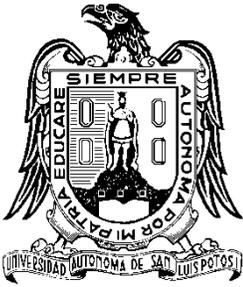


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE CIENCIAS

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS

**PROPIEDADES LUMINISCENTES DE NANOFÓSFOROS
PREPARADOS POR MÉTODOS HIDROTERMALES**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRIA EN
CIENCIAS APLICADAS**

PRESENTA:

Q. EDGAR GIOVANNY VILLABONA LEAL

DIRECTOR:

JOSÉ ELIAS PÉREZ LOPEZ

CO-DIRECTOR:

LUIS OCTAVIO MEZA ESPINOZA



SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P. AGOSTO 2013

DEDICATORIA

Le agradezco a Dios por permitirme cumplir una meta más y por seguirme bendiciendo día tras día.

A mis padres, Victor Villabona Barrios y Graciela Leal Mendoza, a mi hermana Yenny Villabona Leal, por siempre creer en mí, comprender mis ausencias y por hacer de mí una persona dedicada, responsable y entusiasta, además de ser la fuerza que me impulsa para seguir.

A mi amor Dania, quien siempre estuvo a mi lado tanto en las buenas como en las malas, llenando de felicidad cada momento de mi estancia en México y mostrándome el verdadero significado de la palabra amor. ¡Gracias por hacerme el hombre más feliz!

A mi segunda familia, los Govea Alonso, quienes abrieron las puertas de su hogar, y me brindan toda compañía y cariño.

A mis amigos incondicionales: Carlos G., Sergio R., Eliza T., Jenny O., Mafer L., Juank O., Iran, Panchito y compañía, Javier, Pili, Susi, el Flaco y demás AMIGOS, que sin importar la nación, siempre estuvieron firmes bajo cualquier condición, les agradezco todos los momentos que hemos disfrutado, por escucharme siempre y apoyarme en todas mis locuras.

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 Enríquez, 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. Angel 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.

El Dr. Francisco Castillo por guiarme en el entorno de la síntesis de los nanomateriales y por sus valiosos consejos. ¡Gracias Paco!

La infraestructura del LINAN-IPICYT, por la microscopia SEM utilizando una estación de trabajo Helios Nanolab 600 Dual-Beam, y el equipo de difracción de rayos-X para polvos, Bruker AXS D8 Advance. En particular a la M.C. Gladis Labrada y a la M.C Beatriz Adriana Rivera por su apoyo.

La M.C Ma Lourdes Gonzales, técnico del laboratorio de polímeros, por su apoyo durante las síntesis de los materiales.

CONACyT por el apoyo económico mediante la beca de maestría 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.....	2
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
1.1. TIERRAS RARAS.....	6
1.2. IONES LANTÁNIDOS TRIVALENTES Y DIAGRAMA DE DIEKE	7
1.3. FOTOLUMINISCENCIA.....	10
1.4. MATERIALES ANFITRIONES	17
1.5. BANDA DE TRANSFERENCIA DE CARGA	18
1.6. EL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO Y LA ESPECTROSCOPIA ÓPTICA.....	19
1.6.1. Medida del espectro de absorción.....	23
1.6.2. Medidas del espectro de fotoluminiscencia	27
1.6.3. Eficiencia de la luminiscencia	30
1.7. ECUACIONES DE RAZÓN MACROSCÓPICAS	33
1.8. ESPACIO DE COLOR DEL CIE 1931	34
1.9. ESPACIO DE COLOR RGB.....	35
2. MATERIALES Y MÉTODOS	37
2.1. EQUIPOS Y REACTIVOS	37
2.1.1. Equipos	37
2.1.2. Reactivos	38
2.2. METODOLOGÍA DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	39
2.2.1. Síntesis de nanofósforos de $ZrO_2:Gd^{3+}-Eu^{3+}$	39
2.2.2. Síntesis de nanofósforos de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$	39
2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOFÓSFOROS.	40
2.3.1. Estudio cristalográfico de los nanofósforos.	40
2.3.2. Determinación de las propiedades ópticas de los nanofósforos.	41
3. PROPIEDADES LUMINISCENTES DE NANOFÓSFOROS PREPARADOS POR MÉTODOS HIDROTERMALES.....	43
3.1. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL CO-DOPAJE CON Gd^{3+} SOBRE LA FOTOLUMINISCENCIA DEL Eu^{3+} EN LA MATRIZ DE ÓXIDO DE ZrO_2 SOPORTADO POR DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y UN SIMPLE MODELO DE ECUACIONES DE RAZÓN.	44

3.1.1. Diseño de Experimentos	44
3.1.2. Caracterización de los nanofósforos del tipo $ZrO_2:Gd^{3+}-Eu^{3+}$	45
3.2. ESTUDIO DE LA FOTOLUMINISCENCIA DEL ION Eu^{3+} EN LA MATRIZ DE Gd_2O_3	73
3.2.1. DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	73
3.2.2. Caracterización de los nanofósforos del tipo $Gd_2O_3:Eu^{3+}$	74
3.3. COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES FOTOLUMINISCENTES Y PARÁMETROS ÓPTICOS DEL $ZrO_2:Gd^{3+}-Eu^{3+}$ Y $Gd_2O_3:Eu^{3+}$	99
4. CONCLUSIONES	101
5. REFERENCIAS	104

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.2.1. Diagrama de Dieke para iones lantánidos trivalentes (Ln^{3+})	7
Figura 1.3.1. Mecanismos de relajación fluorescente en conversiones descendentes	11
Figura 1.6.1. Espectro electromagnético	18
Figura 1.6.2. Posibles haces que se generan al iluminar una muestra con radiación I_0 .	20
Figura 1.6.3. Espectrofotómetros de haz sencillo.	22
Figura 1.6.4. Arreglos experimentales para las medidas de: a) espectros de reflectividad directa y b) espectros de reflectividad difusa	23
Figura 1.6.5. Esquema simplificado de un espectrofluorómetro, la excitación puede ser generada tanto con lámpara como con un láser	24
Figura 1.6.6. 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.	26
Figura 1.6.7. Proceso de absorción-emisión en, a) Un sistema rígido y b) Un sistema con desplazamiento Stokes.	28
Figura 1.6.8. Un ejemplo de un sistema que produce luminiscencia anti-Stokes	30
Figura 3.1.1. Patrones de difracción de rayos-X para las muestras del tipo $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$	42
Figura 3.1.2. Indexado de las muestras más representativas en este estudio.	44
Figura 3.1.3. Espectros Raman de los nanofósforos de $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ y ZrO_2 sin dopar	46
Figura 3.1.4. Micrografías MEB, de los materiales $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ y ZrO_2	48
Figura 3.1.5. Histograma de la medida del diámetro, para las partículas individuales de la muestra 2, de los materiales tipo $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$	49
Figura 3.1.6. Espectros UV-Vis de los nanofósforos de $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ y ZrO_2 sin dopar	50
Figura 3.1.7. Superficie de respuesta para la absorción de energía radiante a 250nm para los materiales $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$	51

Figura 3.1.8. Gráfico de Tauc para cada uno de los nanofósforo de $ZrO_2:Gd^{3+}-Eu^{3+}$ y ZrO_2 sin dopar	52
Figura 3.1.9. Espectro de excitación de la muestra 2 de $ZrO_2:Gd^{3+}-Eu^{3+}$ para la emisión a 613nm	54
Figura 3.1.10. Espectro de emisión de las muestras 1 a la5 de $ZrO_2:Gd^{3+}-Eu^{3+}$, excitando con una energía radiante igual a 250nm	55
Figura 3.1.11. Integral del espectro de emisión de $ZrO_2:Gd^{3+}-Eu^{3+}$ excitadas con una energía de 250nm	60
Figura 3.1.12. Datos experimentales y basados en el modelo, para las curvas de decaimiento de la luminiscencia de cada nanofósforo del tipo $ZrO_2:Gd^{3+}-Eu^{3+}$, bajo una excitación igual a 250nm, y estudiando la emisión a 612nm	61
Figura 3.1.13. Diagramas de contorno para la Razón de relajación rápida y para la razón de relajación lenta.	63
Figura 3.1.14. Ruta de relajación no-radiativa y radiativa propuesta para este trabajo.	65
Figura 3.2.1. Patrones de difracción de rayos-X para las muestras del tipo $Gd_2O_3:Eu^{3+}$	70
Figura 3.2.2. Dependencia de la intensidad del pico ubicado alrededor de 28.5° como función del % Eu^{3+}	71
Figura 3.2.3. Comparación entre las cartas cristalográficas JCPDS del Eu_2O_3 y el Gd_2O_3 en fase cúbica	72
Figura 3.2.4. Indexado del perfil de difracción de rayos x de la muestra 5	73
Figura 3.2.5. Espectros micro-Raman de las muestras del tipo $Gd_2O_3:Eu^{3+}$	75
Figura 3.2.6. Micrografías MEB de las muestras 1, 3 y 5, de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$	76

Figura 3.2.7. Espectros de reflectancia difusa del UV-Vis-NIR de cada una de las muestras de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ con diferentes concentraciones de Eu^{3+} incluyendo solo Gd_2O_3	77
Figura 3.2.8. Gráfico de Tauc para Gd_2O_3 sin dopar	78
Figura 3.2.9. Espectros de excitación de cada una de las muestras de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ con diferentes concentraciones de Eu^{3+}	80
Figura 3.2.10. Espectro de emisión de las muestras desde la 1 a la 5 de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$	81
Figura 3.2.11. Sitios cristalinos disponibles para alojar iones europio (Eu^{3+}), en una red cristalina de Gd_2O_3	82
Figura 3.2.12. A) Relación R/G como una función de la concentración de iones Eu^{3+} . B) Valor de la coordenada de color R (●) y G (■) como una función de la concentración.	83
Figura 3.2.13. Integral del espectro de emisión A , para cada una de las muestras de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ como una función de la concentración de dopante	84
Figura 3.2.14. Curvas de decaimiento de la fluorescencia de cada una de las muestras de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$	85
Figura 3.2.15. Tiempo de vida en función de la concentración	86
Figura 3.2.16. Mecanismo propuesto para los procesos de relajación que se llevan en los nanofósforos de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$	87
Figura 3.2.17. Mecanismo de transferencia de energía entre dos iones Eu^{3+} situados en dos sitios cristalinos diferentes de la red de Gd_2O_3	90
Figura 3.2.18. Datos experimentales y teóricos, en escala logarítmica, para las curvas de decaimiento de la luminiscencia, para cada nanofósforo del tipo $Gd_2O_3:Eu^{3+}$. El experimento y los datos teóricos se obtuvieron con la condición experimental de una excitación igual a 260nm, y la emisión a 612nm	92

Lista de Tablas

Tabla 1.6.1. Los rangos espectrales asociados con los diferentes colores percibidos por una persona promedio	21
Tabla 2.1.1. Equipos usados	33
Tabla 2.1.2. Reactivos usados, fórmula	34
Tabla 3.1.1. Diseño de experimentos para la síntesis de los nanofósforos del tipo $ZrO_2:Gd^{3+}-Eu^{3+}$	40
Tabla 3.1.2. Tamaño de cristalito promedio para los nanofósforos a base de $ZrO_2:Gd^{3+}-Eu^{3+}$ evaluados en este trabajo	45
Tabla 3.1.3. Energía de ancho de banda (E_g) para cada uno de los nanofósforos a base de ZrO_2	53
Tabla 3.1.4. Valores de R , R_f , R/G y porcentaje de fases cristalinas para cada nanofósforo	58
Tabla 3.1.5. Valores de las razones de relajación fluorescente para cada nanofósforo. Donde $1/\tau_1=A_{Rápida}$ y $1/\tau_2=A_{Lenta}$	62
Tabla 3.2.1. Diseño de experimentos para la síntesis de los nanofósforos del tipo $Gd_2O_3:Eu^{3+}$	69
Tabla 3.2.2. Tamaño promedio de cristalito de los nanofósforos a base de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ evaluados en este trabajo	74
Tabla 3.2.3. Valores de E_g y su respectiva equivalencia en longitud de onda, para cada uno de los nanofósforos de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ y Gd_2O_3	79
Tabla 3.2.4. Coordenadas de color RGB, para cada una de las muestras	83
Tabla 3.2.5. Valores de las constantes de relajación	89
Tabla 3.2.5. Tiempos de vida obtenidos experimentalmente y por el modelo	91

RESUMEN

En este trabajo se estudió las propiedades luminiscentes de los materiales $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ y $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ bajo luz UV. Los dos polvos preparados por métodos hidrotermales presentaron una intensa emisión roja, propia de la conversión descendente, que caracteriza el ion Eu^{3+} . A partir de la información obtenida en los espectros de emisión y el empleo de las coordenadas RGB, se calculó la relación rojo verde (R/G) para cada material, esto como índice de pureza del color rojo. Lo anterior mostro que, el $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ al 5.0% de impureza es el material más apropiado para competir con los fósforos de emisión roja comerciales, debido al gran valor del parámetro R/G y menor cantidad de precursor de Eu^{3+} empleada. También se encontró que la impurificación de los cristales de ZrO_2 con el sistema $\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ aumenta la intensidad de la emisión, y que dicho aumento es beneficiado por el incremento de la concentración de los dos iones. Esto se explicó con la generación de una nueva ruta de transferencia de energía desde los iones Gd^{3+} hacía los iones Eu^{3+} . Esta ruta de transferencia pierde importancia para el caso de los materiales del tipo $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ donde el suministro principal de energía para activar los iones Eu^{3+} proviene de la CTB y en menor proporción desde los mismos iones Eu^{3+} . Estos hechos experimentales se modelaron con las ecuaciones de razón. El modelo generado predice y explica los fenómenos involucrados en la dinámica luminiscente en las diferentes vías de transferencia de energía como son $\text{Eu}^{3+}\text{-CTB}$, $\text{Eu}^{3+}\text{-Gd}^{3+}$, $\text{Eu}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$, de cada uno de los materiales. Los ajustes obtenidos a partir del modelo, los cuales fueron muy buenos, permitieron obtener el valor de las tazas de relajación y coeficientes de transferencia útiles para este estudio. Dichos datos son reportados por primera vez en el presente trabajo.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, hay un gran interés en la generación de fuentes de luz visible para una variedad de fines y aplicaciones, tales como: fósforos multicolor de estado sólido para la visualización tridimensional, detección de biomoléculas, la generación de luz blanca, microscopia confocal de dos fotones, emisión individual de varios colores, y luminiscencia de conversión descendente y ascendente [Bouzigues et al., 2011]. Por otro lado, los iones de tierras raras alojados en óxidos metálicos exhiben propiedades ópticas únicas, tales como: un prolongado tiempo de vida de la fluorescencia, conversión ascendente (*up-conversion*) o descendente (*down-conversion*), corrimientos de Stokes considerables, y una buena eficiencia de luminiscencia. Todo esto combinado con la alta estabilidad fotoquímica y la baja energía fonónica de las matrices anfitrionas (*host*).

Está bien establecido que los procesos luminiscentes con iones de tierras raras (Ln^{3+}) se ven seriamente afectados a altas frecuencias de vibración de la red cristalina anfitriona, estas frecuencias de vibración de red o frecuencias de fonón son las causantes de las relajaciones no radiativas de los materiales luminiscentes.

De acuerdo a la ley de la conservación de la energía, la presencia de una gran brecha entre el nivel emisor y terminal reduce la probabilidad de decaimientos no radiativos. Al tener bajas energías fonónicas en la matriz anfitrion, es necesario emplear un mayor número de fonones que conecten el nivel energético emisor con el nivel energético inferior. Más fonones serán necesarios para pasar la brecha de energía, es así que se reducirá la probabilidad de relajaciones no radiativas y en consecuencia aumentará el rendimiento cuántico de la luminiscencia. Para evitar las relajaciones no radiativas causados por los fonones es necesario escoger una matriz anfitriona que tenga lo más baja posible su energía fonónica.

La energía fonónica o frecuencia de tensión de la matriz para la circonita (ZrO_2) es de aproximadamente 470 cm^{-1} . Para el caso del óxido de gadolinio (Gd_2O_3) es 600 cm^{-1} [Xian Haiyan, 2009], la cuál es mucho menor que el Al_2O_3 (870 cm^{-1}) y SiO_2 (1100 cm^{-1}). Nótese que el ZrO_2 y Gd_2O_3 poseen energías fonónicas que son muy superiores a la de Y_2O_3 ($300\text{-}380 \text{ cm}^{-1}$) [Amitava Patra, 2002]. Por lo tanto, ZrO_2 y Gd_2O_3 son candidatos apropiados para ser materiales anfitriones para el desarrollo de materiales altamente luminiscentes.

Es bien sabido que la fase cristalina del material anfitrión influye seriamente tanto en la intensidad de la emisión, como en el aspecto del mismo. La preferencia de una u otra fase depende tanto del método de síntesis como de la naturaleza del material. El ZrO_2 posee varias fases cristalinas: cúbica, tetragonal y monoclinica. Las dos fases cristalinas más importantes son la cúbica y tetragonal, las cuales tienen muchas aplicaciones tecnológicas debido a su alta densidad y bajo coeficiente de dilatación térmico. Sin embargo éstas son inestables a temperatura ambiente (TA). Es conocido que la sustitución isomórfica de los iones de Zr^{4+} por iones trivalentes de tierras raras (Ln^{3+}) aumenta la estabilidad estructural de las fases cúbicas y tetragonales, aún a temperatura ambiente. A este comportamiento se le conoce como retención de fases metaestables y la preferencia entre la fase cúbica o la tetragonal la dicta la cantidad de dopante y la temperatura de calcinación. [Soares et al., 2011].

En el caso del Gd_2O_3 solo presenta la fase cúbica en un amplio rango de temperatura síntesis, que comprende desde 600 hasta 1200°C [Kyung Cha, 2011]. Esta fase es la más empleada para el dopaje con iones ópticamente activos.

Al poder controlar las fases de las matrices anfitrionas con los procesos de síntesis podemos esperar que la luminiscencia de los materiales sea una función de la concentración del dopaje con iones lantánidos (Ln^{3+}). Al dopar la matriz de ZrO_2 con una determinada cantidad del ion Eu^{3+} provoca que este material adquiera propiedades luminiscentes. La intensidad de la luminiscencia está relacionada directamente (al menos antes del *Quenching*) con la concentración del ion Eu^{3+} . Una forma de aumentar la intensidad de dicha emisión sería con la adición de un ion que absorbiera energía y se la transfiera al ion ópticamente activo en forma efectiva. La adición de este tipo de iones es conocida como co-dopaje, y se emplean diferentes iones lantánidos para esa tarea. El ejemplo más común es el par Yb^{3+} - Er^{3+} en la matriz ZrO_2 [Meza, 2011]. Esta dupla es caracterizada por el ion Er^{3+} , el cuál es ópticamente activo pero con baja sección transversal de absorción de luz, y el Yb^{3+} , que posee una mayor sección transversal. En este caso Yb^{3+} funciona como un sensibilizador, al transferir energía al Er^{3+} .

En el presente trabajo de tesis vamos a estudiar el efecto del ion Gd^{3+} sobre la fluorescencia del ion Eu^{3+} en una matriz de ZrO_2 . Para este caso el ion Eu^{3+} es el ente ópticamente activo mientras que el ion Gd^{3+} jugaría el papel de sensibilizador para procesos de conversión descendente. Para complementar lo anterior se estudió también la emisión del ion Eu^{3+} en un sistema saturado de

iones Gd^{3+} , es decir en una matriz de Gd_2O_3 . A cada uno de los materiales anteriores les fueron estudiadas sus propiedades: estructurales (DRX y espectroscopia Raman), morfológicas (SEM), ópticas (UV-Vis-NIR de reflectancia difusa), fotoluminiscentes (fotoluminiscencia modo emisión-excitación) y tiempos de vida de la luminiscencia. Todo esto con el fin de comprender los procesos de transferencia de energía que se llevan a cabo en el material, evidenciando el papel del ion Gd^{3+} como ion sensibilizador en los procesos de conversión hacia abajo. Además de lo anterior, se proponen mecanismos de relajación tanto radiativa como no radiativa tanto para el $ZrO_2:Gd^{3+}-Eu^{3+}$ como para $Gd_2O_3:Eu^{3+}$, los cuáles son descrito matemáticamente con sus respectivas ecuaciones de razón. Un sorprendente resultado es observado cuando la concentración del ion Gd^{3+} es muy elevada (matriz de Gd_2O_3), mostrándonos que el aporte individual de este ion sobre la fluorescencia del ion Eu^{3+} es solo relevante a nivel de dopante en la matriz de ZrO_2 o cuando la concentración de ion Eu^{3+} es baja en la matriz de Gd_2O_3 .

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Los materiales al ser excitados con una cantidad determinada de energía pueden llevar a cabo múltiples procesos a nivel interno o superficial en el material. De nuestro interés dos procesos en especial pueden suceder al estimular el material con radiación electromagnética: uno es disipar la energía absorbida en forma de calor y el segundo es emitir luz con una longitud de onda diferente a la de la excitación. En el primero de estos procesos, la energía absorbida es disipada en forma de vibraciones a lo largo de la red (fonones), convirtiéndose finalmente en energía calorífica, la cual se difunde a través del material, para posteriormente ser emitida como radiación térmica. En el segundo caso, una cantidad apreciable de la energía absorbida excita a los iones que conforman el material, dando lugar a ciertos procesos (transiciones radiativas y transiciones no radiativas), que compiten entre sí, para producir una relajación del material, generando así radiación luminiscente si al menos una parte de la relajación es radiativa.

La luminiscencia es un fenómeno que puede explicarse de la siguiente manera: cuando un electrón de un determinado ion ópticamente activo es llevado de la banda de valencia a la banda de conducción, este deja un hueco. En una red perfecta, el electrón regresaría a la banda de valencia; ahora bien, si la red tuviera alguna impureza, esta introduciría niveles de energía en la región prohibida, así, un electrón en un nivel energético bajo de la impureza, podría llenar el hueco de la banda de valencia, mientras que el electrón de la banda de conducción, podría caer en uno de los niveles de la impureza de energía alta. Finalmente, el electrón podría pasar de un nivel de alta energía de la impureza a uno vacío de baja energía, emitiendo así radiación con una longitud de onda mayor que la radiación incidente. En algunos casos, el electrón de la banda de conducción, puede pasar a un nivel de energía llamado trampa, desde el cual, la transición radiativa al nivel de energía fundamental de la impureza, está prohibida. En tal caso, el electrón se encontrará en un estado similar al de un átomo o molécula en un estado metaestable; es decir, el electrón atrapado tendría que esperar hasta que por algún mecanismo, pudiera regresar a la banda de conducción. Este retardo genera un proceso denominado fosforescencia.

Los centros ópticamente activos, como los iones de tierras raras y los metales de transición, que son ejemplos de impurezas y son introducidos en la red cristalina al momento del crecimiento, así como los defectos de red (centros de color), proporcionan una gran cantidad de propiedades ópticas; ya que ambos tipos de centros, introducen una serie de niveles de energía dentro de la

banda prohibida o banda gap del material, dando como resultado, la aparición de transiciones ópticas.

1.1. TIERRAS RARAS

Las tierras raras o lantánidos corresponden a los elementos del bloque "f" de la tabla periódica, y van del lantano al lutecio, además de escandio e itrio. Estos elementos presentan una contracción en sus radios iónicos a medida que nos desplazamos de izquierda a derecha en la tabla periódica esto es debido a un fenómeno llamado contracción lantánida, el cual es atribuido a la protección imperfecta de un electrón hacia el otro de la misma subcapa. A medida que progresamos en la serie de los elementos de transición, la carga y el número de los electrones 4f aumenta en una unidad; al pasar de un elemento al inmediatamente siguiente la protección de un electrón 4f que recibe de parte de otro es muy débil, lo cual está asociado a la forma de los orbitales, de modo que la carga nuclear efectiva que actúa sobre cada electrón 4f adicional aumenta progresivamente, determinando una disminución del tamaño de toda la capa $4f^n$. La acumulación de estas contracciones sucesivas conforma la contracción total [García-Solé et al., 2011]

Una propiedad característica de los iones lantánidos es que la mayoría de ellos absorben en la región ultravioleta o visible del espectro generada por las transiciones en los orbitales 4f [Skoog et al. 2001]. Estas transiciones son particularmente independientes del medio debido a la protección que brinda los electrones de las capas $5s^2 5p^6$.

Los iones de tierras raras, son comúnmente utilizados en el diseño de fósforos, láseres, etc. Usualmente estos iones son incorporados en los cristales en forma de cationes divalente o trivalente.

En los iones trivalentes los electrones del nivel 5d, 6s y algunos del 4f son removidos, por lo tanto los iones tienen transiciones electrónicas entre subniveles energéticos de la configuración $4f^n$. En el caso de los iones divalentes, estos tienen un electrón más en el nivel f; pero a diferencia de los iones trivalentes, estos muestran transiciones ópticas entre los niveles $f \rightarrow d$.

1.2. IONES LANTÁNIDOS TRIVALENTES Y DIAGRAMA DE DIEKE

Los iones trivalentes de los lantánidos tienen una configuración electrónica exterior igual a: $5s^2 5p^6 4f^n$, donde n varía entre 1 y 13, e indica el número de electrones en la capa 4f, la cual está incompleta. La mayoría de los iones de tierras raras trivalentes, tienen una emisión luminiscente en la región visible del espectro o en el infrarrojo cercano, debido a las transiciones $4f^{n*} \rightarrow 4f^n$ de los electrones de valencia.

Debido a que los electrones de valencia están protegidos por los niveles 5s y 5p, se ven débilmente afectados por los iones ligados provenientes del cristal; situación que corresponde al caso de campo cristalino débil. Consecuentemente el término de interacción spin-órbita en el Hamiltoniano para el ion libre domina sobre el término del campo cristalino. Esto provoca que los estados $^{2s+1}L_J$, se vean ligeramente perturbados cuando estos iones son incorporados al cristal. En cuanto al efecto del campo cristalino, este produce un ligero desplazamiento en la energía de los estos estados y un desdoblamiento de niveles adicionales. Sin embargo, la cantidad en el desplazamiento energético y el desdoblamiento son mucho más pequeños que el desdoblamiento spin-órbita, y por lo tanto, el espectro óptico de los iones trivalentes de las tierras raras es prácticamente igual al del ion libre; esto implica también, que las características principales del espectro serán similares de un cristal a otro.

La interpretación del espectro luminiscente y el de absorción de los iones Ln^{3+} en cristales, está basado en medidas espectrales sistemáticas, hechas para una matriz en particular ($LaCl_3$). Este espectro fue obtenido por Dieke y sus colaboradores en 1968; y provee un diagrama de los niveles energéticos. Este diagrama muestra la energía de los estados $^{2s+1}L_J$ para los iones Ln^{3+} en $LaCl_3$. El ancho de cada estado indica la magnitud del desdoblamiento del campo cristalino, mientras que el centro de gravedad de cada multiplete, da una aproximación de la localización del nivel energético $^{2s+1}L_J$ de su ion libre correspondiente.

Cabe mencionar que la energía de desdoblamiento y el centro de gravedad de los niveles de energía $^{2s+1}L_J$ para los iones Ln^{3+} puede variar ligeramente cuando el ion es incorporado a cristales diferentes a $LaCl_3$. De acuerdo a esta degeneración, el número máximo de desdoblamientos para cada multiplete de $^{2s+1}L_J$ es $(2J+1)$ para múltiplos enteros de J , o $(J+1/2)$ para múltiplos no enteros de J . Sin embargo, el número de componentes está determinado por la simetría del campo cristalino local, alrededor del ion Ln^{3+} .

El diagrama de Dieke, también brinda información útil para predecir o asignar el espectro de emisión correspondiente al ion trivalente de las tierras raras.

El diagrama de Dieke muestra, también una variedad de niveles donde no existe emisión. La probabilidad de una emisión radiativa directa de un nivel excitado de energía de un ion de Ln^{3+} está fuertemente relacionada a la separación energética entre dos niveles próximos. Esta separación energética es llamada energía de la banda prohibida. Del diagrama de Dieke podemos observar que, en general, mientras los niveles energéticos con una pequeña energía de gap la relajación es en su mayoría no radiativa, mientras que los niveles con una energía gap grande, son emisores de luz.

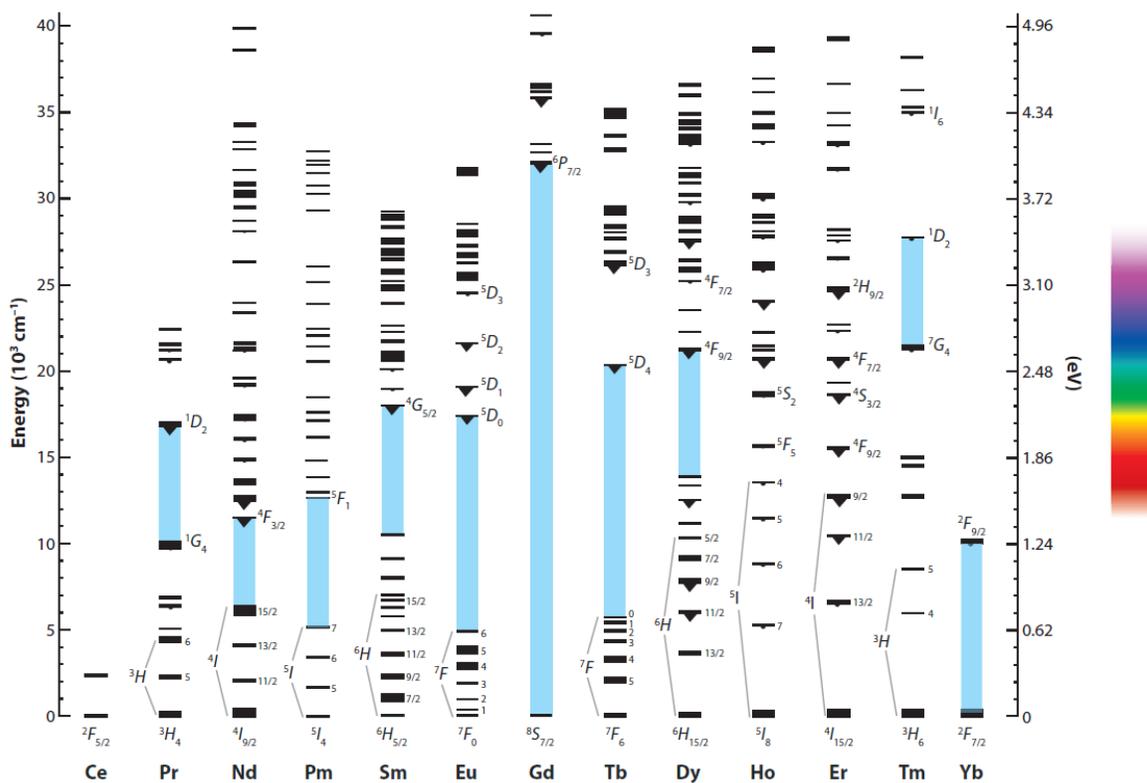


Figura 1.2.1. Diagrama de Dieke para iones lantánidos trivalentes (Ln^{3+}).

La tasa no radiativa, A_{nr} de un nivel de un ion Ln^{3+} está, también fuertemente relacionada con su energía gap correspondiente. Incluso se ha demostrado que diferentes iones de Ln^{3+} en diferentes redes cristalinas muestran que la tasa de emisión fonónica, de un nivel de energía disminuye exponencialmente su energía gap. Este comportamiento puede ser expresado como:

$$A_{nr} = A_{nr}(0)e^{-\alpha\Delta E} \quad 1.2.1$$

Donde $A_{nr}(0)$ y α son constantes y dependen del material, pero no del ion Ln^{3+} y ΔE es la energía de la banda prohibida.

Esta es una ley experimental conocida como ley de energía gap. Es importante mencionar que esta ley proporciona la tasa no radiativa para cada nivel del ion Ln^{3+} de un material dado, independientemente del tipo de ion o la naturaleza del nivel energético emisor.

1.2.1. El ion Eu^{3+}

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 presenta desdoblamiento por influencia del campo cristalino ($J=0$), el desdoblamiento de la transición de emisión, lleva al desdoblamiento del campo cristalino de los niveles ${}^7\text{F}_J$.

La emisión ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ es apropiada para sobrevivir a las probabilidades de transición de las características espectrales de las tierras raras. Si el ion de las tierras raras 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 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 estados 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.

1.2.2. El ion Gd^{3+}

El ion Gd^{3+} presenta todas sus emisiones en el UV, siendo las más probables a alrededor de 312nm ($\Delta E=32 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$) y 278nm ($\Delta E=36 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$), estas transiciones corresponde a la $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_J$ y $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$, respectivamente, y mediante una disipación de energía, asistida por la red cristalina (fonones), pueden llegar a ser resonantes con la transición $^7F_0 \rightarrow L$ ($\Delta E=31.5 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$) del ion Eu^{3+} . Este hecho lo hace un excelente candidato para sensibilizar al ion Eu^{3+} , pues al excitar el ion Gd^{3+} con una energía resonante a alguna de sus transiciones, este ion se relajara en forma no radiativa hasta el nivel 6P_J o 6I_J para finalmente relajarse al estado base transfiriendo la energía al nivel L del ion Eu^{3+} , generando así, conversiones hacia abajo. Lo anterior se puede observar experimentalmente con los espectros de excitación, donde los compuestos de Gd^{3+} o en donde estén estos iones presentes, ocurren las transiciones $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$ y $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_J$ propias del Gd^{3+} al observar la emisión de los iones Eu^{3+} , dichas transiciones son propias de las transferencia de energía desde los iones Gd^{3+} hacia los iones Eu^{3+} .

1.3. FOTOLUMINISCENCIA

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 emisión de 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 su estructura electrónica y posteriormente es de nuevo emitida cuando los electrones vuelven a su estado fundamental.

Dependiendo de la energía que la origina es posible hablar de varias clases de luminiscencia: fotoluminiscencia, fluorescencia, fosforescencia, termoluminiscencia, quimioluminiscencia, triboluminiscencia, electroluminiscencia y radioluminiscencia.

Dependiendo de la forma de energía que estimula la emisión de luz, tendremos los siguientes procesos luminiscentes:

Fotoluminiscencia: Es una luminiscencia en la que la energía activadora es de origen electromagnético (rayos ultravioletas, rayos X). Los rayos X en particular producen una intensa luminiscencia. En el caso de los minerales fotoluminiscentes, la luz es absorbida durante un

determinado periodo de tiempo y, al ser emitida, lo hace con una longitud de onda menor que la incidente, es decir, no se trata de un fenómeno óptico de difracción o reflexión.

Catodoluminiscencia: 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 (Figura 1.3.1.). 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 al

fotón de excitación, a este fenómeno se le conoce como conversión ascendente o *up-conversion* e implica la excitación con más de un fotón por fotón emitido. Un proceso también probable es que el electrón se relaje en forma no radiativa a uno o varios estados metaestables como son vistos Figura 1.2. Mecanismo III. La relajación no radiativa es producida por la resonancia con los fonones de la red o por interacción entre iones por medio de procesos de transferencia de energía. Posteriormente, el electrón se relaja hasta el estado base emitiendo un fotón con una energía menor a la del fotón que produjo la excitación. En el presente trabajo nos centraremos en los procesos de conversión descendente o *down-conversion*.

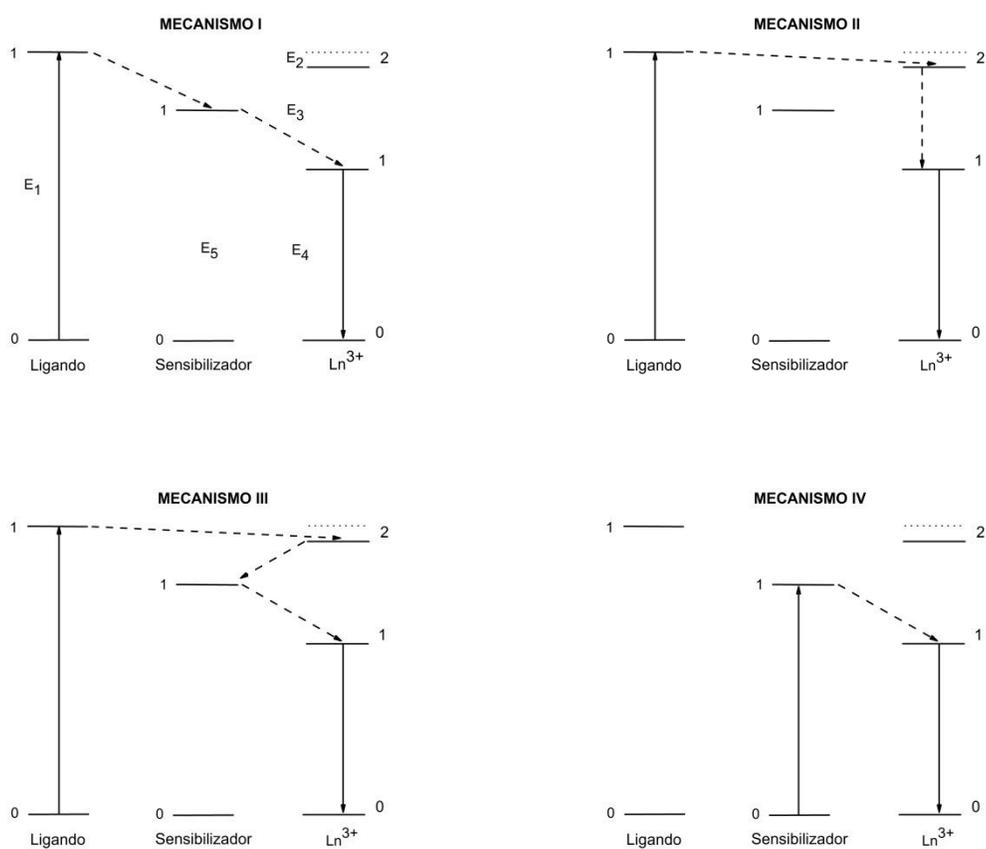


Figura 1.3.1. Mecanismos de relajación fluorescente en conversiones descendentes

1.3.1. Procesos de conversión descendente (*down-conversion*)

El proceso de conversión hacia abajo consiste en la generación de un fotón de menor energía en comparación del fotón de excitación. En la Figura 1.2 se muestran cuatro mecanismos representativos de procesos de conversión descendente para un sistema Ligando-sensibilizador-ión ópticamente activo (L-S-Ln³⁺), las líneas discontinuas representan procesos de transferencia de energía no radiativos, y las líneas continuas, procesos de bombeo (si va hacia arriba) o procesos radiativos (si va hacia abajo). Además de los procesos mostrados en la figura anterior, puede existir la relajación directa del estado excitado al fundamental (Ln³⁺(1) → Ln³⁺(0)), o bien la relajación desde el estado excitado hacia un estado intermedio en forma no radiativa, y una posterior relajación en forma radiativa al estado base (Ln³⁺(2) → Ln³⁺(1) → Ln³⁺(0)). La relajación radiativa se puede dar entre el estado excitado al estado intermedio, y la posterior relajación al estado base sea no radiativa. Otra posibilidad es que tanto la relajación al estado intermedio como el estado base sean radiativos.

Volviendo a los mecanismos ilustrados en la Figura 1.2, el mecanismo I muestra la transferencia de energía en forma no radiativa desde el ligando excitado al sensibilizador (L(1),S(0) → L(0),S(1)), el sensibilizador al ser excitado le transfiere energía al ion ópticamente activo (S(1),Ln³⁺(0) → S(0),Ln³⁺(1)) y finalmente el ion ópticamente activo se relaja en forma radiativa hacia el estado base, liberando un fotón de energía menor comparado con el que se bombeo el ligando (E₁>E₄). La diferencia entre el mecanismo I y II es que la energía se transfiere desde el ligando excitado hacia a un nivel de energía ligeramente menor o resonante del ion ópticamente activo, desde dicho nivel el ion se relaja en forma no radiativa a un nivel relativamente cercano (Ln³⁺(2) → Ln³⁺(1)), posterior a ello la relajación radiativa se lleva igual que en I. El mecanismo II se diferencia con el III, por la división en la relajación no radiativa (Ln³⁺(2) → Ln³⁺(1)) en dos pasos no radiativos también (Ln³⁺(2),S(0) → Ln³⁺(1),S(1) y S(1), Ln³⁺(0) → S(1),Ln³⁺(1)). Por otro lado, en el mecanismo IV, la energía es directamente bombeada al ion sensibilizador, éste la transfiere al nivel resonante del ion ópticamente activo (S(1),Ln³⁺(0) → S(0),Ln³⁺(1)) y finalmente se relaja emitiendo.

Los iones de tierras raras (Ln³⁺) más estudiados en la generación de luz visible por conversión descendente son Eu³⁺, Tm³⁺, Tb³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺ y Er³⁺. Para el caso de este trabajo, el sistema L-S-Ln³⁺ es representado por O²⁻-Gd³⁺-Eu³⁺.

En los procesos descritos con anterioridad (Figura 1.2.), se observa un único nivel emisor de luz ($\text{Ln}^{3+}(1) \rightarrow \text{Ln}^{3+}(0)$), la presencia preferencial entre uno u otro mecanismo se puede estudiar mediante la adquisición de los tiempos de vida de la fluorescencia, bajo diferentes concentraciones de iones sensibilizadores (S) y iones ópticamente activos (Ln^{3+}).

1.3.2. 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 (Figura 1.3.1.). 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 transferencia 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. 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:

$$I(t) = I_0 e^{-k_{tot}t} \quad 1.3.1.$$

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

$$k_{tot} = k_{rad} + k_{nr} = (\tau_{obs})^{-1} \quad 1.3.2.$$

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 es el caso del 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 [Lakowicz et al., 2006]:

$$\tau_{eff} = \frac{\int_0^{\infty} I_{exp}(t) dt}{I_{exp}(0)} \quad 1.3.3.$$

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.

1.3.3. Inhibición de la luminiscencia.

Se esperaría que al aumentar la concentración de los iones ópticamente activos en la matriz huésped, aumentaría a su vez la intensidad de la emisión de luz también. Sin embargo, esto ocurre solo hasta cierto valor crítico en la concentración de los centros luminiscentes. Por encima de esta concentración, la intensidad de la emisión empieza a disminuir; este proceso es conocido como concentración inhibitoria de la fluorescencia o *quenching*.

La concentración de inhibición de la fluorescencia o *quenching* se genera a partir de cierta cantidad de iones ópticamente activos por unidad de volumen en la red cristalina, para la cual hay una reducción en la distancia entre los centros luminiscentes vecinos, la cual favorece la transferencia de energía efectiva entre ellos. El *quenching*, puede explicarse en dos formas distintas:

- Debido a una eficiente transferencia de energía, la energía de excitación puede migrar entre un gran número de centros antes de que estos emitan. Incluso para los cristales más puros, siempre hay una concentración de defectos o iones que pueden actuar como aceptores, de manera que la energía de excitación finalmente puede serles transferida. Estos centros, pueden relajarse hasta el estado basal por emisión multifonónica o por emisión infrarroja. Los anteriores centros actúan como pozos de energía dentro de la cadena de transferencia originando que la luminiscencia se extinga. Este tipo de centros son llamados trampas o aniquiladores.
- La concentración de inhibición de la fluorescencia o *quenching*, puede alcanzarse sin la migración actual de la energía de excitación entre múltiples centros luminiscentes. Esto ocurre cuando la energía de excitación se pierde desde el estado emisor por medio de un mecanismo de relajación. Este tipo de mecanismo de relajación ocurre por transferencia de energía resonante entre dos iones ópticamente activos adyacentes e idénticos, debido a la estructura particular de los niveles de energía de estos centros, este proceso también es conocido como relajación transversal.

Mientras que la concentración de *quenching* resulta de un proceso de transferencia de energía, el tiempo de decaimiento del ion emisor es reducido cuando uno de los mecanismos de concentración de *quenching* ocurre.

Es importante mencionar que además de la posibilidad de que exista transferencia de energía las altas concentraciones de iones luminiscentes puede llevar a un nuevo tipo de centros, tales como grupos, los cuales están formados por la agregación de varios centros individuales. Por lo tanto este nuevo tipo de centros tiene un esquema de niveles de energía diferentes que los iones ópticamente activos aislados, lo que da lugar a nuevas bandas de absorción y emisión.

1.4. MATERIALES ANFITRIONES

Un material anfitrión es un compuesto al cual se le impurifica (dopa) para modificar sus propiedades físicas y químicas. Los cristales de ZrO_2 y Gd_2O_3 han sido repetidamente estudiados debido a sus múltiples aplicaciones [Bazzi et al., 2004; Chang et al., 2001]. Además, de sus propiedades físicas favorables, su síntesis en el régimen nanométrico es relativamente sencillo [De la Rosa, 2008 et al.; Diaz-Torres et al., 2011; Naumenko et al., 2008; Rajan and Gopchandran, 2009]. Estos cristales son ampliamente utilizados debido a sus propiedades, destacando: (1) Ambos tienen un alto punto de fusión, superior a los 2400 °C. (2) Tienen una alta resistencia química. (3) Son resistentes al agua. (4) Baja conductividad térmica. (6) Baja energía fonónica. Estas propiedades convierten a estos cristales en materiales idóneos para su estudio y aplicación fotónica.

En materia condensada y desde un punto de vista experimental, los sistemas de interés pueden ser cristalinos o amorfos; sin embargo, los modelos fisicoquímicos de tipo teórico pueden ser desarrollados más fortuitamente, tanto desde un punto de vista microscópico como macroscópico en cristales de alta simetría. Un material anfitrión que ha sido dopado frecuentemente será referido como sistema Anfitrión o host. Al dopante también se le denomina ion ópticamente activo, debido a que son iones los causantes de las propiedades luminiscentes del sistema anfitrión-dopante. El material anfitrión usualmente es inerte, es decir no produce luz al ser excitado, ni absorbe la energía de excitación. Una vez que un ion de las impurezas ha alcanzado un cierto estado excitado debido al bombeo, su decaimiento a estados de menor energía ocurre a través de una serie de procesos competitivos, que incluyen las vías radiativas, decaimientos no radiativos y procesos de transferencia de energía entre un ion excitado (que suele denominarse donador de energía o sensibilizador) y el conjunto de iones que lo rodea (actuando como aceptores), los que normalmente se encontrarán en el estado basal o algún estado excitado inferior.

En sistemas dopados con Eu^{3+} y Gd^{3+} en diversas matrices cristalinas, los procesos de transferencia de energía no han sido el blanco de numerosos estudios. Un ejemplo de interés, lo constituyen los nanocristales de ZrO_2 y Gd_2O_3 , en los cuales los iones dopantes (Eu^{3+} y Gd^{3+}) pueden sustituir los sitios Zr^{4+} y Gd^{3+} , respectivamente. Para el caso de los nanocristales de ZrO_2 tiene tres fases cristalinas: monoclinica, tetragonal y cúbica. La obtención de alguna de estas fases depende básicamente del método de síntesis (cantidad de dopante, tiempo de calcinado, contenido de

agua, etc.). Por otro lado los nanocristales de Gd_2O_3 presentan solo la fase cubica, por lo que se convierte en un sistema ideal para su estudio, sin las complicaciones asociadas con los cambios de fase cristalina.

Los iones oxígenos tanto de la matriz de ZrO_2 como la de Gd_2O_3 forman un complejo de transferencia de carga alrededor de los iones dopantes. Dicho complejo se observa en el espectro de excitación como una banda ancha y alta en comparación de las transiciones f-f de los iones lantánidos dopantes. Dicha banda es conocida en la literatura como CTB (Charge Band Transfer).

1.5. BANDA DE TRANSFERENCIA DE CARGA

A energías mayores que las bandas de absorción del campo de los ligandos se suelen observar unas bandas muy intensas. Normalmente estas bandas son de transferencia de carga, correspondiendo a procesos de transferencia electrónica que pueden ser de ligando a metal o de metal a ligando. Las transiciones de Metal \rightarrow Ligando se presentan, para el caso de los lantánidos, en complejos de iones que tienen orbitales f casi llenos, con ligandos que tienen orbitales vacíos de baja energía. Estos orbitales vacíos son orbitales π^* del ligando en complejos.

Los espectros de transferencia de carga Ligando \rightarrow Metal se han estudiado más intensamente. Las bandas intensas se deben a transiciones electrónicas permitidas, siendo comúnmente del tipo (ligando) $p \rightarrow f$ (Metal). La energía de ionización del ligando o su facilidad para oxidarse, determina la energía de la transición. No hay oxidación-reducción neta, debido a la corta vida media del estado excitado.

El origen de esta banda de transferencia de carga resulta movimientos de electrones entre los orbitales moleculares (OM) que son de carácter predominantemente metálico, y aquéllos que son predominantemente de carácter del ligando. Si el electrón se mueve del OM similar al ligando, hacia el OM similar al metal, el complejo es denominado "complejo de transferencia de carga ligando a metal" (TCLM). Si el electrón se mueve desde el OM con carácter similar al metal, hacia el OM con carácter similar al ligando, el complejo es denominado "complejo de transferencia de carga metal a ligando" (TCML). En consecuencia, un TCML resulta en la oxidación del centro metálico, mientras que un TCLM resulta en la reducción del centro metálico.

Para nuestro caso de estudio, el ligando es el O^{2-} , y nuestro metal es tanto el Gd^{3+} como el Eu^{3+} . Vale la pena resaltar que nuestros materiales fueron excitados a la longitud de onda o grupo de

longitudes (pues es una banda ancha) donde se activa complejo de transferencia de carga ligando a metal ($O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$), en el espectro de excitación, esto se puede observar como una ancha e intensa señal, dicha banda asociada a una energía o grupo de energías es conocida en la literatura científica internacional como Charge Transfer Band (CTB)

1.6. EL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO Y LA ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

En el mundo cada día se emplean diferentes equipos que generan múltiples tipos de radiación electromagnética; desde bajas frecuencias como es un circuito AC (50Hz), hasta fotones de alta energía como lo son los rayos gama (frecuencias por encima de 10^{22} Hz). Estos tipos de radiación son clasificados de acuerdo al espectro electromagnético (Figura 1.5.1), el cual se extiende en una amplia gama de frecuencias.

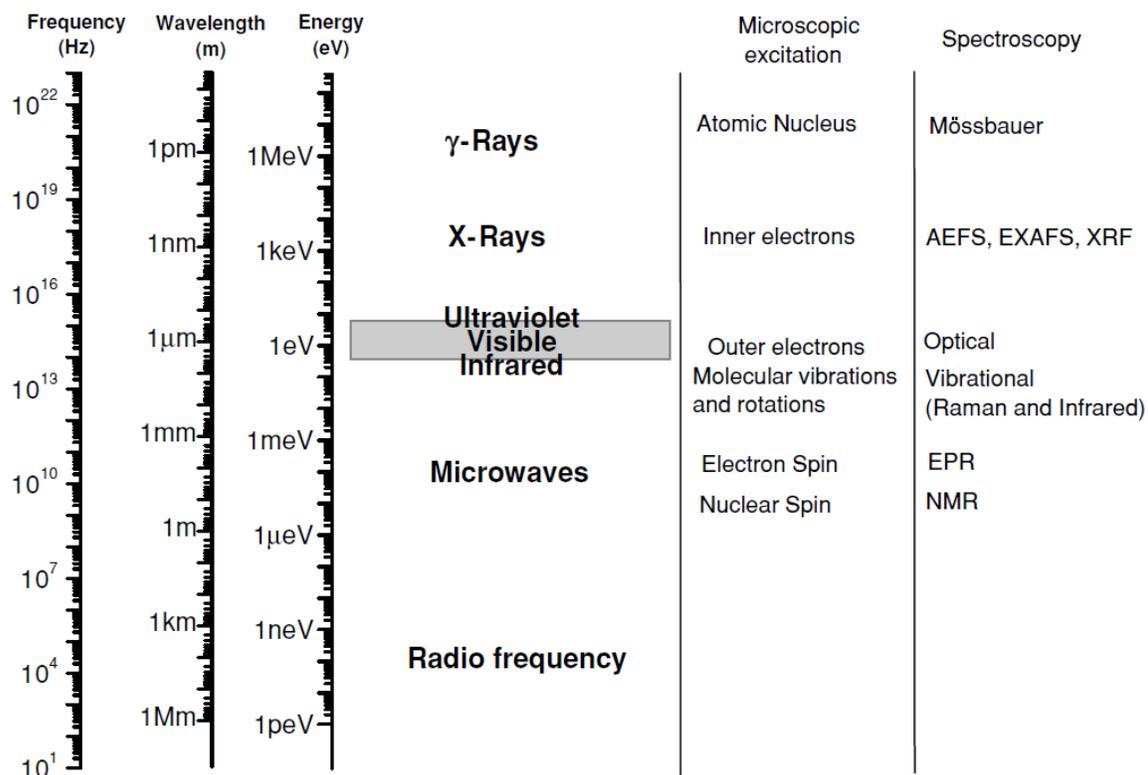


Figura 1.6.1. Espectro electromagnético

El espectro electromagnético se divide en siete regiones muy bien conocidas; ondas de radio, microondas, infrarrojo, luz visible y ultravioleta, rayos-X (o Roentgen), y rayos- γ . Todas estas radiaciones tienen como factor común que viajan en el espacio como ondas electromagnéticas transversales con igual velocidad, $c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$. Las múltiples regiones en el espectro difieren en la longitud de onda y en la frecuencia, los cuales permiten substanciales diferencias en generadas en la detección, e interacción con la materia. Los límites entre las diferentes regiones del espectro son ajustados de acuerdo a las discontinuidades de los fenómenos físicos que suceden al interaccionar radiación-materia.

Los átomos en los sólidos vibran a frecuencias de aproximadamente 10^{12} - 10^{13} Hz. Estos modos vibracionales pueden ser excitados a estados de mayor energía (excitados) por irradiación en este rango de frecuencias; esta es, la radiación infrarroja. La absorción en el infrarrojo y la dispersión Raman son las espectroscopias vibracionales más relevantes. Las dos anteriores técnicas son basadas en los modos vibracionales de múltiples sistemas moleculares y cristalinos. Además, son ampliamente empleadas en la caracterización de cambios estructurales de sólidos.

Los niveles electrónicos son separados por un amplio rango de valores de energía, en el caso de sólidos semiconductores o aislantes esta energía es llamada energía de ancho de banda o *Band-Gap*. Para generar una transición electrónica entre dos niveles ampliamente separados (o bandas en sólidos), los electrones más externos del nivel energético inferior necesitan una cantidad de energía en el rango de 1-6 eV, más conocida como E_g . Estos electrones son comúnmente llamados electrones de valencia y pueden ser excitados con radiación ultravioleta (UV), visible (Vis), o infrarrojo (IR) en un rango de energías en longitud de onda alrededor de 200 nm a alrededor de 3000 nm. El anterior rango de longitudes de ondas es llamado rango óptico, y es en ese rango donde se estudia la espectroscopia óptica. Desde acá se hablara de las excitaciones a electrones de la capa de valencia, estos electrones son los responsables de múltiples de propiedades físicas y químicas; por ejemplo la formación de enlaces moleculares y cristalinos.

Al iluminar un sólido con una determinada luz de una lámpara de intensidad I_0 , se percibe que, en general, la intensidad de la luz que atraviesa la muestra es atenuada; esto es, la intensidad transmitida o I_T es menor que la I_0 . Los procesos involucrados en la atenuación de la intensidad de la luz de la lámpara al atravesar la muestra sólida y las condiciones necesarias para que sucedan son:

Absorción: Este fenómeno sucede si la frecuencia de la lámpara es resonante con alguna transición electrónica, propia de los electrones que pertenecen a los átomos (o iones) que conforman el sólido iluminado. Como consecuencia los electrones son llevados desde el estado base al estado excitado ($\Psi \rightarrow \Psi^*$). Una vez los electrones se encuentran en el estado excitado, y se corta el bombeo de radiación, estas partículas se relajan, emitiendo, con una frecuencia usualmente menor a la del haz incidente y una intensidad I_E , disipando en forma de calor (como proceso no radiativo), la otra fracción de intensidad que es absorbida.

Reflexión: Con una intensidad I_R , es la fracción del haz de luz que cambia de dirección al contacto con las superficies externas e internas del sólido.

Dispersión: con una intensidad de luz igual a I_S , propagada en muchas direcciones, este fenómeno es debido a los choques elásticos (iguales a las frecuencias del haz) o inelásticas (altas y bajas frecuencias comparadas con la frecuencia del haz incidente – Dispersión Raman) con la matriz sólida.

En la figura 1.6.2. muestra los posibles haces que emergen después de que haya interactuado un bloque sólido con un haz de intensidad I_0 . Estos haces de luz son producto de la interacción de la luz incidente con átomos (o iones) /o defectos en el sólido: parte de la intensidad incidente es reflejada en dirección opuesta (al revés) con una intensidad I_R . Otra es absorbida para luego ser emitida I_E y/o dispersada I_S en todas las direcciones. Los haces transmitidos de intensidad I_T son también representados.

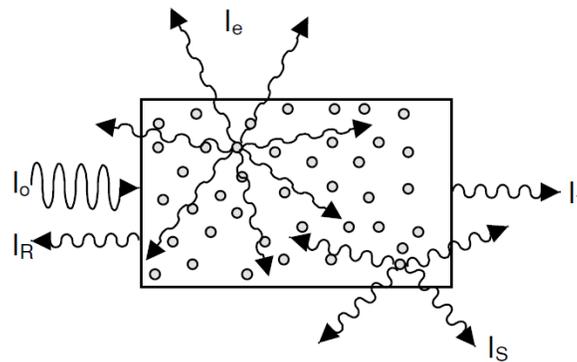


Figura 1.6.2. Posibles haces que se generan al iluminar una muestra con radiación I_0 .

La espectroscopia óptica (absorción, luminiscencia, reflexión, y dispersión Raman), analiza la frecuencia y la intensidad de los haces de luz emergentes como una función de la frecuencia y la intensidad del haz incidente. Por medio de la espectroscopia óptica, se pueden comprender diferentes procesos como son: el color de un objeto, y como depende éste sobre los procesos de emisión, reflexión, y transmisión. Todo lo anterior acorde a la sensibilidad del ojo humano a diferentes colores. Los rangos espectrales (longitud de onda, frecuencia, y rangos de energías de fotón) correspondientes a cada color para una persona promedio están mostrados a continuación en la tabla 1.6.1:

Tabla 1.6.1. Los rangos espectrales asociados con los diferentes colores percibidos por una persona promedio

Color	$\lambda(\text{nm})$	$\nu(\text{Hz})(\times 10^{14})$	E(eV)
Violeta	390-455	7.69-6.59	3.18-2.73
Azul	455-492	6.59-6.10	2.73-2.52
Verde	492-577	6.10-5.20	2.52-2.15
Amarillo	577-597	5.20-5.03	2.15-2.08
Naranja	597-622	5.03-4.82	2.08-1.99
Rojo	622-780	4.82-3.84	1.99-1.59

La espectroscopia óptica también proporciona una excelente herramienta para obtener información acerca de la estructura electrónica de los centros que absorben y emiten (átomos, iones, defectos, etc.), sus lugares en la red cristalina, y su entorno químico. En otras palabras, la espectroscopia óptica nos permite "mirar dentro" de los sólidos mediante el análisis de la luz emergente.

1.6.1. Medida del espectro de absorción.

Los espectros de absorción son adquiridos por equipos llamados espectrofotómetros. En la figura 1.6.3. muestra el diagrama esquemático con los elementos en forma simplista que conforman un espectrofotómetro (espectrofotómetro de único haz). Básicamente esto consiste en los siguientes elementos: una **fente de luz** (usualmente una lámpara de deuterio para el rango espectral del UV y una de tungsteno para el rango espectral del visible e infrarrojo), el haz de luz es focalizado a un **monocromador** el cuál es usado para elegir una solo longitud de onda a partir de todas las que

proporciona la fuente de luz en el rango de trabajo, un **porta muestras**, seguido por un **detector de luz** (usualmente un fotomultiplicador para el rango UV-Vis y una celda SPb para el rango IR) para medir la intensidad de cada haz monocromático que se genera después de irradiar la muestra; y finalmente una **computadora**, para mostrar el espectro de absorción.

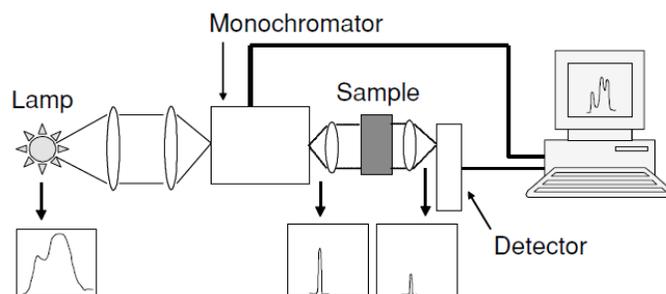


Figura 1.6.3. Espectrofotómetros de haz sencillo.

Los espectrofotómetros ópticos trabajan en diferentes modos de medida: densidad óptica, absorbancia, o transmitancia. Estos tipos de medidas se relacionan entre sí. Este arreglo experimental solo es útil en muestras de naturaleza líquida (diluida) o transparente. Para las muestras *In-bulk*, sea de superficie pulida o en polvo (que es nuestro caso). Se emplea la reflectancia difusa.

Reflectancia

Los espectros de reflectancia proporcionan información similar y complementaria a las obtenidas por las mediciones de absorción. Por ejemplo, los coeficientes de absorción corresponden a la absorción fundamental y son tan altos como 10^5 a 10^6 cm^{-1} , por lo que sólo pueden ser medidos mediante el uso de muestras muy finas (películas delgadas) y polvos (sólidos triturados). En estos casos, los espectros de reflectancia difusa $R(\nu)$ pueden ser muy ventajosos, teniendo la capacidad

de medir fenómenos causados por el proceso de absorción, pero con la posibilidad de utilizar muestras a granel o *In-Bulk*.

La reflectividad para cada frecuencia está dada por la siguiente relación:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad 1.6.1$$

Donde I_R es la intensidad reflejada e I_0 es la intensidad incidida sobre el sólido.

Los espectros de reflectividad (o reflectancia) se pueden registrar en dos modos diferentes:

Reflectividad directa o Reflectividad difusa. Las medidas de reflectividad directa son realizadas con incidencia normal del haz de excitación respecto al plano en el que se encuentra la muestra en forma de película, las películas de muestras deben estar bien pulidas. La reflectividad difusa es generalmente empleada para muestras de superficie no pulida o muestras en polvo. En la Figura 1.6.4., se muestra el arreglo experimental para las medidas de los dos tipos de espectros:

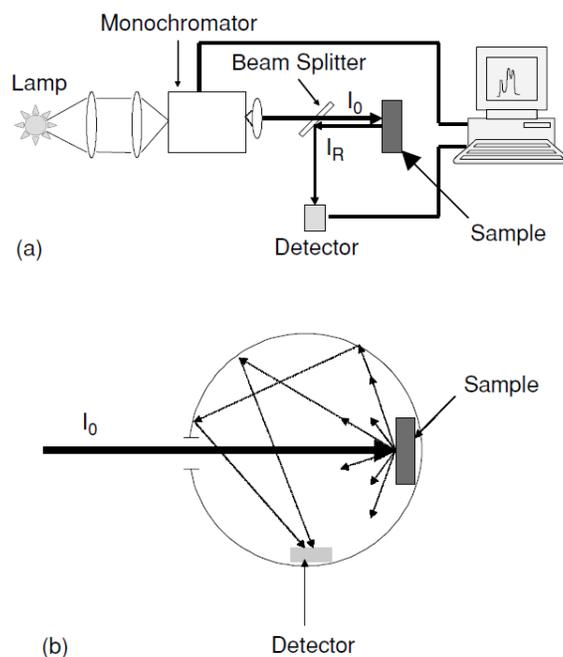


Figura 1.6.4. Arreglos experimentales para las medidas de: a) espectros de reflectividad directa y b) espectros de reflectividad difusa

Para las medidas de reflectividad directa (Figura 1.6.4.a), la luz monocromática proveniente del monocromador, se hace pasar a través de una lámina semitransparente (el divisor de haz en la Figura 1.6.4.a). Esta lámina desvía la luz reflejada en la muestra hacia un detector.

Para las mediciones de reflectividad difusa, se emplea una esfera de integración, la cual posee una superficie interior totalmente reflectante. Dicho aditamento se observa en la Figura 1.6.4.b. Tal esfera tiene un agujero del grosor de un alfiler, a través del cual la luz entra y se transmite hacia la muestra. La luz difusa reflejada llega al detector después de sufrir múltiples reflexiones en el interior de la superficie de la esfera. Las esferas de integración pueden ser incorporadas como accesorio instrumental adicional en espectrofotómetros convencionales.

En el desarrollo de este trabajo se empleó un equipo de reflectancia (reflectividad) difusa debido a la naturaleza física de los nanofósforos (polvos finos).

1.6.2. 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 1.5.5. El equipo esquematizado en la Figura 1.6.5. es comúnmente llamado espectrofluorómetro.

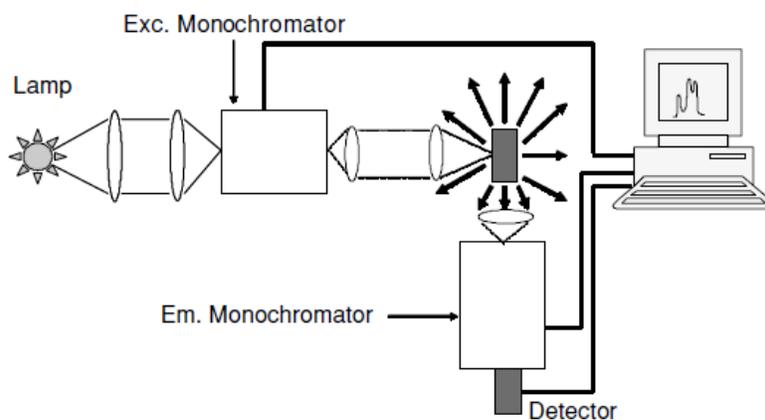


Figura 1.6.5. Esquema simplificado de un espectrofluorómetro, la excitación puede ser generada tanto con lámpara como con un láser

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 1.6.6.a), se observan los siguientes procesos al modificar las condiciones de medida:

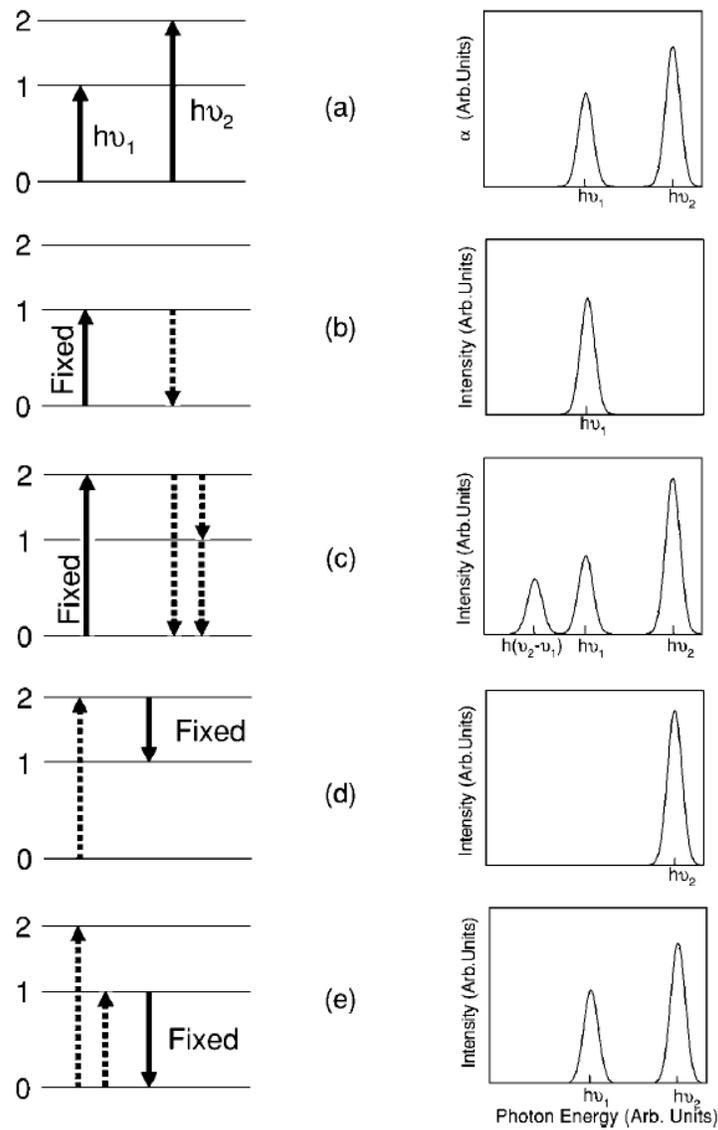


Figura 1.6.6. Esquema de niveles de energía y posibles espectros de luminiscencia en un fósforo ideal. “Fixed” indica que el monocromador de excitación o emisión es ajustado a esa energía.

El espectro de absorción de la Figura 1.6.6.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 1.6.6.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 1.6.6.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.

1.6.3. Eficiencia de la luminiscencia

Por lo mostrado anteriormente, la fotoluminiscencia puede ocurrir después de que un material absorbe una cantidad de luz, con una frecuencia característica. Si decimos que, I_0 , es la intensidad de luz que entra en contacto con el material, I_T , es la intensidad de la luz que es transmitida en por material, e I_{Em} es la intensidad emitida. Este último parámetro es directamente proporcional a intensidad de entrada, es decir $I_{Em} \propto I_0 - I_T$. La expresión general para este fenómeno está escrita así:

$$I_{em} = \eta(I_0 - I_T) \quad 1.6.2.$$

Donde las intensidades I_{Em} , I_0 y I_T , están dadas en fotones por segundo y η es llamada la eficiencia de la luminiscencia o eficiencia cuántica. Definida de tal manera η representa la razón entre los fotones emitidos y los fotones absorbidos, y puede variar entre 0 y 1. En un experimento de fotoluminiscencia, solo una fracción del total de luz emitida es medida. Dicha fracción depende del sistema de enfoque y la geometría del detector. A pesar de lo anterior I_{Em} puede ser escrito en términos de la intensidad de luz incidente I_0 , como:

$$I_{em} = k_g \times \eta \times I_0(1 - 10^{-OD}) \quad 1.6.3.$$

Donde k_g es un factor que depende de la geometría del montaje experimental (comportamiento de componentes ópticos y forma del detector), y OD es la densidad óptica de la muestra. Para bajas densidades ópticas la ecuación 1.6.3. se puede aproximar así:

$$I_{em} = k_g \times \eta \times I_0 \times OD$$

1.6.4.

Con la expresión anterior es claro que, la I_{Em} es linealmente dependiente a la I_0 , y es directamente proporcional tanto a la eficiencia cuántica como a la densidad óptica. Cuando la eficiencia cuántica $\eta < 1$, indica que una fracción de la radiación absorbida es perdida en procesos no radiativos (que es calor comúnmente). La aproximación a que la densidad óptica (OD), sea proporcional a la intensidad de la emisión, indica que el espectro de excitación solo reproduce la forma del espectro de absorción para muestras de baja concentración.

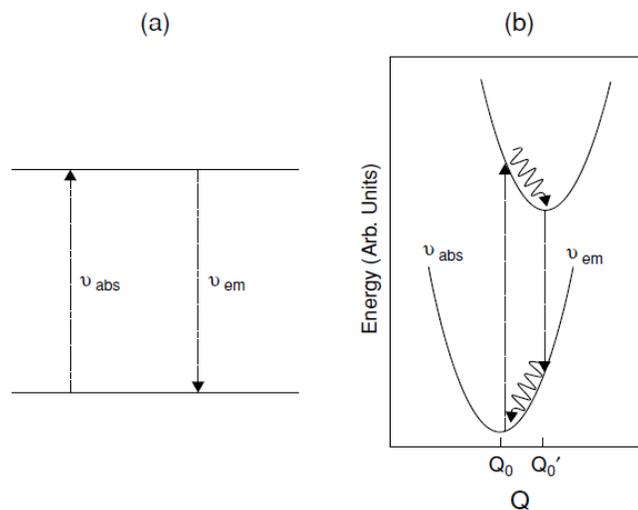


Figura 1.6.7. Proceso de absorción-emisión en, a) Un sistema rígido y b) Un sistema con desplazamiento Stokes.

1.6.4. Desplazamientos Stokes y anti-Stokes

Para el sistema conformado por dos niveles, la absorción y los espectros de emisión, poseen un pico de igual energía, de acuerdo con los niveles de energía, del diagrama de la Figura 1.6.7.a. En general, esto no es cierto, y el espectro de emisión se desplaza a energías más bajas en relación con el espectro de absorción. Este cambio se denomina Desplazamiento Stokes y, ahora podemos dar una explicación simple para ello. Se va considerar que, el sistema de dos niveles de la figura 1.6.7.a, corresponde a un ion ópticamente activo embebido en un cristal iónico. Estos dos niveles de energía son consecuencia de la óptica del ion y la posición de los iones vecinos, la posición de los vecinos deben ser fijas (red cristalina rígida). Sin embargo, se sabe que los iones en sólidos

vibran alrededor de una posición de equilibrio, por lo que nuestro ion ópticamente activo ve a los vecinos a diferentes distancias, oscilando en torno a posiciones de equilibrio. Por lo tanto, cada estado de la Figura 1.6.7.a debe ser ahora considerado, como un continuo de estados, en relación con la óptica del ion y la distancias entre iones vecinos. Suponiendo una sola coordenada distancia Q , y que los iones vecinos poseen un movimiento armónico, los dos niveles de energía de la Figura 1.6.7.a, se convierten en parábolas, como en la Figura 1.6.7.b (de acuerdo con la energía potencial del oscilador armónico).

Se va a razonar la afirmación de que las posiciones de equilibrio de los estados fundamental y excitado puede ser diferentes entre sí, y que las transiciones electrónicas se producen como se muestra en la Figura 1.6.7.b. Para lo anterior se pueden considerar cuatro pasos.

En primer lugar, un electrón en el estado fundamental es promovido al estado de excitación sin cambiar el valor de la coordenada $Q = Q_0$ (la posición de equilibrio en el estado fundamental del ion activo). Posteriormente, el electrón se relaja a la posición de equilibrio Q'_0 , del estado electrónico excitado. Esta relajación es un proceso no radiativo, acompañado por la emisión de fonones. A partir de este mínimo, Q'_0 , la fluorescencia se produce a partir del estado excitado al estado fundamental, sin ningún cambio en la coordenada de distancia, $Q = Q'_0$. Por último, el electrón se relaja en el estado electrónico mínimo del estado fundamental, Q_0 .

Como resultado de estos cuatro procesos, la emisión se produce en una frecuencia de emisión, ν_{em} , que es inferior ν_{abs} . La energía diferencia $\Delta E = h\nu_{abs} - h\nu_{em}$, es una medida del desplazamiento Stokes.

Una vez que se generado el desplazamiento Stokes, podemos entender mejor la definición de la eficiencia cuántica en términos de fotones absorbidos y emitidos, que la intensidad absorbida y emitida (la energía por segundo por unidad de área). De hecho, es posible tener un sistema para el que la eficiencia cuántica sea igual a 1 ($\eta = 1$) pero, debido al desplazamiento de Stokes, la energía emitida por radiación puede ser inferior a la energía absorbida. La fracción de la energía absorbida que no se emite se entrega como fonones (calor) a la red cristalina. También es posible obtener luminiscencia a energías de fotones superiores, en comparación de la energía de los fotones absorbidos. Esto se llama anti-Stokes o conversión ascendente y se produce en los sistemas de multinivel, como en el ejemplo mostrado en la Figura 1.6.7.

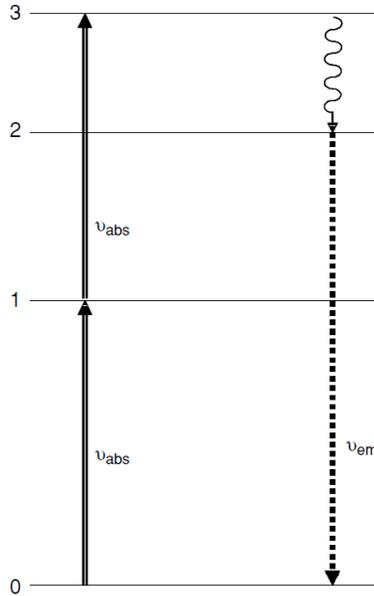


Figura 1.6.8. Un ejemplo de un sistema que produce luminiscencia anti-Stokes.

Para un sistema, que absorbe dos fotones de frecuencia ν_{abs} , en forma secuencial, desde el estado 0 hasta el estado excitado 3, lleva la siguiente serie de pasos: primero absorbe un fotón, y pasa desde el estado cero hasta el primer estado excitado (1), luego desde el estado excitado 1, absorbe otro fotón de igual energía y se promueve al estado 3, estando en el estado 3 se relaja en forma no radiativa hasta el estado 2, finalmente el sistema se relaja ($2 \rightarrow 1$), en forma radiativa, produciéndose así un desplazamiento anti-Stokes. Así observamos, cómo $\nu_{abs} < \nu_{em}$, cumpliéndose la condición de un desplazamiento anti-Stokes.

1.7. 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 la área de espectroscopia para estudiar el comportamiento de las poblaciones o intensidades de cada nivel energético. El término “estacionario” indica que de forma deliberada se considera que el cambio en las poblaciones en función del tiempo es 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.

1.8. 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, 2004; Schanda, 2007]. Estos valores están relacionados a la sensibilidad del ojo humano a percibir los tres colores rojo, verde y azul.

$$X = \int_{VIS} I(\lambda)X^*(\lambda)d\lambda \quad 1.8.1.$$

$$Y = \int_{VIS} I(\lambda)Y^*(\lambda)d\lambda \quad 1.8.2.$$

$$Z = \int_{VIS} I(\lambda)Z^*(\lambda)d\lambda \quad 1.8.3.$$

Donde X^*, Y^*, Z^* son las funciones de triestímulo (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:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad 1.8.4.$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad 1.8.5.$$

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 numero 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

$$I(\lambda) = \sum_{J=0}^6 N_J I_J(\lambda) \quad 1.8.6.$$

Donde I_J son las bandas de cada transición espectral normalizada correspondientes a las bandas verdes y rojas para un sistema dopado con Eu^{3+} , considerando que la emisión azul es muy pequeña en comparación de las bandas roja y verde.

1.9. ESPACIO DE COLOR RGB

El modelo de color RGB es un modelo de color aditivo en el que el rojo, verde y azul se suman en diferentes formas para reproducir una amplia gama de colores. El nombre del modelo viene de las iniciales de los tres colores primarios aditivos, rojo, verde y azul.

El propósito principal del modelo de color RGB es para la detección, la representación y visualización de imágenes en sistemas electrónicos, como televisores y computadoras, aunque también se ha utilizado en la fotografía convencional. Antes de la era electrónica, el modelo de color RGB ya tenía una teoría sólida detrás de él, con base en la percepción humana del color.

RGB es un modelo de color dependiente del dispositivo: diferentes dispositivos detectan o reproducen un valor RGB determinado de manera diferente, ya que los elementos de color (tales como fósforos o colorantes) y su respuesta a los niveles de R, G y B individuales varían de un fabricante a otro, o incluso en el mismo dispositivo con el tiempo. Así, un valor RGB no define el mismo color a través de dispositivos sin algún tipo de gestión del color.

Los dispositivos con entrada RGB típicos son la televisión a color y las cámaras de vídeo, escáneres de imágenes, y las cámaras digitales. Los dispositivos de salida RGB típicos son los televisores de diferentes tecnologías (CRT, LCD, plasma, etc), ordenador y pantallas de teléfonos móviles, proyectores de vídeo, pantallas LED multicolor, y grandes pantallas como la pantalla gigante. Las impresoras a color, por otra parte, no son dispositivos RGB, pero los dispositivos de color sustractivos (típicamente modelo de color CMYK).

En orden de estimar los colores presentes en los fósforos se usó el espacio de color CIE RGB el cual está definido por:

$$R = \int I(\lambda)\bar{r}(\lambda)d\lambda \quad 1.9.1.$$

$$G = \int I(\lambda)\bar{g}(\lambda)d\lambda \quad 1.9.2.$$

$$B = \int I(\lambda)\bar{b}(\lambda)d\lambda \quad 1.9.3.$$

Donde $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$ y $\bar{b}(\lambda)$ son el juego de funciones de color CIE RGB para cada uno de los colores primarios (Red, Green, Blue) [Otha y Robertson, 2005] y $I(\lambda)$ es el espectro de emisión. El tratamiento matemático que se le da a los espectros es similar al propuesto en el espacio de color CIE 1931.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. EQUIPOS Y REACTIVOS

2.1.1. Equipos

En la siguiente tabla se muestran los equipos y reactivos que se emplearon en el desarrollo de éste trabajo.

Tabla 2.1.1. Equipos usados

EQUIPO	APLICACIÓN
Baño de Ultrasonido, BRANSON 1510.	Favorecer reacciones asistidas por ultrasonido
Estufa, Fisher-Scientific	Secado de la muestra
Mufla, Thermo-Scientific	Calcinación de las muestras
TECNAI-F30, con filamento de emisión de campo, 300 kV. modos de análisis: HRTEM, STEM, EDS, EELS y precesión	Morfología y composición elemental
Difractómetro de rayos x para polvos Bruker AXS D8 Advance, con fuente de rayos x provenientes de un ánodo de Cu, empleando radiación Cu-K α . Un detector de centelleo de NaI. Puede trabajar tanto en geometría Bragg-Brentano como con espejos Göbel. Del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, SLP.	Adquisición de los difractogramas de rayos-x
Espectrofotómetro confocal Raman marca HORIBA IHR320. Con láser de Kriptón, y detector CCD Synapse®381100, en el Laboratorio de Polímeros, Instituto de Física, SLP	Adquisición de los espectros Raman
Espectrofotómetro Varian Cary 5000 UV-VIS-NIR equipado con una esfera de integración (Labsphere DRA-CA-30I), utilizando un estándar Spectralon (Labsphere SRS-99-010) como referencia (99% reflectancia)	Adquisición de los espectros de absorción UV-VIS
Espectrofluorímetro Varian Cary Eclipse Fluorescence spectrophotometer, equipado con accesorios apropiados en la medida de fluorescencia en polvos.	Adquisición de los espectros de fluorescencia Emisión y Excitación

2.1.2. Reactivos

En la siguiente tabla se muestran los equipos y reactivos que se emplearon en el desarrollo de éste trabajo.

Tabla 2.1.2. Reactivos usados, fórmula

REACTIVO	FÓRMULA	ESPECIFICACIONES
Tetrapropóxido de circonio(III)	$Zr(OC_3H_7)_4$	Sigma-Aldrich, solución al 70% en 1-propanol
Nitrato de Europio (III) hexahidratado	$Eu(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ ($x \approx 6$)	REacton, 99.99%
Nitrato de Gadolinio (III) hexatahidratado	$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich, 99.9%
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	CTR Scientific, 97.1%
Agua destilada y desionizada de alta pureza	H_2O	Resistividad (18M Ω)
Etanol absoluto	C_2H_5OH	Jalmek
Ácido acético glacial	CH_3COOH	J.T. Baker, 99.8%
Polietilenglicol (PEG) 10000	$HO-(CH_2-CH_2-O)_n-H$	Sigma-Aldrich, peso molar en el rango 8500-11500
Etilenglicol	$C_2H_4(OH)_2$	Sigma-Aldrich, 99.8%
Hidróxido de Sodio	$NaOH$	Sigma-Aldrich, >97.0%

Todos los reactivos se emplearon sin previo tratamiento.

2.2. METODOLOGÍA DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

2.2.1. Síntesis de nanofósforos de $ZrO_2:Gd^{3+}-Eu^{3+}$

La síntesis de los nanofósforos se realizó por una modificación del método propuesto por Tong y colaboradores [Tong et al., 2008]. En 30mL de etanol absoluto (Jalmek) se disolvieron X moles de $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.9%, REacton) y Y moles de $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.9%, Sigma-Aldrich) bajo vigorosa agitación magnética. Una vez disueltas las sales se agregó 10mL de $Zr(OC_3H_7)_4$ (70% en n-propanol, Sigma-Aldrich) lentamente hasta lograr homogeneidad en la disolución. Posteriormente se adicionó 20mL CH_3COOH (99.8, J.T. Baker) por goteo empleando un embudo de separación de 125mL. Al finalizar la adición se agregó 1mL de H_2SO_4 (97.1%, CTR Scientific). La disolución se sonicó por 2 horas. La disolución de ser traslúcida pasa a ser un sol de apariencia lechosa. El sol formado se transfirió a un autoclave con revestimiento de acero inoxidable y recubrimiento interior de Teflón®. El sistema se llevó a 200°C en baño de aceite por 24 horas. Una vez finalizado éste tiempo, el autoclave se enfrió rápidamente. El material obtenido es centrifugado, re-suspendido y lavado con etanol varias veces para eliminar residuos de la reacción. El producto se secó en una estufa a 70°C por toda la noche. El material se pulverizó, esto con el objetivo de garantizar mayor homogeneidad en el tamaño de partícula y se calcino a 900°C por 3 horas. El polvo obtenido de color blanco se volvió a pulverizar antes de proseguir con las caracterizaciones.

2.2.2. Síntesis de nanofósforos de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$

Se agregaron X moles de $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y Y moles de $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ en 40mL de etilenglicol (99.8%, Sigma-Aldrich) bajo vigorosa agitación. A la mezcla anterior se agregaron 20mL de H_2O (18M Ω) seguido de 1 gramo de polietilenglicol 10000 (Sigma-Aldrich). La mezcla resultante se calentó a 50°C bajo agitación hasta que se alcanzara la homogeneidad. A la disolución se le adicionaron 40mL de hidróxido de sodio 1M. Inmediatamente después de la adición de la base se formaron cristales de hidróxidos de Gd y Eu, los cuales se dejaron envejecer por 15min. El producto se transfirió al autoclave con revestimiento de acero inoxidable y recubrimiento interior de Teflón®. El sistema fue llevado a 200°C por 24 horas. Una vez finalizado el tiempo se enfrió rápidamente. El material obtenido es lavado con agua y con etanol. El producto se dejó secando a 70°C por toda la noche. El material se pulverizó con el objetivo de garantizar mayor homogeneidad en el tamaño de partícula y se calcino a 900°C por 3 horas. El polvo obtenido de color blanco se volvió a pulverizar antes de proseguir con la caracterización.

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOFÓSFOROS.

2.3.1. Estudio cristalográfico de los nanofósforos.

La determinación de las fases presentes en las muestras de ZrO_2 y $ZrO_2:Gd^{3+}-Eu^{3+}$ junto a las de Gd_2O_3 y $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ se realizaron por difracción de rayos X y espectroscopia Raman, esto con el fin de dilucidar el efecto que produce el dopaje con lantánidos sobre las fases cristalinas en relación a las muestras de ZrO_2 y Gd_2O_3 sin dopar, y verificar si hay modificaciones considerables sobre las estructuras del cristalinas.

2.3.1.1. 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 $K\alpha$ ($\lambda=1.5406\text{\AA}$), 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 Scherrer, 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.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad 2.2.1.$$

D: Tamaño cristalino [\AA]

K: Constante de Scherrer (entre 0.89 y 1.39, en nuestro caso 0.9 considerando cristales con forma esférica)

λ : Longitud de onda de la radiación empleada (Cu $K\alpha = 1.5406 \text{\AA}$)

B: Anchura del pico a la altura media (FWHM - Full Width at Half Maximum) [$^\circ$]

θ : Ángulo de Bragg correspondiente al pico más intenso [$^\circ$]

Por otro lado la identificación de las principales señales mostradas en los difractogramas, de cada uno de los materiales, se lograron por medio de un proceso de indexado o comparación de los datos experimentales, con una base de datos, logrado con la ayuda del programa Diffraction Plus. El anterior programa se soporta con los datos de la JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) y fue proporcionado por la Maestra Beatriz Adriana Rivera del IPICYT.

2.3.1.2. Espectroscopia Raman

Los espectros Raman fueron medidos en un espectrofotómetro confocal Raman marca HORIBA IHR320. Los espectros se tomaron a temperatura ambiente usando el láser interno de 531.5nm y 100mW de potencia de salida. Las mediciones se realizaron en el rango desde 10 a 1500 cm^{-1} . Las estructuras cristalinas de los materiales fueron identificadas usando las referencias apropiadas para cada material.

2.3.1.3. 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 μL y se depositan cuidadosamente cada una de las muestras en su respectiva rejilla de cobre para microscopía electrónica (Ted Pella inc.).

2.3.2. Determinación de las propiedades ópticas de los nanofósforos.

Los máximos de absorción y energía de ancho de banda (band-gap, E_g), se obtuvieron a partir de los espectros UV-VIS de reflectancia difusa (DRS, diffuse reflectance spectroscopy) de las muestras de nanofósforos. Los espectros UV-VIS de los sólidos fueron tomados con un espectrofotómetro Varian Cary 5000 UV-VIS-NIR equipado con una esfera de integración (Labsphere DRA-CA-30I), utilizando un estándar Spectralon (Labsphere SRS-99-010) como referencia (99% reflectancia).

Los datos experimentales fueron tomados en modo absorbancia (Abs), y porcentaje de reflectancia (%R) en el rango de radiación entre 200-700nm para $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ y para los materiales $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ entre 2750-200 nm.

2.3.2.1 Energía de Ancho de Banda

Los datos experimentales de los espectros de reflectancia difusa fueron transformados con la función de Kubelka-Munk ($F(R) = (1 - R)^2/2R$, donde R es la reflectancia difusa)[Ibrahim and Al-Ani, 1994]. El E_g fue obtenido por extrapolación de la línea recta a la abscisa de las correspondientes graficas de Tauc ($(F(R) \times E)^{1/2}$ Vs. E) usando el software OriginPro 8.0.

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 un espectro de relajación de cada uno de los nanofósforos. Dicho parámetro fue medido por medio de la modulación de la radiación del bombeo, con un chopper a 100 MHz, para obtener así, las curvas de decaimiento, para la banda de emisión a 613nm.

3. PROPIEDADES LUMINISCENTES DE NANOFÓSFOROS PREPARADOS POR MÉTODOS HIDROTERMALES

En este capítulo se mostrara, una completa discusión, acerca de dos sistemas el $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ y el $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Estos sistemas comparten, como factores comunes, que se sintetizaron por procesos a altas presiones (solvohidrotermales), los dos están impurificados con europio, los dos presentan la dupla $\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$; como sistema donador-aceptor, además los dos presentan propiedades luminiscentes. Vale la pena resaltar que el sistema $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ se construyeron como sistema diluido en iones Gd^{3+} y el sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ como sistema saturado en iones Gd^{3+}

Los detalles, caracterización y estudios de la dinámica luminiscente de los sistemas $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ se encuentran en la sección 3.1.

Por otro lado, un tratamiento semejante para la caracterización y estudio de la dinámica luminiscente, se mostrara en la sección 3.2., para los sistemas $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

Finalmente en la sección 3.3. se realizó una comparación entre el sistema $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ y el sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ en base a la información experimental obtenida de cada uno y los parámetros obtenidos a partir de la simulación.

3.1. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL CO-DOPAJE CON Gd^{3+} SOBRE LA FOTOLUMINISCENCIA DEL Eu^{3+} EN LA MATRIZ DE ÓXIDO DE ZrO_2 SOPORTADO POR DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y UN SIMPLE MODELO DE ECUACIONES DE RAZÓN.

3.1.1. Diseño de Experimentos

Para el caso de los nanofósforos de $ZrO_2:Gd^{3+}-Eu^{3+}$, se variaron las concentraciones de los iones de Gd^{3+} y Eu^{3+} al mismo tiempo en base a un diseño de experimentos factorial con un punto central (Número de corridas= 2^2+1). El orden de las corridas fue aleatorio y dicha secuencia junto a las cantidades se realizó con ayuda del software Statgraphics Centurion XVI.I®. La etiqueta de cada uno de los experimentos junto a las concentraciones de iones dopantes (% mol), se encuentran en la tabla 3.1.1.

Tabla 3.1.1. Diseño de experimentos para la síntesis de los nanofósforos del tipo $ZrO_2:Gd^{3+}-Eu^{3+}$

Nombre del Experimento	X% Eu	Y% Gd
1	1.0	3.0
2	7.0	3.0
3	4.0	2.0
4	1.0	1.0
5	7.0	1.0

Las relaciones molares para los iones de Eu^{3+} y Gd^{3+} estuvieron de acuerdo a las siguientes proporciones

$$\text{Eu}^{3+}:\text{Zr}^{4+}=\text{X}:(1-\text{X}-\text{Y}) \quad 3.1.1.$$

$$\text{Gd}^{3+}:\text{Zr}^{4+}=\text{Y}:(1-\text{X}-\text{Y}) \quad 3.1.2.$$

$$1=\text{X}+\text{Y}+\text{Z} \quad 3.1.3.$$

Donde X es la fracción de molar de Eu^{3+} , Y es la fracción molar de Gd^{3+} y Z es la fracción molar de Zr^{4+}

En todos los materiales se mantuvo fija la cantidad de iones Zr^{4+} junto a las condiciones de síntesis. Adicional a estos experimentos se sintetizó una muestra que no fue dopada la cuál fue etiquetada como "0".

3.1.2. Caracterización de los nanofósforos del tipo $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$

3.1.2.1. Caracterización Estructural

La caracterización estructural de los nanofósforos de $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ se realizó con ayuda de la difracción de rayos-X y la espectroscopia Raman. Todo esto con el fin de, observar detalladamente los efectos de la adición del dopante y condiciones de síntesis, sobre la fase cristalina y tamaño de cristalito en el material obtenido.

3.1.2.1.1. Difracción de rayos-X

Los difractogramas de los nanofósforos empleados en el presente estudio se muestran en la Figura 3.1.1.

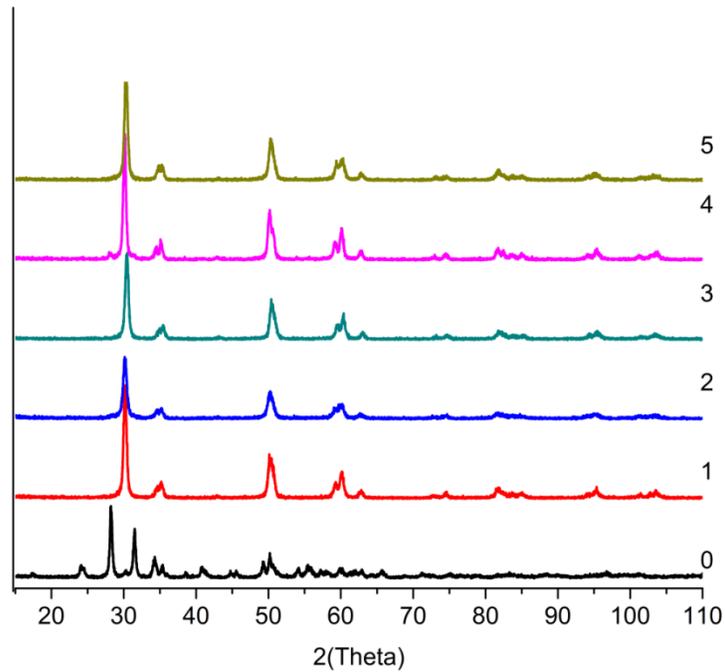


Figura 3.1.1. Patrones de difracción de rayos-X para las muestras del tipo $ZrO_2:Gd^{3+}-Eu^{3+}$

En las muestras de $ZrO_2:Gd^{3+}-Eu^{3+}$ (Figura 3.1.1.) se puede apreciar un cambio muy significativo de la muestra 0 (sin dopaje) en comparación de las dopadas (Muestras 1, 2, 3, 4, 5). Mostrándose en la muestra 0, dos fases: La fase ortorrómbica (*f-O*), que se encuentra en menor proporción y la fase monoclinica (*f-M*) que está en mayor proporción (Figura 3.1.2.a). En el caso de las demás muestras (de la muestra 1 hasta la 5) se presente casi exclusivamente la fase tetragonal (Figura 3.1.2.b) [Srinivasana et al., 1991; JCPDS 81-1544]. Vale la pena nombrar que la muestra 4 posee además de la fase tetragonal, una pequeña proporción de la fase ortorrómbica (Figura 3.1.2.c). El porcentaje de fase monoclinica (*f-M*) y fase tetragonal (*f-T*) para éste último material se calculó con ayuda de la siguiente ecuación [De la Rosa et al., 2008]:

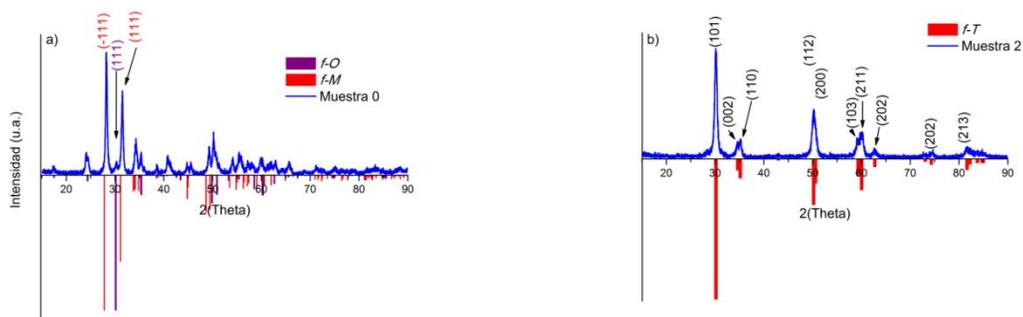
$$C\%M = \frac{[I_M(-1, 1, 1) + I_M(1, 1, 1)]}{[I_M(-1, 1, 1) + I_M(1, 1, 1) + I_T(1, 0, 1)]} * 100 \quad 3.1.4.$$

$$100 - C\%M = C\%T \quad 3.1.5.$$

De la anterior ecuación se obtuvo que: la fase monoclinica está presente en un porcentaje igual a 9% y la fase tetragonal está presente en un 91%.

Es bien conocido que la fase tetragonal (*f-T*) puede ser dramáticamente estabilizada por adición de solutos tales como son MgO, Y₂O₃, CaO etc. Por lo tanto la adición de Eu₂O₃ y Gd₂O₃ puede ser también considerado como agentes estabilizadores de las fases metaestables, para el ZrO₂ [Moon et al., 2007]. Gunawidjaja y colaboradores [2011] mencionan que la adición de cationes trivalentes permiten la formación de vacancias de oxígeno, las cuales se cree son las responsables de la estabilización de la fase tetragonal que es termodinámicamente metaestable a temperatura ambiente.

A continuación se mostrara el indexado de los perfiles de difracción de los materiales de ZrO₂:Gd³⁺-Eu³⁺. Un comparativo entre los perfiles de difracción de los materiales más representativos y sus posibles fases



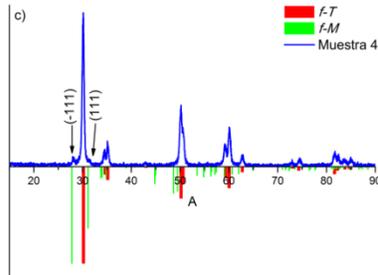


Figura 3.1.2. Indexado de las muestras más representativas en este estudio.

En las muestras del tipo $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ se encontró:

- En la muestra 0 (Figura 3.5. a) se identificó la presencia de dos fases: La fase Ortorrómbica (*f-O*) [JCPDS 79-1796] en menor proporción y la fase Monoclínica (*f-M*) [JCPDS 65-2357] en mayor proporción.
- En las muestras 1, 2, 3, 4 y 5 se identificó la fase tetragonal, de acuerdo a la carta [JCPDS 81-1544].
- En la muestra 4 adicional a su fase mayoritaria (la tetragonal) también se identificó claramente la fase monoclínica [JCPDS 65-2357].

Adicionalmente a la identificación de las fases presentes en los materiales, se estimó el tamaño del cristalito, mediante la ecuación de Sherrer (Ec. 2.2.1) [De la Rosa et al., 2008]. Como se observa en la Tabla 3.1.2.

Tabla 3.1.2. Tamaño de cristalito promedio para los nanofósforos a base de $ZrO_2:Gd^{3+}-Eu^{3+}$ evaluados en este trabajo

Nombre del Experimento	X% Eu	Y% Gd	Tamaño de Cristalito [nm]
0	0	0	23.3
1	1.0	3.0	16.8
2	7.0	3.0	15.1
3	4.0	2.0	16.2
4	1.0	1.0	18.6
5	7.0	1.0	17.0

Como se puede observar en la tabla 3.1.2. todas las muestras dopadas presentan un tamaño de cristalito inferior en comparación a la muestra sin dopar (en promedio un 28% menor). Es muy probable que esto se deba a la formación de enlaces =Eu-O-Zr y =Gd-O-Zr en la superficie del cristal en crecimiento, estos grupos impiden el crecimiento del mismo. De lo anterior es de esperarse que este comportamiento se relacione con la concentración. Esto se hace evidente al comparar la muestra 2 (7.0% de Eu^{3+} , 3.0% de Gd^{3+}) que posee un tamaño de cristalito 15 nm con la muestra 4 (1.0% de Eu^{3+} , 1.0% de Gd^{3+}) la cual tiene el valor de este mismo parámetro en 18.59 nm. Vale la pena observar que al igual a lo reportado Moon y colaboradores [2007], la red cristalina del material tiende a transformarse a una estructura con una alta simetría como lo es la fase tetragonal, en comparación a su predecesora, que es la fase monoclinica en cuanto decrece el tamaño de cristalito [Moon et al., 2007].

3.1.2.1.2. Espectroscopia Raman

A continuación se muestran los espectros Raman para cada uno de los tipos de nanofósforos:

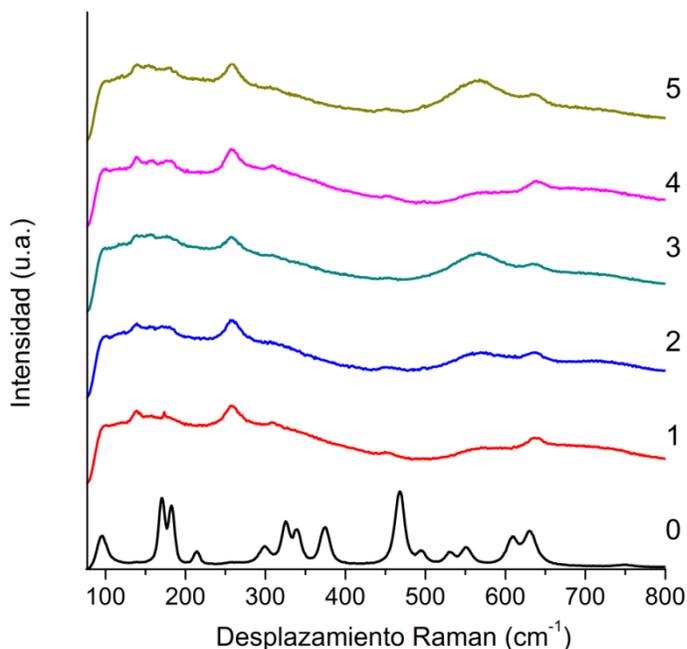


Figura 3.1.3. Espectros Raman de los nanofósforos de $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ y ZrO_2 sin dopar

Para las muestras de $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ (Figura 3.1.3.) se puede observar que la muestra 0 presenta como fase única la monoclinica [Hosokawa et al., 2012], no se observó la presencia de la fase ortorrómbica debido muy probablemente a su baja proporción en comparación de la fase monoclinica (Figura 3.5a). El ZrO_2 monoclinico posee un grupo espacial C_{2h}^5 ($P2_1/C$). Una celda unidad contiene cuatro formulas. De acuerdo a la teoría de grupos existen 36 modos vibracionales de red, como se ve a continuación:

$$G_{mono} = 9A_g + 9A_u + 9B_g + 9B_u \quad 3.1.6.$$

De los cuales $9A_g$ y $9B_g$ son los modos activos en Raman y los modos $8A_u$ y $7B_u$ son los modos activos en el infrarrojo, los restantes son modos acústicos [Siu y Stokes, 1999]. Para este experimento los grupos activos al Raman junto a su respectiva señal Raman experimental de la ZrO_2 (f-M) son: $A_g \rightarrow (95, 170, 186, 300, 340, 470 \text{ y } 552 \text{ cm}^{-1})$, $B_g \rightarrow (213, 324, 375, 494 \text{ y } 529 \text{ cm}^{-1})$ adicionalmente $618 \text{ y } 638 \text{ cm}^{-1}$ para $2B_g$ y $2A_g$ respectivamente.

Las muestras de la 1 a la 5 presentan claramente el perfil de la fase tetragonal [Noda et al., 2007; Zhang et al., 2011 y Hosokawa et al., 2012]. Desde el punto de vista de la teoría de grupos, ésta predice que la fase tetragonal tiene modos fonónicos tanto ópticos como acústicos en el punto de la zona de Brillouin (Γ). Éstos tienen la simetría de la forma:

$$G_{tetra} = A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g + 2A_u + 3E_u + E_{2u} \quad 3.1.7.$$

De los cuales A_{1g} , $2B_{1g}$ y $3E_g$ son activos al Raman [Soares et al., 2011]. Para este experimento los grupos activos al Raman junto a la su respectiva señal Raman experimental de la ZrO_2 (f-T) son: $A_{1g} \rightarrow 260 \text{ cm}^{-1}$; $B_{1g} \rightarrow (310, 567 \text{ cm}^{-1})$; $E_g \rightarrow (150, 455 \text{ y } 640 \text{ cm}^{-1})$ respectivamente.

3.1.2.2. Caracterización Morfológica

La caracterización morfológica de los nanofósforos de $ZrO_2:Gd^{3+}-Eu^{3+}$ se realizó, con ayuda del microscopio electrónico de barrido (MEB), con el fin de observar detalladamente el aspecto físico del material obtenido.

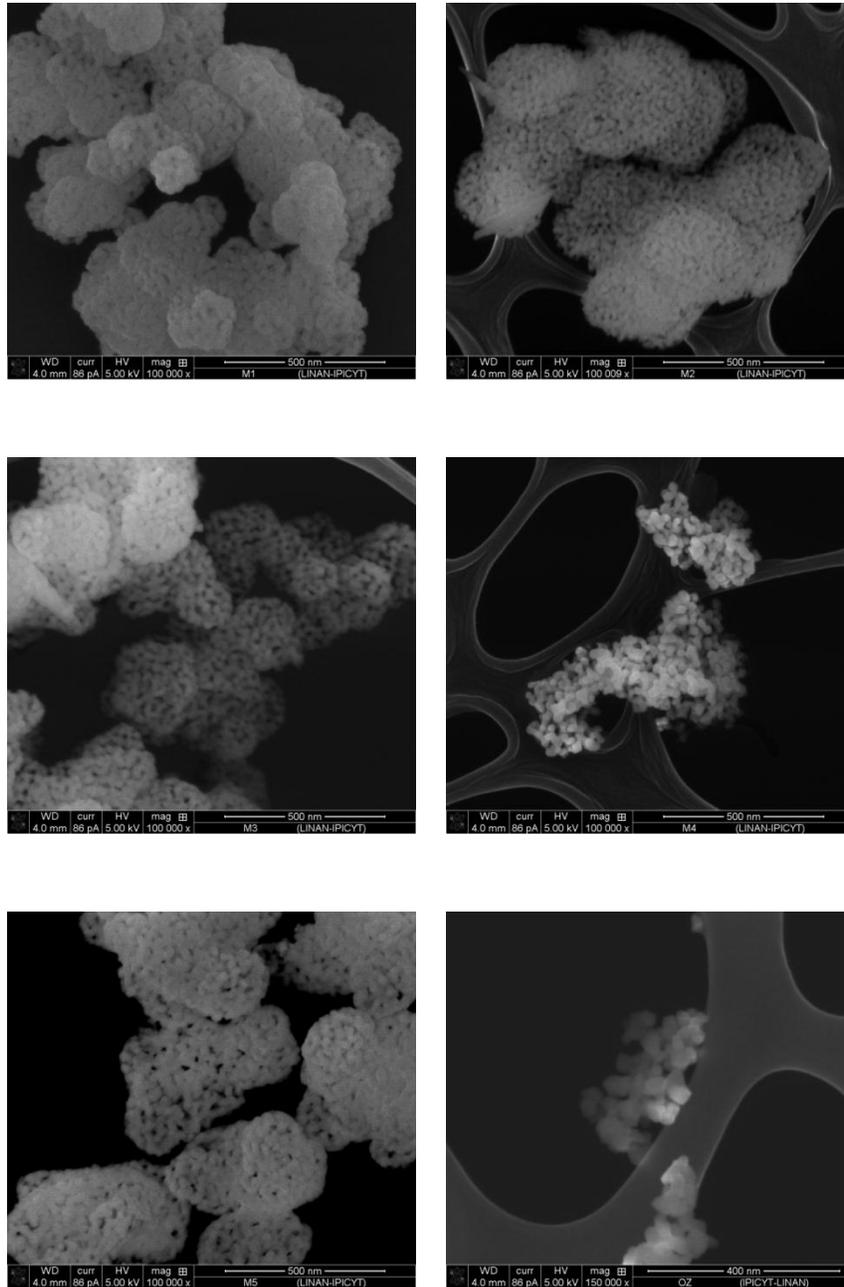


Figura 3.1.4. Micrografías MEB, de los materiales $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ y ZrO_2

A primera vista se observa, la formación de cúmulos, constituidos por partículas esféricas, esto se vio en todas las muestras $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$. Todas las muestras presentan una fuerte tendencia a aglomerarse, esto dificulta seriamente el conteo y medida de diámetro de partículas individuales. Para ello se realizó cuidadosamente un conteo 61 partículas junto a la medida de diámetro de las

mismas pertenecientes a la muestra 2, como muestra representativa, esto es por la gran similitud de diámetros calculados por la ecuación de Scherrer (Ver sección de rayos-X). El histograma de la medida de diámetros para la muestra 2 se observa en la Figura 3.1.4.

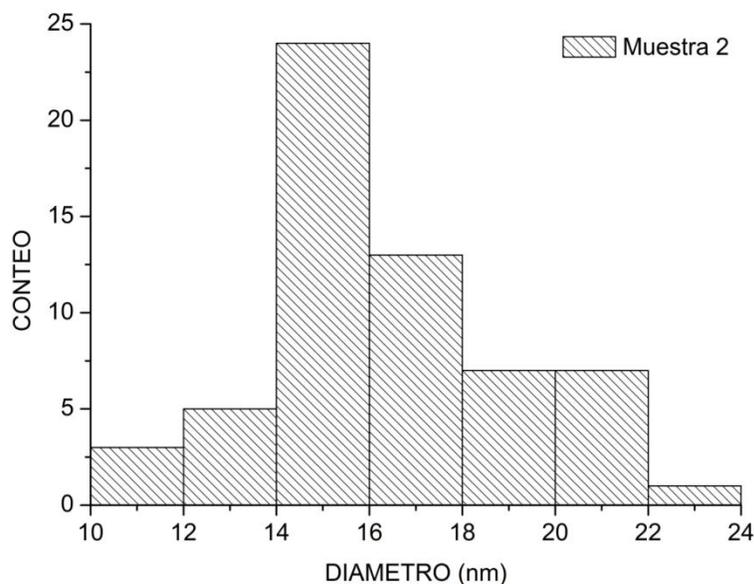


Figura 3.1.5. Histograma de la medida del diámetro, para las partículas individuales de la muestra 2, de los materiales tipo $ZrO_2:Gd^{3+}-Eu^{3+}$

En la Figura 3.1.5. se puede distinguir una distribución de diámetros desde 10 hasta 24nm, siendo la media 16.4nm y la desviación estándar ± 2.7 nm, el anterior valor es congruente con los valores calculados desde la ecuación de Scherrer el cuál es para la muestra 2 igual a 15 nm. De lo anterior concluimos que estas muestras son conformadas por un solo cristal (*Single Crystal*).

3.1.2.3. Caracterización Óptica

Se realizaron ensayos de espectroscopia de reflectancia difusa del UV-Vis-NIR, como técnica de caracterización, para cada material, esto con el fin de encontrar las regiones, en las cuales absorbe energía, este material.

3.1.2.3.1. Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa

Los espectros de absorción se muestran en la imagen del a Figura 3.1.5.

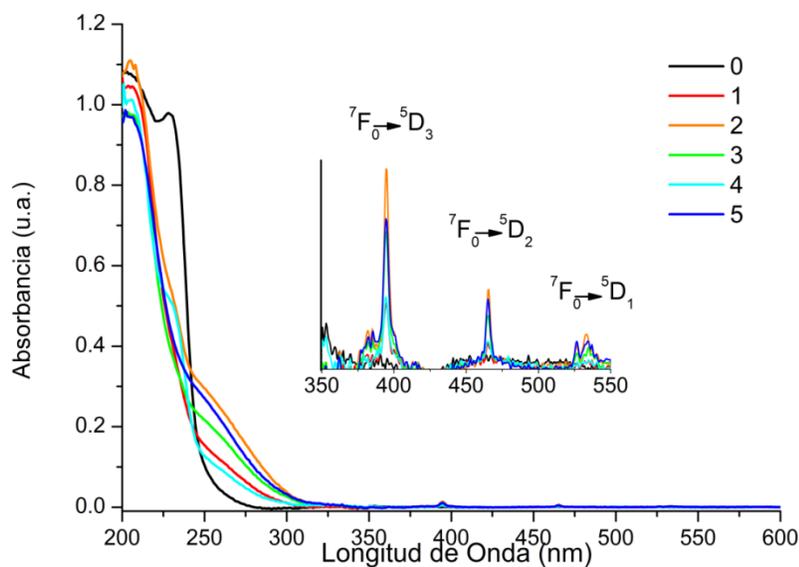


Figura 3.1.6. Espectros UV-Vis de los nanofósforos de $ZrO_2:Gd^{3+}-Eu^{3+}$ y ZrO_2 sin dopar

En todos los materiales dopados del tipo $ZrO_2:Gd^{3+}-Eu^{3+}$ se observa tres pequeños picos (Figura 3.1.6.) ubicados alrededor de 395, 465 y 533nm correspondientes a las transiciones electrónicas ${}^7F_0 \rightarrow {}^0L_6$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ y ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ que corresponden al ion Eu^{3+} [Chen et al., 2012; Svelto et al., 2007]. La adsorción de energía en 250nm es proporcional a la concentración de los iones Eu^{3+} y Gd^{3+} como se puede ver en la superficie de respuesta de la Figura 3.1.7.

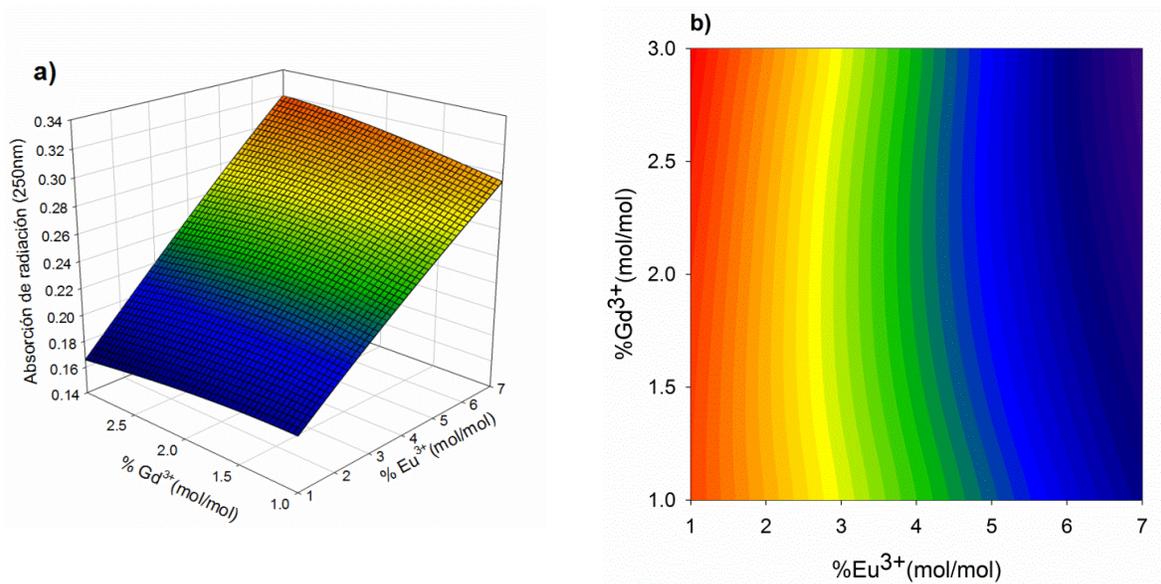


Figura 3.1.7. Superficie de respuesta para la absorción de energía radiante a 250nm para los materiales $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$

De la imagen anterior se puede apreciar claramente la fuerte dependencia directa entre la absorción de energía (a $\lambda=250\text{nm}$) y la concentración del ion Eu^{3+} . Dicha dependencia también existe para el ion Gd^{3+} solo que es un poco más débil al nivel de concentración que se maneja en este trabajo (Figura 3.1.7.-b). Al observar el diagrama de contorno es donde se puede apreciar mucho mejor como afecta el ion Gd^{3+} la absorción de energía. El máximo de absorción se logra al maximizar la concentración de los dos iones exógenos para nuestro rango de trabajo. Es muy probable que la aportación del ion Gd^{3+} se deba a que cercano a 250nm se encuentra la transición $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{D}_{9/2}$ por otro lado la banda de transferencia de carga desde los iones de oxígeno pertenecientes a la matriz de ZrO_2 hacia los iones de Eu^{3+} se encuentran también en esa región ver espectro de excitación (Figura 3.1.9.).

En las imágenes que se muestran a continuación se pueden observar los gráficos de Tauc (Figura 3.1.8.) para los nanofósforos del tipo $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ y ZrO_2 sin dopar.

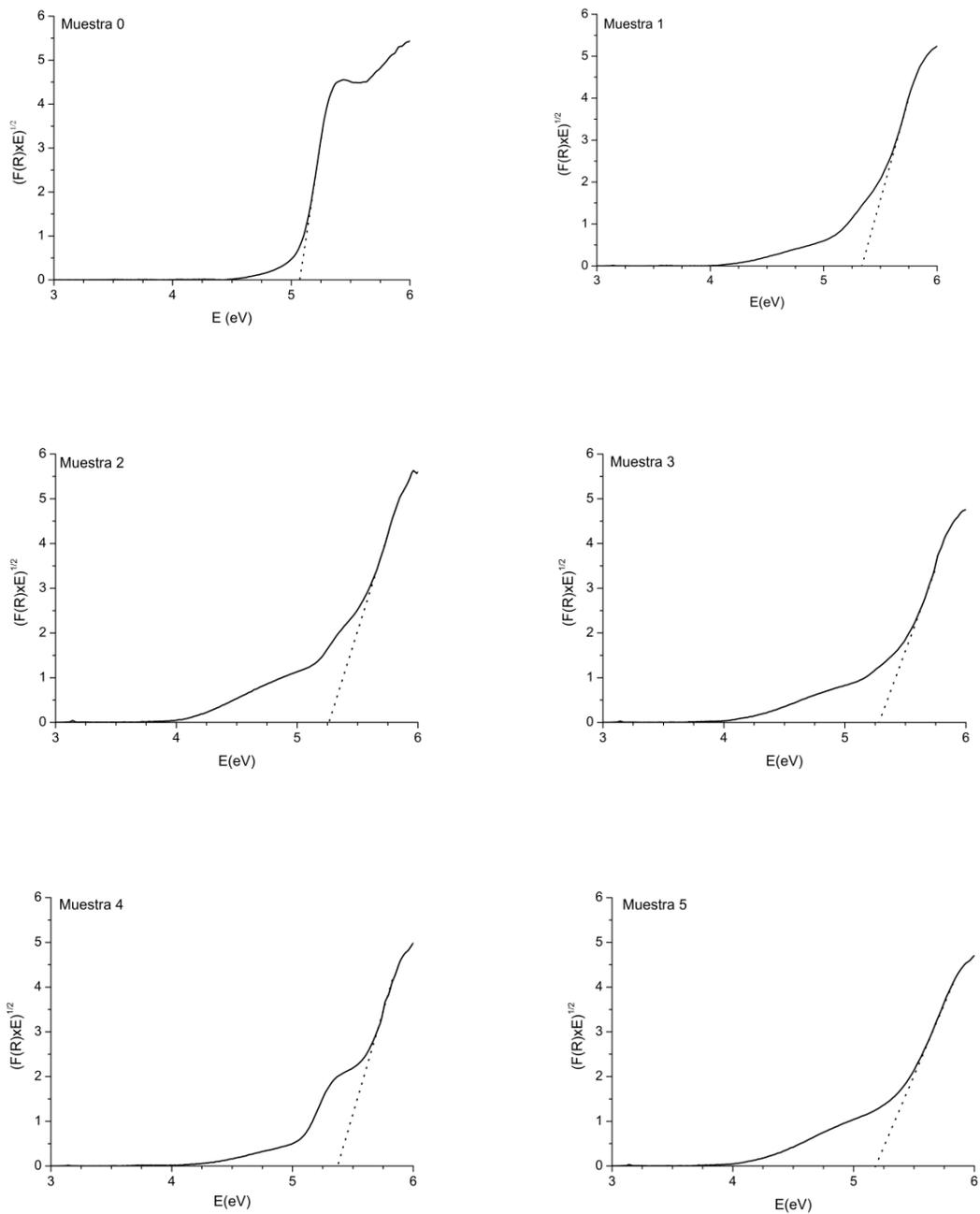


Figura 3.1.8. Gráfico de Tauc para cada uno de los nanofósforo de $ZrO_2:Gd^{3+}-Eu^{3+}$ y ZrO_2 sin dopar

Las energías de band-gap (E_g), fueron estimadas de las correspondientes extrapolaciones lineales de los gráficos de Tauc. Los gráficos de Tauc y la estimación de los valores de E_g , se muestran en la

Figura 3.1.7, y los datos obtenidos fueron organizados en la Tabla 3.1.3. que se muestra a continuación:

Tabla 3.1.3. Energía de ancho de banda (E_g) para cada uno de los nanofósforos a base de ZrO_2

Identificación de la Muestra	E_g (eV)	Longitud de Onda (nm)
0	5.1	243.1
1	5.3	233.9
2	5.3	233.9
3	5.3	233.9
4	5.4	229.6
5	5.2	238.4

Los valores de E_g se encuentran dentro de los valores generalmente reportados para éste material (5-7 eV) [Chang et al., 2001]. Todas las muestras dopadas presentaron un ligero aumento en su E_g (en promedio 3.9%) respecto a la muestra sin dopar. Éste ligero incremento en la E_g probablemente se deba a la variación de la estructura cristalina del material dopado (tetragonal) con respecto a la muestra sin dopar (monoclínica mayoritariamente). Esto es consecuencia del solapamiento de los orbitales moleculares de los dos sistemas cristalinos que por poseer diferentes simetrías al sumarse cada de los cristalitos el efecto neto se ve reflejado en el ancho entre las bandas tanto de valencia como la de conducción [Candal et al., 2001].

3.1.2.3.2. Espectroscopia de fluorescencia

Todos los nanofósforos de $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ fueron sometidos a un estudio fotoluminiscencia, el cuál consistió en la adquisición de los espectros de excitación, emisión y tiempos de vida para cada uno de los nanofósforos.

3.1.2.3.2.1. Espectros de excitación

En el caso de los espectros de excitación, estos fueron medidos para la emisión a 613nm a temperatura ambiente (T_{amb}). A continuación se observa el espectro excitación para la muestra 2:

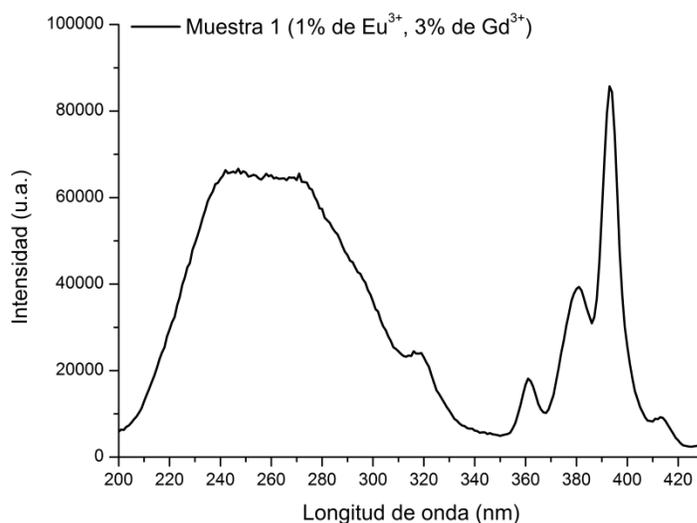


Figura 3.1.9. Espectro de excitación de la muestra 2 de $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ para la emisión a 613nm

En este espectro se puede observar una banda ancha y achatada que posee una región de máximo de excitación entre 241 y 274nm. El aspecto de la banda es característico de las transiciones electrónicas desde los orbitales 2p de los iones O^{2-} a los orbitales 4f de los iones Eu^{3+} . Esta posición es típica de la excitación por transferencia de energía desde un huésped como es la ZrO_2 a iones dopantes. Además se puede observar un hombro alrededor de 318nm. Esto sugiere que la transferencia de energía es una superposición de dos componentes, que podría ser atribuida a varios sitios cristalográficos en la red huésped producto de la adición de los dos tipos de iones

trivalentes exógenos (Gd^{3+} y Eu^{3+}) [Luke et al., 2011]. Vale la pena que resaltar que esta banda es comúnmente encontrada en la literatura especializada en los temas de fotoluminiscencia como Banda de Transferencia de Carga con sus siglas en inglés CTB (Charge Transfer Energy).

Adicionalmente al anterior espectro se pueden apreciar cuatro señales alrededor de 361, 381, 393 y 414nm que corresponden respectivamente a las siguientes transiciones electrónicas del ion Eu^{3+} : ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ y ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ [Soares et al., 2011; Chen et al., 2012; Svelto et al., 2007].

3.1.2.3.2.2. Espectros de emisión

Los espectros de emisión se realizaron excitando la muestra con una energía igual a 250nm a temperatura ambiente (T_{amb}). Dichos espectros se encuentran en la Figura 3.1.10.:

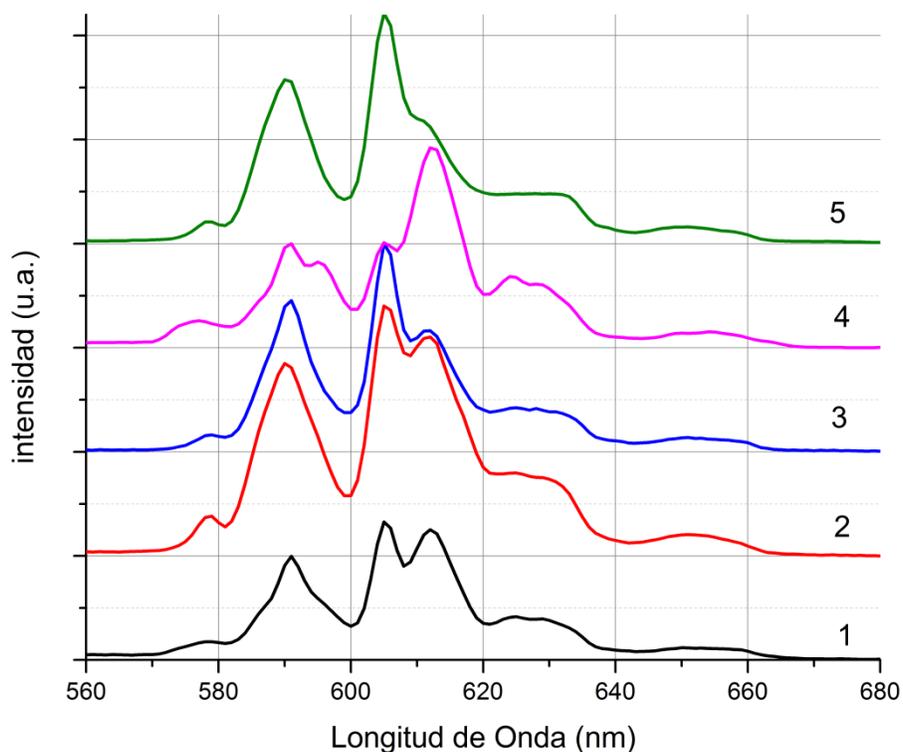


Figura 3.1.10. Espectro de emisión de las muestras 1 a la5 de $ZrO_2:Gd^{3+}-Eu^{3+}$, excitando con una energía radiante igual a 250nm

En todas las muestras se aprecia un grupo de señales desde 570 hasta 680nm que nos comprueba que los materiales poseen una emisión roja característica del dopaje con Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, donde J puede valer 0, 1, 2, 3, 4, 5 y 6). Se aprecian claramente las señales en 580, 590, 605 y 655nm que corresponden a las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ respectivamente. Las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ son transiciones electrónicas prohibidas tanto dipolo magnética como dipolo eléctrico inducido (ósea sus fuerzas dipolares son cero) y son atribuidas en más detalle a “prestamos” de intensidad desde la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ a través de perturbaciones de alto orden por el campo cristalino. La transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ corresponde a la dipolo magnético (magnéticamente permitida), la cual es independiente del entorno químico que rodea el ion activo. La señal más intensa $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ correspondiente a la transición dipolo eléctrico forzado. La anterior transición tiene una clara división en dos grandes picos (605 y 612nm) en algunas muestras se pueden apreciar una gran diferencia entre las alturas de dichas divisiones. Éstas variaciones en las alturas de los desdoblamientos de la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ nos pueden hablar acerca de la simetría del entorno del ion de Eu^{3+} : Cuando el pico de 612nm es más alto que el de 606nm los iones Eu^{3+} ocuparían preferencialmente sitios de simetría C_1 o C_s , típicos de una estructura monoclinico de un nanocristales de ZrO_2 por el contrario cuando el pico de 606nm es el más alto el ion Eu^{3+} ocuparía sitios de simetría D_{2h} o D_{4h} típicos de un nanocristal ZrO_2 en fase cúbica.

Por lo anterior la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ es conocida por su hipersensibilidad al entorno químico del ion. Ésta transición solo se observa en medios de baja simetría sin centro de inversión [Ghosh et al., 2006; Patra et al., 1999; Luke et al., 2011].

Luke y colaboradores describen una relación muy práctica para hallar indicativo en la simetría del entorno químico del ion de Eu^{3+} , calculando la razón entre la intensidad del desdoblamiento a 612nm y 606nm. La expresión de dicha razón se ve a continuación:

$$Rf = \frac{I_{612nm}}{I_{606nm}} \quad 3.1.8.$$

Donde I_{606nm} y I_{612nm} corresponden a las intensidades de los desdoblamientos de la transición hipersensible $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Otra forma de indagar en el entorno químico del ion Eu^{3+} fijado en la matriz de ZrO_2 es la razón de asimetría (R). R se calculó por medio de la razón entre las integrales de las transiciones dipolo eléctrico y dipolo magnético. Como se muestra en la siguiente ecuación:

$$R = \frac{\int_{600nm}^{620nm} Ad\lambda}{\int_{580nm}^{600nm} Ad\lambda} = \frac{I^{5D_0 \rightarrow 7F_2}}{I^{5D_0 \rightarrow 7F_1}} \quad 3.1.9.$$

Donde A es el espectro de emisión, λ la longitud de onda en nanómetros, I es la integral numérica de una determinada transición y R es la razón de asimetría.

Tanto R como Rf nos indican acerca de la asimetría del poliedro de coordinación del ion Eu^{3+} en una determinada matriz huésped.

Adicional a lo anterior, se calculó la coordenada de color para cada uno de los materiales y se halló la relación entre rojo y verde (R/G), el azul no se tuvo en cuenta por su presencia nula para esta medida.

R y Rf se calcularon según las ecuaciones anteriormente nombradas. Los valores de dichas razones junto a la identidad de las muestras, porcentaje de dopantes y fases cristalinas se muestran en la Tabla 3.1.4.

Tabla 3.1.4. Valores de R , R_f , R/G y porcentaje de fases cristalinas para cada nanofósforo

Muestra	%Eu ³⁺	%Gd ³⁺	% $f-T$	% $f-M$	R	R_f	R/G
1	1.0	3.0	100	0	1.72	0.96	1.59
2	7.0	3.0	100	0	1.58	0.89	3.75
3	4.0	2.0	100	0	1.47	0.60	2.36
4	1.0	1.0	91	9	1.90	1.93	1.79
5	7.0	1.0	100	0	1.36	0.53	3.29

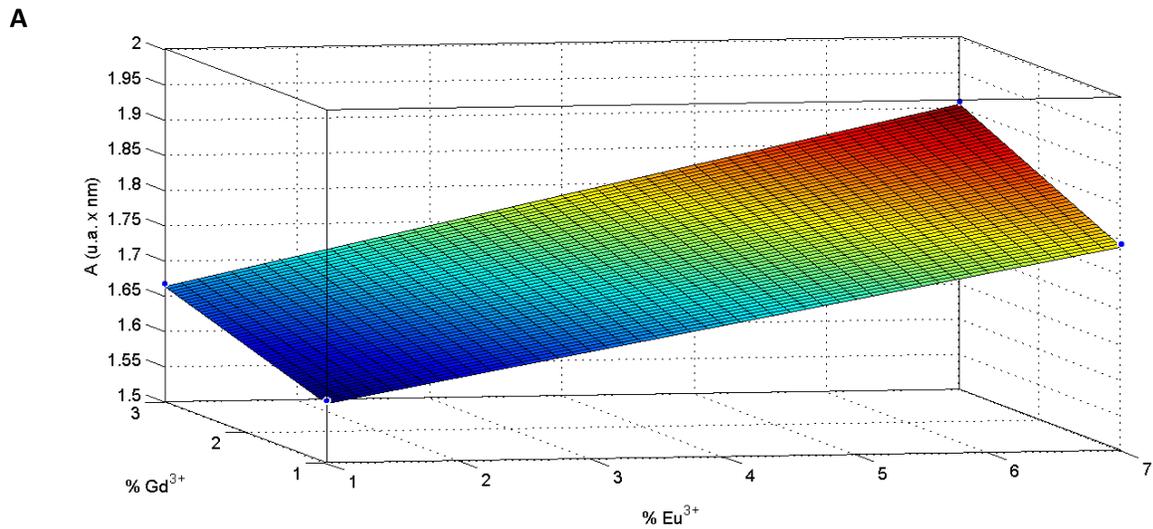
La muestra 4 es la que posee el mayor valor para R y R_f . El comportamiento para los dos parámetros se podría explicar por la presencia aunque minoritaria de la fase monoclinica ($f-M$), que al estar dispersa homogéneamente por la red cristalina del material, favorecería la formación de puntos de discontinuidad o defectos en la red cristalina a lo largo de la red tetragonal que llevarían finalmente a la disminución de la simetría de dicho material. Por otro lado el material que posee el mayor valor para el parámetro R/G fue la muestra 2. Este parámetro nos dice que tan pura es la emisión roja respecto a la presencia de otros colores (como es el verde), este valor coincide con el material que más emisión produjo (Tabla 3.1.4 y Figura 3.1.9) y está relacionado directamente por la concentración del ion ópticamente activo (Eu³⁺). Por otro lado es de notar que la presencia de los iones de Gd³⁺ favorece el desdoblamiento de la banda que representa la transición de dipolo eléctrico forzado ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$). Es muy probable que éste ion genere un efecto sinérgico junto al ion Eu³⁺ que favorezca el rompimiento de la simetría del ambiente químico del último ion, lo cual conduce a una menor degeneración en sus transiciones del tipo dipolo eléctrico forzado [Gunawidjaja, 2011].

Para observar cuál fue la formulación que genero mayor emisión se construyó una superficie de respuesta y su respectivo mapa de contorno (Figura 3.1.11). La respuesta se tomó como la integral numérica del espectro de emisión (A), de esta forma se omiten los errores causados por tomar una

única intensidad máxima ($I_{m\acute{a}x}(\lambda)$) debido a las variaciones de los máximos de emisión generadas por desdoblamientos. A se encuentra definido de la siguiente forma:

$$A = \int_{550nm}^{650nm} I(\lambda)d\lambda \quad 3.1.10.$$

Donde $I(\lambda)$ es el espectro de emisión y λ es la longitud de onda. Finalmente se graficó A como una función de la concentración de Eu^{3+} y Gd^{3+} . Como se puede apreciar a continuación:



B

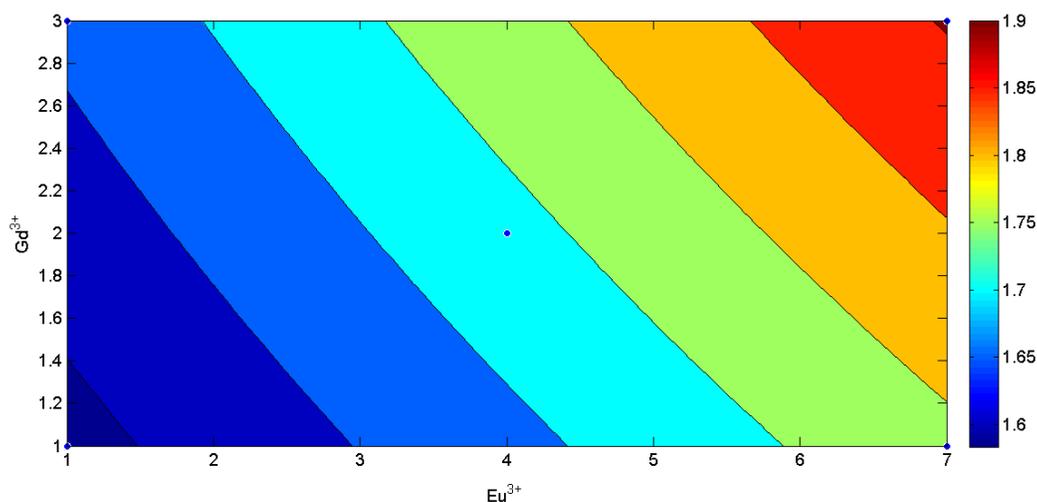


Figura 3.1.11. Integral del espectro de emisión de $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ excitadas con una energía de 250nm

Es claro que la muestra que presenta la mayor emisión roja es la muestra 2 (7% Eu^{3+} y 3% Gd^{3+}). Al comparar dicha muestra con la muestra 5 (7% Eu^{3+} y 1% Gd^{3+}) la cual posee igual concentración de iones Eu^{3+} (ion ópticamente activo) se encuentra que la primera es un 41% más intensa. Este hecho da por entendido que el ion Gd^{3+} es el posible responsable de tal aumento. Éste comportamiento es explicado por la capacidad que tienen los iones Gd^{3+} para absorber energía en el rango del ultravioleta [Chen et al., 2012]. Dado que la muestra es excitada a 250nm es promovida la transición $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{D}_{9/2}$ de los iones Gd^{3+} junto a la activación del CTB (Ver espectro de excitación) del material con una posterior transferencia de energía a los iones Eu^{3+} haciendo el primero el papel de sensibilizador, la matriz de ZrO_2 de donador y el Eu^{3+} de aceptor. Dicha transferencia no sería directa sino por medio de los iones O^{2-} que conforman el entorno químico de dichos iones.

3.1.2.3.2.3. Tiempos de vida y modelo basado en las ecuaciones de razón

A continuación se observan, las curvas de decaimiento luminiscente experimentales (color negro) junto a las curvas obtenidas por el modelo (color rojo), para cada una de las muestras:

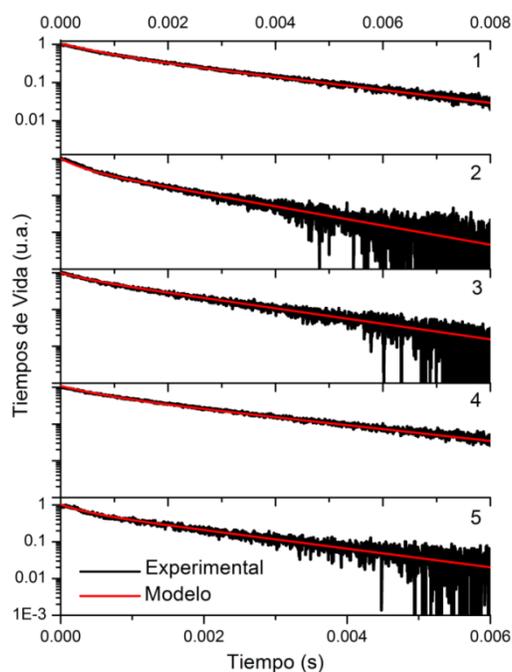


Figura 3.1.12. Datos experimentales y basados en el modelo, para las curvas de decaimiento de la luminiscencia de cada nanofósforo del tipo $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$, bajo una excitación igual a 250nm, y estudiando la emisión a 612nm

En las curvas anteriores (Figura 3.1.12.) se observó el decaimiento luminiscente para cada uno de los nanofósforos de $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$, los cuales se monitorearon con la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (612nm) excitando a 250nm. Es claro que el comportamiento de estas señales es el típico de un decaimiento exponencial, pero el mejor ajuste se logra por medio, de una función de doble exponencial como la que se observa a continuación

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_0 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad 3.1.11.$$

Donde I_0 es la intensidad inicial y $1/\tau_1$ junto $1/\tau_2$ corresponden a las razones de relajación fluorescente lenta y rápida respectivamente. Dado que los valores experimentales mejor se ajustan a una doble exponencial, es de esperarse que la curva de relajación se componga de un componente rápido y un componente lento, revelando que el decaimiento de la luminiscencia

puede estar asociado a múltiples posibilidades, de desintegración radiativa y está en concordancia con lo ensanchado de las bandas en el espectro de excitación (Figura 3.1.9.).

En la Tabla 3.1.5. se muestran los valores de los ajustes para las razones de relajación fluorescente obtenidas por ajuste numérico.

Tabla 3.1.5. Valores de las razones de relajación fluorescente para cada nanofósforo. Donde

$$1/\tau_1=A_{Rápida} \text{ y } 1/\tau_2=A_{Lenta}$$

Muestras	Dopaje (%mol)		Razones de Relajación Fluorescentes Experimentales		Razones de Relajación Fluorescentes Modelo	
	%Eu ³⁺	%Gd ³⁺	A _{Rápida} (s ⁻¹)	A _{Lenta} (s ⁻¹)	A _{Rápida} (s ⁻¹)	A _{Lenta} (s ⁻¹)
1	1	3	1520,26	390,27	1520,99	389,23
2	7	3	2979,28	631,23	3032,32	601,27
3	4	2	1864,20	422,41	2276,65	485,71
4	1	1	1725,78	399,34	1520,99	370,15
5	7	1	3296,48	584,42	3032,32	582,19

Es evidente que la presencia del ion Eu³⁺ afecta las razones de relajación sea la lenta o la rápida haciéndolas más grandes. Esto se debe a los fenómenos propios de emisión donde este ion absorbe energía y se relaja emitiendo un fotón. Para poder ver el efecto que genera el ion Gd³⁺ sobre cada uno de estos parámetros se construyeron diagramas de contorno propios de una superficie de respuesta para cada razón de relajación.

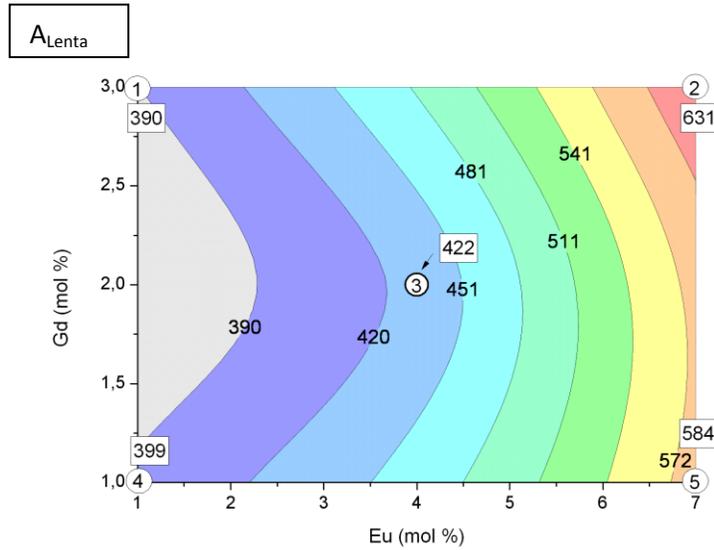
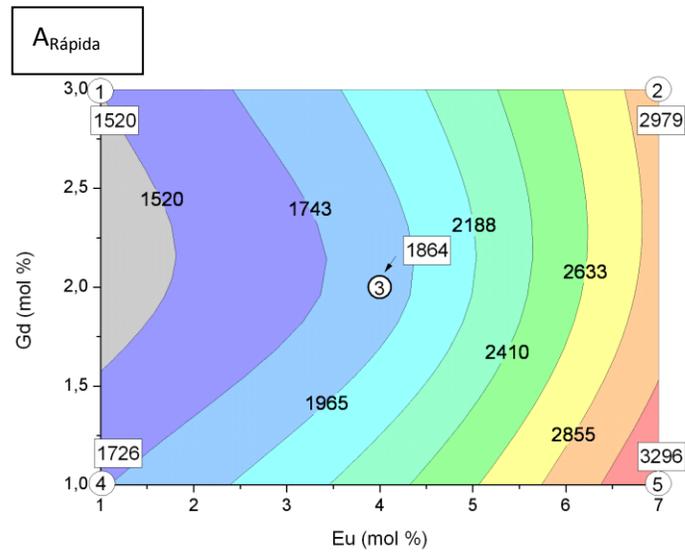


Figura 3.1.13. Diagramas de contorno para la Razón de relajación rápida y para la razón de relajación lenta.

Se puede observar que para la razón de relajación rápida ($A_{Rápida}$) la presencia de los iones Gd^{3+} no afecta en forma significativa. Esto se debe a que este factor está relacionado principalmente a la presencia de iones de Eu^{3+} cercanos a la superficie de la nanopartícula, donde su interacción con el ion Gd^{3+} es probabilísticamente mucho menor en comparación a la mayor concentración de iones que se encuentran hacia el interior [Ninjabgar et al., 2009].

Para el caso de la razón de relajación lenta (A_{Lenta}) la presencia de los iones Gd^{3+} si afecta en forma significativa. Probablemente esto se deba a la formación de una nueva vía de transferencia de energía desde el ion Gd^{3+} hacia el ion Eu^{3+} por otro lado también se suma la contribución que se deriva de los iones Eu^{3+} en el interior de las nanopartículas.

El modelo que ajusta las curvas de tiempo de vida, se basa en el desarrollo de las ecuaciones de razón, dichas ecuaciones y su planteamiento se muestra a continuación.

La contribución de la CTB, junto a la concentración de dopante y los procesos de transferencia de energía en la emisión roja (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, $J = 0$ a 6), se estudiaron mediante el análisis del comportamiento de las curvas de los tiempos de vida para la relajación del nivel 5D_0 que pertenece al estado excitado emisor del ion ópticamente activo, Eu^{3+} . Esto fue modelado teniendo en cuenta las transiciones que generan una emisión roja para el Eu^{3+} , así como a los procesos de transferencia de energía representados en la Figura 3.1.12., utilizando el siguiente conjunto de ecuaciones de razón:

$$\frac{dP_{Eu}^1}{dt} = -(A_1 + C_1 P_{Eu}^0) P_{Eu}^1 + C_2 P_{Eu}^0 P_{Gd}^1 + C_3 P_{Eu}^0 P_{CTB}^1 \quad 3.1.12$$

$$\frac{dP_{Gd}^1}{dt} = -(A_2 + C_2 P_{Eu}^0 + C_4 P_{Gd}^0) P_{Gd}^1 + C_5 P_{Gd}^0 P_{CTB}^1 \quad 3.1.13$$

$$\frac{dP_{CTB}^1}{dt} = -(A_3 + C_3 P_{Eu}^0 + C_5 P_{Gd}^0) P_{CTB}^1 \quad 3.1.14$$

Donde P_{Eu}^1 , P_{Gd}^1 y P_{CTB}^1 son las densidades de población de los estados excitados para el Eu^{3+} , Gd^{3+} y O^{2-} , de manera similar, P_{Eu}^0 , P_{Gd}^0 y P_{CTB}^0 son las densidades de población de los estados basales. Las ecuaciones mostradas, se ven ilustradas en la Figura 3.1.14.

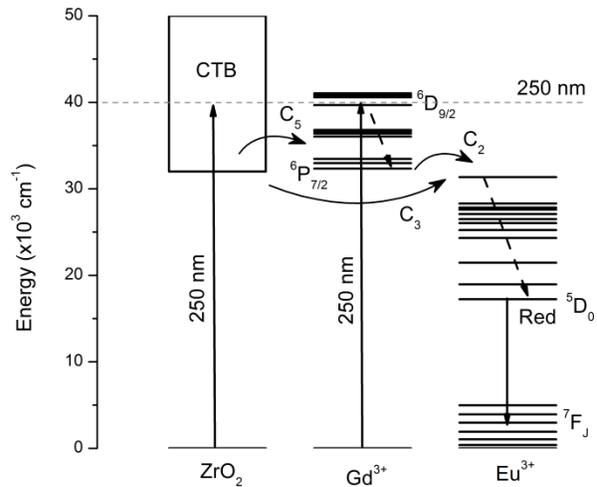


Figura 3.1.14. Ruta de relajación no-radiativa y radiativa propuesta para este trabajo.

Por otra parte, teniendo en cuenta (la baja intensidad de bombeo de la lámpara o bajas secciones transversales de absorción) que las poblaciones del estado excitado son una pequeña fracción en comparación de la población total de iones de Eu^{3+} , Gd^{3+} y O^{2-} en estado basal, se puede suponer que, la población basal es proporcional a las concentraciones nominales de cada ion. Por lo tanto, las ecuaciones de la 3.1.12.-3.1.14., describen la dinámica de fluorescencia y excitación. Primero, algunos iones de Gd^{3+} como de O^{2-} en estado fundamental se excitan debido al bombeo de la lámpara con una energía radiante igual a 250 nm, después del evento anterior hay algunos fenómenos que pueden ocurrir: a) transición no radiativas de los iones Gd^{3+} y O^{2-} descritas por las tasas de relajación A_2 y A_3 (s^{-1}), b) transferencia de energía directa a algún ion cercano de Eu^{3+} o iones de Gd^{3+} , donde C_2 , C_3 y C_5 (cm^3/s) representan el coeficiente de transferencia de energía de las transiciones relacionadas con $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$ y $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, respectivamente. c) Relajación cruzada entre los iones del mismo tipo, en particular, C_4 (cm^3/s) representa el coeficiente de relajación transversal de las transiciones relacionadas con $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$. Es importante destacar que, las ecuaciones 3.1.12.-3.1.14, implican una relajación rápida no radiativo del nivel superior L del ion Eu^{3+} (Figura 3.1.14.), al nivel inferior excitado, el ${}^5\text{D}_0$, después de que los iones de Gd^{3+} y/o O^{2-} , ya hayan transferido su energía. Una vez que la población excitada se releja hasta el nivel ${}^5\text{D}_0$ del ion Eu^{3+} , dos procesos pueden tener lugar: a) la relajación no radiante y radiante ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0$ a 6), descrito por la tasa de relajación A_1 (s^{-1}) o b) una relajación

transversal (${}^5D_0, {}^7F_j$) \rightarrow (${}^7F_j, {}^5D_0$) entre los iones Eu^{3+} , C_1 (cm^3/s). Suponiendo que P_{Eu}^0 y P_{Gd}^0 son constante y proporcional a la concentración de dopante, la solución exacta de la ecuación diferencial ordinaria es:

$$P_{Eu}^1(j, t)_m = \sum_{n=1}^3 \beta_n \exp(-\alpha_n t) \quad 3.1.15$$

La ecuación 3.1.15 debe ajustarse al tiempo de vida experimental, para la emisión de Eu^{3+} a 613nm, que es la curva de tiempo de vida teórica de la muestra j ($j = 1$ a 5). β_n y α_n están relacionados con eigenvalores y eigenvectores propios de la matriz:

$$M = \begin{bmatrix} \alpha_1 & C_2 P_{Eu}^0 & C_3 P_{Eu}^0 \\ 0 & \alpha_2 & C_5 P_{Gd}^0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{bmatrix} \quad 3.1.16$$

$$\alpha_1 = -(A_1 + C_1 P_{Eu}^0) \quad 3.1.17$$

$$\alpha_2 = -(A_2 + C_2 P_{Eu}^0 + C_4 P_{Gd}^0) \quad 3.1.18$$

$$\alpha_3 = -(A_3 + C_3 P_{Eu}^0 + C_5 P_{Gd}^0) \quad 3.1.19$$

En un tiempo $t=0$, los iones Eu^{3+} se encuentran en el estado base, porque no se encuentran en resonancia con la excitación ambiental i.e. $P_{Eu}^1(j, 0)_m = 0$, y el β_1 es igual a $-(\beta_2 + \beta_3)$. En orden para resolver las ecuaciones diferenciales ordinarias (EDOs) que satisfagan los tiempos de vida experimentales se defino la siguiente y función:

$$f = \frac{1}{5N_T} \sum_{j=1}^5 \sum_{i=1}^{N_T} \left[\log \left(\frac{P_{Eu}^1(j, t_i)_m}{P_{Eu}^1(j, t_i)_e} \right) \right]^2 \quad 3.1.20$$

f es un promedio de todas las muestras ($j=1$ a 5) para todos los puntos de tiempo ($i=1$ a N_T). Para encontrar el mínimo se emplean métodos de limitado no lineal para funciones multivariables como lo es la f , para nuestro caso usamos el método de optimización de verdadera-región-reflectiva. El algoritmo de verdadera-región-reflectiva es un subespacio del método de región-verdadera y es basado sobre el método de Newton de interior-reflectivo descrito en las referencias. [Byrd et al., 1999; Coleman et al., 1994]. De esta manera las razones de relajación y las razones de transferencia son iguales a $A_1 = 1928.1 \text{ s}^{-1}$, $A_2 = 1269.0 \text{ s}^{-1}$, $A_3 = 325.3 \text{ s}^{-1}$ $C_1 = 664.7/\text{NA} \text{ cm}^3/\text{s}$, $C_2 = 251.0/\text{NA} \text{ cm}^3/\text{s}$, $C_3 = 35.3/\text{NA} \text{ cm}^3/\text{s}$, $C_4 = 0$ and $C_5 = 9.5/\text{NA} \text{ cm}^3/\text{s}$, donde NA es el número de Avogadro. Adicional a lo anterior, los valores de β_n pudieron ser estimados:

$$\beta_2 = \frac{(270504 - 2890.4P_{Gd}^0 + 61817.2 P_{Eu}^0) P_{Eu}^0}{(943.7 - 9.5P_{Gd}^0 + 215.7P_{Eu}^0)(712 + 413.8P_{Eu}^0)} \quad 3.1.21$$

$$\beta_3 = \frac{(2157.8 + 133.1P_{Gd}^0 + 493.1P_{Eu}^0) P_{Eu}^0}{(1655.7 - 9.5P_{Gd}^0 + 629.4P_{Eu}^0)(943.7 - 9.543P_{Gd}^0 + 215.7P_{Eu}^0)} \quad 3.1.22$$

Al volver a la Figura 3.1.10., no se logra apreciar el rango de tiempo que implica la subida (*rise time*), esto es debido a que en este trabajo se empleó un chopper como modulador en el bombeo de excitación. La solución de la ecuación 3.1.20, nos muestra lo siguiente: A_1 es relacionado a la suma de los fonones y los fotones emitidos por el material, este valor es grande lo cual implica una mayor emisión de calor y/o una mayor emisión. Por otro lado, A_2 y A_3 son solo relacionados al por que los fotones, no pudieron ser emitidos. Es de importancia resaltar que 1/6 de A_1 corresponde al valor de A_3 y 2/3 de A_1 corresponde al valor de A_2 . Esto significa que gran parte de la energía de los O^{2-} es transferida a los iones Eu^{3+} y Gd^{3+} . La energía transferida entre iones Eu^{3+} es representado con el parámetro C_1 el cuál es el más importante, el segundo más importante es el

C_2 , el cual corresponde a la transferencia de energía directa entre los iones Gd^{3+} a los iones Eu^{3+} . La transferencia de energía desde los iones O^{2-} a los iones Eu^{3+} es más importante que la de los iones Gd^{3+} a los iones Eu^{3+} ($C_3 > C_5$). La transferencia de energía entre iones Gd^{3+} no es significativa (C_4) comparada a los demás parámetros, mencionados con anterioridad. Es importante resaltar que los parámetros anteriormente nombrados son determinados por primera vez para materiales de este tipo ($ZrO_2:Eu^{3+}-Gd^{3+}$) y esta investigación es útil para comprender mucho más a fondo los fenómenos ligados a los procesos de relajación no radiativos y radiativos en conversión descendente o *down-conversion*. Es de resaltar que el sistema propuesto puede explicar la dinámica luminiscente de nanomateriales dopados con la Eu^{3+} y co-dopados con Gd^{3+} bajo excitación ultravioleta (UV).

3.2. ESTUDIO DE LA FOTOLUMINISCENCIA DEL ION Eu^{3+} EN LA MATRIZ DE Gd_2O_3

3.2.1. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Para los nanofósforos del tipo $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, se varió la concentración del ion Eu^{3+} , sintetizando un total de 5 muestras de las cuales se realizó un barrido de concentración desde una mínima de 0.1 a una máxima de 7.0%, adicional se preparó una muestra sin dopaje. Los cálculos de composición se realizaron en porcentaje mol a mol, como se observa en la siguiente relación:

$$\text{Eu}^{3+}:\text{Gd}^{3+}=\text{X}:(1-\text{X}) \quad 3.2.1$$

$$\text{X}+\text{Y}=1 \quad 3.2.2$$

Donde X es la fracción de molar de Eu^{3+} y Y es la fracción molar de Gd^{3+} .

La etiqueta de cada uno de los experimentos junto a las concentraciones de iones dopantes (% mol), se encuentran en la Tabla 3.2.1.

Tabla 3.2.1. Diseño de experimentos para la síntesis de los nanofósforos del tipo $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Nombre del Experimento	X% Eu	Y% Gd
1	0.1	99.9
2	1.0	99.0
3	3.0	97.0
4	5.0	95.0
5	7.0	93.0

En la síntesis de los nanofósforos se mantuvo fija la masa de precursor de iones Gd^{3+} y únicamente se varió la masa de precursor de iones Eu^{3+} . Lo anterior se desarrolló con el fin de observar la variación de las propiedades físicas de los nanofósforos como una función de la concentración de los iones Eu^{3+} .

3.2.2. Caracterización de los nanofósforos del tipo $Gd_2O_3:Eu^{3+}$

3.2.2.1. Caracterización Estructural

La caracterización estructural de los nanofósforos de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ se realizó con ayuda de la difracción de rayos-X y la espectroscopia Raman. Todo esto con el fin de observar detalladamente los efectos de la adición del dopante y condiciones de síntesis, sobre la fase cristalina y tamaño de cristalito, en el material obtenido.

3.2.2.1.1. Difracción de rayos-X

Los difractogramas de los nanofósforos empleados en el presente estudio se muestran en la Figura 3.2.1.

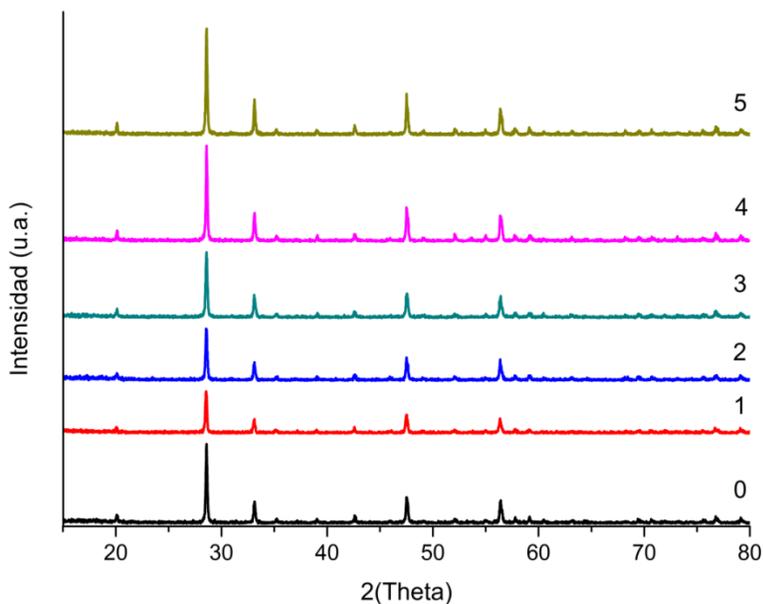


Figura 3.2.1. Patrones de difracción de rayos-X para las muestras del tipo $Gd_2O_3:Eu^{3+}$

En los materiales basados en $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se observó únicamente la fase cúbica (Figura 4.1). Dicha fase se presenta en un amplio rango de temperaturas. Por ejemplo Kyung Cha y colaboradores [2011] reportaron la presencia de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ con fase cúbica desde 600 hasta 1200°C. Para este trabajo la temperatura de calcinado fue de 900°C, lo cual coincide con los resultados del trabajo anteriormente citado. En éste trabajo la fase cristalina detectada es la cúbica centrada en el cuerpo, dicha fase posee un grupo de simetría Ia-3 [JCPDS 65-3181]. No se observa evidencia de otra fase o impureza, esto se debe muy probablemente a que los iones dopantes se dispersaron en la matriz anfitrión de manera uniforme sustituyendo efectivamente a los iones nativos de la misma [Bazzi et al., 2004]. Es de destacar que la intensidad de las señales de los perfiles de difracción aumentó en proporción al aumento de la concentración de iones Eu^{3+} . De lo anterior se descarta el efecto que pudo generar el portamuestra y la altura del mismo, pues se trabajó con las mismas condiciones para cada muestra y todas las muestras se pasaron el mismo día. Para observar mejor dicho fenómeno se construyó un gráfico de intensidad del pico más intenso ($2\theta=28.56^\circ$) en función de la variación de la concentración de iones Eu^{3+} . Como se muestra en la Figura 3.2.2.

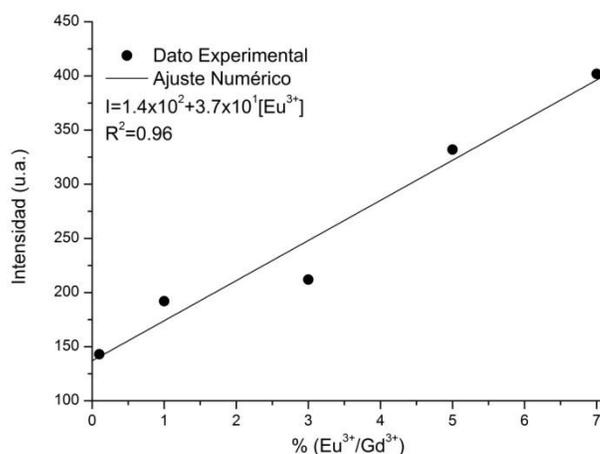


Figura 3.2.2. Dependencia de la intensidad del pico ubicado alrededor de 28.5° como función del % Eu^{3+}

Este comportamiento es inesperado, la razón principal es que a mayor concentración de impurezas se esperaría que fuera menor la cristalinidad del material debido a fenómenos de “frenado” en el crecimiento del cristal causados por la formación de grupos $=\text{Ln}^{3+}\text{-O}^-$ en la superficie del cristalito en crecimiento [Liu et al., 2011]. Lo anterior se hubiera expresado en el difractograma como corrimientos, aparición y/o desaparición, y disminución en la intensidad de las señales respecto a, el material sin dopar. Pero en este caso no solo las señales permanecen en la misma posición (Figura 3.2.2.) si no que aumentan su intensidad (Figura 3.2.1.). Este comportamiento inusual se podría explicar por la inmensa semejanza que existe entre los radios iónicos de los metales que conforman el material. Dicha diferencia es de tan solo un 1.0% en el tamaño del Eu^{3+} (98 pm) en comparación al del Gd^{3+} (97 pm), además los dos iones pueden cristalizar como óxidos, con una estructura cúbica y poseer perfiles de difracción semejantes como se observa en la Figura 3.2.3.

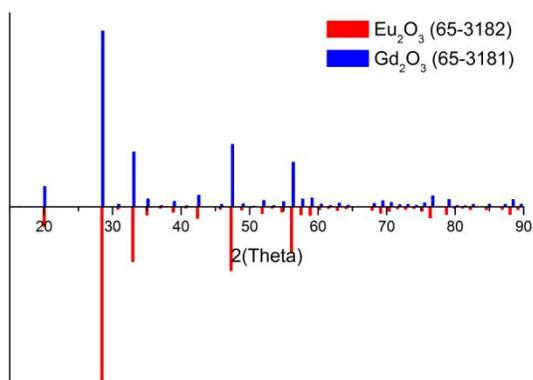


Figura 3.2.3. Comparación entre las cartas cristalográficas JCPDS del Eu_2O_3 y el Gd_2O_3 en fase cúbica

Los grupos de simetría tanto del Eu_2O_3 como el del Gd_2O_3 en fase cúbica centrada en el cuerpo es $Ia-3$, además las diferencias entre la constante de red a es de un 0.41% ($a_{\text{Gd}_2\text{O}_3}=10.818$ y $a_{\text{Eu}_2\text{O}_3}=10.863$). Todo esto sugiere que el aumento en la intensidad se deba algún tipo de “acople” entre los iones Gd^{3+} con los iones Eu^{3+} al interior de la red del Gd_2O_3 , que favorecería la relajación

de las micro-tensiones, propias de la naturaleza del material, generadas probablemente por las condiciones de síntesis, de los cristales.

Para identificar la fase cristalina principal de la muestra junto a los planos de reflexión más intensos se realizó un indexado a la muestra 5 de óxido $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ como muestra representativa. Dicho estudio se observa en la Figura 3.2.4.

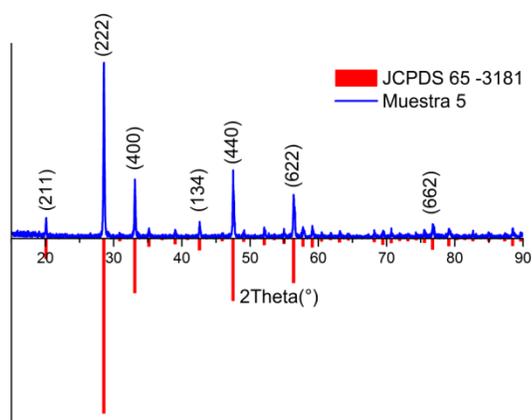


Figura 3.2.4. Indexado del perfil de difracción de rayos x de la muestra 5

En las muestras del tipo $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ no se observó un cambio muy significativo en el aspecto del perfil de difracción entre cada una de las muestras. Todas las muestras poseen una única fase (Figura 3.2.4.), la cúbica centrada en el cuerpo, a esta conclusión se llega, por la coincidencia entre posiciones e intensidades de las señales obtenidas experimentalmente y las obtenidas por la carta cristalográfica JCPDS 65-3181.

Adicional a la identificación de las fases presentes en los materiales, se estimó el tamaño promedio del cristalito, mediante la ecuación de Sherrer (Ec. 2.2.1). Los valores obtenidos por dicha ecuación se encuentran en la Tabla 3.2.2.

Tabla 3.2.2. Tamaño promedio de cristalito de los nanofósforos a base de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ evaluados en este trabajo

Muestra	Tamaño de Cristalito (nm)
0	50.4
1	41.2
2	42.8
3	41.1
4	50.8
5	50.5

De la muestra 1 a la 3 se observa una caída en el tamaño de cristalito igual al 17.3% en promedio respecto a la muestra sin dopar (Muestra 0). Desde la muestra 4 a la 5 se observa una subida en el tamaño hasta diferenciar, en solo un 0.5%, respecto a la muestra sin dopar. Este comportamiento está relacionado con las fluctuaciones en las intensidades de las diferentes señales que conforman el difractograma de DRX, y probablemente se expliquen en forma similar en cómo éstas variaron en el difractograma.

3.2.2.1.2. Espectroscopia Raman

Se realizó un estudio por espectroscopia micro Raman a cada uno de los nanofósforos de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$, los espectros se muestran en la siguiente figura.

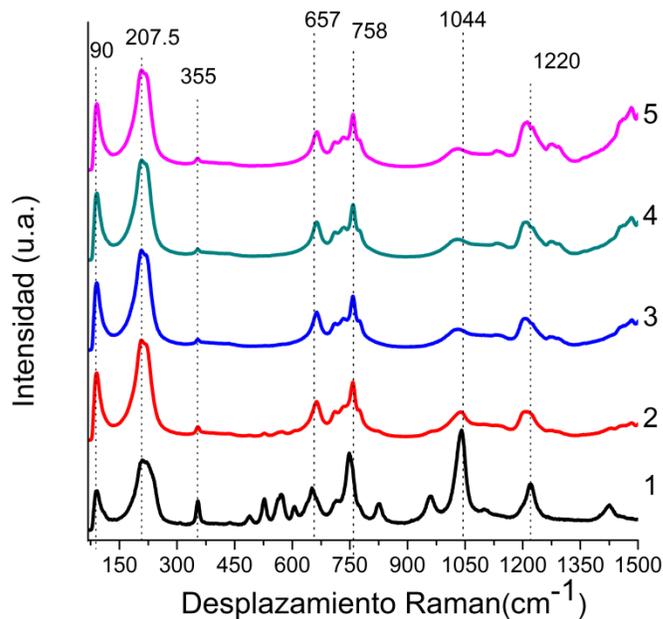


Figura 3.2.5. Espectros micro-Raman de las muestras del tipo $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Se puede observar en cada uno de los espectros Raman, una señal de alrededor de 355cm^{-1} , esta corresponde a la suma los modos vibracionales F_g+A_g , propia de la estructura cubica tipo-C del Gd_2O_3 . Dichos espectros se diferencian con los encontrados en la literatura [Xue et al., 2013; Dhananjaya et al., 2011; Rajan y Gophehandran, 2009], por presentar una serie de señales de intensidad considerable ($90, 207.5, 657, 758$ y 1120cm^{-1}) que no desaparecen en su totalidad en cuanto se incrementa la concentración de Eu^{3+} , sino que al contrario, incrementan en proporción al singulete que se encuentra alrededor de 355cm^{-1} .

No hay que confundir estas señales con fluorescencia del ion Eu^{3+} , pues las emisiones de este ion se comienzan a apreciar en desplazamientos superiores a 1500cm^{-1} .

3.2.2.2. Caracterización Morfológica

La caracterización morfológica de los nanofósforos de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se realizó con ayuda del microscopio electrónico de barrido (MEB), esto con el fin de observar detalladamente el aspecto físico del material obtenido.

En la Figura 3.2.6., se observa las micrografías para las muestras 1, 3 y 5.

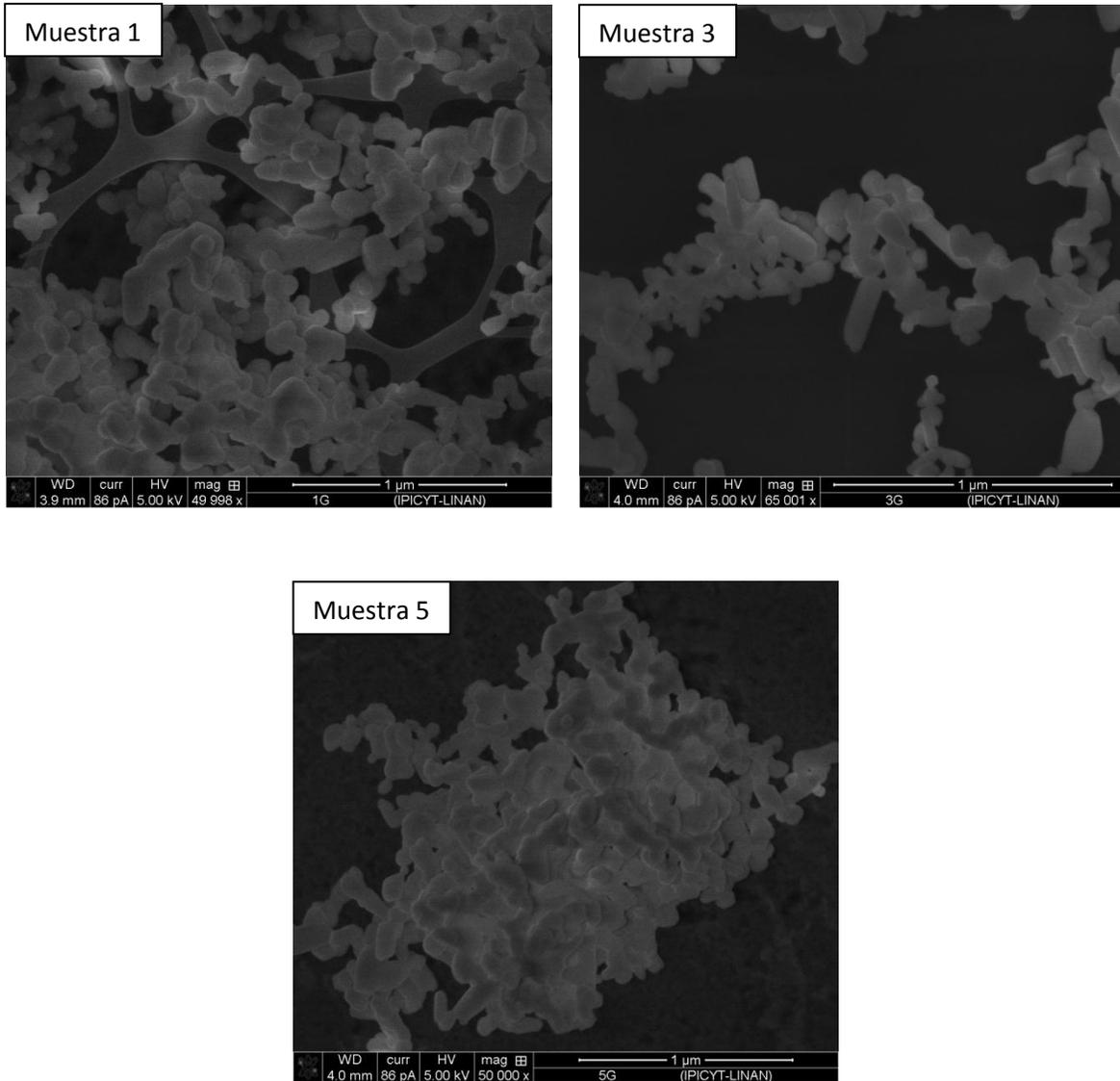


Figura 3.2.6. Micrografías MEB de las muestras 1, 3 y 5, de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$

Se puede observar en la Figura 3.2.6., que las muestras (independientemente de la concentración) presentan una gran variedad de tamaños y formas. Por ejemplo si asumimos que la muestra 5 está constituida por estructuras ovoidales, y medimos sus radios obtenemos que: el radio menor es igual a 91.78 ± 23.73 nm y el radio mayor es de 156.41 ± 69.69 nm. Estos resultados muestran un gran número de poblaciones que constituyen una sola muestra. Probablemente esto se deba a la alta temperatura de calcinación ($900^\circ C$), la cual favorecería la sinterización de los entes individuales (single-crystal) del material en forma aleatoria, aumentando así, la polidispersidad. Como el tamaño determinado por la ecuación de Scherrer es menor en comparación al determinado por MEB se concluye que las partículas que conforman cada una de las muestras están conformadas por más de un cristal o policristales.

Adicional a las medidas de tamaño para la muestra 5, también se determinó el tamaño de las demás muestras. Este fue para la muestra 1 el radio mayor 174.21 ± 71.69 nm y el radio menor 94.66 ± 35.12 nm, y para la muestra 3 radio mayor 122.15 ± 56.71 nm y el radio menor 61.94 ± 28.33 nm.

3.2.2.3. Caracterización óptica

Se realizaron ensayos de espectroscopia de reflectancia difusa del UV-Vis-NIR, como técnica de caracterización, para cada material, el fin de encontrar las regiones, donde se encuentran las regiones en las cuales absorbe energía, este material.

3.2.2.3.1. Espectroscopia UV-Vis

Los espectros de absorción se recolectaron en la Figura 3.2.7.

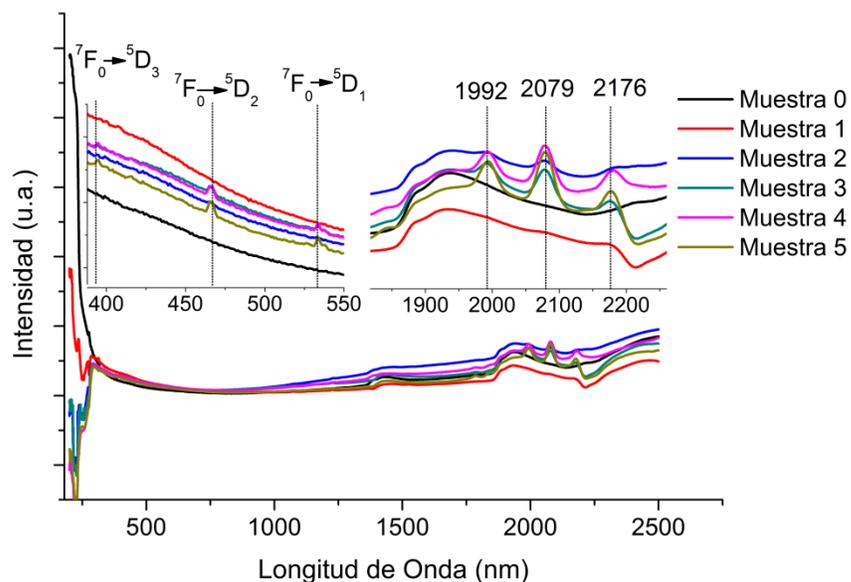


Figura 3.2.7. Espectros de reflectancia difusa del UV-Vis-NIR de cada una de las muestras de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ con diferentes concentraciones de Eu^{3+} incluyendo solo Gd_2O_3

Se pueden apreciar unos pequeños picos alrededor de 395, 465 y 535 nm correspondientes a las transiciones $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ y $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$. (ver imagen insertada izquierda). Por otro lado hacia el

infrarrojo (ver imagen insertada derecha), se pueden observar tres señales intensas las cuales son dependientes de la concentración del ion Eu^{3+} . Dichas señales con valores en energía 1992, 2079 y 2176nm no pertenecen al agua, pues la señal de absorción de ésta molécula se encuentra alrededor de 1900nm [Chafin, 2013]. Tampoco es posible que sean compuestos orgánicos, pues los precursores son lavados, secados y calcinados a 900°C por tres horas en una atmósfera oxidante. Probablemente estas señales sean transiciones del Eu^{3+} , en la región del infrarrojo las cuales son reportadas por primera vez.

De los anteriores espectros, se les aplica las transformaciones de Kubelka-Munk, para poder así construir los diagramas de Tauc. A dichos diagramas, se les genera una extrapolación en la región lineal, para así finalmente obtener los valores de E_g . Este procedimiento fue similar al realizado a las muestras de $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$. Lo dicho anteriormente, se observa en la Figura 3.2.8. para la muestra de Gd_2O_3 sin dopar.

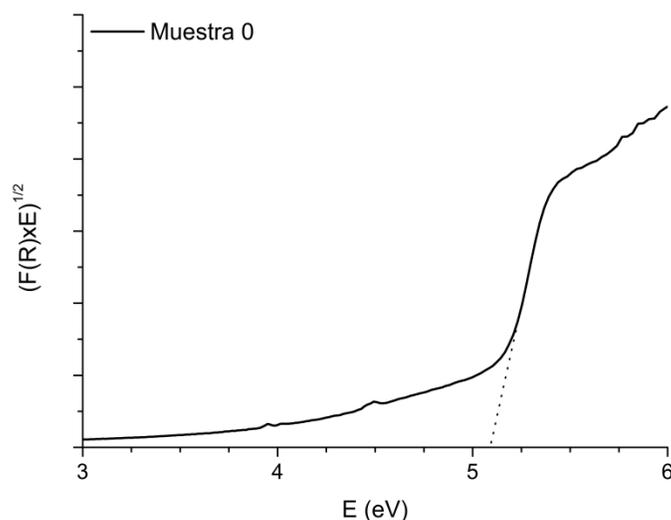


Figura 3.2.8. Gráfico de Tauc para Gd_2O_3 sin dopar

Las energías de band-gap (E_g) fueron estimadas de las correspondientes extrapolaciones lineales de los gráficos de Tauc para cada material. Los gráficos de Tauc y la estimación de los valores de E_g se realizaron para cada muestra. Los datos obtenidos fueron organizados en la Tabla 3.2.3.

Tabla 3.2.3. Valores de E_g y su respectiva equivalencia en longitud de onda, para cada uno de los nanofósforos de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ y Gd_2O_3

Identificación de la Muestra	E_g (eV)	Longitud de Onda (nm)
0	5.08	244.1
1	5.22	237.5
2	5.32	233.1
3	5.24	236.6
4	5.18	239.4
5	5.14	241.2

Los valores de E_g se encuentran dentro de los valores generalmente reportados para éste material (5.4-eV) [Badylevich, 2007; Dhananja et al., 2012; Yan-li et al., 2004]. Todas las muestras dopadas presentaron un ligero aumento en su E_g (en promedio 2.8%) respecto a la muestra sin dopar. Una posible explicación para la variación observada en los valores de E_g , puede estar relacionado con el grado de orden-desorden estructural en la red, que son capaces de cambiar la distribución de niveles de energía intermedia dentro de la banda prohibida [Dhananja et al., 2012].

3.2.2.3.2. Espectroscopia de fluorescencia

Todos los nanofósforos de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ fueron sometidos a un estudio fotoluminiscencia, el cuál consistió en la adquisición de los espectros de excitación, emisión y tiempos de vida para cada uno de los nanofósforos.

3.2.2.3.2.1. Espectros de Excitación

Se obtuvieron los espectros de excitación a temperatura ambiente (T_{amb}) de cada una de las muestras (previamente preparadas) en forma de pastilla. La emisión que se rastreó fue a 612nm correspondiente a $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, los resultados de estos ensayos se muestran en la Figura 3.2.9.

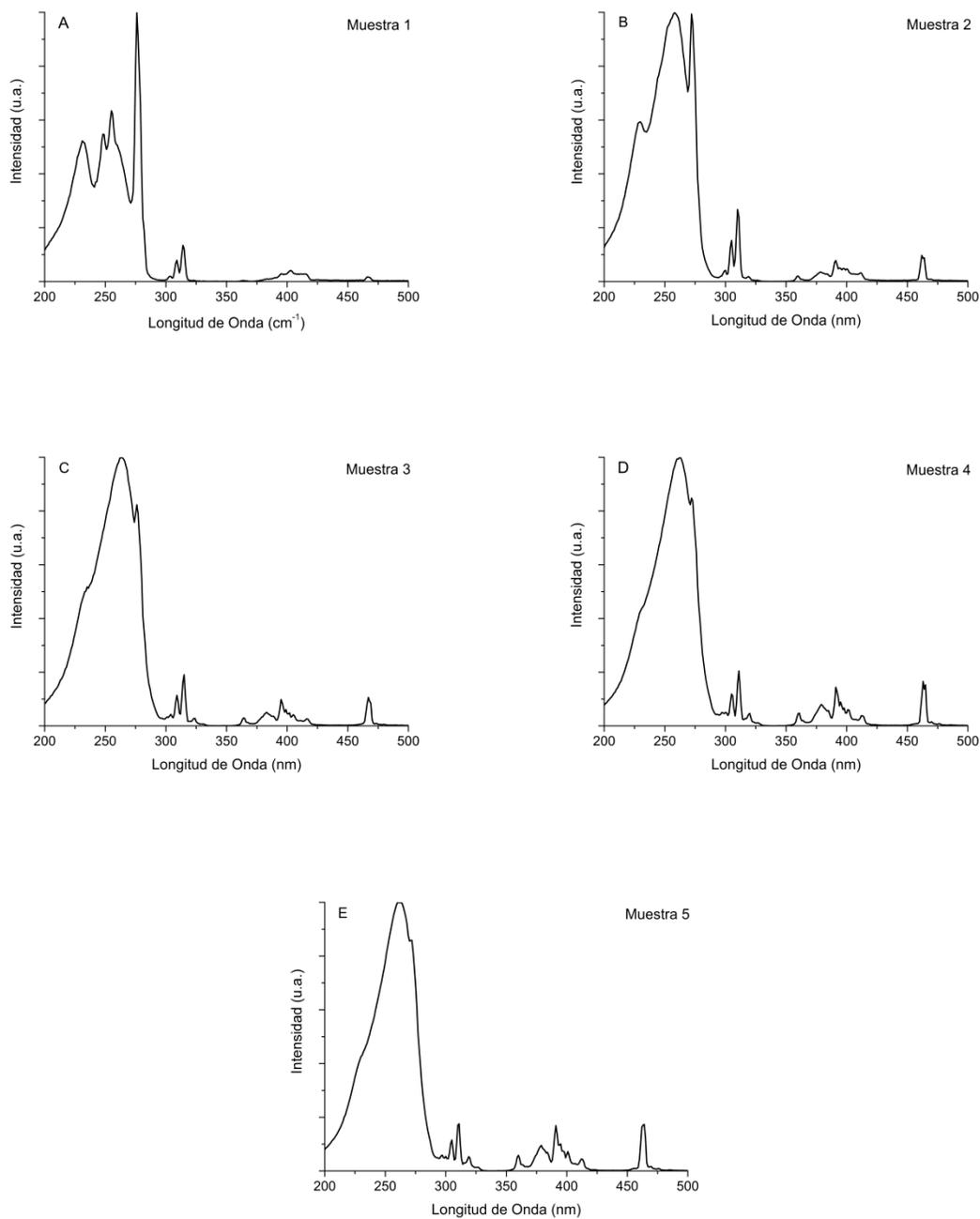


Figura 3.2.9. Espectros de excitación de cada una de las muestras de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ con diferentes concentraciones de Eu^{3+}

En los espectros de excitación se pueden observar, que en cada una de las muestras se presenta dos picos; uno agudo y otro ancho e intenso alrededor de 230 y 260nm, el primero se origina a

partir de la transferencia de energía desde la red Gd_2O_3 hacia el Eu^{3+} (HL) [Dhananjaya et al., 2012], y el segundo pico es característico de la banda de transferencia de carga (CTB) desde los iones de oxígeno en estado 2p hacia los iones de Eu^{3+} en estado 4f. Además, se pueden apreciar las transiciones electrónicas tipo f-f, propias del ion Gd^{3+} : $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_1$, $^8S_{7/2} \rightarrow ^6D_1$ y $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_1$, alrededor de 250, 275 y 309nm respectivamente. Las dos últimas transiciones son características de la transferencia de energía desde los iones Gd^{3+} hacia los iones Eu^{3+} que están en las matrices de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ [Buijs et al., 1987]. Por otro lado, en 359.6, 379, 391, 412 y 463nm que corresponden a las transiciones $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$, $^7F_0 \rightarrow ^5G_{2-6}$, $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$, $^5F_0 \rightarrow ^5D_3$ y $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ respectivamente se pueden apreciar una serie de señales correspondientes a las transiciones electrónicas f-f del ion Eu^{3+} .

3.2.2.3.2.2. Espectros de emisión

Los espectros de emisión se realizaron excitando la muestra con una energía igual a 260nm a temperatura ambiente (T_{amb}). Dichos espectros se encuentran en la siguiente gráfica:

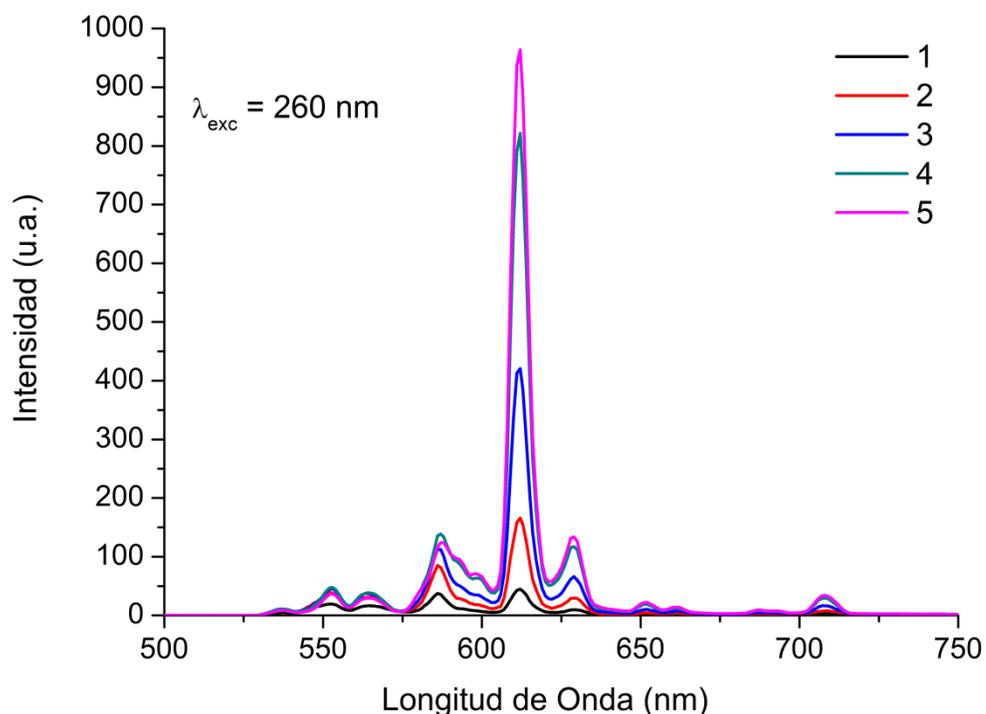


Figura 3.2.10. Espectro de emisión de las muestras desde la 1 a la 5 de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$

En todas las muestras se aprecia un grupo de señales desde 525 hasta 725nm que nos comprueba que los materiales poseen una emisión roja característica de las transiciones del Eu^{3+} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$, donde j va desde 0 hasta 4). Se aprecian claramente las señales en 537, 553, 565, 587, 612, 651 y 708nm que corresponden a las transiciones ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ y ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ respectivamente [Jia, 2009; Pavitra, 2013; Xu, 2008]. ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ y ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ son las transiciones dipolo magnético (magnéticamente permitida) las cuales son independientes del entorno químico que rodea el ion activo. La señal más intensa ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ correspondiente a la transición hipersensible dipolo eléctrico permitido del ion Eu^{3+} . Dicha transición solo se ve si el ion se encuentra en un sitio cristalino donde no posea centro de inversión.

Es bien sabido que una red cubica como la del Gd_2O_3 posee dos tipos de sitios disponibles para el dopaje con tierras raras (Figura 3.2.11.), dichos sitios poseen grupos de simetría puntuales C_2 y S_6 (o C_3) [Debasu et al., 2011; Buijs et al., 1987], como se puede observar a continuación.

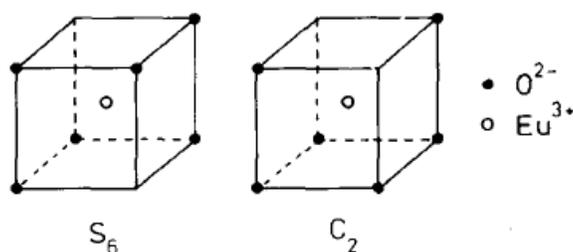


Figura 3.2.11. Sitios cristalinos disponibles para alojar iones europio (Eu^{3+}), en una red cristalina de Gd_2O_3

Como se puede observar en la figura anterior, los iones Eu^{3+} que ocupan sitios S_6 poseen centro de inversión, esto hace que las transiciones de dipolo eléctrico forzado (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{2,4}$), sean estrictamente prohibidas [Buijs et al., 1987], por otro lado los iones Eu^{3+} que ocupan los sitios C_2 dentro de la red cristalina, no poseen centros de inversión, es de resaltar que bajo esas condiciones, si es posible observar las transiciones relacionadas al dipolo eléctrico forzado. Lo anterior es debido al mezclado efectivo de estados $4f^n$ de paridad opuesta, lo cual solo sucede en condiciones de baja simetría [Rajan y Gopchandran, 2009]. Cabe la pena resaltar, que las dos posiciones que puede ocupar, los iones Eu^{3+} en la red cristalina de Gd_2O_3 están en proporción de 3 en C_2 por 1 en S_6 , y este hecho es congruente con lo observado en los espectros de emisión (Figura 3.2.10.).

Un análisis para determinar en qué proporción se encuentran los colores emitidos, por los materiales estudiados, se realizó, con ayuda de las coordenadas RGB, para cada uno de los materiales. Los valores de dicho estudio, se muestran en la Tabla 3.2.4.

Tabla 3.2.4. Coordenadas de color RGB, para cada una de las muestras

Muestra	R	G	R/G
1	1.76	0.46	3.87
2	2.00	0.40	5.00
3	2.17	0.31	6.95
4	2.28	0.26	8.90
5	2.32	0.23	10.22

Se observa que a mayor concentración de los iones Eu^{3+} la intensidad del color rojo aumenta y la del color verde disminuye (Ver Figura 3.2.12.B). La observación anterior se podría complementar por el hecho de que la transición causante de la mayoría de la emisión roja (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) crece en proporción al incremento de la concentración de los iones Eu^{3+} y el grupo de transiciones causantes de la emisión anaranjada (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) y verde (${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) llegan a saturarse o inclusive disminuyen una vez la concentración de iones ópticamente activos se haya maximizado en el rango de concentración de este trabajo. Estos fenómenos se podrían explicar por los tipos de sitios cristalinos disponibles para alojar los iones Eu^{3+} en la red cristalina de Gd_2O_3 (Ver Figura 3.2.11.). Como se había explicado anteriormente la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ solo se puede llevar en sitios cristalinos con simetría C_2 . Éstos sitios están en mayor proporción en comparación de los que poseen simetría S_6 (donde está estrictamente prohibida la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$). Al estar en mayor proporción los sitios C_2 será necesario una mayor cantidad de iones Eu^{3+} para saturar dichas posiciones (por cada sitio S_6 hay tres sitios C_2). Lo anterior explicaría por qué la emisión relacionada a la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (rojo) crece en mayor proporción que las transiciones ligadas a las emisiones de mayor energía (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$). Como se observará más adelante los iones de Eu^{3+} ubicados en los sitios con simetría S_6 ($\text{Eu}^{3+}(\text{S}_6)$) pueden transferir su energía a los iones $\text{Eu}^{3+}(\text{C}_2)$ en forma efectiva, favoreciendo así la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$.

En consecuencia a lo anterior, la relación entre color rojo y verde (R/G) aumenta, para tener clara esta observación, a continuación se muestra una gráfica que muestra la relación R/G como una

función de la concentración de iones Eu^{3+} (Figura 3.2.12.). Vale la pena aclarar que la presencia de emisión azul para el ion Eu^{3+} es despreciable (Figura 3.2.10.).

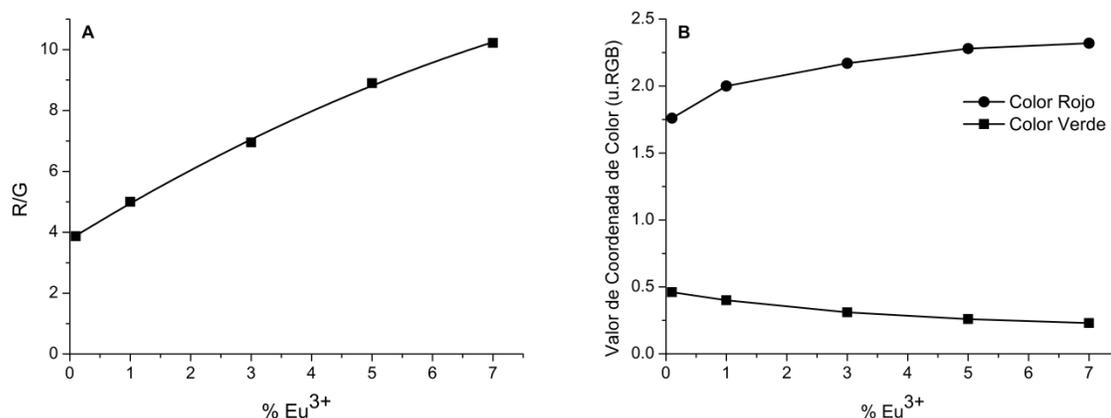


Figura 3.2.12. A) Relación R/G como una función de la concentración de iones Eu^{3+} . B) Valor de la coordenada de color R (●) y G (■) como una función de la concentración.

En la Figura 3.2.12.B se observa el aumento del color rojo y la disminución del color verde con una clara tendencia a la estabilización, esto se debe al crecimiento preferencial de la banda correspondiente a la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (612nm) y a la disminución del grupo de transiciones de mayor energía que contribuye el verde. En consecuencia a lo anterior, la emisión roja predomina en estos materiales. Al observar cuidadosamente la Figura 3.2.12.A, la tendencia de incremento de la relación R/G no es lineal, sino cuadrática, con una clara propensión a estabilizarse. Este hecho es semejante con lo visto en los espectros de emisión (Figura 3.2.13.), pues a una concentración de ion Eu^{3+} superior al 5%, el aumento de la emisión no es directamente proporcional. Como se verá a continuación, esto es debido probablemente a la atenuación de la fluorescencia (*Quenching*).

Para encontrar la concentración del *Quenching* en los fósforos estudiados se construyó una gráfica, de la integral del espectro de emisión (A) desde 500 hasta 750nm, como una función de la composición de ion dopante, como se observa en la Figura 3.2.13.

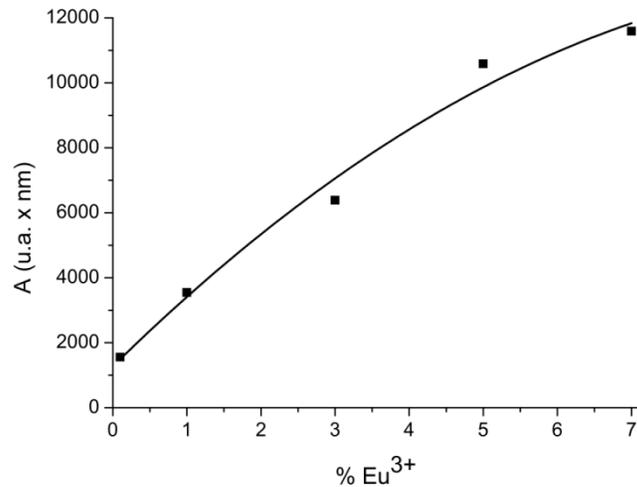


Figura 3.2.13. Integral del espectro de emisión **A**, para cada una de las muestras de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ como una función de la concentración de dopante

Se logra apreciar, una clara tendencia hacia la saturación, a partir de 5%, dicha concentración se podría aproximar a la concentración del *Quenching*. El fenómeno microscópico que se lleva en el fósforo una vez se ha alcanzado la concentración del *Quenching* es el siguiente: a mayor es la concentración de iones ópticamente activos menor es la distancia entre estos y sus vecinos próximos, consecuencia a ello, los iones Eu^{3+} comienzan a competir entre sí por la absorción de energía. Además, los iones Eu^{3+} una vez excitados existiría una competencia mucho mayor entre procesos de relajación radiativa y procesos de relajación no-radiativa en comparación de los sistemas que poseen iones ópticamente activos a una menor concentración (ion libre). En los procesos de relajación no-radiativa para sistemas con concentración del *Quenching* destacaríamos las relajaciones transversales entre iones $Eu^{3+}-Eu^{3+}$ vecinos y la relajación con los iones de la red cristalina o *back-transfer*.

3.2.2.3.2.3. Tiempos de Vida de la fluorescencia y Modelo basado en Ecuaciones

En la siguiente tabla se muestran los decaimientos de la fluorescencia para los fósforos a base de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$

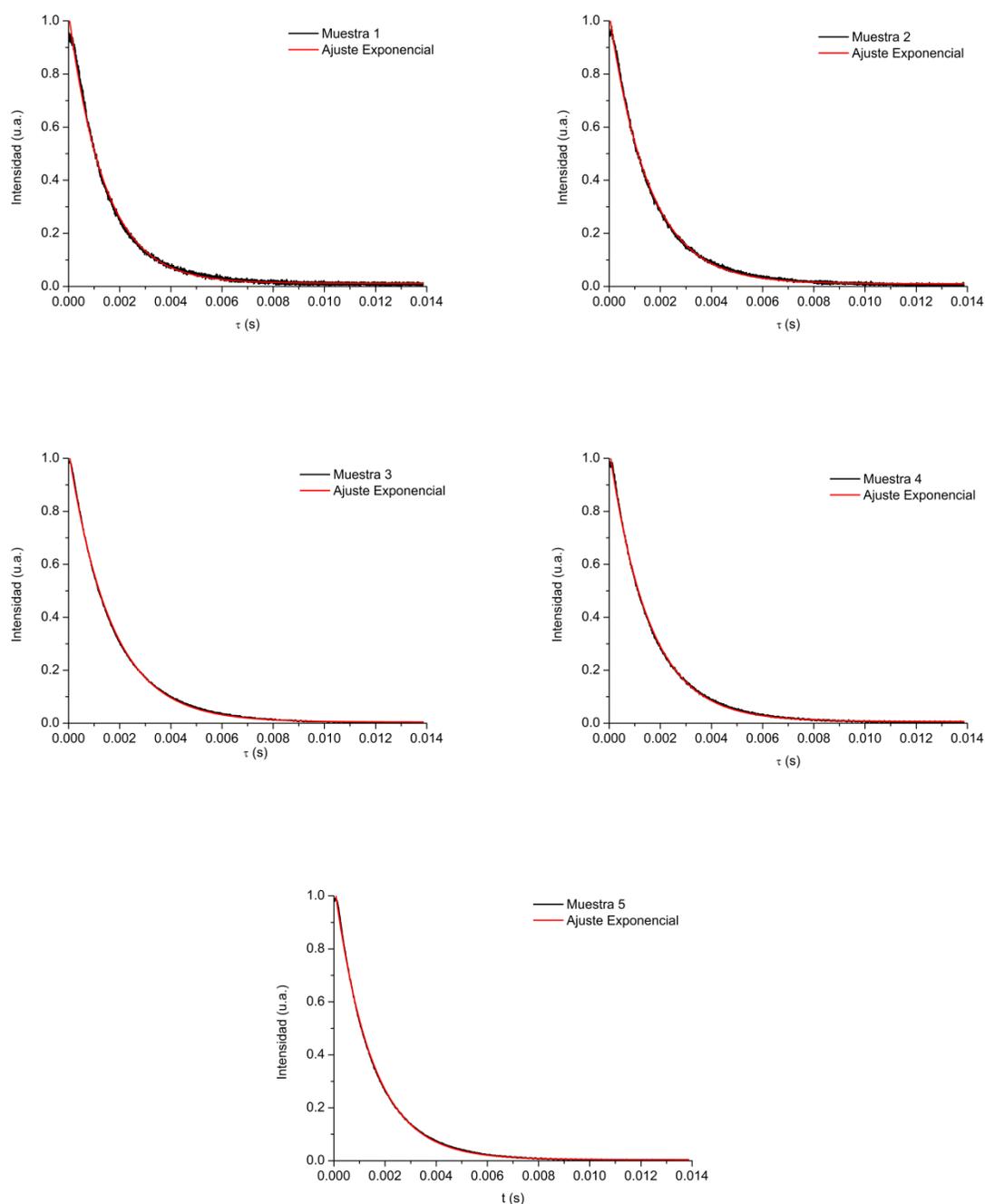


Figura 3.2.14. Curvas de decaimiento de la fluorescencia de cada una de las muestras de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Como se pudo observar en el gráfico anterior todos los decaimientos se pudieron ajustar con una función exponencial, dicha función se rige con la siguiente ecuación:

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

3.2.3

Del ajuste anterior se pudo obtener el valor de τ ($\tau^{-1} = A_{\text{rad}} + A_{\text{nor}}$), el cuál corresponden al tiempo de vida de la fluorescencia, que depende del tipo de material. Este valor posee una fuerte dependencia de la concentración del ion Eu^{3+} , esto se observa en la Figura 3.2.15.

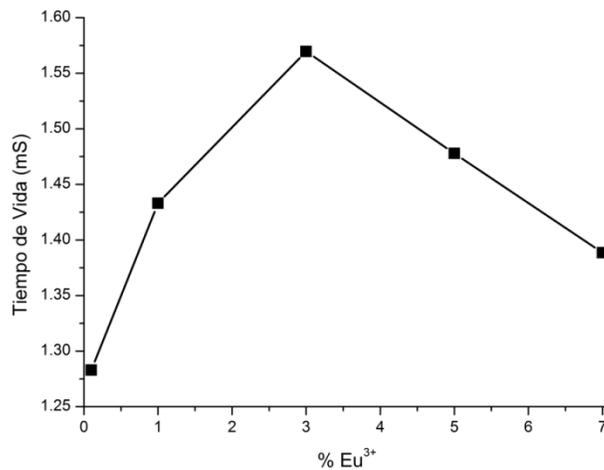


Figura 3.2.15. Tiempo de vida en función de la concentración

Como se puede observar en la Figura 3.2.15., los valores de tiempo de vida van aumentando hasta la composición del 3%, seguido a ello, se observa una caída en el valor de τ . Este comportamiento se difiere claramente con el reportado por [Debasu et al., 2011], quien argumenta que la concentración de ion ópticamente activo (Eu^{3+}), es inversamente proporcional a los tiempos de vida de la fluorescencia, para los materiales bajo estudio. Como veremos más adelante este comportamiento puede ser explicado mediante las ecuaciones de razón.

La contribución de la CTB, junto a la concentración de dopante y los procesos de transferencia de energía en la emisión roja (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, $J = 0$ a 6), se estudiaron mediante el análisis del comportamiento de las curvas de los tiempos de vida para la relajación del nivel ${}^5\text{D}_0$ del ion Eu^{3+} . Esto fue modelado teniendo en cuenta las transiciones que generan una emisión roja para el Eu^{3+} ,

así como a los procesos de transferencia de energía representados en la Figura 3.2.16., utilizando el siguiente conjunto de ecuaciones de razón:

$$\frac{dP_{Eu}^1}{dt} = -(A_{Eu} + W_2 P_{Eu}^0 + W_{1a} P_{CTB}^0) P_{Eu}^1 + W_1 P_{Eu}^0 P_{CTB}^1 \quad 3.2.4.$$

$$\frac{dP_{CTB}^1}{dt} = W_{1a} P_{CTB}^0 P_{Eu}^1 - (A_{CTB} + W_1 P_{Eu}^0) P_{CTB}^1 \quad 3.2.5.$$

Donde P_{Eu}^1 y P_{CTB}^1 son las densidades de población de los estados excitados para el Eu^{3+} y O^{2-} , P_{Eu}^0 y P_{CTB}^0 son las densidades de población de los estados basales, las cuales son proporcionales a la concentración nominal, A_{Eu} y A_{CTB} son las constantes de relajación para el ion Eu^{3+} y la CTB, y W_1 , W_{1a} , W_2 son los coeficientes de transferencia de energía (cm^3/s). Los procesos descritos en las ecuaciones 3.2.4. y 3.2.5. se ven ilustradas en la Figura 3.2.16.

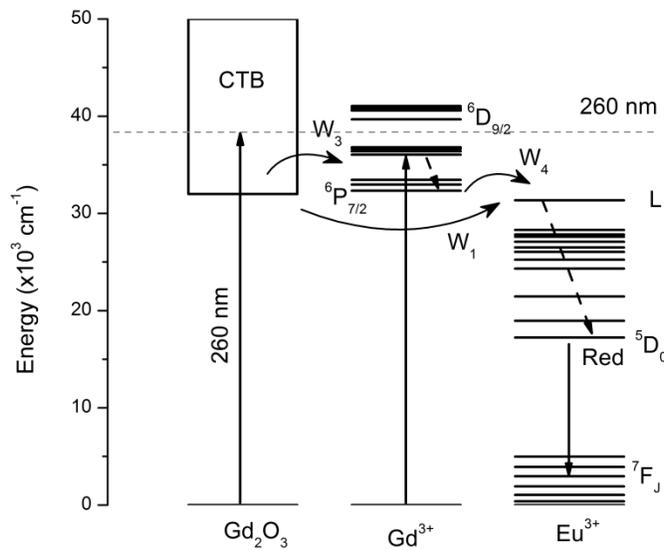


Figura 3.2.16. Mecanismo propuesto para los procesos de relajación que se llevan en los nanofósforos de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$

Dado que la intensidad del bombeo de la lámpara es bajo y posiblemente las secciones transversales de absorción también lo sean, podemos decir que: las poblaciones del estado excitado son una pequeña fracción en comparación de la población total de iones de Eu^{3+} y O^{2-} en estado basal. De esta manera se puede suponer que la población basal es proporcional a las concentraciones nominales de cada ion. Por lo tanto, las ecuaciones de la 3.2.4.-3.2.5., describen la dinámica de fluorescencia y excitación, como se describe a continuación: Primero, algunos iones de O^{2-} en estado fundamental se excitan debido al bombeo de la lámpara con una energía radiante igual a 260 nm, después del evento anterior hay algunos fenómenos que pueden ocurrir: a) transición no radiativas de los iones O^{2-} descritas por las tasas de relajación A_{CTB} (s^{-1}), b) transferencia de energía directa a algún ion cercano de Eu^{3+} o iones de Gd^{3+} , donde W_1 , W_{1a} , W_3 y W_4 (cm^3/s) representan el coeficiente de transferencia de energía de las transiciones relacionadas con $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$, $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$ y $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, respectivamente. c) Relajación transversal entre los iones del mismo tipo, en particular $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, W_2 (cm^3/s). Es importante destacar que, el termino W_3 y W_4 son despreciables (por esa razón no se ven en las ecuaciones), pues los iones Gd^{3+} en esta matriz están a una muy alta concentración, esto hace que el efecto individual sea despreciado respecto al colectivo. Lo anterior es debido a que el efecto colectivo de la red (HL), junto a las transiciones individuales del ion Gd^{3+} , se combinan en una sola banda (CTB) centrada en 260nm. Esto se observa experimentalmente por el aspecto de las curvas de decaimiento de fluorescencia que se ajustan muy bien con una función de exponencial simple, y no una suma de ellas (Ec. 3.2.3). Lo anterior muestra que aparentemente solo hay una ruta mayoritaria de transferencia de energía hacia los iones Eu^{3+} .

Las ecuaciones 3.2.4.-3.2.5, implican una relajación rápida no radiativo del nivel superior **L** del ion Eu^{3+} (Figura 3.1.12.) al nivel inferior excitado, el ${}^5\text{D}_0$, después de que los iones de O^{2-} , ya hayan transferido su energía. Una vez que la población excitada se releja hasta el nivel ${}^5\text{D}_0$ del ion Eu^{3+} , dos procesos pueden tener lugar: a) la relajación no radiativa y radiativa ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0$ a 6), descrito por la tasa de relajación A_{Eu} (s^{-1}) o b) una relajación transversal (${}^5\text{D}_0, {}^7\text{F}_J$) \rightarrow (${}^7\text{F}_J, {}^5\text{D}_0$) entre los iones Eu^{3+} , W_2 (cm^3/s).

La solución exacta del sistema de ecuaciones diferenciales visto en las ecuaciones 3.2.4 y 3.2.5 es el siguiente:

$$P_{Eu}^1(j, t)_m = \sum_{n=1}^2 \beta_n \exp(-\alpha_n t) \quad 3.2.9.$$

La ecuación 3.2.9 debe ajustarse al tiempo de vida experimental, para la emisión de Eu^{3+} a 612nm, que es la curva de tiempo de vida teórica de la muestra j ($j = 1$ a 5). β_n y α_n están relacionados con eigenvalores y eigenvectores propios de la matriz:

$$P = \begin{bmatrix} -(A_{Eu} + W_2 P_{Eu}^0 + W_{1a} P_{CTB}^0) - \alpha & W_1 P_{Eu}^0 \\ W_{1a} P_{CTB}^0 & -(A_{CTB} + W_1 P_{Eu}^0) - \alpha \end{bmatrix} \quad 3.2.6.$$

$$\alpha_1 = \frac{-(d + b + c + a) + (d^2 + 2db - 2dc - 2da + b^2 + 2bc - 2ab + c^2 + 2ca + a^2)^{1/2}}{2} \quad 3.2.7.$$

$$\alpha_2 = \frac{-(d + b + c + a) - (d^2 + 2db - 2dc - 2da + b^2 + 2bc - 2ab + c^2 + 2ca + a^2)^{1/2}}{2} \quad 3.2.8.$$

Donde α_1 y α_2 corresponde a los eigenvalores del sistema de ecuaciones diferenciales. Dado al volumen de las ecuaciones 3.2.7. y 3.2.8. se siguió la siguiente convención: $a = A_{Eu} + W_2 P_{Eu}^0$, $b = W_1 P_{Eu}^0$, $c = W_{1a} P_{CTB}^0$ y $d = A_{CTB} + W_1 P_{Eu}^0$.

En un tiempo $t=0$, los iones Eu^{3+} se encuentran en el estado base, porque no se encuentran en resonancia con la excitación ambiental i.e. $P_{Eu}^1(j, 0)_m = 0$ y $P_{CTB}^1(j, 0)_m = P_{CTB}^1$, y el β_1 es igual $-\beta_2$. En orden para resolver las ecuaciones diferenciales ordinarias (EDOs) que satisfagan los tiempos de vida experimentales se definió la misma función empleada para las muestras de $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ (ver Ec. 3.1.20.). De lo anterior se encontraron los valores de cada una de las contantes, vistas, en las ecuaciones (Ec.3.2.4 y Ec.3.2.5). Dichos valores se muestran, en la Tabla 3.2.5.

Tabla 3.2.5. Valores de las contantes de relajación

Parámetro	Valor
A_{CTB}	3659.8 s^{-1}
A_{Eu}	509.3 s^{-1}
$W_{1a} P_{CTB}^0$	$292.4/NA \text{ s}^{-1}$
W_1	$2738.2/NA \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
W_2	$23.3/NA \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
P_{CTB}^1	$10.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-3}$

De los datos anteriores se puede apreciar, que el valor de relajación no radiativo de la CTB (A_{CTB}), es muy grande en comparación del A_{Eu} , esto se debe principalmente a que al excitar la CTB se excita el *bulk* de orbitales 2p de cada uno de los iones de O^{2-} que la conforman la banda, adicional a esto dicho complejo no emite luz a 612nm, y sus formas principales de relajación, que en todos los casos son no radiativas, es por medio de transferencia de energía hacia los iones Eu^{3+} o en forma de vibraciones a lo largo de la red (fonones).

Con la información disponible, en la Tabla 3.2.5., ahora podemos explicar el fenómeno ilustrado en la Figura 3.2.15.; cuando la concentración de iones Eu^{3+} es relativamente baja, la fuente principal de energía que bombea electrones desde otros niveles al nivel 5D_0 del ion Eu^{3+} proviene de la transferencia de energía desde la matriz de Gd_2O_3 , más exactamente desde la banda CTB. Al aumentar progresivamente concentración de los iones Eu^{3+} el bombeo de electrones al nivel 5D_0 no solo proviene del host, sino que también de los mismos iones Eu^{3+} (W_2).

Ahora centrándonos en la transferencia de energía entre iones Eu^{3+} , es bien sabido que estos iones se pueden posicionar en dos diferentes sitios cristalográficos en las redes cúbicas como la Y_2O_3 y la Gd_2O_3 , estos sitios poseen simetría C_2 y S_6 , y se encuentran en proporción 3:1 respectivamente. En los trabajos de Buijs y colaboradores [1987], además de, Debasu y colaboradores [2011] se ha demostrado experimentalmente, que existe la transferencia de energía (aún a temperaturas bajas), desde los iones $\text{Eu}^{3+}(S_6)$ excitados hacia los niveles (5D_0 y 5D_1) de los iones $\text{Eu}^{3+}(C_2)$, este proceso se puede apreciar mejor en la siguiente gráfica:

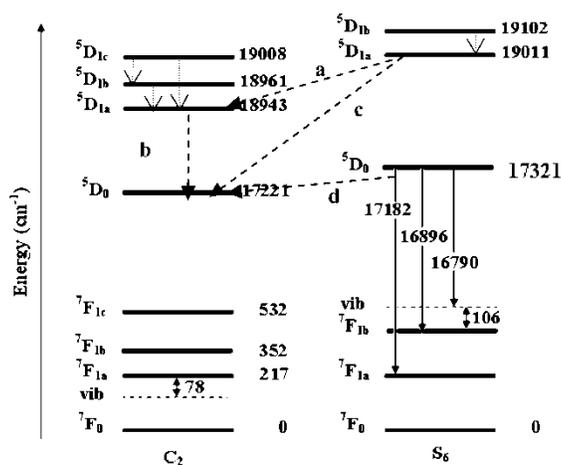


Figura 3.2.17. Mecanismo de transferencia de energía entre dos iones Eu^{3+} situados en dos sitios cristalinos diferentes de la red de Gd_2O_3

Como se puede observar en la figura anterior, existen tres rutas diferentes de transferencia de energía (a, c, y d) desde los $\text{Eu}^{3+}(S_6)$ hacia los $\text{Eu}^{3+}(C_2)$. En nuestro modelo no se individualizaron estas rutas y se sumaron todas en el término $W_2 P_{Eu}^0$. Basándonos en lo visto en la figura 3.2.17. es de esperarse que al aumentar la concentración de iones Eu^{3+} en una red cristalina de Gd_2O_3 aumentara la posibilidad de que un ion $\text{Eu}^{3+}(S_6)$ le transfiera la energía a un $\text{Eu}^{3+}(C_2)$. La anterior hipótesis va en concordancia con el comportamiento experimental de los tiempos de vida, pues a mayor es la concentración de los iones Eu^{3+} mayor es el valor de τ (en nuestro caso hasta 3%). Por otro lado, la disminución de τ , al aumentar la concentración, es también explicado de la misma manera, pues a una concentración mayor (en nuestro caso mayores a 3%), el tiempo vida en la transición 5D_0 disminuirá, pues habrá un mayor número de iones Eu^{3+} , compitiendo por el suministro de energía para permanecer en los niveles emisores 5D_0 . Todos estos factores de transferencia se engloban con el factor W_2 .

El descenso visto en la figura 3.2.15., está también explicado (o más bien complementado), con la *back-transfer* ($W_{10}P_{Eu}^1P_{CTB}^0$), este valor va en aumento en proporción al número de iones Eu^{3+} en estado excitado = P_{Eu}^1 , y a medida que este factor aumenta, aumenta también la posibilidad de que los iones Eu^{3+} se relajen en forma no radiativa, transfiriendo finalmente la energía de vuelta a la matriz (Gd_2O_3). Vale la pena resaltar que la diferencia entre el factor $W_{10}P_{Eu}^1P_{CTB}^0$ y el $W_1P_{Eu}^1P_{CTB}^0$. Dicha diferencia radica en la dirección del flujo de energía, pues para que haya *back-transfer* ($W_{10}P_{Eu}^1P_{CTB}^0$) la energía debe provenir desde el ion Eu^{3+} excitado (nivel L) hacia la red, para el caso contrario es cuando la red le transfiere energía al ion Eu^{3+} llevándolo desde su estado relajado hacia el nivel excitado L, observándose el factor $W_1P_{Eu}^1P_{CTB}^0$.

Con la simulación también se calculó los tiempos de vida de la fluorescencia de cada muestra. Los valores de tiempo de vida se muestran en la Tabla 3.2.6., juntos a ellos también están los obtenidos por ajuste exponencial de los datos experimentales.

Tabla 3.2.5. Tiempos de vida obtenidos experimentalmente y por el modelo

Identificación de la muestra	τ (ms)	τ (ms)
	Experimental	Simulado
1	1.2829	1.2868
2	1.4330	1.4609
3	1.5696	1.5219
4	1.4779	1.4754
5	1.3885	1.4059

Los valores de tiempo de vida experimentales, junto a los obtenidos por el modelo, poseen una gran similitud, mostrando que las suposiciones hechas para el modelo son aceptables.

Lo anterior se hace más evidente al comparar las curvas de decaimiento experimentales y las curvas de decaimiento del modelo, como se ve a continuación:

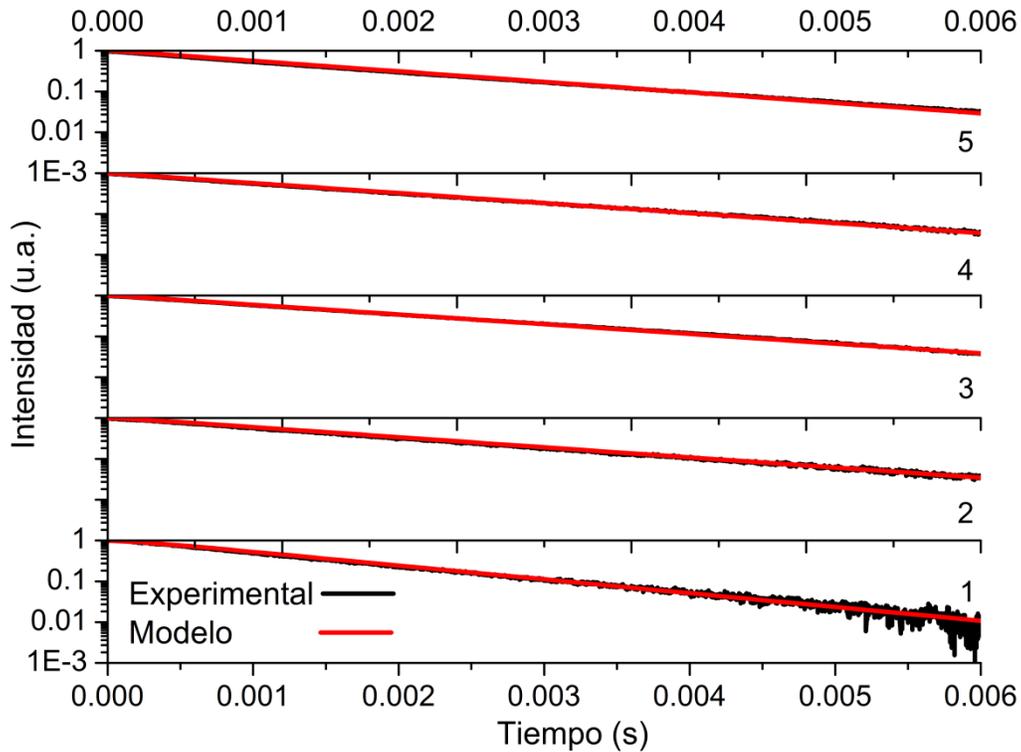


Figura 3.2.18. Datos experimentales y teóricos, en escala logarítmica, para las curvas de decaimiento de la luminiscencia, para cada nanofósforo del tipo $Gd_2O_3:Eu^{3+}$. El experimento y los datos teóricos se obtuvieron con la condición experimental de una excitación igual a 260nm, y la emisión a 612nm

Los datos experimentales muestran un claro ajuste con los datos del modelo, con lo cual se concluye que, las suposiciones empleadas para obtener los datos teóricos, son válidas para el fenómeno en estudio. También es claro, que la información que se obtienen de los datos teóricos, son aceptables, para explicar el comportamiento de los fósforos bajo estudio.

3.3. COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES FOTOLUMINISCENTES Y PARÁMETROS ÓPTICOS DEL $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ Y $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

A continuación se va realizar un comparativo entre los dos materiales basándonos estrictamente en las propiedades luminiscentes y los parámetros obtenidos a partir de las simulaciones.

Parámetros obtenidos durante la simulación:

Para el caso de la tasa de relajación de la banda de transferencia de energía (A_{CTB} en los $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ y A_3 para los $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$) tenemos que para los materiales a base de ZrO_2 es cerca de 4 veces mayor en comparación de los materiales a base de Gd_2O_3 . Lo anterior nos dice que la CTB del sistema $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ se relaja a mayor velocidad en comparación de la CTB de los sistemas $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Dicha relajación puede ser en forma de vibraciones en la red o transfiriendo energía a los iones circundantes. La tasa de relajación del ion Eu^{3+} en estado excitado representado en las ecuaciones de razón de éste trabajo como A_{Eu} en los sistemas $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ y A_1 para los sistemas $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ mostraron que en los sistemas basados en ZrO_2 este parámetro es cerca de 4 veces mayor en comparación de los sistemas Gd_2O_3 . Esto se puede interpretar como una mayor velocidad de evacuación del nivel excitado $^5\text{D}_0$, pudiendo llevar a una mayor emisión, velocidad de transferencia de energía hacia iones circundantes o mayor disipación de energía en forma de vibraciones en la red. Respecto a la relajación transversal (o cruzada) la cual es representada en el modelo como un coeficiente de transferencia (W_2 en los $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ y C_1 para los $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$), al comparar estos valores se encontró que es 29 veces mayor para los materiales a base de ZrO_2 en comparación de los materiales a base de Gd_2O_3 . Lo visto anteriormente quiere decir que, los iones Eu^{3+} presente en los materiales a base de ZrO_2 “prefieren” transferir su energía a los iones semejantes vecino en comparación de los mismos iones presentes en la matriz de Gd_2O_3 . Dicho parámetro también podría decir por qué la emisión podría ser menor en los sistemas $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ en comparación de los sistemas $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Para el caso de los coeficientes de transferencia de energía W_1 (para el sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) y C_3 (para los sistemas $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$), los cuales están relacionados con la transferencia de energía desde la CTB hacia los iones Eu^{3+} tenemos que: éste parámetro es 77 veces más grande para los materiales a base de Gd_2O_3 en comparación a los materiales a base de ZrO_2 . La información obtenida en la comparación de este parámetro es útil para decir que la CTB que transfiere la energía en forma más efectiva a los iones Eu^{3+} es la formada en el sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Esto se debe probablemente a que el complejo de transferencia de carga (conformado principalmente por los orbitales 2p de los iones O^{2-} y los orbitales f de los iones Gd^{3+}) se encuentran mejor acoplados con los orbitales f de los iones Eu^{3+} .

Hasta acá se han comparado los datos obtenidos a partir de la simulación, comenzaremos ahora con la parte experimental teniendo en cuenta la información reunida de la parte numérica.

Al observar los espectros de excitación de la muestra dopada al 1% en Eu^{3+} y 3% de Gd^{3+} en la matriz de ZrO_2 (Figura 3.1.9.) y la comparamos con la muestra dopada al 1% Eu^{3+} en la matriz de Gd_2O_3 (Figura 3.2.9.), y calcular la relación entre la máxima intensidad de la banda CTB de cada

material en comparación de la intensidad de la transición ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$ (alrededor de 390 nm) del ion Eu^{3+} , podemos hacer una relación que nos estime cuanta energía absorbe el complejo de transferencia de carga respecto a la absorción del ion de Eu^{3+} o $I_{\text{CTB}}/I_{\text{Eu}}$. La anterior relación se hace bajo la suposición que la intensidad de la transición ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$ depende estrictamente de la cantidad del ion Eu^{3+} con el cuál se dopo el fósforo, en nuestro caso la relación $I_{\text{CTB}}/I_{\text{Eu}}$ tiene un valor 12.28 para los sistemas $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ y de 0.77 para los sistemas $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$. Esto nos dice que el material que mejor transfiere su energía desde el complejo de transferencia de carga hacia los iones Eu^{3+} (ósea excitando a una energía igual a la CTB) es el conformado por el sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Esto tiene concordancia con el parámetro numérico relacionado a la transferencia de energía entre la CTB y el ion Eu^{3+} obtenido en los modelos para cada material (W_1 para el sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ y C_3 para los sistemas $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$). El cuál es 77 veces mayor para los sistemas $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ que para los sistemas $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$.

Finalmente hablando de la pureza de color rojo o la relación R/G se observa que, en las muestras de $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ el mayor valor que se encontró para la relación R/G fue 3.75 para la muestra dopada con 7.0% de Eu^{3+} y 3.0% de Gd^{3+} (muestra2) y para los sistemas $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ fue 10.22 para la muestra dopada con el 7.0% de Eu^{3+} . Lo anterior es consecuencia que casi toda la emisión en los sistemas $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ proviene de la transición ${}^5D_0(C_2) \rightarrow {}^7F_2$, la cual es de color rojo centrada en 612 nm y para el caso del sistema $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ la emisión no es mayoritariamente de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ sino que también se incluyen la dipolo magnético ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (de casi la misma magnitud) y la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, estas transición hacen que el color emitido sea en realidad una mezclas de rojo, anaranjado en casi igual proporción, y verde. Si la aplicación deseada fuera de construir un fósforo de emisión de color rojo lo más pura posible el material más indicado sería el $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis se mostró la síntesis y la caracterización de los nanofósforos de $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ y de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, con interesantes propiedades luminiscentes.

Los perfiles de fotoluminiscencia, para la $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$, mostraron que de la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, presentaban diferentes grados de desdoblamiento (R_f y R), de acuerdo a la variación en la concentración de iones dopantes y fases cristalinas presentes, siendo esta última el factor que más influye. En el estudio de estas propiedades, se variaron las concentraciones de iones trivalentes, tanto de europio como de gadolinio, por medio de un diseño de experimentos factorial, con un punto central, empleando el software Statgraphics Centurion XVI.I®. Las imágenes por MEB, mostraron que todos los materiales dopados presentaron un tamaño similar del orden 17 nm. Lo anterior coincidió con los cálculos basados en la ecuación de Scherrer, indicando que los materiales están conformados por un solo cristal (*single-cristal*). Todos los materiales dopados presentaron como fase cristalina mayoritaria la fase tetragonal. Este hecho se confirmó con ayuda de la espectroscopia Raman. La respuesta fotoluminiscente de estos materiales, al exponerlas con radiación de energía igual a 250nm, fue mayoritariamente roja, la cual es característica del ion Eu^{3+} . Dicha emisión se maximizó al incrementar la concentración tanto del Eu^{3+} como la del Gd^{3+} (Muestra 2: 7% de Eu^{3+} y 3% Gd^{3+}). Dicho incremento es de un 15% comparada con la muestra que poseía igual cantidad de iones Eu^{3+} , pero menor cantidad de iones Gd^{3+} (Muestra 4: 7% de Eu^{3+} y 1% Gd^{3+}), sugiriendo la formación de una nueva ruta de transferencia de energía desde los iones Gd^{3+} hacia los iones Eu^{3+} .

Las razones de decaimiento rápido para todas las muestras de $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$, fueron en menor manera dependientes de la adición de ion Gd^{3+} . Caso contrario que se dio para la razón de decaimiento lento, donde sí se logró apreciar una clara dependencia al adicionar el ion Gd^{3+} . La razón de decaimiento lento, se encuentra fuertemente relacionada con los iones que se encuentran en el interior de la nanopartícula, teniendo ahí la mayor probabilidad de encontrar una serie de interacciones entre los iones Gd^{3+} con los iones Eu^{3+} (Ver figura 3.1.11).

Para los nanofósforos de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Las imágenes por MEB, mostraron que todos los materiales presentaron alta polidispersidad en tamaños y diámetros mucho mayores que los estimados por la ecuación de Scherrer, indicando que estos materiales son policristalinos. Todos los materiales

presentaron como fase cristalina mayoritaria la fase cúbica. Este hecho se confirmó con ayuda de la espectroscopia Raman. Estos materiales también presentaron una intensa emisión roja producto de la relajación del ion Eu^{3+} . La mayor emisión roja se logró a la concentración de 7% de Eu^{3+} (Muestra 5), pero a dicha concentración se observa una clara tendencia a disminuir la luminiscencia (*Quenching*).

La pureza de la emisión roja en todos los nanofósforos se midió mediante la relación de colores rojo y verde (R/G). Las muestras que presentaron el mayor valor de R/G para cada tipo de nanofósforo fueron: la Muestra 2 en los sistemas $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$, con un valor de $R/G = 3.75$, y la muestra 5 en los sistemas $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, con un valor de $R/G = 10.22$. Mostrando claramente que para aplicaciones luminiscentes la emisión con un color rojo lo más puro posible es el $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Esto es consecuencia a que la fase cúbica del Gd_2O_3 tiene una mayor proporción de sitios C_2 (3:1), donde se puede llevar la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, la cual es la responsable en mayor proporción de la emisión roja de este fósforo.

Las simulaciones desarrolladas fueron empleadas en este trabajo para comprender mejor la dinámica luminiscente. Los datos obtenidos tuvieron una excelente aproximación a los datos experimentales. Mostrando así que las rutas de transferencia de energía propuestas para el planteamiento de las ecuaciones de razón, son apropiadas para explicar los fenómenos luminiscentes, observados experimentalmente.

Al comparar los parámetros obtenidos en las simulaciones para los dos materiales se pudo observar que la constante de relajación para el complejo de transferencia de carga (excitando a la CTB) en el sistema $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ es 325.3 s^{-1} y para el sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ es 3659.8 s^{-1} . Los anteriores resultados mostraron que la CTB del Gd_2O_3 se relaja con mayor velocidad que la del $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$, mostrando que el primer sistema transfiere la energía más rápido hacia los iones circundantes o la disipa en forma calor 11 veces más rápido. Para el caso de la relajación transversal del ion Eu^{3+} en el sistema $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ es $664.7/\text{NA} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ y para el sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ es $23.3/\text{NA} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, manifestando así que el primer sistema tiene una menor probabilidad de emitir un fotón en comparación del segundo, esto se expresa disipando mayor cantidad de energía en forma de calor. Finalmente la tasa de transferencia de energía desde la CTB hacia los iones Eu^{3+} es mucho mayor en el sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ($2738.2/\text{NA} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$) en comparación del sistema $\text{ZrO}_2:\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ ($35.3/\text{NA} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$), presentando que la CTB del primer sistema transfiere energía a los iones de Eu^{3+} 77 veces más que el segundo. Lo anterior se ve reflejado en un mayor

número de iones Eu^{3+} excitados lo cual podría generar una mayor emisión o una mayor disipación de energía en forma de calor. Al ver el caso que sea mayor la emisión, una mayor emisión representa una mayor pureza en el color rojo por incrementar en mayor proporción la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$.

El modelo propuesto pudo explicar en forma satisfactoria el inusual comportamiento de la curva experimental (Figura 3.2.16.) como un efecto de la transferencia entre los iones Eu^{3+} ($\text{Eu}^{3+} (\text{S}_6) \rightarrow \text{Eu}^{3+} (\text{C}_2)$), los cuales tienen un efecto favorable para el incremento del tiempo vida, a baja concentración, explicando así el ascenso de la curva. Por otro lado la *back-transfer* junto los procesos competitivos entre iones $\text{Eu}^{3+} (\text{C}_2)$ favorecería la disminución de los tiempos vida, esto se ve a altas concentraciones y explicaría la caída de dicha curva.

5. REFERENCIAS

[Babylevich et al. 2007] Babylevich M, Shamuilia S, Afanas'ev VV, Stesmans A, Laha A, Osten HJ, Fissel J. Investigation of electronic structure at interfaces of crystalline and amorphous Gd_2O_3 thin layers with silicon substrates of different orientations. *Appl Phys Lett* 2007; 90:252101-252103.

[Bazzi et al., 2004] Bazzi R, Flores MA, Louis C, Lebbou K, Zhang W, Dujardin C, Roux S, Mercier B, Lodeux G, Berstein E, Perriat P, Tillement O. Synthesis and properties of europium-based phosphors on the nanometer scale: Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , and $Y_2O_3:Eu$. *J Colloid Interface Sci* 2004; 273:191-197.

[Bouzigues et al., 2011] Bouzigues C, Gacoin T, Alexandrou A. Biological Applications of Rare-Earth Based Nanoparticles. *ACS Nano* 2011; 5:8488–8505.

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

[Buijs et al., 1987] Buijs M, Meyerink A and Blasse G. Energy transfer between Eu^{3+} ions in a lattice with two different crystallographic sites: $Y_2O_3:Eu^{3+}$, $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ and Eu_2O_3 . *Journal of luminiscence*. 1987; 37: 9-20

[Byung et al., 2007] Byung Kee Moon, Il Min Kwon, Jung Hyun Jeong, Chung-Sik Kim, Soung-Soo Yi, Pyoung Suk Kim, Haeyoung Choi, Jung Hwan Kim. Synthesis and luminescence characteristics of Eu^{3+} -doped ZrO_2 nanoparticles. *Journal of Luminescence* 2007; 122–123: 855–857

[Byrd et al., 1999] Byrd RH, Hribar ME, Nocedal J. An interior point algorithm for large-scale nonlinear programming. *SIAM Journal on Optimization* 1999; 9(4):877–900.

[Candal et al., 2004] Candal R, Rodríguez J, Blesa M. Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis, En: M. A. Blesa y B. Sánchez (Eds.), Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, 2 ed. Red CYTED VIII-G/Editorial CIEMAT. Madrid. 2004, p. 79-101.

[Cha et al., 2011] Cha BK, Muralidharan P, Lee SJ, Kim DK, Cho G, Jeon S, Huh Y. Hydrothermal synthesis, structure and scintillation characterization of nanocrystalline Eu^{3+} doped Gd_2O_3

materials and its X-ray imaging applications. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 2011; 652: 212–215.

[Chafin, 2013] Chafin M. Water structure and science. 2013, Disponible en URL en: <http://www.lsbu.ac.uk/water/vibrat.html>

[Chang et al., 2001] Chang JP, Lin LS, Chu K. Rapid thermal chemical vapor deposition of zirconium oxide for metaloxide-semiconductor field effect transistor application. Journal of Vacuum Science & Technology B 2001; 19:1781-1787.

[Chen et al., 2012] Chen D, Wangn Y, Hong M. Lanthanide nanomaterials with photon management characteristics for photovoltaic application. Nano Energy 2012; 1:73-90.

[Coleman et al., 1994] Coleman TF, Li Y. On the convergence of interior-reflective Newton methods for nonlinear minimization subject to bounds. Mathematical Programming 1994; 67:189–224.

[Debasu et al., 2011] Debasu M L, Ananias, Macedo A, Rocha J, and Carlos L. Emission-Decay Curves, Energy-Transfer and Effective-Refractive Index in $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ Nanorods. J. Phys. Chem. C 2011; 115: 15297–15303.

[De la Rosa et al., 2008] De la Rosa E, Solis D, Díaz-Torres LA, Salas P, Angeles-Chavez C, Meza O. Blue-green upconversion emission in $ZrO_2:Yb^{3+}$ nanocrystals. Journal of applied physics 2008; 104:103504.

[Diaz-Torres et al., 2011] Diaz-Torres LA, Meza O, Solis D, Salas P, De la Rosa E. Visible upconversion emission and non-radiative direct Yb^{3+} to Er^{3+} energy transfer processes in nanocrystalline $ZrO_2:Yb^{3+},Er^{3+}$. Optics and Lasers in Engineering 2011; 49: 703–708.

[Dhananjaya et al., 2012] Dhananjaya N, Nagabhushana H, Nagabhushana BM, Rudraswamy B, Shivakumara C, Chakradhar RPS. Spherical and rod-like $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ nanophosphors—Structural and luminescent properties. Bull Mater Sci 2012; 35:519–527.

[Dhananjaya et al., 2010] Dhananjaya N, Nagabhushana H, Nagabhushana BM, Rudraswamy B, Shivakumara C, Chakradhar RPS. Hydrothermal synthesis, characterization and Raman studies of Eu^{3+} activated Gd_2O_3 nanorods. Physica B 2011; 406: 1639–1644.

[García-Solé et al., 2011] García-Solé J, Bausá Le, Jaque D. An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids. John Wiley & Sons, Ltd. Primera edición. Páginas:2-25.

[Ghosh.et al., 2006] Ghosh P, Patra A. Role of Surface Coating in ZrO₂/Eu³⁺ Nanocrystals. Langmuir 2006; 22:6321-6327.

[Ghosh et al., 2007] Ghosh R, Priolkar K R, Patra A. Understanding the Local Structures of Eu and Zr in Eu₂O₃ Doped and Coated ZrO₂ Nanocrystals by EXAFS Study. Journal Physical Chemistry C 2007, 111, 571.

[Gunawidjaja et al., 2011] Gunawidjaja R, Myint T, Eilers H. Stabilization of tetragonal phase in ZrO₂:Eu by rapid thermal heating. Chemical Physics Letters 2011; 515: 122–126.

[Heiroth et al., 2011] Heiroth S, Ghisleni R, Lippert T, Michler J, Wokaun A. Optical and mechanical properties of amorphous and crystalline yttria-stabilized zirconia thin films prepared by pulsed laser deposition. Acta Materialia 2011; 59: 2330–2340.

[Hosokawa et al., 2012] Hosokawa H, Nogi K, Naito M, Yokoyama T. Nanoparticle technology handbook. Elsevier. Segunda edición. 2012. Pág 278-279

[Ibram y Al-Ani, 1994] Ibram A and Al-Ani SKJ. Models of optical absorption in amorphous semiconductors at the absorption edge-A review and re-evaluation. Czechoslovak Journal of Physics 1994; 44:785-797.

[JCPDS 65-2357]

[JCPDS 65-3181]

[JCPDS 65-3182]

[JCPDS 79-1796]

[JCPDS 81-1544]

[Jia et al., 2009] Jia G, Liu K, Zheng J, Song Y, Yang M, You H. Highly Uniform Gd(OH)₃ and Gd₂O₃:Eu³⁺ Nanotubes: Facile Synthesis and Luminescence Properties. J Phys Chem C 2009; 113:6050–6055.

[Liu et al., 2011] Liu H, Wang M, Wang Y, Liang Y, Cao W, Su Y. Ionic liquid-templated synthesis of mesoporous CeO₂-TiO₂ nanoparticles and their enhanced photocatalytic activities under UV or visible light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2011; 223: 157–164.

[López-Luke et al., 2011] López-Luke T, De la Rosa E, Romero VH, Ángles-Chávez C, Salas P. Solvent and surfactant effect on the self-assembly and luminescence properties of ZrO₂:Eu³⁺ nanoparticles. *Applied Physics B Laser and Optics* 2011; 102: 641–649.

[Moon et al., 2007] Moon BK, Kwona IM, Jeonga JH, Kimb CS, Yic SS, Kimd PS, Choid H, Kim JH. Synthesis and luminescence characteristics of Eu³⁺-doped ZrO₂ Nanoparticles. *Journal of Luminescence* 2007; 122: 855-857.

[Naumenko et al., 2008] Naumenko A P, Berezovska N I, Biliy M M, Shevchenko O V. Vibrational Analysis and Raman Spectra of Tetragonal Zirconia. *Physics And Chemistry Of Solid State* 2008; 9: 121-125

[Ninjabdar et al., 2009] Ninjabdar T, Garnweitner G, Börger A, Goldenberg L, Sakhno O, Stumpe J. Synthesis of Luminescent ZrO₂:Eu³⁺ Nanoparticles and Their Holographic Sub-Micrometer Patterning in Polymer Composites. *Advance Functional Materials* 2009; 19: 1819–1825.

[Noda et al., 2007] Noda LK, Gonçalves RS, de Borba SM, Silveira JA. Raman spectroscopy and thermal analysis of sulfated ZrO₂ prepared by two synthesis routes. *Vibrational Spectroscopy* 2007; 44:101-107.

[Ohta y Robertson, 2005] Ohta N, Robertson A R, *Colorimetry Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Ltd., pp. 63–114, 2005

[Patra et al., 1999] Patra A , Sominska E, Ramesh S, Koltypin Y, Zhong Z, Minti H, Reisfeld R, Gedanken A. Sonochemical Preparation and Characterization of Eu₂O₃ and Tb₂O₃ Doped in and Coated on Silica and Alumina Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B* 1999; 103:3361-3365.

[Patra et al., 2002] Patra A, Friend CS, Kapoor R, Prasad PN. Upconversion in Er³⁺:ZrO₂ Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B* 2002; 106:1909-1912.

[Pavitra y Yu, 2013] Pavitra E y Yu JS A facile large-scale synthesis and luminescence properties of Gd₂O₃:Eu³⁺ nanoflowers. *Materials Letters* 2013; 90:134–137.

- [Quan et al., 2005] Quan Z, Wang L, Lin J. Synthesis and characterization of spherical $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ phosphors by spray pyrolysis process. *Materials Research Bulletin* 2005; 40: 810–820.
- [Rajan y Gopchandran, 2009] Rajan G, Gopchandran KG. Enhanced luminescence from spontaneously ordered $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ based nanostructures. *Applied Surface Science* 2009; 255: 9112–9123.
- [Schanda, 2007] Schanda, J. *Colorimetry: Understanding the CIE System*. Wiley-Interscience. 2007.
- [Siu y Stokes, 1999] Siu GG and Stokes MJ. Variation of fundamental and higher-order Raman spectra of ZrO_2 nanograins with annealing temperature. *Physical Review B* 1999; 59:3173-3179.
- [Skoog et al., 2001] Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. *Principios de análisis instrumental*. McGraw-Hill. Quinta Edición 2001; páginas:359-361.
- [Soares et al., 2011] Soares MRN, Peres CNM, Ferreira N., Fernandes AJS, Monteiro T, Costa FM. Structural and optical properties of europium doped zirconia single crystals fibers grown by laser floating zone. *Journal of applied physics* 2011; 109:013516.
- [Srinivasana et al, 1991] Srinivasana R, De Angelisa RJ, Ica Gene, Davisa BH. Identification of tetragonal and cubic structures of zirconia using synchrotron x-radiation source. *Journal of Materials Research* 1991; 6:1287-129.
- [Svelto et al., 2007] Svelto O, Longhi S, Valle G, Kück S. “Laser and coherent light sources”. In *Handbook of lasers and optics*, Träger F. Springer. Primera edición. 2007. Página 616.
- [Tong et al, 2008] Tong T, Zhang J, Tian B, Chen F, He D. Preparation and characterization of anatase TiO_2 microspheres with porous frameworks via controlled hydrolysis of titanium alkoxide followed by hydrothermal treatment. *Materials Letters* 2008; 62: 2970–2972.
- [Wang et al., 2011] Wang M, Abbineni G, Clevenger A, Mao Ch, Xu S. Upconversion nanoparticles: synthesis, surface modification and biological applications. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* 2011; 7:710–729.
- [Xu et al., 2008] Xu L, Weia B, An W, Lü Z, Gao H, Zhang Y, Zhang Z. Effects of sucrose concentration on morphology and luminescence performance of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ nanocrystals. *Journal of Alloys and Compounds* 2008; 460:524–528.

[Xue et al., 2013] Xue Yang, Qunjun Li, Zhaodong Liu, Xue Bai, Hongwei Song, Mingguang Yao, Bo Liu, Ran Liu, Chen Gong, Shuangchen Lu, Zhen Yao, Dongmei Li, Jing Liu, Zhiqiang Chen, Bo Zou, Tian Cui, and Bingbing Liu. Pressure-Induced Amorphization in Gd₂O₃/Er³⁺ Nanorods. *Journal of Physical Chemistry C* 2013; 117: 8503–8508.

[Zhang et al., 2011] Zhang J, Yan S, Yuan M, Wang X, Li C. UV Raman spectroscopic study on the surface phase of ZrO₂ modified with Nd₂O₃. *Materials Letters* 2011; 65:201-204.