes iones Ln^{3+} en diferentes cristales del huésped han demostrado experimentalmente que la tasa de emisión de fonones, o tasa de emisión multifonón, de un determinado nivel de energía disminuye exponencialmente con la brecha energética correspondiente. Este comportamiento se puede expresar de la siguiente manera:

$$A_{nr} = A_{nr}(0)e^{-\alpha\Delta E} \quad \text{Ec. 2.5}$$

Donde $A_{nr}(0)$ (s^{-1}) y α (cm) son constantes que dependen del material huésped, pero no del ión trivalente de tierras raras, y ΔE es la brecha energética de una transición electrónica dada para cada ion Ln^{3+} (Ver Figura 2.6). Esta ley experimental se conoce como La ley de la brecha de energía y se manifiesta experimentalmente cuando se utiliza una baja concentración de ion dopante en un cristal. La ley de la brecha energética es claramente evidente en la figura 2.6, que muestra algunos valores de A_{nr} de diferentes niveles de energía, de diferentes iones de Ln^{3+} en función de sus correspondientes valores de intervalo de energía en LaCl_3 , LaF_3 y Y_2O_3 .

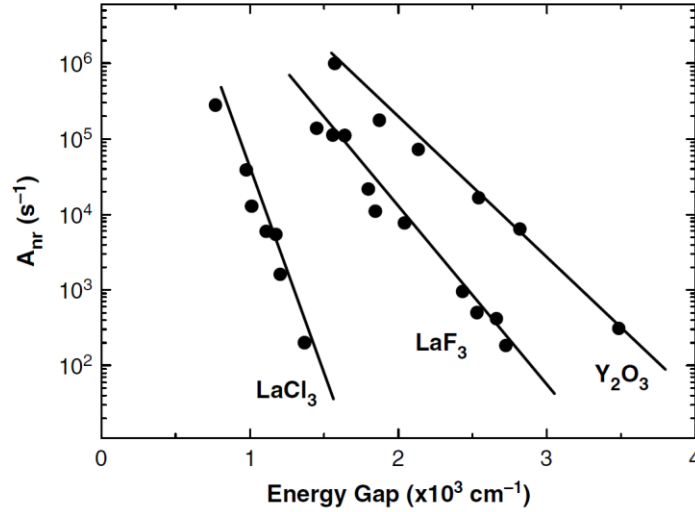


Figura 2. 7. Los valores medidos de la tasa de relajación no-radiativa, A_{nr} , en función del band-gap para diferentes iones de tierras raras trivalentes en tres matrices cristalinas LaCl_3 (260 cm^{-1}), LaF_3 (350 cm^{-1}) y Y_2O_3 ($430\text{-}550 \text{ cm}^{-1}$).

Para cada uno de estos materiales, la tasa de relajación no-radiativa disminuye exponencialmente con la brecha de energía, de acuerdo con la ecuación (2.5). Es importante recordar que la ley de la brecha energética da la tasa no-radiativa de cada nivel energético del ion Ln^{3+} en un material dado sólo por el conocimiento de su brecha energética, ya sea el tipo de ion o la naturaleza del nivel electrónico emisor. Este aspecto es una consecuencia de la interacción débil ion-red cristalina característica de los iones Ln^{3+} . De hecho, cuanto mayor es la brecha de energía, un mayor número de fonones son necesarios para “brincar” la brecha energética, y por lo tanto, mayor es el orden del proceso de perturbación. Al mismo tiempo, sabemos que cuanto mayor sea el orden del proceso de perturbación, menor es la probabilidad de que la relajación sea debida a la emisión multifonónica. Por el mismo razonamiento, los fonones que se espera que participen en el proceso de relajación no-radiativa son los fonones de mayor energía con un valor significativo de densidad de estados. Estos fonones activos, que son responsables de la radiación no-radiativa, se llaman generalmente fonones eficaces. Por lo tanto, el número de fonones, p , involucrados en un proceso de relajación multifonón de un nivel de energía dado se encuentra dividiendo la brecha energética correspondiente por la energía efectiva del fonón; $p = \Delta E / \hbar \omega$. Esto nos permite reescribir la ley de la brecha de energía (Ecuación 2.5) en términos de p y la energía efectiva del fonón:

$$A_{nr} = A_{nr}(0)e^{-(\alpha\hbar\omega)p} \quad \text{Ec. 2.6}$$

El rango de las tasas de decaimiento radiativo típicas de iones Ln^{3+} en cristales esta aproximadamente entre $10^2 - 10^4 \text{ s}^{-1}$, por ejemplo, podemos ver que para LaCl_3 , los procesos no-radiativos son procesos que implican menos de cuatro fonones efectivos. Por otro lado, la relajación de los niveles de energía que requieren más de unos cinco fonones efectivos se produce principalmente por luminiscencia. Es importante recalcar que la tendencia en el diseño de nuevos materiales luminiscentes eficientes basados en iones Ln^{3+} se dirige hacia la búsqueda de materiales hospederos de baja energía de fonón. Finalmente, es importante recordar que la ley de la tasa no-radiativa descrita por las ecuaciones (2.5) y (2.6) sólo son válidas para iones Ln^{3+} . Esta es una consecuencia de las interacciones débiles del tipo ión-red cristalina para estos iones, lo anterior nos permite decir que el parámetro de Huang-Rhys es $S \approx 0$ [Solé, J. et al., 2005].

2.3.2 El ion Europio (III)

Una de las aplicaciones más comunes de los iones Eu^{3+} son en las marcas de los billetes, siendo la más emblemática en los Euros, el cuál al ser iluminado con una lámpara UV emite luz de color rojo, y de esta manera se diferencia con las falsificaciones que no pueden emitir bajo éste estímulo. Otra aplicación es la tecnología óptica; cuando un plástico es dopado con europio este ha utilizado como material láser, los óxidos metálicos dopados con Eu^{3+} adquieren la capacidad de emitir azul y verde (Eu^{2+}) o rojo (Eu^{3+}). Los materiales activados con iones europio son empleados en la tecnología de iluminación y marcaje por ejemplo las bombillas de bajo consumo contienen fósforos activados con iones europio para dar una luz más natural, equilibrando la luz azul (fría) con un poco de luz roja (caliente).

El Eu^{3+} , tiene una intensa emisión luminiscente roja, debido a las transiciones ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, ($J=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$), niveles de la configuración $4f^6$. Puesto que el nivel ${}^5\text{D}_0$ no representa desdoblamiento por influencia del campo cristalino ($J=0$), el desdoblamiento de la transición de emisión, lleva al desdoblamiento del campo cristalino de los niveles ${}^7\text{F}_J$ ($2 \times 2 + 1 = 5$). La emisión ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ es posee elevadas probabilidades de emisión radiativa dada la elevada brecha energética ($\Delta E_{\min} \approx 11000 \text{ cm}^{-1}$) que hay entre los niveles energéticos, estas

condiciones son las apropiadas para sobrevivir a las probabilidades de transición de las características espectrales de las tierras raras. Si el ion de Eu^{3+} ocupa una posición en la red cristalina con simetría de inversión, las transiciones ópticas entre los niveles de la configuración $4f^n$, estarán estrictamente prohibidas como transiciones dipolares eléctricas. Sin embargo, estas pueden llevarse a cabo como transiciones dipolares eléctricas siempre y cuando se cumpla que la operación de plano de inversión no pueda ser llevada. Sin embargo, estas pueden llevarse a cabo como transiciones dipolares magnéticas, las cuales obedecen la regla de selección $\Delta J=0, \pm 1$, ($J=0 \rightarrow J=0$ está prohibida).

Si no hay simetría de inversión en el sitio donde se encuentra el ion, los componentes impares del campo cristalino pueden mezclarse con estado de paridad opuesta dentro de los niveles de la configuración $4f^6$. Así, las transiciones dipolares eléctricas no están estrictamente prohibidas y aparecen en el espectro como débiles líneas, las llamadas transiciones dipolares eléctricas forzadas.

Aquellas transiciones con $\Delta J=0, \pm 2$, son especialmente sensibles a este efecto. Incluso para pequeñas desviaciones de la simetría de inversión, aparecen predominantemente en el espectro.

2.4 MEDICIÓN DE PROPIEDADES

A continuación veremos un breve fundamento teórico de las principales técnicas de caracterización empleadas para los materiales estudiados en esta tesis.

2.4.1 Estructuras atómicas

En primer lugar para entender una nanoestructura, debemos aprender sobre su estructura; lo que significa que debemos determinar los tipos de átomos que lo constituyen sus *building blocks* y como estos átomos se ordenan relativamente entre sí. Las nanoestructuras son mayoritariamente cristalinas, lo que significa que sus miles de átomos presentan un ordenamiento regular en el espacio, en lo que se denomina red cristalina. Esta red se puede describir mediante la asignación de las posiciones de los átomos en una celda unidad, de manera que desde la red en su conjunto surge una especie de replicación continua de esta celda unidad a través del espacio. La Figura 2.8 representa las celdas unidad de cuatro sistemas

crystalinos en dos dimensiones, y los parámetros característicos a , b y θ de estos sistemas están listados en la Tabla 2.1. Hay 17 estructuras cristalinas posibles, llamadas grupos espaciales, lo que significa 17 posibles ordenamientos de átomos en celdas unidades de dos dimensiones, y que están distribuidos entre los cuatro sistemas cristalinos como se indica en la columna 4 de la Tabla 2.1. Resulta de especial interés la forma más eficiente que se ordenan átomos idénticos en una superficie, que corresponden al sistema hexagonal mostrado en la Figura (huecos octa y tetra) [Poole, C. y Owens F., 2007].

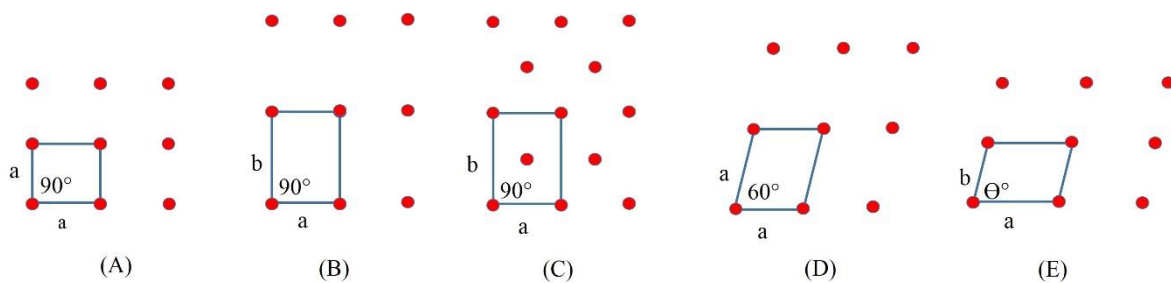


Figura 2. 8. Las cinco redes de Bravais que tienen lugar en dos dimensiones, con las celdas unidad mostradas: cuadrada (a), rectangular primitiva (b), rectangular centrada (c), hexagonal (d) y oblicua (e).

En tres dimensiones, la situación es mucho más compleja. Ahora hay tres parámetros de red a , b y c , para las tres dimensiones con respecto x , y y z , con respecto a los ángulos α , β , γ entre ellos (α entre b y c , etc.). Hay siete sistemas cristalinos en tres dimensiones con un total de 230 grupos espaciales distribuidos entre estos sistemas de la manera en que se indica en la columna 4 de la Tabla 2.1. El objeto del análisis de la estructura cristalina es distinguir la simetría y el grupo espacial, determinar los valores de los parámetros y los ángulos de red, e identificar las posiciones de los átomos en la celda unidad.

Tabla 2.1. Sistemas cristalinos y los números asociados de grupos espaciales en dos y tres dimensiones.^a

Dimensión	Sistema	Condiciones	Grupos espaciales
2	Oblicuo	$a \neq b, \gamma \neq 90^\circ$ (o $a = b, \gamma \neq 90^\circ, 120^\circ$)	2
2	Rectangular	$a \neq b,$ $\gamma = 90^\circ$	7
2	Cuadrado	$a = b,$ $\gamma = 90^\circ$	3
2	Hexagonal	$a \neq b,$ $\gamma = 120^\circ$	5
3	Triclínico	$a \neq b \neq c,$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	2
3	Monoclínico	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	13
3	Ortorrómbico	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	59
3	Tetragonal	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	68
3	Trigonal	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$	25
3	Hexagonal	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$	27
3	Cúbico	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	36

^a Hay 17 grupos espaciales bidimensionales y 230 grupos espaciales tridimensionales.

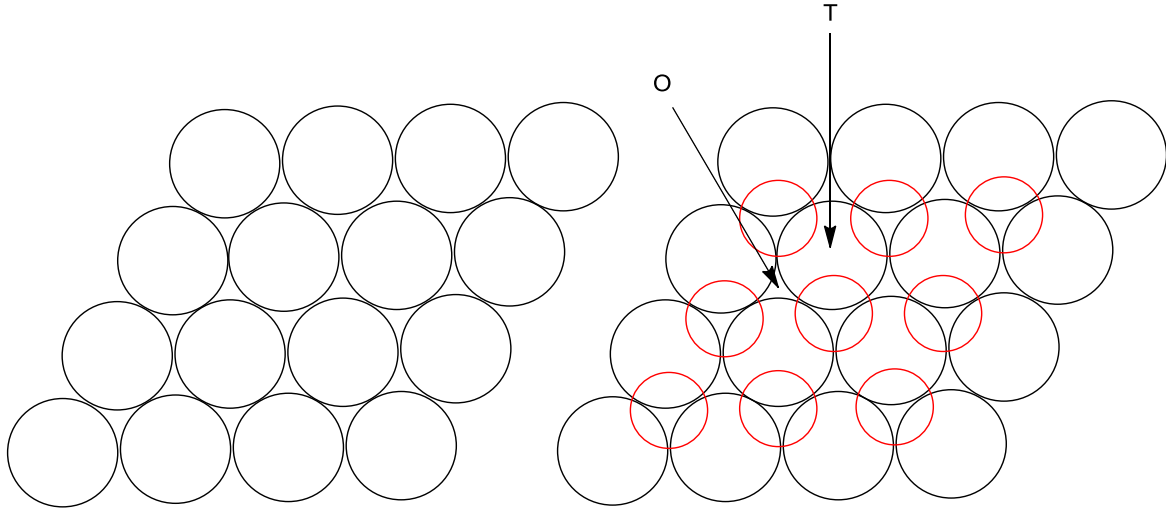


Figura 2. 9. *Empaquetamiento compacto de esferas sobre una superficie plana: de una monocapa (a); con una segunda capa añadida (b). La localización de un sitio octaédrico se ha indicado con la letra X, y la posición de un sitio tetraédrico se ha indicado con una T en el esquema (b).*

Algunos casos especiales de estructuras cristalinas son importantes para los nanocristales, como aquellas que implican las celdas unidad del cúbico simple (CS), la cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y el cúbico centrada en las caras (FCC). Otro ordenamiento estructural importante viene dado por el empaquetamiento de capas hexagonales planas de la forma representada en la Figura (2.9-b), que para un cristal monoatómica (un solo átomo) ofrece la mayor densidad de ordenamiento o empaquetamiento más compacto de esferas idénticas. Si la tercera capa se coloca directamente sobre las posiciones de la primera, la cuarta directamente sobre la segunda, y así sucesivamente, en una secuencia del tipo A-B-A-B-... se obtiene una estructura con un empaquetamiento hexagonal compacto (HCP). Por otro lado, este empaquetamiento se realiza colocando una tercera capa en una tercera posición y la cuarta capa sobre la primera, el resultado es una secuencia A-B-C-A-B-C-A-... y la estructura es FCC. Este último es el empaquetamiento más común en los nanocristales.

2.4.2 Cristalografía y difracción de rayos X (DRX)

Para determinar la estructura de un cristal y, por tanto, para tener certeza de las posiciones de los átomos en la red, se utiliza un haz colimado de rayos X, dirigido sobre el cristal, y se miden los ángulos a los que el rayo es difractado. La longitud de onda λ de los rayos X, expresada en nanómetros, se encuentra relacionada con la energía e rayos X expresada en unidades de kiloelectron-voltios (keV) mediante la expresión [Poole, C. y Owens F., 2007]:

$$\lambda = \frac{1240}{E} nm \quad \text{Ec. 2.7}$$

Habitualmente el rayo se fija tanto en dirección como en energía y se rota el cristal bajo estudio alrededor de un amplio intervalo de ángulos para poder registrar el difractograma, el cual se denomina registro difractométrico o barrido de difracción de rayos X. Cada señal de rayos X detectado corresponde a una reflexión coherente, llamada reflexión de Bragg, que proviene de los sucesivos planos del cristal para los que se cumple la ley de Bragg

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Ec. 2.8}$$

Cada plana cristalográfico tiene tres índices h, k y l , para un cristal cúbico corresponden a las relaciones de los puntos a los que los planos interceptan los ejes de coordenadas cartesianas x, y y z . La distancia d entre los planos cristalográficos para los índices hkl para una red cúbica simple con parámetro de red a , presenta una forma particularmente simple

$$d = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad \text{Ec. 2.9}$$

Por lo que planos con índices superiores presentan mayores ángulos θ de difracción de Bragg. Por ejemplo la distancia d para los planos 110 y 120, donde el índice $l=0$ corresponde

a los planos que son paralelos a la dirección z , al evaluar la ecuación (2.8) resulta evidente que los planos con índices superiores se encuentran más cercano este si, en concordancia con la ecuación (2.8), de manera que tienen mayores ángulos de Bragg, según la ecuación (2.8). Las amplitudes de las líneas de rayos X de diferentes planos cristalográficos también dependen de los índices hkl , con algunos planos con amplitud cero, y estas amplitudes relativas ayudan a identificar el tipo de estructura. Por ejemplo, para una red monoatómica centrada en el cuerpo, los únicos planos que producen picos de difracción observables son aquellos que $h+k+l=n$, un entero par, y para una red cúbica centrada en las caras los únicos picos de difracción observables, presentan todos los enteros impares o todos los pares.

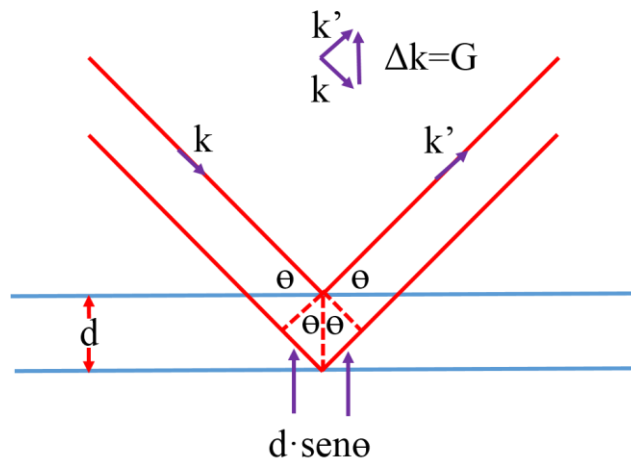


Figura 2. 10. Reflexiones del haz de rayos X incidente a un ángulo θ de dos planos paralelos separados entre sí por una distancia d . Se indica la diferencia en la longitud del paso $2d\text{sen}\theta$ de los dos planos.

Para obtener una estructura cristalina completa, es necesario ajustar un método a los datos experimentales por medio del método de los mínimos cuadrados, los detalles a este proceso se muestran a continuación.

2.4.2.1 Indexación de las líneas de difracción y cálculo de parámetros de red

Se puede demostrar que la distancia entre planos de la familia hkl se relaciona con los parámetros de red de acuerdo con la expresión [Pérez, G., et al., 2011]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad \text{Ec. 2.10}$$

La última igualdad es para redes cúbicas. La ley de Bragg (Ec. 2.8) se puede escribir (para difracción de orden $n=1$) como:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{\lambda^2} \text{sen}^2 \theta \quad \text{Ec. 2.11}$$

$$\text{sen}^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad \text{Ec. 2.12}$$

De la cual se obtiene

$$\frac{\text{sen}^2 \theta}{(h^2 + k^2 + l^2)} = \frac{\text{sen}^2 \theta}{s} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad \text{Ec. 2.13}$$

Para ajustar los datos experimentales al valor “verdadero” es necesario emplear un método numérico, dicho procedimiento es conocido como método de Cohen.

2.4.2.1.1 El método de Cohen

Cohen aplicó el método de los mínimos cuadrados para determinar el mejor parámetro de red. Él utilizó una función de extrapolación tipo:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a}{a} K \cos^2 \theta \quad \text{Ec. 2.14}$$

Tomando el cuadrado de la ecuación de Bragg y luego su diferencial se llega a:

$$\text{sen}^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4d^2} \quad \text{Ec. 2.15}$$

$$\frac{\Delta \text{sen}^2 \theta}{\text{sen}^2 \theta} = -2 \frac{\Delta d}{d} \quad \text{Ec. 2.16}$$

Que al ser comparado con la función de extrapolación se tiene que:

$$\Delta \text{sen}^2 \theta = -2K \text{sen}^2 \theta \cos^2 \theta = -K \text{sen}^2 2\theta \quad \text{Ec. 2.17}$$

$$\Delta \text{sen}^2 \theta = D \text{sen}^2 2\theta \quad \text{Ec. 2.18}$$

Para el caso particular de una red cubica se reescribe como;

$$\text{sen}^2 \theta_{\text{Verd}} = \frac{\lambda^2}{4a_0^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad \text{Ec. 2.19}$$

El cual se toma como el valor verdadero de $\text{sen}^2 \theta$. Luego se trabaja como:

$$\text{sen}^2 \theta_{\text{observ}} - \text{sen}^2 \theta_{\text{Verd}} = \Delta \text{sen}^2 \theta \quad \text{Ec. 2.20}$$

$$\text{sen}^2 \theta - \frac{\lambda^2}{4a_0^2} (h^2 + k^2 + l^2) = \Delta \text{sen}^2 \theta = D \text{sen}^2 \theta \quad \text{Ec. 2.21}$$

$$\text{sen}^2 \theta = C\alpha + A\delta \quad \text{Ec. 2.22}$$

Con:

$$C = \frac{\lambda^2}{4a_0^2}, \alpha = h^2 + k^2 + l^2, A = \frac{D}{10}, \delta = 10 \text{sen}^2 2\theta.$$

Si el difractograma tiene n líneas de difracción tendremos n ecuaciones de la forma que tiene la expresión $a = d/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$. Se aplica ahora mínimos cuadrados para obtener los mejores valores de C (de donde obtenemos el mejor valor de a) y A, y se obtienen las ecuaciones normales dadas por:

$$\sum \alpha \text{sen}^2 \theta = C \sum \alpha^2 + A \sum \alpha \delta \quad \text{Ec. 2.23}$$

$$\sum \delta \text{sen}^2 \theta = C \sum \alpha \delta + A \sum \delta^2 \quad \text{Ec. 2.24}$$

Este es el proceso que se sigue en los diferentes programas que utilizan el Método Rietveld para el cálculo de los mejores parámetros de red. Aquí se hicieron los cálculos utilizando una

función de extrapolación del tipo $\cos 2\theta$, para el caso de medidas con el difractómetro de polvos recordemos que la función de extrapolación es del tipo $\cos 2\theta(1/\sin\theta + 1/\theta)$. Esta última es la que se utiliza en el refinamiento de parámetros de red por el Método Rietveld.

2.4.2.1.2 Función Rietveld para refinamiento

El método Rietveld consiste primero en calcular la intensidad total en cada uno de los puntos del difractograma, es decir si este tienen 5.000 datos, se calculan teóricamente estos 5.000 puntos. La intensidad a calcular en el punto i es dada por [Pérez, G., et al., 2011]:

$$y_{ci} = \mu_m^{-1} \left[\Phi_{rsi} \sum_{\varphi} S_{\varphi} \sum_{h\varphi} J_{h\varphi} L_{p_{h\varphi}} |F_{h\varphi}|^2 G_{h\varphi i} P_h \right] + y_{bi} \quad \text{Ec. 2.25}$$

Donde μ_m es el coeficiente de absorción de la mezcla; Φ_{rsi} es la corrección por “Rugosidad Superficial” en el punto i ; S_{φ} es el factor de escala de la fase φ ; $J_{h\varphi}$ es la multiplicidad del plano hkl de la fase φ ; $L_{p_{h\varphi}}$ es el factor de polarización de Lorentz de la fase φ ; $F_{h\varphi}$ es el factor de estructura asociado al plano hkl de la fase φ ; $G_{h\varphi i}$ es la función de perfil de las líneas de difracción asociadas a los planos hkl de la fase φ ; P_{hi} es el valor de la función de corrección por orientación preferencial del plano hkl ; y y_{bi} es la contribución de la radiación de fondo (background) en i . La sumatoria en φ se refiere a la contribución de todas las fases que existan en la muestra a estudiar y la sumatoria en $h\varphi$ se refiere a la sumatoria del factor de estructura de la fase φ .

El método mediante el cual se comparan los patrones experimental y teórico es un método de mínimos cuadrados. Para esto se calcula una función M de la forma:

$$M = \sum_j \frac{(y_{0j} - y_{cj})^2}{y_{0j}} \quad \text{Ec. 2.26}$$

Siendo y_{oj} y y_{cj} los valores observados (experimentales) y calculados (teóricos), respectivamente. Esta función es minimizada con relación a los M parámetros de refinamiento, de la forma:

$$\frac{\partial M}{\partial P_i} = 0 \quad \text{Ec. 2.27}$$

Siendo P_i cada uno de dichos parámetros. Ejemplos de parámetros de refinamiento son los coeficientes de la expansión en series de la función que describe el background (línea base), el factor de escala, los parámetros de red, los coeficientes en la función de perfil, etc.

2.4.3 Morfología y microscopía TEM

Los haces electrónicos no solo son capaces de proporcionar información cristalográfica sobre las superficies de las nanopartículas [Poole, C. y Owens F., 2007; Williams, D. & Carter, C., 1996], sino que también se pueden utilizar para producir imágenes de las superficies, y desempeñan este papel en los microscopios electrónicos. En un microscopio electrónico de transmisión (TEM), los electrones de una fuente de un cañón de electrones, entran en la muestra, se dispersan al pasar a través de ella se enfocan con un lente de objetivo, se amplifican mediante un lente amplificador (proyector) y finalmente producen la imagen deseada. En la figura (2.10) se puede leer en el mismo orden de izquierda a derecha (Dirección C-TEM). La longitud de onda de los electrones en el haz incidente viene dada por la siguiente expresión:

$$\lambda = \frac{0.0388}{\sqrt{V}} nm \quad \text{Ec. 2.28}$$

Donde la energía adquirida por los electrones es $E=eV$ y V es el voltaje de aceleración expresado en kilovoltios. Si hay átomos pesados muy separados, entonces domina la dispersión, con ángulos de dispersión promedios θ , dados por la expresión $\theta \sim \lambda/d$, donde d

es el diámetro atómico promedio. Para un voltaje de aceleración de 100kV y para un diámetro atómico promedio de 0.15nm, obtenemos $\theta \sim 0.026$ radianes o 1.5° . Las imágenes se forman porque los diferentes átomos interactúan y absorben electrones en diferente extensión. La situación en la que átomos individuales de los elementos pesados se separan más que varios parámetros de red se puede resolver mediante la técnica TEM.

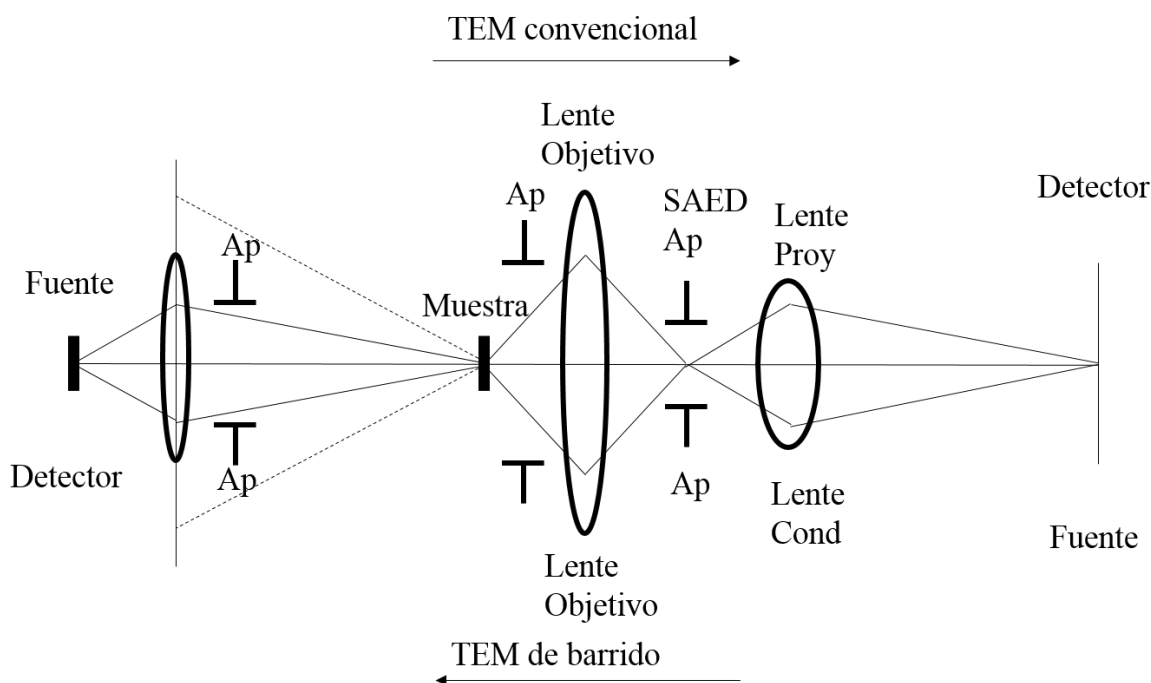


Figura 2. 11. Transmisión convencional (Arriba) y transmisión de barrido (Abajo). Difracción electrónica del área seleccionada (SAED), la apertura (Ap) y porta muestra; Lentes objetivo y proyector (Proy) o condensador (Cond).

Los electrones interactúan con más fuerza con la materia que los rayos X o los neutrones que posean energías o longitudes de onda comparables. Para una dispersión normal de electrones de unos 100keV, la distancia promedio atravesada por los electrones se llama paso libre promedio, que varía desde varias docenas de nanómetros para elementos ligeros hasta decenas, o quizás centenas, de nanómetros para elementos pesados. Los mejores resultados para microscopía electrónica se han obtenido con películas de grosores comparables al paso libre promedio. Películas mucho más finas exhiben una dispersión demasiado pequeña para

poder ofrecer imágenes útiles, mientras que en las películas gruesas domina el fenómeno de dispersión múltiple, que provoca una imagen borrosa y difícil de interpretar.

Un microscopio electrónico de transmisión puede formar imágenes mediante el uso de la difracción electrónica de área seleccionada (SAED), abertura localizada entre los lentes del objetivo y el proyector, como se muestra en la figura (2.10). La parte principales del haz electrónico transmitido por la muestra consisten electrones que no han sufrido dispersión alguna. El haz también contiene electrones que han perdido energía mediante dispersión inelástica, sin desviación de su paso, así como electrones que han sido reflejados por varios planos cristalográficos hkl . Para poder producir lo que se llama una imagen de campo brillante, la abertura se inserta de tal forma que sólo permita que pase el haz de electrón transmitidos sin desviación, como se muestra en la figura (2.11). El detector o la pantalla de visualización observa la imagen de campo brillante. Si la apertura se coloca para seleccionar uno solo de los haces reflejados de un plano particular hkl , como resultado se genera una imagen de campo oscuro en pantalla de visualización. Los detalles de imagen de campo oscuro que se forma pueden depender del haz difractado específico (para un plano hkl particular), que se selecciona para formar la imagen. La figura (2.11) muestra las posiciones donde se encuentra localizado la apertura de campo brillante (BF) y de campo oscuro (DF).

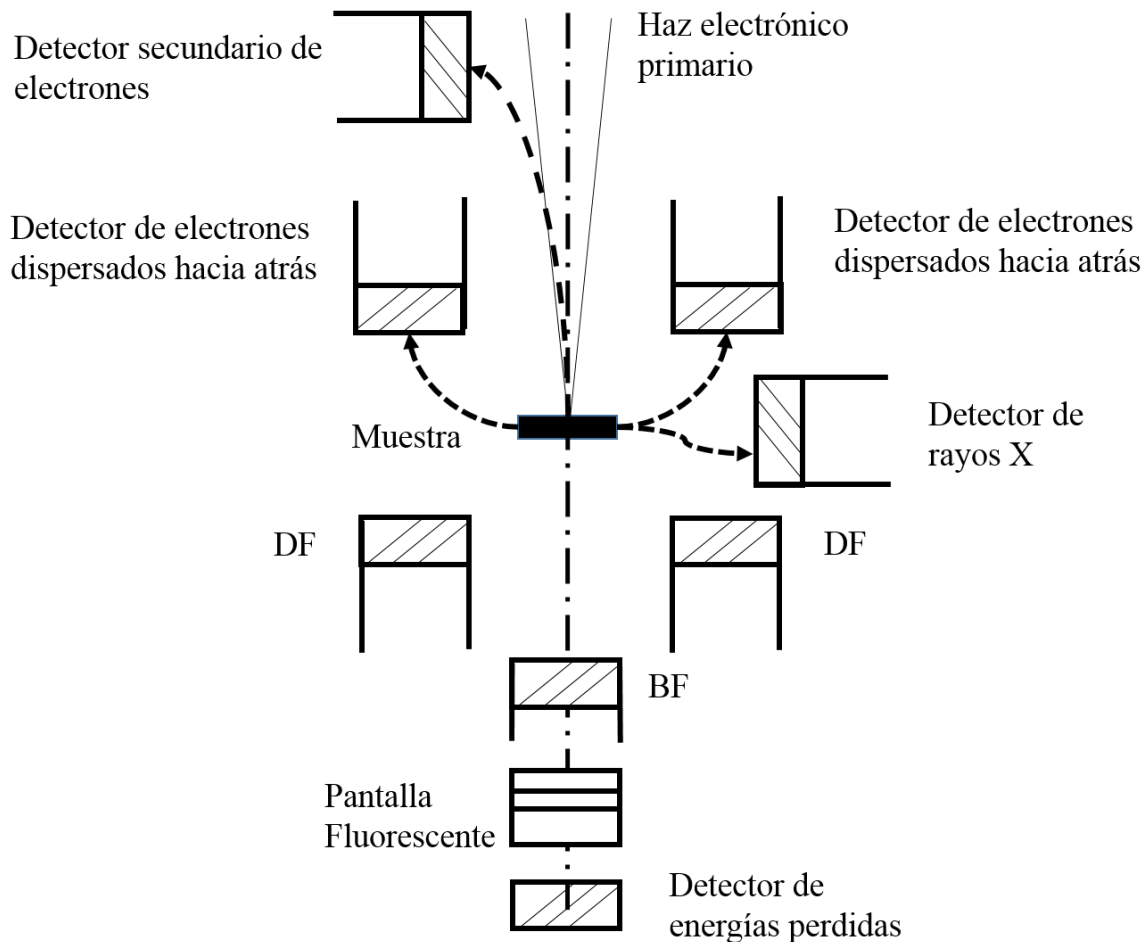


Figura 2. 12. Posiciones de los detectores de señales en una columna de microscopio electrónico.

Aparte de los electrones transmitidos directamente y de los difractados, en el haz hay otros electrones sometidos a dispersión inelástica y a pérdidas de energía, al crear excitaciones en la muestra. Esto puede ocurrir por la inducción de movimientos vibracionales en los átomos cercanos a su paso y, por tanto, por la creación de fonones o vibraciones de red cuantizados, que se pueden propagar por el cristal. Si la muestra es un metal, el electrón entrante se puede dispersar de manera inelástica para producir un plasmón, que corresponde a una excitación colectiva del gas de electrones libres en la banda de conducción. Una tercera fuente muy importante de dispersión inelástica ocurre cuándo el electrón entrante induce una sola excitación en un átomo. Esto puede involucrar niveles atómicos de capas internas de los átomos, tal como la inducción de una transición desde el nivel K ($n=1$) o el nivel L ($n=2$) del

átomo hacia otro de mayor energía que podría ser un nivel atómico discreto con un alto número cuántico n , una banda electrónica, o bien resultar en la remoción total (ionización) del sólido. Menores niveles de pérdida de energía suceden cuando el electrón se encuentra en la banda valencia de un semiconductor. Esta excitación puede decaer mediante el retorno de los electrones excitados a los estados fundamentales, y por tanto producirá una radiación secundaria, y la naturaleza de esta radiación secundaria a menudo ofrece información útil de la naturaleza de la muestra. Estos tipos de transiciones se usan en varias ramas de la microscopía electrónica. Pueden ser sensibles a la superficie debido a la corta distancia de penetración de los electrones en el material.

2.4.3.1 TEM Contraste-Z

Con este modo se obtienen micrografías (en forma de un “negativo”) cuyas zonas más brillantes corresponden a una gran cantidad de materia (mayor densidad o mayor número atómico Z), que en principio se podría cuantificar [Williams, D. & Carter, C., 1996]. Esta técnica representa el límite de espesor de masa por contraste que proviene de una dispersión detectable desde átomos individuales o columna de átomos y se recomienda para estudios de morfología o de estadística de las nanoestructuras. Cuando la muestra está adecuadamente preparada, la resolución que se alcanza en esta técnica es del orden 0.3 nm. El grosor de materia es la principal fuente de contraste en los materiales analizados. Este contraste está causado principalmente por la dispersión de Rutherford (desviación de los electrones a causa de la proximidad de su trayectoria a los núcleos de la muestra cargados positivamente; se trata de una interacción elástica). El contraste de un punto de la muestra vendrá dado por:

$$C = \frac{\Delta I}{I} = 1 - e^{-Q\Delta t} \quad \text{Ec. 2.29}$$

Donde I y ΔI son la intensidad y el incremento de ésta, respectivamente, Δt es la diferencia de grosor y Q es la sección eficaz total elástica, de la que ya hemos hablado anteriormente.

Por tanto, si el contraste mínimo que podemos observar es de un 5%, la diferencia de grosor observable (Δt) será:

$$\Delta t \cong \frac{5}{100Q} = \frac{5m_a}{100N_A\sigma\rho} \quad \text{Ec. 2.30}$$

Donde m_a es la masa atómica de la muestra, N_A es el número de Avogadro, σ la sección eficaz para un átomo y ρ la densidad del material. El efecto del grosor en el contraste se deduce también del camino libre medio, el camino libre es inversamente proporcional al grosor por lo que las especímenes de mayor grosor son los que más dispersión producirán.

2.4.4 Propiedades luminiscentes

Las principales propiedades luminiscentes que se pueden obtener de manera experimental a son las medidas estáticas y dinámicas. De las medidas estáticas derivan el espectro de emisión y el de excitación, estas medidas son de gran importancia dada la fenomenología que se puede explorar a partir de ellas. Por otro lado, las medidas dinámicas nos permiten obtener las curvas de decaimiento o intensidad en función del tiempo y a partir de los datos obtenidos obtener parámetros como el tiempo de vida efectivo y la eficiencia cuántica.

2.4.4.1 Medidas del espectro de fotoluminiscencia

En los procesos de fotoluminiscencia, el arreglo experimental para medir la cantidad de luz emitida después de excitar la muestra con una determinada radiación, se muestra en la figura (2.13). El equipo esquematizado en la figura (2.13). es comúnmente llamado espectrofluorómetro [Solé, J., et al., 2005].

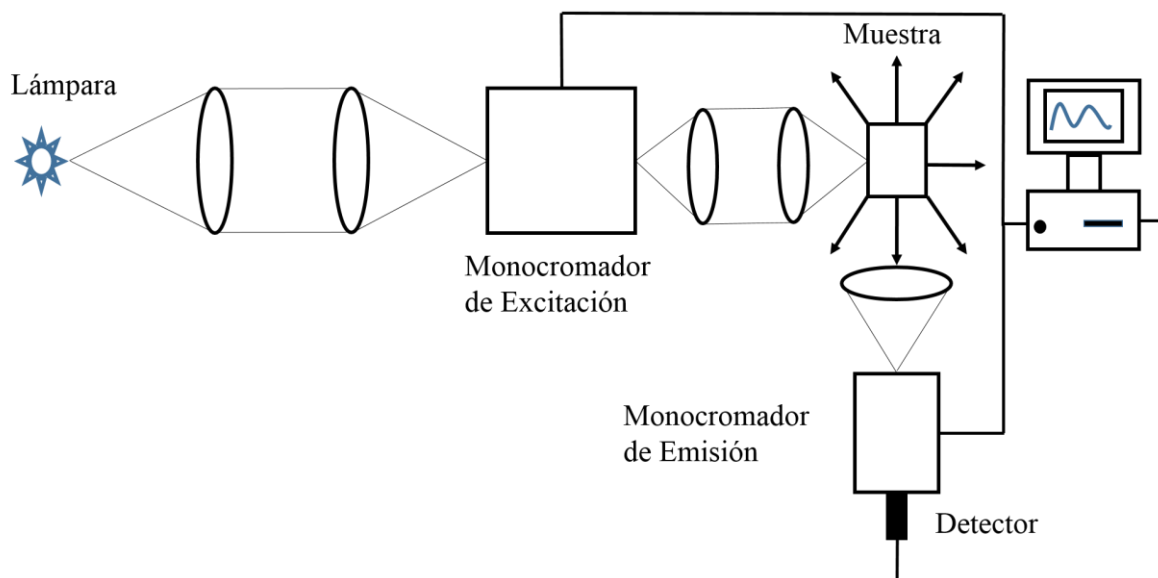


Figura 2. 13. Esquema básico de un espectrofluorómetro.

La luz proveniente de una lámpara (o diodo laser) es separada en sus componentes por medio de un monocromador (monocromador de excitación), una vez realizada dicha separación, la muestra se excita con una radiación de una longitud de onda específica, la cual se puede modificar de acuerdo al experimento. Una vez la muestra se a irradiado con una energía resonante a una excitación de sus átomos (o iones), esta se relaja emitiendo luz de diferentes energías, dicha radiación es recogida por una lente de enfoque y es analizada por medio de un segundo monocromador (el monocromador de emisión), seguido por un detector apropiado conectado a un ordenador.

Los dos tipos de espectros que se pueden adquirir en un espectrofluorómetro son: los espectros de emisión y los espectros de excitación. Una descripción de la adquisición de cada uno de ellos es:

En los espectros de emisión, la longitud de onda de excitación es fija y la intensidad de la luz emitida se mide a diferentes longitudes de onda mediante el escaneo hecho por el monocromador de emisión.

En los espectros de excitación, el monocromador de emisión se fija en una determinada longitud de onda de emisión, mientras que la longitud de onda de excitación se escanea en un cierto rango espectral.

Para comprender diferencia entre el espectro de emisión y el de excitación, además del empleo de los espectros de absorción, se enseña el siguiente ejemplo para un fósforo hipotético:

En una muestra de un fósforo que posee tres niveles energéticos, con probabilidad de transición semejante entre cada uno de ellos y un previo estudio de espectros de absorción (Figura 2.12-a), se observan los siguientes procesos al modificar las condiciones de medida:

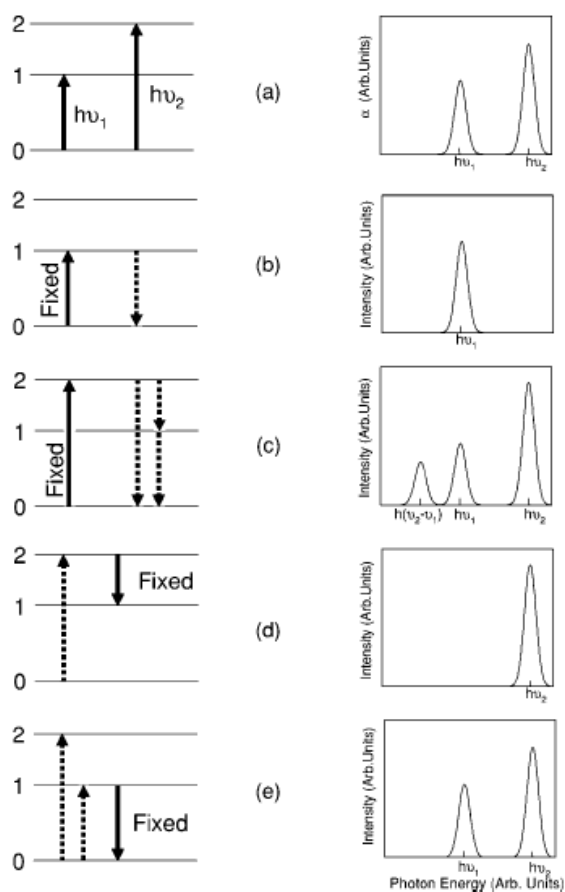


Figura 2. 14. Esquema de niveles de energía y posibles espectros de luminiscencia en un fósforo ideal. “Fixed” indica que el monocromador de excitación o emisión es ajustado a esa energía.

El espectro de absorción de la figura 2.14-a muestra dos bandas de absorción de energía, con energías de excitación expresadas en fotones como $h\nu_1$ y $h\nu_2$ (recordando que la energía es, $E = h\nu$), correspondiente a las transiciones $0 \rightarrow 1$, $1 \rightarrow 2$, respectivamente. Primero vamos a discutir sobre el posible espectro de emisión. Excitando con luz de energía $h\nu_1$ se promueven los electrones desde el estado basal 0 al estado de excitado 1. Por lo tanto, como se muestra en la figura 2.14-b, el espectro de emisión, del fósforo al mantener fija la energía de excitación a $h\nu_1$, se podrá observar una sola banda, con energía igual a la de los fotones $h\nu_1$. Por otro lado, cuando la energía de excitación se fija en $h\nu_2$, el estado 2 se llena y se observaría un espectro de emisión como el de la figura 2.14-c. Este espectro de emisión muestra tres bandas (o picos) a energías de $h(\nu_2-\nu_1)$, $h\nu_1$ y $h\nu_2$, relacionadas con las transiciones $2 \rightarrow 1$, $1 \rightarrow 0$, y $2 \rightarrow 0$, respectivamente.

2.4.4.2 Tiempos de vida de la luminiscencia

El requerimiento mínimo para la generación de conversión tanto ascendente como descendente de la luminiscencia para cualquier material es la presencia de por lo menos dos estados energéticos, sin contar el estado base. Para que la conversión sea efectiva, en un proceso de conversión descendente, el estado excitado emisor (estado excitado inferior), debe tener tiempos de vida lo suficientemente cortos, para que la probabilidad de emitir un fotón hacia el estado base sea mayor a la probabilidad de transferir la energía en forma no-radiativa. Adicionalmente se requiere que la probabilidad de relajaciones no-radiativas, multifonónicas de ambos estados sean mucho menores que la probabilidad de relajación radiativa. Esto último se logra si la mínima energía de vibración fonónica del medio anfitrión es pequeña, regularmente menor a 1/5 de la separación energética entre los dos niveles involucrados en el proceso de conversión (Ver sección 2.3.1.2). El tiempo de vida de un estado se puede cuantificar monitoreando el decaimiento de la intensidad I de la fluorescencia, debida a la relajación radiativa de dicho estado. En el caso más sencillo se puede considerar que la curva de decaimiento de la intensidad en la fluorescencia tiene un comportamiento exponencial:

$$I(t) = I_0 e^{-k_{tot}t} \quad \text{Ec. 2.31}$$

Donde la tasa de decaimiento total es constante, k_{tot} . Esta razón es la suma de contribuciones radiativas (rad) y no radiativas (nr).

$$k_{tot} = k_{rad} + k_{nr} = (\tau_{obs})^{-1} \quad \text{Ec. 2.32}$$

Entre los procesos no-radiativos posibles, la relajación fonónica, hace la mayor contribución a k_{tot} . La mayoría de sistemas luminiscentes tienen un solo estado excitado emisor (como simplificamos con el ion Eu^{3+}), típicamente el de menor energía. [Gamelin y Güdel, 2001]. Esto se debe a que la relajación no radiativa tiende a ser muy rápida entre niveles energéticos superiores debido a que la mínima energía de vibración fonónica posee un valor considerable, y por consiguiente se requieren pocos fonones para pasar de un nivel energético al siguiente nivel inferior. Esta situación contrasta con las tierras raras en cristales, debido al alto blindaje de los electrones de la capa f, los iones de tierras raras se caracterizan por una falta de sensibilidad a su entorno, en particular, presentan resistencia al acoplamiento electrón-fonón. Esta particularidad permite que más de un estado excitado sea capaz de emitir fotones y por ende la posibilidad de generar una conversión ascendente. Experimentalmente no todas las curvas de decaimiento tienen un comportamiento exponencial, sin embargo es posible estimar su tiempo de decaimiento (llamado tiempo de vida efectivo) utilizando la siguiente relación [Gamelin, D., & Gudel, H., 2001]:

$$\tau_{eff} = \frac{\int_0^{\infty} I_{exp}(t) \cdot dt}{I_{exp}(0)} \quad \text{Ec. 2.33}$$

Donde $I_{exp}(t)$ es la curva de tiempo de vida experimental e $I_{exp}(0)$, corresponde al máximo valor de la intensidad, a un tiempo igual a 0.

2.4.4.3 espacio de color del CIE 1931

Al modificar la concentración del ion ópticamente activo (o centros emisor) en una red cristalina anfitriona se modifica tanto la intensidad de la emisión como la gama de longitudes de onda que conforman el espectro. Estos cambios en los espectros de emisión con la concentración de dopante, el ojo humano los percibe como un cambio de color e intensidad luminosa. Para estudiar la dependencia del color con la concentración de dopante dejando a un lado apreciaciones subjetivas, se utilizó la convención internacional de iluminación (CIE

1931). La determinación de la coordenada de color está definida por los valores de triestimulo X, Y y Z. [Broadbent, A., 2004; Schanda, J., 2007]. Estos valores están relacionados a la sensibilidad del ojo humano a percibir los tres colores rojo, verde y azul.

$$X = \int_{vis} I(\lambda)X^*(\lambda)d\lambda \quad \text{Ec. 2.34}$$

$$Y = \int_{vis} I(\lambda)Y^*(\lambda)d\lambda \quad \text{Ec. 2.35}$$

$$Z = \int_{vis} I(\lambda)Z^*(\lambda)d\lambda \quad \text{Ec. 2.36}$$

Donde X^* , Y^* , Z^* son las funciones de triestimulo (CIE 1931), $I(\lambda)$ es el espectro de emisión y λ es la longitud de onda . La cromaticidad de un color se define con los valores x , y , como se ve a continuación:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad \text{Ec. 2.37}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad \text{Ec. 2.38}$$

Con las coordenadas x , y se deriva el espacio de color CIE xyY . Es bien sabido que la población de iones en cierto nivel energético excitado está relacionado a la emisión, es decir cuando existe un gran número de iones excitados es más probable que alguno de estos iones emitan fotones. Entonces el espectro de emisión en el visible se puede escribir como

$$I(\lambda) = \sum_{J=0}^6 N_J I_J \quad \text{Ec. 2.39}$$

Donde I_J son las bandas de cada transición espectral normalizada correspondientes a las bandas verdes, naranjas y rojas para un sistema dopado con Eu^{3+} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, Donde $J=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$), considerando que la emisión azul, propia del ion Eu^{2+} , es muy pequeña en comparación de las bandas roja y verde. N_J corresponde a la población de cada transición.

3. METODOLOGÍA DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

En este capítulo se muestran los diferentes reactivos así como las condiciones de caracterización y de síntesis de los diferentes materiales que se emplearon en el desarrollo de esta tesis. Además, se nombran las marcas de los equipos así como la preparación de las muestras.

3.1. REACTIVOS.

En este trabajo nosotros empleamos $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.8%, Sigma-Aldrich), $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.99%, Sigma Aldrich), $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.9%, Sigma-Aldrich), Urea (ACS reagent 99.0-100.5%, Sigma-Aldrich), un surfactante catiónico, CTAB ($\geq 99\%$, BioXtra), Sodium dodecyl sulfate (SDS, surfactante aniónico, 98%, Sigma-Aldrich), Triton-X 100 (TRX, surfactante no-iónico), óxido de itrio (99.9%, Y_2O_3 , Alfa-Aesar), óxido de gadolinio (99.9%, Gd_2O_3 , Alfa-Aesar), Ácido nítrico (HNO_3 , 69.0-70.0%, J.T.-Baker), Hidróxido de sodios (Sigma Aldrich, $>97.0\%$), Etanol absoluta (Jalmek) y agua des-ionizada (H_2O , $15M\Omega \cdot cm$).

3.2. SÍNTESIS DE NANOMATERIALES

3.2.1. Síntesis de nanofósforos de $Gd_2O_3: Eu^{3+}$, empleado en el capítulo 4.

Los nanofósforos de $Gd_2O_3: Eu^{3+}$ se sintetizaron y se caracterizaron como se muestra a continuación: X moles de $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y Y moles de $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ fueron disueltos en 40 mL de etilenglicol (99,8%, Sigma-Aldrich, México) bajo agitación vigorosa. Entonces se añadieron 20 mL de H_2O (18 $M\Omega$) seguido de 1 g de polietilenglicol 10000 (Sigma-Aldrich, México). La mezcla resultante fue calentada a $50^\circ C$ bajo agitación continua y entonces se le adicionaron 40mL de hidróxido de sodio 1M. El gel producido es transferido a una autoclave con recubrimiento interno de teflón y se le permitió reaccionar por 24h a $200^\circ C$. Una vez es completado el tiempo, el sistema es retirado y se le permitió enfriarse a temperatura ambiente. El sólido obtenido es lavado repetidas veces con agua y alcohol. Entonces el material es secado a $70^\circ C$ por 12h y después de ser triturado con un mortero ágata el material es

transferido a un crisol cerámico y calcinado a 1000°C por 3h. La concentración del ion Eu^{3+} fue variada desde 0.1 a 7.0%, una muestra adicional sin dopaje fue sintetizada de manera semejante como control. Los cálculos de composición fueron % mol/mol como se muestra en la siguiente expresión: moles Eu^{3+} : moles Gd^{3+} = $X:(1 - X)$ y $1 = X + Y$, donde X es la fracción molar del ion Eu^{3+} y Y es la fracción molar del ion Gd^{3+} .

3.2.2. Síntesis de los nanofósforos de $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Gd}_y\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$, empleado en el Capítulo 5.

La co-precipitación homogénea con urea (CHU) implica una disolución de sales metálicas precursoras, en medio acuoso, y la posterior precipitación de los hidroxicarbonatos metálicos como una consecuencia de la lenta y homogénea descomposición de la urea presente en dicha disolución. Para sintetizar estos materiales nosotros disolvimos x moles of $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y moles $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y z $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 100 mL de H_2O , el total de moles lantánidos ($n_T = x \text{ moles } \text{Eu}^{3+} + y \text{ moles } \text{Gd}^{3+} + z \text{ moles } \text{Y}^{3+}$) se conservó constante en todos los experimentos ($n_T = 8.86 \times 10^{-3} \text{ mol}$). Por otro lado, en vaso de precipitado fue disuelto 10.7g de urea y 1.5g CTAB ($n_{\text{CTAB}} \approx 0.5n_T$) en 100 mL de H_2O . Las dos soluciones fueron mezcladas en un balón de 4 bocas bajo vigorosa agitación magnética una vez es homogénea la mezcla se completó el volumen a 400mL con H_2O . El balón cuatro bocas que contiene la solución reaccionante es llevado a una baño térmico de aceite de silicón y se le es acoplado un recirculador enfriado con agua, las demás bocas son tapadas con tapones de vidrio con el fin de evitar las pérdidas por evaporación, el sistema fue calentado desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 95°C garantizándose la homogeneidad con la agitación tanto en la reacción como en el baño térmico. Una vez la temperatura programada en el baño es alcanzada el Sistema se le permitió reaccionar por 12h, la solución inicialmente clara progresivamente se vuelve una suspensión de color blanco, el sólido obtenido fue lavado repetidas veces con agua y alcohol, y entonces el sólido se dejó secar en un estufa a 80°C por toda la noche. Los hidroxicarbonatos metálicos son convertidos a óxidos vía descomposición térmica, para ello los materiales secos son triturados hasta obtener un polvo fino en un mortero ágata, el polvo es transferido a un crisol de cerámica y finalmente es calcinado a 900°C por 3h. El fósforo obtenido, de color blanco, fue triturado de nuevo en el mortero ágata y fue almacenado en frascos de vidrio ámbar para futuros análisis.

3.2.3. Síntesis de nanofósforos de $(Y_{0.95}Eu_{0.05})O_3$ por el método de co-precipitación homogénea asistida por urea, empleado en el Capítulo 6

En 200mL de agua des-ionizada (Resistividad $18M\Omega\cdot cm$) fueron disueltos $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich, 99.9%) y 0.44×10^{-3} moles de $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Alfa Aesar, 99.99%), la mezcla es transferida a un balón tres bocas que tenía en su interior una solución de 400mL con $40 \times n_T$ moles de urea (Sigma-Aldrich, ACS reagent, 99.0-100.5%) bajo vigorosa agitación magnética, mirar la ecuación 1 y 2, el volumen de reacción fue completado a litro con agua desionizada. Al balón tres bocas le fue acoplado un recirculador enfriado con agua para mantener fijo el volumen de la reacción constante, y entonces el balón fue calentado a $90^\circ C$ en un baño de aceite bajo vigorosa agitación magnética por 10 horas. La solución inicialmente clara, llega tener una consistencia lechosa de color blanca. El sólido obtenido de color blanco es lavado repetidamente resuspendido-con agua desionizada y alcohol y recuperado con centrifugación, el material ya lavado se seca en una estufa a $80^\circ C$ por toda la noche. El sólido blanco fue triturado en un mortero ágata y transferido a un crisol de cerámico, donde el material se calentó con una rata de $9^\circ C/min$ hasta alcanzar la temperatura de $900^\circ C$, el sistema se mantuvo a esa temperatura por 4h y después se le permitió enfriar de manera natural. El fósforo obtenido de color blanco fue triturado en un mortero ágata para homogenizar el tamaño de partícula y se almaceno para posterior análisis.

$$n_T = n_{Eu^{3+}} + n_{Y^{3+}} \quad \text{Ec. 3.1.}$$

$$m_{Urea} = 40 \times n_T \times MW_{Urea} \quad \text{Ec. 3.2.}$$

3.2.4 Modificación de la síntesis de $(Y_{0.95}Eu_{0.05})O_3$ por adicción de tensoactivos de diferente naturaleza eléctrica, empleado en el Capítulo 6

Acá fue necesario construir un diseño de experimentos con $3^2=9$ corridas experimentales donde las variables de entrada fueron la concentración de surfactante y (ver ecuación 3) y el tipo de surfactante (ver Figura 3.1.). Los tipos de surfactantes elegidos para este trabajo fueron: Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, naturaleza catiónica), sodium dodecyl

sulfate (SDS, naturaleza eléctrica aniónica) y Triton X-100 (TRX, naturaleza eléctrica neutra). La estructura química y su naturaleza eléctrica se muestran a continuación en la figura (3.1).

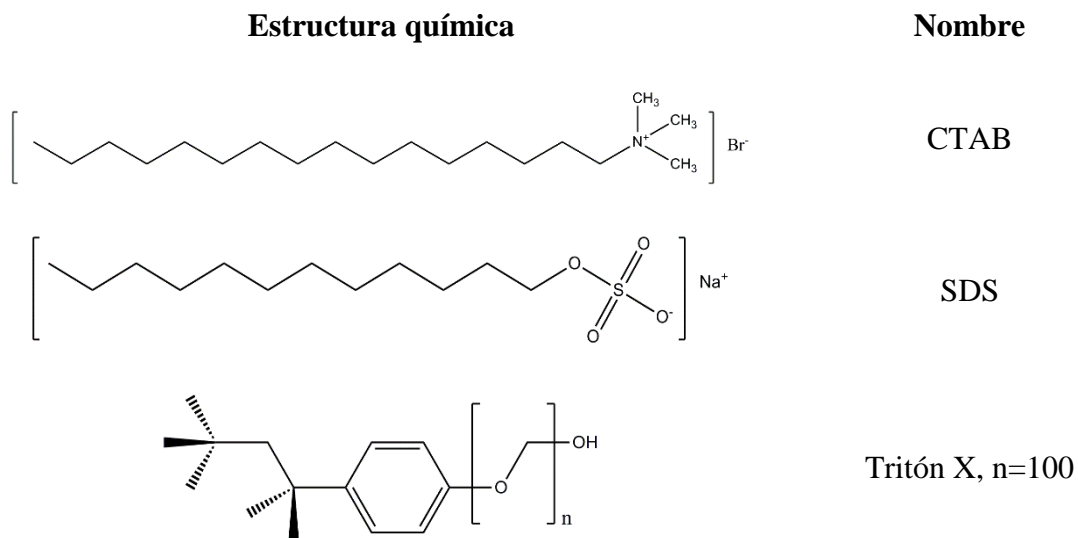


Figura 3. 1. Estructura química y abreviación del nombre para cada uno de los tensoactivos empleados en éste trabajo.

La concentración de cada tensoactivo para cada experimento se calculó de acuerdo a la ecuación (3.3) que se expresa a continuación:

$$n_{Surf} = q \times n_T \quad \text{Ec. 3.3.}$$

Donde n_{Surf} son las moles de tensoactivo, $q = 0.05, 0.1, 0.3$, y n_T son las moles totales de tierras raras ($n_T = n_{Eu^{3+}} + n_{Y^{3+}}$).

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOMATERIALES.

En esta sección daremos detalles de las técnicas instrumentales empleadas en la caracterización de nuestros materiales.

3.3.1. Caracterización cristalográfica y morfológica de los nanofósforos.

La determinación de las fases presentes en las muestras de Y_2O_3 , $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ junto a las de Gd_2O_3 y $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se realizaron por difracción de rayos X, esto con el fin de dilucidar el efecto que produce el dopaje con lantánidos sobre las fases cristalinas en relación a las muestras de Y_2O_3 y Gd_2O_3 sin dopar, y verificar si hay modificaciones considerables sobre las estructuras del cristalinas.

3.3.1.1. Difracción de rayos-X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X fueron tomados y cedidos por el técnico Msc. Beatriz Rivera (Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, IPICYT), en un equipo de difracción de rayos para polvos Bruker AXS D8 Advance que posee un ánodo de Cu con radiación $\text{K}\alpha$ ($\lambda=1.5406\text{\AA}$), un detector de centelleo de NaI y puede trabajar tanto en geometría Bragg-Brentano como con espejos Göbel. Las muestras fueron analizadas en el rango de 2θ entre 10° a 120° con un tamaño de paso igual a 0.02° a razón de 1 paso/s. El tamaño de cristal se calculó con la ecuación de Sherrer, que se muestra a continuación y cuyos parámetros se obtienen a partir de los difractogramas y, de las condiciones de medidas empleadas en el equipo.

3.3.1.2. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

Las micrografías TEM fueron obtenidas con TEM TECNAI F30 (300 kV) tipo FEG marca FEI. La resolución de 1.8\AA punto a punto en HRTEM y de 3\AA en contraste-Z, mientras que la resolución del análisis de EDS es de 20 nm en campo claro (BF) y de 1 nm en contraste-Z. Cuenta con Cámara CCD ultra rápida modelo Orius SC200 de GATAN. Las muestras se prepararon depositando una gota de una suspensión alcohólico del material sobre una rejilla de cobre base polímero (Ted Pella inc.) y secando el exceso de solvente con una lámpara incandescente.

3.3.1.3. *Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)*

La morfología de los nanofósforos se determinó por medio de observaciones hechas con microscopios electrónicos. El equipo empleado fue un microscopio SEM, utilizando una estación de trabajo Helios Nanolab 600 Dual-Beam. El procedimiento de la preparación de la muestra se describe a continuación. Una pequeña cantidad de cada uno de los nanofósforos fue suspendida individualmente en 2mL de isopropanol (2-propanol), para posteriormente someterlos a 5 minutos en un baño de ultrasonido. Del proceso anterior se obtiene una suspensión estable. De la anterior mezcla se extraen con una micropipeta 20 μ L y se depositan cuidadosamente cada una de las muestras en su respectiva rejilla de cobre para microscopía electrónica (Ted Pella inc.).

3.3.2. *Caracterización óptica de los nanofósforos.*

La determinación de las propiedades ópticas en las muestras de Y_2O_3 , $Y_2O_3:Gd^{3+}-Eu^{3+}$, $Y_2O_3:Eu^{3+}$ junto a las de Gd_2O_3 y $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ se realizaron empleando la técnica instrumental de espectrofluorescencia, los espectros en estado estacionario tanto para la excitación como la emisión se midieron a temperatura ambiente. La relación en función del tiempo se empleó un ventilador sintonizado con un osciloscopio, lo anterior se permitió debido a los elevados tiempos de vida de la luminiscencia que poseen los lantánidos. Los detalles de cada una de las medidas se muestran a continuación.

Los espectros de emisión como sus máximos al igual que los de excitación, se obtuvieron a partir de los espectros de fotoluminiscencia en modo emisión como excitación. Dichos espectros fueron tomados con un equipo Varian Cary Eclipse Fluorescence spectrophotometer, el cual posee un accesorio para analizar muestras sólidas en forma de pastilla.

La k_{tot} se calculó a partir de los tiempos de vida (τ_{obs} , Lifetime), los cuales fueron obtenidos a partir de una curva de decaimiento de cada uno de los nanofósforos. Dicho parámetro fue medido por medio de la modulación de la radiación del bombeo, con un chopper SR360 Stanford a 100 MHz acoplado junto a un osciloscopio LeCroy, detector y el monocromador, para obtener así, las curvas de decaimiento radiativas, para la banda de emisión a 613nm.

4. MECANISMOS INVOLUCRADOS EN LA CONCENTRACIÓN DE LA ATENUACIÓN LUMINISCENCIA EN EL SISTEMA $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

En el presente trabajo presentamos un modelo simple, basado en un sistema particular de ecuaciones diferenciales ordinarias para estudiar la interacción entre los iones O^{2-} y los iones Eu^{3+} dentro de una matriz sesquióxido de Gd_2O_3 . Esta interacción conduce a una banda de absorción amplia que puede ser identificada como la conocida banda de transferencia de carga (CTB). Las constantes de relajación no-radiativa y radiativa, así como una estimación cuantitativa de los procesos de transferencia de energía entre los iones Eu^{3+} y O^{2-} se informan para el sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

4.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA

En la Figura 4.1 se muestra los difractogramas para las muestras sin dopar y con dopaje del nanofósforo base Gd_2O_3 , todas las muestras presentaron la estructura cubica (Grupo espacial $Ia\bar{3}$ y JCPDS 65-3181). Vale la pena resaltar que los patrones de difracción no evidenciaron la presencia de otra fase cristalina o impureza. Lo anterior sugiere que el dopaje fue disperso de manera homogénea en el interior de la matriz y que los iones nativos fueron sustituidos de manera efectiva [Bazzi, R., et al., 2004].

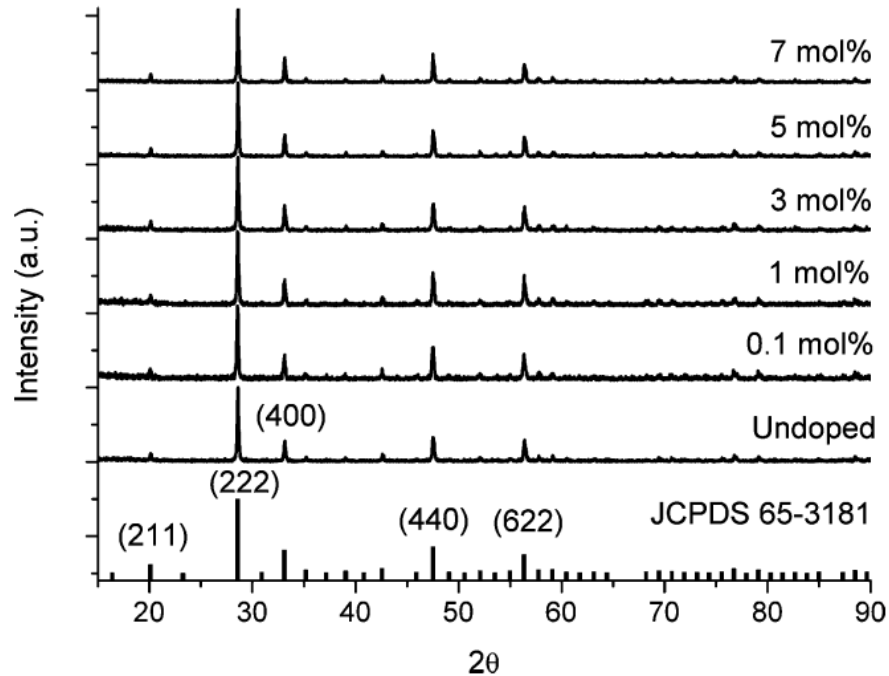


Figura 4. 1. Perfiles de difracción de los nanofósforos base Gd_2O_3 sin y con contaminación de Eu^{3+} . Todas las muestras tienen la misma estructura cubica.

Es importante enfatizar que la fase cristalina juega un papel importante en el balance de las probabilidades radiativas contra las probabilidades no-radiativas [Buijs, M., et al., 1987; Meza, O., et al., 2010]; Esto se debe principalmente al hecho de que los procesos de transferencia de energía son altamente dependientes de las distancias interatómicas y propiedades de simetría cristalina. Como todas las muestras presentaron la misma fase cristalina es posible estudiar las propiedades ópticas como una función de la concentración de la impurificación.

La Figura 3.2 muestra las imágenes SEM para las muestras de Gd_2O_3 contaminadas con 0.1, 3.0, 7.0 y 10.0 mol% de Eu^{3+} .

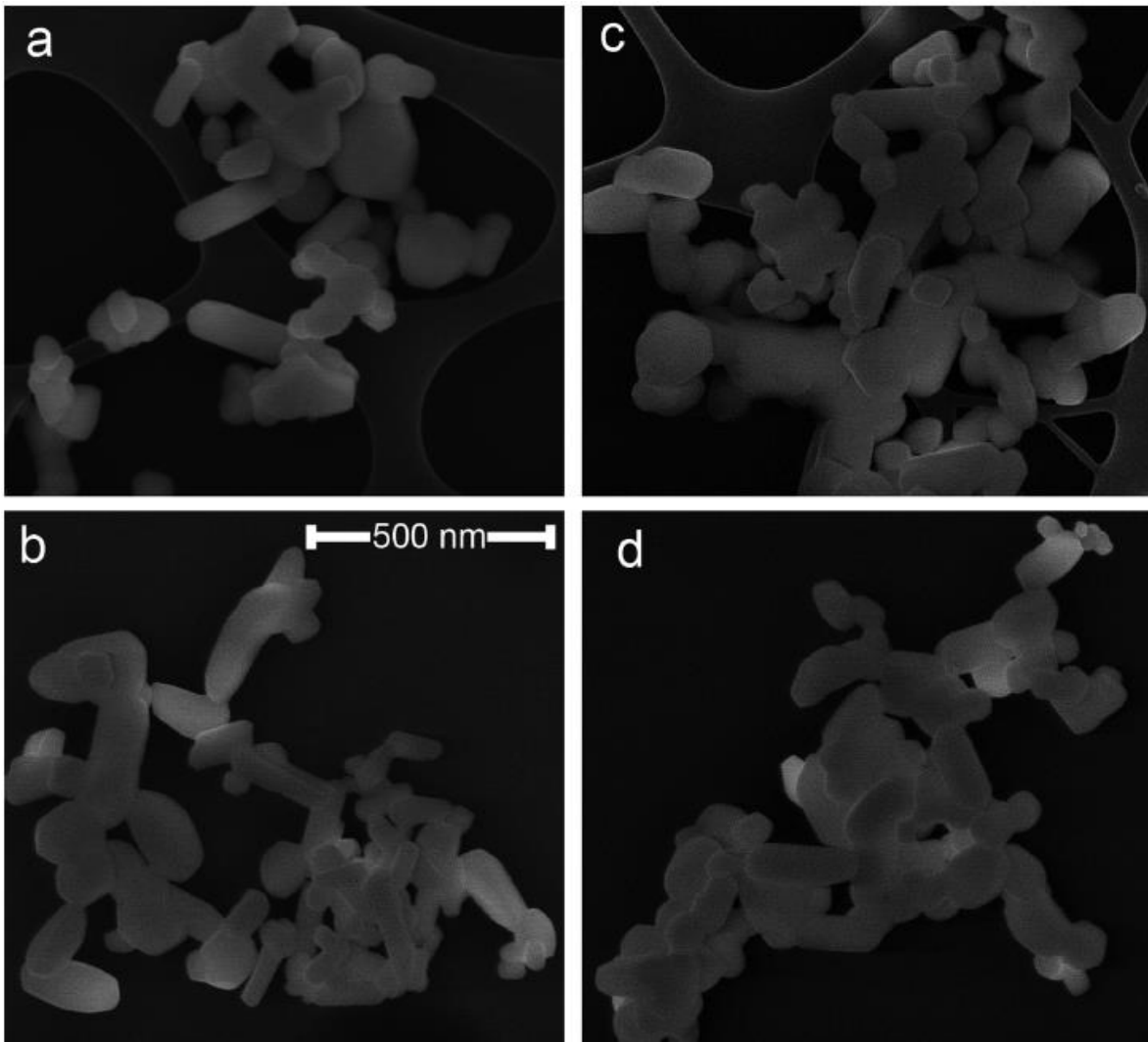


Figura 4. 2. Imágenes SEM para las muestras de Gd_2O_3 contaminadas con Eu^{3+} al (a) 0.1, (b) 3.0, (c) 7.0, and (d) 10 mol %. Todas las imágenes tienen la misma escala.

Todas las muestras presentaron una variedad de formas de formas con tamaños medios alrededor de 123 ± 71 nm, acá no se apreció una diferencia significativa en la morfología como una función de la concentración del ion Eu^{3+} .

4.2. PROPIEDADES LUMINISCENTES DE LOS NANOFÓSFOROS DE $Gd_2O_3:Eu^{3+}$

El espectro de excitación fue medido a 612nm que es la emisión más intensa del ion Eu^{3+} dentro de una matriz de un sesquíóxido como el Gd_2O_3 , esta emisión corresponde a la transición ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$. El espectro de emisión fue medido en el rango de 525 a 725nm a una longitud de onda de excitación de 260nm. El espectro de excitación y el de emisión se muestran a continuación en la Figura 3.3.

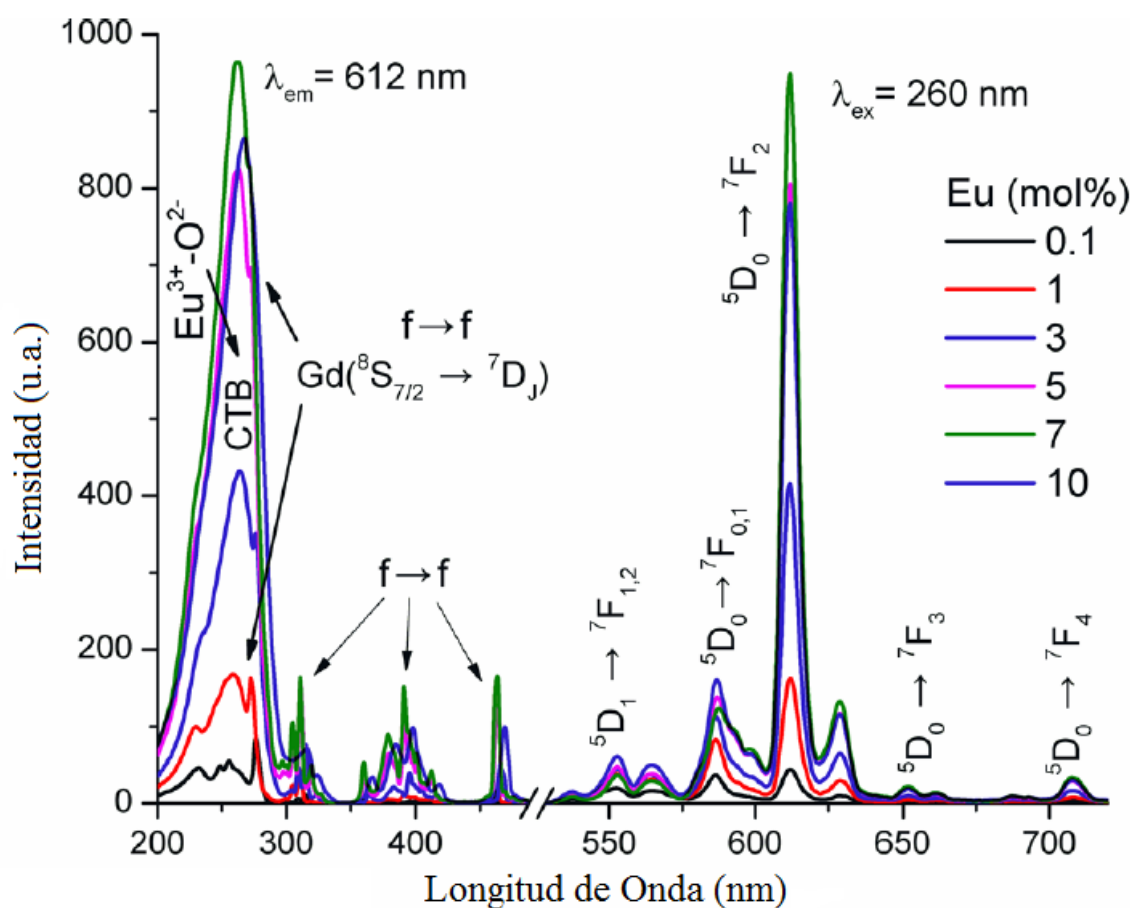


Figura 4. 3. Espectros de excitación (Izquierda) y emisión (derecha) de los nanofósforos de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$.

El espectro de excitación para todas las muestras presento dos anchas bandas centradas en 230nm y la más intensa centrada en 260nm, la primera corresponde a la banda debida a la transición desde la transferencia de energía desde la red Gd_2O_3 hacia los iones Eu^{3+} (HL) y la segunda a la banda de transferencia de carga (con sus siglas en ingles CTB). La CTB es atribuida a la transferencia de energía derivada de la interacción entre los iones ligando y el ion metálico ópticamente activo, en nuestro caso el sistema estaría representado como $O^{2-}(2p) \rightarrow Eu^{3+}(4f)$ [Dhananjaya, N., et al., 2012]. Las señales vistas después de 300nm son atribuidas a transiciones f-f tanto del ion Gd^{3+} como del ion Eu^{3+} . Los espectros de emisión se realizaron excitando la CTB a 260nm. Todas las muestras presentaron las emisiones características de la emisión del ion Eu^{3+} que corresponden a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$, donde j puede ser un entero desde 0 a 4 y ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_i$, donde i puede ser 0, 1 ó 2. Las señales a 537, 553, 565, 587, 612, 651, y 708 nm corresponden a las transiciones ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$ ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, respectivamente [Jia, G., et al., 2009; Xu, L., et al., 2008]. Las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ son dipolo magnético y son independientes del ambiente del entorno del ion ópticamente activo. La señal más intensa corresponde a la emisión hipersensible dipolo eléctrico permitido ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. La anterior transición está presente solo cuando el ion Eu^{3+} está localizado en redes cristalinas que tienen sitios sin simetría de centro de inversión. La matriz de Gd_2O_3 es bien conocida por poseer dos sitios cristalinos que pueden ser ocupado por iones lantánidos, dichos sitios poseen sitios de simetría C_2 y S_6 . La proporción de los sitios $C_2:S_6$ es 3:1. Cuando los iones Eu^{3+} ocupan los sitios S_6 las transiciones dipolo eléctrico no son permitidas y las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1}$ son favorecidas. Por otro lado cuando los iones Eu^{3+} ocupan los sitios C_2 no presentan la simetría de centro de inversión favoreciendo las transiciones prohibidas dipolo eléctrico ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4}$.

La intensidad de la emisión depende fuertemente de la concentración del ion Eu^{3+} como se pudo apreciar en la Figura 4. 3. Para cuantificar esta dependencia en la Figura 4.4. muestra la integral del espectro de emisión (φ) desde 525 a 725nm, como una función de la concentración del ion Eu^{3+} (Cuadros Rojos). Los círculos, la línea continua negra y su respectivo error (líneas punteadas) corresponden al modelo de ecuaciones de razón (Ver sección 4.3)

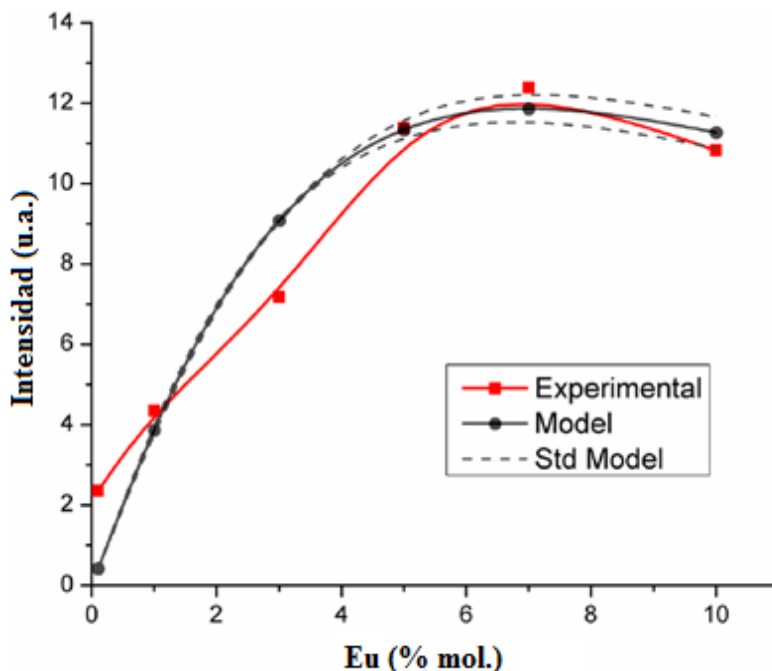


Figura 4. 4. Integral del espectro de emisión desde 525 a 725nm vs la concentración del ion Eu^{3+} ; resultados teóricos, experimentales e intervalo de confianza del modelo (Desviación estándar).

El rango de emisión es directamente proporcional a la población en el nivel energético $^5\text{D}_0$ [Meza, O., et al., 2010; Debasu, M., 2011; Buijs, M., et al., 1987; Garcia-Murillo, A., et al., 2002]. En la Figura 4.4. es observado que un incremento en φ en el rango de 0.1 a 7.0 mol%, posterior a la concentración 7.0 mol% se observa un decremento en el valor de φ a medida que el valor de la concentración de Eu^{3+} incrementa. La dinámica luminiscente del nivel energético $^5\text{D}_0$ puede ser estudiada con apoyo de las curvas de decaimiento de la luminiscencia o curvas de tiempos de vida de la luminiscencia. Las curvas de tiempos de vida de la luminiscencia se muestran a continuación en la Figura 4.5.

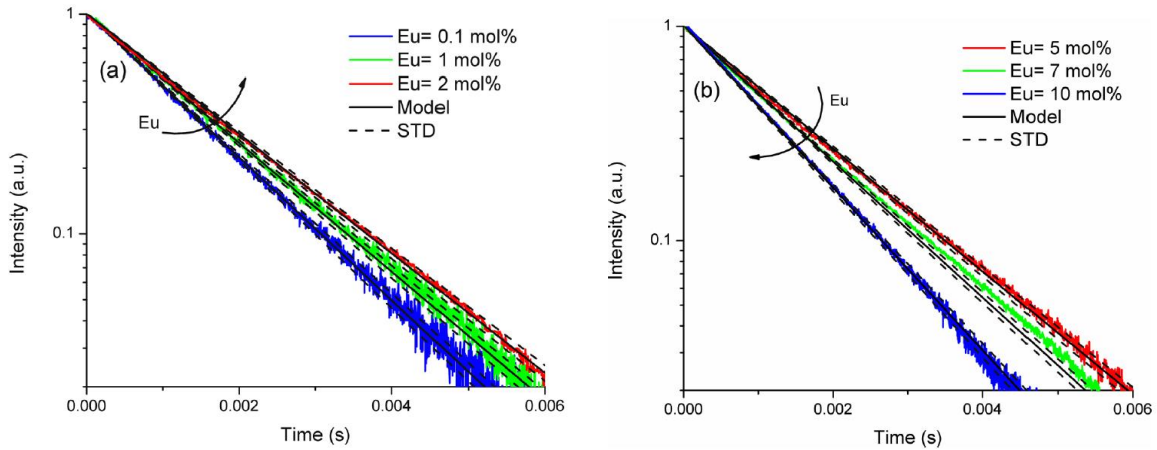


Figura 4.5. Curvas de tiempo de vida de la luminiscencia tanto experimental como teórica.

En la Figura 4.5. se puede apreciar dos comportamientos opuestos que son dependientes de la concentración: (a) la pendiente de la curva decrece con el incremento de la concentración Eu^{3+} y (b) la pendiente de la curva disminuye con el incremento de la concentración de la concentración de Eu^{3+} . Hasta acá se puede decir que las curvas de tiempo de vida de la luminiscencia dependen de la concentración del dopante. Para cuantificar el efecto del ion Eu^{3+} sobre la dinámica luminiscente nosotros ajustamos las curvas de tiempo de vida de la luminiscencia con una función exponencial, $\exp(-t/\tau_{eff})$, y de ahí obtener el valor de tiempo de vida efectivo τ_{eff} . En la figura (4.6) se muestra τ_{eff} como una función de la concentración del ion Eu^{3+} . Es importante aclarar que los cuadros rojos corresponden a los datos experimentales y los círculos negros junto a su desviación (línea punteada) corresponden al ajuste al modelo propuesto (Ver sección 4.3)

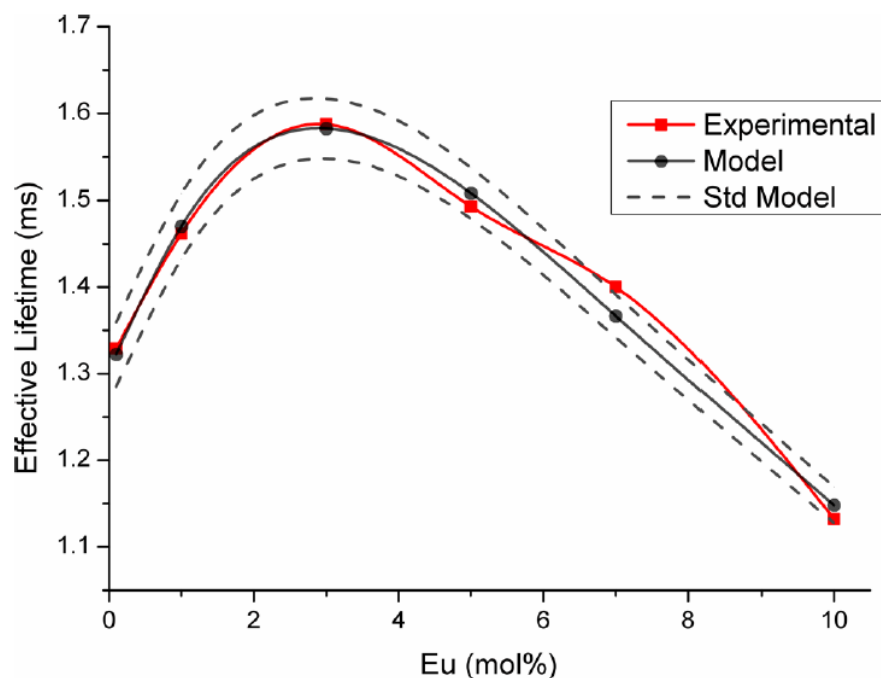


Figura 4. 6. *Tiempos de vida efectivos (τ_{eff}): Experimental y teórico como una función de la concentración del ion Eu^{3+} .*

Para concentraciones menores que 3 mol% el τ_{eff} incremento con la concentración del ion Eu^{3+} , por otro lado, al incrementar la concentración de la impurificación el τ_{eff} disminuyo. Es importante enfatizar que la intensidad de la emisión (φ) y el tiempo de vida de la luminiscencia son los parámetros más importantes en los materiales emisores de luz, los dos parámetros para cada concentración se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Concentración de iones Eu^{3+} , población de iones Eu^{3+} en estado base, distancia interiónica $Eu-Eu$, tiempo de vida de la luminiscencia experimental, e intensidad de la emisión.

Eu^{3+} (mol %)	P_{Eu}^0 (iones/cm ³)	r (Å)	τ_{eff} (ms)	φ (u.a.)
0.1	2.35×10^{19}	34.9	1.33	2.4
1	2.35×10^{20}	16.2	1.46	4.3
3	7.05×10^{20}	11.2	1.59	7.2
5	1.18×10^{21}	9.5	1.49	11.4
7	1.65×10^{21}	8.5	1.40	12.4
10	2.36×10^{21}	7.5	1.13	10.8

Las expresiones para calcular los valores de P_{Eu}^0 y r (Å) se pueden apreciar en el Apéndice 1. Para estudiar las propiedades luminiscentes empleando como base los parámetros vistos en la Tabla 4.1. es apropiado echar mano de las *ecuaciones de razón*, esta es una de las herramientas más tradicionales empleadas para comprender los fenómenos vinculados a la transferencia de energía radiante además de simplificando la comprensión del fenómeno al omitir procesos finos.

4.3. MODELO DE ECUACIONES DE RAZÓN.

En la figura (4.7) se muestra de manera esquemática el diagrama de niveles energéticos del sistema $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ involucrados en el proceso de relajación que da como resultado la emisión roja después de excitar el material con radiación de longitud de onda igual a 260nm.

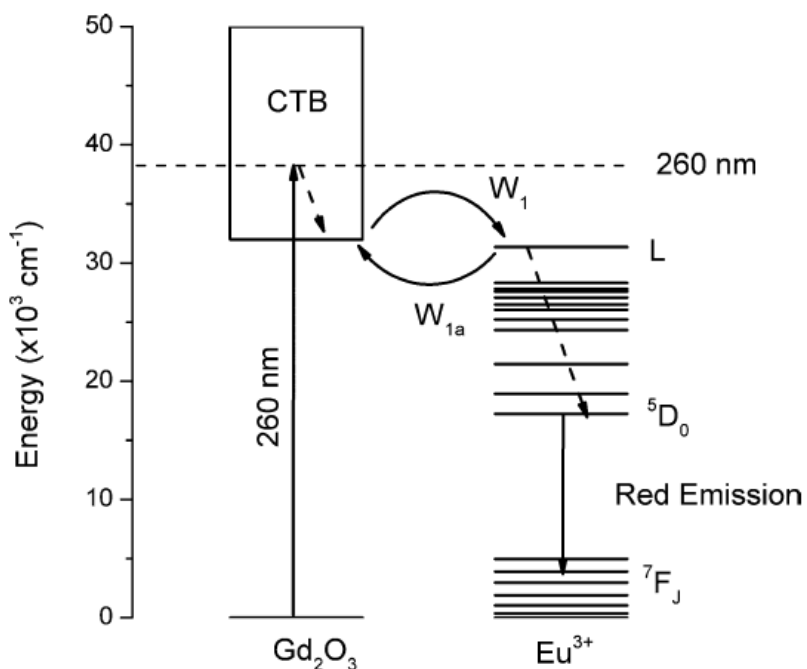


Figura 4. 7. Diagrama de los diferentes niveles de energía con el fin de proponer un mecanismo de relajación de emisión luminiscente.

Como se puede apreciar en la figura (4.7): Primero algunos iones de O^{2-} en estado base son excitados al irradiar el material con una longitud de onda que coincide con la excitación de la CTB; después del anterior evento puede suceder alguno de los siguientes eventos: Que

hayan solo transiciones no-radiativas desde los iones O^{2-} excitados, este evento es descrito por la tasa de relajación A_{CTB} (s^{-1}) o que haya transferencia directa de energía asistida por fonones W_1 (cm^3/s) que representaría la transición $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$. Consecuencia a lo anterior algunos iones de Eu^{3+} son excitados hasta el nivel L, seguido a esto, pueden suceder los siguientes eventos: La transición no-radiativa $Eu^{3+} \rightarrow O^{2-}$ también conocida como *back-transfer* y representada como W_{1a} (cm^3/s), o la rápida relajación no-radiativa de los iones Eu^{3+} en el nivel L al nivel excitado inferior 5D_0 . Una vez los iones Eu^{3+} se encuentran en el nivel excitado 5D_0 pueden suceder dos cosas: (a) relajaciones no-radiativas y radiativas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j=\{0, \dots, 6\}$), descrito por la tasa de relajación global A_{Eu} (s^{-1}), o (b) una relajación cruzada entre iones Eu^{3+} (${}^5D_0, {}^7F_j$) \rightarrow (${}^7F_j, {}^5D_0$), representado por W_2 (cm^3/s). El mecanismo descrito anteriormente puede ser expresado por el siguiente modelo de ecuaciones de razón [Meza, O., et al., 2010]:

$$\frac{dP_{Eu}^1(t)}{dt} = -(A_{Eu} + W_{1a}P_{CTB}^0 + W_2P_{Eu}^0)P_{Eu}^1 + W_1P_{Eu}^0P_{CTB}^1 \quad \text{Ec. 4.1.}$$

$$\frac{dP_{CTB}^1(t)}{dt} = -(A_{CTB} + W_1P_{Eu}^0)P_{CTB}^1 + W_{1a}P_{CTB}^0P_{Eu}^1 \quad \text{Ec. 4.2.}$$

Donde P_{Eu}^1 y P_{CTB}^1 son la densidad de población de los estados excitados, P_{Eu}^0 y P_{CTB}^0 son la densidad de población de los estados basales de los iones Eu^{3+} y O^{2-} respectivamente. Tomando en cuenta que nuestro experimento poseemos bajas potencias de bombeo de la lámpara o que la sección transversal del ion ópticamente activo es baja, nosotros podemos suponer que la población en el estado excitado de los iones Eu^{3+} y O^{2-} es una fracción muy pequeña por tanto podemos decir que P_{Eu}^0 y P_{CTB}^0 son directamente proporcionales a las concentraciones nominales de cada uno de estos iones. Las condiciones iniciales para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias se describen de la figura (4.7) y son $P_{Eu}^1(0) = 0$ y $P_{CTB}^1 \neq 0$, lo anterior es consecuencia a que los niveles energéticos del ion Eu^{3+} no son resonantes con la longitud de onda de bombeo (260nm). En este caso, la solución para población en estado excitado del ion Eu^{3+} es:

$$P_{Eu}^1(t) = P_{CTB}^1(0) \frac{W_1 P_{Eu}^0}{\beta} (\exp(-t/\tau_1^s) + \exp(-t/\tau_1^s)) \quad \text{Ec. 4.3.}$$

Donde

$$\beta = (Q_1^2 - 2Q_1Q_2 + Q_2^2 + 4W_1P_{Eu}^0W_{1a}P_{CTB}^0)^{1/2} \quad \text{Ec. 4.4.}$$

$$\tau_{1,2}^s(t) = \left(\frac{Q_1 + Q_2 \pm \beta}{2} \right) \quad \text{Ec. 4.5.}$$

$$Q_1 = A_{Eu} + W_{1a}P_{CTB}^0 + W_2P_{Eu}^0 \quad \text{Ec. 4.6.}$$

$$Q_2 = A_{CTB} + W_1P_{Eu}^0 \quad \text{Ec. 4.7.}$$

La ecuación (4.3) tiene dos términos, donde τ_1^s es el tiempo de vida y τ_2^s es el tiempo de subida. Acá τ_1^s es igual al tiempo de vida efectivo τ_{eff} . Por otro lado, para estimar la intensidad de la integral del espectro de emisión (Figura 4.4), nosotros debemos resolver el sistema de ecuaciones diferenciales (Ec. 4.1 y Ec. 4.2) en condiciones estacionarias, lo anterior es posible debido a que el espectro de emisión se mide en dichas condiciones a diferencia como fueron medidos los tiempos de vida de la luminiscencia (Figura 4.5). Volviendo a la solución en estado estacionario, es necesario adicionar un término relacionado a la razón de absorción de bombeo (R). La ecuación R se adiciona a la ecuación (4.2) y con la condición de sistema estacionario $dP_{Eu}^1(t)/dt = 0$, podemos encontrar la solución para P_{Eu}^1 en estado estacionario, dicha solución se muestra a continuación como se aprecia a continuación:

$$P_{Eu}^1 = \frac{RP_{Eu}^0W_1}{Q_1Q_2 - P_{Eu}^0P_{CTB}^0W_1W_{1a}} \quad \text{Ec. 4.8.}$$

Tomando en cuenta que en la ecuación de razón de bombeo (Ver Apéndice 8. 2), para pequeñas potencias de bombeo, la intensidad de la emisión depende linealmente sobre la potencia de bombeo [Benz, F., et al., 2013; Chen, S., et al., 2010]. Es interesante resaltar que la población en el nivel excitado 5D_0 del ion de Eu^{3+} es proporcional a la intensidad de la emisión cuando estas provienen de las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$, lo anterior se puede escribir

como $\varphi = kP_{Eu}^1$. Donde k es una constante que depende de las condiciones instrumentales y es igual para todas las muestras. Para encontrar los parámetros constantes que envuelven la dinámica luminiscente del sistema $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ nosotros definimos la siguiente función:

$$f = \sum_{i=Eu} \left[\frac{(\tau_{1,i}^s - \tau_{eff,i})^2}{\tau_{eff,i}} + \frac{(kP_{Eu}^1 - \varphi)^2}{\varphi} \right] \quad \text{Ec. 4.9.}$$

Para encontrar el mínimo de la función de la Ec. 4.9., nosotros usamos el método de optimización *trust-region-reflective* y 50 condiciones iniciales para cada constante son puestas de manera aleatoria. El algoritmo de *trust-region-reflective* es un sub-espacio del método *trust-region* y es basado sobre el método de interior-reflexivo de Newton [Byrd, R., et al., 1999; Coleman, T., 1994]. Estas 50 condiciones conduce a posibles 50 respuestas para la Ec. 4.9., ósea, 50 predicciones para los tiempos de vida (Ec. 4.3.) y 50 predicciones para la intensidad de la emisión (Ec. 4.8.). Con la información obtenida es posible calcular los valores y sus respectivas desviaciones de los valores de tasas de relajación y coeficientes de transferencia de energía, los valores obtenidos fueron: $A_{Eu} = 213 \pm 30$ (s^{-1}), $A_{CTB} = 767 \pm 30$ (s^{-1}), $W_1 = (205 \pm 45) \times 10^8$ ($cm^3 s^{-1} N_A^{-1}$), $W_2 = (205 \pm 45) \times 10^3$ ($cm^3 s^{-1} N_A^{-1}$), $W_{1a} P_{CTB}^0 = (362 \pm 84) \times 10^5$ (s^{-1}), $kR = (144 \pm 1) \times 10^2$ (u.a.), acá N_A es el número de Avogadro. Es importante resaltar que la transferencia de energía depende de la concentración de dopante y la naturaleza de las componentes eléctrica y/o magnética de la interacción de intercambio [Debasu, M., 2011; Buijs, M., et al., 1987]. Es muy complicado la solución analítica del modelo, por simplicidad, nosotros consideramos la transferencia de energía como una constante para todas las concentraciones de dopantes. En la figura (4.4) muestra la intensidad emisión experimental y la media del modelo. Como puede ser visto acá, la tendencia experimental y la concentración de *quenching* son reproducibles por la simple predicción teórica. Para estimar la fracción de transferencia de cada proceso de transferencia de energía sobre la dinámica luminiscente, nosotros definimos las siguientes relaciones:

$$T(O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}) = \frac{P_{Eu}^0 W_1}{P_{Eu}^0 W_1 + P_{Eu}^0 W_2 + P_{CTB}^0 W_{1a}} \quad \text{Ec. 4.10.}$$

$$T(Eu^{3+} \rightarrow Eu^{3+}) = \frac{P_{Eu}^0 W_2}{P_{Eu}^0 W_1 + P_{Eu}^0 W_2 + P_{CTB}^0 W_{1a}} \quad \text{Ec. 4.11.}$$

$$T(Eu^{3+} \rightarrow O^{2-}) = \frac{P_{CTB}^0 W_{1a}}{P_{Eu}^0 W_1 + P_{Eu}^0 W_2 + P_{CTB}^0 W_{1a}} \quad \text{Ec. 4.12.}$$

La razón, $T(O^{2-} \rightarrow Eu^{3+})$, es relacionado con la transferencia de energía directa entre complejo CTB a los iones de Eu^{3+} , la razón, $T(Eu^{3+} \rightarrow Eu^{3+})$, es relacionado con migración de energía directa desde un ion Eu^{3+} en estado excitado hacía un ion Eu^{3+} en estado relajado, y este proceso se propagaría a lo largo del cristal, este factor está fuertemente vinculado en los mecanismos de extinción de la luminiscencia (*Quenching*) y la concentración del *Quenching*. Finalmente, $T(Eu^{3+} \rightarrow O^{2-})$ es la transferencia de regreso o *back-transfer* entre los iones Eu^{3+} hacía los iones O^{2-} , en este proceso los iones Eu^{3+} retroalimenta el complejo CTB. En la figura (4.8) se muestra el gráfico para las ecuaciones (4.10-12) como una función de la concentración de Eu^{3+} .

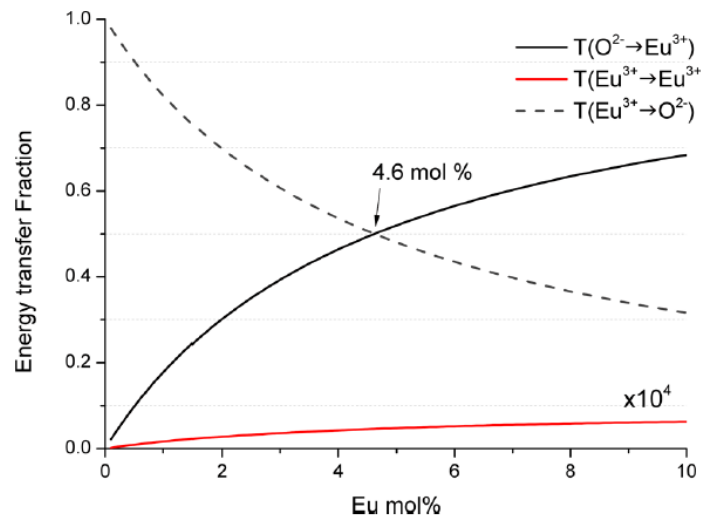


Figura 4. 8. Efectos de transferencia de energía.

Para poder observar el comportamiento del efecto de la relación $T(Eu^{3+} \rightarrow Eu^{3+})$, los valores obtenidos en la ecuación (4.11) han sido multiplicado por 10^4 . Así para concentraciones menores a 4.6 mol % el proceso de transferencia de energía dominante es $Eu^{3+} \rightarrow O^{2-}$. En este caso, los iones de Eu^{3+} retroalimentan el complejo CTB sosteniendo la luminiscencia. Para concentraciones superiores a 4.6 mol % de Eu^{3+} , acá el proceso de transferencia energía dominante es $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$. Para este caso, el complejo CTB es despoblado y el proceso de retroalimentación es menos importante, acá se puede decir que es la concentración de atenuación de la luminiscencia. En la figura 4.5. y 6. se muestran dos regímenes: (i) para concentraciones inferiores a 4.6 mol %, la intensidad de la emisión incrementa rápidamente (Figura 4.4.) y los tiempos de vida de la luminiscencia crecen también como una función de la concentración de Eu^{3+} , por otro lado (ii) para concentraciones superiores de 4.6% mol la inhibición de la luminiscencia toma fuerza y se parecía un decremento en la Figura 4.5-b. Un aspecto importante se muestra en la Figura 3.8. y es que la transferencia de energía efectiva entre iones semejantes ($Eu^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$) es muy pequeña en comparación con los procesos de transferencia de energía $Eu^{3+} \rightarrow O^{2-}$ y $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$. Sin embargo, el proceso $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ es necesario en nuestro modelo para poder reproducir los resultados experimentales, en especial el efecto de concentración de atenuación de la luminiscencia (*Quenching*). Para encontrar el efecto del coeficiente de transferencia de energía $W_2(Eu^{3+} \rightarrow Eu^{3+})$ sobre la concentración de atenuación de la luminiscencia nosotros maximizamos la ecuación (3.8) encontrando la población en el estado base de los iones Eu^{3+} donde se hace máxima la emisión, lo anterior se calcula a partir de la expresión vista en la ecuación (3.13).

$$P_{Eu,max}^0 = \left[\frac{A_{CTB}(A_{Eu} + W_{1a}P_{CTB}^0)}{W_1W_2} \right]^{1/2} \quad \text{Ec. 4.13.}$$

Al sustituir los coeficientes de transferencia de energía y las tasas de relajación dentro de la Ec. 3.13., nosotros podemos encontrar la concentración óptima de iones Eu^{3+} para tener la máxima emisión que en nuestro caso fue 7 mol %. Es importante notar que en la ecuación (3.13) muestra que los coeficientes $W_1(O^{2-} \rightarrow Eu^{3+})$ y $W_2(Eu^{3+} \rightarrow Eu^{3+})$ juegan un rol importante en la naturaleza de la concentración de la luminiscencia. Cuando el límite de W_1 o W_2 se aproxima a cero, la concentración de *Quenching* del ion Eu^{3+} tiende a infinito. La

ecuación 4.13 ha sido estimado por otros autores [Wang, N., et al. 2007; Lin, C., et al., 2007; Zhang, X., et al., 2012; Quan, Z., et al., 2005], en la Tabla 2 se muestra la concentración requerida para alcanzar el máximo de intensidad de emisión y la correspondiente distancia interiónica Eu-Eu (Mirar Apéndice 2) para diferentes matrices: TiO₂, Gd₂O₃, Y₂O₃, y ZrO₂.

Tabla 4.2. Concentración de iones Eu³⁺ para obtener la máxima intensidad de emisión, y distancia interiónica Eu–Eu.

Material	Eu ³⁺ (mol %)	P_{Eu}^0 (iones/cm ³)	r (Å)	Referencia
TiO ₂ :Eu ³⁺	10	2.47×10^{21}	34.9	Wang, N., et al. 2007
Gd ₂ O ₃ :Eu ³⁺	7	1.65×10^{21}	16.2	Lin, C., et al., 2007
Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺	5	1.22×10^{21}	11.2	Zhang, X., et al., 2012
ZrO ₂ :Eu ³⁺	10	2.69×10^{21}	9.5	Quan, Z., et al., 2005
Gd ₂ O ₃ :Eu ³⁺	7	1.65×10^{21}	8.5	Este trabajo

Acá es importante resaltar que la estimación realizada por Chih-Cheng Ling ajusta con nuestra predicción de máximo de intensidad de emisión (7 mol %) para el mismo host En promedio la distancia interiónica media es igual a $8.1 \pm 1.0 \text{ \AA}$. Esta distancia interiónica es la configuración óptima para tener una máxima intensidad de la emisión para las muestras reportadas.

4.4. CONCLUSIONES

Las intensidades y curvas de tiempo de vida de la luminiscencia para Gd₂O₃:Eu³⁺ para varias concentraciones fue analizado por ecuaciones de razón macroscópicos. La solución exacta de este modelo coincide con los resultados experimentales; además, la concentración de atenuación de la luminiscencia es predicha. Los resultados obtenidos sugieren dos rutas en el mecanismos de transferencia de energía y sus magnitudes de interacción dependen de la concentración de dopantes en dos regímenes: (i) para concentraciones inferiores a 4.6 la transferencia de energía dominante es el proceso $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ (en este caso, los iones Eu³⁺ retroalimentan el complejo CTB manteniendo la luminiscencia), y (ii) para las concentraciones mayor que 4,6 el proceso de transferencia de energía dominante es $\text{O}_2 \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ (para este caso, el complejo CTB es despoblada y la retroalimentación menos importante; es decir, el proceso de atenuación de la luminiscencia comienza a tomar

importancia). Adicionalmente, aunque el efecto de la migración de energía $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ es muy pequeño en comparación con los efectos de procesos de transferencia de energía tales como $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ y $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, pero el efecto $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ es necesario para nuestro modelo y para reproducir con gran exactitud los resultados experimentales, en particular la concentración de atenuación de la luminiscencia o *Quenching*.

5. PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA ENTRE EL ION Gd^{3+} Y EL ION Eu^{3+} DENTRO DE UNA MATRIZ DE Y_2O_3 : UNA EXPLICACIÓN FENOMENOLÓGICA AL AUMENTO DE LA INTENSIDAD DE LA EMISIÓN

Una de las estrategias extensamente empleadas para incrementar la intensidad de la luminiscencia es la adición de un codopante en una matriz luminiscente. El codopaje con tierras raras en sistemas dopados con Eu^{3+} debe cumplir el requisito que posean niveles resonantes con el ion ópticamente activo. En este trabajo aportamos el estudio de la influencia de la adición de iones Gd^{3+} sobre la emisión roja de los iones Eu^{3+} en una matriz de Y_2O_3 empleando una extensa variedad de permutaciones en lo que concierne la variación de concentración de Eu^{3+} y Gd^{3+} . Lo anterior se logró empleando un diseño de experimentos, para explicar la razón del aumento se usó las ecuaciones de razón macroscópicas.

5.1. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

El porcentaje molar de los iones de Eu^{3+} y Gd^{3+} dentro de la matriz de Y_2O_3 en cada muestra fue elegido de acuerdo a un diseño de experimentos factorial, el número de corridas experimentales fueron 3^2 , el programa empleado para construir el diseño de experimentos fue *Statgraphics*®. El set de muestras que fueron sintetizadas de manera aleatoria se muestra en la Tabla 1:

Tabla 5.1. Etiqueta y composición de cada nanofósforos de $(Y_{1-x-y}Gd_yEu_x)_2O_3$ y Y_2O_3 .

Etiqueta	M0	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9
% Eu^{3+}	0.0	3.0	12.0	7.5	7.5	12.0	12.0	3.0	7.5	3.0
% Gd^{3+}	0.0	0.0	50.0	0.0	25.0	25.0	0.0	25.0	50.0	50.0

Como fue observada en la Tabla 5.1 también fue sintetizada la muestra de Y_2O_3 en condiciones similares para estudiar los posibles efectos del dopaje sobre los parámetros estructurales y morfológicos del material.

5.2. ESTRUCTURA CRISTALINA Y MORFOLOGÍA.

En la Figura 5.1. (a) se pueden apreciar que en todos los patrones de difracción se aprecian 5 picos intensos, dichas señales pueden ser asignadas a los planos de difracción (211), (222), (400), (440), y (622) típicos de la fase cubica del Y_2O_3 . Todas las muestras de Y_2O_3 y $(Y_{1-x-y}Eu_xGd_y)_2O_3$ muestran los picos de difracción atribuidos a la estructura cubica centrada en el cuerpo (bcc, *body-centered cubic*) del Y_2O_3 , en todos los materiales no se apreció presencia de otra fase cristalina, hasta acá es posible concluir que los precursores se mezclaron de manera homogénea en todo el volumen del material [A, Boukerika, 2014].

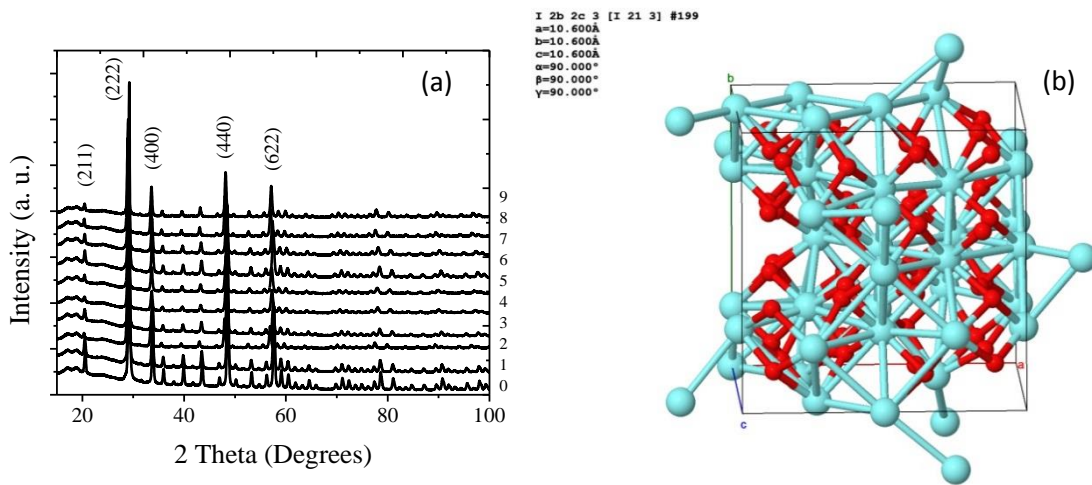


Figura 5. 1. (a) Patrones de difracción de rayos X de Y_2O_3 y $(Y_{1-x-y}Gd_yEu_x)_2O_3$ y (b), celda unitaria del Y_2O_3 [Pierre Villars-2016].

Esta estructura (Ver Figura 5.1. (b)) puede ser clasificada como cubica tipo-C o estructura bixbyíta (grupo espacial $Ia\bar{3}$), donde los cationes son distribuidos sobre dos no equivalentes posiciones de Wyckoff: 8b con simetría local C_{3i} y 24d con simetría local C_2 . Los iones oxígeno son localizados sobre las posiciones generales 48e. Los sitios que ocupan los cationes son un parámetro estructural muy importante que determina las propiedades ópticas, magnéticas, y otras propiedades físicas. Desde el punto de vista de las propiedades

ópticas los sitios C_{3i} tienen un centro de inversión y entonces, acuerdo a las reglas de selección, todas las transiciones dipolo eléctrico son prohibidas. En cambio en los sitios C_2 no se presenta la operación de simetría del plano de inmersión y en consecuencia las transiciones dipolo eléctrico y magnético son permitidas [Antic, B., et al., 2010]. A partir de los datos experimentales se pueden extraer datos muy importantes como son los parámetros de red y el tamaño de cristalita, dichos parámetros se obtienen desde los perfiles difracción con el método de refinación de Rietveld, los datos obtenidos se enseñan en la Tabla 5.2. a continuación:

Tabla 5.2. Parámetros cristalográficos obtenidos desde el refinamiento Rietveld aplicado a los patrones de difracción de cada una de las muestras, Y_2O_3 y $(Y_{1-x-y}Eu_xGd_y)_2O_3$

Muestra	FWHM (°) Pico más Intenso	Tamaño de Cristalita (nm)	Parametro de red “a” refinado (Å)	Rwp (%)	Goodness of Fitness (GOF)
$Y_2O_3:Eu-Gd-0$	0.308	26.7	10.608(1)	5.98	9.37
$Y_2O_3:Eu-Gd-1$	0.343	23.9	10.613(2)	6.96	10.42
$Y_2O_3:Eu-Gd-2$	0.319	25.7	10.748(3)	3.49	3.27
$Y_2O_3:Eu-Gd-3$	0.362	22.7	10.625(3)	6.04	6.51
$Y_2O_3:Eu-Gd-4$	0.368	22.3	10.680(1)	4.70	5.48
$Y_2O_3:Eu-Gd-5$	0.346	23.7	10.696(1)	3.99	4.36
$Y_2O_3:Eu-Gd-6$	0.351	23.4	10.638(1)	6.38	10.72
$Y_2O_3:Eu-Gd-7$	0.308	26.7	10.670(3)	4.23	5.73
$Y_2O_3:Eu-Gd-8$	0.294	27.9	10.735(3)	3.45	3.64
$Y_2O_3:Eu-Gd-9$	0.307	26.7	10.723(3)	3.74	4.57

De la Tabla 5.2 podemos concluir que todas las muestras poseen un parámetro $Rwp < 10\%$ y en consecuencia $X^2 \rightarrow 1$, lo anterior indica que los patrones de difracción están bien correlacionados con los patrones simulados. Con los datos de la Tabla 5.1. y 2 podemos

estudiar la dependencia de la constante de red “a” con respecto al incremento de la concentración de Eu^{3+} y Gd^{3+} , en la figura (5.2) se ordena dicha información.

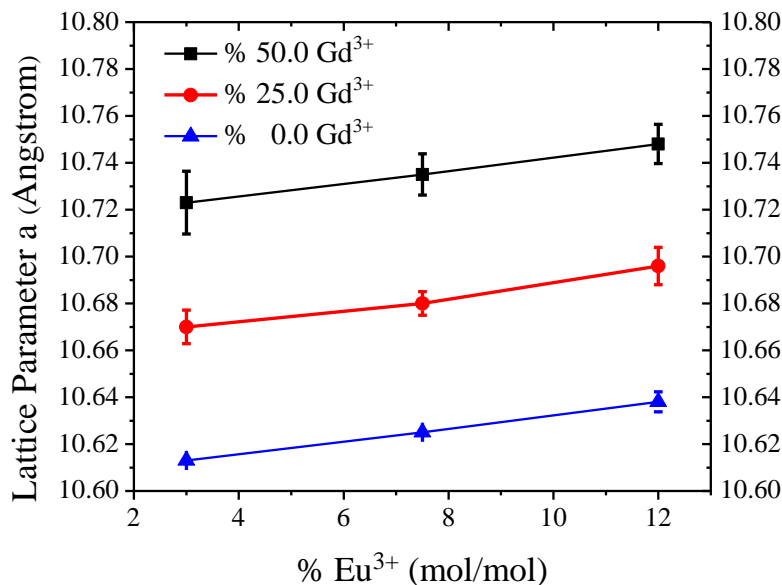


Figura 5. 2. Dependencia de la constante de red “a” como una función de la concentración de los iones Gd^{3+} y Eu^{3+} .

En la Figura 5.2. se puede apreciar que al aumentar la composición de los iones Eu^{3+} dentro de la matriz de Y_2O_3 en la constante de red “a” se aprecia un incremento lineal, este comportamiento fue semejante con el incremento de la concentración de los iones de Gd^{3+} dentro de la aleación.

Aprovechando la herramienta ANOVA derivada del diseño de experimentos podemos demostrar de manera numérica que los parámetros con mayor importancia en esta observación son el factor lineal de la concentración tanto para el ion Gd^{3+} como para el ion Eu^{3+} , lo anterior se puede apreciar a continuación en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. ANOVA para la variable de salida constante de red “a”

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Gl</i>	<i>Mean Square</i>	<i>P-value</i>
A: [Eu ³⁺]	0.000962667	1	0.000962667	0.0001*
B: [Gd ³⁺]	0.01815	1	0.01815	0.0000*
AA	0.00000355556	1	0.00000355556	0.1612
AB	0.0	1	0.0	1.0000
BB	0.00000555556	1	0.00000555556	0.1036
Total error	0.00000311111	3	0.00000103704	
Total (corr.)	0.0191249	8		

El ANOVA particiona la variable constante de red “a” en piezas separadas para cada uno de los efectos, en este caso dichos efectos son las posibles permutaciones de la concentración de los iones de tierras raras [Eu³⁺], [Gd³⁺], [Eu³⁺]. [Gd³⁺], [Eu³⁺]², [Gd³⁺]². De lo anterior podemos probar la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 2 efectos tienen un valor-P menor que 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%. Dichos factores son el factor lineal tanto de la concentración de los iones europio [Eu³⁺] como el de los iones gadolinio [Gd³⁺]. La ecuación del modelo ajustado derivado del ANOVA se muestra a continuación:

$$\text{Constante de Red "a"} = 10.607 + 2.333 \times 10^{-3} \cdot [\text{Gd}^{3+}] + 1.827 \times 10^{-3} \cdot [\text{Eu}^{3+}] \quad \text{Ec. 5.1.}$$

Como se expresa en la ecuación (Ec. 5.1) la dependencia del parámetro de red es estrictamente lineal con un estadístico R-Cuadrada indicando que el modelo, así ajustado, explica 99.9837% de la variabilidad en Constante de Red “a”. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 99.9566%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0.00101835. Este comportamiento es una consecuencia a la diferencia de radios de coordinación de octaédrica del ion Y³⁺ (104 pm) el cuál es menor que el de los iones Eu³⁺ (108.7 pm) y Gd³⁺ (107.8pm), este fenómeno sigue la ley empírica de

Vegard, confirmándose así la formación de una solución sólida homogénea de óxidos a 900°C [Antic, B., et al., 2010; Li, J., et al., 2008].

Además de la constante de red “a” los resultados del refinamiento Rietveld nos entregan otro parámetro muy interesante conocido como el tamaño de cristalita. El ANOVA del parámetro Tamaño de Cristalita se presenta en la Tabla 5.4. a continuación:

Tabla 5.4. ANOVA para la variable de salida Tamaño de Cristalita

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>de Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Valor-P</i>
A: [Eu ³⁺]	3.35852	1	3.35852	0.3573
B: [Gd ³⁺]	17.8883	1	17.8883	0.0874
AA	1.05948	1	1.05948	0.5853
AB	0.0549903	1	0.0549903	0.8984
BB	1.39891	1	1.39891	0.5341
Error total	8.55637	3	2.85212	
Total (corr.)	32.3165	8		

Este parámetro presenta un comportamiento más complejo en comparación al anterior, pero si hacemos una primera aproximación podemos decir que, si incrementa la concentración de los iones Gd³⁺ incrementa el tamaño de cristalita, pero si incrementemos la composición de los iones Eu³⁺ el tamaño de cristalita decae. Esta idea es más clara al apreciar en la Figura 5.3.

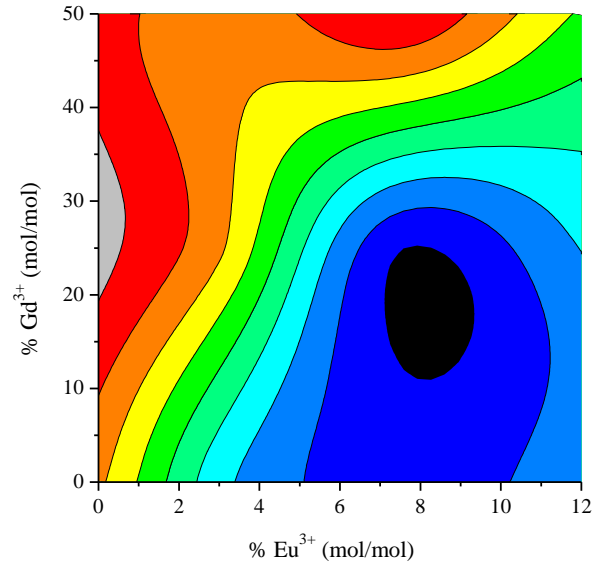


Figura 5. 3. Dependencia del tamaño de cristalita respecto a la concentración de los iones Gd^{3+} y Eu^{3+} en la matriz de Y_2O_3 .

Una posible explicación es que al incrementar la concentración de los iones Gd^{3+} incrementa la tenacidad de la aleación, el caso opuesto sucede con la adición de iones Eu^{3+} , al aumentar su concentración incrementa la fragilidad del sistema.

Por otro lado la morfología de estos materiales fue estudiada por microscopía electrónica de transmisión (Con sus siglas en ingles TEM). Las micrografías TEM de los sistemas $Y_2O_3:Gd^{3+}-Eu^{3+}$ pertenecientes a las muestras M1 (3.0% Eu^{3+} , 0.0% Gd^{3+}), M2 (12.0% Eu^{3+} , 50.0% Gd^{3+}), M3(7.5% Eu^{3+} , 0.0% Gd^{3+}) y M4(7.5% Eu^{3+} , 25.0% Gd^{3+}) se muestran en la Figura 5.4.

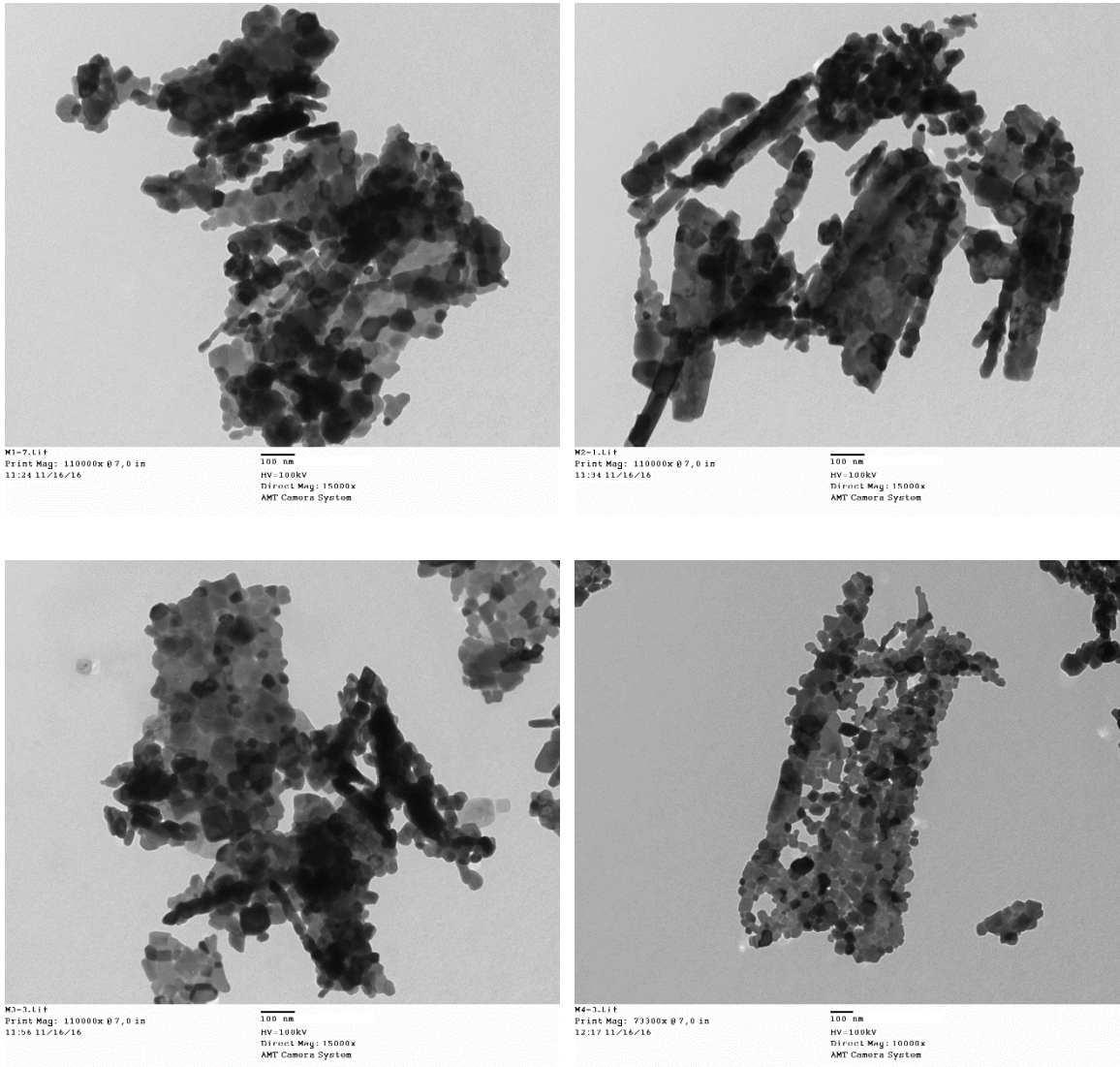


Figura 5. 4. Micrografías de Electrónica de Transmisión (MET) de las muestras M1, M2, M3 y M4 de los nanofósforos $Y_2O_3:Gd^{3+}-Eu^{3+}$. Todas las barras de escala son a 100nm.

Se puede apreciar que todos los materiales fotografiados por microscopia TEM presentaron una morfología semejante. El tamaño de al menos 100 granos para cada muestra fue medido con ayuda del software *ImageJ* y los datos son presentados en Figura 5.5. a continuación:

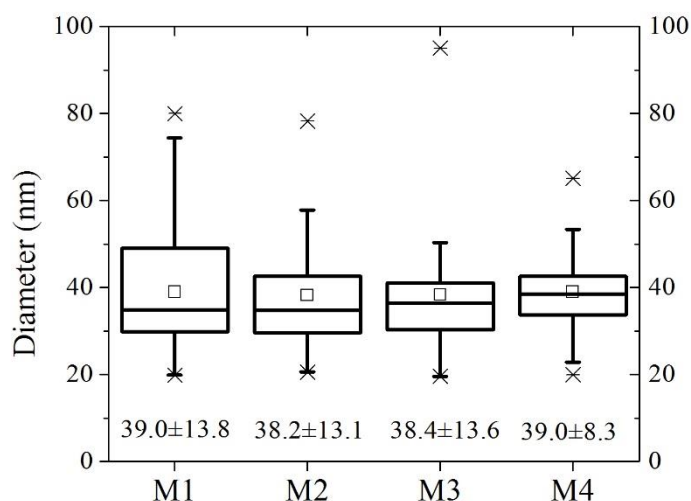


Figura 5. 5. Diagrama de cajas para comparar el tamaño de grano visto en las Micrografías TEM de las muestras M1, M2, M3 y M4 de los nanofósforos $Y_2O_3:Gd^{3+}-Eu^{3+}$.

En la Figura 5.5 se puede apreciar que en todas las muestras las cajas se solapan entre sí, el hecho anterior nos indica que las muestras no presentaron una diferencia estadística significativa en lo que concierne al diámetro de grano. Dado que los materiales presentaron semejante morfología, tamaño y estructura cristalina es totalmente valido estudiar sus propiedades ópticas de estos materiales como una función exclusiva de la concentración de los iones exógenos agregados a la red. Lo anterior se muestra en la siguiente sección.

5.3. PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS SISTEMAS $Y_2O_3:Gd^{3+}-Eu^{3+}$.

El óxido de itrio dopado con iones ópticamente activos adquiere propiedades interesantes, en este caso los iones Eu^{3+} generan una intensa emisión roja que está compuesta por la familia de longitudes de onda ligadas a las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$. Los espectros de excitación de estos materiales se tomaron observando la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (el monocromador de excitación escaneando y el monocromador de emisión inmóvil). En los espectros de excitación (Figure 2, lado izquierdo) puede ser observado que en cada una de las muestras se presentan dos picos; uno muy intenso y ancho (alrededor de 260nm) y otro solapado alrededor de 230nm,

el primer pico es atribuido a la banda de transferencia de carga (*Charge Transfer Band*, CTB) desde los orbitales 2p de los iones oxígeno a los orbitales 4f de los iones Eu^{3+} y el segundo es el pico característico de la transferencia de energía desde la red cristalina del Y_2O_3 a los iones Eu^{3+} (HL) [Dhananjaya, N., et al., 2012]. También, se pueden apreciar otras transiciones electrónicas tipo f-f de los iones Gd^{3+} : $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$, $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{D}_J$ and $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_J$, alrededor de 250 (señal superpuesta), 275 y 309nm respectivamente, las dos últimas transiciones son características de la transferencia de energía desde los iones Gd^{3+} a los iones Eu^{3+} dentro de matriz de Y_2O_3 [Buijs, M., et al., 1987]. Además aquí se pueden apreciar una serie de señales correspondientes a las transiciones electrónicas f-f del ion Eu^{3+} en 359.6, 379, 391, 412 y 463nm correspondientes a las transiciones $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_{2-6}$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$, $^5\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ y $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ respectivamente. Vale la pena destacar que la electronegatividad del Y^{3+} y Gd^{3+} son 1.22 y 1.20, respectivamente, esto indica que la fuerza para atraer los electrones o electronegatividad (EN) es mayor en los iones de itrio en comparación de los iones de gadolinio ($\text{EN-Gd}^{3+} < \text{EN-Y}^{3+}$), lo anterior explicaría la variación en el máximo del espectro de excitación para la transferencia de energía desde O^{2-} a Eu^{3+} que varía de acuerdo a la adición de Gd^{3+} . Reemplazando los iones Y^{3+} por los iones Gd^{3+} se favorece la transferencia de energía, esto permite un aumento en la intensidad en la banda CTB y a su vez trae un desplazamiento batocrómico de la misma [Ajmal, M, et al., 2013; Li, J., et al., 2008].

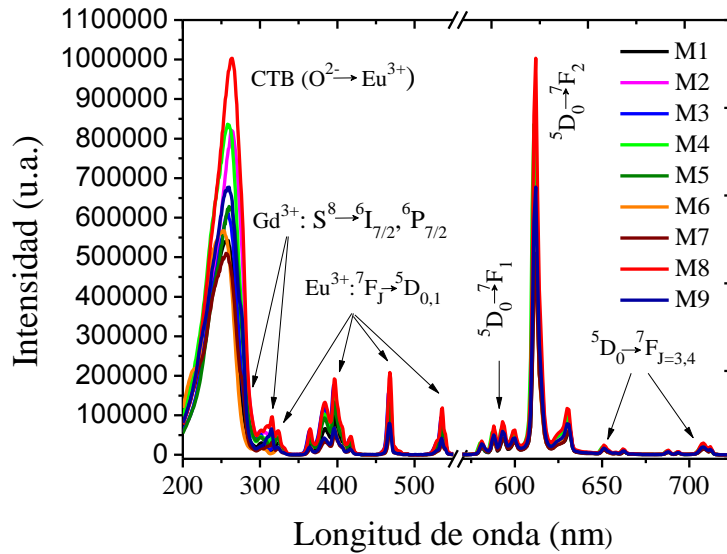


Figura 5. 6. Espectro de excitación (Lado izquierdo) y espectro de emisión (Lado derecho) de las muestras $(Y_{1-x-y}Gd_xEu_y)_2O_3$

En la Figura 5.6. el espectro de emisión (Lado derecho) en todas las muestras presento un grupo de señales en el rango de 570 a 850nm, el material presento la característica emisión roja del dopaje con los iones Eu^{3+} (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, donde J puede ser 0, 1, 2, 3, 4, 5 y 6). Las señales en 580, 590, 612, 655nm son atribuidas a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ and ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ respectivamente. Las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ son transiciones electrónicas prohibidas tanto como dipolo magnético como dipolo eléctrico (fuerzas dipolares son cero) y son atribuidas en más detalle a “préstamo” de intensidad desde la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ a través de perturbaciones de orden superior del campo cristalino. La transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ corresponde a dipolo magnético, el cual es independiente del ambiente químico que rodea el ion ópticamente activo. La señal más fuerte corresponde a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ conocido como dipolo eléctrico forzada muy importante por su sensibilidad al entorno químico del ion ópticamente activo. Esta transición es observada solo con baja simetría donde no se puede aplicar la operación de simetría de centro de inversión, para el caso de la matriz de Y_2O_3 , esta presenta dos sitios cristalinos los cuales pueden ser sustituido por iones de tierras raras: el primero es el sitio C_2 que no muestra centro de inversión y el segundo, C_{3i} que muestra centro de inversión, los dos sitios están en proporción 3:1 respectivamente. Para observar la influencia del co-dopaje con Eu^{3+} y Gd^3 sobre la integral

del espectro de emisión se construyó aquí con datos experimentales un mapa de contorno. Lo anterior se muestra en la Figura 5.7.

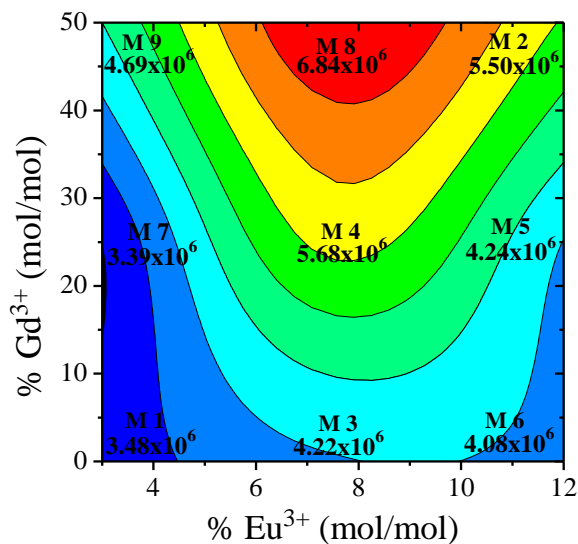


Figura 5. 7. Mapa de contorno de la integral del espectro de emisión como una función del %Gd³⁺ y %Eu³⁺.

En la Figura 5.7 se puede apreciar que al incrementar la concentración de los iones de Eu³⁺ desde 3.0 a 7.5% mol/mol la intensidad de la emisión incrementa hasta alcanzar un máximo, en la literatura la concentración de ion ópticamente activo con la cual se alcanza el máximo de emisión es conocida como concentración de desactivación o *quenching* y es a partir desde ésta concentración que los procesos de relajación no-radiativa tomas más importancia que los procesos de relajación radiativa. Como es de esperarse después del *quenching* la emisión disminuye y eso se aprecia en las concentraciones entre 7.5 a 12.0%.

Es importante notar que al incrementar la concentración de iones Gd³⁺ en la aleación solida puede ser visto que la emisión roja del ion Eu³⁺ incrementa de manera significativa, un ejemplo claro es cuando comparamos la muestra M3 (7.5% Eu³⁺, 0.0% Gd³⁺) y la muestra M8 (7.5% Eu³⁺, 50.0% Gd³⁺) donde se puede apreciar que la integral del espectro de emisión aumento en un 96.5% con respecto al área y en un 84.9% comparando la intensidad de la transición electrónica ⁵D₀→⁷F₂, cabe la pena notar que la concentración de *quenching* no se

modifica al cambiar la composición de los iones Gd^{3+} . Para esclarecer cuales son los factores que mayor importancia tienen sobre la fenomenología del aumento de la intensidad de la luminiscencia podemos hacer uso del ANOVA. La Tabla 5.5 nos muestra los parámetros de interés de dicho ANOVA.

Tabla 5.5. ANOVA para la variable de salida Intensidad de la emisión

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A: $[Eu^{3+}]$	8.5344E11	1	8.5344E11	3.04	0.1796
B: $[Gd^{3+}]$	4.59491E12	1	4.5949E12	16.37	0.0272*
AA	3.63896E12	1	3.6389 ₆ E12	12.96	0.0368*
AB	1.13914E10	1	1.1391E10	0.04	0.8532
BB	2.66124E11	1	2.6612E11	0.95	0.4020
Error total	8.42145E11	3	2.8071 ₅ E11		
Total (corr.)	1.0207E13	8			

En la Tabla 5.5. se puede apreciar que los factores que afectan de manera significativa (P -valor <0.05) la variable de salida “Intensidad de la emisión” son la concentración de iones Gd^{3+} ($[Gd^{3+}]$) y el cuadrado de la concentración de iones Eu^{3+} ($[Eu^{3+}]^2$). Como es de esperarse la adición de iones Gd^{3+} favorece la emisión luminiscente de los iones Eu^{3+} dentro de la matriz de Y_2O_3 , esto es debido a la labor de sensibilizante, esto último se logra debido al proceso de transferencia de energía desde el complejo de transferencia de carga (CTB) a él ion Gd^{3+} en estado basal ($P_{CTB}^1, P_{Gd}^0 \rightarrow P_{CTB}^0, P_{Gd}^1$) y el posterior paso de energía desde los iones Gd^{3+} en estado excitado a los iones Eu^{3+} inicialmente en estado basal ($P_{Gd}^1, P_{Eu}^0 \rightarrow P_{Gd}^0, P_{Eu}^1$), este efecto ha sido estudiado por nosotros en previos trabajos [Villabona-Leal, E. G., et al. 2014; Meza, O. et al., 2014]. Por otro lado que el factor $[Eu^{3+}]^2$ posea un signo negativo es debido a la transferencia de energía entre iones semejantes o relajación cruzada ($P_{Eu}^1, P_{Eu}^0 \rightarrow P_{Eu}^0, P_{Eu}^1$), el efecto neto de este proceso es la relajación no-radiativa perjudicando la intensidad de la emisión, vale la pena destacar que este proceso siempre está presente incluso en las concentraciones del ion europio más bajas, pero este factor toma

mayor importancia a concentraciones elevadas siendo un factor que afecta fuertemente la intensidad de la emisión (ϕ).

Nosotros podemos construir un modelo estadístico que prediga el comportamiento de la intensidad de la emisión (ϕ) como una función estricta de la concentración de los iones Eu^{3+} y Gd^{3+} , el polinomio se enseña a continuación:

$$\phi \text{ (u.a.)} = C_0 + C_{Eu}[\text{Eu}^{3+}] + C_{Gd}[\text{Gd}^{3+}] - C_{Eu-Eu}[\text{Eu}^{3+}]^2 + C_{Eu-Gd}[\text{Eu}^{3+}] [\text{Gd}^{3+}] + C_{Gd-Gd}[\text{Gd}^{3+}]^2 \quad \text{Ec. 5.2.}$$

Donde el valor de los coeficientes que acompañan los factores de concentración poseen los siguientes valores: $C_0=540361$ u.a., $C_{Eu}=1.07 \times 10^6$ u.a., $C_{Gd}=2264.62$ u.a., $C_{Eu-Eu}=66611.50$ u.a., $C_{Eu-Gd}=474.36$ u.a., $C_{Gd-Gd}=583.64$ u.a. El modelo estadístico tiene una reproducibilidad aceptable a los datos experimentales presentando una correlación de un $R^2=91.75\%$.

El coeficiente C_{Eu} puede estar relacionado a la relajación del ion Eu^{3+} dentro de la aleación de $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Gd}_y\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$, en el caso del coeficiente C_{Eu-Eu} está vinculado a la relajación transversal entre iones semejantes Eu^{3+} - Eu^{3+} y está vinculado fuertemente a la atenuación de la luminiscencia; la razón por la cual está acompañado de un signo negativo es debido a que es un factor que favorece el decremento de la emisión. Por otro lado, C_{Eu-Gd} se asocia a la transferencia de energía desde los iones Gd^{3+} en estado excitado a los iones Eu^{3+} en estado base. El coeficiente C_{Gd} que acompaña la parte lineal del factor $[\text{Gd}^{3+}]$ en el polinomio se asocia a la absorción de energía lumínica de los iones Gd^{3+} desde la CTB, el C_{Gd-Gd} podría ser relacionado a la relajación transversal entre iones Gd^{3+} - Gd^{3+} que favorecería el aumento de la intensidad de la emisión luminiscente debido a que aumenta el tiempo de vida de los iones Gd^{3+} en estado excitado incrementando la probabilidad de transferirle la energía a un ion Eu^{3+} en estado base.

De la expresión (Ec. 2.39) vinculada al color la podemos reescribir para el ion Eu^{3+} de la siguiente manera:

$$I(\lambda) = \sum_{J=0}^6 N_J I_J(\lambda) \quad \text{Ec. 5.3.}$$

Donde J puede ser 0, 1, 2, 3, 4, 5 y 6 correspondiente a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ del ion Europio (III). Para caracterizar el color propio de cada material empleamos el sistema CIE 1983, el diagrama de cromaticidad se muestra en la Figura 5.8.

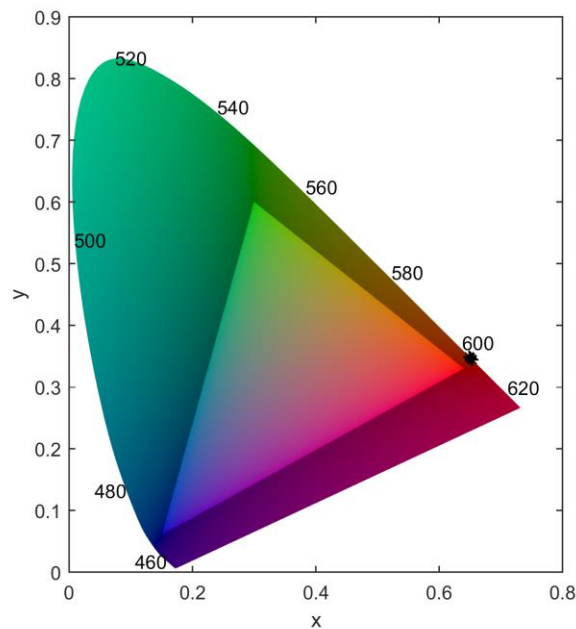


Figura 5. 8. Espacio de color CIE 1983 que caracteriza el color de la emisión de los materiales $(Y_{1-x-y}Gd_yEu_x)_2O_3$.

Como se aprecia en la Figura 5.8. el color se distribuye en valores de $y=0.353-0.342$ y valores de $x=0.657-0.648$ indicándonos que los materiales emiten un color rojo de alta pureza. Lo anterior va en concordancia con lo visto en la Figura 4.6 donde se puede apreciar que la transición más intensa es la ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ en 612nm correspondiente al color rojo y las transiciones de mayor energía aportan un poco de color naranja, pero en menor proporción. Para estudiar a fondo la influencia del codopaje sobre la emisión se realizó un estudio de la dinámica luminiscente empleando ecuaciones de razón las cuales se muestran enseguida.

5.4 ESTUDIO DE LA DINÁMICA LUMINISCENTE POR ECUCIONES DE RAZÓN MACROSCOPICAS

En la figura (5.9) se muestra de manera esquemática el diagrama de niveles energéticos involucrados en el proceso de relajación que da como resultado la emisión roja después de excitar el material con radiación de longitud de onda igual a 250nm para el sistema $(Y_{1-x-y}Gd_yEu_x)_2O_3$.

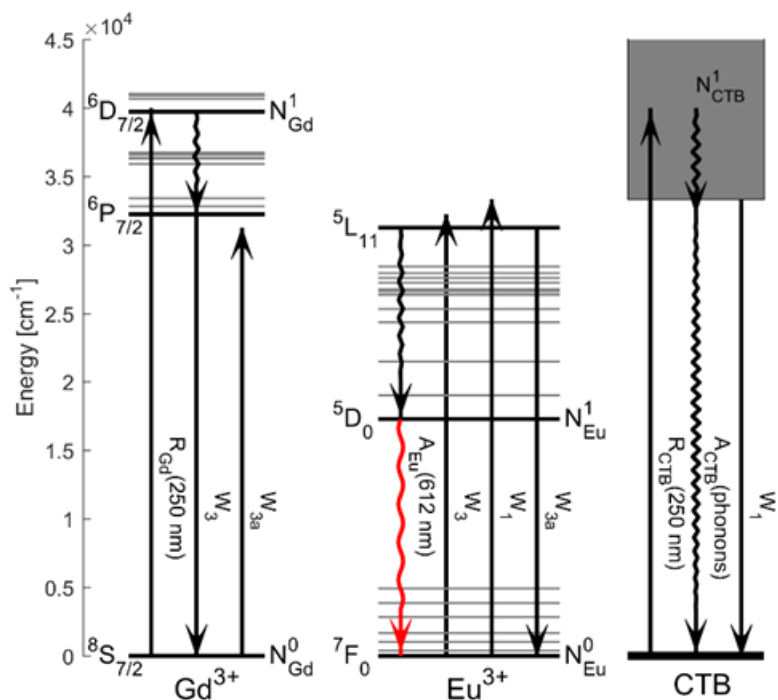


Figura 5. 9. Representación esquemática de los procesos de relajación en los materiales tipo $(Y_{1-x-y}Gd_yEu_x)_2O_3$.

Para estudiar la transferencia de energía entre los iones dopantes analizaremos nuevamente los espectros de excitación de las muestras, véase la figura (5.6-Izquierda). Para los nanocristales de $(Y_{1-x-y}Gd_yEu_x)_2O_3$, los espectros de excitación muestran una fuerte interacción entre los diferentes iones que conforman el cristal. En la figura (5.9) se muestra el diagrama de energía del sistema y las posibles vías de relajación. El proceso de emisión de los iones de europio bajo una excitación de 250 nm es el siguiente: Primero la población tanto

de la CTB como del Gd^{3+} pasan del estado basal a el estado excitado como consecuencia a la excitación por bombeo radiativo, un camino que puede tomar la energía absorbida es la subsecuente pérdida de energía por procesos no-radiativos sin que sea transferida la energía a los iones europio. Otro posible proceso es que los iones en estado excitado de la CTB y gadolinio transfieran su energía a los iones de Eu^{3+} inicialmente en estado base llevándolos al nivel excitado ($^5L_{11}$). A este nivel del europio, pueden ocurrir dos procesos: (a) una transferencia de energía entre iones $Eu^{3+} \rightarrow Gd^{3+}$ o (b) una relación no radiativa al nivel 5D_0 donde se produce la emisión. Lo anterior se puede expresar mediante la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dN_{Eu}^1}{dt} = -(A_{Eu} + W_2 N_{Eu}^0 + W_{3a} N_{Gd}^0) N_{Eu}^1 + W_1 N_{Eu}^0 N_{CTB}^1 + W_3 N_{Eu}^0 N_{Gd}^1 \quad \text{Ec. 5.4}$$

$$\frac{dN_{CTB}^1}{dt} = -(A_{CTB} + W_1 N_{Eu}^0) N_{CTB}^1 \quad \text{Ec. 5.5}$$

$$\frac{dN_{Gd}^1}{dt} = -W_3 N_{Eu}^0 N_{CTB}^1 + W_{3a} N_{Eu}^1 N_{Gd}^0 \quad \text{Ec. 5.6}$$

Donde N_{Eu}^1 , N_{Gd}^1 y N_{CTB}^1 (iones/cm³) son la población de iones de los niveles existentes de Eu^{3+} , Gd^{3+} y CTB, respectivamente. N_{Eu}^0 , N_{Gd}^0 y N_{CTB}^0 (iones/cm³) son la población de los iones Eu^{3+} , Gd^{3+} y CTB en estado basal, respectivamente. A_{Eu} (s⁻¹) es la tasa de fotones provenientes de la relajación de la población N_{Eu}^1 y A_{CTB} (s⁻¹) es la tasa de fonones y fotones provenientes de la relajación de la población N_{CTB}^1 . W_1 , W_2 , W_3 , y W_{3a} (cm³/s) son la transferencia de energía entre CTB $\rightarrow Eu^{3+}$, $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$, $Gd^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ y $Eu^{3+} \rightarrow Gd^{3+}$. Es importante destacar que es difícil estimar la población del nivel basal de la CTB. El problema anterior los podemos solucionar suponiendo que el CTB está relacionado con los iones O²⁻ que actúan como ligandos de los iones Eu^{3+} , por lo que en este trabajo consideramos que la población CTB en estado basal está relacionada con el nivel basal de los iones Eu^{3+} , es decir, $N_{CTB}^0 = k N_{Eu}^0$. Donde k es una constante adimensional. Además, teniendo en cuenta (para una intensidad de bombeo baja) las poblaciones de estado excitado ($<10^{16}$ iones / cm³) son una pequeña fracción de los iones globales Eu^{3+} o Gd^{3+} ($N_{Eu}^0, N_{Gd}^0 > 10^{19}$ iones / cm³), se puede suponer que $N_{Eu}^0 \approx N_{Eu}$, y $N_{Gd}^0 \approx N_{Gd}$. Donde N_{Eu} y N_{Gd} son las densidades iónicas

nominales, este parámetro se puede relacionar directamente a la concentración de los iones Eu^{3+} y Gd^{3+} respectivamente. Las condiciones iniciales se muestran a continuación [Gamelin, D., & Gudel, H., 2001].

$$[N_{Eu}^1(0), N_{CTB}^1(0), N_{Gd}^1(0)] = [0, R_{CTB}N_{CTB}^0, R_{Gd}N_{Gd}^0] \quad \text{Ec. 5.7}$$

$$R_{CTB} = \frac{\lambda_p}{hc\pi w_p^2} P \sigma_{CTB} \quad \text{Ec. 5.8}$$

$$R_{Gd} = \frac{\lambda_p}{hc\pi w_p^2} P \sigma_{Gd} \quad \text{Ec. 5.9}$$

Donde R_{CTB} y R_{Gd} (1/s) son las tasas de bombeo de absorción para las transiciones $N_{CTB}^0 \rightarrow N_{CTB}^1$ y $N_{Gd}^0 \rightarrow N_{Gd}^1$ (Ver Anexo 8.2), respectivamente. P (W/cm^2) es la potencia de bombeo incidente, λ_p es la longitud de onda de bombeo (250 nm), w_p es la razón de bombeo, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz en el vacío, σ_{CTB} y σ_{Gd} son la sección transversal de absorción desde las transiciones $N_{CTB}^0 \rightarrow N_{CTB}^1$ y $N_{Gd}^0 \rightarrow N_{Gd}^1$, respectivamente.

El Sistema de ecuaciones diferenciales (Ver ecuaciones 5.4-6) posee 8 coeficientes desconocidos: A_{Eu} , A_{CTB} , W_1 , W_2 , W_3 , W_{3a} , R_{CTB} y R_{Gd} . Para poder encontrar el valor de estas constantes en las 9 muestras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}-\text{Gd}^{3+}$, nosotros definimos la siguiente función:

$$r = \sum_{i=1}^9 \frac{(A_{e,i} - A_{s,i})^2}{(A_{e,i})^2} \quad \text{Ec. 5.10}$$

Donde i corresponde a las 9 corridas perteneciente a cada una de las muestras. A_e y A_s son los decaimientos experimentales y simulados, los valores simulados derivan de la solución

analítica de las ecuaciones 5.4, 5.5 y 5.6. Los valores experimentales de A_e son obtenidos a partir de la expresión derivada de la ecuación (2.33):

$$A_e = \frac{I_e(0)}{\int I_e(t)dt} = \frac{1}{\tau_e} \quad \text{Ec. 5.11}$$

Donde $I_e(t)$ es la curva de decaimiento experimental y I_e es el máximo valor de la curva de decaimiento. τ_e es el tiempo de vida efectivo o *Lifetime*. La solución dinámica es encontrada minimizando la función 5.10. Para encontrar la solución, nosotros empleamos un algoritmo genético, *ga* es un algoritmo que ofrece *Matlab* para encontrar el mínimo de una función. La solución de la ecuación (5.11) es: $A_{Eu} = 565.12(\text{s}^{-1})$, $A_{CTB} = 323.92(\text{s}^{-1})$, $W_1 = 1.50 \times 10^{-17}(\text{cm}^3/\text{s})$, $W_2 = 5.10 \times 10^{-20}(\text{cm}^3/\text{s})$, $W_3 = 6.06 \times 10^{-18}(\text{cm}^3/\text{s})$, $W_{3a} = 1.38 \times 10^{-20}(\text{cm}^3/\text{s})$ y $R_{CTB}/R_{Gd} = 4.54$. En la Figura 5.10 se muestran los decaimientos simulados y experimentales para las muestras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}-\text{Gd}^{3+}$.

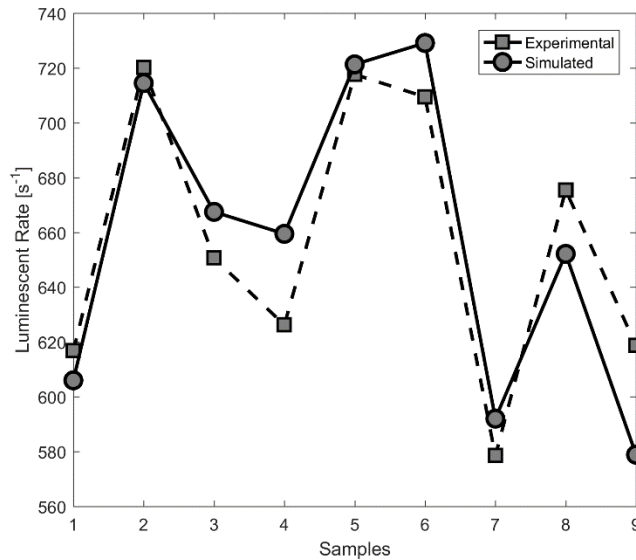


Figura 5. 10. Tasas de relajación luminiscentes para las muestras de $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Gd}_y\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$.

Recordando que W_1 , W_2 , W_3 y W_{3a} (cm^3/s) son las tasas de transferencia de energía de: $\text{CTB} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ y $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$, nosotros podemos concluir que el proceso de transferencia de energía más importante es (1) la transferencia de energía directa entre los iones de O^{2-} y Eu^{3+} ($\text{CTB} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$) y (2) La transferencia de energía desde los iones de gadolinio hacía los iones de europio ($\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$), el resultado final de dichos procesos es la excitación de los iones de Eu^{3+} . En orden de importancia el proceso con una importancia de (3) es la transferencia de energía entre los iones semejantes de europio $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ y (4) la transferencia hacía atrás desde los iones de europio hacía los iones de gadolinio ($\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$), los dos procesos anteriores son culpables (principalmente) de la atenuación de la luminiscencia. Por otro lado la tasa de bombeo de absorción del complejo CTB es alrededor de 4.54 más importante que el mismo parámetro para los iones de Gd^{3+} . De lo anterior podemos concluir que la tasa de bombeo de absorción para la CTB es la más importante.

5.5 CONCLUSIONES

En este capítulo se preparó exitosamente un juego de aleaciones de sesquióxidos ternarios del tipo $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Gd}_y\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ por el método de co-precipitación asistida por urea. Las concentraciones de iones exógenos Gd^{3+} y Eu^{3+} fueron elegidas de acuerdo a un diseño de experimentos factorial 3^2 . El parámetro de red “a” se vio fuertemente afectado por la adición de iones exógenos (Gd^{3+} y Eu^{3+}); dilatándose la red directamente proporcional a medida que aumentaban la concentración de los iones no-nativos, confirmando así la introducción exitosa de las impurificaciones en la red de Y_2O_3 . Como consecuencia a lo anterior fue posible estudiar las propiedades luminiscentes como una función de la concentración de los iones dopantes dentro de los sistemas $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Gd}_y\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$. Se pudo apreciar que la adicción de los iones Gd^{3+} en la aleación sólida $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Gd}_y\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ mejoró de manera significativa la luminiscencia roja del ion Eu^{3+} , por ejemplo al comparar las muestras M3 (7.5% Eu^{3+} , 0.0% Gd^{3+}) y M8 (7.5% Eu^{3+} , 50.0% Gd^{3+}) se pudo observar que la emisión se incrementó en un 96,5%, al comparar la intensidad de la emisión de transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, y aumento en 84,9%, en al comparar el área del espectro de emisión. Por otro lado, el modelo de ecuaciones de razón nos permitió cuantificar cuales del total de interacciones estudiadas fueron las que

influyeron fuertemente con el aumento de la emisión roja en estos materiales mostrándonos que las interacciones más fuertes fueron $\text{CTB} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ ($W_1 = 1.50 \times 10^{-17}(\text{cm}^3/\text{s})$) y $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ ($W_3 = 6.06 \times 10^{-18}(\text{cm}^3/\text{s})$). Con la información obtenida con el modelo estadístico y el fenomenológico se pudo evidenciar la intensa sinergia de los iones O^{2-} y Gd^{3+} en pro al incremento de la intensidad de la emisión de los iones Eu^{3+} .

6. MODIFICACIÓN MORFOLÓGICA DEL $Y_{0.95}Eu_{0.05}O_3$ CON SURFACTANTES DE DIFERENTE NATURALEZA ELÉCTRICA DURANTE LA SÍNTESIS POR EL MÉTODO DE CO-PRECIPITACIÓN HOMOGÉNEA CON UREA

El cristalino óxido de itrio impurificado con europio se obtiene por el tratamiento térmico de los precipitados a temperaturas elevadas. Lo anterior se podría lograr gracias a la capacidad de los tensoactivos para modificar la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases, lo que finalmente ayudaría a controlar el crecimiento y la morfología del grano, además del incremento de la eficiencia de la reacción al confinar los iones reaccionantes.

En este trabajo proponemos estudiar el efecto de la adición de tensoactivos sobre la morfología de nanocristales de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ y las consecuencias de dichas modificaciones sobre la luminiscencia. Para ello, se modificó el método de co-precipitación homogénea con urea (UHP) adicionando tensoactivos, la naturaleza de estas moléculas así como su cantidad se manejó utilizando un diseño de experimentos (DOE) para estudiar los efectos. Los tipos de tensoactivos empleados (CTAB positivo, SDS negativo y Tritón-x neutro) así como las concentraciones derivaron del DOE. Las propiedades estructurales y morfológicas de los nanocristales luminiscentes ya estabilizados térmicamente se monitorearon mediante técnicas convencionales como son difracción de rayos x y microscopía electrónica de transmisión con el modo de contraste Z. La modificación del método de co-precipitación con tensoactivos trajo consigo una disminución de la aglomeración, una disminución del tamaño del nanocristal y una morfología bien definida del $Y_2O_3:Eu^{3+}$ en comparación de la reacción sin tensoactivos y un aumento significativo en la emisión del material modificado con CTAB ($q=0.10$).

6.1. ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LOS NANOCRISTALES DE $Y_2O_3:Eu^{3+}$

Para estudiar la influencia de la adición de diferentes tipos de tensoactivos y el efecto de la concentración sobre la estructura cristalina del material nosotros realizamos estudios de los

perfiles de difracción de rayos X a los diferentes nanofósforos bajo estudio. Dichos perfiles se enseñan a continuación:

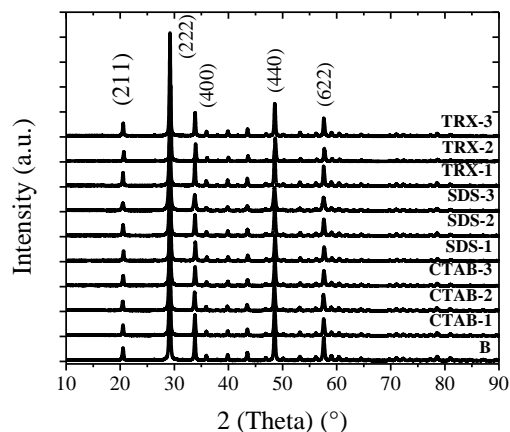


Figura 6. 1. Difractograma de los nanofósforos de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ con los diferentes tensoactivos y diferentes concentraciones.

Al observar la Figura 6.1. se puede apreciar que en todos los materiales no hubo un cambio significativo de fase cristalina. La fase cristalina en todos los materiales fue cúbica centrada en el cuerpo (bcc) con una estructura tipo bixbyite. Como se había mencionado en los capítulos anteriores estos materiales poseen dos posiciones no-equivalentes ($8-C_{3i}$ y $24-C_2$), estas posiciones son de gran importancia en las propiedades ópticas del Y_2O_3 contaminado con lantánidos en especial con el ion Eu^{3+} . Para extraer el máximo de información de los perfiles de difracción nosotros realizamos un refinamiento Rietveld para cada muestra (Ver sección 2.4.2.1.2). Los resultados de los refinamientos que permitieron calcular el parámetro de red “a” y el tamaño de cristalita se muestran en la Figura 6.2.

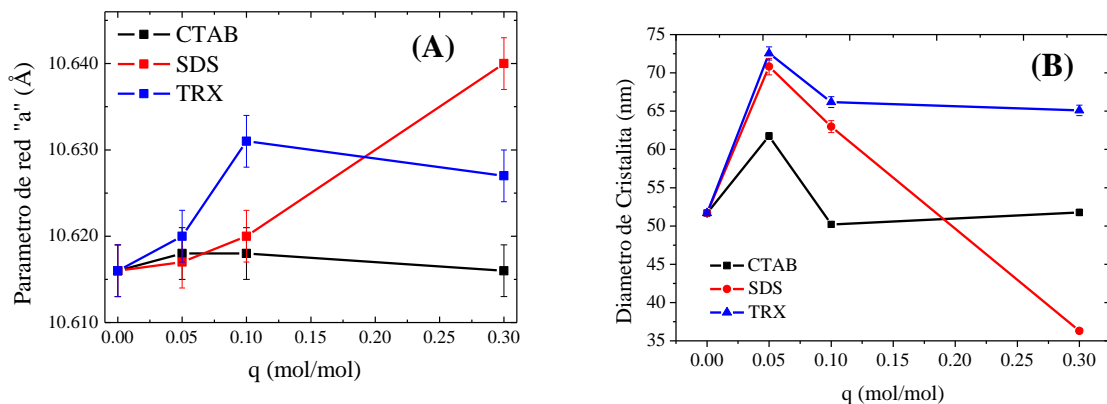


Figura 6. 2. Parámetro de red como una función del tipo y la concentración de tensoactivo (A). Tamaño de Cristalita como una función del tipo y la concentración de tensoactivo (B).

En la Figura 6.2.-A se enseña que hay un leve aumento en el parámetro de red “a” en cada una de las muestras, este comportamiento se apreció al aumentar la concentración desde un valor de $q=0$ a un $q=0.05$. Cuando el valor de q incremento hasta 0.10 en el caso del CTAB el parámetro de red se conservó casi constante, por otro lado, la tendencia a la subida solo se observó cuando se adicionó los tensoactivos SDS y TRX, siendo más intenso la dilatación de la red cuando se adiciona el TRX. Cuando se aumentó la concentración hasta $q=0.30$ se apreció que el parámetro de red “a” para el caso del CTAB se contrajo hasta llegar a un valor muy cercano al $Y_2O_3:Eu^{3+}$ preparado sin tensoactivo, para el TRX se observó una leve contracción mostrando así la máxima dilatación de la red debida a la inclusión de este tensoactivo durante el proceso de síntesis. Para el SDS se apreció una brusca dilatación de un 2.5% en varianza y en el rango de concentración de trabajo no se apreció un máximo de dilatación de red por este tensoactivo.

Al enfocarnos en la Figura 6.2.-B, se apreció un máximo en el diámetro de cristalita en un valor de $q=0.05$ para todos los tensoactivos. Con valores de $q=0.10$ se aprecia una disminución en el tamaño de cristalita que permaneció casi constante hasta los valores de $q=0.30$, caso que no se cumplió para el SDS donde disminuyo $\approx 50\%$ en comparación de su máximo valor. Para entender la razón debemos recordar que el aumento del diámetro de cristalita implica una mayor dureza del material, por otro lado la disminución implica una mayor fragilidad. Teniendo lo anterior claro podemos plantear una hipótesis

6.3. ANÁLISIS FTIR DE LOS MATERIALES TRATADOS CON TENSOACTIVOS

Se realizó un estudio FTIR-ATR para cada una de las muestras antes y después de calcinar, los espectros son mostrados en la Figura 6.3 a continuación.

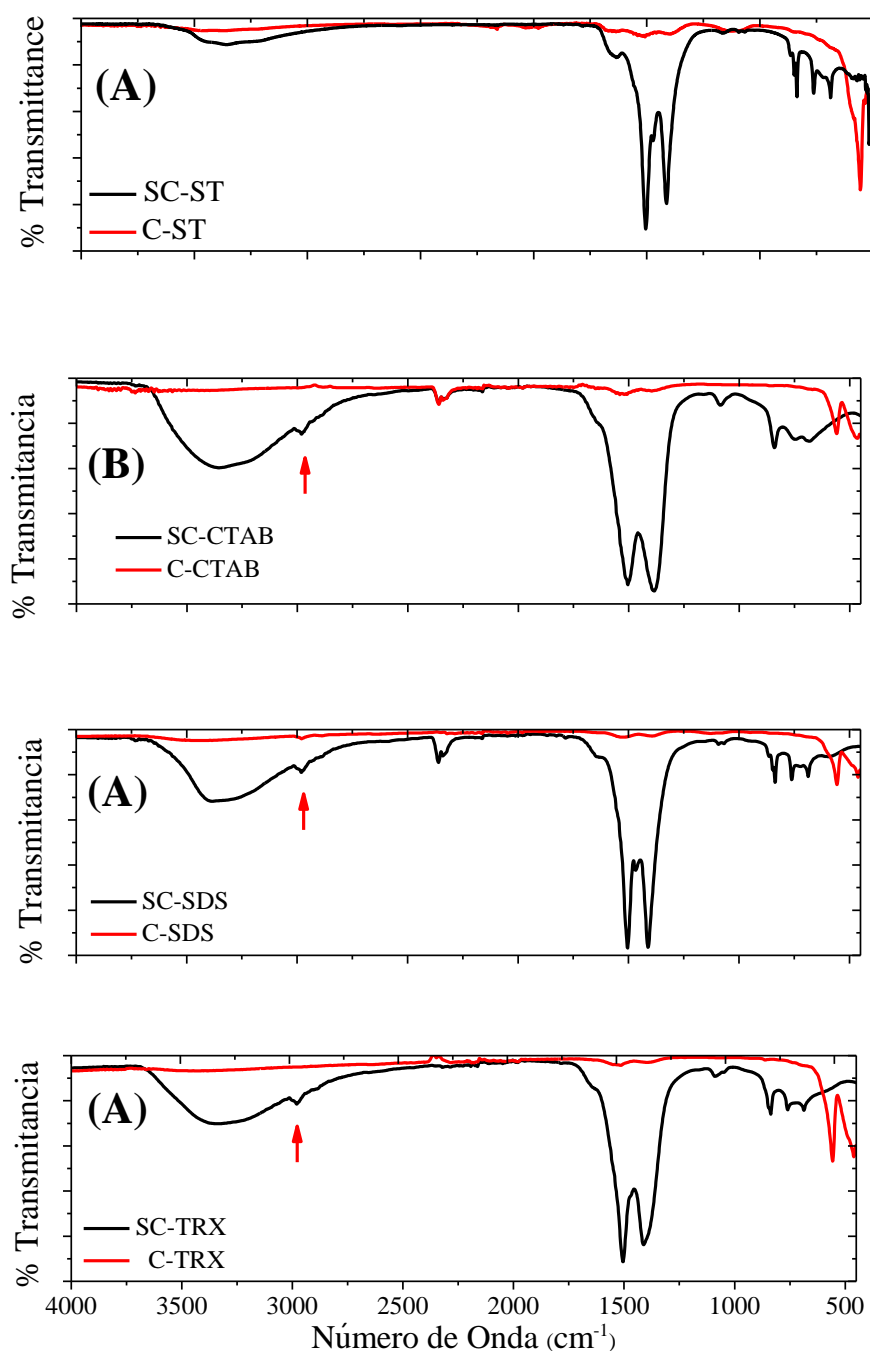


Figura 6. 3. Espectros FTIR-ATR de los precursores sin calcinar (Negro) y los óxidos de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ya estabilizados térmicamente a 900°C (Rojo).

Las bandas vistas en el FTIR del hidróxicarbonato de itrio dopado con europio ($Y_{1-x}Eu_x(OH)CO_3$) producto de la reacción de precipitación con urea sin tensoactivo (Ver Figura 6.3-A) La banda ancha e intensa que aparece centrada en 3330cm^{-1} es asociada al agua absorbida en el sólido. La banda centrada en 1640cm^{-1} es atribuida a la vibración del enlace O-H de los hidróxidos que posee el carbonato. Las dos bandas centradas en 1500 y 1400cm^{-1} están relacionadas a los modos de vibración antisimétrica y simétrica del C-O respectivamente. La banda localizada en 1170cm^{-1} está relacionada a la flexión en el enlace C-O. La serie de señales ubicadas en el rango de $640-890\text{cm}^{-1}$ son debidas a los diferentes modos vibraciones de los enlaces N-O proveniente de las sales precursoras y el amoniaco oxidado derivado de la descomposición de la urea.

Para el caso de las muestras que fueron expuestas a la concentración $q=0.10$ de tensoactivo Ver Figura 5.3-B, C, D) se observaron las mismas bandas del $Y_{1-x}Eu_x(OH)CO_3$ descritas anteriormente pero adicional se apreció la presencia de una banda centrada en 2980cm^{-1} (Señalado con una flecha) característica del modo vibracional C-H propia de grupos metilos, estos grupos son vistos en todos los tensoactivos empleados (Ver Figura 3.1). Es de recalcar que la cantidad de masa adsorbida de tensoactivo en la superficie del material es muy baja (la mayoría debería irse en el sobrenadante y en los lavados) pero es lo suficientemente grade para ser detectada en los espectros FTIR, ese comportamiento se evidencia a continuación en los TGA.

6.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS NANOFÓSFOROS.

Las muestras de $Y_{1-x}Eu_x(OH)CO_3$ modificada con los diferentes tensoactivos con una concentración de $q=0.10$ fueron estudiados por análisis de termogravimetría (Con sus siglas en ingles TGA). Alrededor de 100°C se puede apreciar una pérdida de masa asociada al agua absorbida en la superficie del material, seguido a 230°C se ve perdidas de masa relacionadas a lo mostrado en la ecuación (6.1) que representaría una pérdida de un 26.6%, en 630°C se ve un desprendimiento asociado a la transformación del oxocarbonato de itrio a óxido de itrio con una pérdida de masa de un 16.3% (Ecuación 6.2). En total la pérdida de masa suma 42.9%. Al observar los datos experimentales (Figura 6.4) podemos ver que la pérdida total de masa es alrededor de un 43% en masa al exponer la muestra a una temperatura de 900°C . De lo anterior podemos decir que las demás perdidas pueden estar asociadas a los nitratos

absorbidos (Ecuación 6.3) y las pequeñas cantidades de tensoactivo que no desprendieron de la superficie del material con los lavados.

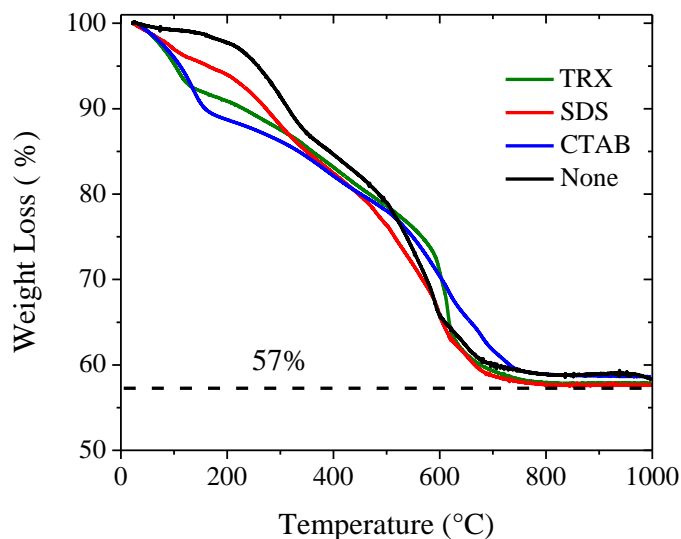
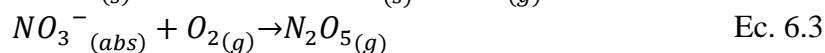
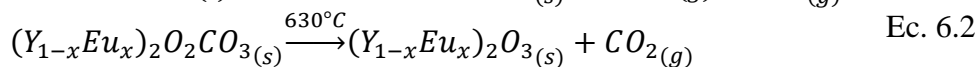
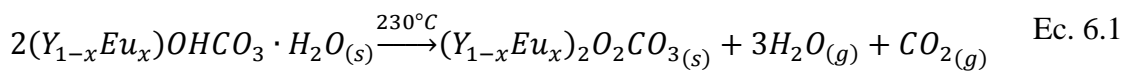


Figura 6. 4. Análisis termogravimétrico de los precursores de $Y_{1-x}Eu_x(OH)CO_3$ expuestos con diferentes tensoactivos a una concentración de $q=0.10$.

A pesar que las pérdidas globales de masa son semejantes es importante destacar que las curvas TGA de los materiales expuestos con tensoactivos presentan una morfología diferente a la curva del material sin tensoactivo, a temperaturas cercanas a $100^{\circ}C$ se observa una mayor absorción de agua es claro que los tensoactivos favorecen la mojabilidad de la superficie del material y en consecuencia aumenta su afinidad con el agua. A partir de los TGA vistos en la figura (6.4) y los espectros FTIR-ATR es posible proponer un mecanismo de la descomposición térmica del precursor de $(Y_{1-x}Eu_x)OHCO_3 \cdot H_2O_{(s)}$. Dicho mecanismo se muestra a continuación:



Los materiales obtenidos sin y con modificación mediante la adición de tensoactivos fueron lavados, secados y tratados térmicamente a 900°C. Los sólidos cristalinos obtenidos fueron estudiados con microscopía electrónica de transmisión en el modo de contraste-Z. Los resultados de dicho análisis se enseñan a continuación:

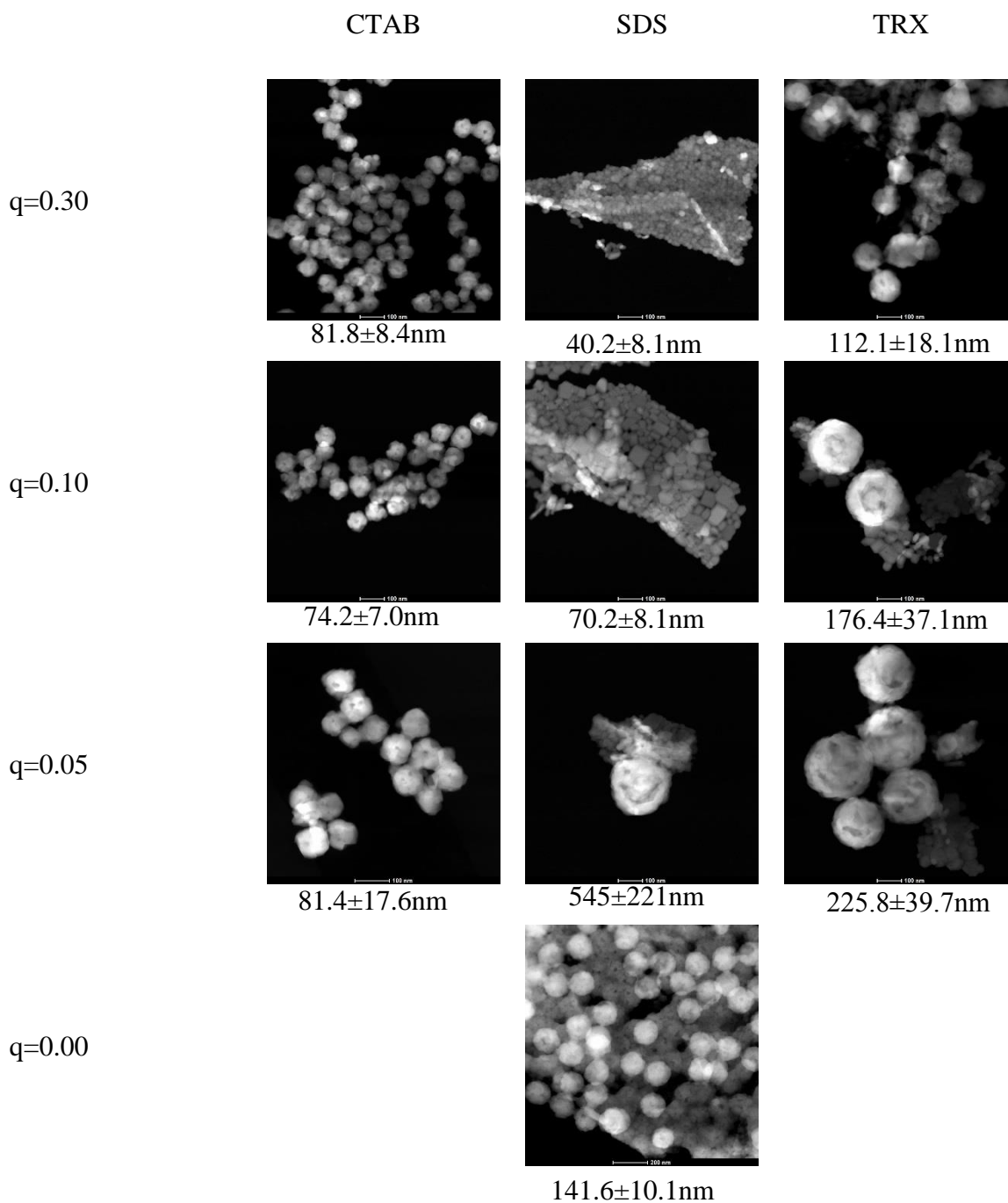


Figura 6. 5. Micrografías TEM por contraste-Z de los diferentes fósforos sintetizados por co-precipitación modificado por tensoactivos.

6.4. ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

El contraste-Z (Ver sección 2.4.3.1) permite ver grosores del material con una resolución de hasta 0.3nm permitiéndonos así encontrar posibles enlaces entre partículas, también conocidos como puentes de oxígeno. A diferencia de otros trabajos [Qin, H., et al., 2015; Yeqiu Wu et al., 2016; Wu, Y., et al., 2016] nosotros reportamos por primera vez este tipo de materiales ya calcinados empleando la técnica de contraste-Z permitiéndonos decir si realmente un material es o no disperso. En la figura 6.5 se puede apreciar en la columna de la izquierda están identificadas las diferentes cantidades de tensoactivo adicionados para cada experimento (medidos en valores de q , ver Ec. 3.3.) y en la parte superior la identificación del tensoactivo adicionado. Es importante resaltar que la muestra con un $q=0.00$ es la muestra control. En esta última muestra se apreció grandes agregaciones de partículas esféricas ancladas en formaciones no esferoidales del mismo material, adicional diferentes morfologías a la esféricas fueron vistas indicando una elevada polimorfismo. Al adicionar pequeñas cantidades de tensoactivos ($q= 0.05$), se observó que prevaleció la morfología esférica en todos los casos, siendo la más homogénea y de menor tamaño la muestra expuesta a CTAB. Al adicionar una cantidad intermedia de tensoactivo ($q=0.10$) se observó que las muestras expuestas a SDS presentaron una fuerte tendencia a formar “planos” conformados por partículas semejantes a prismas distorsionados, dichas estructuras también se observaron pero en menor tamaño fusionado a las esferas en las muestras tratadas con TRX. Para el caso del CTAB con un $q=0.10$, se observó la menor agregación (menor puenteo entre partículas) y una alta monodispersidad además del menor diámetro de esfera reportado en este trabajo ($74.2\pm 7.0\text{nm}$). Finalmente para elevadas concentraciones de tensoactivo ($q=0.30$) se apreció que en las muestras tratadas con SDS los planos conformados con partículas siguieron apareciendo salvo que en esta ocasión los prismas que lo conforman son de menor tamaño ($40.2\pm 8.1\text{nm}$), un comportamiento semejante se apreció en los materiales modificados con TRX donde se siguieron apreciando esferas pero con un, cada vez más, marcado daño en su morfología. Para el caso del CTAB se siguió apreciando alta monodispersidad pero a partir de esta concentración se observan un número de partículas puenteadas indicando el inicio de la agregación por elevadas concentraciones de tensoactivo.

El mecanismo de formación de las partículas por el método UHP ha sido ampliamente estudiado [Haiming Qin et al, 2015], un modelo gráfico que represente la formación de estas partículas derivado se muestra a continuación en la figura (6.7):

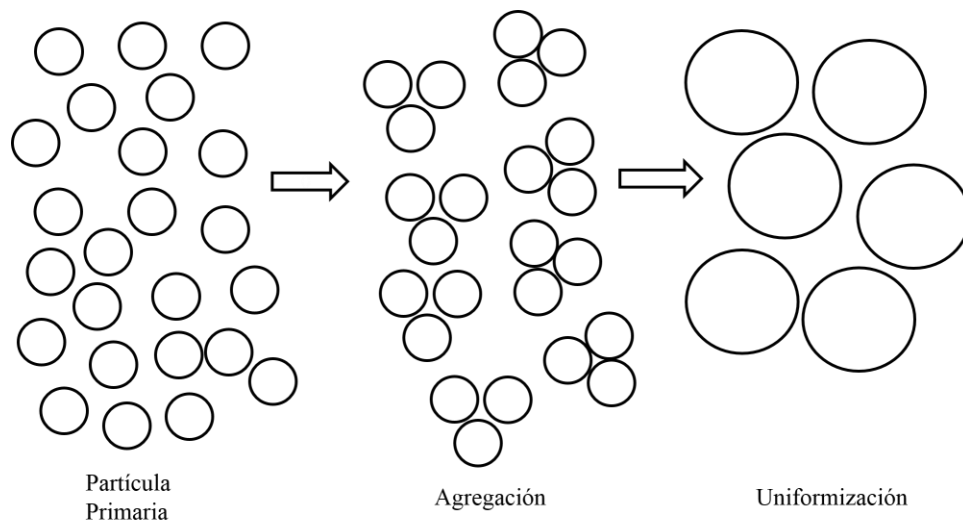


Figura 6. 6. El esquema de formación de los nanomateriales, sin tensoactivo, sigue una ruta de crecimiento tipo incubación de Oswald.

De nuestras observaciones experimentales y lo visto en la figura (6.7) podemos decir que las partículas primarias aparecen alrededor de la 2h de reacción (Leve turbidez azul), la agregación ya se hace evidente a las 3h (Turbidez blanquecina) y la uniformización se esperaría a partir de las 6h (Turbidez blanca). Múltiples trabajos acerca del tamaño de partícula de estos materiales retiran síntesis entre 1 a 3h, un tiempo demasiado corto para que finalice la reacción [Yan, T., et al, 2009; Liu, W., et al., 2013]. Para eliminar el factor tiempo de reacción en la morfología del material nosotros empleamos un tiempo de 10h (Ver sección 3.2.3.), que es lo bastante prolongado para evitar que la mayoría de la urea se quede sin reaccionar y de esta manera favorecer la precipitación de todos los iones lantánidos. De la figura (6.7) se puede intuir que los tensoactivos jugarían el papel de bloqueadores de crecimiento [Li, J., et al., 2008] y estabilizadores coloidales [Li, J., et al., 2008; Abdülhadi

Baykal et al., 2008]. De los resultados obtenidos en las espectroscopias infrarrojas, TGA y en las microscopias electrónicas de transmisión podemos esquematizar el efecto de los tensoactivos sobre la forma final de los fósforos de Y_2O_3 dopados con Eu^{3+} . Los esquemas los mostramos en la figura (6.8.) a continuación:

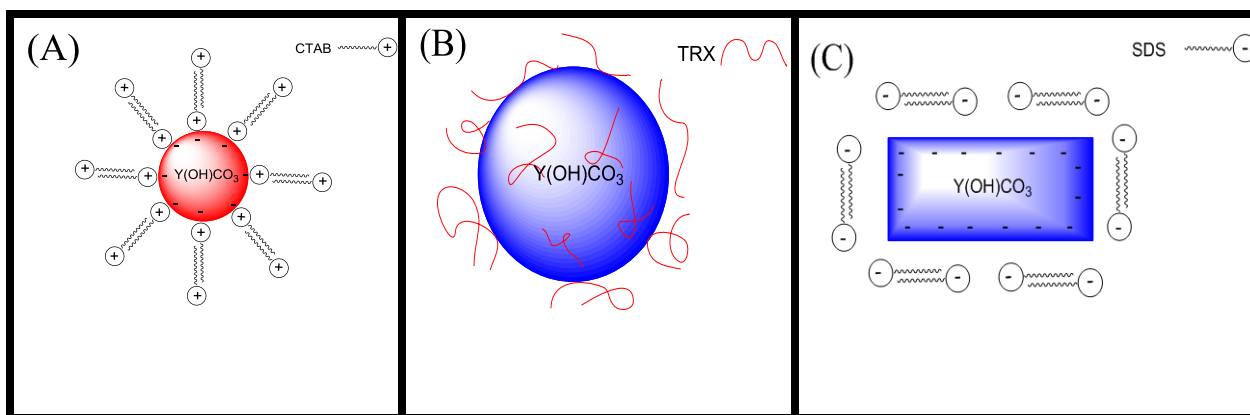


Figura 6. 7. *Influencia de los diferentes tensoactivos sobre la morfología final del Y_2O_3 dopados con Eu^{3+} al exponer los precursores a tensoactivos de diferentes naturaleza eléctrica como (A) CTAB, (B) TRX, (C) SDS.*

Al ser un medio acuoso las moléculas de tensoactivo deben formar complejos que expongan su fase polar y “escondan” su cola apolar. Es por ello que en la figura 6.8 no se observa moléculas individuales rodeando el grano del material, por contrario se observan dímeros (como modelo simplista). Dado que las semillas de hidroxicarbonato de itrio poseen carga superficial negativa poseen una mayor afinidad para adsorber moléculas de tensoactivo catiónico, éste último se anclaría de manera electrostática en superficie en crecimiento del sólido frenando así la agregación y en consecuencia el crecimiento. Dada la naturaleza del proceso UHP de formar materiales con morfología esférica la adición de CTAB no afectaría de manera drástica la forma final del material pero si el tamaño y también la agregación del mismo con otras partículas del material, lo último como una consecuencia a la elevada repulsión electrostática entre las partículas de funcionalizadas superficialmente (Ver figura 6.8-A). La funcionalización con TRX es diferente dada su naturaleza neutra favorecería una interacción dipolo-inducido sobre la superficie de las semillas de hidroxicarbonato de itrio favoreciendo el entre mezclado eficiente de la hebras de tensoactivo y el material. Lo anterior

frenaría de manera poco efectiva el crecimiento y explicaría por qué los materiales expuestos a TRX presentan severos daños morfológicos al ser calcinados. Finalmente los materiales expuestos a SDS son los materiales que presentaron la morfología más alejada de la geometría esférica (Ver Figura 6.5.) presentando planos que probablemente se formaron debido a que es la configuración que presenta menor repulsión entre la superficie de los granos de $Y(OH)CO_3 \cdot H_2O$ y los dímeros de SDS (Ver Figura 6.8-C). Dada la elevada diferencia entre los tamaños y morfologías de los materiales sin y con exposición a tensoactivos se estudió el espectro de emisión para observar los posibles cambios en este como consecuencia a las modificaciones estructurales y morfológicas, esto se muestra en siguiente sección.

6.5. PROPIEDADES LUMINISCENTES DE LOS NANOFÓSFOROS DE $Y_2O_3:Eu^{3+}$ MODIFICADOS MORFOLÓGICAMENTE CON TENSOACTIVOS.

Los espectros de emisión de los fósforos de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ expuestos a los diferentes tensoactivos durante su síntesis a una concentración de $q=0.10$ se muestran a continuación:

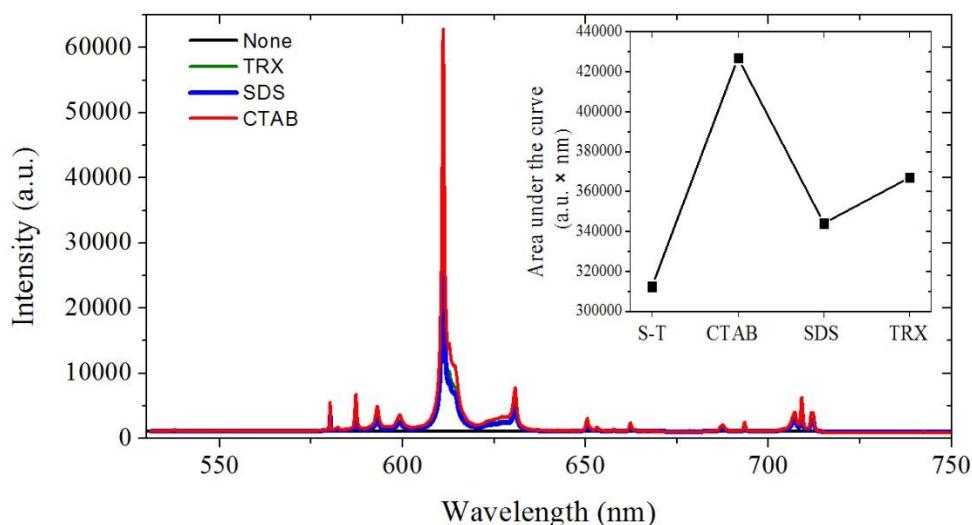


Figura 6. 8. Espectros de emisión para las muestras de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ expuestas a los diferentes tipos de tensoactivo ($q=0.10$) y sin tensoactivo (S-T).

En la figura (6.9.) se puede apreciar que todas las muestras presentaron el espectro característico de la emisión roja del ion Eu^{3+} embebido en un sesquióxido como es el Y_2O_3 en fase cúbica (Ver sección 5.3.). Al observar la imagen injertada se pudo apreciar que todas las muestras expuestas a los tensoactivos presentaron una mayor emisión compara con la muestra sin tensoactivo, siendo la más intensa la muestra que se expuso al tensoactivo CTAB ($q=0.10$) que superó la emisión de la muestra sin tensoactivo en un 39% comparando las áreas. La explicación a lo anterior radica en que la morfología esférica es la que posee menos bordes que son vinculados como puntos calientes, además la minimización de la agregación durante el proceso de síntesis favoreció la disminución de puentes de oxígeno (Ver ecuación 2.3), estos puentes son muy bien conocidos como centros aniquiladores de energía radiante aumentando las tasas de relajación no-radiativa [Jadhav, A. P., et al., 2009]. Otro aporte que genera la no agregación del material es el aumento del área superficial específica, y es posiblemente la razón general por la cual las muestras que fueron modificados sus procesos de síntesis con tenso activos más intensas en la emisión.

6.6. CONCLUSIONES

La adición de tensoactivos durante el proceso de síntesis del $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ modifico de manera significativa el parámetro de red “a”, el tamaño de cristalita, la morfología del material y la intensidad de la emisión. Lo anterior se comprobó mediante un estudio de difracción de rayos-X para polvos y microscopia HRETEM modo contraste Z. Los parámetros medidos empleando las técnicas instrumentales nombradas con anterioridad presentaron fuertes diferencias al variar la naturaleza eléctrica del tensoactivo y la concentración del mismo. La mínima aglomeración junto a una morfología esferoidal además de una gran monodispersidad se alcanzó con el tensoactivo catiónico CTAB y un $q=0.1$. Lo anterior se debe a la bien conocida capacidad de los tensoactivos de minimizar la interacción entre grupos $-\text{OH}$ superficiales de diferentes granos en formación por *UHP*, esto trae como consecuencia una menor agregación entre ellos y una morfología bien definida aun después de la estabilización térmica. Los resultados obtenidos con espectroscopia de fotoluminiscencia de las muestras sin y con tensoactivos (para un $q=0.10$) mostraron que la mayor emisión se logró con la muestra modificada con CTAB probablemente a la ausencia

de puentes de oxígeno en entre partículas y a su morfología esférica que es libre de bordes como posibles centros aniquiladores.

7. CONCLUSIONES GENERALES

La concentración de atenuación de la luminiscencia, la adición de iones sensibilizantes y la modificación de la morfología en matrices de sesquióxidos de tierras raras (M_2O_3 , donde $M = Y^{3+}, Gd^{3+}$) dopadas con europio trivalente fueron los factores bajo estudio de la presente tesis de doctorado. Todos estos factores se estudiaron como potenciales modificadores de la intensidad de la emisión roja para ello se emplearon herramientas tales como el diseño de experimentos, las ecuaciones de razón macroscópicas para analizar a fondo los resultados experimentales obtenidos así como modificaciones experimentales de métodos clásicos de síntesis. La comprensión del primer factor, la concentración de la atenuación de la luminiscencia, nos permitió observar que este fenómeno no es causado exclusivamente por las interacciones entre iones semejantes ($Eu^{3+}-Eu^{3+}$) sino por interacciones entre iones europio y el complejo de transferencia de carga ($Eu^{3+}-O^{2-}$). La concentración del *Quenching* (o concentración donde se alcanza el máximo de emisión) se vería disminuida cuando el proceso ($Eu^{3+} \rightarrow O^{2-}$) toma más importancia y aumentaría cuando el proceso de retroalimentación o *Back-transfer* desde la CTB hacía el ion Eu^{3+} ($O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$) toma más importancia (Ver Ec. 4.13). El complejo de transferencia de carga (CTB) es un factor de vital importancia para la comprensión de la concentración del *Quenching* y también nos indica que si sensibiliza la matriz que contiene el ion emisor la probabilidad que la energía absorbida sea relajada de manera radiativa se hace mayor. La sensibilización con la adición de iones Gd^{3+} en una matriz de Y_2O_3 dopada con Eu^{3+} corresponde al segundo factor bajo estudio en el presente trabajo que modifica la luminiscencia. Aquí se empleó el diseño de experimentos (DOE) y las ecuaciones de razón para poder explicar porque se aumenta la intensidad de la emisión mostrando que las interacciones que aumentan la intensidad de la luminiscencia son la transferencia desde la CTB hacía los iones de europio ($O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$) y el factor ligado al sensibilizante que es la transferencia de energía desde los iones gadolinio hacía los iones europio ($Gd^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$). Si bien la relación entre las tasas de bombeo de la CTB y del ion Gd^{3+} están en relación aproximadamente 4.5 veces la presencia del sensibilizante abre y conecta nuevas rutas de transferencia de energía que finalmente incrementan la intensidad de la emisión hasta en un 96.4% con la muestra que poseía un 50% de Gd^{3+} y un 7.5% Eu^{3+} . Finalmente durante la modificación morfológica con tensoactivos se pudo concluir que la

mayor emisión se alcanzó con la geometría esférica y de baja agregación presentada por la muestra tratada con CTAB a un $q=0.10$ como se puede apreciar en las figuras 6.5 y 6.8. La razón principal de este comportamiento es la disminución de centros aniquiladores como son los bordes y esquinas, además de la drástica disminución del tamaño y de los puentes de oxígeno. La presencia de todo lo anterior en la muestra sin exposición a los tensoactivos aumentaría los valores de A_{nr} en la ecuación 2.3 disminuyendo las probabilidades de relajación radiativas y así la intensidad de la emisión. Finalmente podríamos decir que el factor que aumenta de manera más drástica la intensidad de la emisión es la adición de un codopante como es el Gd^{3+} seguido por la modificación de la morfología con la adición de tensoactivos y por último la concentración del *Quenching* que nos daría el rango de concentraciones donde encontraríamos el máximo de emisión en la matriz dopada. Es importante aclarar que la concentración del *Quenching* es dependiente del método de síntesis y por tanto dependiente de la morfología final del material. El estudio de estos parámetros nos permitió conocer a fondo la naturaleza que rodea la dinámica de la emisión del ion Eu^{3+} y aporta al campo de ingeniería de materiales un punto de vista fresco en el desarrollo de materiales base sesquióxido dopados con Eu^{3+} .

8. APÉNDICES

8.1. APÉNDICE

A bajas potencias de bombeo y pequeñas secciones transversales de absorción es posible decir que la población en estado relajado es proporcional a la concentración, como se muestra a continuación:

$$P_{Eu}^0 \approx \frac{2X \left(\frac{w}{MW} \right) N_a}{V}$$

Donde X es la fracción molar de los iones Eu^{3+} ($X = \text{mol\%/100}$), N_a es el número de Avogadro, V es el volumen en cm^3 , w es el peso de la muestra, MW es el peso molecular del fósforo $Gd_2O_3:Eu^{3+}$. Nosotros podemos renombrar w/V como ρ y $MW = 2(MW_{Gd}(1 - X) + MW_{Eu}X) + 3MW_O$ donde MW_{Gd} , MW_{Eu} y MW_O son el peso atómico del Gadolinio, Europio y Oxígeno respectivamente. Con todo lo anterior podemos reescribir la expresión para la población en el estado basal de la siguiente manera:

$$P_{Eu}^0 \approx \frac{2X\rho N_a}{2(MW_{Gd}(1 - X) + MW_{Eu}X) + 3MW_O}$$

La distancia interiónica es en general directamente proporcional a:

$$r = (P_{Eu}^0)^{-1/3}$$

Esta expresión es válida si los iones están dispersos en la matriz de manera homogénea.

8.2 APÉNDICE

Para absorción sobre una muestra de longitud, l , que es corta comparada con la longitud de absorción, la tasa de bombeo de absorción $R_{a,b}$ (iones/cm³s) para una transición $a \rightarrow b$ está dada por

$$R_{a,b} = \frac{\lambda_p}{hc\pi W_p^2} P \sigma_a P_a^0 N_a$$

Donde P (W/cm²) es la potencia de bombeo incidente, λ_p es la longitud de onda de bombeo, W_p es el radio de bombeo, h es la constante de Planck, c es la velocidad de vacío de la luz, σ_a es la sección transversal de absorción del nivel a al nivel b , y N_a (iones/cm³) es la densidad de población del nivel a .

9. BIBLIOGRAFÍA

- [Poole, C. y Owens F., 2007] Poole, C. P., & Owens, F. J. (2007). *Introducción a la nanotecnología*. Reverté.
- [Villabona-Leal, E. G. et al., 2015] Villabona-Leal, E. G., López-Neira, J. P., Pedraza-Avella, J. A., Pérez, E., & Meza, O. (2015). Screening of factors influencing the photocatalytic activity of TiO₂: Ln (Ln= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd) in the degradation of dyes. *Computational Materials Science*, 107, 48-53.
- [Quiñones-Jurado, Z. V. et al., 2014] Quiñones-Jurado, Z. V., Waldo-Mendoza, M. Á., Aguilera-Bandin, H. M., Villabona-Leal, E. G., Cervantes-González, E., & Pérez, E. (2014). Silver nanoparticles supported on TiO₂ and their antibacterial properties: effect of surface confinement and nonexistence of plasmon resonance. *Materials Sciences and Applications*, 5(12), 895.
- [Villabona-Leal, E. G., et al. 2014] Villabona-Leal, E. G., Diaz-Torres, L. A., Desirena, H., Rodríguez-López, J. L., Pérez, E., & Meza, O. (2014). Luminescence and energy transfer properties of Eu³⁺ and Gd³⁺ in ZrO₂. *Journal of Luminescence*, 146, 398-403.
- [Meza, O. et al., 2014] Meza, O., Villabona-Leal, E. G., Diaz-Torres, L. A., Desirena, H., Rodríguez-López, J. L., & Pérez, E. (2014). Luminescence concentration quenching mechanism in Gd₂O₃: Eu³⁺. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(8), 1390-1396.
- [Meza, O., et al., 2010] Meza, O., Diaz-Torres, L. A., Salas, P., De la Rosa, E., & Solis, D. (2010). Color tunability of the upconversion emission in Er–Yb doped the wide band gap nanophosphors ZrO₂ and Y₂O₃. *Materials Science and Engineering: B*, 174(1), 177-181.
- [Liu W., et al., 2013] Liu, W., Wang, Y., Zhang, M., & Zheng, Y. (2013). Synthesis of Y₂O₃: Eu³⁺ coated Y₂O₃ phosphors by urea-assisted homogeneous precipitation and its photoluminescence properties. *Materials Letters*, 96, 42-44.
- [Shin, S. H., e al., 2005] Shin, S. H., Kang, J. H., Jeon, D. Y., & Zang, D. S. (2005). Enhancement of cathodoluminescence intensities of Y₂O₃: Eu and Gd₂O₃: Eu phosphors by incorporation of Li ions. *Journal of luminescence*, 114(3), 275-280.
- [Ajmal, M, et al., 2013] Ajmal, M., & Atabaev, T. S. (2013). Facile fabrication and luminescent properties enhancement of bimodal Y₂O₃: Eu³⁺ particles by simultaneous Gd³⁺ codoping. *Optical Materials*, 35(6), 1288-1292.
- [Atabaev, T. S., et al., 2012] Atabaev, T. S., Kim, H. K., & Hwang, Y. H. (2012). Submicron Y₂O₃ particles codoped with Eu and Tb ions: size controlled synthesis and tuning the luminescence emission. *Journal of colloid and interface science*, 373(1), 14-19.
- [Daran, E., et al., 1994] Daran, E., Legros, R., Munos-Yagüe, A., Fontaine, C., & Bausa, L. E. (1994). 0.85 and 1.54 μm emissions of CaF₂:Er³⁺ layers grown by molecular beam epitaxy. *Le Journal de Physique IV*, 4(C4), C4-397.
- [Liu, Y., et al., 2013] Liu, Y., Tu, D., Zhu, H., & Chen, X. (2013). Lanthanide-doped luminescent nanoprobe: controlled synthesis, optical spectroscopy, and bioapplications. *Chemical Society Reviews*, 42(16), 6924-6958.
- [Solé, J., et al., 2005] Solé, J., Bausa, L., & Jaque, D. (2005). An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids. John Wiley & Sons.
- [Pérez, G., et al., 2011] Pérez, G. A., y Colorado, H. D. (2011). Difracción de Rayos X y el Método Rietveld Teoría y software de refinamiento. Universidad del Valle.
- [Williams, D. & Carter, C., 1996] Williams, D. B., & Carter, C. B. (1996). The transmission electron microscope. *In Transmission electron microscopy* (pp. 3-17). Springer Us.

[Gamelin, D., & Gudel, H., 2001] Gamelin, D., & Gudel, H. (2001). Upconversion processes in transition metal and rare earth metal systems. *Transition metal and rare earth compounds*, 1-56.

[Broadbent, A., 2004] Broadbent, A. D. (2004). A critical review of the development of the CIE1931 RGB color-matching functions. *Color Research & Application*, 29(4), 267-272.

[Schanda, J., 2007] Schanda, J. (Ed.). (2007). *Colorimetry: understanding the CIE system*. John Wiley & Sons.

[Dhananjaya, N., et al., 2012] Dhananjaya, N., Nagabhushana, H., Nagabhushana, B. M., Rudraswamy, B., Shivakumara, C., & Chakradhar, R. P. S. (2012). Spherical and rod-like Gd 2 O 3: Eu 3+ nanophosphors—Structural and luminescent properties. *Bulletin of Materials Science*, 35(4), 519-527.

[Buijs, M., et al., 1987] Buijs, M., Meyerink, A., & Blasse, G. (1987). Energy transfer between Eu³⁺ ions in a lattice with two different crystallographic sites: Y₂O₃: Eu³⁺, Gd₂O₃: Eu³⁺ and Eu₂O₃. *Journal of luminescence*, 37(1), 9-20.

[Bazzi, R., et al., 2004] Bazzi, R., Flores, M. A., Louis, C., Lebbou, K., Zhang, W., Dujardin, C., & Perriat, P. (2004). Synthesis and properties of europium-based phosphors on the nanometer scale: Eu 2 O 3, Gd 2 O 3: Eu, and Y 2 O 3: Eu. *Journal of colloid and interface science*, 273(1), 191-197.

[Buijs, M., et al., 1987] Buijs, M., & Blasse, G. (1987). Energy migration in a two-dimensional Eu³⁺ compound: EuMgAl₁₁O₁₉. *Journal of Solid State Chemistry*, 71(2), 296-304.

[Meza, O., et al., 2010] Meza, O., Diaz-Torres, L. A., Salas, P., De la Rosa, E., & Solis, D. (2010). Color tunability of the upconversion emission in Er–Yb doped the wide band gap nanophosphors ZrO₂ and Y₂O₃. *Materials Science and Engineering: B*, 174(1), 177-181.

[Jia, G., et al., 2009] Jia, G., Liu, K., Zheng, Y., Song, Y., Yang, M., & You, H. (2009). Highly uniform Gd (OH)₃ and Gd₂O₃: Eu³⁺ nanotubes: facile synthesis and luminescence properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(15), 6050-6055.

[Xu, L., et al., 2008] Xu, L., Wei, B., An, W., Lü, Z., Gao, H., Zhang, Y., & Zhang, Z. (2008). Effects of sucrose concentration on morphology and luminescence performance of Gd 2 O 3: Eu nanocrystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 460(1), 524-528.

[Debasu, M., 2011] Debasu, M. L., Ananias, D., Macedo, A. G., Rocha, J., & Carlos, L. D. (2011). Emission-decay curves, energy-transfer and effective-refractive index in Gd₂O₃: Eu³⁺ nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(31), 15297-15303.

[Garcia-Murillo, A., et al., 2002] Garcia-Murillo, A., Le Luyer, C., Dujardin, C., Martin, T., Garapon, C., Pedrini, C., & Mugnier, J. (2002). Elaboration and scintillation properties of Eu 3+-doped Gd 2 O 3 and Lu 2 O 3 sol–gel films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 486(1), 181-185.

[Benz, F., et al., 2013] Benz, F., Strunk, H. P., Schaab, J., Künecke, U., & Wellmann, P. (2013). Tuning the emission colour by manipulating terbium-terbium interactions: Terbium doped aluminum nitride as an example system. *Journal of Applied Physics*, 114(7), 073518.

[Chen, S., et al., 2010] Chen, S., Dierre, B., Lee, W., Sekiguchi, T., Tomita, S., Kudo, H., & Akimoto, K. (2010). Suppression of concentration quenching of Er-related luminescence in Er-doped GaN. *Applied physics letters*, 96(18), 181901.

[Byrd, R., et al., 1999] Byrd, R. H., Hribar, M. E., & Nocedal, J. (1999). An interior point algorithm for large-scale nonlinear programming. *SIAM Journal on Optimization*, 9(4), 877-900.

- [Coleman, T., 1994] Coleman, T. F., & Li, Y. (1994). On the convergence of interior-reflective Newton methods for nonlinear minimization subject to bounds. *Mathematical programming*, 67(1-3), 189-224.
- [Wang, N., et al. 2007] Wang, N., Lin, H., Li, J., Yang, X., & Zhang, L. (2007). Photoluminescence of TiO₂: Eu nanotubes prepared by a two-step approach. *Journal of luminescence*, 122, 889-891.
- [Lin, C., et al., 2007] Lin, C. C., Lin, K. M., & Li, Y. Y. (2007). Sol-gel synthesis and photoluminescent characteristics of Eu³⁺-doped Gd₂O₃ nanophosphors. *Journal of Luminescence*, 126(2), 795-799.
- [Zhang, X., et al., 2012] Zhang, X., Wang, J., Guo, K., Chen, H., Yang, X., & Zhao, J. (2012). Synthesis and luminescence properties of Y₂O₃: Eu with flower-like microstructure. *Journal of Alloys and Compounds*, 517, 149-156.
- [Quan, Z., et al., 2005] Quan, Z. W., Wang, L. S., & Lin, J. (2005). Synthesis and characterization of spherical ZrO₂: Eu³⁺ phosphors by spray pyrolysis process. *Materials research bulletin*, 40(5), 810-820.
- [Antic, B., et al., 2010] Antic, B., Rogan, J., Kremenovic, A., Nikolic, A. S., Vucinic-Vasic, M., Bozanic, D. K., & Colombari, P. H. (2010). Optimization of photoluminescence of Y₂O₃: Eu and Gd₂O₃: Eu phosphors synthesized by thermolysis of 2, 4-pentanedione complexes. *Nanotechnology*, 21(24), 245702.
- [Qin, H., et al., 2015] Qin, H., Tan, X., Huang, W., Jiang, J., & Jiang, H. (2015). Application of urea precipitation method in preparation of advanced ceramic powders. *Ceramics International*, 41(9), 11598-11604.
- [Wu, Y., et al., 2016] Wu, Y., Jin, G., Liu, Z., & He, T. (2016). Synthesis and luminescence of spherical Y₂O₃: Eu³⁺ and Y₂O₃: Eu³⁺/Bi³⁺ particles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(6), 6188-6192.
- [Yan, T., et al., 2009] Yan, T., Zhang, D., Shi, L., Yang, H., Mai, H., & Fang, J. (2009). Reflux synthesis, formation mechanism, and photoluminescence performance of monodisperse Y₂O₃: Eu³⁺ nanospheres. *Materials Chemistry and Physics*, 117(1), 234-243.
- [Liu, W., et al., 2013] Liu, W., Wang, Y., Zhang, M., & Zheng, Y. (2013). Synthesis of Y₂O₃: Eu³⁺ coated Y₂O₃ phosphors by urea-assisted homogeneous precipitation and its photoluminescence properties. *Materials Letters*, 96, 42-44.
- [Li, J., et al., 2008] Li, J. G., Li, X., Sun, X., & Ishigaki, T. (2008). Monodispersed colloidal spheres for uniform Y₂O₃: Eu³⁺ red-phosphor particles and greatly enhanced luminescence by simultaneous Gd³⁺ doping. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(31), 11707-11716.
- [Ying Chang et al., 2012] Synthesis of monodisperse spherical nanometer ZrO₂ (Y₂O₃) powders via the coupling route of w/o emulsion with urea homogenous precipitation. Ying Chang, Shijie Dong, Huihu Wang, Kuanhe Du, Qingbiao Zhu, Ping Luo. *Materials Research Bulletin* 47 (2012) 527–531
- [Abdülhadi Baykal et al., 2008] Baykal, A., Kasapoğlu, N., Köseoğlu, Y., Toprak, M. S., & Bayrakdar, H. (2008). CTAB-assisted hydrothermal synthesis of NiFe₂O₄ and its magnetic characterization. *Journal of Alloys and Compounds*, 464(1), 514-518.
- [Jadhav, A. P., et al., 2009] Jadhav, A. P., Kim, C. W., Cha, H. G., Pawar, A. U., Jadhav, N. A., Pal, U., & Kang, Y. S. (2009). Effect of different surfactants on the size control and optical properties of Y₂O₃: Eu³⁺ nanoparticles prepared by coprecipitation method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(31), 13600-13604.

10. LISTA PRODUCCIÓN

10.1. ARTÍCULOS CIENTÍFICOS

10.1.1.

Título: Luminescence concentration quenching mechanism in $Gd_2O_3: Eu^{3+}$.

Autores: Octavio Meza, EG Villabona-Leal, LA Diaz-Torres, H Desirena, JL Rodríguez-López, Elías Pérez

Fecha de publicación: 2014/2/18

Revista: The Journal of Physical Chemistry A

Volumen: 118 **Número:** 8 **Páginas:** 1390-1396

Editor: American Chemical Society

Citado por: 38

10.1.2.

Título: Luminescence concentration quenching mechanism in $Gd_2O_3: Eu^{3+}$.

Autores: EG Villabona-Leal, LA Diaz-Torres, H Desirena, JL Rodríguez-López, Elías Pérez, Octavio Meza

Fecha de publicación: 2014/2/28

Revista: The Journal of Physical Chemistry A

Volumen: 118 **Número:** 8 **Páginas:** 1390-1396

Editor: American Chemical Society

Citado por: 14

10.1.3.

Título: Silver nanoparticles supported on TiO_2 and their antibacterial properties: effect of surface confinement and nonexistence of plasmon resonance.

Autores: Zoe Vineth Quiñones-Jurado, Miguel Ángel Waldo-Mendoza, Hugo Marcelo Aguilera-Bandin, Edgar Giovanni Villabona-Leal, Elsa Cervantes-González, Elías Pérez

Fecha de publicación: 2014/10/21

Revista: Materials Sciences and Applications

Volumen: 5 **Número:** 12 **Páginas:** 895

Editor: Scientific Research Publish

Citado por: 9

10.1.4.

Título: Screening of factors influencing the photocatalytic activity of $TiO_2: Ln$ ($Ln= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu$ and Gd) in the degradation of dyes.

Autores: E. G. Villabona-Leal, JP López-Neira, JA Pedraza-Avella, Elías Pérez, Octavio Meza

Fecha de publicación: 2015/9/30

Revista: Computational Materials Science
Volumen: 107 **Número:** 12 **Páginas:** 48-53
Editor: Elsevier
Citado por: 7

10.1.5.

Título: Antibacterial Additive for Polystyrene Based on Silver Nanoparticles Supported on Titanium Dioxide.

Autores: Miguel A Waldo-Mendoza, Lucía Martínez-Jothar, Socorro Oros-Ruiz, E. G. Villabona-Leal, Luis Manuel Céspedes-Covarrubias, Zoe V Quiñones-Jurado, Eduardo Ortega, Elías Pérez

Fecha de publicación: 2016/11/16

Revista: International Journal of Polymer Science

Volumen: 2016 **Número:** 12 **Páginas:** 7

Editor: Hindawi Publishing Corporation

Citado por: 0

10.1.6.

Título: Highly Stable Graphene Oxide-Gold Nanoparticle Platforms for Biosensing Applications

Autores: Dania Hernández-Sanchez, Giovanny Villabona-Leal, Victoria Bracamonte, Elías Pérez, Carla Bittencourt, and Mildred Quintana.

Fecha de publicación: 2017/XX/XX

Revista: Biosensors and Bioelectronics

Volumen: XXX **Número:** XX **Páginas:** XX-XX

Editor: Elsevier

Citado por: 0

10.1.7.

Título: Luminescence and energy transfer properties of Eu³⁺ and Gd³⁺ in Y₂O₃

Autores:

E. G. Villabona-Leal, L. A. Diaz-Torres, Octavio Meza, Elías Pérez.

Fecha de publicación: 2017/XX/XX

Revista: Journal of Luminiscence

Volumen: XXX **Número:** XX **Páginas:** XX-XX

Editor: Elsevier

Citado por: 0

10.2. CARTELES

10.2.1.

Título: “Modificación morfológica de $Y_{0.95}Eu_{0.05}O_3$ con surfactantes de diferente naturaleza eléctrica durante la síntesis por el método de co-precipitación homogénea con urea”

Autores: E. G. Villabona-Leal, L. A. Diaz-Torres, J. L. Rodríguez-López, Octavio Meza, Elías Pérez

Fecha de publicación: 2017/19/01

Congreso: Foro Nacional Polynnova: “*Innovación y desarrollo en materiales avanzados para la industria del plástico*”.

Ciudad: San Luis Potosí

10.2.2.

Título: “Procesos de transferencia de energía entre iones de Gd^{3+} a iones de Eu^{3+} en una matriz de Y_2O_3 : Una explicación fenomenológica al aumento de la emisión roja”

Autores: E. G. Villabona-Leal, L. A. Diaz-Torres, J. L. Rodríguez-López, Octavio Meza, Elías Pérez

Fecha de publicación: 2017/19/01

Congreso: Foro Nacional Polynnova: “*Innovación y desarrollo en materiales avanzados para la industria del plástico*”.

Ciudad: San Luis Potosí

10.2.3.

Título: Síntesis de nanopartículas de magnetita y viabilidad en línea celular *Paramecium Tetraurelia*

Autores: E. G. Villabona-Leal, L. A. Diaz-Torres, J. L. Rodríguez-López, Octavio Meza, Elías Pérez

Fecha de publicación: 2017/19/01

Congreso: Foro Nacional Polynnova: “*Innovación y desarrollo en materiales avanzados para la industria del plástico*”.

Ciudad: San Luis Potosí
