CENTRO DE INVESTIGACIONES EN OPTICA A.C.

Estudio de las propiedades luminiscentes de óxidos nanocristalinos dopados con Europio (Eu^{3+}), Terbio (Tb^{3+}) y Tulio (Tm^{3+})

Presenta:

M. en C. Victor Hugo Romero Arellano

COMO REQUERIMIENTO PARA OBTENCION DEL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS (OPTICA)

ASESOR DE TESIS:

Dr. Elder De la Rosa Cruz (CIO)

CO-ASESOR DE TESIS

Dr. Pedro Salas Castillo (CFATA-UNAM)

León Gto. Méx. Marzo 2012

9 Marzo 2012

Versión definitiva que incluye cambios sugeridos por revisores de Tesis.

Vo. Bo.
Asesor de Tesis.

Dr. Elder de la Rosa Cruz.

Dedicatoria.

A mi Esposa e hijo:

Ana Luisa Hernández Arciniaga.
Bruno Mateo Romero Hernández.

A mis Padres:

José Luís Romero Rivas.
Virginia Arellano Varela.

Agradecimientos:

Agradezco ampliamente a mi asesor Dr. Elder de la Rosa Cruz por su invaluable enseñanza, y a mi co-asesor el Dr. Pedro Salas Castillo por su apoyo durante el desarrollo de la tesis.

A todas las autoridades y personal del CIO por haberme abierto sus puertas. A la Dirección de Formación Académica, en especial a la Lic. Guillermina Muñiz Palancares y a todos los maestros que fueron parte de mi formación. A Martín Olmos López por su apoyo en el laboratorio.

Al CONACYT, por la beca de doctorado otorgada sin la cual no hubiera sido posible realizar este trabajo y a la red de Nanociencia y Nanotecnología del CONACYT por su apoyo económico.

Al Dr. Luis Armando Díaz Torres por su apoyo incondicional, sus invaluables comentarios y sugerencias. Al Dr. Marcelino Barboza Flores y Dr. Efraín Mejía Beltrán por sus aportes en la revisión de esta Tesis.

Un agradecimiento a todos mis compañeros del grupo de Nanomateriales en especial a Dra. Tzarara López Luke por su participación directa en esta tesis, así como al Dr. David O. Solís Santana, Dr. Haggeo Desirena E, Dr. Luis O. Meza Espinoza y Dr. Rubén Rodríguez Rojas (U. de G).

A la Universidad de Texas en San Antonio USA. (UTSA) Por haberme abierto sus puertas en especial al Dr. Miguel José Yacaman y Dr. Fidel Santamaría por su apoyo y enseñanza, y compañeros de estancia Dra. Alma Vázquez Durán, Dr. Jesús Velázquez Salazar y Dr. Rodrigo Esparza Muñoz.

También agradezco a todos y cada uno de mis compañeros del CIO que estuvieron acompañándome durante mi estancia en esta Institución.

Resumen.

Se presenta el estudio de propiedades ópticas, morfológicas y estructurales de óxidos nanocristalinos de Y_2O_3, ZrO_2 y $BaZrO_3$, dopados y codopados con los lantánidos Europio (Eu^{3+}), Terbio (Tb^{3+}) y Tulio (Tm^{3+}) para la emisión de los colores primarios (rojo, verde y azul) bajo excitación UV. Se demostró que es posible relacionar cambios en la razón de las bandas de emisión del Eu^{3+} ($^7F_1/^7F_2$) con cambios en la composición de las fase cristalina del nanocristal para el caso de ZrO_2. Se obtuvo que en el caso de $BaZrO_3$, la emisión del Eu^{3+} es más ancha de lo típicamente reportado y está formada por las emisiones de las transiciones $^7F_0$, $^7F_1$ y $^7F_2$ lo que mejora las posibilidades en la sintonización del color. Además, se obtuvo con esta estructura emisión azul centrada en 427 nm proveniente de la matriz con una intensidad dos órdenes de magnitud más grande que el azul obtenido con Tm^{3+}. Más aún, la combinación de los iones Eu^{3+}, Tb^{3+} y Tm^{3+} hizo posible mejorar la emisión en 542 nm del Tb^{3+} en dos órdenes de magnitud mayor que el Tb solo. Con el $BaZrO_3$:Eu^{3+},Tb^{3+},Tm^{3+} se obtuvo luz blanca con coordenadas de color X=0.29, Y=0.32, mediante combinación de las bandas de luminiscencia RGB. La señal roja más intensa se obtuvo para la $Y_2O_{3:}$ Eu^{3+} 3% mol con 47% de eficiencia cuántica externa, mientras que el verde y el azul se obtuvieron para el $BaZrO_{3:}Tb^{3+}$ 3% mol y $BaZrO_{3:}Tm^{3+}$ 3% mol respectivamente. Las muestras analizadas en este trabajo se realizaron bajo el proceso de síntesis hidrotermal con el que se logró un control en la morfología, tamaño y estructura cristalina. La estructura cristalina fue investigada por difracción de rayos-X. En el caso de la ZrO_2 se obtuvo una mezcla de fase monoclínica y tetragonal determinada por la concentración del ion dopante, mientras que para Y_2O_3 y $BaZrO_3$, se obtuvo una fase cúbica independiente del ion dopante y su concentración. La morfología y tamaño de cristal fue estudiada mediante microscopía electrónica SEM, TEM y HRTEM, con lo cual se pudo identificar y proponer el proceso de crecimiento de morfologías de barras para Y_2O_3, nanopartículas cuasiesféricas para ZrO_2 y poliedros para $BaZrO_3$. Los resultados de este trabajo ubican a estos materiales con alta eficiencia en la emisión de los colores primarios y generación de luz blanca con posibles aplicaciones en fuentes de luz y dispositivos luminiscentes como pantallas.

“He redactado esta carta más extensa de lo usual porque carezco de tiempo para escribirla más breve”.
(Blaise Pascal, 1623-1661)

Prefacio

Vivimos en un lugar donde somos y estamos rodeados de materia. Históricamente el hombre comenzó a estudiar la materia para seleccionar el tipo de piedra que le podría servir para crear herramientas y armas para cazar. Desde entonces la tarea de estudiar, comprender y manipular los materiales ha dado como resultado una constante evolución del entrono y medio ambiente del hombre y ha permitido desarrollar la tecnología actual.

Los Filósofos Griegos son quienes introducen el término “átomo” para referirse a lo que se creía como la partícula más pequeña en que se puede dividir la materia. Mucho más de dos mil años después hemos comenzado a profundizar en el entendimiento de la materia a esa escala. Richard Feynman, en su lectura de 1959, fue uno de los pioneros en visualizar la manipulación de la materia a escalas atómicas creando así el preámbulo de lo que es la nanotecnología, pero es hasta los años 1980s cuando la nanotecnología da inicio como una rama de investigación.

Los primeros estudios revelan que las propiedades físicas, ópticas, magnéticas, químicas, eléctricas y mecánicas, de los nanomateriales difieren con las propiedades de los materiales macroscópicos. Estas novedosas propiedades prometen abrir las puertas para el desarrollo de nueva tecnología que hasta hace algunos años era inconcebible, y sin duda alguna tendrá un enorme impacto en lo económico, social y tecnológico de las siguientes generaciones.

Desde los primeros estudios se reveló que las propiedades ópticas de nanomateriales son magnificadas con respecto a los materiales en bulto, estas

novedosas propiedades se deben en gran parte a dos fenómenos, uno de ellos es la alta razón de superficie/volumen; es decir, debido al tamaño la cantidad de átomos que se encuentra en la superficie aumenta en relación al número de átomos total del cristal, esto da como resultado un aumento en la dispersión en sistemas nanocristalinos. El otro fenómeno se da en los metales y semiconductores y este se refiere básicamente a que una nanopartícula tiene un tamaño comparable con la longitud de onda de Broglie.

Entre las propiedades Ópticas, un extenso estudio está centrado en la fabricación y el entendimiento de los procesos de emisión de los materiales luminiscentes para emisión de los tres colores primarios rojo, verde y azul. Así como la generación de luz blanca por combinación de los mismos. Las propuestas de estos tipo de materiales es inmensa sin embargo los materiales que existen en el mercado actual no son del todo óptimos, incluso actualmente existe el problema de generar la banda azul de manera eficiente, esto se debe a que este color es el más energético y la búsqueda de su optimización continúa vigente. Si añadimos además algunas de las desventajas comunes como el deterioro del brillo con el tiempo, la razón energía de consumo/emisión, costo de producción y contaminación del medio ambiente, todos estos motivos hacen que la investigación en torno a estos materiales sea permanente. Actualmente, existen numerosos grupos de investigación que han desarrollado diversos métodos de síntesis que permiten explorar diferentes redes cristalinas con gran variedad en tipo, tamaños y morfologías, sin embargo, el entendimiento de la relación de la luminiscencia y estos parámetros no se ha cubierto de manera total. De esta manera en la presente tesis, se reporta el estudio morfológico, estructural y propiedades ópticas de óxidos nanoestructurados (Y_2O_3, ZrO_2 y $BaZrO_3$) dopados y codopados con Eu^{3+}, Tb^{3+} y Tm^{3+} elaborados bajo el proceso de síntesis hidrotermal, con el fin de perseguir los siguientes objetivos:

- Elaborar materiales nanoestructurados con diferentes morfologías

- Para cada uno de los materiales sintetizados, comprender y generar de manera individual la luminiscencia de los tres colores primarios: Rojo, Verde y Azul (RGB: Red, Green, Blue).
- Buscar e identificar los parámetros y condiciones de síntesis que mas favorezcan en la luminiscencia (RGB), con especial interés en la mejora de la banda azul.
- Generar luz blanca mediante combinación de bandas RGB, en sistemas codopados.
- Producir materiales luminiscentes sintonizables mediante sistemas codopados.
- Comparar la luminiscencia de las tres matrices y relacionarlo con su estructura y su morfología.

En este sentido el trabajo se divide en un capítulo introductorio, cuatro capítulos de desarrollo y un último capítulo de conclusiones que se desglosan de la siguiente manera:

En el *Capítulo 1.* Se abordan los conceptos generales de nanomateriales, su síntesis y su caracterización óptica, morfológica y estructural. Se definen además el concepto de cristal y su clasificación. Es también definido en términos generales el fenómeno de luminiscencia. Todos estos conceptos son indispensables debido a su intervención directa en cada uno de los capítulos posteriores de esta tesis.

En el *Capítulo 2.* Se describe el proceso de síntesis de nanobarras de $Y_2O_3:Ln^{3+}$ (Ln^{3+}= Eu^{3+}, Tb^{3+}, Tm^{3+}), se hace un análisis de su estructura cristalina y la propuesta del mecanismo de crecimiento del cristal. Finalmente se presenta el estudio de las propiedades luminiscentes de este material bajo excitación UV.

En el *Capítulo 3.* Se describe el proceso de síntesis de nanopartículas cuasiesféricas de $ZrO_2:Ln^{3+}$ (Ln^{3+}= Eu^{3+}, Tb^{3+}, Tm^{3+}), se hace énfasis en el análisis de su estructura cristalina en función del ion dopante y su concentración,

Finalmente se presenta el estudio de las propiedades luminiscentes de este material bajo excitación UV.

En el *Capítulo 4.* Se describe el proceso de síntesis de poliedros de $BaZrO_3:Ln^{3+}$ (Ln^{3+}= Eu^{3+}, Tb^{3+}, Tm^{3+}), se hace un análisis de su estructura cristalina. Se presenta el estudio de las propiedades luminiscentes de este material bajo excitación UV en el cual destaca una importante aportación en la emisión de la banda azul.

En el *Capítulo 5.* Se realiza un comparativo entre las tres matrices cristalinas, de las intensidades de señal en cada uno de los colores, se presenta además, la caracterización luminiscente de muestras codopadas, en la que se discute el proceso de luminiscencia. En este capítulo destaca la sensibilización de la banda verde, así como la sintonización de color y generación de luz blanca en muestras codopadas.

En el *Capítulo 6.* Finalmente en este capítulo se discuten las conclusiones generales de este trabajo, así mismo se enlistan los trabajos publicados y participación en congresos derivados de esta tesis.

Contenido.

PAGINA

CAPITULO 1: Materiales nanoestructurados

(Conceptos generales) 01

1.1.- Nanomateriales 02

1.2.- Síntesis de nanomateriales 06

1.2.1.- Síntesis hidrotermal 07

1.3.- Caracterización estructural y morfológica 10

1.3.1.- Estructura cristalina y defectos 10

1.3.2.- Difracción de rayos-X (DRX) 12

1.3.3.- Microscopía (SEM, TEM, HRTEM) 14

1.4.- Luminiscencia 15

1.4.1.- Fotoluminiscencia 15

1.4.2.- Caracterización óptica 17

1.5.- Referencias 19

CAPITULO 2: Síntesis, estructura, morfología y propiedades luminiscentes de $Y_2O_3:Ln^{3+}$ ($Ln^{3+}=Tm^{3+}$, Tb^{3+}, Eu^{3+}) 23

2.1.- Introducción 24

2.2.- Síntesis de nanobarras de $Y_2O_3:Ln^{3+}$ 25

2.3.- Caracterización estructural y morfológica 26

2.3.1.- Difracción de rayos-X (DRX) 26

2.3.2.- Caracterización morfológica (SEM, HRTEM) 27

2.4.- Propiedades luminiscentes de $Y_2O_3:Ln^{3+}$ 30

2.4.1.- Luminiscencia del Ion Eu^{3+} 30

2.4.2.- Luminiscencia del Ion Tb^{3+} 34

2.4.3.- Luminiscencia del Ion Tm^{3+} 37

2.5.- Conclusiones 40

2.6.- Referencias 41

CAPITULO 3: Síntesis, estructura, morfología y propiedades luminiscentes de $ZrO_2:Ln^{3+}$ ($Ln^{3+}=Tm^{3+}$, Tb^{3+}, Eu^{3+}) 43

3.1.- Introducción 44

3.2.- Síntesis de nanopartículas de $ZrO_2:Ln^{3+}$ 45

3.3.- Caracterización estructural y morfológica 46

3.4.- Propiedades luminiscentes de $ZrO_2:Ln^{3+}$ 51

3.4.1.- Luminiscencia del Ion Eu^{3+} 53

3.4.2.- Luminiscencia del Ion Tb^{3+} 61

3.4.3.- Luminiscencia del Ion Tm^{3+} 64

3.5.- Conclusiones 67

3.6.- Referencias 68

CAPITULO 4: Síntesis, estructura, morfología y propiedades luminiscentes de $BaZrO_3:Ln^{3+}$ ($Ln^{3+}=Tm^{3+}$, Tb^{3+}, Eu^{3+}) **70**

4.1.- Introducción 71

4.2.- Síntesis de poliedros de $BaZrO_3:Ln^{3+}$ 72

4.3.- Caracterización estructural y morfológica 73

4.3.1.- Difracción de rayos-X (DRX) 73

4.3.2.- Caracterización morfológica (SEM, HRTEM) 75

4.4.- Propiedades luminiscentes de $BaZrO_3:Ln^{3+}$ 76

4.4.1.- Luminiscencia del Ion Eu^{3+} 76

4.4.2.- Luminiscencia del Ion Tb^{3+} 78

3.4.3.- Luminiscencia del Ion Tm^{3+} 82

4.5.- Conclusiones 89

4.6.- Referencias 90

CAPITULO 5: Comparación de propiedades luminiscentes y morfológicas de polvos cerámicos de Y_2O_3, ZrO_2, $BaZrO_3$ dopadas y codopadas con tierras raras **92**

5.1.- Introducción. 93

5.2.- Morfología, fase cristalina, tamaño y eficiencia de síntesis 94

5.3.- Comparativo de intensidad de señal 95
5.3.1.- Luminiscencia del Ion Eu^{3+} 96
5.3.2.- Luminiscencia del Ion Tb^{3+} 98
5.3.3.- Luminiscencia del Ion Tm^{3+} 99
5.4.- Sistemas codopados 101
5.5.- Conclusiones. 110
5.6.- Referencias 112

CAPITULO 6: Conclusiones generales 113
6.1.- Conclusiones generales 114
6.1.1. Método de síntesis 114
6.1.2. Morfología y cristalinidad 114
6.1.3. Luminiscencia 115
6.2.- Trabajo futuro 117
6.3.- Publicaciones 118

Lista de figuras

Figuras **Página**

Figura 1.1 Esquema del proceso de síntesis hidrotermal con un tratamiento de calcinado a 1000° C. 8

Figura 1.2 Ruta de calcinado para: **a)** ZrO_2 y **b)** Y_2O_3 y $BaZrO_3$ 9

Figura 1.3 a) Ejemplo de algunas de las principales celdas unitarias de cristales, b) índices de posiciones cristalinas, c) índices de direcciones cristalinas, d) índices de planos cristalinos (Índices de Miller). 12

Figura 1.4 Difracción de rayos-X al interactuar con un material de estructura cristalina. 13

Figura 1.5 Diagrama de energías del proceso de luminiscencia. 16

Figura 1.6 Configuración de equipo espectrofotómetro Spectra-Pro 2300i con fuente de luz Xenón. 18

Figura 2.1 Patrón de difracción de rayos-X de nano-barras de Y_2O_3: Ln^{3+} (Ln= Eu^{3+}, Tb^{3+}, Tm^{3+}) dopadas al 3, 0.2 y, 0.3 % mol respectivamente. Patrón de picos correspondientes a una fase cúbica de acuerdo a la tarjeta JCPDS 41-1105 . . . 27

Figura 2.2 Imagen SEM de nanobarras de Y_2O_3:Ln^{3+}. a) Coexistencia de barras y partículas de forma irragular, b) imagen con acercamiento que revela forma predominante de barras cuadrada. (Inserción muestra distribución de longitud de las barras) 28

Figura 2.3 Esquema del proceso de crecimiento de nanobarras de Y_2O_3:Ln^{3+} bajo método hidrotermal. 29

Figura 2.4 Imágenes de proceso de formación de nano-barras de Y_2O_3:Ln^{3+}. a) Formación de micelas, b) y c), auto-ensamblado de nanopartículas, d) y e) suavizado de bordes por proceso de calcinado, f) HRTEM, superficie altamente cristalina. 29

Figura 2.5 a) Espectro de excitación para emisión centrada en 610 nm, b) espectro de emisión de nanobarras de Y_2O_3:Eu^{3+} dopadas a diferentes

concentraciones (0.1, 0.5, 1.0, 2.0 y 3.0 % mol). La inserción muestra una foto de la emisión en rojo. (λ_{exc} 253 nm) 31
Figura 2.6 Diagrama de niveles de energía de nanobarras de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ se muestra la dinámica de relajación excitando a 253 nm 32
Figura 2.7 a) Señal de emisión integrada de nano-barras de $Y_2O_3:Eu^3$ como función de la concentración del dopante bajo excitación de 253, 280 y 395 nm. . 33
Figura 2.8 Espectro de excitación para muestras de $Y_2O_3:Tb^{3+}$ centrado para una emisión en 542 nm. 35
Figura 2.9 b) Espectro de luminiscencia de nanobarras de $Y_2O_3:Tb^{3+}$ a) 0.5 % mol, b) 0. 2 % mol, c) 0.05 % mol, y d) 0.02 % mol, bajo 305 nm de excitación. La inserción muestra una foto de la emisión verde. 35
Figura 2.10 Diagrama de niveles de energía de nanobarras $Y_2O_3:Tb^{3+}$ se muestra la dinámica de relajación excitando a 304 nm 36
Figura 2.11 Señal de emisión integrada de nanobarras de $Y_2O_3:Tb^3$ como función de la concentración del dopante bajo excitación de 304 nm. 37
Figura 2.12 Espectro de luminiscencia de nano-barras de $Y_2O_3:Tm^{3+}$ a diferentes concentraciones del ión Tm^{3+} bajo excitación de 355 nm. La inserción muestra una foto de la emisión azul. 38
Figura 2.13 Señal de emisión integrada de nano-barras de $Y_2O_3:Tm^3$ como función de la concentración del dopante bajo excitación de 355 nm 39
Figura 2.14 Diagrama de niveles de energía de nanobarras de $Y_2O_3:Tm^{3+}$ se muestra la dinámica de relajación excitando a 355 nm. 39
Figura 3.1 Patrón de difracción de rayos-X (DRX) de nanopartículas de $ZrO_2:Eu^{3+}$ al 2 % mol, preparada a diferentes razones de H_2O/EtOH con y sin surfactante preparadas a 1000°C, a) Mrp=0 y H_2O, b)Mrp=0 y EtOH, c) Mrp=0.0082 y EtOH, d) Mrp=0.0082 y 50/50 vol%, e) Mrp= 0.0082 y 50/50 vol% a 800 °C 47
Figura 3.2 Difracción de Rayos-X de muestras de $ZrO_2:Ln^{3+}$, Tb^{3+}, Tm^{3+} y Eu^{3+}. 48
Figura 3.3 Imagen TEM: Muestras de: a) ZrO_2 en H_2O sin surfactante, b) $ZrO_2:Ln^{3+}$. Con 50/50 vol% (agua/etanol) a 1000 °C con Mrp=0.0082, c) ZrO_2 en etanol sin surfactante y d) ZrO_2 con Mrp=0.0082. 50

Figura 3.4 Espectro de excitación para muestras de nanocristales de $ZrO_2:Eu^{3+}$ centrado para una emisión en λ_{emi} = 612 nm. 51
Figura 3.5 Espectro de emisión de nanocristales de $ZrO_2:Eu^{3+}$ a una razón de surfactante de Mrp=0.0082, T_h=80 ^oC, calcinadas a 1000 ^oC y diferentes composiciones de solvente. a) H_2O; b) EtOH; c) Mrp=0 y EtOH; d) EtOH y T_h=200^oC; e) 50/50 vol%; f) 50/50 vol%, T_a=800^oC. 53
Figura 3.6 Espectro de luminiscencia de muestras de de ZrO_2: Eu^{3+} a) 0.5 % mol, b) 1 % mol, c) 2 % mol, y d) 3 % mol. Recuadro agregado: Foto representativa de la emisión de estas muestras. 54
Figura 3.7 Diagrama de energías de ZrO2:Eu^{3+} bajo excitación UV. 55
Figura 3.8 Señal integrada en función de Eu^{3+} % mol de muestras de ZrO_2. 58
Figura 3.9 Tiempos de decaimiento de la señal emitida de la muestra ZrO2:Eu^{3+}, para emisión de 606 nm y 613 nm. 59
Figura 3.10 Espectro de emisión de muestras de $ZrO_2:Tb^{3+}$ dopadas a diferente concentración, a) 0.002 % mol, b) 0.02 % mol, c) 0.5 % mol, d) 1.0 % mol, y e) 2.0 % mol. La inserción muestra una foto de emisión verde representativa de estas muestras. 62
Figura 3.11 Señal integra en función de la concentración de Tb % mol para muestras de ZrO_2. 62
Figura 3.12 Espectro FTIR de ZrO_2, a) etanol/agua 50/50 vol%, b) H_2O, c) EtOH, d) 50/50 vol% y Tc=800°C. 64
Figura 3.13 Espectro de emisión de $ZrO_2:Tm^{3+}$ dopado a diferentes concentraciones, a) 0.002 % mol, b) 0.02 % mol, c) 0.5 % mol, d) 1.0 % mol, y e) 2.0 % mol. La foto agregada muestra la emisión azul característica de estas muestras. 65
Figura 3.14 Señal integrada de las bandas de emisión en función de Tm^{3+} % mol, de muestras de ZrO_2. 66
Figura 3.13 Diagrama de energías para muestra de $ZrO_2:Tm^{3+}$ bajo excitación UV. 67
Figura 4.1 Difracción de rayos-X, de muestras de $BaZrO_3:Tm^{3+}$, a) 0.02 % mol, b) 1 % mol, c) 3 % mol. Picos de difracción dominantes correspondientes a la fase

cúbica de $BaZrO_3$ de acuerdo a tarjeta JCPD 6-0399, picos marcados con * indican segregación de ZrO_2 monoclínica. 74
Figura 4.2 Difracción de Rayos-X, de muestras de $BaZrO_3:Eu^{3+}$, a) 0.5 % mol, b) 1 % mol, c) 3 % mol. Y $BaZrO_3:Tb^{3+}$, d) 0.02 % mol, e) 1 % mol, f) 3 % mol. Picos de difracción dominantes correspondientes a la fase cúbica de $BaZrO_3$ de acuerdo a tarjeta JCPD 6-0399. 74
Figura 4.3 Micrografías SEM de una muestra típica de $BaZrO_3$. Se observa el tamaño promedio de 1.8 μm de vértice a vértice y 600 nm de lado. d) Región representativa de la alta eficiencia en la producción de poliedros de $BaZrO_3$. . . . 75
Figura 4.4 Espectro de excitación de poliedros de $BaZrO_3:Eu^{3+}$ para la emisión centrada en 607 nm. 76
Figura 4.5 Espectro de emisión para bajo excitación a 606 nm para muestras de $BaZrO_3:Eu^{3+}$ (3,2,1,0.5 % mol.) 78
Figura 4.6 Espectro de excitación para muestras de $BaZrO_3:Tb^{3+}$ (3, 0.5, 0.2 % mol) centrado para una emisión de 542 nm 79
Figura 4.7 Espectro de emisión de muestras de $BaZrO_3$ sin dopar y dopadas al Tb^{3+} (0.02, 0.2, 0.5, 1 y 3 % mol) bajo excitación de 280 nm 80
Figura 4.8 Diagrama de niveles de energías para muestras de $BaZrO_3:Tb^{3+}$ bajo excitación UV. 81
Figura 4.9 Espectro de emisión de muestras de $BaZrO_3$ sin dopar y dopadas con Tm^{3+} al 0.2, 0.5, 1, 2, 3 y 5 % mol, bajo excitación UV a 266 nm. 83
Figura 4.10 Señal integrada en función de la concentración del ion Tm^{3+} de muestras de $BaZrO_3$. 83
Figura 4.11 Espectros de excitación de muestras de $BaZrO_3$ sin dopar y dopadas con Tm^{3+} al 3 % mol centradas para una emisión de a) 427 nm, b) 452 nm, c) 488 nm, d) 655, e) 830 nm. 85
Figura 4.12. Diagrama de energías para muestras de $BaZrO_3:Tm^{3+}$, bajo excitación UV. 87
Figura 4.13 Luminiscencia de muestras de $BaZrO_3$: Tm^{3+} (0.2, 0.5, 1, 2, 3, 5 % mol) bajo excitación 355 nm. 88

Figura 5.1 Imágenes representativas de las morfologías y tamaños de las muestras estudiadas. a) Nanopartículas cuasiesféricas de ZrO_2, b) nano-barras de Y_2O_3, c) poliedros de $BaZrO_3$. 95
Figura 5.2 Espectro de emisión de Y_2O_3:Eu^{3+} 3 % mol excitada a λ=253nm, $BaZrO_3$:Eu^{3+} 3 % mol excitada a λ=266 nm, ZrO_2:Eu^{3+} 3 % mol excitada a λ=256nm. En la inserción se grafica la integral de la señal de cada una de las muestras. 97
Figura 5.3 a) Imagen TEM. Nanopartículas cuasiesféricas de Y_2O_3. b) Espectro de emisión de muestras de Y_2O_3:Eu^{3+} 3 % mol con morfología de barras y nanopartículas excitadas a 253 nm 98
Figura 5.4 Espectro de emisión de Y_2O_3:Tb^{3+} 0.2 % mol excitada a λ=305 nm, $BaZrO_3$:Tb^{3+} 3 % mol excitada a λ=280 nm, ZrO_2:Tb^{3+} 0.5 % mol excitada a λ=263 nm. En la inserción se grafica la integral de la señal de cada una de las muestras. 99
Figura 5.5 Espectro de emisión de Y_2O_3:Tm^{3+} 0.3 % mol, $BaZrO_3$:Tm^{3+} 3 % mol y ZrO_2:Tm^{3+} 0.2 % mol, excitados a λ=355 nm. En la inserción se grafica la integral de la señal de cada una de las muestras. 100
Figura 5.6 Espectro de emisión de $BaZrO_3$:Tm^{3+} 3 % mol bajo excitación de λ=355 nm y de λ=266 nm. 101
Figura 5.7 Espectro de emisión de $BaZrO_3$:Eu^{3+} (x), Tb^{3+} 3%mol, Tm^{3+} 3% mol. (x=0.01, 0.1, 1, 2 % mol), bajo excitación de 248 nm 102
Figura 5.8 Diagrama de energías de muestras $BaZrO_3$: Eu^{3+} (x% mol), Tb^{3+} 3 % mol, Tm^{3+} 3 % mol. (x=0.001, 0.1, 1, 2 % mol), bajo excitación UV. 103
Figura 5.9 Espectro de emisión de $BaZrO_3$:Eu^{3+} (x), Tb^{3+} 3 % mol, Tm^{3+} 3 % mol. (x=0.01, 0.1, 1, 2 % mol), bajo excitación de 260 nm. 106
Figura 5.10 Espectro de emisión de $BaZrO_3$: Tb^{3+} 3 % mol, Tm^{3+} 3 % mol, Eu^{3+} 1% mol, $BaZrO_3$: Tb^{3+} 3 % mol, $BaZrO_3$: Tb^{3+} 3% mol, Eu^{3+} 1% mol, bajo excitación de 248 nm. 107
Figura 5.11 Espectros de emisión correspondiente a la sintonización de color variando longitud de onda de excitación aplicado a la muestra de $BaZrO_3$: Tb^{3+} 3 % mol, Tm^{3+} 3 % mol, Eu^{3+} 0.1 % mol, (a,c,d,e) y cambio de coordenada de color

variando concentración de iones b) $BaZrO_3$: Tb^{3+} 3 % mol, Tm^{3+} 3 % mol, Eu^{3+} 0.5 % mol, f) $BaZrO_3$: Tb^{3+} 3 % mol, Tm^{3+} 3 % mol , Eu^{3+} 1 % mol excitada a 280 nm. 108

Figura 5.12 Mapa de colores del sistema CIE. Diferentes puntos señaladas como ejemplo de sintonización de muestras codopadas de $BaZrO_3$: Tb^{3+} 3% mol, Tm^{3+} 3 % mol, Eu^{3+} 0.1 % mol, excitadas a diferentes longitudes de onda. 111

Figura 5.13 Gama de colores obtenidas de muestras dopadas y co-dopadas con los iones Eu^{3+}, Tb^{3+}, Tm^{3+} bajo excitación UV. a) Y_2O_3:Eu^{3+} 3% mol, exc=253 nm, b) $BaZrO_3$: Tb^{3+} 3% mol, Tm^{3+} 3% mol, Eu^{3+} 0.1% mol. exc=248 nm, c) $BaZrO_3$: Tm^{3+} 3% mol, exc. 266 nm, d) $BaZrO_3$: Tb^{3+} 3% mol, Tm^{3+} 3% mol, Eu^{3+} 0.1% mol. exc=262 nm. 110

Lista de tablas

Tablas Página

Tabla 1.1 Sistemas cristalinos. 11

Tabla 3.1 Tiempo de decaimiento efectivo para muestras $ZrO_2:Eu^{3+}$ para una emisión centrada en 606 nm, característica para fase tetragonal, y emisión centrada en 613 nm característica de fase monoclínica. 60

CAPITULO 1

Materiales nanoestructurados: Conceptos generales

1.1 Nanomateriales
1.2 Síntesis de nanomateriales
1.3 Caracterización estructural y morfológica
1.4 Luminiscencia
1.5 Referencias

1.1 Nanomateriales

En Diciembre de 1959 en una de sus célebres charlas Richard Feynman se refirió por primera vez a la posibilidad de manipular y controlar la materia a nivel atómico [1], un par de décadas después en los 1980´s surge el desarrollo de una nueva generación de microscopios como el Scanning Tunneling Microscope (STM) y el Atomic Force Microscope (AFM) que permiten resoluciones a nivel atómico [2,3], paralelamente múltiples instituciones de Investigación de diferentes partes del mundo comienzan a desarrollar nuevas técnicas de síntesis de materiales nanoestructurados, naciendo de esta manera la Nanotecnología como una rama multidisciplinaria de investigación.

La *US National Science and Technology* Council define la Nanotecnología de la siguiente manera:

"*The essence of nanotechnology is the ability to work at the molecular level, atom by atom, to create large structures with fundamentally new molecular organization. The aim is to exploit these properties by gaining control of structures and devices at atomic, molecular, and supramolecular levels and to learn to efficiently manufacture and use these devices*". [4]

"*La esencia de la nanotecnología es la habilidad de trabajar a nivel molecular, átomo por átomo, para crear grandes estructuras con organización molecular fundamentalmente nueva. El objetivo es explotar estas propiedades teniendo el control de estructuras y dispositivos a escala atómica, molecular y supramolecular y aprender a fabricar de manera eficiente y usar estos dispositivos*."

El prefijo "nano", se refiere a la escala $1x10^{-9}$ m, esto es una milmillonésima parte de un metro. Refiriéndonos a la materia, un átomo mide alrededor de 1 Å ($1x10^{-10}$ m). Se ha definido como **nanomaterial** al arreglo de átomos o moléculas con dimensiones en el rango de 0 a 100 nm [5], que presentan propiedades únicas no presentes en el mismo material en forma de bulto. Sin embargo este intervalo no está bien establecido, puesto que existen materiales con dimensiones mayores de 100 nm que presentan el particular comportamiento de la materia a escalas nanométricas.

Desde el principio del desarrollo de la nano-ciencia se observó que las propiedades físicas, químicas, eléctricas, ópticas y mecánicas de los materiales nanoestructurados varían con respecto a los materiales de mayor tamaño. Estas novedosas propiedades se deben principalmente a la alta razón de superficie/volumen, es decir debido al tamaño la cantidad de átomos que se encuentra en la superficie aumenta en relación al número de átomos total del cristal, esto da como resultado un aumento de átomos interaccionando en su interface.

De igual manera, en lo que respecta a las propiedades ópticas de un material se sabe que están directamente relacionadas con la interacción entre la materia y las ondas electromagnéticas y su comportamiento puede ser modelado con las ecuaciones de Maxwell. Sin embargo, en un sistema a escala nanométrica las partículas quedan confinadas en regiones de dimensiones comparables a la longitud de onda por lo que la física de estos sistemas no puede ser explicada con conceptos clásicos pero sí con la mecánica cuántica. Desde los primeros resultados se obtuvo evidencia de que las propiedades ópticas de nanomateriales son acentuadas en relación a las propiedades de los materiales en bulto, esto hace por demás importante el estudio óptico de sistemas nanoestructurados.

Se ha encontrado vitrales artesanales de la época medieval donde sus atractivos colores son consecuencias de nanopartículas de oro incluidas en el vidrio, sin embargo el estudio y elaboración de materiales nanoestructurados surge como una rama de investigación hace apenas tres décadas. En 1970 en los laboratorios Bell junto con IBM fabrican el primer pozo cuántico bi-dimensional utilizando la técnica de crecimiento epitaxial, pero en los años 80´s es cuando se incrementa la actividad de investigación y surgen varios métodos de síntesis de materiales nanoestructurados [6].

Actualmente existe toda una gama de materiales nanoestructurados tales como nanopartículas, nanotubos, nanopolvos, nanoláminas, puntos cuánticos,

nanofibras, fullerenos, materiales nanoporosos, nanobarras etc. Y de igual manera el uso de estos materiales se ha extendido en diversas ramas como la electrónica, medicina, biología, dispositivos ópticos, aeronáutica, industria alimenticia, cosméticos, comunicación, sensores etc.

En particular llama la atención las propiedades ópticas de nanomateriales debido a que gran parte de las aplicaciones tecnológicas se basan en alguna propiedad óptica, entre algunos ejemplos destacados se encuentra la nanobiología y nanomedicina donde las nanopartículas son utilizadas en terapias para combatir tumores, imágenes de diagnóstico médico, etiquetado biológico, biosensores etc. [7-11], de igual manera resultan importantes las propiedades ópticas en el campo de celdas solares [12], medio activo para láser, amplificadores ópticos, fuentes de iluminación y pantallas [13]

En 1861, J. C. Maxwell junto con el fotógrafo Thomas Sutton, mediante filtros crean la primer fotografía de color. Desde hace varias décadas una serie de dispositivos como fuentes de iluminación y pantallas utilizan el sistema RGB por sus siglas en ingles (Red=Rojo, Green=verde, y Blue=azul). Este sistema se basa en la generación de toda una gama de colores mediante la combinación aditiva entre estos tres colores primarios. Recientemente, los materiales nanoestructurados se han caracterizados por ser elementos que presentan altas eficiencia en la emisión de los tres colores primarios.

El estudio de la generación de colores primarios en materiales nanoestructurados ha sido muy amplio y se ha utilizado una gran variedad de materiales para la generación de alguno de los colores individualmente o la combinación de ellos para la generación del color blanco [14-17]. Actualmente la búsqueda de nuevos materiales de mayor eficiencia continúa, de igual manera aún no se ha dado por terminado el entendimiento de los procesos que involucran la parte óptica y morfológica de estos materiales, El reto actual es complementar esta información

para lograr la optimización que permita el desarrollo de dispositivos tecnológicos más avanzados.

En la intensa búsqueda de nuevos materiales, en los últimos años se ha incrementado el interés por los óxidos nanocristalinos [18-21]. Múltiples investigaciones han revelado unas novedosas y eficientes propiedades ópticas en óxidos nanocristalinos dopados con tierras raras [21-24]. Los métodos para la producción de nano-óxidos son extensos, entre las más comunes se encuentran el sol-gel [25], precipitación [26], combustión [27], e hidrotermal [28]. Con los cuales se logra también una gran variedad de tamaños, morfologías y fases cristalinas. El interés particular de este trabajo está centrado en estudiar las propiedades ópticas de óxidos nanocristalinos con un enfoque en la producción de los tres colores primarios (azul, verde y rojo), así como la relación con su morfología y tipo de cristal.

Para las bandas de emisión roja, verde y azul, ha sido común producirlas utilizando los lantánidos Eu^{3+}, Tb^{3+} y Tm^{3+} como iones dopantes en diferentes soportes cristalinos como Y_2O_3, YAG, GGG, Y_2SiO_5, YVO, ZrO_2, $LaPO_4$, LaF, NaYF [29-36]. El Eu^{3+} y el Tb^{3+} son iones altamente estudiados para la emisión de la banda roja y verde respectivamente, incluso el Eu^{3+} es utilizado como ión de prueba para estudiar los sitios cristalinos que ocupa en diversas matrices. Por otra parte el Tm^{3+} presenta una débil emisión azul, sin embargo su estudio no se ha dado por terminado, y aún se continúa la búsqueda de su optimización [37,38]. Se sabe que las propiedades fotoluminiscentes dependen fuertemente de la red cristalina anfitriona, en este sentido el óxido nanocristalino de Y_2O_3 se ha reportado como uno de los mejores anfitriones de tierras raras debido a su alta eficiencia luminiscente [39]. Bajo distintos métodos de síntesis, en esta matriz se han obtenido diferentes formas y tamaños como por ejemplo nanopolvos, donde las propiedades luminiscentes dependen fuertemente del tamaño de la nanopartícula [40], nanoalambres y nanoesferas [41, 42] que presentan una fuerte dependencia de las condiciones de síntesis. Los reportes de una luminiscencia

con alta eficiencia son comunes en esta matriz, de esta manera, en este trabajo se eligió Y_2O_3 como parte importante en la comparación de propiedades luminiscentes entre nanobarras de Y_2O_3 y otras morfologías y matrices.

Otra red cristalina de interés es la ZrO_2, la cual es ampliamente conocida por su dureza y desde hace algunos años se ha demostrado que además de sus propiedades mecánicas, presenta propiedades ópticas importantes como su alto índice de refracción, estabilidad fotoquímica, y una baja energía fonónica que incrementa el número de probabilidades de transiciones radiativas [43-45]. Esta matriz cristalina se caracteriza también por su gran versatilidad en la producción de formas, tamaños de partículas y fases cristalinas [43, 46-49]. Como soporte de iones lantánidos han sido reportadas importantes contribuciones de sus propiedades luminiscentes, sin embargo la banda de emisión verde y azul generalmente es reportada bajo el proceso de conversión hacia arriba (up-conversion) [50-55], por tal motivo resulta interesante comparar con otras matrices la emisión de estas bandas bajo excitación UV.

Finalmente, la tercera red cristalina elegida para este trabajo es $BaZrO_3$ con morfología de poliedros. Generalmente a este material se le ha dado el enfoque en aplicaciones como cerámico dieléctrico o material refractario [56, 57], sin embargo en los últimos años ha resaltado las eficientes propiedades ópticas de materiales con estructura de perovskita [58], reportes de la luminiscencia del $BaZrO_3$ confirma la eficiencia luminiscente para estos tipos de cristales [59,60], sin embargo para esta red cristalina los estudios de luminiscencia son escasos en comparación con otros materiales. Por tal razón, es importante ampliar el entendimiento de los procesos ópticos en esta matriz.

1.2 Síntesis de nanomateriales

En general hay dos maneras de obtener materiales nanoestructurados: *Top-Down y Botton-up* [61], que es traducido como “de arriba hacia abajo y de abajo hacia arriba” en cualquiera de estos, la variedad de métodos de síntesis es extensa pero

pueden ser clasificadas en tres categorías: condensación de un vapor, comúnmente utilizado en síntesis de nanopartículas metálicas y cerámicos de óxidos metálicos, su principio se basa en la evaporación de un metal sólido seguido de una rápida condensación para formar cúmulos en nanoescala. Otro gran grupo de síntesis son los procesos químicos, a grandes rasgos esta técnica consiste en el crecimiento de nanopartículas en un medio líquido compuesto de varios reactivos. Finalmente el proceso de estado sólido que esencialmente parte de partículas de mayor tamaño y mediante proceso físico (molienda) se obtienen nanopartículas [62].

Los materiales nanoestructurados sintetizados en este trabajo fueron hechos bajo procesos químicos, en particular se utilizó la técnica hidrotermal. Este método tiene entre sus desventajas la contaminación al medio ambiente debido a los precursores químicos, sin embargo sus ventajas son: costo relativamente bajo, no requiere de dispositivos complejos, gran control en la mayoría de los parámetros involucrados, reproducibilidad y una gran variedad de resultados en morfología, tamaños y tipo de materiales.

1.2.1 Síntesis hidrotermal

La esencia del proceso hidrotermal consiste en llevar a cabo reacciones químicas bajo presiones superiores a la atmosférica, esto se consigue al tener los reactivos en un medio acuoso en un recipiente cerrado llamado autoclave. Cuando a la autoclave se le suministra calor suficiente para elevar la temperatura por encima del punto de ebullición de la sustancia, da como resultado un incremento de la presión. Cuando el medio líquido que se utiliza es agua, el proceso se llama hidrotermal, sin embargo en términos generales este método es llamado solvotermal, refiriéndose algún otro medio líquido como disolventes orgánicos, amoniaco liquido, hidracina, etc. [63].

Cuando un líquido se calienta por encima de su punto de ebullición sin pasar a vapor, se generan disociaciones de la molécula que dan por resultado una

potenciación en su capacidad de disolución, y si además se le añaden mineralizadores (carbonatos, ácidos, sales amónicas oxidantes o reductores) o surfactantes, la capacidad para reacciones de reducción y nucleación se dará con más facilidad.

En la Figura 1.1 Se muestra en términos generales el proceso de síntesis para la formación de los materiales nanoestructurados de este trabajo. Los datos específicos de cada material serán descritos en los capítulos posteriores. El proceso comienza mezclando el precursor de la matriz correspondiente junto con el ión dopante (lantánido) en agua bajo constante agitación hasta disolver a temperatura ambiente, al mismo tiempo en otro vaso de precipitado es disuelto el surfactante, para después mezclar ambas soluciones bajo agitación continua durante 20 minutos. En este momento la solución resultante deberá estar completamente incolora debido a la disolución de los reactivos, posteriormente se retira la agitación y mediante goteo moderado se agrega una solución precipitante (Hidróxido de amonio (NH_4OH) para el caso de ZrO_2 e Hidróxido de Sodio (NaOH) para Y_2O_3 y $BaZrO_3$).

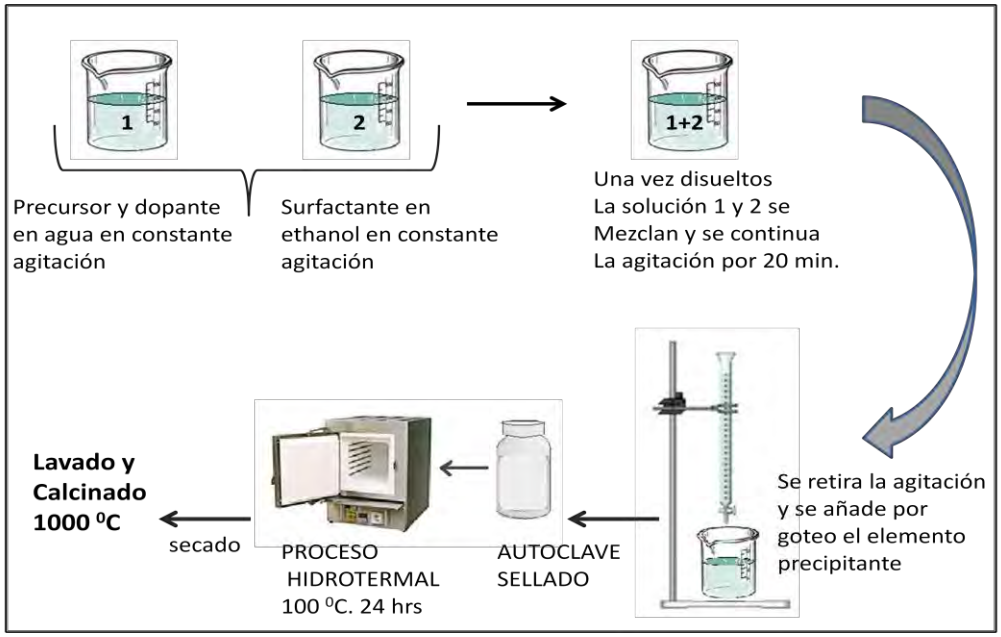

Figura 1.1 Esquema del proceso de síntesis hidrotermal, con un tratamiento de calcinado a 1000°C.

Conforme es agregado la solución precipitante se va dando la nucleación y ocurre una gelación o proceso de condensación. El producto total se vierte en un frasco sellado (autoclave) para posteriormente introducirlo a un horno a 100 ^{o}C para que ocurra la reacción hidrotermal durante 24 horas. Una vez que transcurre el proceso hidrotermal, se deja enfriar la autoclave a temperatura ambiente para proceder a abrirlo y eliminar el líquido excedente que no reaccionó y colectar únicamente el gel. El gel obtenido es lavado varias veces por centrifugado con agua destilada y un par de veces con etanol, después el producto es colocado en un frasco abierto e introducido en un horno a 100°C para secarlo, este proceso dura aproximadamente 14 horas. Finalmente el producto ya seco es molido en un mortero obteniendo de esta manera un polvo fino que se coloca en un crisol para darle el tratamiento de calcinado. El material obtenido es nuevamente molido en un mortero. Con una parte del polvo se elaboran pastillas de 0.25 g para la caracterización óptica. En la figura 1.2 se muestra las rutas de calcinado correspondientes a la ZrO_2, Y_2O_3 y $BaZrO_3$.

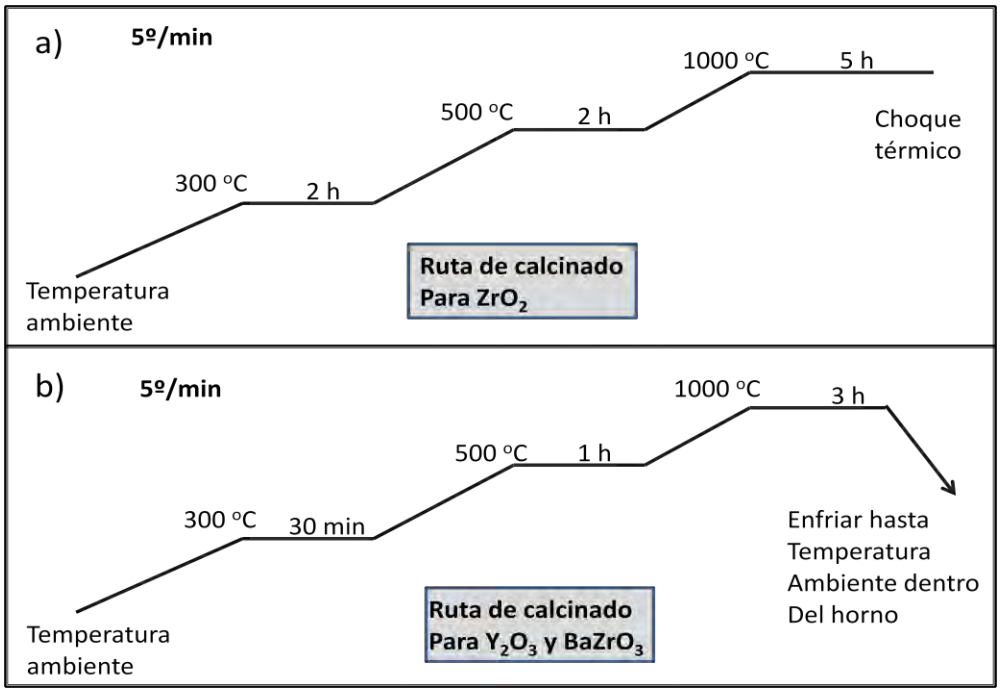

Figura 1.2 Ruta de calcinado para: **a)** ZrO_2 y **b)** Y_2O_3 y $BaZrO_3$.

1.3 Caracterización estructural y morfológica

1.3.1 Estructura cristalina y defectos

Entre la gran variedad de materiales, en el estado sólido existe una serie de materiales que están constituidos por átomos que forman un patrón ordenado repetitivo, a este tipo de estructuras se les llama cristal y son comúnmente encontrados en los metales, algunos cerámicos, ciertos polímeros y semiconductores. El arreglo tridimensional de los átomos tendrá un rol importante en varias de las propiedades de un material (Propiedades: mecánicas, físicas, químicas, morfológicas, etc.).

A la mínima porción que contiene el arreglo ordenado de moléculas se le llama celda unitaria, y según sus ejes y los ángulos entre los ejes los arreglos cristalinos se clasifican en 7 sistemas mostrados en la tabala1.1. Se podría decir que no existen materiales con estructura cristalina perfecta, de manera natural existen arreglos cristalinos con defectos que pueden ser clasificados en puntuales, lineales y superficiales. Y si además se considera la ubicación y alineación de los átomos en cada uno de los 7 sistemas, se obtienen 14 arreglos reticulares llamados redes de Bravais.

Dentro de una red, pueden ser identificados átomos o iones mediante un sistema coordenado donde los ejes de referencia se elijen de modo que uno de los vértices de la celda unitaria esté en el origen, de esta manera se toma como base cada uno de los vértices opuestos sobre los ejes que son representados por índices. Con esta notación quedan establecidas las **posiciones** y **direcciones** cristalinas. Además de las posiciones y direcciones en un cristal existen **planos** en los que se encuentran alineados los átomos y estos de igual manera son representados por números llamados **índices de Miller** [64]. En la Fig. 1.3 se ilustra la representación de cada uno de los índices antes mencionados.

SISTEMA	EJES	ANGULOS AXIALES
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c \neq a$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Monoclínico	$a \neq b \neq c \neq a$	$\alpha = \gamma = 90°; \beta \neq 90°$
Triclínico	$a \neq b \neq c \neq a$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \quad \alpha, \beta, \gamma \neq 90°$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°; \gamma = 120°$
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$

Tabla 1.1 Sistemas cristalinos

Se podría decir que no existen materiales con estructura cristalina perfecta, de manera natural existen arreglos cristalinos con defectos que pueden ser clasificados en puntuales, lineales y superficiales. Los defectos puntuales pueden ser por **vacancia** debido a la pérdida de un átomo, otro defecto puntual puede ser creado cuando un átomo extra toma una posición antes vacía, denominándose **defecto intersticial**. Contrariamente cuando un átomo diferente sustituye la posición del átomo original a este tipo de defecto se le llama **impureza**, en este caso generalmente la impureza es un átomo de diferente tamaño distorsionando de esta manera la red.

Por otra parte, los defectos lineales o también llamados **dislocaciones** son defectos que distorsionan la red entorno a una línea, esta dislocación puede ser en forma de cuña o helicoidal. Finalmente los defectos superficiales se refieren a los límites o bordes de un material donde cada uno presenta la misma estructura cristalina pero con diferentes orientaciones.

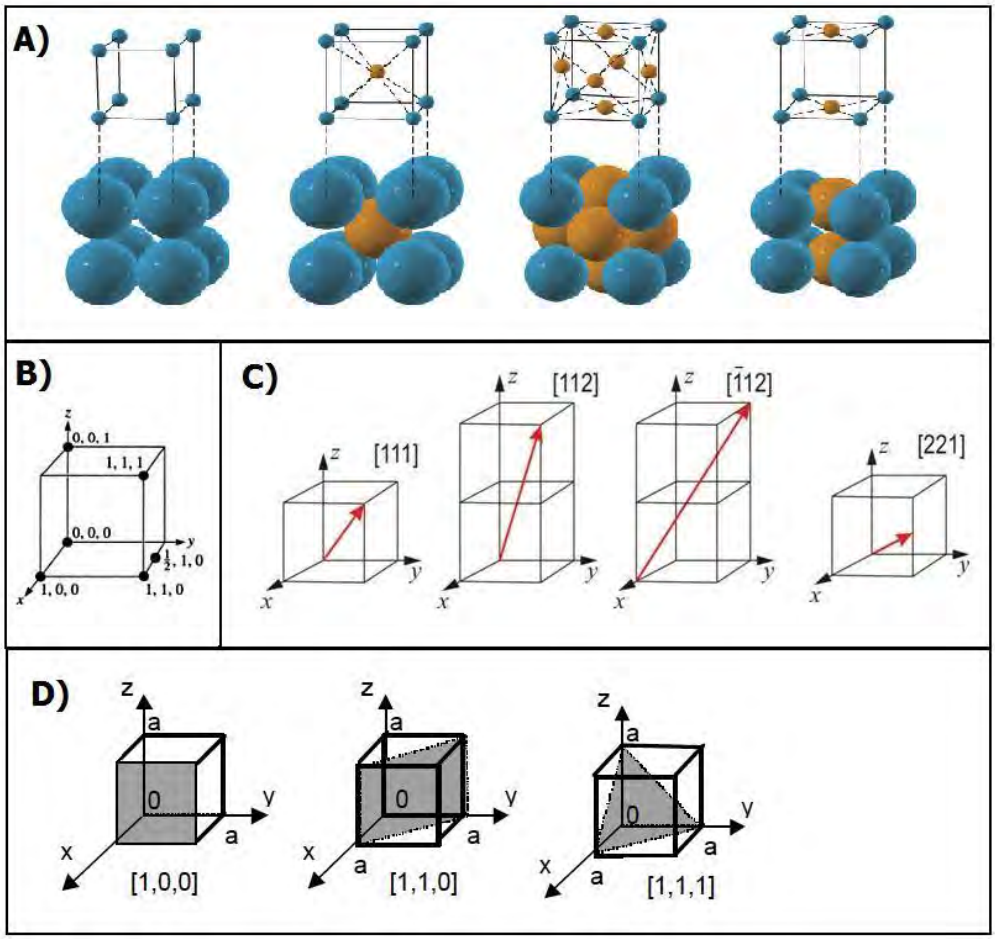

Figura 1.3 A) Ejemplo de algunas de las principales celdas unitarias de cristales, B) índices de posiciones cristalinas, C) índices de direcciones cristalinas, D) índices de planos cristalinos (Índices de Miller). *Imágenes de internet.

Los defectos presentes en un material modifican ciertas propiedades del mismo, sin embargo en mucho de los casos la alteración de las propiedades del material se ve beneficiada por los defectos, es decir la presencia de defectos en materiales puede por ejemplo dar mayor dureza, mejor respuesta eléctrica, o mejor respuesta óptica.

1.3.2 Difracción de rayos-X. (DRX)

Se sabe que la difracción de un haz luminoso se da cuando una onda de luz pasa a través de un arreglo de líneas donde la separación entre línea y línea es comparada con la longitud de onda del haz de luz. Bajo este mismo principio se ha

desarrollado la técnica de Difracción de Rayos X (**DRX**). Las ondas de Rayos X tienen una longitud en el rango de 0.7 a 2 Á, esta longitud es comparable con las distancias en los arreglos cristalinos, de esta manera al incidir una onda de rayos X sobre un cristal se comportará como una rejilla de difracción y al haz será difractado de acuerdo con la ley de Bragg Fig. 1.4:

$$\lambda = 2d\,\mathrm{sen}\ \theta \tag{1}$$

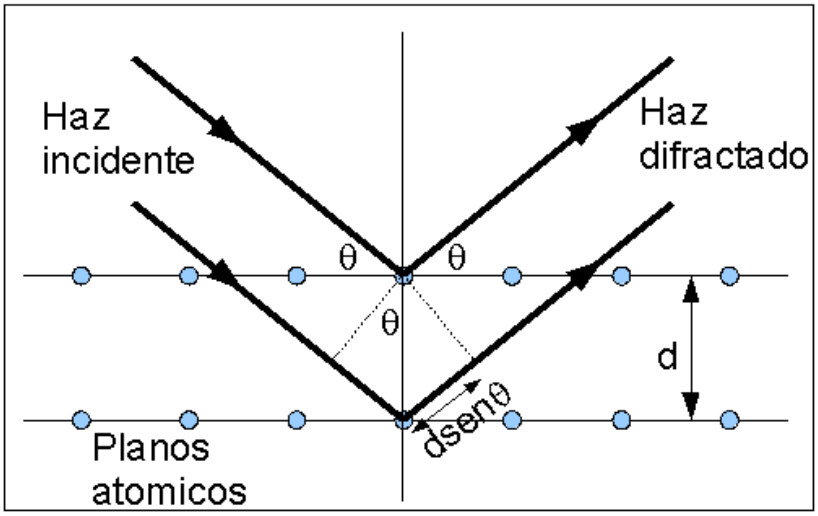

Figura 1.4 Difracción de Rayos-X al interactuar con un material de estructura cristalina.

Donde λ es la longitud de onda incidente, **d** la separación entre planos cristalinos, y **ϴ** el ángulo de incidencia. Bajo estas circunstancias es posible determinar la geometría y dimensiones de la celda unitaria, así como el tipo de retícula y sistema cristalino.

Una técnica particular es el difractómetro de polvo de rayos X. Cuando la muestra que se va analizar está en forma de un fino polvo garantiza que los cristales individuales estén orientados al azar, así el patrón de difracción producido será análogo al que se produciría haciendo la combinación de patrones de difracción para cada una de las orientaciones posibles de un cristal individual.

La intensidad en función del ángulo de barrido 2Θ proporciona los picos donde sus posiciones están determinadas por la simetría y dimensiones de la celda.

1.3.3 Microscopía (SEM, TEM, HRTEM)

A escalas nanométricas los microscopios ópticos dejan de funcionar debido a su limitada resolución. Actualmente, como una herramienta ampliamente utilizada en la caracterización de materiales nanométricos existen los microscopios electrónicos que permiten resoluciones en escalas nanométricas, estos microscopios no solo proporcionan imágenes topográficas también tienen la capacidad de proveer información de la composición química cerca de la superficie.

El principio de un microscopio electrónico de barrido (**SEM** por sus siglas en Ingles) consiste en un haz de electrones que realiza un barrido sobre la muestra. El haz tiene un spot alrededor de ~5 nm y una energía típica de cientos de eV hasta 50 KeV. Los electrones al interactuar con la muestra hacen que algunos de ellos salgan despedidos para después ser detectados y registrados para formar la imagen. Las imágenes producidas pueden ser formadas por tres vías: electrones secundarios, mapeo elemental de rayos-X, y electrones retrodispersados.

En el Microscopio Electrónico de Transmisión (**TEM** por sus siglas en ingles), el haz de electrones es acelerado a mas de 100 keV y dirigido hacia la muestra que deberá tener un espesor menor a 200 nm, los electrones que atraviesan la muestra serán detectados por debajo de la misma, formando de esta manera la imagen. Este tipo de microscopio permite además la visualización del patrón de difracción del haz que interactúa con la red del cristal. Bajo el mismo principio existen microscopios de transmisión que permiten resoluciones mayores comúnmente conocidos como microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (**HRTEM** por sus siglas en ingles), este tipo de microscopios pueden llegar a tener resoluciones de fracciones de Angstroms ($x10^{-10}$m) [61].

1.4 Luminiscencia

La luminiscencia se define como la des-excitación de un átomo, molécula, o cristal que da por resultado la emisión de la energía absorbida en forma de fotones, este fenómeno se presenta en cualquier estado de la materia, y puede ocurrir en materiales orgánicos e inorgánicos. En la mayoría de los sólidos inorgánicos la luminiscencia está asociada a impurezas y defectos estructurales que actúan como activadores, como es el caso de metales de transición, actínidos, cristales iónicos puros, semiconductores, lantánidos o tierras raras.

Según el tipo de energía de excitación usada para estimular la emisión, la luminiscencia es renombrada añadiendo el prefijo correspondiente como por ejemplo: Fotoluminiscencia, Catodoluminiscencia, Radioluminiscencia, Bioluminiscencia, Triboluminiscencia. La emisión de un material luminiscente es clasificada en fluorescencia o fosforescencia dependiendo del tiempo que tarda en des-excitarse un átomo que previamente ha sido excitado, este tiempo es denominado "*tiempo de vida (τ)".* Es llamada fluorescencia cuando $\tau \leq 10^{-8}$ *s,* es decir que el proceso luminiscente persiste solo si continúa la excitación. Por otro lado si $\tau \geq 10^{-8}$ *s,* se tiene fosforescencia, en este caso la emisión de luz puede ser observada aun después de remover la fuente de excitación [65].

1.4.1 Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia es el proceso de ganancia de energía de un material por la absorción de un fotón de determinada longitud de onda, un electrón que es excitado es promovido de su órbita original a una órbita de mayor energía. Bajo estas circunstancias se dice que se ha creado un par electrón-hueco.

El electrón que ahora se encuentra en la banda de conducción interactúa con los modos vibracionales y rotacionales del cristal o de la molécula y es sometido a una relajación obligando al electrón a moverse a un nivel metaestable y posteriormente relajarse hasta el estado base ya sea en forma no-radiativa, donde la energía liberada se transforma en calor, o emitiendo un fotón con una

frecuencia menor a la del fotón que produjo la excitación, a lo que se conoce como relajación hacia abajo o down conversión [61].

El proceso de absorción óptica y emisión luminiscente es mostrado mediante el diagrama de energías de la figura 1.5

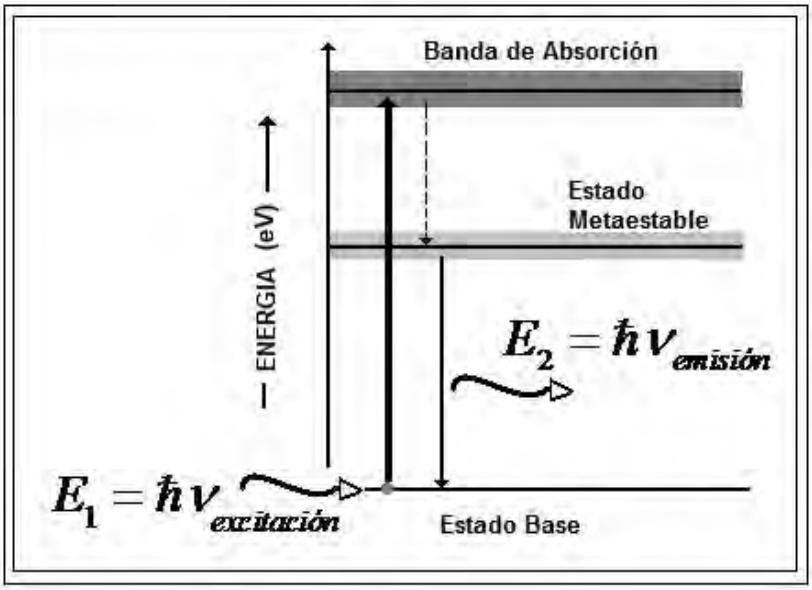

Figura 1.5 Diagrama de energías del proceso de luminiscencia.

En general los óxidos nanoestructurados luminiscentes están constituidos por un material con una estructura cristalina que recibe el nombre de "*anfitrión*" (ZrO_2, Y_2O_3, $BaZrO_3$) y un catión llamado "*activador*" (Tm^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+}) que ocupa ciertos sitios dentro de la red cristalina. Se puede agregar un segundo catión que actuará como sensibilizador, típicamente estos cationes corresponden a los elementos llamados lantánidos.

La serie de lantánidos es el grupo de elementos químicos que siguen al lantano en el grupo IIIB de la tabla periódica. Su distinción atómica es que ocupan el subnivel electrónico 4f. Estos elementos tienen el ion L^{3+} como su estado de oxidación principal es decir son altamente electropositivos. Cuando el activador ocupa sitios dentro de la red, introduce nuevos niveles de energías que influyen directamente

en las características luminiscentes del anfitrión mismo o del sistema completo. Los diferentes procesos que pueden ocurrir en óxidos nanocristalinos dopados con lantánidos pueden ser descritos con el modelo de luminiscencia descrito en los párrafos anteriores.

Cuando en el proceso de luminiscencia la longitud de onda de excitación es de mayor energía que la longitud de onda emitida, el proceso se llama **Stokes** o conversión hacia abajo, y por otra parte existe el proceso donde el mecanismo de luminiscencia permite obtener emisiones con longitudes de onda de mayor energía mediante excitación con longitudes de onda de menor energía y es entonces nombrado como proceso **Anti-Stokes** o conversión hacia arriba.

Los procesos **no-radiativos** ocurren cuando el ión en su estado excitado adquiere suficiente energía vibracional desencadenándose un desbordamiento dentro de los niveles vibracionales del estado fundamental sin ocurrir luminiscencia. Otro procesos se da al tener matrices dopadas con más de un tipo de ion, donde al ocurrir la excitación el ión sensibilizado pasa a la banda de conducción y transfiere parte de su energía al ión activador, las probabilidades de decaimiento del ion sensitizador y el ion activador determinarán la emisión producida.

1.4.2 Caracterización óptica

En este trabajo la caracterización óptica consistió esencialmente en determinar los procesos de luminiscencia correspondientes a cada uno de los materiales sintetizados. Un aspecto fundamental para poder hacer comparaciones entre un material y otro, fue la creación de pastillas mediante un troquel y una prensa. Para esto, de cada material bajo estudio se tomaron 0.25 g y se hicieron las correspondientes pastillas con un diámetro de 7 mm, esto asegura que la cantidad de materia activa en el proceso de excitación sea aproximadamente la misma en cada muestra.

El equipo utilizado para medir la luminiscencia es un espectrofotómetro marca SpectraPro 2300i con una lámpara de xenón (modelo:XS-432), la configuración de

este equipo queda esquematizada en la figura 1.6. La luz blanca correspondiente al espectro de la lámpara de xenón es separada mediante rejillas ubicadas en monocromador-1, la longitud de excitación seleccionada mediante software incide sobre la muestra a un ángulo de 45° respecto al plano de la pastilla. Posteriormente la luz emitida por el material es dirigida hacia el monocromador-2 y finalmente la señal es detectada por un fotomultiplicador y enviada a la PC.

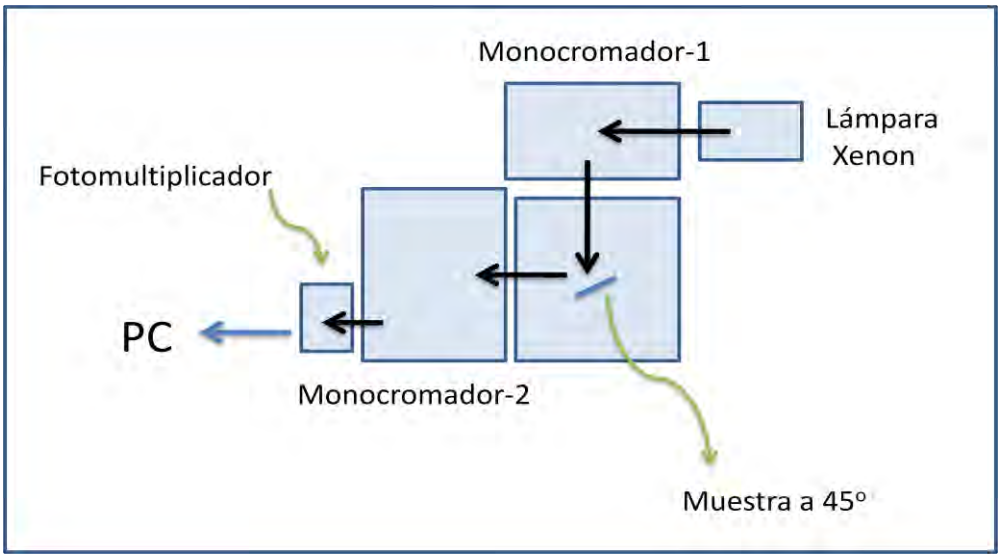

Figura 1.6 Configuración de equipo espectrofotómetro Spectra-Pro 2300i con fuente de luz Xenón

La luz de excitación es bloqueada mediante un filtro para garantizar que solo la señal de emisión llegue al monocromador-2. De igual manera el equipo cuenta con aperturas (slits) que controlan la cantidad de luz adecuada en cada elemento del espectrofotómetro.

Los datos colectados son graficados y analizados utilizando el programa **Origin 8**.

Referencias.

1. R.P. Feynmann: *There´s plenty of room at the bottom, Eng. Sci. 23, 22-36, (1960).*
2. G. Binning, H. Rohrer, *Scientific America 253, 40 (1985).*
3. G. Binning C.F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Let. 56, 930, (1986).*
4. G. Ali Mansoori *Principles of nanotechnology.*
5. Michael Kohler, Wolfgang Fritzsche. *Nanotechnology, WILE-VCH (2003).*
6. Charles P. Poole Jr. Frank J. Owens. *Introduction to Nanotechnology. WILEY (2003).*
7. OV Salata. *Applications of nanoparticles in biology and medicine. Review Journal of nanobiotechnology 2:3, (2004).*
8. Irene Brigger, Catherine Dubernet and Patrick Couvreur. *Advanced Drug Delivery Reviews. Vol. 54, 631-651 (2002).*
9. Rachela Popovtzer, et al. *Nano Letters. Vol. 8 No. 12, 459-4596, (2008).*
10. De Mrinmoy, S. Partha Ghosh, M. Vincent, Rotello. *Advanced Materials. Vol. 20, 4225-4241, (2008).*
11. Xiliang Luo, Aoife morrin, Anthony J. Killard, Malcolm R. Smyth. *Electroanalysis Vol. 18, 319-326, (2006).*
12. Matt Law. et al. *Nature Materials 4, 445-459, (2005).*
13. David Sikharulidze. *Appl. Phys. Lett. 86, 033507, (2005).*
14. C.R. Ronda. *Journal of Luminescence 72-74, 49-54. (1997).*
15. Jun Yang, et al. *J. Chem. Eur. 15, 4649-4655. (2009).*
16. Guangjie He. et al. *Angew. Chem. Int. 48, 6132-6135, (2009).*
17. Daisuke Matsuura. *Applied Physics Letters. Vol. 81, No 24, (2002).*
18. Zhong Lin Wang. *Annual Review of physical Chemistry. Vol. 55, 159-196, (2004).*
19. J. Carlos Martinez, Bernard Hockey, B. Christopher Montgomery, and Steve Semancik. *Langmuir. 21, (17) p. 7937-7944, (2005).*
20. Yuan Fangli. Hu Peng, Yin Chunlei, Huang Shulan and Li Jinlin. *J. Mater. Chem. 13, 634-637, (2003).*

21. Qingfeng Liu, Qian Liu. *J. of Metaestables and nanocrystalline materials. Vol. 23, P. 15-18, (2005).*
22. R. Bazzi. Et al. *Journal of Luminescence Vol. 102-103, P. 445-450, (2003).*
23. D. Giaume, V. Buissette, K. Lahlil, T. Gacoin, J.-P. Boilot, D. Casanova, E. Beaurepaire, M.-P. Sauviat and A. Alexandrou. *Progress in Solid State Chemistry. Vol. 33, P. 99-106, (2005).*
24. Geneviève Mialon, Melanie Poggi, Didier Casanova, Thanh-Liem Nguyen, Silvan Türkcan, Antigoni Alexandrou, Thierry Gacoin and Jean-Pierre Boilot. *Journal Of. Luminescence. Vol.129, p. 1706-1710, (2009).*
25. E. De la Rosa, L.A. Díaz-Torres, P. Salas, A. Arredondo, J.A. Montoya, C. Angeles and R.A. Rodríguez. *Optical Materials. Vol. 27, P. 1793-1799, (2005).*
26. Chengkang Chang, Jie Xu, Ling Jiang, Dali Mao and Weijiang Ying. *Materials Chemistry and Physics. Vol. 98, P. 509-513, (2006).*
27. Zuoling Fu, Shihong Zhou, Yingning Yu and Siyuan Zhang. *Chemical Physics Letters. Vol. 395, P. 285-289, (2004).*
28. Seokwoo Jeon. And Paul V. Braun. *Chem. Mater. 15 (6), P. 1256-1263, (2003).*
29. S. Mukherjee, V. Sudarsan, R.K. Vatsa, S.V. Godbole, R.M. Kadam, U.M. Bhatta, and A.K. Tyagi, *Nanotechnology, Vol. 19, 325704, (2008).*
30. F. Wang, X. Xue, and X. Liu, Angew. *Chem. Int. Ed., Vol. 47, 906, (2008).*
31. B. Kokuoz, J.R. DiMaio, C.J. Kucera, D.D. Evanoff Jr., and J. Ballato, *J. Am. Chem. Soc., Vol. 130, 12222, (2008).*
32. V. Buissette, D. Giaume, T. Gacoin, and J.P. Boilot, *J. Mater. Chem., Vol. 16, 529, (2006).*
33. P. Ghosh, J. Oliva, E. De la Rosa, K.K. Haldar, D. Solís, and A. Patra, *J. Phys. Chem. C, Vol. 112, 9650, (2008).*
34. E. De la Rosa-Cruz, L.A. Díaz-Torres, P. Salas, R.A. Rodríguez, G.A. Kumar, M.A. Meneses, J.F. Mosiño, J.M. Hernández, and O. Barbosa-García, *J. Appl. Phys. Vol. 94, 3509, (2003).*
35. Z. Li, Y. Zhang, and S. Jiang, *Adv. Mater. Vol. 20, 4765, (2008).*

36. D. Haranath, H. Chander, P. Sharma, and S. Singh, *Appl. Phys. Lett. Vol. 89, 173118, (2006).*
37. R.P. Rao. *Journal of Luminescence. Vol. 113, 271-278, (2005).*
38. Raju, GSeeta Rama. et al. *Journal of Alloys and Compounds. Vol. 509, No. 27, P. 7537-7542, (2011).*
39. Jun Yeol Cho, Ki-Young Ko and Young Rag Do. *Thin Solid Films. Vol. 515. P. 3373-3379, (2007).*
40. Tao Ye, Zhao G, Zhang Weiping and Xia S. *Materials Research Bulletin. Vol. 32, No. 5, P. 501-506, (1997).*
41. S. Yin et al. / *Journal of Luminescence Vol. 126, 427–433, (2007).*
42. M.K. Devaraju, Shu Yin, Tsugio Sato. *Journal of Crystal Growth Vol. 311, 580–584, (2009).*
43. T. López-Luke, E. De la Rosa, V. H. Romero, C. Ángles-Chávez and P. Salas. *Applied Physics B. Lasers and Optics. Vol. 102, No. 3, 641-649, (2010).*
44. Z. Ye, M. Tan, G. Wang, J. Yuan, *J. Fluoresc. Vol. 15, 499, (2005).*
45. P. Gosh, K.R. Priolkar, A. Patra, *J. Phys, Chem. C. Vol. 111, 571, (2007).*
46. I. Freris et al. *Optical Materials Vol. 33, 1745-1752, (2011).*
47. J. Widoniak. et al. *J. Inorg. Chem. 3149, (2005).*
48. Yingkai Lius. Et al. *Journal of the American Ceramic Society. Vol. 85, pp. 3120-3122, (2002).*
49. R.H. French, S.J. Glass, F.S. Ohuchi. *APS J. Phys. Rev B. Vol. 49, 5133-5142, (1994).*
50. A. Speghini, M. Bettinelli, P. Riello, S. Bucella and Benedetti. *J. Of Materials Research Vol. 20, P. 2780-2791, (2005).*
51. Amitava Patra. Sujata Saha, Marcio A.R.C. Alencar, Nikfor Rakov, Glauco S. Maciel. *Chemical Physics Letters. Vol. 407, P. 477-481, (2005).*
52. Chen G.Y, Zhang Y. G., Somesfalean G., Zhang.Z.G., Sun Q., Wang F.P. *Appl. Physc. Letters. Vol. 89, P. 163105-163105-3, (2009).*
53. Amitava Patra. et al. *J. Phys. Chem B. Vol. 109 (20) P. 10142-10146, (2005).*

54. Amitava Patra, Christopher S. Friend, Rakesh Kapoor, Paras N. Prasad. *J. Phys. Chem B. Vol. 106 (8), P. 1909-1912, (2002).*

55. E. De la Rosa, P. Salas, H. Desirena, C. Angeles, R.A. Rodriguez. *Appl. Phys. Lett. Vol. 87, 241912, (2005).*

56. B. Robertz, F Boschini, R Cloots, A Rumont. *International Journal of Inorganic Materials Vol. 3, 1185-1187, (2001).*

57. Kikuo Wakino, Michihiro Murata, Hiroski Tamura. *Journal of The American Ceramic Society. Vol. 69, P. 34-37, (1986).*

58. Haijme Yamamoto, Shinji Okamoto and Hiroshi Kobayashi. *J. of Lumin. Vol. 100, P. 325-332, (2002).*

59. Xiaohua Liu and Xiaodong Wang. *Optical Materials. Vol. 30, P. 626-629, (2007).*

60. R. Borja-Urby, L.A. Díaz-Torres, P. Salas, E. Moctezuma, M. Vega. C. Angeles-Chávez. *Material Science and Engineering: B. Vol. 176, 1382-1387, (2011).*

61. Guozhong Cao. *Nanoestructures & Nanomaterials. Imperial College Press (2004).*

62. Paul Holister, Jan-Willem Weener, Cristina Román Vas, Tim Harper, *Nanoparticles, Científica No. 3, (2003).*

63. Robert S. Feigelson. *50 Years Progress in Crystal Growth, ELSEVIER (2004).*

64. Donald R. Askeland. *La ciencia e ingeniería de los materiales. Grupo Editorial Iberoamericana. (1987).*

65. R. Chen, S.W.S. McKeever, *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena, World Scientific, Singapore, (1997).*

CAPITULO 2

Síntesis, estructura, morfología y propiedades luminiscentes de $Y_2O_3:Ln^{3+}$ (Ln^{3+}=Tm^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+})

2.1 Introducción

2.2 Síntesis de nanobarras de $Y_2O_3:Ln^{3+}$

2.3 Caracterización estructural y morfológica

2.4 Propiedades luminiscentes de $Y_2O_3:Ln^{3+}$

2.5 Conclusiones

2.6 Referencias

2.1 Introducción

Desde hace más de una década, el Y_2O_3 es uno de los cristales inorgánicos más estudiados en el campo de la fotónica debido a sus excelentes características como matriz para iones de tierras raras [1-3]. Cabe mencionar que las propiedades luminiscentes de nanomateriales de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ lo han colocado como el fósforo comercial para producir emisión roja en pantallas y como componente en aplicaciones de fuentes de luz blanca [4].

Se conoce ahora que las propiedades luminiscentes de óxidos nanoestructurados como matriz, dependen fuertemente de su tamaño, forma, estructura y método de síntesis [5,6]. El Y_2O_3 ha sido estudiado ampliamente bajo distintas rutas de síntesis con las cuales se ha logrado una gama de tamaños y formas [7-10]. Recientemente estructuras de una-dimensión como nanotubos, nano-alambres y nano-barras han atraído mucho la atención debido a sus novedosas propiedades y prometedoras aplicaciones. Diversos grupos han desarrollado múltiples métodos para producir nanomateriales de una-dimensión. En particular, el método solvotermal ha demostrado tener una amplia versatilidad química, reproducibilidad de resultados y obtención de productos altamente cristalinos [11].

El estudio de Y_2O_3 unidimensional bajo el proceso solvotermal ha sido reportado con resultados en diversos tipos y tamaños como nano-alambres, nano-barras, nano-cintas, y nanotubos [12-15], donde el mecanismo de crecimiento depende fuertemente de la temperatura, tiempo de reacción, y agentes químicos [16].

Entre los resultados de varios grupos Xingcai Wu et al. [17] reporta la coexistencia de partículas y barras después de una reacción hidrotermal de 12 h, y el proceso de crecimiento es explicado en términos del uso de (polyethylene glycol) PEG como plantilla-polímero; Xia Li. et al. [18] encontró que el crecimiento de nanocintas de Y_2O_3 se basa en el mecanismo de agregación con $[Y(OH)_6]^{3-}$ como unidad de crecimiento bajo condiciones alcalinas. Recientemente una nueva estructura 1-dimensional bajo el método solvotermal ha sido reportado por S.J.

Wang et al [19], quien sugiere que el mecanismo de formación es por hidrolización de iones de Y^{3+} para formar barras tipo lanzadera (shuttles) de diferentes longitudes, el proceso comienza cuando pequeñas barra-shuttles se adhieren en la parte media de barras de longitudes mayores formando así estas nuevas formas de nanobarras tipo-lanzadera.

Existen además materiales con crecimiento en 1-dimencional pero que al tener además un espesor son clasificados dimensionales, el estudio para este tipo de materiales es muy escaso en la literatura actual, por lo que sus propiedades no han quedado en su totalidad estudiados, de esta manera en este capítulo se discute el proceso de formación de nanobarras de $Y_2O_3:Ln^{3+}$ bajo el método hidrotermal. Así mismo se presentan además las propiedades luminiscentes que colocan a este material como candidato en el diseño de dispositivos fotónicos.

2.2 Síntesis de nanobarras de $Y_2O_3:Ln^{3+}$

El método utilizado para la síntesis de nanobarras de Y_2O_3 en términos generales fue descrito en el capítulo 1. Cada uno de los iones (lantánidos) se estudió de manera individual pero bajo el mismo proceso hidrotermal de síntesis. La concentración molar del ión dopante fue variada para analizar su efecto en la intensidad de la luminiscencia.

Las muestras sintetizadas en esta serie fueron: $Y_2O_3:Ln^{3+}$ dopadas a 3, 2, 1, 0.5, 0.1 % mol de Eu^{3+}, 0.5, 0.2, 0.05, 0.02 % mol de Tb^{3+}, y 0.5, 0.3, 0.03, 0.003 % mol de Tm^{3+}. En cada una de las anteriores muestras se tomaron 0.09 M del precursor $Y(NO_3)_3.6H_2O$ agregadas a 100 ml de agua destilada junto con la correspondiente sal del ión dopante $EuCl_3.6H_2O$, $TbCl_3.6H_2O$ ó $TmCl_3.6H_2O$ en las cantidades molares ya señaladas. Por separado en otro vaso de precipitado se agregó en 25 ml de etanol 0.013 M de Cetyl-Trimethyl-Ammonium-Bromide (CTAB). Las anteriores soluciones fueron sometidas a agitación constante mediante un plato magnético a temperatura ambiente hasta disolverse (aproximadamente 40 min.), una vez disueltas ambas soluciones son mezcladas

en un solo recipiente y se continúa la agitación un par de minutos para homogenizar.

Por otra parte, 3 gr de NaOH se disuelven en agua destilada y mediante una bureta se agrega por goteo lento a la solución que contiene la mezcla de la sales. En esos momentos la mezcla antes incolora comienza a reaccionar con cada gota del agente precipitante y la solución se transforma a un gel blanco. Una vez que termina el goteo, para darle el proceso hidrotermal la solución resultante es colocada en un recipiente sellado (autoclave) y se introduce a un horno a 100°C de temperatura por un periodo de 24 horas. Bajo estas condiciones la presión interna de la autoclave aumenta y favorece a completar la precipitación y nucleación del material. Transcurrido el proceso hidrotermal, se colecta el gel resultante de la reacción y se elimina el resto del líquido que no reaccionó. El gel recolectado se le aplica un lavado mediante centrifugación por lo menos 4 o 5 ocasiones utilizando agua destilada, y un par de veces más utilizando etanol.

Después del proceso de lavado el producto es recolectado en un crisol y se introduce en un horno a 80 °C para secarlo. En este proceso se requiere al menos 24 h. posteriormente el producto seco se le aplica una molienda con un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino en color blanco. Finalmente se le da un tratamiento térmico de 1000 °C por 3 horas. La ruta de calcinado fue esquematizada en la figura 1.2 del capítulo 1.

2.3 Caracterización estructural y morfológica

2.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

La figura 2.1 muestra el típico patrón de difracción de rayos X correspondientes a las muestras de nano-barras de Y_2O_3 dopado con tierras raras Eu^{3+}, Tb^{3+} y Tm^{3+} a diferentes concentraciones. El patrón de difracción muestra un pico predominante que de acuerdo a la carta de referencia JCPDS 41-1105 corresponde a la reflexión (2,2,2) que es característico de la fase cristalina cúbica centrada en el cuerpo

comúnmente encontrado en Y_2O_3. En el análisis de toda la serie de muestras no se observó evidencia de segregación de fase, la fase cúbica que revela el patrón de DRX se mantiene independientemente del tipo del ión dopante y su concentración. Esto sugiere que el dopante es incorporado en la estructura cristalina sustituyendo a Y^{3+} siguiendo el comportamiento típico de óxidos cristalinos dopados con tierras raras.

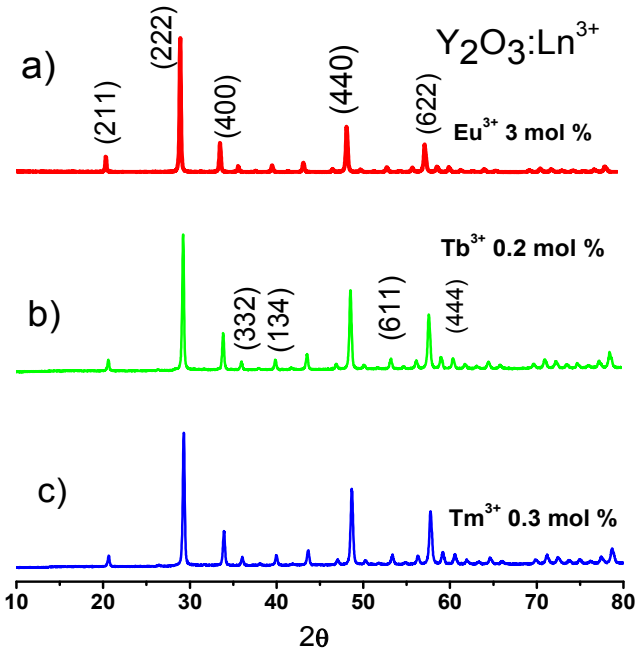

Figura 2.1 Patrón de Difracción de Rayos X de nano-barras de Y_2O_3: Ln^{3+} (Ln= Eu^{3+}, Tb^{3+}, Tm^{3+}) dopadas al 3, 0.2 y, 0.3 % mol respectivamente. Patrón de picos correspondientes a una fase cúbica de acuerdo a la tarjeta JCPDS 41-1105.

2.3.2 Caracterización morfológica (SEM, HRTEM)

Una porción del polvo del cristal nano-estructurado de las distintas muestras se disuelve en etanol y se agrega una gota de esta disolución sobre una rejilla de microscopio electrónico y se deja secar para su análisis microscópico.

En la figura 2.2 a) se muestra un área representativa de imagen SEM en la cual se puede observar la coexistencia de nano-barras de $Y_2O_3:Ln^{3+}$ y partículas de formas irregulares en una proporción de ~78 y 22% respectivamente. El acercamiento mostrado en la figura 2.2 b) revela la forma predominante de barras

cuadradas con un tamaño promedio de ~165 nm de grosor y ~600 nm de largo, mientras que la inserción de la figura muestra la distribución de tamaño.

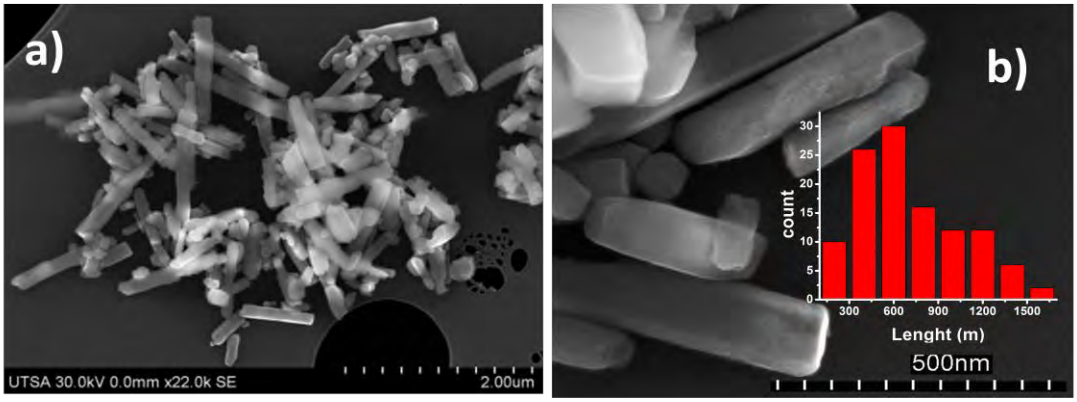

Figura 2.2 Imagen SEM de nanobarras de $Y_2O_3:Ln^{3+}$. a) Coexistencia de barras y partículas de forma irragular, b) imagen con acercamiento que revela forma predominante de barras cuadrada. (Inserción muestra distribución de longitud de las barras)

El posible mecanismo de crecimiento de las nano-barras de $Y_2O_3:Ln^{3+}$ es mostrado en la figura 2.3. Como ya se sabe el CTAB es un componente altamente ionizable en agua que forma un tetraedro de cationes con una larga cadena hidrofóbica. Debido a las interacciones electroestáticas, pequeñas partículas que se formaron durante el proceso de nucleación son cubiertas por CTA+ dándose de esta manera la formación de micelas [20]. Las ligaduras de CTA+ interactúan preferencialmente con el plano cristalino (2,2,2) de la Y_2O_3, esto crea una diferencia de densidad de CTA+ en los planos cristalinos y ocasiona a que las micelas crezcan en forma alargada en dirección del eje (1,1,2). A su vez estas partículas comienzan a auto-ensamblarse de manera análoga a una *pared de roca*. Formando de esta manera nano-barras con alta cristalinidad constituidas por la serie de micelas previamente formadas.

El auto-ensamblado de las partículas es explicado mediante las diferencias en la distribución de CTA+ en la superficie de las nanopartículas. Finalmente el proceso de calcinado promueve la coalescencia de nanopartículas, mejora la cristalinidad y aumenta el tamaño de la barra.

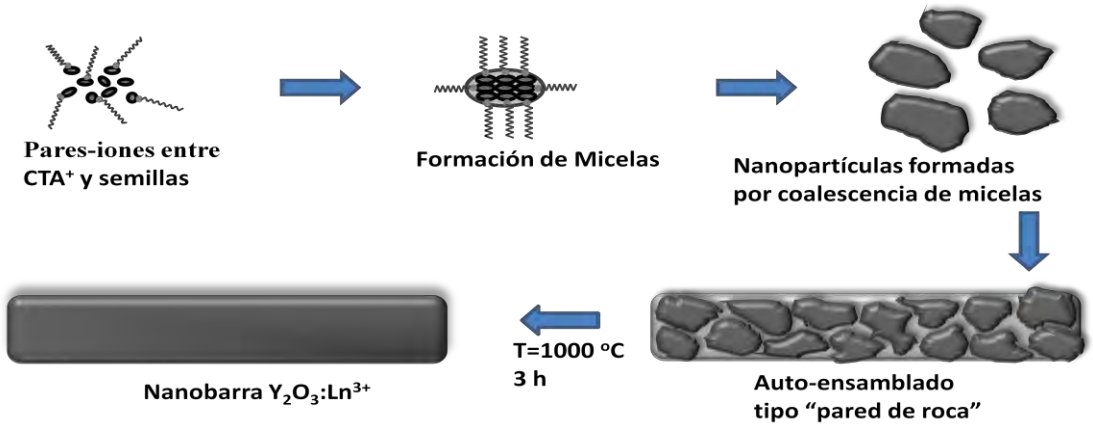

Figura 2.3 Esquema del proceso de crecimiento de nanobarras de $Y_2O_3:Ln^{3+}$ bajo método hidrotermal.

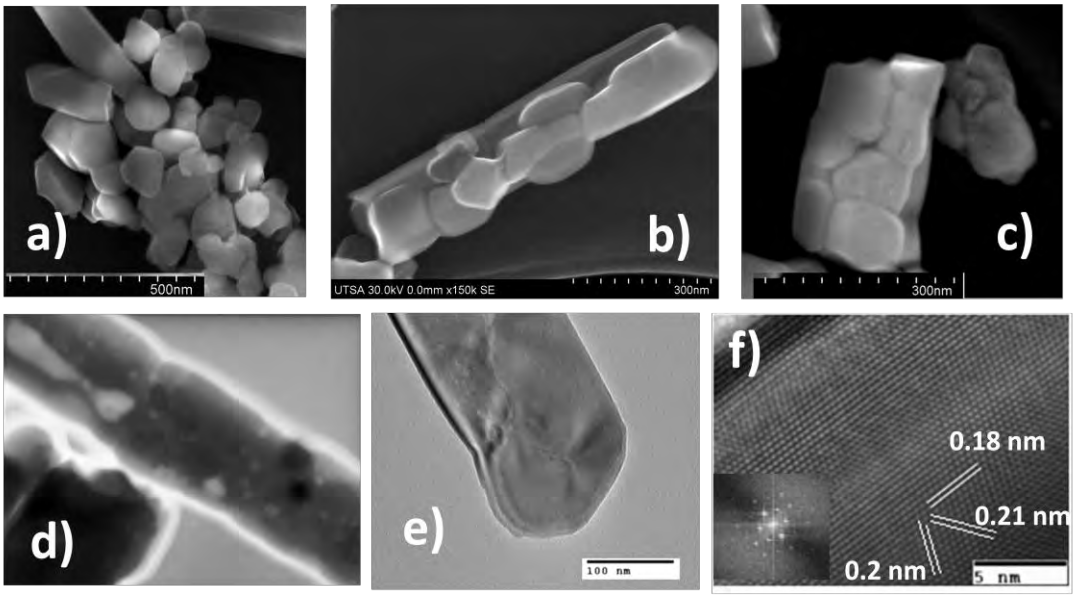

Figura 2.4 Imágenes de proceso de formación de nano-barras de $Y_2O_3:Ln^{3+}$. a) Formación de micelas, b) y c) auto-ensamblado de nanopartículas, d) y e) suavizado de bordes por proceso de calcinado, f) HRTEM, superficie altamente cristalina.

La figura 2.4 corrobora el mecanismo de crecimiento descrito anteriormente, en esta figura se puede observar: a) un grupo de nanopartículas de forma irregular con un rango de tamaño entre 60 y 120 nm con tendencia alargada. Las figuras 2.4 b) y 2.4 c) muestran evidencia clara de partículas auto-ensambladas formando nano-barras de $Y_2O_3:Ln^{3+}$ "*tipo pared de roca*". Figura 2.4 d) y e) se puede apreciar

el suavizado que ocurre en las uniones debido al proceso de calcinado, dándole de esta manera una superficie cristalina uniforme. Finalmente la figura 2.4 f) muestra una imagen HRTEM que confirma una alta cristalinidad uniforme en toda la superficie que demuestra un auto-ensamblado ordenado de nanopartículas.

2.4 Propiedades luminiscentes de $Y_2O_3:Ln^{3+}$

2.4.1 Luminiscencia del ión Eu^{3+}

El espectro de excitación centrado para una emisión en 610 nm es mostrado en la figura 2.5 a) donde se puede apreciar un conjunto de bandas correspondientes al Eu^{3+} las cuales son asociadas a la transición $^7F \rightarrow {}^5D$ del nivel *4f,* mismas que se encuentran centradas en 360, 380, 395 y 413 nm. La banda ancha localizada en la región UV y centrada en 250 nm corresponde a la banda de transferencia de carga (BTC) de $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$. En este caso los electrones en el nivel 2p del Oxígeno son promovidos al nivel *4f* (Eu^{3+}). Por lo tanto la posición de BTC depende del campo de los iones alrededor de O^{2-}, de la fuerza de unión de los aniones, del tamaño de los sitios de cationes y el número de coordinación [21]. La posición de BTC es determinada por la diferencia de energía entre la banda de valencia 2p (O) y el nivel *4f* (Eu^{3+}) como se describe en el diagrama de energías mostrado en la figura 2.6, y confirma que la coordinación del Eu^{3+} es mayor a seis de acuerdo con resultados reportados en la literatura. Hoefdrad demostró que para óxidos en donde la coordinación del Eu^{3+} es mayor a 6, la posición de BTC está correlacionada con la distancia media del enlace Eu-O [21]. Así, un corrimiento hacia menores energías sugiere un incremento en la longitud del enlace.

El espectro de emisión de las muestras de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ dopadas a 3, 2, 0.5 y 0.1 % mol bajo excitación UV de 253 nm es mostrada en la figura 2.5 b) en la cual se puede apreciar una serie de bandas asociadas a transiciones 4f $\rightarrow$ 4f ubicadas en la región de emisión roja, (se inserta una foto de la emisión de la muestra). Estas bandas y su nivel de energía asociada también son mostradas en el diagrama de la figura 2.6. La señal emitida está compuesta por un pico dominante centrado a

610 nm que combinado con los hombros en 615 nm y los picos en 625 y 630 nm son asociados a la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ producidas por las fuerzas eléctricas dipolares. Se observa además dos bandas débiles, una dividida en tres picos 586 592 y 598 nm asociadas a $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ y la otra con picos en 578, 580 y 582 nm asociados a la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$.

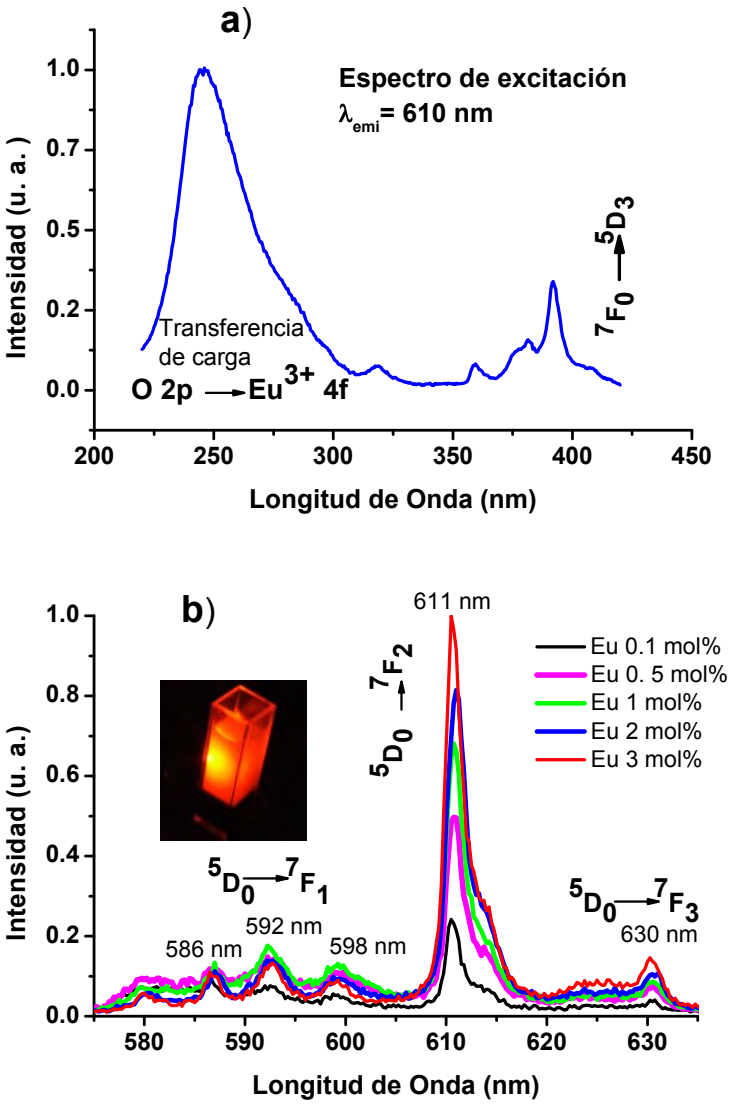

Figura 2.5 a) Espectro de excitación para emisión centrada en 610 nm, b) espectro de emisión de nanobarras de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ dopadas a diferentes concentraciones (0.1, 0.5, 1.0, 2.0 y 3.0 % mol). La inserción muestra una foto de la emisión en rojo. (λ_{exc} 253 nm).

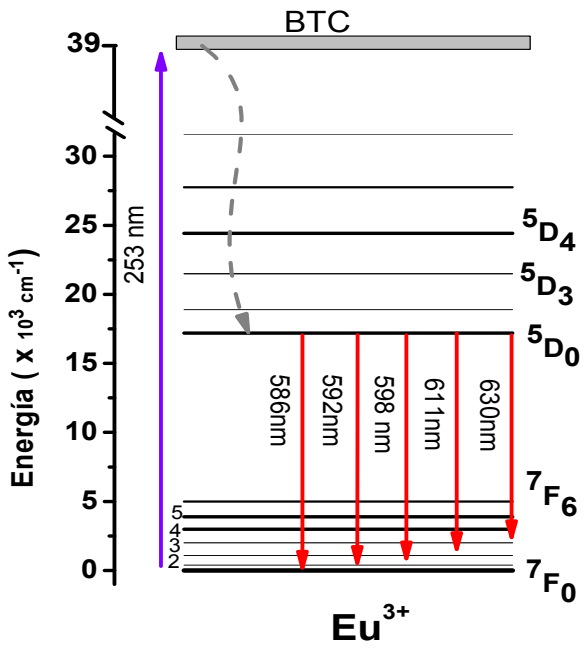

Figura 2.6 Diagrama de niveles de energía de nanobarras de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ se muestra la dinámica de relajación excitando a 253 nm.

Al aumentar la concentración del ión dopante todos las bandas de emisión se incrementan, sin embargo el pico de emisión ubicado a 610 nm tiene una razón de crecimiento mayor. En la figura 2.7 se grafica la integral de la banda centrada en 610 nm como función de la concentración del ión dopante bajo excitación a 253, 280 y 395 nm. De esta figura se observa una dependencia de la longitud de onda de excitación y queda clara la alta eficiencia excitando a 253 nm, que corresponde a la BTC. La señal obtenida excitando a BTC es un orden de magnitud más alta que la señal obtenida con las otras longitudes de onda de excitación. Es interesante notar que la inhibición de la intensidad de la señal no se presenta aún en la concentración más alta del ión dopante, esto sugiere una muy buena solubilidad del ión en la matriz.

La transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ a que es magnéticamente permitida y es independiente del medio ambiente que rodea el ion activo. Por otra parte, la $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ es una transición dipolar eléctrica permitida solo a bajas simetrías sin centros de

inversión. Esta es una transición hipersensible al medio ambiente o a estructuras locales alrededor del ión Eu^{3+}. El origen de estas transiciones (dipolo eléctrico o dipolo magnético) desde los niveles de emisión a los niveles de terminación depende del sitio donde el Eu^{3+} esté localizado en la red Y_2O_3. Los iones de Eu^{3+} en Y_2O_3 pueden ocupar dos diferentes sitios de simetría: un sitio de baja simetría C_2 y uno de alta simetría C_{3i}. En una celda unitaria de Y_2O_3, hay 24 sitios C_2 y 8 sitios C_{3i} con una probabilidad aproximadamente igual.

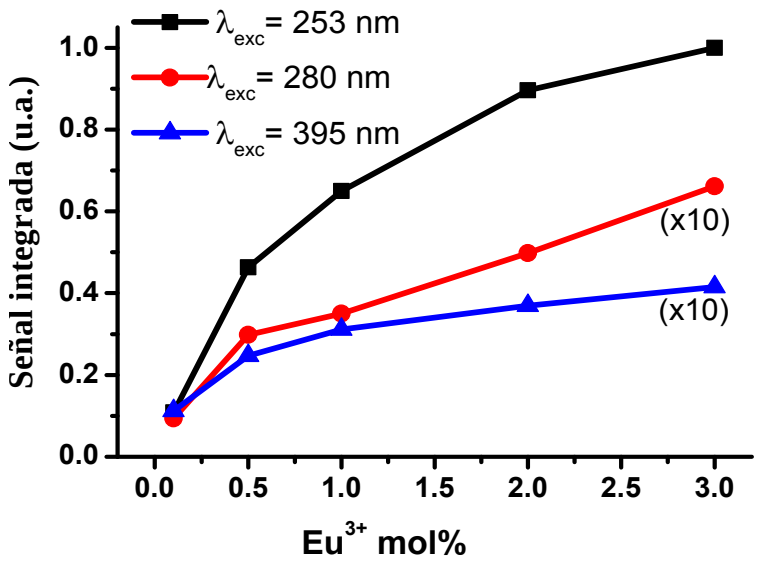

Figura 2.7 a) Señal de emisión integrada de nano-barras de $Y_2O_3:Eu^3$ como función de la concentración del dopante bajo excitación de 253, 280 y 395 nm.

De acuerdo a las reglas de selección la transición dipolo-eléctrico de iones Eu^{3+} en sitios C_2 son permitidos, mientras estos iones en C_{3i} son prohibidos. Por lo tanto, la relación de intensidad integrada o relación de asimetría $R = I(^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ ha sido usada como una prueba espectroscópica efectiva que indica la asimetría del poliedro de coordinación promedio del ión Eu^{3+}. Cuanto menor sea el valor **R** más alta es la simetría del sitio del ión Eu^{3+}, la relación de asimetría ($R \approx 3.5$ en λ_{exc} = 253 nm) fue calculada considerando la intensidad integrada para cada banda de emisión, solo pequeños cambios fueron observados para muestras preparadas a diferentes concentraciones del ión. Los

valores de **R** se incrementan a bajas longitudes de onda de excitación esto sugiere que a 253 nm atribuido a BTC, se excita preferencialmente sitios de alta asimetría. Además, en excitaciones a 280 y 395 nm los valores de **R** cambian de ~ 1 a ~2.5 conforme la concentración del ión incrementa, esto indica que una pequeña parte de iones Eu^{3+} ocupan sitios C_{3i} siendo consistente con la distribución típica de Eu^{3+} en sitios Y_2O_3 en bulto [22].

2.4.2 Luminiscencia del ión Tb^{3+}

En la Figura 2.8 se muestra el espectro de excitación donde se aprecia la característica banda asociada a los estados de spin bajos $4f^75d^1$ (275 nm) así como los estados spin altos (304 nm), la luminiscencia de nanocristales de $Y_2O_3:Tb^{3+}$ así como una foto de emisión en verde bajo excitación en 304 nm es mostrada en la figura 2.9.

El diagrama de energía de la figura 2.10 muestra tanto la banda de excitación así como todas las transiciones asociadas al espectro de emisión. El nivel de energía $^5D_4$ es poblado mediante relajaciones multifonónicas del nivel excitado $4f^75d^1$. Del espectro de emisión se observa la banda verde (542 nm) predominante característica del ión Tb^{3+} y que es asociada a la transición $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, además se observan tres picos débiles centrados en 490, 585 y 629 nm adscritos a F_6, $^7F_4$ y $^7F_3$, respectivamente.

La división de la transición ^7F_j es el resultado de la interacción spin-órbita bajo el campo cristalino alrededor del dopante. Además esta banda es típica para altas concentraciones de ión dopante, Las bandas asociadas a ^7F_j con j=3,4,6 son más débiles que los resultados reportados para esta y otros tipos de matrices incluyendo sesquióxidos Tb_2O_3 [23, 24].

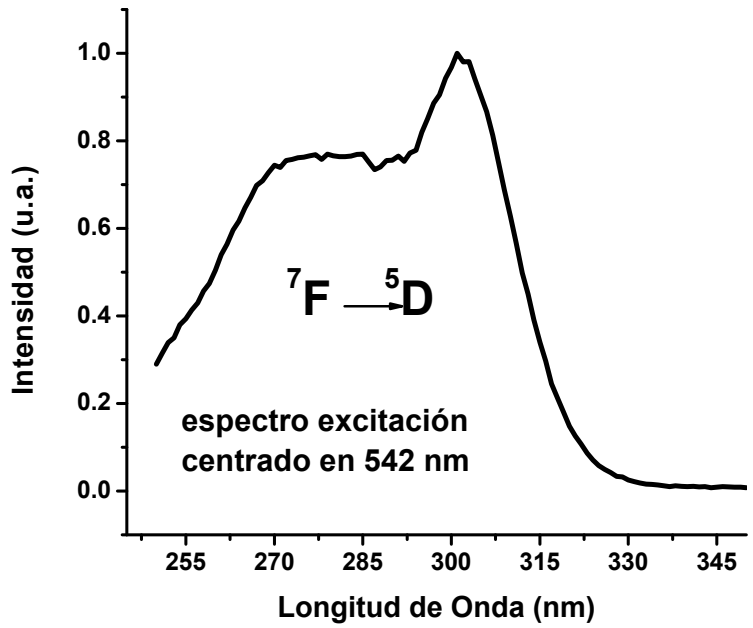

Figura 2.8 Espectro de excitación para muestras de $Y_2O_3:Tb^{3+}$ centrado para una emisión en 542 nm.

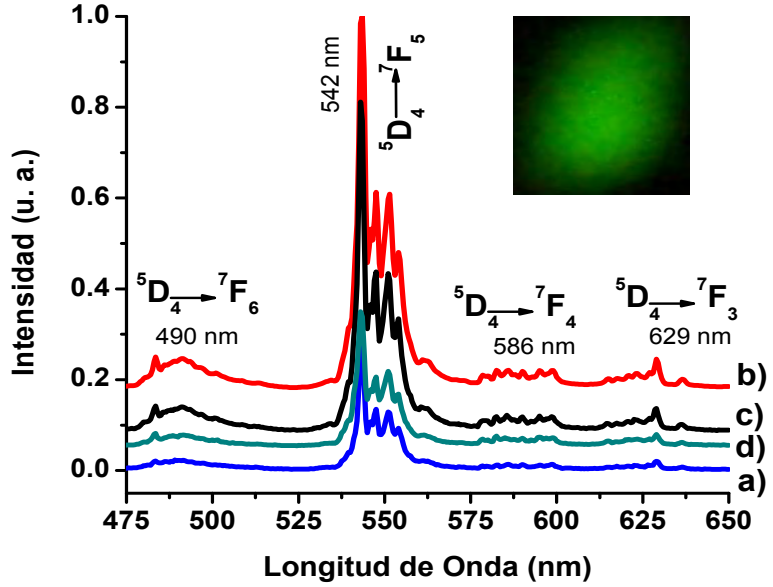

Figura 2.9 Espectro de luminiscencia de nanobarras de $Y_2O_3:Tb^{3+}$ a) 0.5 % mol, b) 0. 2 % mol, c) 0.05 % mol, y d) 0.02 % mol. Bajo 305 nm de excitación. La inserción muestra una foto de la emisión verde.

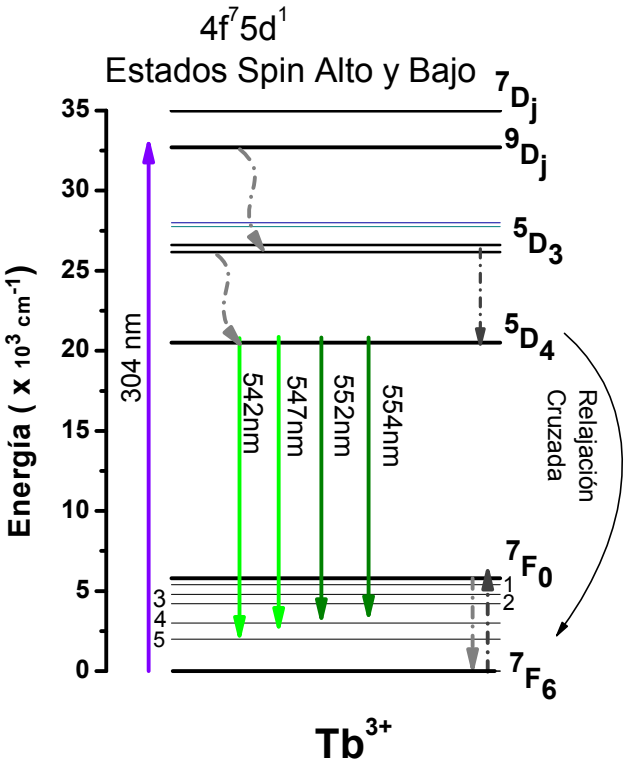

Figura 2.10 Diagrama de niveles de energía de nanobarras $Y_2O_3:Tb^{3+}$ se muestra la dinámica de relajación excitando a 304 nm

Se tiene además que la intensidad total (integral de toda la señal emitida) es dependiente de la concentración del ión como puede verse en la figura 2.11 donde es graficada la señal integrada en función de la concentración. Esta imagen muestra que la señal más alta emitida es obtenida en la muestra dopada al 0.2 % mol de Tb_2O_3, en oposición a concentraciones óptimas mayores como las reportadas para el YAG de 20 % mol, 0.5 % mol para ZrO_2 y más de 5 % mol para Y_2O_3 [25-27].

Esta rápida inhibición de la señal emitida con la concentración sugiere la presencia de defectos producidos durante el proceso de síntesis y probablemente la transferencia de energía entre iones incluso para baja concentraciones.

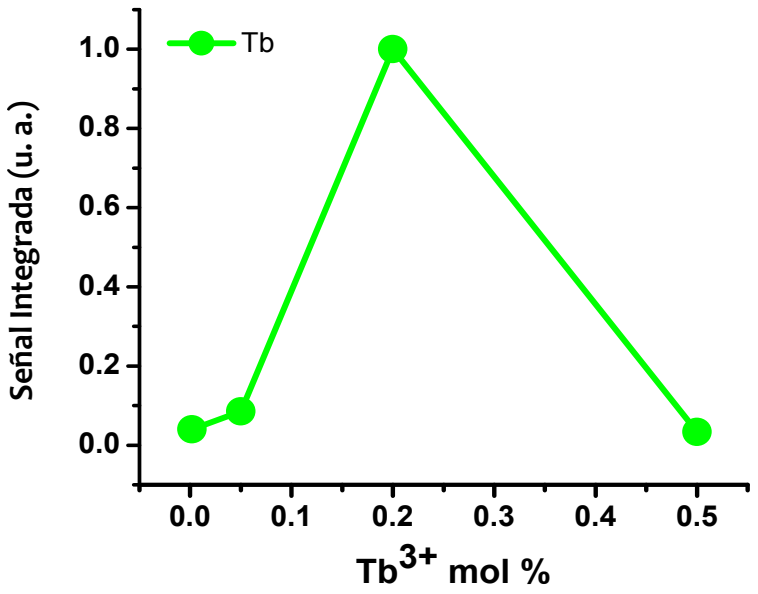

Figura 2.11 Señal de emisión integrada de nanobarras de $Y_2O_3:Tb^3$ como función de la concentración del dopante bajo excitación de 304 nm.

La diferencias en concentración de dópate para obtener la señal óptima emitida para la misma matriz remarcan la importancia del proceso de síntesis y probablemente la presencia de defectos producidos durante el ensamblado de los nanocristales. En el presente trabajo aunque no se presenta evidencia se asume la presencia de OH^{-1} (3 450 cm^{-1}) que también producen un efecto negativo en la señal emitida, de hecho, es probable que sea esa la razón de la relajación no radiativa $^5D_3 \rightarrow {}^5D_4$ (4 240 cm^{-1} ~ 1.2 Fonón) típicamente asociada a la dependencia de la relajación cruzada ($^5D_3$ + $^7F_6$) $\rightarrow$ ($^5D_4$ + $^7F_0$) como es descrito en el diagrama de energía de la figura 2.10.

2.4.3 Luminiscencia del ión Tm^{3+}

El espectro de luminiscencia de nano-barras de $Y_2O_3:Tm^{3+}$ dopado a diferentes concentraciones así como la foto de la emisión azul de una muestra típica bajo excitación 355 nm es mostrada en la figura 2.12, puede observarse la banda característica de emisión azul en el rengo de 425 a 475 nm asociado a la

transición $^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$, la banda de emisión es el resultado de una superposición de cuatro picos de emisión centrados en 445, 453, 459 y 463 nm. De igual manera como ya se discutió con el ión Eu^{3+}, el ión Tm^{3+} sustituye a Y^{3+} en sitios de baja simetría C_2, y sitios de simetría C_{3i}. Resulta interesante notar que la señal emitida incrementa con la concentración del ión, sin embargo para concentraciones mayores a 0.3 % mol se observa una reducción de la intensidad de la señal. La señal integrada en función de la concentración es graficada en la figura 2.13.

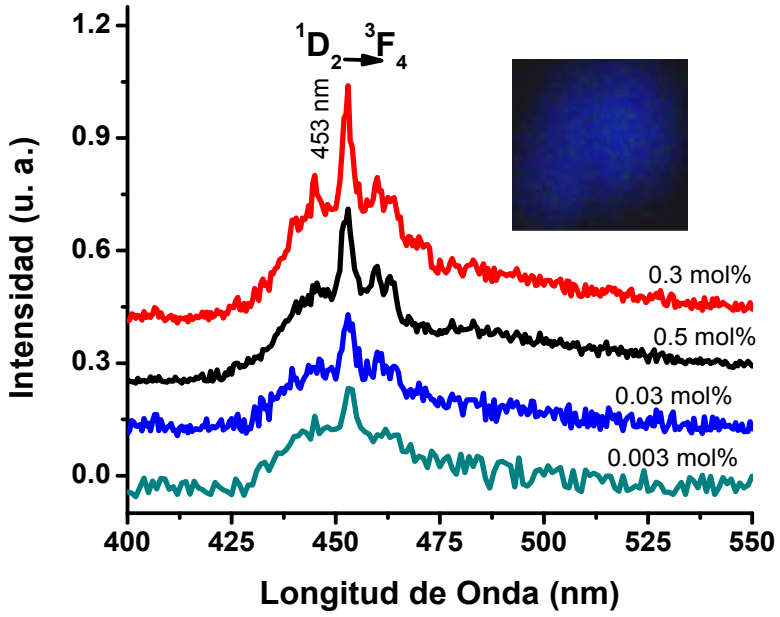

Figura 2.12 Espectro de luminiscencia de nano-barras de $Y_2O_3:Tm^{3+}$ a diferentes concentraciones del ión Tm^{3+} bajo excitación de 355 nm. La inserción muestra una foto de la emisión azul.

Recientemente, se ha reportado una concentración óptima de 1 % mol para matrices similares preparadas bajo distinto método [28], esta diferencia remarca la importancia del método de preparación. La inhibición de la señal para las concentraciones más altas se debe probablemente a la transferencia de energía por relajación cruzada debido a la proximidad entre iones. El mecanismo de excitación y emisión es mostrado en el diagrama de energías mostrado en la figura 2.14.

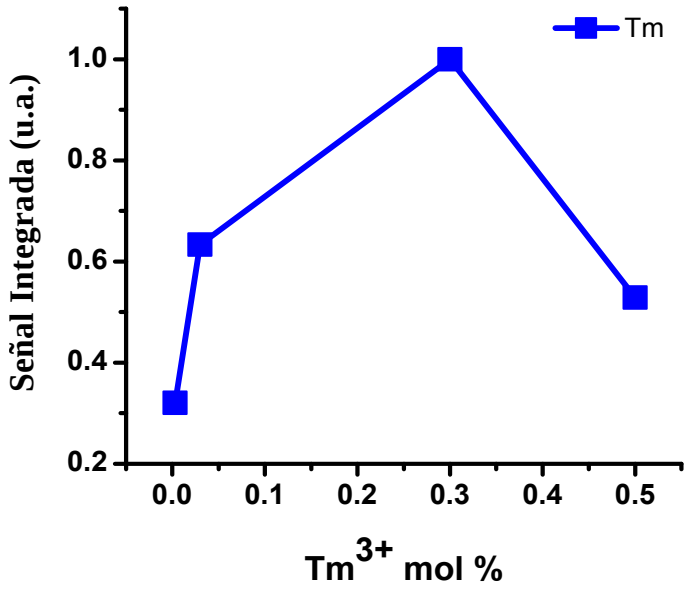

Figura 2.13 Señal de emisión integrada de nano-barras de $Y_2O_3:Tm^3$ como función de la concentración del dopante bajo excitación de 355 nm

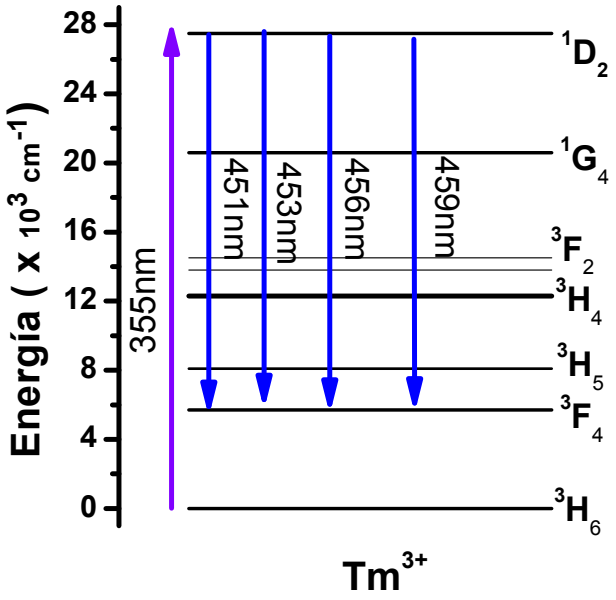

Figura 2.14 Diagrama de niveles de energía de nanobarras de $Y_2O_3:Tm^{3+}$, se muestra la dinámica de relajación excitando a 355 nm

2.5 Conclusiones

Bajo procesos de síntesis hidrotermal fue posible obtener de manera reproducible nanobarras de $Y_2O_3:Ln^{3+}$, con fase cristalina cúbica y tamaño promedio de 700 nm de longitud y 165 nm de diámetro. El estudio estructural y morfológico de los nanocristales permitió describir y entender el posible mecanismo de crecimiento de las nanobarras basadas en el auto-ensamble de pequeñas partículas. Por otra parte, con la introducción de lantánidos Eu^{3+}, Tb^{3+}, Tm^{3+} se obtuvo la luminiscencia de los colores primarios rojo, verde y azul respectivamente. Basados en las propiedades luminiscentes es razonable concluir que los dopantes ocupan sitios de baja simetría C_2. La obtención de los colores primarios, abre las posibilidades de considerar este material como candidato en aplicaciones tecnológicas como pantallas, fuentes de iluminación y aplicaciones biomédicas.

Referencias

1. Blasse G. and Grabmaier B.C. *Luminescent Materials (Berlin: Springer),* (*1994).*
2. Soung-Soo Yi. et al. *Applied Physics Letters Vol. 81, No.18, (2002).*
3. Robert Withnall et al. *J. Opt. A. Pure and applied Optics. Vol. 5, No. 4, (2003).*
4. C.R. Ronda. *Journal of Luminescence 72-74, 49-54, (1997).*
5. J. Silver, et al. *J. Phys. Chem. B. Vol. 105(5), P. 948-953, (2001)*.
6. Yonghui Zhou, Jun Lin, et al. *Materials Letters Vol. 56, P. 628-636, (2002).*
7. Changfeng Wu, Weiping Qin, Guanshi Qin, Dan Zhao, Jisen Zhang, Shihua Huang, Shaozhe Lu, Huangqing Liu, Haiyan *Lin. Appl. Phys. Lett. Vol. 82, No. 4, P. 520, (2003).*
8. Chuan He, Yongfeng Guan, Lianzeng Yao, Weili Cai, Xiaoguang Li, Zhen Yao. *Materials Research Bulletin. Vol. 38, 973-979, (2003)*.
9. Jilin Zhang and Guangyan Hong. *Journal of Solid State Chemistry. Vol. 177, 1292-1296, (2004).*
10. Xue Bai, Hongwei Song, Lixin Yu, Linmei Yang, Zhongxin Liu, Guohui Pan, Shaozhe Lu, Xingguang Ren, Yanqiang Lei, and Libo Fan. *J. Phys. Chem. B. Vol. 109, 15236-15242, (2005).*
11. M.K. Devaraju, Shu Yin, Tsugio Sato. *Journal of Crystal Growth Vol. 311, 580–584,* (2009).
12. Changfeng Wu, Weiping Qin, Guanshi Qin, Dan Zhao, Jisen Zhang, Shihua Huang, Shaozhe Lu Huangqing Liu, and Haiyan Lin. *Appl. Phys. Lett., Vol. 82, No. 4,* (*2003).*
13. Xiao-Cheng Jiang, Chun-Hua Yan, Ling-Dong Sun, Zheng-Gui Wei and Chun-Sheng Liao. *Journal of Solid State Chemistry. Vol.175, Issue 2, 245-251,* (*2003).*
14. M.K. Devaraju, S. Yin and T. Sato., *Nanotechnology Vol. 20, 305302 (7pp),* (*2009).*

15. Zhenhe Xu, Jun Yang, Zhiyao Hou, Chunxia Li, Cuimiao Zhang, Shanshan Huang and Jun Lin. *Materials Research Bulletin Vol. 44, Issue 9, P. 1850-1857,* (*2009*).
16. Xia Li, Qiang Li, Zhiguo Xia, Lin Wang, Wenxun Yan, Jiyang Wang, and R. I. Boughton. *Crystal Growth & Design, Vol. 6, No. 10, Communications p. 2193-2196,* (*2006).*
17. Xingcai Wu, Yourong Tao, Fei Gao, Lin Dong and Zheng Hu. Journal of Crystal Growth. *Vol. 277, P. 643-649, (2005).*
18. Xia Li, Qiang Li, Zhiguo Xia, Lin Wang, Wenxun Yan, Jiyang Wang, and R. I. Boughton. *Crystal Growth & Design Vol. 6, No. 10, P. 2193-2196, (2006).*
19. S.J. Wang, S.L. Zhong, X.J. Ou-Yang, N. Hu, X.S. Chen, S.P.Wang, R. Xu. *Materials Science and Engineering B Vol. 162, 200–204,* (*2009).*
20. Tingting Yan, Dengsong Zhang, Liyi Shi, Haopeng Yang, Hailing Mai, Jianhui Fang. *Materials Chemistry and Physics Vol. 117, P. 234-243, (2009).*
21. Hoefdraad H.E., *J. Solid State Chem. Vol. 15, 175, (1975).*
22. Xue Bai, Hongwei Song, Lixin Yu, Linmei Yang, Zhongxin Liu, Guohui Pan, Shaozhe Lu, Xingguang Ren, Yanqiang Lei,and Libo Fan. *J. Phys. Chem. B, Vol. 109, 15236-15242,* (2005).
23. P. Riello, S. Bucella, D. Cristofori, A. Benedetti, R. Pollini, E. Trave. and P. Mazzoldi. *Chem. Phys. Lett. Vol. 431, 326, (2006),.*
24. Wakefield G., Keron H.A., Dobson P.J. and Hutchison J.L., *J. Phys. Chem. Solids Vol. 60, 503,* (*1999).*
25. Potdevin A., Chadeyron G., Boyer D., Callier B. and Mahiou R., *J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 38, 3251,* (*2005).*
26. V.H. Romero, E. De la Rosa, T. López-Luke, P. Salas, and C. Angeles-Chavez, *J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 43, 465105 (8pp),* (*2010).*
27. S. Mukherjee, V. Sudarsan, R.K. Vatsa, S.V. Godbole, R.M. Kadam, U.M. Bhatta and A.K. Tyagi, Nanotech. Vol. 19, 325, (2008)
28. Zhang H., Fu X., Niu S. and Xin Q., *J. Non-Cryst. Solids, Vol. 354, 1559,* (2008).

CAPITULO 3

Síntesis, estructura, morfología y propiedades luminiscentes de $ZrO_2:Ln^{3+}$ ($Ln^{3+}=Tm^{3+}$, Tb^{3+}, Eu^{3+})

3.1.- Introducción

3.2.- Síntesis de nanopartículas de $ZrO_2:Ln^{3+}$

3.3.- Caracterización estructural y morfológica

3.4.- Propiedades luminiscentes de $ZrO_2:Ln^{3+}$

3.5.- Conclusiones

3.6.- Referencias

3.1 Introducción

La zirconia o dióxido de circonio (ZrO_2) es un material que ha sido extensamente estudiado por su gran potencial como elemento tecnológico debido a sus excelentes características entre las que destacan sus propiedades mecánicas, alto índice de refracción, estabilidad química, estabilidad foto-térmica, alto coeficiente de expansión térmica, baja conducción térmica, propiedades eléctricas, y luminiscentes [1-4]. Todas estas propiedades han permitido considerar a la ZrO_2 como un material que promete ser utilizado en varias aplicaciones como celdas de combustible [5], catalizadores [6], sensores [7], dispositivos dieléctricos [8], biomateriales cerámicos [9], entre otros. En el campo de la óptica destaca la baja energía fonónica de este material que es alrededor de 470, Esta característica abre la posibilidad de obtener alta eficiencia en la emisión de iones activos incorporados en matrices de ZrO_2.

Cabe mencionar, que todas estas propiedades están directamente relacionadas con la estructura cristalina de la zirconia. Cuando la zirconia no ha sido dopada, presenta tres fases que dependen de la temperatura, típicamente la fase estable a temperatura ambiente es monoclínica, mientras que a 1170 °C se transforma en tetragonal y cúbica a 2370 °C. Por otra parte, cuando la zirconia es dopada con óxidos, la fase tetragonal y cúbica pueden ser estabilizadas a menores temperaturas [10,11].

La mecánica de estabilización de la fase cristalina de la zirconia así como sus propiedades luminiscentes aun no están completamente estudiados, en este capítulo se discutirá la dinámica de la fase en función del ión dopante y su concentración, así como la influencia en la respuesta luminiscente en la generación de los colores primarios.

3.2 Síntesis de nanopartículas de $ZrO_2:Ln^{3+}$.

Para realizar la síntesis de nanopartículas de ZrO_2, se utilizó el método de precipitado con proceso hidrotermal. Se prepararon muestras variando la composición de solvente, así como la relación del surfactante incorporado a la síntesis. En un proceso regular con este método y al que llamaremos Primer Grupo: se mezclan 2.73 g de $ZrOCl_2.8H_2O$ junto con 0.23 g de $Cl_3Eu.6H_2O$ para así obtener 2 % mol de Eu_2O_3, se disuelven en tres diferentes razones de H_2O/EtOH: a) 100% H_2O (50 ml de agua destilada), b) 100% EtOH (50 ml etanol) y c) 50% H_2O/50% EtOH (25 ml de H_2O y 25 ml de EtOH). En cada una de estas soluciones se agrega el surfactante Pluronic F-127 a diferentes razones molares Mrp=F-127/ZrO_2= 0.0082 y 0.03 (que previamente ha sido estudiada en un trabajo alterno a esta tesis [12]). A continuación se realiza el proceso de precipitado, en este caso como agente precipitante se utilizó hidróxido de amonio (NH_4OH) a 30 vol% el cual se agregó por goteo moderado mediante una bureta. Conforme el hidróxido de amonio se incorpora a la mezcla ocurre la precipitación y el pH de la solución llega a un valor de pH=10. En esta etapa la mezcla se encuentra en estado de gel con color blanco. Posteriormente, la solución es transferida a una autoclave sellada y se coloca en el horno a 80°C durante 24 horas para que ocurra el proceso hidrotermal. Después de eso el material que ahora se encuentra en estado de gel, es lavado mediante centrifugación con agua y etanol en repetidas ocasiones. El material colectado se pasa nuevamente al horno a 100°C para secarlo, este proceso dura aproximadamente 24 horas. Finalmente el producto obtenido es molido en un mortero hasta obtener un polvo fino blanco para después aplicarle la ruta de calcinado a 1000 °C que fue descrita en el capítulo1. El Polvo final es prensado en un troquel para fabricar pastillas que nos permitan hacer el estudio luminiscente de manera controlada.

Adicionalmente se preparó otro grupo de muestras de $ZrO_2:Ln^{3+}$ que llamaremos Segundo grupo: Bajo las condiciones de 50%/50% (agua/etanol), y una razón molar de surfactante de Mrp=0.0082, con concentraciones 0.003, 0.2, 0.5 y 2 % mol de Tulio (Tm_2O_3); para el Terbio (Tb_2O_3) las concentraciones fueron 0.02, 0.2,

0.5 y 2 % mol; y finalmente para Europio (Eu_2O_3) se usaron las concentraciones de 0.5, 1, 2 y 3 % mol. Es importante aclarar que los parámetros de estas últimas muestras se eligieron en base a los resultados del estudio de la luminiscencia en función de la estructura cristalina del primer grupo de muestras. Dicho análisis y resultados se describen en los siguientes párrafos.

3.3 Caracterización estructural y morfológica

En la figura 3.1 se puede observar el patrón de difracción de rayos-X (DRX) de las muestras de $ZrO_2:Eu^{3+}$ bajo diferentes composiciones de solvente y surfactante. La composición de la fase fue estimada utilizando la expresión [13]:

$$C_m = \frac{\mathrm{I_m}(-1,1,1) + \mathrm{I_m}(1,1,1)}{\mathrm{I_m}(-1,1,1) + \mathrm{I_m}(1,1,1) + \mathrm{I}_t(1,0,1)} \tag{3.1}$$

$$C_t = 1 - C_m \tag{3.2}$$

Donde **m** y **t** representan la fase monoclínica y tetragonal de la matriz cristalina, $\mathrm{I_m}$ y $\mathrm{I_t}$ representan las intensidades respectivas de cada pico de difracción. En la figura 3.1 a) se aprecia una fase 100% tetragonal cuando la muestra es preparada en agua sin surfactante. Al agregar surfactante la formación de fase monoclínica es promovida en un 5 y 10 wt% para las razones de surfactante de Mrp=0.0082 y Mrp=0.03 respectivamente. Mientras que para muestras preparadas en EtOH, sin surfactante se obtiene 70 wt% de fase tetragonal y 30 wt% de fase monoclínica como se puede ver en la figura 3.1b. Para este caso, con la adición de surfactante a la razón Mrp=0.0082 se obtiene un 50 wt% de fase monoclínica como se muestra en la figura 3.1c. De estos datos resulta interesante notar que el EtOH ocasiona una estabilización de la fase monoclínica más fuerte que el surfactante, pero cuando se combinan estos, el efecto estabilizador es todavía mayor que como se observó de manera individual. Este efecto sinergético debido a la combinación de EtOH y surfactante abre la posibilidad de explorar diferentes

combinaciones de los mismos con el fin de controlar la composición de la fase cristalina.

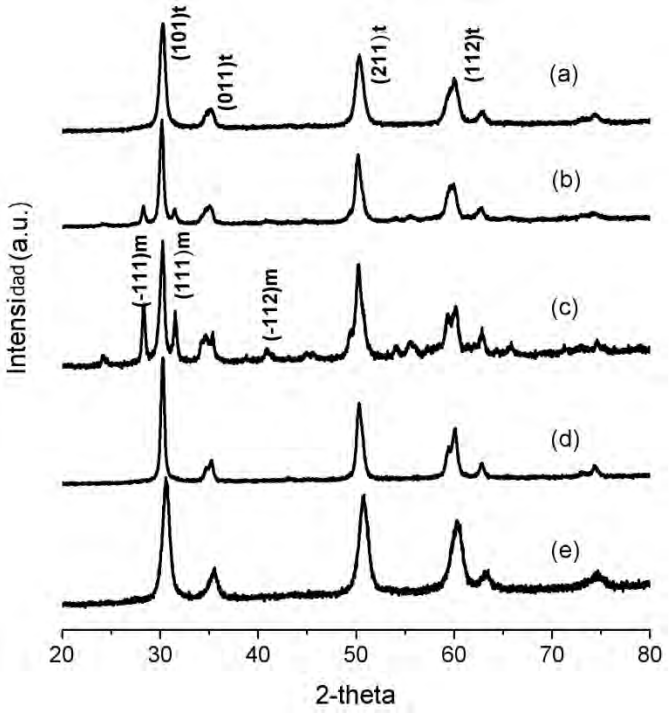

Figura. 3.1 Patrón de Difracción de Rayos-X (DRX) de nanopartículas de $ZrO_2:Eu^{3+}$ al 2 % mol, preparada a diferentes razones de H_2O/EtOH, con y sin surfactante preparadas a 1000°C, a) Mrp=0 y H_2O, b)Mrp=0 y EtOH, c) Mrp=0.0082 y EtOH, d) Mrp=0.0082 y 50%50 vol%, e) Mrp= 0.0082 y 50/50 vol% pero a 800 °C

Por otra parte, al utilizar una combinación (agua/etanol) se reduce la formación de fase monoclínica tal como se puede ver en la figura 3.1d. Obsérvese también que bajo esta combinación de solvente y calcinando a 800 °C, la fase monoclínica desaparece, ver fig. 3.1 e). Esto concuerda con resultados previos donde se ha mostrado que al disminuir la temperaturas de calcinado aumenta el contenido de fase tetragonal. Por otra parte para las muestras sintetizadas bajo las condiciones de 50%/50% (agua/etanol) y una razón molar de surfactante de Mrp=0.0082 se pudo encontrar una dependencia de la fase cristalina con el contenido de lantánidos tal como se puede analizar en la figura 3.2 donde se muestra el patrón de DRX de muestras de $ZrO_2;Ln^{3+}$ ($Ln^{3+}=Eu^{3+}$, Tb^{3+}, Tm^{3+}) calcinadas a 1000°C.

Se puede determinar que la introducción de iones dopantes promueve la estabilización de la fase tetragonal, sin embargo se puede apreciar que este efecto depende del tipo de ión dopante. El patrón de DRX de la figura 3.2 muestra un pico dominante de difracción correspondiente a $(1, 0, 1)_t$ característico de la fase tetragonal de acuerdo a la tarjeta JCPDS 37-1413. También son apreciables los picos $(-1, 1, 1)_m$ y $(1, 1, 1)_m$ característicos de la fase monoclínica de acuerdo a la tarjeta JCPDS 37-1484.

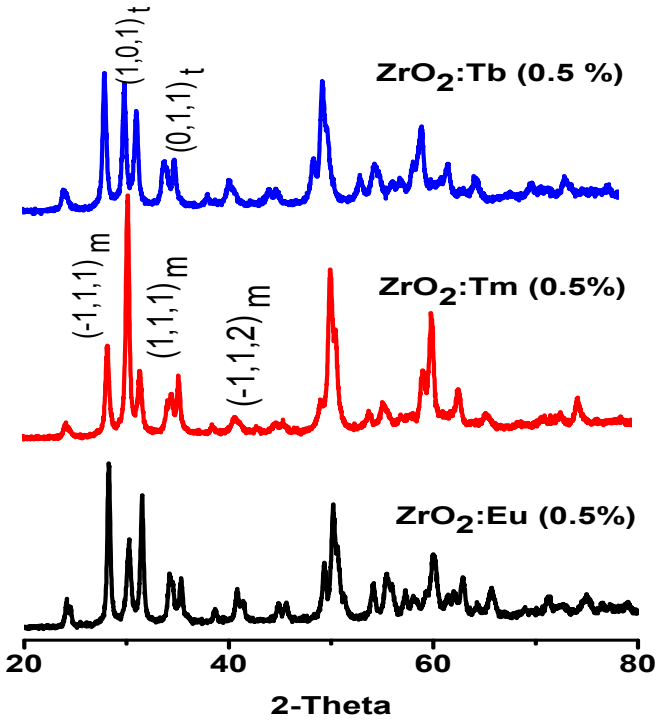

Figura 3.2 Difracción de Rayos-X de muestras de $ZrO_2:Ln^{3+}$, Tb^{3+}, Tm^{3+} y Eu^{3+}.

El efecto de estabilización de la fase tetragonal es mayor con el ion Tm^{3+} en tanto que el ión Eu^{3+} contribuye de menor manera. Solo el 40 % de fase monoclínica fue observada para muestras dopadas con Tm^{3+} en comparación con el 65 % obtenido en las muestras dopadas con Tb^{3+} y 76 % para las muestras dopadas al 0.5 % mol de Eu^{3+}. Por otra parte, la estabilización de la fase tetragonal incrementa con la concentración del ion dopante, se pudo observar un 5, 10 y 15 % de fase monoclínica para muestras de Tm^{3+}, Tb^{3+} y Eu^{3+} al 1 % mol

respectivamente. Se tiene además que la fase tetragonal fue 100% estabilizada para muestras dopadas con Tm^{3+} y Tb^{3+} al 2 % mol. Sin embargo 10 % de fase monoclínica fue observada para la misma concentración de Eu^{3+}. Es importante mencionar que no es apreciable ningún otro cambio en la composición de la fase al dopar al 3 % mol con este ión. Fue posible observar una estabilidad similar para las muestras dopadas con Tm^{3+} en donde el 40 % de fase monoclínica se mantuvo para una concentración menor que 0.5 % mol. De acuerdo a estos resultados experimentales, la composición de la fase cristalina de la ZrO_2 es dominada por el tipo y concentración del ión dopante. Sin embargo, se sabe que el proceso de síntesis también desempeña un factor importante en la composición de la fase [14]. De esta manera se concluye que la fase cristalina de las muestras discutidas en este trabajo es el resultado de la concentración del ión dopante así como del protocolo de síntesis, las cuales están en correspondencia con resultados previamente reportados en la literatura [11-12, 14-23].

En la figura 3.3a, se observa imágenes SEM de muestras preparadas en agua sin surfactante, donde se puede apreciar una aglomeración de nanocristales cuasiesféricos. Mientras que para las muestras de $ZrO_2:Ln^{3+}$ 50%/50% (agua/etanol) a 1000 °C con Mrp=0.0082 se observó que el tamaño del cristalito no es afectado ni por el tipo de ión ni por la concentración del mismo. Para cristales de fase tetragonal el tamaño promedio del cristalito fue de entre 30 y 40 nm mismos que se encuentran en correspondencia con las imágenes de la figura 3.3.b donde se observan algunos cúmulos de nanopartículas (cuasi-esferas). Al utilizar etanol sin surfactante se obtienen partículas de mayor tamaño y diferente morfología como se puede ver en la figura 3.3c. Finalmente, cuando a las muestras sintetizadas en etanol se le agrega surfactante (Mrp=0.0082) se promueve la formación de barras con una producción de 80 % de estas y 20 % de partículas esféricas tal como se observa en la figura 3.3.d. El tamaño promedio de las nanobarras formadas es de ~900 nm ± 10 nm de largo y ~200 nm ± 10 nm de ancho.

El tamaño promedio del cristalito fue calculado mediante la ecuación de Scherrer [24]:

$$D = 0.9\lambda / \beta Cos\theta \tag{3.3}$$

Donde λ es la longitud de onda de los Rayos-X, β es el ancho de la altura media del pico de difracción dominante centrado a **2θ**.

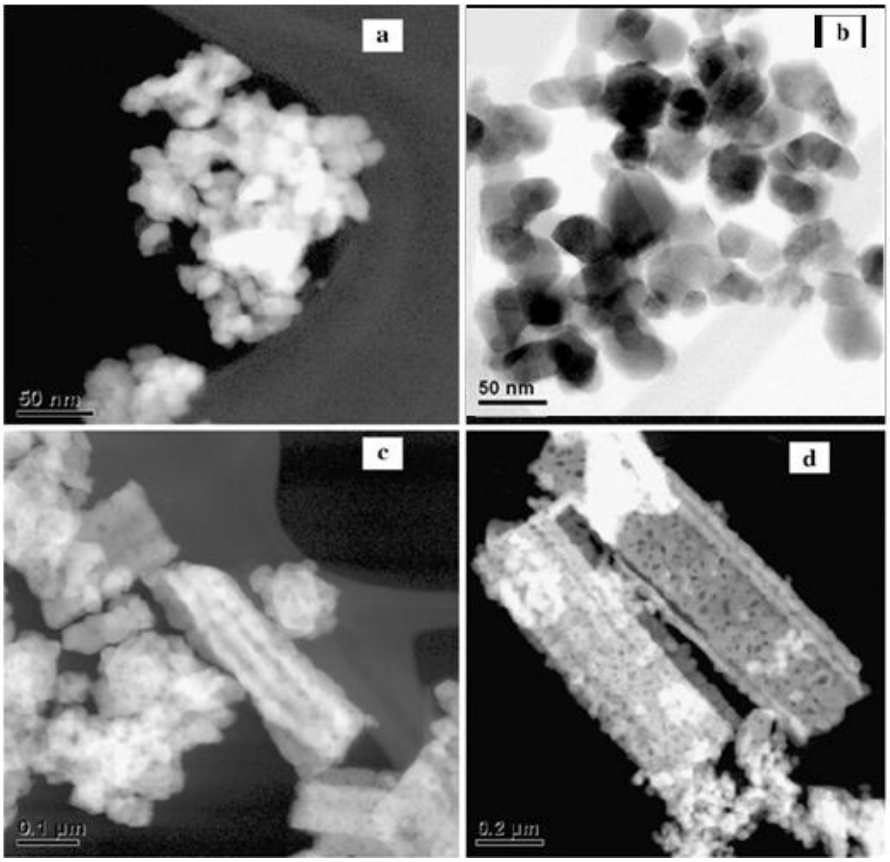

Figura 3.3 Imagen TEM. Muestras de: a) ZrO_2 en H_2O sin surfactante, b) $ZrO_2:Ln^{3+}$. Con 50%/50% (agua/etanol) a 1000 °C con Mrp=0.0082, c) ZrO_2 en etanol sin surfactante y d) ZrO_2 con Mrp=0.0082.

La formación de estas barras es probablemente debido al hecho de la baja solubilidad del surfactante en este medio, lo que contribuye a la agregación de numerosas micelas tal y como ha sido reportado en estudios recientes [25].

3.4 Propiedades luminiscentes de ZrO_2

El espectro de excitación para muestras de $ZrO_2:Eu^{3+}$ preparadas en H_2O, H_2O/EtOH (50%/50%) y en EtOH es mostrado en la figura 3.4. En esa figura se puede apreciar una banda ancha centrada en 246, 244 y 239 nm, respectivamente, correspondientes a la banda de transferencia de carga (BTC) entre el enlace Eu-O, asociado a las transiciones electrónica del orbital *2p* del O^{2-} hacia el orbital *4f* del Eu^{3+}. La posición de la banda BTC es dependiente del campo cristalino que rodea al O^{2-}, la fuerza de unión de los aniones, así como el tamaño de los sitios de cationes y el número de coordinación [26]. De esta manera, el corrimiento de la banda BTC sugiere un cambio en la covalencia entre O^{2-} y Eu^{3+}. Esto ha sido reportado para matrices de óxidos en los cuales la coordinación del Eu^{3+} es mayor a seis. La posición de la banda de transferencia de carga está correlacionada con la distancia media de Eu-O. Se observa un corrimiento hacia altas energías cuando decrece la distancia del enlace [27].

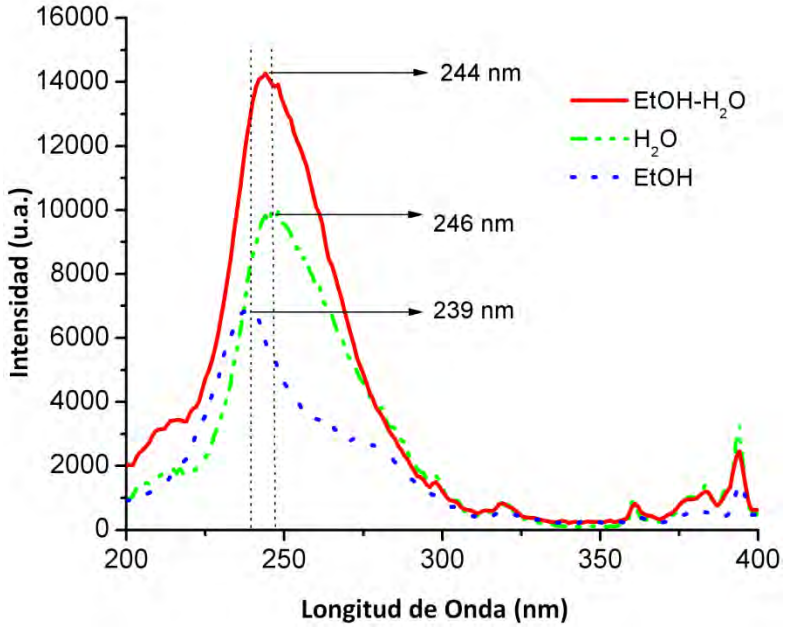

Figura. 3.4 Espectro de excitación para muestras de nanocristales de $ZrO_2:Eu^{3+}$ centrado para una emisión en λ_{emi} = 612 nm.

En este caso se observa un corrimiento de 5 nm hacia mayores energías en muestras preparadas en EtOH en las cuales se obtuvieron las barras. El decremento de la distancia media de Eu-O puede ser asociado con el decremento de la simetría inducida por el cambio de la estructura cristalina de tetragonal a monoclínica. Esto es corroborado con el espectro de excitación de la muestra preparada con H_2O, donde la banda BTC es ligeramente corrida hacia bajas energías. Y un corrimiento ocurre casi de manera similar para la muestra H_2O/EtOH lo cual concuerda con el incremento de la fase tetragonal en estas muestras.

En la Figura 3.5 se muestra los espectros de emisión correspondientes a las muestras de $ZrO_2:Eu^{3+}$ al 2 % mol sintetizadas bajo las diferentes composiciones de solvente (agua/etanol) y razón de surfactante ya mencionadas en párrafos anteriores. Las bandas presentes en cada una de las curvas de emisión corresponden a la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$. Es claro que las estructuras de las curvas difieren entre sí, esto es atribuido a la preferencia de llenado de los diferentes sitios que puede ocupar el ion Eu^{3+} y que está en correspondencia con la fase cristalina de cada muestra. Un estudio más amplio en este sentido será discutido en la siguiente sección. En este grupo de muestras, la luminiscencia de mayor intensidad corresponde a la muestra preparada 50%/50% (agua etanol) con una razón de surfactante de Mrp=0.0082, misma que se toma como base para normalizar con el fin de facilitar la comparación con respecto las demás muestras y es mostrada en la figura 3.5e. De esta manera, se eligen las condiciones de síntesis para preparar el segundo grupo de muestras que servirán para el estudio de la generación de los tres colores primarios, y que serán discutidas en las siguientes secciones del presente trabajo.

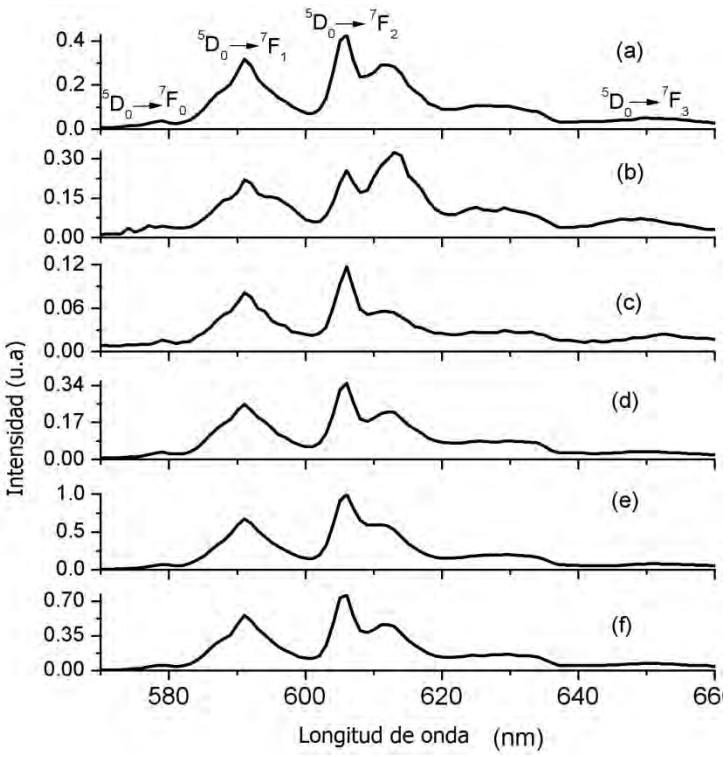

Figura 3.5 Espectro de emisión de nanocristales de $ZrO_2:Eu^{3+}$ a una razón de surfactante de Mrp=0.0082, T_h=80 °C, calcinadas a 1000 °C y diferentes composiciones de solvente. a) H_2O; b) EtOH; c) Mrp=0 y EtOH; d) EtOH y T_h=200°C; e) 50/50 vol%; f) 50/50 vol% calcinadas a 800°C.

3.4.1 Luminiscencia del ión Eu^{3+}

El estudio luminiscente de las muestras de $ZrO_2:Eu^{3+}$ a diferentes concentraciones se realizó bajo excitación UV. En el espectro de emisión que es mostrado en la figura 3.6 se puede observar una serie de bandas asociadas a la transición *4f* → *4f*, en la inserción de la figura se encuentra una foto donde se aprecia una brillante emisión rojo-naranja representativa de la luminiscencia de las muestras estudiadas. Bajo excitación de 256 nm, la luminiscencia muestra una banda débil dividida en tres picos centrados en 574, 577 y 580 nm, asociados a la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. De igual manera otros picos de señal débil son localizados en 651 nm asociados a la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$. Se encuentran además dos bandas de mayor intensidad la primera de ellas dividida en tres picos centrados en 587, 592 y 596 nm asociados a la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ y la segunda banda dividida en 5 picos

centrados en 605, 613, 617, 624 y 629 nm, asociados a la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Se puede observar que la estructura de las bandas cambia con el incremento de la concentración del ión dopante como de igual manera cambia la fase cristalina de una fase monoclínica dominante a una estructura tetragonal.

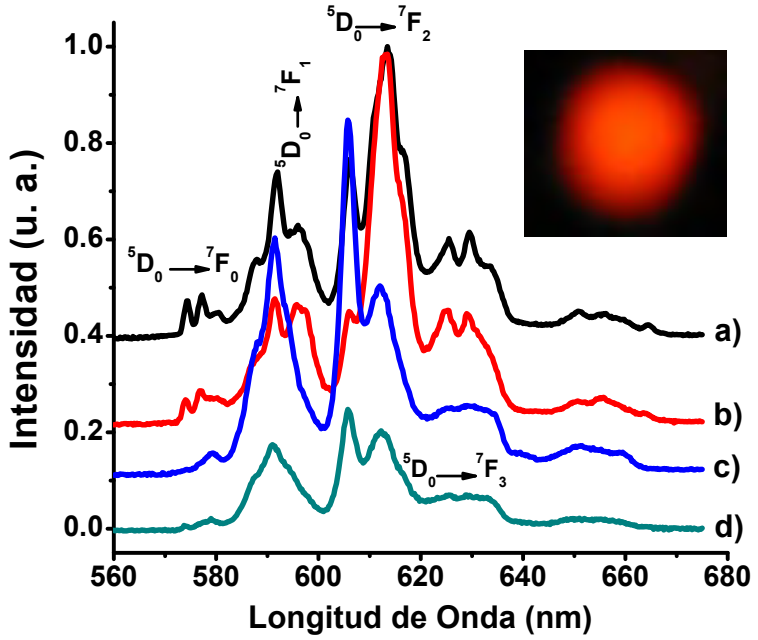

Figura 3.6 Espectro de luminiscencia de muestras de de ZrO_2: Eu^{3+}, a) 0.5 % mol, b) 1 % mol, c) 2 % mol, y d) 3 % mol. Recuadro agregado: Foto representativa de la emisión de estas muestras.

El proceso de emisión es similar al descrito en la figura 2.6 del capítulo 2 pero con posiciones y estructuras diferentes de las bandas de emisión. Para simplificar el análisis lo describimos aquí nuevamente mediante el diagrama de energías mostrado en la figura 3.7. La población del nivel $^5D_0$ es el resultado de la relajación fonónica no radiativa de la banda de transferencia de carga (BTC) Eu-O que fue previamente poblado mediante excitación a 256 nm. En la excitación de BTC, electrones del O 2p son promovidos al nivel 4*f* de los iones de Eu^{3+}, por lo tanto, la posición de la banda BTC es determinada por la diferencia de energía entre la banda de valencia de los O 2p y los niveles 4*f* de Eu.

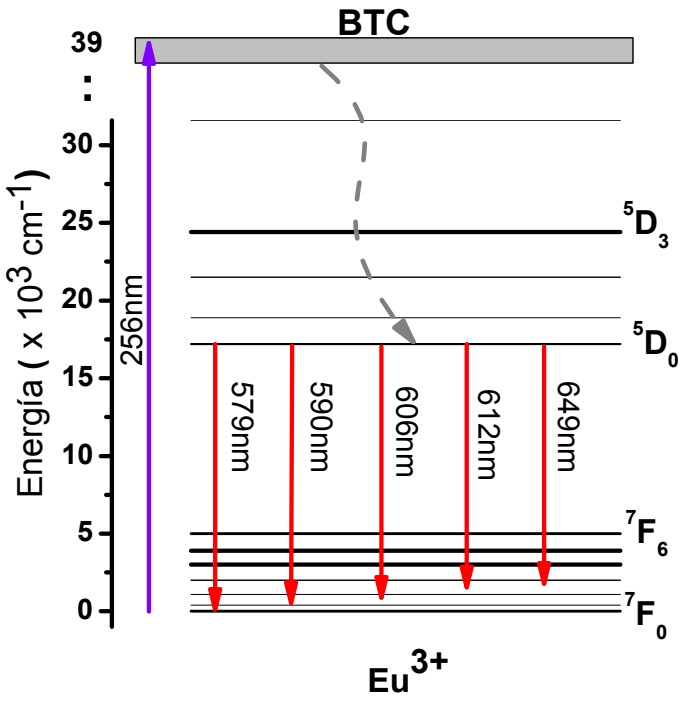

Figura 3.7 Diagrama de energías de $ZrO_2:Eu^{3+}$ bajo excitación UV

Se sabe que cuando el ión está situado en sitios de simetría C_1, la energía de los multipletes $^7F_0$, $^7F_1$ y $^7F_2$ de los iones Eu^{3+} son divididos en tres, tres y cinco niveles respectivamente [13]. Se sabe además que el ion Zr^{4+} está localizado en sitios de simetría C_1 en la fase monoclínica de la ZrO_2 [14]. De esta forma, nuestros resultados experimentales sugieren que los iones de Eu^{3+} están situados en sitios de simetría C_1 sustituyendo a los iones Zr^{4+} en la red cristalina. Para la fase tetragonal, Zr^{4+} está situado en sitios de simetría D_{2d} y en este caso la energía de los multipletes $^7F_0$ presenta solo un pico, mientras que $^7F_1$ se divide en 2 picos y $^7F_2$ se divide en 4 picos [14]. Estas características espectrales son similares a las observadas en la señal emitida por las muestras con fase tetragonal dominante que corresponde a las de mayor contenido de Eu^{3+}. Esto nos sugiere que para la fase tetragonal se da la sustitución de Eu^{3+} en Zr^{4+} en sitios de simetría D_{2d}. Así, los cambios en la división en el multiplete ^2F_j observados experimentalmente confirman dicha sustitución en ambos sitios C_1 y D_{2d} que

además confirma la estabilización de la fase tetragonal que se correlaciona muy bien con el patrón de DRX discutido anteriormente.

Un análisis más detallado de la intensidad relativa del pico dominante en la transición $^7F_2$ puede darnos información acerca de la composición de la fase. El pico centrado a 605 nm es producido por la emisión del ión Eu^{3+} en sitios de simetría D_{2d} asociado a la fase tetragonal y el pico centrado en 613 nm es producido por la emisión de iones ubicados en sitios de simetría C_1 y asociados a la fase monoclínica. De esta manera, es posible concluir que una dominancia del pico en 605 nm (I_{613}/I_{605} <1) está asociada a un mayor contenido de fase tetragonal y contrariamente, una dominancia del pico en 613 nm (I_{613}/I_{605} >1) está asociada a una concentración mayor de fase monoclínica. Resulta interesante notar que la mayor intensidad corresponde al pico en 613 nm incluso para el 85 wt% de la fase tetragonal obtenida en muestras de 1 % mol. Esto sugiere que los iones de Eu^{3+} ocupan preferencialmente los sitios C_1 y debido a su mayor asimetría se espera una mayor intensidad en la señal emitida. Más aún, se puede notar que la intensidad de ambos picos para la muestra dopada al 3 % mol son comparables (I_{613}/I_{605} ~1) incluso con la presencia de 90 wt% de fase tetragonal. Este resultado particular esta en oposición a resultados previos donde I_{605} fue mucho mayor que I_{613} para composiciones similares de fase [14,22].

Tal como se discutió en párrafos anteriores, una de las transiciones electrónicas *4f* → *4f* del Eu^{3+} y la transición del orbital O *2p* hacia el orbital 4*f* Eu^{3+} son fuertemente dependientes del campo cristalino que los rodea. Esta característica hace al ion Eu^{3+} muy sensitivo y es la razón por la que ha sido ampliamente usado como indicador de campos cristalinos distorsionados u otros defectos. El ión Zr^{4+} presenta coordinación siete y ocho con el oxígeno para fases monoclínica y tetragonal, la primera presenta mayor distorsión o menor simetría que la fase tetragonal y cúbica. Además, la substitución de Eu^{3+} en la posición del ion Zr^{4+} induce algunos defectos debido a la compensación de carga por la diferencia de valencia. Estos defectos y distorsiones cristalinas debido al lugar que el ión

sustituye pueden modificar el campo cristalino que rodea el ión. Sin embargo afectará de manera diferente en cada banda, no solo en la estructura como se ha discutido, sino también en la intensidad de la luminiscencia.

Como se discutió en el capítulo anterior, la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ corresponde a una transición dipolar magnética (magnéticamente permitida) y es independiente de la estructura cristalina local alrededor del ión activo. Y la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ es una transición dipolar eléctrica permitida solo a bajas simetrías con centros de no inversión, es llamada una transición hipersensible indicando que es muy sensible al medio ambiente, depende de la simetría del sitio del ion Eu^{3+}. Esto explica porque la razón de la señal integrada o razón de asimetría $R = I(^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ ha sido usada como una prueba espectroscópica efectiva indicadora de la asimetría del poliedro de coordinación del ión Eu^{3+}. El menor valor de R corresponde al sitio de mayor simetría del ión Eu^{3+}.

La razón R se calculó integrando la intensidad de emisión de cada banda obteniendo los valores *R = ~1.85, ~2.16, 1.46 y ~1.52* para 0.5, 1, 2 y 3 % mol de dopante. Estos valores son menores que algunos reportados tales como 2.9-3.3 y 2.6 para nanopolvos, y 6 para películas en la misma matriz para 1 % mol de dopante [14, 28, 29]. Sin embargo, los valores de R son menores que los reportados para nanocristales (6.5) y bulto (5.3) en Y_2O_3 en fase cúbica [30]. Los bajos valores reportados aquí indican que en promedio, el campo cristalino local que rodea el ion de Eu^{3+} es menos distorsionado que lo reportado por otros autores. Tal como es de esperarse, pequeñas variaciones de **R** con el incremento de la concentración del ion dopante se explican por el dominio de la fase tetragonal. El punto importante es el valor R=2.16 obtenido para una concentración del ion dopante de 1 % mol, sugiere una alta distorsión que se traduce en una señal de mayor intensidad.

El incremento de la concentración del ión cambia la estructura del espectro de emisión así como también la intensidad total de la señal, tal como se puede

apreciar en la figura 3.8 la intensidad de la señal disminuye drásticamente para concentraciones menores a 0.5 % mol y mayores a 2 % mol de Eu_2O_3. Lo primero es explicado por el muy bajo contenido de iones activos, y para las concentraciones mayores es al parecer debido a la formación de agregados de iones de Eu^{3+} por la alta concentración.

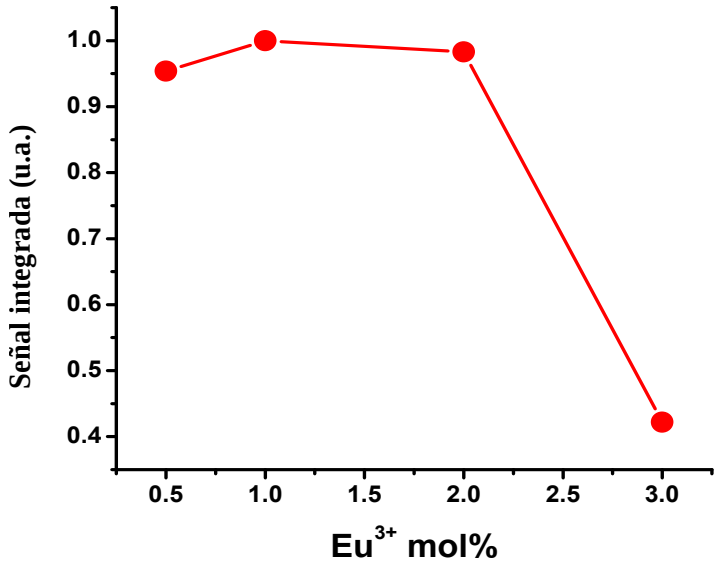

Figura 3.8 Señal integrada en función de Eu^{3+} % mol de muestras de ZrO_2.

Es interesante notar que la variación en la señal emitida para concentraciones entre 0.5 y 2 % mol es solo de 2-5 %, pero la coordenada de color cambia notoriamente. Este resultado sugiere la posibilidad de sintonización de la coordenada de color mediante la concentración de ión dopante, no solo cambiando la estructura de la transición $^2F_2$ si no también cambiando la razón de $^2F_2/^2F_1$.

La notoria reducción de la intensidad de la señal es confirmada con la medida del tiempo de decaimiento de la señal (Figura 3.9). La gráfica muestra una curva típica de decaimiento de la señal emitida centrada en 605 y 613 nm para la muestra

dopada al 0.5 % mol. De la figura mostrada se aprecia que la curva no es una exponencial simple.

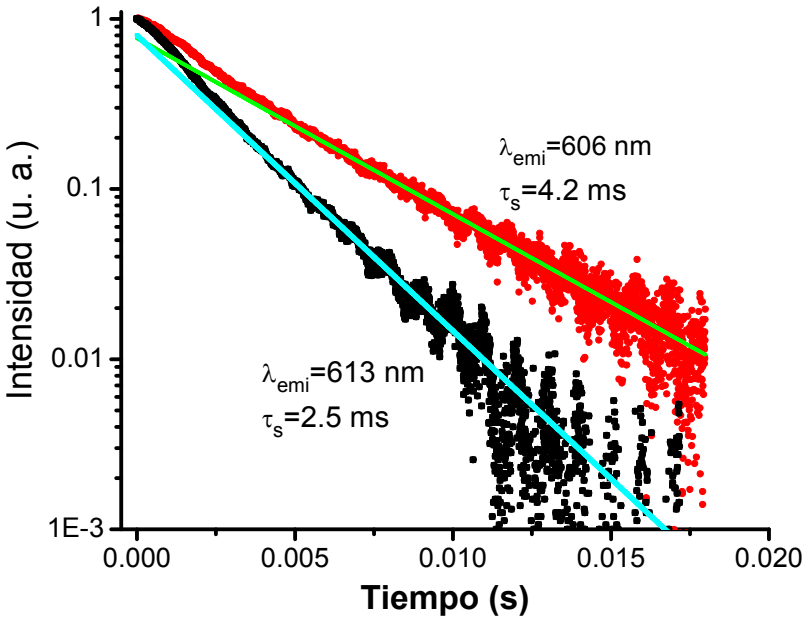

Figura 3.9 Tiempos de decaimiento de la señal emitida de la muestra $ZrO_2:Eu^{3+}$. Para emisión de 606 nm y 613 nm.

La parte rápida de la curva puede ser asociada a la migración de energía entre iones vecinos y el decaimiento inducido por impurezas como OHs. Mientras que la parte lenta de la curva corresponde a la relajación normal de los iones excitados. Tomando ambas partes de la curva se calcula el tiempo efectivo de decaimiento mediante la ecuación:

$$\tau_{ef} = \int_0^\infty tI(t)dt \Big/ \int_0^\infty I(t)dt \qquad [3.4]$$

Los valores obtenidos son presentados en la tabla 3.1.

Eu^{3+} (% mol) / λ_{emi}(nm)	0.5	1.0	2.0	3
	Tiempo de decaimiento efectivo (ms)			
606	3.7	2.7	2.6	2.3
613	2.3	1.9	2.0	1.8

Tabla 3.1 Tiempo de decaimiento efectivo para muestras $ZrO_2:Eu^{3+}$ para una emisión centrada en 606 nm, característica para fase tetragonal, y emisión centrada en 613 nm característica de fase monoclínica.

Como era de esperarse, el tiempo efectivo para ambas bandas se reduce conforme la concentración del ión se incrementa, desde 3.7 hasta 2.6 ms para la banda asociada a la fase tetragonal y desde 2.3 a 1.8 ms para la banda asociada a fase monoclínica. Esto nos indica una reducción del 27% para la banda tetragonal y 22% para la monoclínica, en ambos casos la reducción del tiempo de decaimiento es asociado a la transferencia de energía entre iones de Eu^{3+} como resultado de la aglomeración de los iones. Hay que notar que en concentraciones mayores a 1 % mol no existen variaciones significativas.

Además de la presencia de OHs, también es posible que la caída de la señal pueda ser producida por los sitios donde se encuentra el ión. En cualquier caso la transferencia de energía no-radiativa es confirmada por el tiempo de decaimiento rápido observado en las curvas de tiempos de decaimiento. Estos valores obtenidos son mayores que los valores reportados para polvos cerámicos de Zirconia, 1.45 ms y 0.6 ms, para tetragonal y monoclínica respectivamente [31]. Más aún, son mayores que los valores reportados para polvos tetragonales a escala de sub-micrómetros preparados por rociado pirolítico (1.0-1.7 ms) [32]. Sin embargo, los valores obtenidos en este trabajo son menores que el de 4.5 ms reportado para la tetragonal pero mayores que 1.6 ms para la monoclínica que recientemente fueron reportados por Speghini et al. [14]. Esto sugiere que la

reducción de los tiempos de decaimiento afecta de manera diferente los sitios C_1 y D_{2d} además de la dependencia del protocolo de síntesis.

3.4.2 Luminiscencia del ión Tb^{3+}

Los espectros de emisión de las muestras de $ZrO_2:Tb^{3+}$ excitadas a 263 nm se muestran en la figura 3.10, en la inserción de la figura se muestra una foto típica de la emisión verde. El espectro es muy similar al observado para la Y_2O_3, son apreciables las mismas cuatro bandas asociadas a la transición $^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ pero con pequeñas diferencias. La emisión es dominada por la banda verde centrada a 542 nm y asociada a la transición $^7F_5$, en este caso se observa una banda ancha con menos estructura lo que sugiere más defectos en la estructura cristalina que la observada en el caso de la Y_2O_3. Esta banda de emisión es típica para altas concentraciones de dopante como ha sido reportada en otras matrices incluyendo sesquióxidos Tb_2O_3 [23, 32]. Interesante, las bandas centradas en 488, 584 y 622 nm adscritas a $^7F_6$, $^7F_4$ and $^7F_3$, respectivamente, son más intensas que las observadas en el caso de la Y_2O_3. Se observa también un pequeño hombro centrado en 450 nm que es asociado a la emisión de la matriz tal como ya se ha reportado previamente [16]. La dinámica de relajación de estas transiciones es similar a la descrita en la figura 2.9 del capítulo anterior.

La señal emitida en su totalidad es dependiente de la concentración tal como es mostrada en la figura 3.11. Ahí se grafica la señal integrada en función de la concentración del ión dopante. Esta figura nos muestra que la señal emitida más intensa ocurre al 0.5 % mol de Tb_2O_3, opuesto a concentraciones óptima mayores tales como 20 % mol reportada para nanocristales de YAG [34].

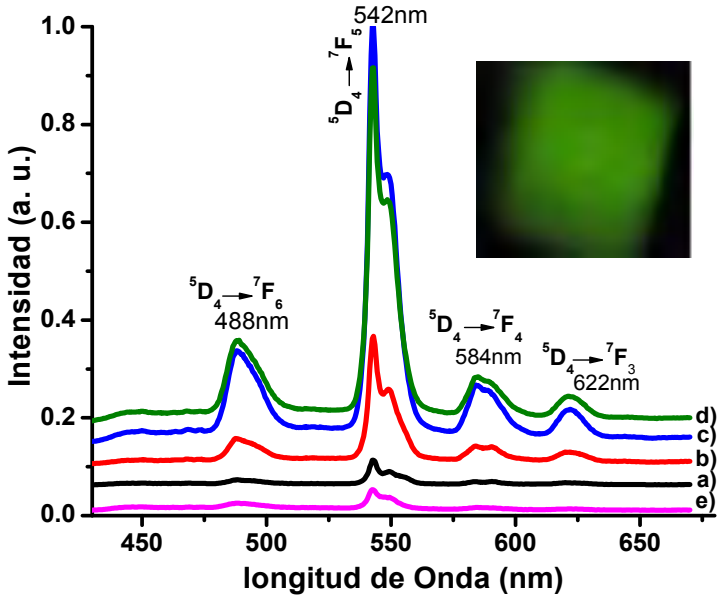

Figura 3.10. Espectro de emisión de muestras de $ZrO_2:Tb^{3+}$ dopadas a diferente concentración, a) 0.002 % mol, b) 0.02 % mol, c) 0.5 % mol, d) 1.0 % mol, y e) 2.0 % mol. La inserción muestra una foto de emisión verde representativa de estas muestras.

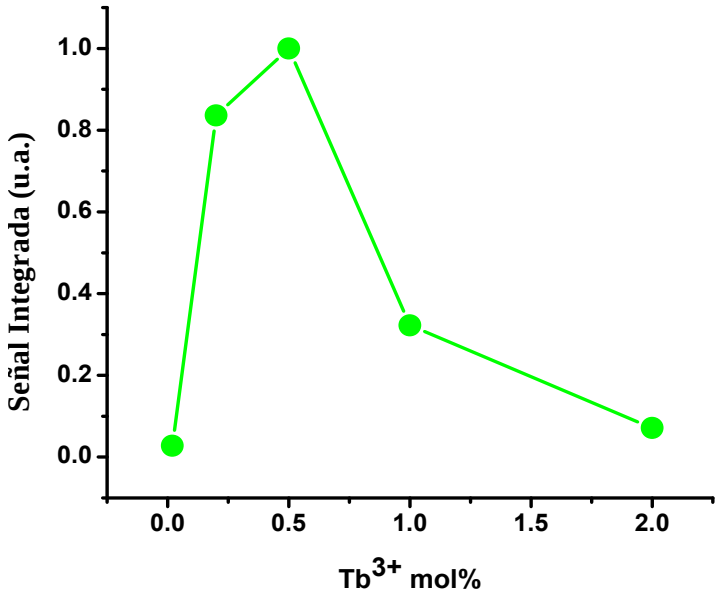

Figura 3.11 Señal integrada en función de la concentración de Tb (% mol) para muestras de ZrO_2.

De acuerdo con los resultados experimentales discutidos en párrafos anteriores, el Tb^{3+} debe sustituir la posición de Zr^{4+} en sitios de simetría C_1 para fase monoclínica y sitios de simetría D_{2d} para fase tetragonal, con la introducción de algunos defectos producidos por la compensación de carga inducido por la diferencia de valencia. De esta manera, los defectos en combinación con la afinidad química del dopante que promueve la aglomeración del ión, producen probablemente la caída de la señal. Además, la concentración óptima o la concentración antes de que domine la migración de energía entre Zr^{4+} y el Tb^{3+} dependen tanto del tipo de ión como de la matriz. Aunque se observa una caída de la señal, es posible introducir una alta concentración de dopante tan grande como 20 % mol como ha sido reportado [24], no solo para Tb^{3+} sino también para Eu^{3+} sin que se observe segregación [35].

La baja señal emitida para concentraciones por debajo de 0.5 % mol se puede explicar por la muy pequeña concentración del dopante que contribuye a la señal emitida. El punto más interesante de estas muestras en relación a la baja concentración es la ausencia de la emisión azul, 380-485 nm, asociada a la transición $^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$. Esto sugiere una relajación no radiativa de $^5D_3$ hacia $^5D_4$ (4,240 cm^{-1}) resultado de la relajación cruzada fuertemente dependiente en la concentración del ión y que es denotado por la fórmula $^5D_3 + {}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4 + {}^7F_0$ como es descrito en el diagrama de energía mostrado en la figura 2.9. Sin embargo, dicha emisión ha sido reportada para YAG con concentración similar a la menor reportada en este trabajo [34]. En nuestro caso, la relajación no radiativa de $^5D_3$ es probablemente promovida por la presencia de OH^{-1} (3,450 cm^{-1}) que está casi en resonancia (~1.2 Fonón) con la transición no radiativa $^5D_3$ hacia $^5D_4$ como se puede ver en la figura 2.9.

La presencia de OHs es mostrada en el espectro infrarrojo (FTIR) de la figura 3.12. En esa figura se pueden observar varias bandas de resonancia asociadas con diferentes componentes residuales. Se observa que la banda predominante está centrada en 3352 cm^{-1} la cual corresponde a vibraciones OH. Esta impureza

se produce durante el proceso de hidrólisis y condensación donde se forma el enlace OH, debido a la saturación de etanol y agua. La presencia de este componente es inherte al proceso de precipitación y es uno de los principales problemas del método de síntesis.

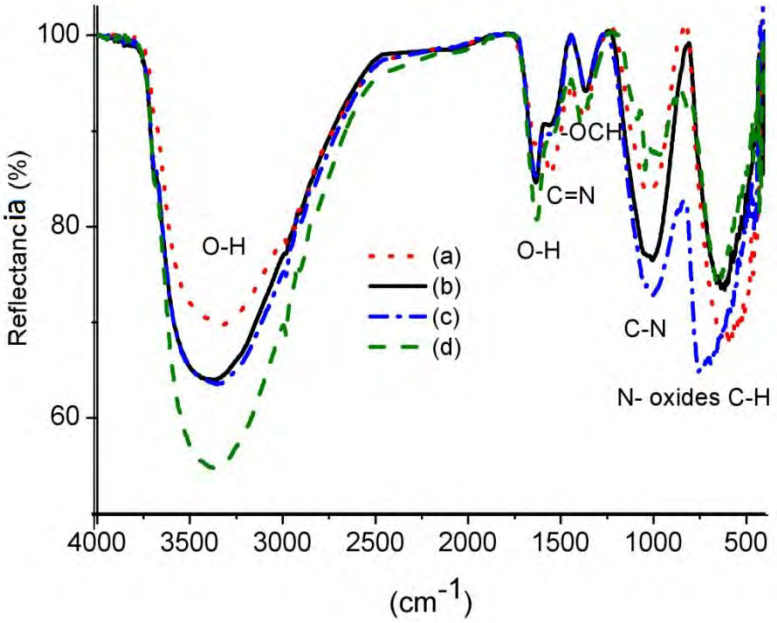

Figura 3.12 Espectro FTIR de $ZrO_2:Eu^{3+}$ preparadas con Mrp=0, diferentes composiciones de solventes y calcinadas a Tc=1000 °C (a) etanol/agua 50/50 vol%, (b) H_2O, (c) EtOH, (d) 50/50 vol% y Tc=800°C

3.4.3 Luminiscencia del ión Tm^{3+}

El espectro de emisión de los nanocristales de $ZrO_2:Tm^{3+}$ dopado a diferentes concentraciones, así como una foto de la emisión azul típica de las muestras bajo estudio excitadas a 355 nm es mostrada en la figura 3.13 mientras que el diagrama de energías correspondiente se muestra en la figura 3.15. Se puede observar que la banda azul se encuentra en un rango de 445 a 465 nm y es asociada a la transición $^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$. La banda de emisión que se observa es el resultado del traslape de cuatro picos de emisión centrados en 452, 456 459 y 461

nm, para concentraciones 0.5 % mol y menores. En cuyo caso se obtuvo el 40% en peso de fase monoclínica. Sin embargo, solo tres picos intensos centrados en 452, 459 y 461 fueron observadas en concentraciones mayores, donde está presente un 95 % de la fase tetragonal.

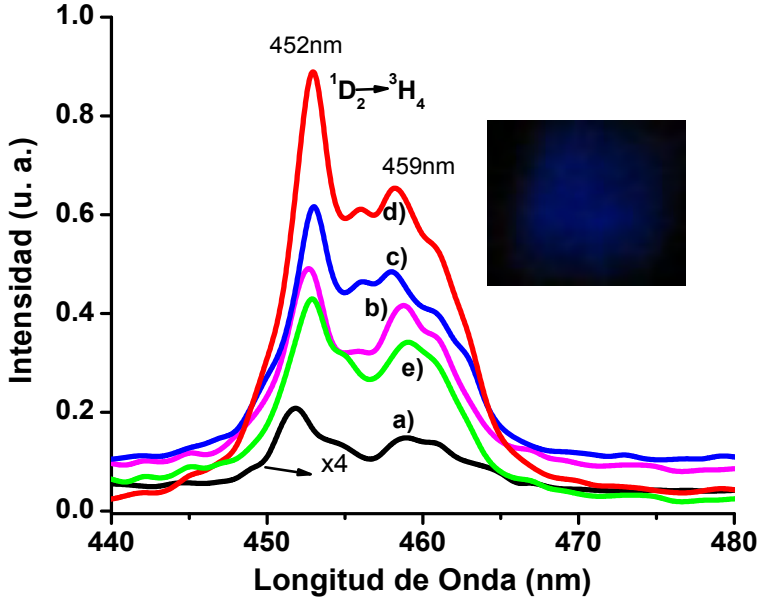

Figura 3. 13 Espectro de emisión de $ZrO_2:Tm^{3+}$ dopado at diferentes concentraciones y excitadas a nm, a) 0.002 % mol, b) 0.02 % mol, c) 0.5 % mol, d) 1.0 % mol, and e) 2.0 % mol. La foto agregada muestra la emisión azul característica de estas muestras.

Entonces, es razonable concluir que la banda de emisión se separó en cuatro picos para fase monoclínica y tres para tetragonal. Además, basado en datos experimentales es posible concluir que los picos centrados en 452, 459 y 461 nm son característicos de la fase tetragonal. Como ya se discutió anteriormente, Tm^{3+} sustituye Zr^{4+} en sitios de simetría C_1 para fase monoclínica y sitios D_{2d} para tetragonal. Entonces, la diferencia en la división de la banda de emisión es explicada por la diferencia en el campo cristalino en sitios C_1 y D_{2d} donde los iones activos son substituidos. Es interesante notar que la señal emitida más alta se obtuvo para 0.2 % mol del dopante para una composición de fase cristalina de

40/60 wt% de fase monoclínica/tetragonal como se observa en la figura 3.14 donde se grafica la señal integrada en función de la concentración del dopante. Este resultado está en correspondencia con la alta asimetría y la mayor emisión presentada para fase monoclínica comparada con nanocristales de fase tetragonales.

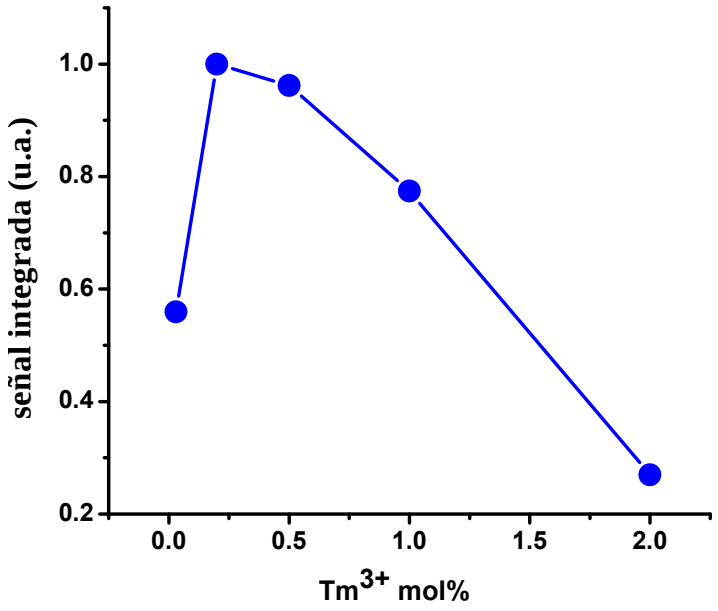

Figura 3.14 Señal integrada de las bandas de emisión en función de Tm^{3+} % mol, de muestras de ZrO_2.

La caída de la señal para concentraciones mayores es probablemente el resultado del incremento de fase tetragonal y la formación de agregados después de la concentración óptima. Como ya también se mencionó en anteriores secciones, la concentración óptima depende de la matriz y del ión activo. Recientemente fue reportada una concentración óptima de 1 % mol para matrices similares preparadas con diferente método [36], esta diferencia remarca la importancia del protocolo de síntesis.

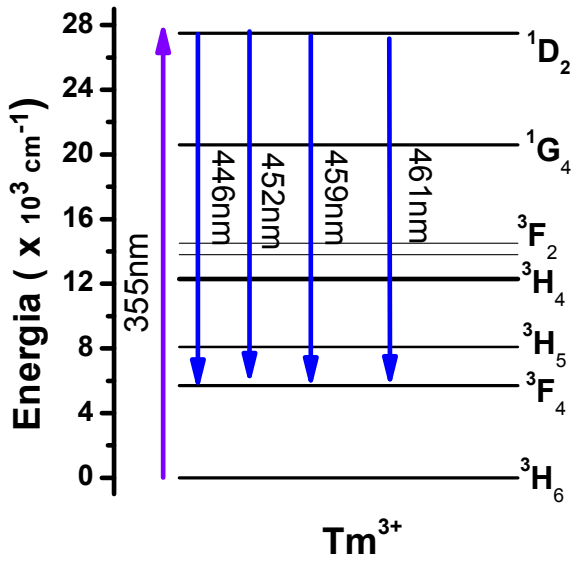

Figura 3.15 Diagrama de energías. Para muestra de $ZrO_2:Tm^{3+}$ bajo excitación UV.

3.5 Conclusiones

Mediante la síntesis hidrotermal/precipitado, fue posible la producción de nanocristales de ZrO_2 dopadas con Eu^{3+}, Tb^{3+} y Tm^{3+} con tamaños en el rango de 30 a 40 nm. Los resultados sugieren que el tamaño de cristal y la composición de la fase cristalina pueden ser controladas mediante la concentración del ión dopante. Así mismo, basados en la caracterización óptica se puede concluir que el ión dopante substituye al ion Zr^{4+} en la red cristalina localizada en sitios de simetría C_1 y D_{2d}. Finalmentela eficiencia de la emisión de los tres colores primarios hace de este material un excelente candidato para ser utilizado en aplicaciones fotónicas y biofotónicas.

Referencias

1. Xinyuan Zhao and David Vanderbilt. *Phonons and Lattice Dilectric properties of Zirconia. Cond-Mate.mtr-sci./0108491v1. Aug. (2001).*
2. Nils Claussen, Jurgen Jahn. *J. of America Cermic Society. Vol. 63, P. 228-229, (1980).*
3. S. Raghavan, H. Wang. W.D. Porter, R.B. Dinwiddie and M.J. Mayo. *Act. Mater. Vol. 49, P. 169-179, (2001).*
4. P. Salas, C. Angeles-Chávez, J.A. Montoya, E. de la Rosa. L.A. Díaz-Torres. H. Desirena, A. Martínez., M.A. Romero-Romo. J. Morales. *Optical Materials. Vol. 27, P. 1295-1300, (2005).*
5. Gorman B.P. and Anderson H.U. *J. Am. Ceram. Soc. Vol. 88, 1747-53, (2005).*
6. Liu X.M., Lu G.Q, and Yan Z.F. *Appl. Catal. A. Vol. 279, 241-5, (2005).*
7. Tan O.K., Cao W., Hu Y., and Zhu W. *Solid Satate Ion. Vol. 172, 309-16, (2004).*
8. Zhou Y., Sasaki K., Kawae T., and Morimoto A., *J. Phys. D. Appl. Phys. Vol. 41, 205406, (2009).*
9. Kim H.W., et al. *Biomaterials Vol. 25, 4203-13, (2004).*
10. P.M. Abdala., I.O. Fabregas., D.G. Lamas., M.C.A. Fantini., A.F. Craievich y N. E. Walsoe de Reca. *Asociación argentina de materiales. Materiales-Sam. Vol. 8, N.1. (2011).*
11. W. Córdova-Martínez, E de la Rosa-Cruz, L.A. Díaz-Torres, P. Salas, A Montoya, M. Avedaño, R.A. Rodríguez., O Barbosa-Garcia. *Optical Materials. Vol. 20, P. 263-271, (2002).*
12. T. Lopez-Luke. E. De La Rosa. P. Salas, C. Angeles-Chávez, L.A. Díaz-Torres, S. Bribiesca. *J. Phys. Chem. C. Vol. 111, 17110, (2007).*
13. *H.D.E. Harrison, N.T. McLamed, E.C. Subbarao, J. Electrochem. Soc. Vol. 110, 23, (1963).*
14. A. Speghini, M. Bettinelli, P. Riello, S. Bucella and a. Benedetti, *J. Mater. Res. Vol. 20, 2780, (2005).*

15. E. De la Rosa-Cruz, L.A. Díaz-Torres, P. Salas, R.A. Rodríguez, G.A. Kumar, M.A. Meneses, J.F. Mosiño, J.M. Hernández and O. Barbosa-García, *J. Appl. Phys. Vol. 94, 3509, (2003).*
16. Z. Li, Y. Zhang, and S. Jiang, *Adv. Mater. Vol. 20, 4765, (2008).*
17. D. Haranath, H. Chander, P. Sharma, and S. Singh, *Appl. Phys. Lett. Vol. 89, 173118, (2006).*
18. O. Zivkovic and M.J. Wagner, *J. Mater. Chem. Vol. 18, 2540, (2008)*.
19. E.T. Goldburt, B. Kulkami, R.N. Bhargava, J. Taylorb, and M. Liberab. *J. Lumin. Vol. 190, 72-74, (1997).*
20. P. Ghosh, K.R. Priolkar, and A. Patra, *J. Phys. Chem. C Vol. 111, 571, (2007).*
21. L. Chen, Y. Liu and Y. Li, *J. Alloys and Comp. Vol. 381, 266, (2004).*
22. R. Reisfeld, T. Saraidarov, M. Pietraszkiewicz, and S. Lis, *Chem. Phys. Lett. Vol. 349, 266, (2001).*
23. P. Riello, S. Bucella, D. Cristofori, A. Benedetti, R. Polloni, E. Trave, and P. Mazzoldi*, Chem. Phys. Lett. Vol. 431, 326, (2006).*
24. *A. L. Patterson. Phys. Rev. Vol. 56, 978-982, (1939).*
25. P. Bahadur, Soft Condens. Matter. Vol. 80, 1002, (2001).
26. P. Gosh, S. Sadhu, A. Patra, Phys. Chem. Chem. Phys. Vol. 8, 3342, (2006).
27. P. Salas. N. Nava, C. Angeles-Chávez. E. De la Rosa. L.A. Díaz-Torres. J. Nanosci. Nanotechnol. Vol. 8, 6431, (2008).
28. S. Gutzov, M. Bredol, and F. Wasgestian, *J. Phys. Chem. Solids Vol. 59, 69, (1998).*
29. R. Reisfeld, E. Zigansky, and M. Gaft, Mol. *Phys. Vol. 102, 1319, (2004).*
30. S. Polizzi, G. Fagherazzi, M. Battagliarin, M. Bettinelli, and A. Speghini, J. *Mater. Chem. Vol. 12, 742, (2002).*
31. S. Gutzov, M. Kohls, and M. Lerch, *J. Phys. Chem. Solids Vol. 61, 1301, (2000).*
32. Z.W. Quan, L.S. Wang, and J. Lin, *Mater. Res. Bull. Vol. 40, 810, (2005).*

33. G. Wakefield, H.A. Keron, P.J. Dobson, J.L. Hutchison, *J. Phys. Chem. Solids Vol. 60, 503, (1999).*

34. A. Potdevin, G. Chadeyron, D.Boyer, B. Caillier, and R. Mahiou, *J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 38, 3251, (2005).*

35. P. Riello, S. Bucella, D. Brunelli, F. Fossa, A. Benedetti, E. Trave and P. Mazzoldi, Opt. Mater. Vol. 28, 1261, (2006).

36. H. Zhang, X. Fu, S. Niu, and Q. Xin, *J. Non-Cryst. Sol. Vol. 354, 1559, (2008).*

CAPITULO 4

Síntesis, estructura, morfología y propiedades luminiscentes de $BaZrO_3:Ln^{3+}$ ($Ln^{3+}=Tm^{3+}$, Tb^{3+}, Eu^{3+})

4.1.- Introducción

4.2.- Preparación por método Hidrotermal

4.3.- Caracterización estructural y morfológica

4.4.- Propiedades luminiscentes de $BaZrO_3:Ln^{3+}$

4.5.- Conclusiones

4.6.- Referencias

4.1 Introducción

El zirconato de bario con formula $BaZrO_3$ y que por simplicidad denotaremos BZO es un compuesto perteneciente a la familia de la perovskita. Debido a sus singulares propiedades físicas, en los últimos años el estudio de este material se ha incrementado notablemente. Se sabe que el BZO se funde a una temperatura aproximada de 2600°C, por lo que tradicionalmente se le ha dado el enfoque como material refractario, como cerámico, y en la industria aeroespacial [1-3], poca atención se ha puesto sobre las propiedades ópticas. Como se mencionó antes, el estudió de óxidos dopados con tierras raras ha atraído la atención debido a la necesidad de remplazar los tradicionales fósforos utilizados en pantallas como ZnS:Cu,Al, y $Y_2OS:Eu^{3+}$ [4,5]. Recientemente se ha reportado interesantes propiedades luminiscentes en materiales con estructura perovskita como $CaTiO_3$ [6], $SrTiO_3$ [7], $BaTiO_3$ [8] dopados con lantánidos. Estudios previos de las propiedades luminiscentes de $BaZrO_3$ lo colocan con un gran potencial para su uso en el diseño de dispositivos luminiscentes [9-11].

Hasta ahora, la obtención de emisión roja, verde y azul se ha basado en la utilización de los lantánidos trivalentes Eu^{3+}, Tb^{3+} and Tm^{3+}; sin embargo la emisión azul asociada al Tm^{3+} es débil por lo que incluso es común la propuesta de otras composiciones para producir el azul. De hecho, el fósforo comercial para la producción de azul en pantallas de plasma (PDP) es $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ ($BAM:Eu^{2+}$), pero recientemente se ha reportado algunas deficiencias como pérdida de color e intensidad [12]. Por otra parte, los iones antes mencionados han sido ampliamente estudiados en diferentes matrices, como YAG [13], Y_2SiO_5 [14], SiH_4 [15], sin embargo en matrices de BZO hasta el momento es muy escaso [16]. Más aún, recientemente se ha discutido sobre los altos costos que los lantánidos han alcanzado. Lo que demanda sistemas más eficientes que requieran menores concentraciones o sistemas de emisión que definitivamente no requieran tierras raras. En este capítulo se presentan los resultados del estudio de las propiedades luminiscentes del BZO. Se presenta la generación de luz azul centrada en 427 nm bajo excitación en 266 nm directamente del BZO sin

lantánidos y mejorada con la presencia del Tm^{3+}, y la generación de emisión verde y roja usando Tb^{3+} y Eu^{3+}. Se reporta la mejora típica de la emisión del Eu^{3+} con la presencia del Tb^{3+}, pero además se reporta una mejora de un orden de magnitud en la emisión verde del Tb^{3+} con la presencia del Eu^{3+} y del Tm^{3+}.

4.2 Síntesis de poliedros de $BaZrO_3:Ln^{3+}$

El método de síntesis hidrotermal para la preparación de Poliedros de $BaZrO_2:Ln^{3+}$, es análogo al seguido en la preparación de Y_2O_3 (descrito en el cap. 2). En este caso los precursores utilizados fueron $ZrOCl_2H_2O$ y $Ba(NO_3)2$, de igual manera las tierras raras fueron estudiadas en forma independiente, las concentraciones utilizadas fueron 3, 2, 1, 0.5 % mol para Eu_2O_3, 3, 1, 0.5, 0.2 y 0.02 % mol para Tb_2O3, y 5, 3, 1, 0.5, 0.2, 0.02 % mol para Tm_2O_3. Cada una de estas molaridades se mezcló con el precursor y se agregaron a 80 ml de agua destilada, esta solución se mantiene en constante agitación moderada a temperatura ambiente hasta obtener por completo la disolución (aproximadamente 30 minutos).

En otro vaso de precipitado se agregó 0.013 M de Cetyl-Trimethyl-Ammonium-Bromide (CTAB) en 25 ml de etanol. Para facilitar la disolución la solución del CTAB se elevó su temperatura a 30°C. Una vez disueltos los componentes, ambas soluciones son mezcladas en un solo recipiente y se continúa la agitación un par de minutos para obtener una solución homogénea. Se agrega a la mezcla anterior 3 gr de NaOH disueltos en agua destilada en forma goteada utilizando una bureta. Conforme se incorpora la solución, cada gota provoca precipitación del material y la mezcla antes incolora comienza a reaccionar transformándose a un gel blanco. Una vez que ha terminado el goteo, la solución resultante es colocada en un recipiente sellado (autoclave) y se introduce a un horno a 100 °C de temperatura por un periodo de 24 horas. Bajo estas condiciones la presión interna del autoclave aumenta y favorece para la precipitación y nucleación del material.

Transcurrido el proceso hidrotermal, se colecta el gel resultante de la reacción y se elimina el resto del líquido que no reaccionó. El gel recolectado se le aplica un lavado mediante centrifugación por lo menos 4 o 5 ocasiones utilizando agua destilada. Y un par de veces más utilizando etanol. Después del proceso de lavado el producto es recolectado en un crisol y se introduce en un horno a 80 °C para secarlo. En este proceso se requiere al menos 24 h. posteriormente, el producto seco se le aplica una molienda con un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino en color blanco. Finalmente, se le da un tratamiento térmico de 1000 °C por 3 horas. La ruta de calcinado fue esquematizada en la figura 1.2 del capítulo 1.

4.3 Caracterización estructural y morfológica

4.3.1 Difracción de Rayos-X. (DRX)

La figura 4.1 presenta el patrón de Difracción de Rayos-X (DRX) de muestras de $BaZrO_3:Tm^{3+}$ a diferentes concentraciones calcinadas a 1000 °C. De acuerdo a la tarjeta estándar JCPD 6-0399, los picos dominantes centrados en 30.24°, 43.24° y 53.61° correspondientes a las reflexiones (1,1,0), (2,0,0) y (2,1,1) respectivamente, corresponden a la estructura Perovskita fase cúbica del BZO. Para las diferentes concentraciones del Tm^{3+}, se puede observar la aparición de picos adicionales (marcados con asterisco) que aumentan en intensidad con el incremento de la concentración del ión.

Dichos picos ubicados en 31.97°, 45.58° y 56.48° indican una ligera segregación (10 wt% en Tm^{3+} al 3 % mol) de la fase monoclínica de ZrO_2 y corresponden a los planos de difracción (1,1,1), (2,1,1) y (0,3,1) de acuerdo al estándar JCDP 37-1484. De Igual manera, la figura 4.2 muestra el patrón de difracción de rayos-X para las muestras dopadas a diferentes concentración de Eu^{3+} y Tb^{3+}. Nuevamente la imagen muestra picos de difracción dominantes correspondientes a la fase cúbica típica del BZO. Se puede observar que los picos señalados con asteriscos en la figura 4.1 prácticamente desaparecen con la presencia de Eu^{3+} y Tb^{3+}, lo que indica una mejor estabilización de BZO.

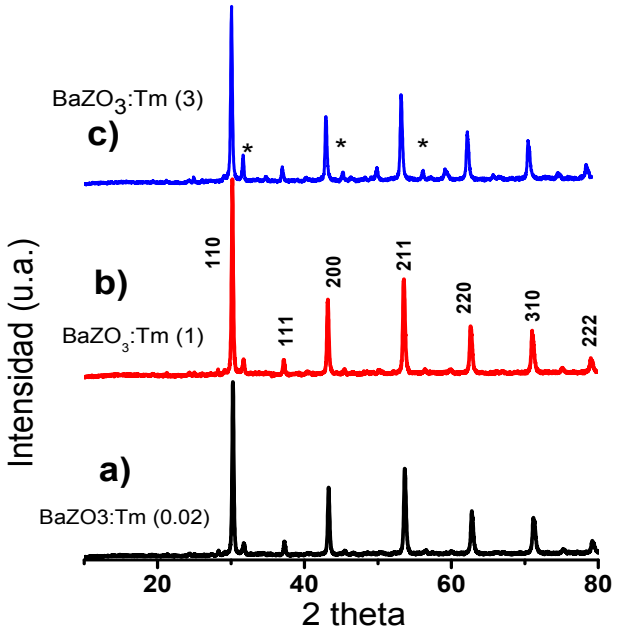

Figura 4.1 Difracción de Rayos-X de muestras de $BaZrO_3:Tm^{3+}$, a) 0.02 % mol, b) 1 % mol, c) 3 % mol. Los picos de difracción dominantes corresponden a la fase cúbica de $BaZrO_3$ de acuerdo a tarjeta JCPD 6-0399, picos marcados con * indican segregación de ZrO_2 monoclínica.

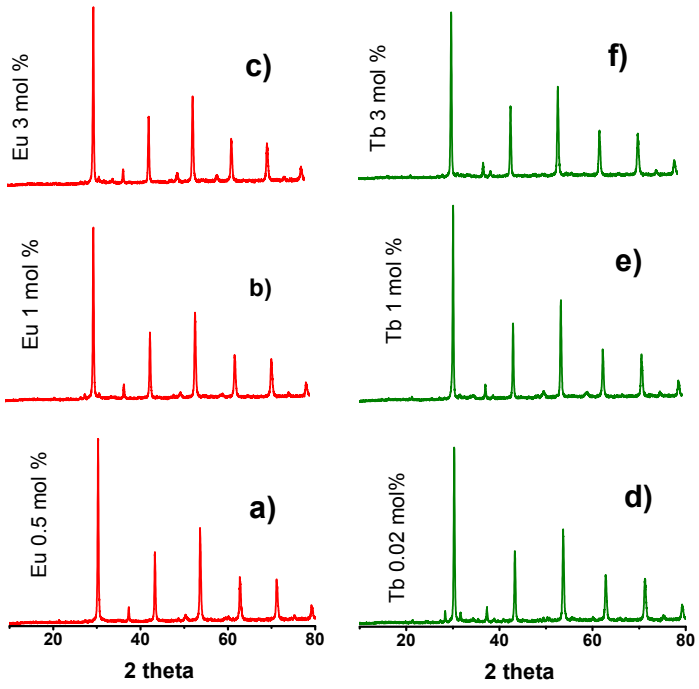

Figura 4.2 Difracción de rayos-X de muestras de $BaZrO_3:Eu^{3+}$, a) 0.5 % mol, b) 1 % mol, c) 3 % mol, y $BaZrO_3:Tb^{3+}$, d) 0.02 % mol, e) 1 % mol, f) 3 % mol. Los picos de difracción dominantes corresponden a la fase cúbica de $BaZrO_3$ de acuerdo a tarjeta JCPD 6-0399.

4.3.2 Caracterización morfológica (SEM)

La figura 4.3 muestra imágenes SEM del BZO donde se aprecia la forma de poliedro predominantes en este tipo de muestras, con un tamaño aproximado de 1.8 micras de diámetro y 600 nm de lado. La figura 4.3d muestra un alejamiento para mostrar el alto porcentaje de material producido con forma bien definida, lo que confirma una alta eficiencia en la síntesis de poliedros bajo este método.

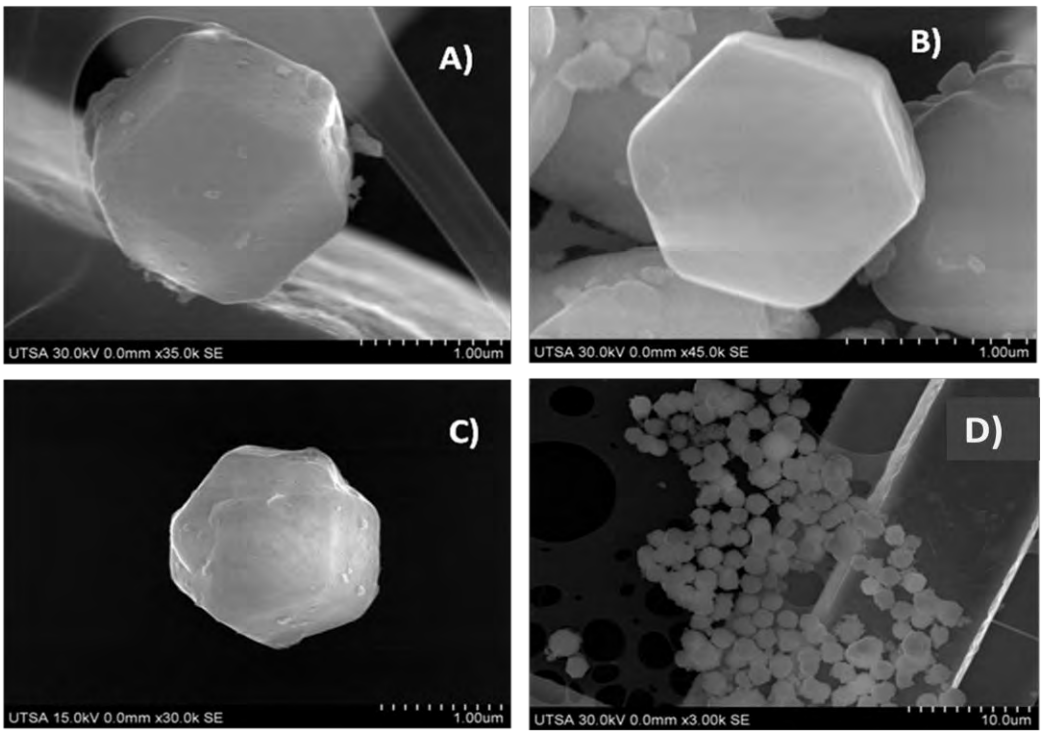

Figura 4.3 Micrografías SEM de una muestra típica de $BaZrO_3$. Se observa el tamaño promedio de 1.8 μm de diámetro y 600 nm de lado. d) Región representativa de la alta eficiencia en la producción de poliedros de $BaZrO_3$.

A partir del patrón de DRX, y de acuerdo a la ecuación de Scherrer, ecuación 3.3, se obtiene que el tamaño promedio de los cristalitos es de 27 nm, lo que sugiere que las partículas (poliedros) son el resultado de un ensamblado ordenado de

nanocristales del tipo descrito en el capítulo 2, sin embargo, hasta el momento no se cuenta con el estudio completo.

4.4 Propiedades luminiscentes del $BaZrO_3:Ln^{3+}$

4.4.1 Luminiscencia del ión Eu^{3+}

La figura 4.4 muestra el espectro de excitación para la emisión centrada en 607 nm. Se puede apreciar una banda ancha centrada en 266 nm correspondiente a la llamada banda de transferencia de carga (BTC) asociada a la transferencia de electrones desde el orbital *2p* del Oxigeno hacia el orbital *4f* del Eu^{3+} y coincide con lo descrito en los capítulos anteriores. De la misma forma, su posición o corrimiento ante cambios estructurales proporciona información sobre los enlaces Eu-O y número de coordinación.

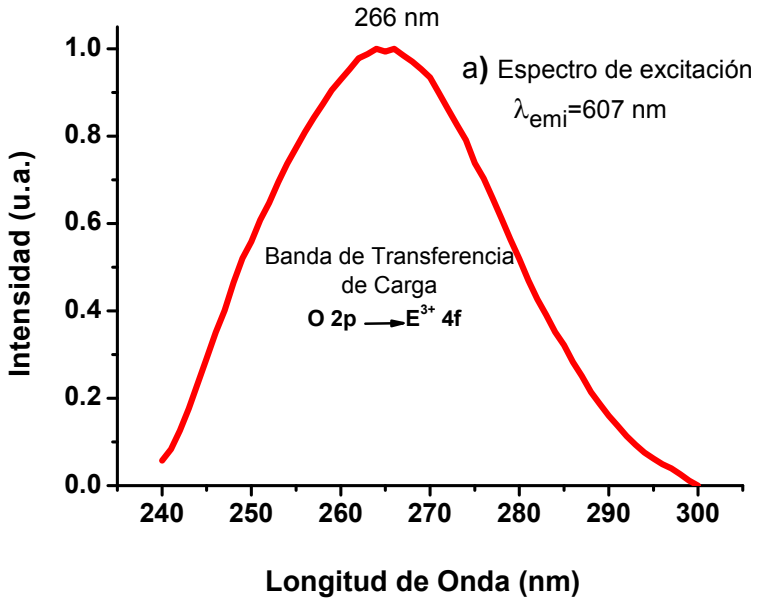

Figura 4.4 Espectro de excitación de poliedros de $BaZrO_3$:Eu para la emisión centrada en 607 nm.

En la Figura 4.5 se muestra el espectro de emisión de las muestras de $BaZrO_3:Eu^{3+}$ a concentraciones 3, 2, 1, y 0.5 % mol bajo excitación a 266 nm. El espectro consiste en una serie de picos característicos de este ión y que son

asignados a las transiciones $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J=0,1,2,3,4). Se puede apreciar claramente que las intensidades de los picos de emisión aumentan con la concentración del Eu^{3+}. Sin embargo, la razón de crecimiento de cada pico de emisión difiere uno con respecto a los otros. El espectro presenta una estructura similar a la observada en ZrO_2 discutida en el capítulo anterior, pero con diferencias notables y muy interesantes. La banda centrada en 591 nm que se desdobla en un hombro en 588 y otro en 594 nm asociada a la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, y la banda centrada en 606 nm que se desdobla en otro pico a 613 nm asociada a la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Se observa también el doblete 625 y 633 nm asociado a la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ y la banda centrada en 650 nm asociada a la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. Al igual que en ZrO_2, las emisiones $^7F_1$ y $^7F_2$ son comparables pero además, en el caso del BZO $^7F_1$ es mayor para bajas concentraciones. Más aún, la banda en 574 nm asociado a la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ con un hombro en 578 nm que crece hasta dominar la banda para concentraciones bajas de dopante es mucho más intensa que lo observado en ZrO_2 e Y_2O_3.

Como ya se ha discutido en secciones anteriores, la diferencia en la razón de crecimiento entre las distintas bandas se debe a la forma en que el ión va ocupando los sitios de simetría. Cuando el ión Eu^{3+} se localiza en sitios con inversión de simetría es la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (dipolo magnético) favorecida y domina la señal, mientras que si el ion ocupa sitios sin inversión de simetría la transición dominante es $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (dipolo eléctrico) y se incrementa debido al aumento de la distorsión del campo local alrededor del Eu^{3+}. Considerando que el radio iónico del Ba^{2+} (0.135 nm) es el doble del Zr^{4+} (0.087 nm), lo más probable es que el Eu^{3+}(0.095 nm) sustituya los sitios de Zr^{4+} en el octaedro ZrO_6 debido a la similitud de los radios iónicos.

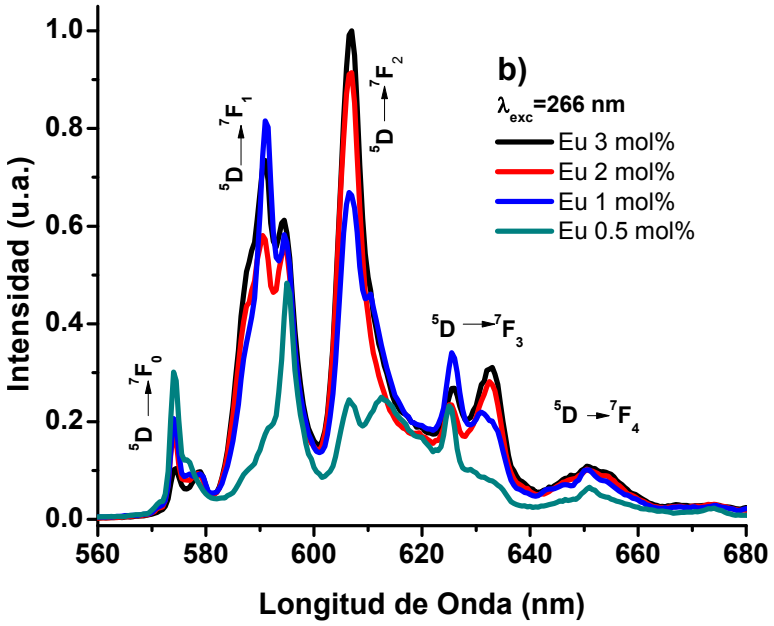

Figura 4.5 Espectro de emisión bajo excitación a 266 nm para muestras de $BaZrO_3:Eu^{3+}$ (3,2,1,0.5 % mol).

Así, es razonable concluir que el octaedro ZrO_6 esta distorsionado con lo que los sitios sin simetría de inversión aumentan lo que explica el incremento de banda $^7F_2$ con el incremento del dopante. La distorsión también puede ser el resultado de la compensación de carga debido a la diferencia de valencia entre Zr^{4+} y Eu^{3+}, o por vacancias de oxigeno generados durante el proceso de síntesis de las partículas. La distorsión del octaedro ZrO_6 también se confirmada por la presencia de la banda $^7F_0$ la cual se sabe es prohibida por las reglas de selección, es decir, dicha distorsión resulta de la mezcla de las transiciones J-J debido al efecto del campo cristalino. Sin embargo, con el incremento de concentración de dopante la señal $^7F_0$ disminuye. Finalmente, la dinámica de relajación del nivel $^5D_0$ asociada a la señal emitida se puede observar en el diagrama de energías de la figura 2.6.

4.4.2 Luminiscencia del ión Tb^{3+}

El espectro de excitación para la emisión típica del Tb^{3+}centrada en 542 nm es mostrado en la figura 4.6 donde se puede observar una banda ancha que inicia en 240 nm y termina en 320 nm. Para la muestra sin dopar la banda está centrada en

275 nm, pero con la introducción del Tb^{3+} esta banda se corre hacia una longitud de onda mayor, pero aparece una nueva banda en 245 nm. La primera está asociada a la transferencia de electrones del orbital *2p* del oxigeno hacia el orbital 4*f* del Tb^{3+} (BTC), mientras que la segunda creemos corresponde a la banda de conducción y define la brecha de energía del BZO.

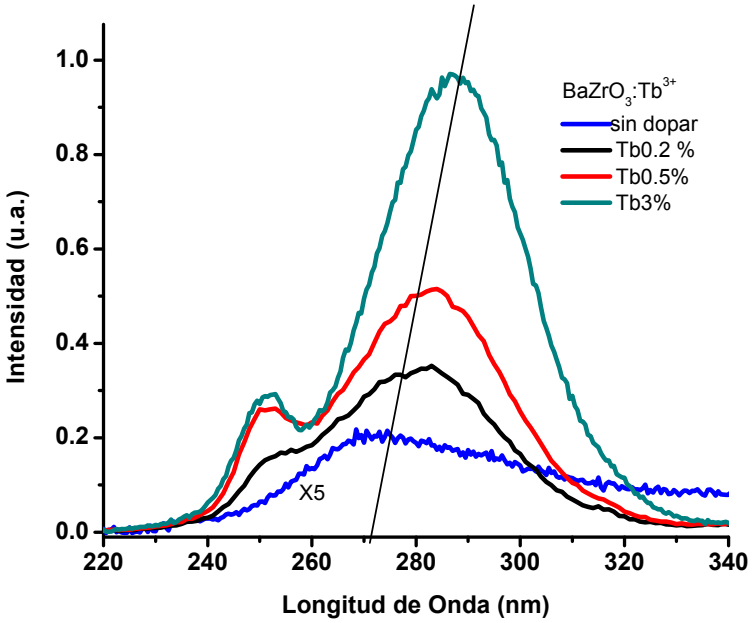

Figura 4.6 Espectro de excitación para muestras de $BaZrO_3:Tb^{3+}$ al 3, 0.5, 0.2, 0 % mol, para una emisión centrada en 542 nm.

El corrimiento de BTC con la concentración de iones de Tb^{3+} sugiere que hay una distorsión del octaedro ZrO_6 y es razonable esperar un ensanchamiento en la brecha de energía. Así, es posible que la banda en 275 nm esté compuesta por la que corresponde a la brecha de energía y lo que pueden ser defectos producidos durante la síntesis de las partículas. La figura 4.7 muestra el espectro de emisión de las muestras de $BaZrO_3:Tb^{3+}$ a concentraciones de 3, 1, 0.5, 0.2, 0.02 % mol y sin dopar, excitadas en 280 nm. Se puede observar la curva de emisión correspondiente a la muestra sin dopar centrada en 427 nm, una banda en el rango de 380 a 520 nm característica de la matriz y la cual disminuye en intensidad conforme aumenta la concentración del ión dopante Tb^{3+}. Esta banda

azul característica de la matriz será discutida con más detalle en la siguiente sección. Contrariamente, la señal asociada al Tb^{3+} aumenta con la concentración y está constituida por las transiciones $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ (J=2,3,4,5,6) que son dominadas por el pico centrado en 542 nm correspondiente a la emisión verde típico para este ion y que caracteriza la emisión del polvo cerámico. Esta banda de emisión se asocia a la transición $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, así como picos de menor intensidad centrados en 620 nm asociado a la transición $^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$, de igual manera en 585 nm asociado a la transición $^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$, y en 488 nm correspondiente a $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$.

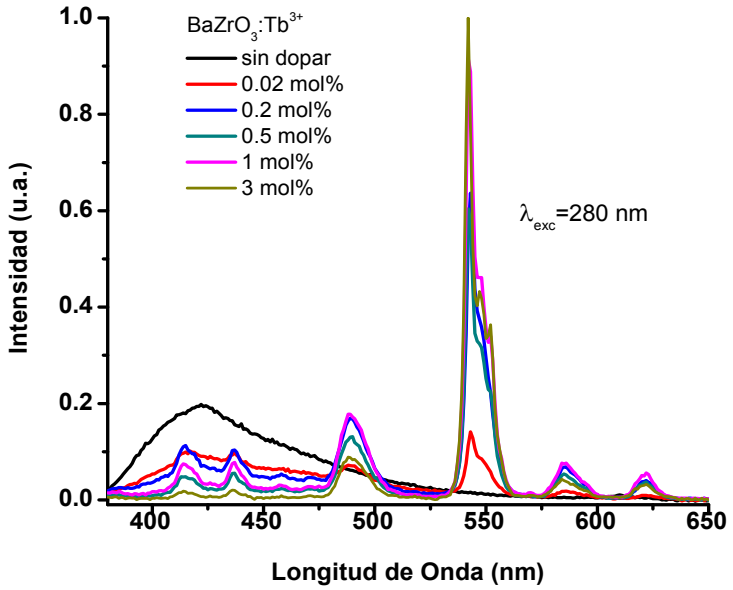

Figura 4.7 Espectro de emisión de muestras de $BaZrO_3$ sin dopar y dopadas con Tb^{3+} (0.02, 0.2, 0.5, 1 y 3 % mol) y excitadas a 280 nm.

Además de las anteriores emisiones, se puede observar en la región azul un par de bandas de emisión que están sobrepuestas a la emisión de la matriz, dichas bandas están centradas en 414 y 435 nm y corresponden a las transiciones $^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$ y $^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$ respectivamente. Estas bandas en particular disminuyen con el aumento de la concentración de Tb^{3+} debido a la relajación cruzada descrita por la ecuación $^5D_3 + {}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4 + {}^7F_0$ [18-20]. Estas bandas de emisión en la región azul no fueron observadas en Y_2O_3 y ZrO_2, pero en BZO están presentes aún al 3 % mol de Tb^{3+}.

En el diagrama de energías de la figura 4.8 se muestra la dinámica de relajación de los iones excitados responsable de las curvas de emisión discutidas anteriormente. La relajación es similar a la descrita en los casos discutidos en el capítulo 2 y 3, solo que aquí se agrega la relajación asociada a las bandas azules y se hace énfasis en la relajación cruzada.

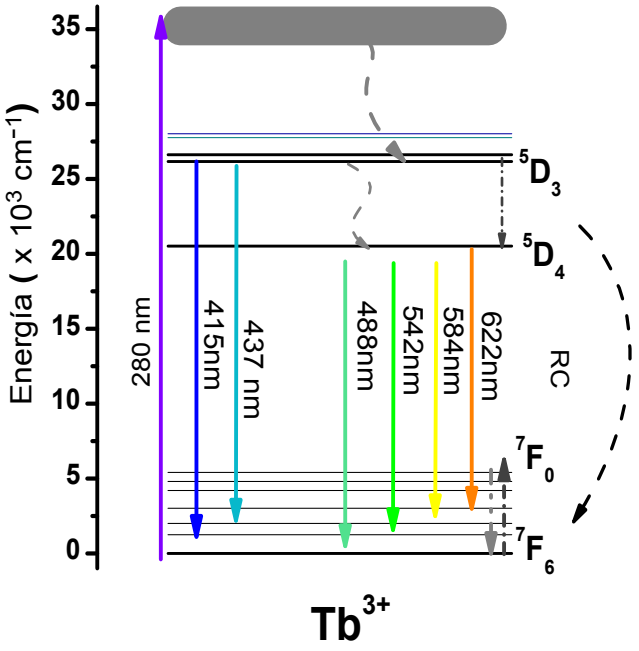

Figura 4.8 Diagrama de niveles de energías describiendo la relajación asociada a las bandas de emisión para las muestras de $BaZrO_3:Tb^{3+}$ bajo excitación UV

La disminución de la banda azul, asociada a la matriz, con el incremento en la concentración de Tb^{3+} sugiere una posible transferencia de energía de la matriz al Tb^{3+} sin embargo se requieren más experimentos para probar si existe o no este proceso. La disminución también se puede explicar considerando un incremento en la sección transversal de absorción debido al incremento de los iones. En ningún caso se considera posible disminuir los defectos que ocasionan dicha emisión azul, pues por el contrario, la introducción de Tb^{3+} induce más defectos

como se discutió antes. De cualquier forma, la presencia de bandas de emisión en la región azul y verde en función de la concentración del ión Tb^{3+}, abre la posibilidad de sintonización de colores resultado de la combinación de ambas bandas a diferentes razones.

4.4.3 Luminiscencia del ión Tm^{3+}

El espectro de emisión de las muestras de $BaZrO_3$ sin dopar y dopadas con Tm^{3+} y excitadas a 266 nm es mostrada en la figura 4.9. El espectro es dominado por una banda ancha centrada en 427 nm, con un ancho medio de aproximadamente 80 nm, así como una banda centrada en 830 nm con un ancho medio de 150 nm, ambas características de la matriz. De igual manera se observa una débil banda centrada en 610 nm para la muestra sin dopar, pero la presencia del dopante aparentemente inhibe dicha señal tal y como se puede observar en dicha figura. La emisión azul de la matriz se incrementa fuertemente con la concentración de Tm^{3+}, en todos los casos es la emisión de la matriz quien domina el color de la emisión del polvo cerámico. La inserción de la figura 4.9 muestra una foto de una brillante emisión azul, mientras que la figura 4.10 muestra la señal integrada en función de la concentración del ión Tm^{3+} donde se observa un máximo de señal al 3 % mol y un fuerte decaimiento de la señal para concentraciones mayores. Considerando que esta banda de emisión azul es observada en la muestra sin dopar y considerando además el amplio ancho de la banda, es posible concluir que dicha emisión es asociada a defectos en la estructura cristalina del $BaZrO_3$ probablemente producidos durante el proceso de síntesis. Más aún, el aumento de intensidad de las bandas de emisión centradas en 427 y 830 nm conforme aumenta la concentración de iones de Tm^{3+} sugiere un proceso de excitación más eficiente de los defectos o la generación de más defectos producidos probablemente por la compensación de carga debido a la diferencia de valencia entre el dopante (3+) y el ion substituido Zr^{4+}. A su vez, la generación de estos defectos es una prueba de que el Tm^{3+} ocupa posiciones de Zr^{4+} lo cual está en

correspondencia con lo discutido anteriormente y resultados previos de otros autores [21, 22].

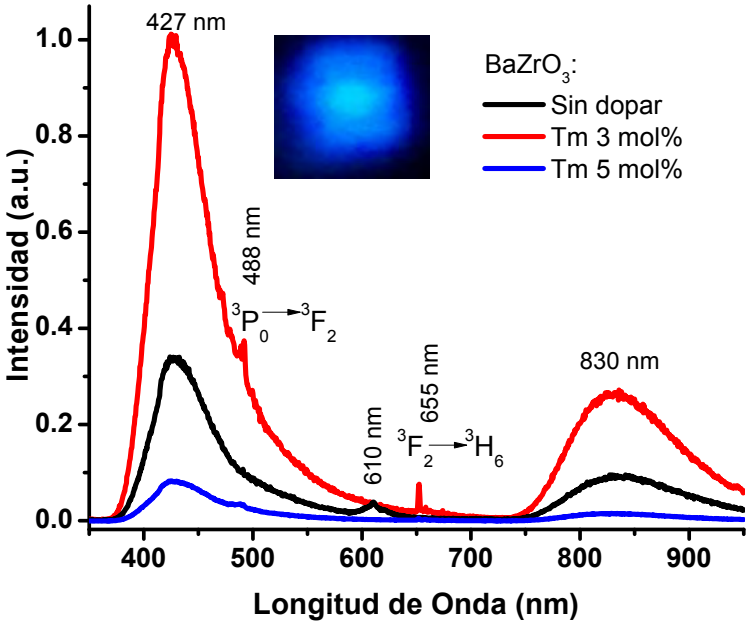

Figura 4.9 Espectro de emisión de muestras típicas de $BaZrO_3$ sin dopar y dopadas con Tm^{3+} excitadas a 266 nm.

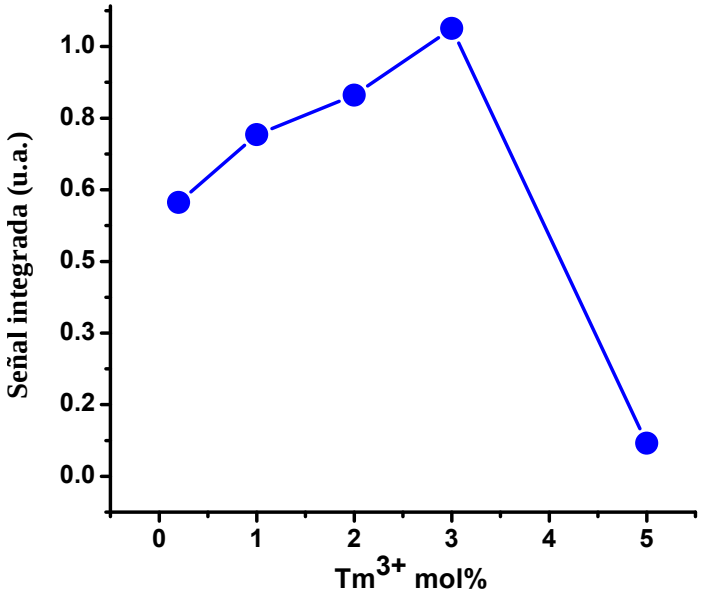

Figura 4.10 Señal integrada en función de la concentración del ion Tm^{3+}.

Sin embargo, el ión Tm^{3+} también compite con la matriz por la absorción de la señal de bombeo debido a la transición $^3H_6 \rightarrow {}^3P_j$, como será discutido en párrafos posteriores, lo que resulta en un deterioro o mejoramiento reducido de la señal emitida por la matriz a pesar del incremento de defectos que se generan. La fuerte caída de la señal emitida por la matriz para concentraciones superiores al 3 % mol está probablemente asociada a la segregación de la fase monoclínica de ZrO_2 inducido por la presencia de Tm^{3+} como ya se discutió en párrafos anteriores y que está en correspondencia con el patrón de DRX de la figura 4.2. Además, la emisión azul observada en $BaZrO_3:Tm^{3+}$ es diferente a la observada en nanocristales de ZrO_2 sin dopar y dopadas que han sido reportadas previamente [23], confirmando que la emisión reportada aquí corresponde a la emisión del $BaZrO_3$. Más aún, recientemente fue reportada la luminiscencia de muestras sin dopar de $BaZrO_3$ como función del proceso de síntesis pero la banda de emisión reportada ahí es verde y con una estructura diferente comparada con la banda azul reportada aquí [24]. Debido a esto, es posible concluir que la fuerte emisión azul que se reporta en el presente trabajo está asociada solo a defectos en la estructura de la red cristalina de la matriz producidos durante el proceso de síntesis e incrementadas con la introducción del Tm^{3+}. Estos es probablemente el resultado del efecto combinado del proceso de síntesis, la diferencia en la valencia y el tamaño del ion.

La presencia de dichos defectos han sido reportados previamente y se ha probado que son los responsables de la emisión verde del BZO, y en la mayoría de los casos son asociados a vacancias de oxígenos [21,25]. En nuestro caso, la síntesis incluye materiales orgánicos que al quemarse se eliminan en un tiempo muy corto durante el proceso de calcinado consumiendo una cantidad considerable de oxígeno, de esta manera se inducen las vacancias de oxígeno. Combinando estos defectos más los defectos introducidos por la compensación de carga, ambos participan en el mecanismo de recombinación de electrones o estados intermedios desde donde el electrón se relaja al estado base produciendo de esta manera emisión adicional de fotones.

El espectro de excitación para las diferentes bandas de emisión es mostrada en la figura 4.11. En todos los casos, pero en particular para la emisión centrada en 426 nm, se puede apreciar un hombro centrado en 245 nm así como un pico bien definido centrado en 267 nm. Como se discutió en la sección anterior, la banda en 245 nm está asociada al band gap o brecha de energía de la matriz (5.12 eV.), el cual está en correspondencia con resultados previamente reportados que están en el rango de 4.6 a 6.1 eV [21,25]. Se observa además un pico adicional centrado en 355 nm para la emisión centrado en 452 nm.

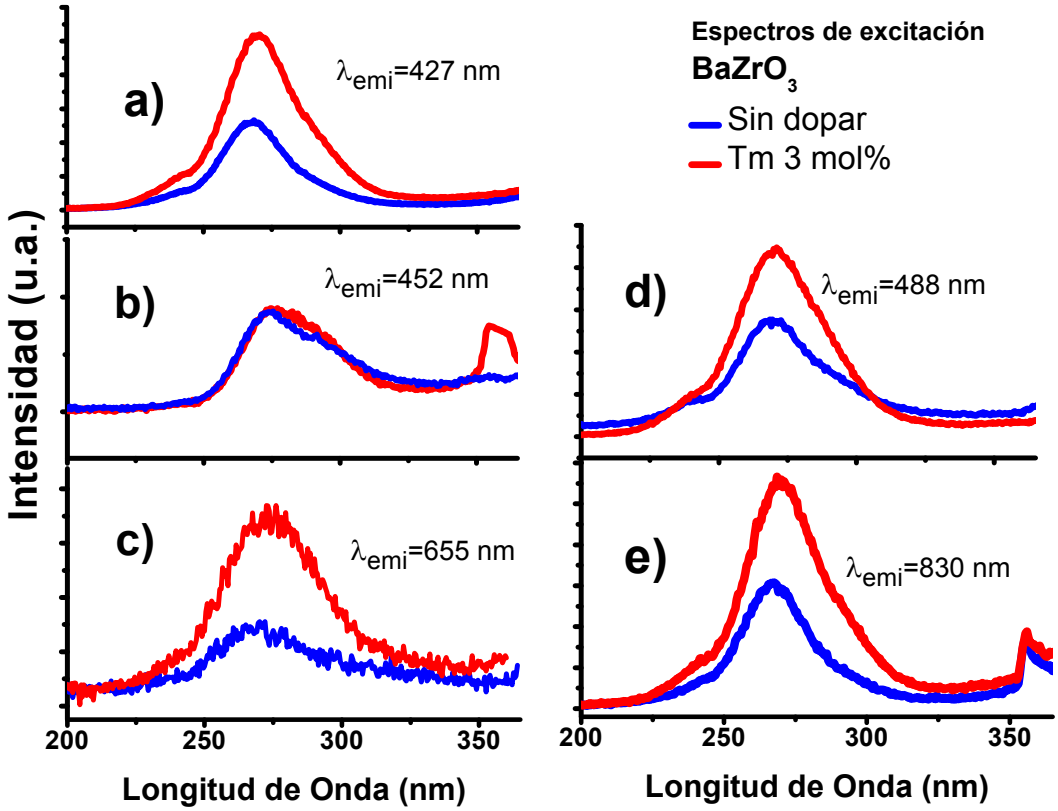

Figura 4.11 Espectros de excitación de muestras típicas de $BaZrO_3$ sin dopar y dopadas con Tm^{3+} al 3 % mol para una emisión centrada en a) 427 nm, b) 452 nm, c) 488 nm, d) 655 y e) 830 nm.

De acuerdo a esto, el mecanismo propuesto para explicar la señal emitida por la matriz es mostrado en el diagrama de energías de la figura 4.12. La banda de excitación más intensa puede estar asociada a estados electrónicos producidos por defectos de oxígeno y corresponden al nivel de energía donde el electrón es

excitado desde el estado base después de ser excitado a 266 nm como se indica en el diagrama. De ahí, el electrón es relajado a un sitio de recombinación luminiscente (SRL) o estados de huecos donde es recombinado emitiendo así un fotón de 427 nm. La banda ancha de dicha emisión sugiere la presencia de una banda de SRL probablemente originada por las vacancias de oxígeno. Algunos electrones en dicha banda son relajados radiativamente al estado base produciendo así emisión de fotones a 610 nm que concuerda con la banda de emisión mostrada en la figura 4.9. Además, la mayoría de los electrones presentes en la banda SRL, son relajados de manera no radiativa hacia estados intermedios (ΔE~700 cm^{-1}) probablemente promovidos por la energía fonónica de la matriz para después relajarse a la banda de valencia produciendo una banda de luminiscencia centrada en 830 nm.

Este mecanismo de relajación propuesto es consistente con la emisión de la matriz y corresponde al mecanismo de subdivisión cuántica o quantum cutting (QC) que se puede resumir de la siguiente manera λ_{exc}= 266 nm $\rightarrow$ λ_{emi}= 427 nm + 610 nm + 830 nm donde un fotón de alta-energía produce dos o más fotones con menor energía, tal y como ha sido reportado para lantánidos [26]. El mecanismo propuesto aquí es independiente de la presencia de Tm^{3+} tal como es confirmado por la señal emitida de muestras sin dopar, pero la presencia del lantánido promueve la formación de vacancias de oxígenos incrementando de esta manera el mecanismo de QC. Más aún, hasta donde sabemos este es el primer caso de QC para el BZO. Así, considerando el proceso QC y la intensa emisión azul podemos concluir que este tipo de polvo cerámico es un excelente candidato para aplicaciones en pantallas y fuente de luz de estado-sólido.

La presencia de Tm^{3+} compite con la excitación de la matriz, como resultado de esto se producen dos bandas de emisión débiles después de ser excitados a 266 nm, 488 nm y 652 nm como se aprecia en la figura 4.9. Sin embargo, dichas bandas no son observadas al ser excitadas a 355 nm ($^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$), en su lugar se

obtiene una banda de emisión centrada en 452 nm, como puede apreciarse en la figura 4.13.

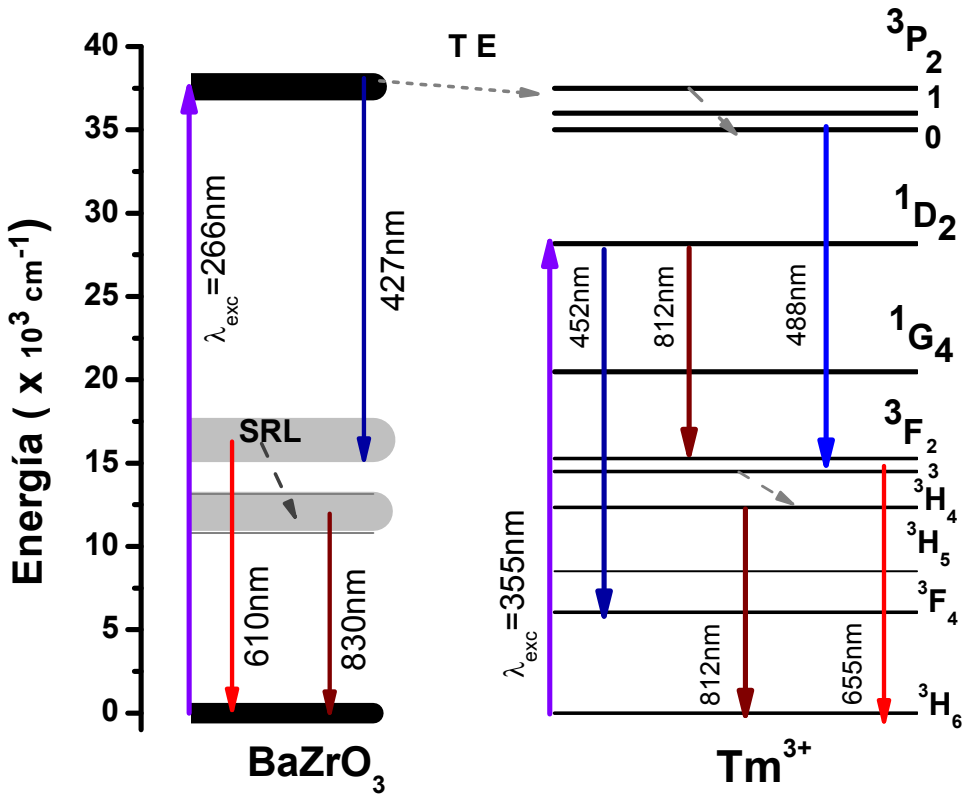

Figura 4.12. Diagrama de energías para muestras de $BaZrO_3:Tm^{3+}$, bajo excitación UV.

El mecanismo propuesto para explicar dicha emisión es mostrada en la figura 4.12. Después de excitar a 266 nm, el nivel de energía $^3P_0$ del Tm^{3+} es poblado ya sea por excitación directa ($^3H_6 \rightarrow {}^3P_j$) o por transferencia de energía (TE) proveniente de los niveles de defectos de la matriz (DL $\rightarrow {}^3P_j$), desde ahí, la población se relaja radiativamente hacia $^3F_3$ produciendo la banda de emisión centrada en 488 nm ($^3P_0 \rightarrow {}^3F_3$), a su vez, desde ahí los electrones son relajados al estado base produciendo emisión a 655 nm ($^3F_3 \rightarrow {}^3H_6$), tal como es indicado en el diagrama de energías de la figura 4.12.

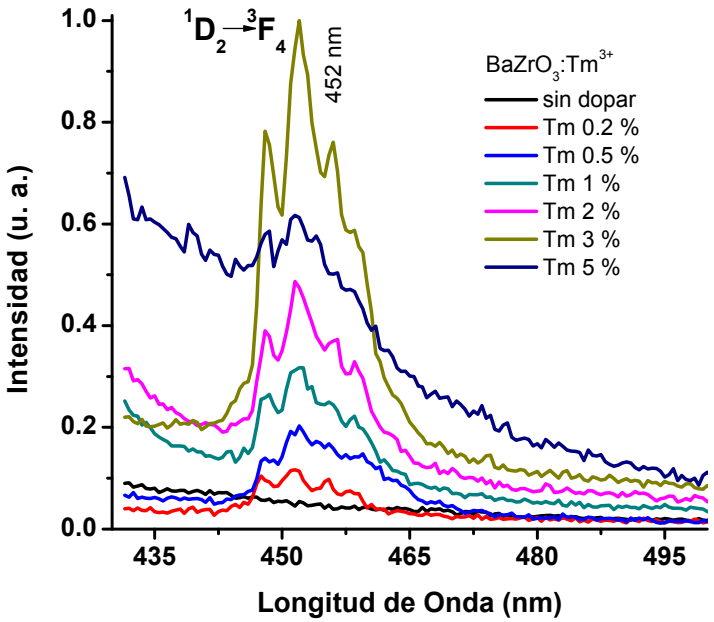

Figura 4.13 Luminiscencia de muestras de $BaZrO_3$: Tm^{3+} (0.2, 0.5, 1, 2, 3, 5 % mol) excitadas a 355 nm.

La transición de la banda azul reportada aquí para el Tm3+ ($^3P_0 \rightarrow {}^3F_3$) es contraria a la transición $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ propuesta por H. Zhang [21]. En ese caso, después de excitar a 266 nm es necesario que ocurra relajación no radiativa a $^1D_2$ y $^1G_4$, si ese fuera el caso, entonces bajo excitación a 355 nm dicha emisión azul centrada en 488 debería ser observada, sin embargo en nuestro caso solo se observa emisión a 452 nm la cual puede ser asociada a la transición $^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$. Además, la ausencia de emisión roja confirma la relajación de $^3P_0$ como el canal de alimentación a $^3F_3$. Este par de factores confirman que la transición propuesta en este trabajo de $^3P_0 \rightarrow {}^3F_3$ es la correcta y es la condición para producir la correspondiente relajación de la emisión roja. Además, la población en $^3F_3$ puede relajarse en forma no radiativa hacia $^3H_4$ desde donde puede relajarse al estado base para producir emisión centrada en 812 nm. Si dicha emisión ocurre, la emisión se traslapa con la emisión del host a 830 nm. La población del nivel de energía $^3F_3$ también puede ser debido a la transferencia de energía de los SRL de la matriz como se observa en la figura 4.12. Este proceso se confirma con el

decaimiento de la banda de emisión en 610 nm con la introducción del Tm3+. Este mecanismo propuesto es confirmado con el espectro de excitación mostrado en la figura 4.11, donde la banda de excitación a 357 nm es observado para la emisión en 452 nm pero no para una emisión de 488 nm.

4.5 Conclusiones

Se obtuvieron poliedros con tamaños de 1.8 um de diámetro y 600 nm de lado con alta eficiencia de emisión en los colores primario rojo, verde y azul. El análisis detallado de la señal emitida por el Eu^{3+} sugiere que los lantánidos ocupan las posiciones del Zr^{4+} dentro del octaedro distorsionado ZrO_6. Un resultado interesantes es que las bandas del Eu^{3+}, $^7F_1$ y $^7F_2$ son comparables y si se considera la presencia de $^7F_0$, se tiene como resultado una banda muy ancha que puede ser muy útil para la selección de color en las aplicaciones de desplegados o fuentes de iluminación. De acuerdo a los resultados experimentales, la intensa emisión azul está asociada a las vacancias de oxigeno del $BaZrO_3$ y se reporta aquí por primera vez. Es mucho más intensa que el azul producido por el Tm^{3+}, pero la presencia de este lantánido induce la generación de más defectos o mejora la sección transversal de absorción que se traduce en una mejora de la emisión azul de la matriz. Se puede concluir que dichos defectos son producidos durante la síntesis como resultado del consumo de oxigeno durante el proceso de calcinado. Estos defectos son promovidos con la introducción del lantánido debido a la compensación de carga por la diferencia de Valencia entre el dopante y el ion substituido, probablemente la formación de dichos defectos son también promovidos por la segregación de ZrO_2. Tal como fue observado con la introducción de Tm^{3+}, reducido con Tb^{3+} y casi nulo con Eu^{3+} a cualquier concentración.

Referencias

1. A. Azad, A. Subramaniam, T.W. Dung, *J. Alloys Compd. Vol. 334, 118-130 (2002).*
2. G.M. Gladysz, M. Schmucker, K.K. Chawla, H. Schneider, D.L. Jolin, M. K. Ferber, Mater. Charact. Vol. 40, 209-214, (1998).
3. R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stover, *J. Am. Ceram. Soc. Vol. 83, No. 8, 2023-28, (2000).*
4. R. Raue, M. Shiiki, H. Matsukiyo, H. Toyama, H.Y. Yamamoto, *J. Appl. Phys. Vol. 75, 481, (1994).*
5. K. Riwotzki, M. Haase. *J. Phys. Chem. B. Vol. 102, 916, (1998).*
6. P. Boutinaud, E. Pinel, M. Dubois, A.P. Vink, R. Mahiou, *J. Lumin. Vol. 111 69, (2005).*
7. S. Okamoto, H. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett. Vol. 78, 655, (2001).*
8. H. X. Zhang, C.H. Kam, Y. Zhou, X.Q. Han. S. Buddhudu, Q. Xiang, Y.L. Lam, Y.C. Chan. *Appl. Phys. Lett. Vol. 77, 609, (2000).*
9. J. Alarcon, Davn der Voort, G. Blasse. *Materials Research Bulletin Vol. 27, P. 467-472, (1992).*
10. L.A. Díaz-Torres, P. Salas, J. S. Pérez-Huerta, C. Angeles-Chávez, E. De la Rosa. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology. No. 12. P. 6425-6430, (2008).*
11. J. Oliva. E. De la Rosa, L.A. Díaz-Torres, P. Salas, C. Angeles-Chávez. *J. Appl Phys. Vol. 104, P. 023505-023505-6, (2008).*
12. Tanamachi Nobutsugu, Egoshi Kichiro, Tanno Hiroaki, Zeng Q. Zhangs S. IEIC *Technical Report (Institute of Electronics, Information and Communication Engineers). Vol. 104. No. 621, P. 45-48, (2005).*
13. Xia Li, Hong Liu, Jiyang Wang, Hongmei Cui, Shunliang Yang, I.R. Boughton. *J. Of Phys. And Chem. Of Solids. Vol. 66, P. 201-205, (2005).*
14. Yun Chan Kang, Ignatius Wuled Lenggoro, Kikuo Okuyama and seung Bin Park. *J. of the Electrochemical Society. Vol. 146 (3), 1227-1230, (1999).*

15. Hoon Jeong, Se-Young Seo and Jung H. Shin. *Appl. Phys. Lett. Vol. 88 161910, (2006).*
16. B. Mari, K.C. Singh, M. Sahal, S.P. Khatkar, V.B. Taxak, M. Kumar. *J. Of Lumin. Vol. 130, 2128-2132, (2010).*
17. L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, J.W.M. Espinosa, V.R. Mastelaro, A. Michalowicz, P.S. Pizani, F.S. De Vicente, M.S. Li, J.A. Varela, E. Longo. *J. of Alloys and Compounds. Vol. 471, P. 253-258, (2009).*
18. D.J. Robbins, B. Cockayne, B. Lent, J.L. Glasper. *Solid State Communications. Vol. 20, Issue 7, P. 673-676, (1976).*
19. Cheol-Hee Park, et al. *Journal of Materials Science Letters. Vol. 19, P. 335-338, (2000).*
20. A.J. Silversmith, D.M. Boye, K.S. Brewer, C.E. Gillespie, Y. Lu. D.L. Campbell. *Journal of Luminescence. Vol. 121, P. 14-20, (2006).*
21. Zhang, X. Fu, S. Niu and Q. Xin, *J. Lumin. Vol. 128, 1348, (2008).*
22. J. Oliva, E. De la Rosa, L.A. Díaz-Torres, P. Salas, and C. Ángeles-Chávez, *J. Appl. Phys. Vol. 104, 023505, (2008).*
23. E. De la Rosa-Cruz, L.A. Díaz-Torres, P. Salas, R.A. Rodríguez, G.A. Kumar, M.A. Meneses, J.F. Mosiño, J.M. Hernández, and O. Barbosa-García, *J. Appl. Phys. Vol. 94, 3509, (2003).*
24. L.A. Díaz-Torres, P. Salas, V.M. Castano, J. Oliva, and E. De la Rosa, *NSTI-Nanotech 1, 360 (2010).*
25. L. S. Cavalcante, V.M. Longo, M. Zampieri, J. W. M. Espinosa, P.S. Pizani, J.R. Sambrano, J.A. Varela, E. Longo, M.L. Simoes, and C.A. Paskocimas, *J. App. Phys. Vol. 103, 063527, (2008).*
26. A.P. Vink, P. Dorenbos, J. T.M. de Haas, H. Donker, P.A. Rodnyi, A.G. Avanesov, and C.W.E. van Eijk, J. Phys.: *Condens. Matter. Vol. 14, 8889, (2002).*
27. L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, J.W.M. Espinosa, V.R. Mastelaro, A. Michalowicz, P.S. Pizani, F.S. De Vicente, M.S. Li, J.A. Varela, and E. Longo, *J. Alloys and Comp. Vol. 471, 253, (2009).*

CAPITULO 5

Comparación de las propiedades luminiscentes y morfológicas de polvos cerámicos de Y_2O_3, ZrO_2 y $BaZrO_3$ dopados y codopados con tierras raras

5.1.- Introducción
5.2.- Morfología, fase cristalina, tamaño y eficiencia de síntesis
5.3.- Comparativo de la señal emitida
5.4.- Sistemas codopados
5.5.- Conclusiones
5.6.- Referencias

5.1 Introducción

En el campo de las propiedades luminiscentes de materiales, existe una inmensa lista de compuestos propuestos para ser utilizados en el desarrollo de dispositivos luminiscentes [1-4]. Según las necesidades específicas de la aplicación, el elemento óptico deberá producir de manera individual alguno de los colores primarios RGB, o una combinación de ellos para la sintonización de algún otro tono de color o la generación de luz blanca como consecuencia de la mezcla de luz roja, verde y azul. En los capítulos anteriores se estudió la emisión pura de cada una de las bandas de emisión RGB, de tres compuestos diferentes dopados con los iones Eu^{3+}, Tb^{3+} y Tm^{3+}. En cada una de las matrices bajo estudio se determinó las condiciones adecuadas para obtener la señal más intensa. Resulta ahora importante realizar una comparación entre las bandas de emisión de cada matriz cristalina para así lograr una relación de la luminiscencia con la estructura cristalina, morfología y tamaño de partícula. El resultado de esta comparación podrá servir como guía en la planeación para la optimización de futuras muestras.

Por otra parte, además de la generación pura de los colores primarios existe también la demanda de la combinación de ellos para la sintonización de una gama de colores, así como la generación de luz blanca [5,6]. La mezcla y sintonización de estos colores ha sido reportada bajo distintos mecanismos como el proceso de conversión hacia arriba [7-9], electroluminiscencia [10], conversión de frecuencias no lineales a luz visible [11], transferencia de energía [12-13], entre otros. La mezcla de las bandas de color o sintonización de color puede ser obtenido mediante la mezcla de materiales luminiscentes individuales, es decir la mezcla de materiales cada uno emitiendo un color específico o por un solo componente que produce los tres colores básicos [14]. Una de las principales desventajas que se remarca en algunos trabajos, es la necesidad de requerir una doble excitación para excitar los diferentes compuestos y producir las diferentes emisiones [15-16]. Otro aspecto de interés en muestras codopadas es la transferencia de energía entre iones, resultado de la interacción entre los iones contenidos en el compuesto. La mayoría de las veces esta interacción termina deteriorando la señal

total emitida pero en algunos casos es posible observar una sensibilización de alguna de las bandas de emisión involucradas [17,18]. Las muestras codopada que se discutirán en este capítulo presentan una interesante versatilidad, que permite obtener emisión de luz blanca, sintonización de color y sensibilización de la banda de emisión verde y roja lo que las hace muy atractivas para aplicaciones fotónicas.

5.2 Tamaño, forma, estructura y eficiencia en la síntesis

El grupo de muestras estudiadas en el presente trabajo fueron realizadas bajo el proceso de síntesis hidrotermal tal como se describe en cada uno de los capítulos anteriores correspondientes a las matrices de Y_2O_3, ZrO_2 y $BaZrO_3$. Con este método, y con el cambio de algunos parámetros fue posible conseguir buen control en la obtención de morfología, tamaños de partículas y fase cristalina como se muestra en la figura 5.1. Con la síntesis de ZrO_2, se logró una producción de nanopartículas cuasi-esféricas con tamaños en el rango de 20 a 40 nm, mientras que para los casos de Y_2O_3 y $BaZrO_3$ las estructuras obtenidas fueron de tamaño superiores a los 100 nm formadas por un arreglo ordenado de nanopartículas. Para Y_2O_3 se obtuvo la morfología de barras con tamaño de 600 nm de largo con grosor de 165 nm, y poliedros para las muestras de $BaZrO_3$ con tamaños de 1.8 μm de diámetro y 600 nm de lado. Cabe mencionar que independiente del tamaño y de la morfología, en los tres casos se obtuvo una alta eficiencia en la obtención de partículas bien formadas. Es decir, la inspección de imágenes SEM revelaron que en cada una de las matrices, la morfología y tamaño correspondiente predominaba de manera uniforme a través de la sección inspeccionada y solo se observó una pequeña porción residual de partículas con proceso de crecimiento incompleto. En la figura 5.1 se muestran imágenes representativas de las morfologías y tamaños resultantes de los materiales estudiados en esta tesis.

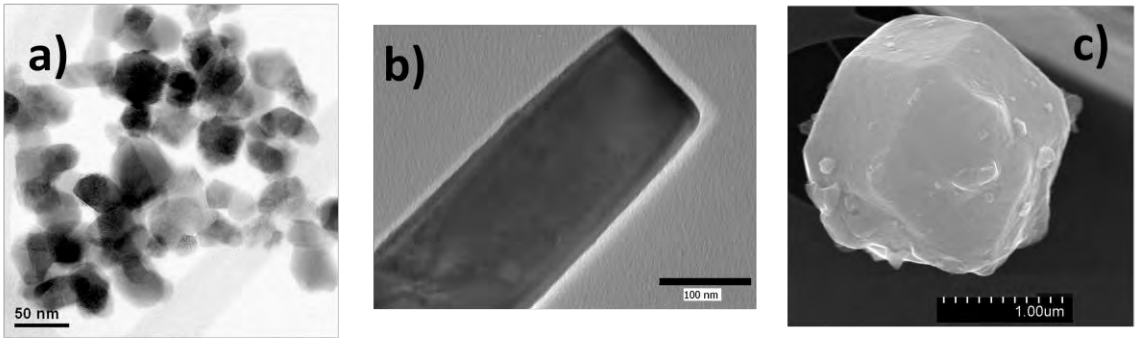

Figura 5.1 Imágenes representativas de las morfologías y tamaños de las muestras estudiadas. a) Nanopartículas cuasiesféricas de ZrO_2, b) nano-barras de Y_2O_3, c) poliedros de $BaZrO_3$.

Por otra parte, la fase cristalina de las muestras estudiadas resultó ser Cúbica para las muestras de Y_2O_3 y $BaZrO_3$ independientemente de la concentración y el tipo de ión dopante. Se pudo observar ligera segregación en las concentraciones más altas del dopante para el caso del BZO. Por el contrario, las fases cristalinas de las muestras de ZrO_2 fueron predominantemente tetragonal en combinación con la fase monoclínica. La composición de las fases cristalinas depende directamente de la concentración del ión dopante. El método de síntesis hidrotermal, reveló tener buenos atributos para la obtención de alta cristalinidad, reproducibilidad, y eficiencia en la producción homogénea de partículas, lo que lo hace viable como método de síntesis de este tipo de materiales.

5.3 Intensidad de la señal

En las siguientes sub-secciones se realiza un comparativo de las intensidades de la señal emitida por las muestras de Y_2O_3, ZrO_2 y $BaZrO_3$ para cada una de los iones dopantes Eu^{3+}, Tb^{3+} y Tm^{3+}. Las muestras elegidas para este comparativo corresponden a las de mayor emisión, es decir se elige para el comparativo la concentración óptima del ion dopante así como la longitud de onda de excitación más adecuada para cada muestra. Cabe recalcar que las mediciones se realizaron bajos las mismas condiciones para todas las muestras, en particular se utilizaron pastillas de 7 mm de diámetro y 25 mg de peso.

5.3.1 Luminiscencia del Eu^{3+}

En la Figura 5.2 se muestra un comparativo del espectro de emisión de las muestras de Y_2O_3:Eu^{3+} 3 % mol, ZrO_2:Eu^{3+} 1 % mol y $BaZrO_3$: Eu^{3+} 3 % mol. En la imagen se aprecian las bandas de emisión roja características del Europio cuyas transiciones fueron ya discutidas en el capítulo correspondiente a cada matriz. Se puede observar que para la emisión roja la muestra de menor eficiencia corresponde a la ZrO_2, posteriormente la muestra de $BaZrO_3$ y la emisión notablemente más eficiente corresponde a Y_2O_3. La inserción en la figura muestra una gráfica de barras de la señal integrada de cada una de las muestras. La eficiencia cuántica externa para Y_2O_3:Eu^{3+} es del 47% evaluada en una esfera integradora acoplado a un espectrofluorómetro HITACHI Quantum Yield Modelo F-7000. Normalizando la señal emitida para cada muestra a la emitida en Y_2O_3, podemos observar que la señal emitida es tan solo del 20% y del 5% para $BaZrO_3$:Eu^{3+} y ZrO_2:Eu^{3+}, respectivamente. Cabe mencionar que la posición de los picos de emisión dominante en cada una de las muestras es diferente, es decir además de la intensidad, el tono de rojo varía entre muestra y muestra. De igual manera, resulta importante mencionar que la matriz Y_2O_3 presenta la emisión roja con menor ancho medio de la banda. En este sentido, aunque la señal obtenida en BZO es menor se tiene más posibilidades de poder sintonizar la coordenada de color al presentar un mayor número de bandas de emisión.

Para complementar el estudio, se realizó una muestra de Y_2O_3:Eu^{3+} al 3 % mol con morfología de cuasiesferas preparada también bajo el proceso hidrotermal como se muestra en la figura 5.3 a. La señal luminiscente de esta muestra fue nuevamente más intensa que las obtenidas en las matrices de $BaZrO_3$ y ZrO_2. Esto nos indica la fuerte influencia de la señal debido a la matriz, donde independientemente de la morfología las partículas de la matriz de Y_2O_3 son mayores para la emisión roja corroborando así la ubicación de esta matriz como uno de los principales compuestos para el diseño de dispositivos de iluminación.

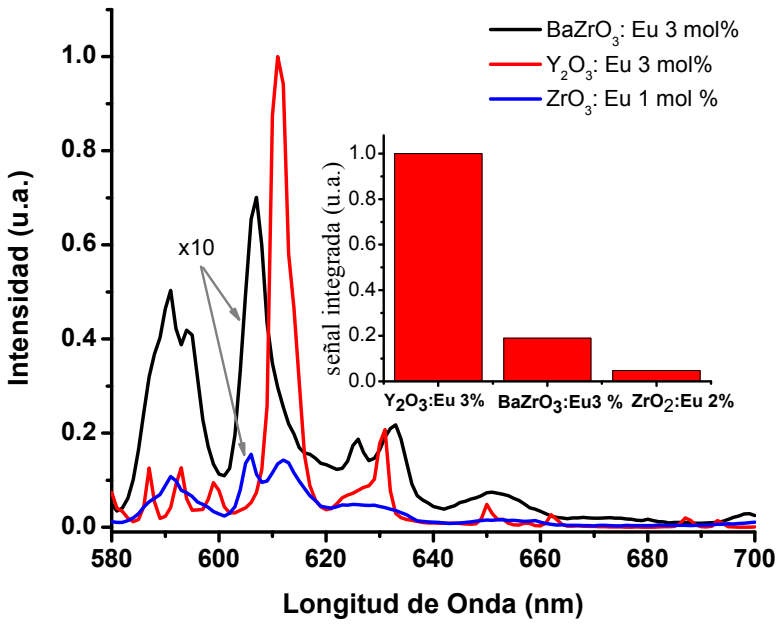

Figura 5.2 Espectro de emisión de Y_2O_3:Eu^{3+} 3 % mol excitada a λ=253nm, $BaZrO_3$:Eu^{3+} 3 % mol excitada a λ=266 nm, ZrO_2:Eu^{3+} 1 % mol excitada a λ=256nm. En la inserción se grafica la integral de la señal de cada una de las muestras.

Sin embargo en la figura 5.3 b, se observa la comparación de las señales de las muestras Y_2O_3:Eu^{3+} 3% (cuasiesferas) y Y_2O_3:Eu^{3+} 3% (barras) donde se aprecia que la señal debido a las barras es superior que la señal de las cuasiesferas. La superioridad de la señal luminiscente en estructuras 1-dimensional en comparación con la luminiscencia de partículas cero-dimensional también ha sido reportada en otras matrices como LaPo4:Eu [19]. De esta manera se puede resaltar el rol que desempeña la morfología en la luminiscencia, aunque no se puede descartar la influencia del proceso de síntesis. Cabe mencionar que el estudio a fondo de la muestra de Y_2O_3:Eu^{3+} con morfología cuasiesférica no se discute en este trabajo, solo se menciona con fines comparativos.

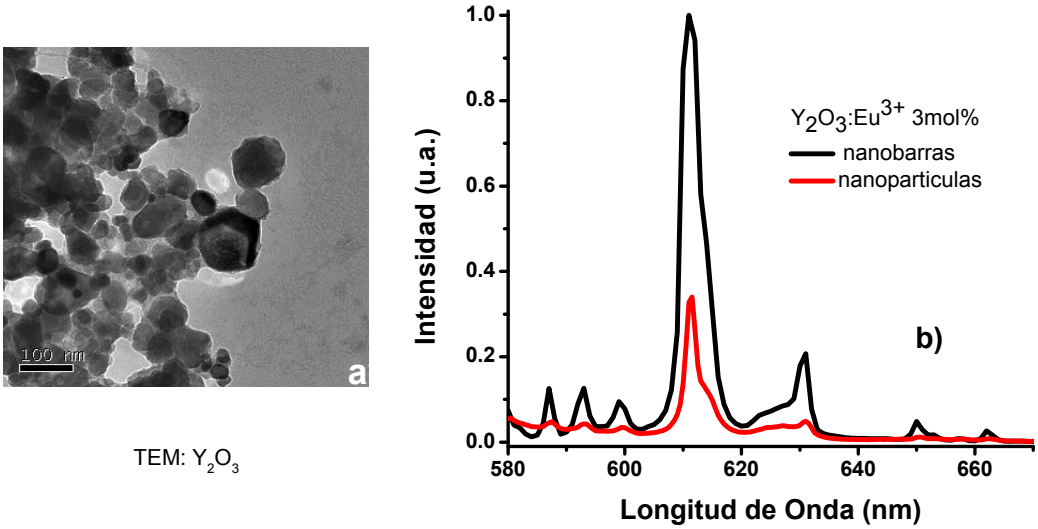

Figura 5.3. a) Imagen TEM. Nanopartículas cuasieféricas de Y_2O_3. b) Espectro de emisión de muestras de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 3 % mol con morfología de barras y nanopartículas excitadas a 253 nm.

5.3.2 Luminiscencia del Tb^{3+}

De igual manera, el comparativo de intensidades de emisión verde es mostrado en la figura 5.4. En esta figura se aprecian las curvas de emisión correspondientes a las muestras $Y_2O_3:Tb^{3+}$ 0.2 % mol, $ZrO_2:Tb^{3+}$ 0.5 % mol y $BaZrO_3:Tb^{3+}$ 3 % mol. En este caso, la longitud de onda de excitación óptima varía de compuesto a compuesto. En la gráfica se puede observar que en esta ocasión las bandas de emisión tienen aproximadamente la misma estructura, a diferencia del Eu^{3+}, el tono verde es más cercano entre muestra y muestra. La gráfica está normalizada a la de mayor intensidad. La inserción en la figura muestra una gráfica de barras de la integral de la señal de cada una de las muestras. En este caso se puede observar que la muestra con emisión más intensa es la de $BaZrO_3$ seguida de Y_2O_3 y después la de ZrO_2. Podemos observar que si la señal obtenida para BZO es el 100%, la señal obtenida para Y_2O_3 corresponde al 40% y 20% para ZrO_2. Es importante notar que para este ión las concentraciones óptimas para Y_2O_3 y ZrO_2 0.2 y 0.5 % mol respectivamente fueron muy bajas en comparación con la concentración optima del $BaZrO_3$ que fue al 3 % mol. Cabe resaltar que *B. Mari* [20] reporta una señal de al menos el doble de intensidad de la $ZrO_2:Tb^{3+}$ con respecto al $BaZrO_3:Tb^{3+}$ ambas matrices con morfología de cuboides de 0.5

micras, el reporte atribuye mayor señal para ZrO_2, debido a la presencia de fase monoclínica. Esto nos confirma una codependencia de la luminiscencia debido a tamaños, formas y fase cristalina en conjunto.

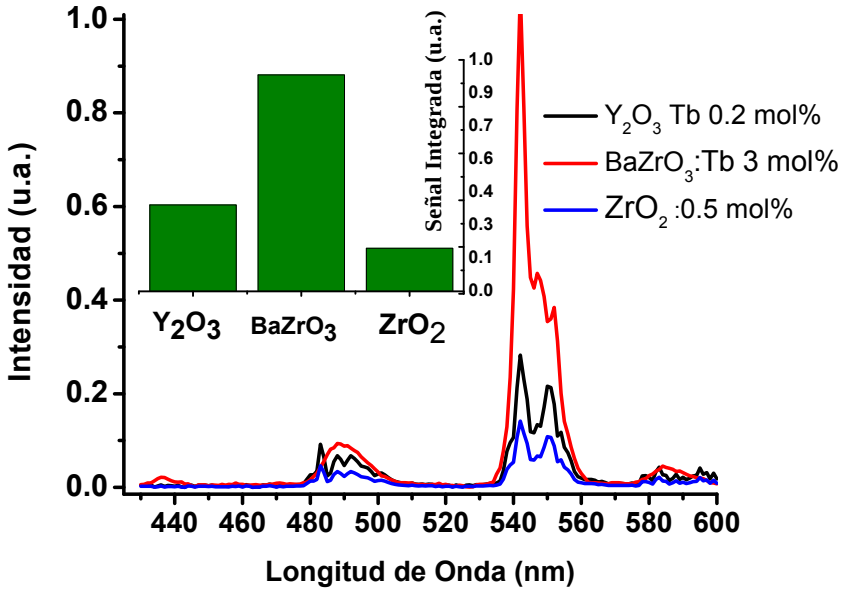

Figura 5.4 Espectro de emisión de Y_2O_3:Tb^{3+} 0.2 % mol excitada a λ=305 nm, $BaZrO_3$:Tb^{3+} 3 % mol excitada a λ=280 nm, ZrO_2:Tb^{3+} 0.5 % mol excitada a λ=263 nm. En la inserción se grafica la integral de la señal de cada una de las muestras.

No obstante que en el comparativo anterior se observa que la muestra con mayor eficiencia en la emisión del verde es el $BaZrO_3$:Tb^{3+}, en párrafos posteriores se discute un sistema de muestras codopadas donde la señal verde es incrementada en más de un orden de magnitud.

5.3.3 Luminiscencia del Tm^{3+}

La Figura 5.5 muestra la banda características del Tm^{3+} centrada en 452 nm, con longitud de onda de excitación óptima a 355 nm para todas las muestras. Para este ión, las concentraciones optimas fueron Y_2O_3:Tm^{3+} 0.3 % mol, ZrO_2:Tm^{3+} 0.2 % mol y $BaZrO_3$: Tm^{3+} 3 % mol. Independientemente de la matriz anfitriona del ión, la emisión azul en todos los casos fue de muy baja intensidad. En la inserción de

la figura se muestra la grafica de barras donde se aprecia que en este caso, las intensidades entre muestras son comparables. La señal para el caso de Y_2O_3 y BZO son iguales, mientras que la señal producida en ZrO_2 es del 40%.

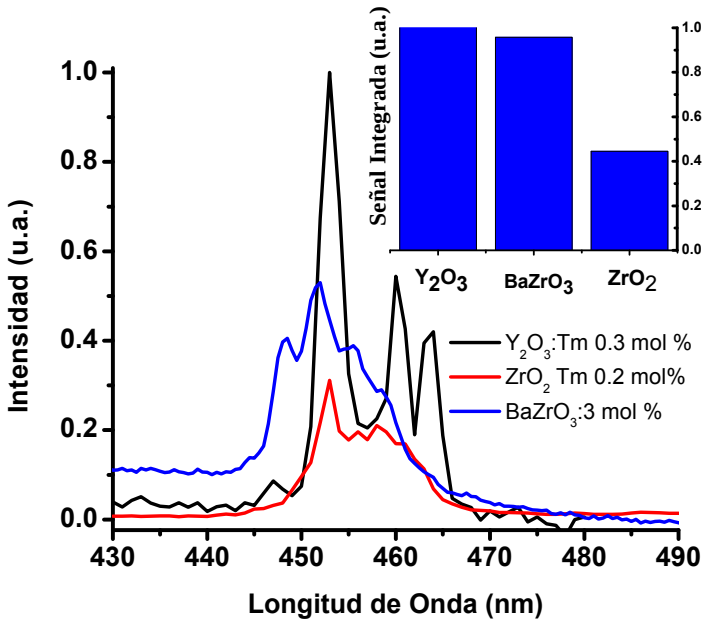

Figura 5.5 Espectro de emisión de $Y_2O_3:Tm^{3+}$ 0.3 % mol, $BaZrO_3:Tm^{3+}$ 3 % mol y $ZrO_2:Tm^{3+}$ 0.2 % mol, excitados a λ=355 nm. En la inserción se grafica la integral de la señal de cada una de las muestras.

Afortunadamente, fue posible obtener una fuerte emisión azul centrada en 427 nm bajo excitación a 266 nm. Esta señal altamente eficiente es propia de la matriz $BaZrO_3$ y es el resultado de la generación de defectos asociados a vacancias de oxigeno y resaltado con la introducción del ion dopante, tal y como fue discutido en el capítulo 4 del presente trabajo. En la figura 5.6 se compara la muestra de $BaZrO_3:Tm^{3+}$ 3 % mol bajo excitación de 355 nm y 266 nm, donde claramente se aprecia una inmensa diferencia en intensidades. La señal integrada a 427 nm es 2 órdenes de magnitud mayor que la señal integrada centrada en 455 nm. Así, este resultado resalta por su relevancia si se considera las dificultades que se tienen para la obtención de luz azul. También es importante señalar que hasta este momento no se encontraron trabajos reportados para la emisión azul centrada en

427 nm en muestras de $BaZrO_3:Tm^{3+}$ bajo excitación UV. Se conoce solamente emisión verde de la matriz $BaZrO_3$ [21]

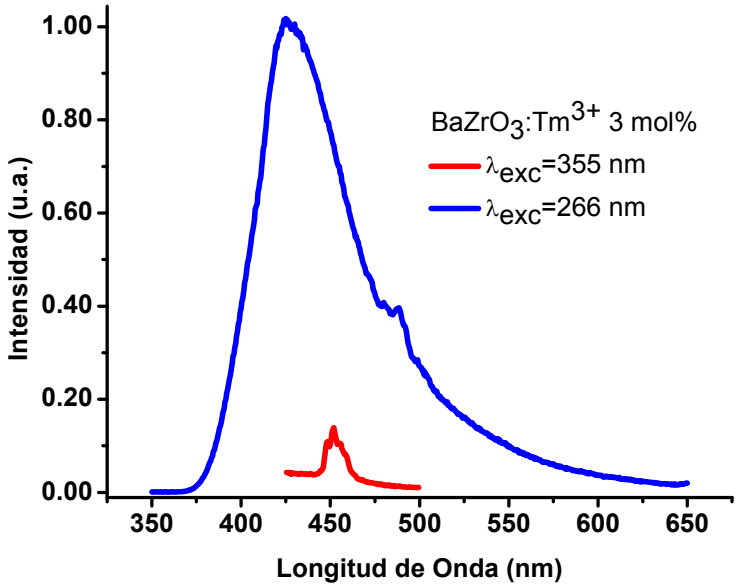

Figura 5.6 Espectro de emisión de $BaZrO_3:Tm^{3+}$ 3 % mol bajo excitación de λ=355 nm y λ=266 nm.

5.4. Sistemas codopados

Hasta el momento se ha estudiado la emisión de los tres colores, rojo, verde y azul, de manera individual para cada matriz. En esta sección se realiza el análisis de la luminiscencia obtenida, resultado de la interacción de los tres iones Eu^{3+}, Tb^{3+} y Eu^{3+} en muestras codopadas.

En base al comparativo de las secciones anteriores, se hace notar que en la búsqueda de la generación de los tres colores primarios, el $BaZrO_3$ resultó ser el de mayor intensidad en la luminiscencia del verde y azul. A pesar de que la mejor emisión para el rojo (Eu^{3+}) corresponde a la Y_2O_3, la luminiscencia en este color en el $BaZrO_3$ es considerablemente eficiente. Además, es importante hacer notar que en esta matriz es posible obtener una alta emisión de los tres colores bajo una misma longitud de onda de excitación (266 nm) lo cual no ocurre para las matrices

de Y_2O_3 ni ZrO_2 como ya fue señalado anteriormente. De esta manera, entre el grupo de muestras preparadas en este trabajo se considera al $BaZrO_3$ como la opción más favorable para la generación de luz blanca mediante un sistema de combinación de bandas RGB excitadas a una sola longitud de onda. Para elaborar estas muestras se siguió el mismo proceso hidrotermal, y con el fin de buscar emisión de los tres colores con intensidades relativamente iguales y en virtud de que la emisión roja asociada al Eu^{3+} predomina con respecto al azul y al verde, en el grupo de muestras codopadas se fijó la concentración para los iones de Tb^{3+} y Tm^{3+} al 3 % mol, mientras que el Europio se varió desde 0.01, 0.1, 1 y 2 % mol. Para inspeccionar la interacción entre la matriz y los tres iones, las muestras son excitadas a diferentes longitudes de onda. En la Figura 5.7 se grafica el espectro de emisión de las muestras de $BaZrO_3$ codopadas con los tres lantánidos bajo estudio y excitadas a 248 nm, en la cual se observa que, en todos los casos se aprecia claramente un dominio de la emisión verde centrada en 542 nm y característica del Tb^{3+}.

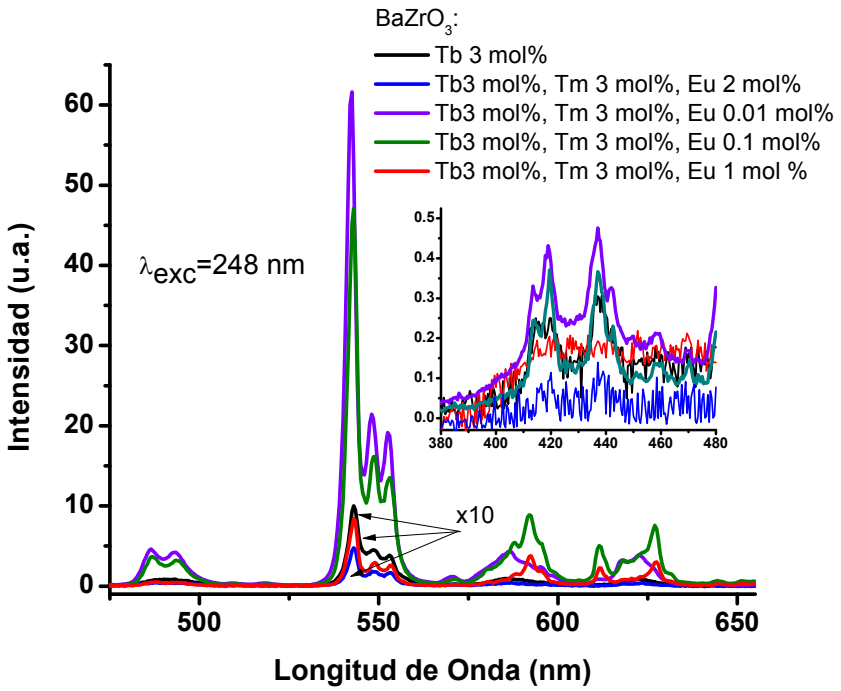

Figura 5.7 Espectro de emisión de $BaZrO_3$:Eu^{3+} (x), Tb^{3+} 3%, Tm^{3+}3%. (x=0.01, 0.1, 1, 2 % mol), bajo excitación de 248 nm

Es importante hacer notar que en la gráfica también se encuentra graficada la muestra dopada solo con terbio al 3 % mol ($BaZrO_2$:Tb^{3+}), y que todas las señales graficadas están normalizadas a esta curva. De esta manera, resulta muy claro que la muestra codopada $BaZrO_3$:Tb^{3+} 3%, Tm^{3+}3%, Eu^{3+} 0.1% presenta una señal 60 veces más intensa que la muestra dopada únicamente con Tb^{3+}, es decir, más de 1.5 órdenes de magnitud mayor. Esta enorme diferencia es atribuida a procesos de transferencias de energía en cascada del Eu^{3+} y Tm^{3+} hacia el Tb^{3+}, El mecanismo de relajación que proponemos para explicar esta enorme mejora de la señal emitida se describe en el diagrama de energías mostrado en la figura 5.8.

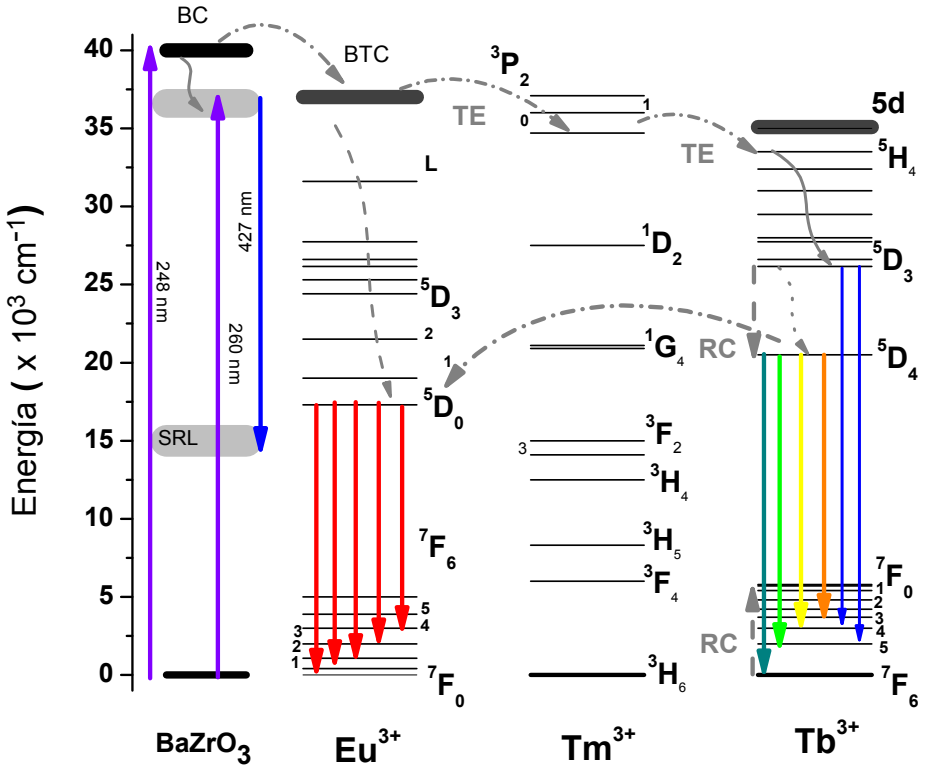

Figura 5.8. Diagrama de energías que explica la dinámica de relajación asociada a la señal emitida y el mecanismo de realce de la señal emitida por el Tb^{3+}.

De acuerdo al diagrama de energías de la Figura 5.8, bajo excitación a 248 nm los electrones de la banda de valencia (BV) del $BaZrO_3$ son promovidos a la banda de conducción (BC). Una porción muy pequeña de la población de electrones decae de manera fonónica a trampas producidas por defectos en la red cristalina del

$BaZrO_3$ para de ahí decaer a sitios de recombinación luminiscente (SRL) y de esta manera producir la emisión en 427 nm tal como se describió en el capítulo 4. El espectro de esta emisión es mostrado en la inserción de la figura 5.7, se encuentra superpuesta con las bandas de emisión asociadas a la transición $^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$ y $^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$ del Tb^{3+}. Se observa que esta señal es muy débil lo que sugiere que la mayor parte de la energía es transferida a la banda de transferencia de carga del Eu^{3+}. No se observan las bandas características del Eu^{3+} como se discutió en el capítulo 4, por lo que, de acuerdo al espectro de emisión parece ser que la función principal de este ion es servir como medio o puente para que ocurra nuevamente una transferencia de energía hacia el nivel $^3P_0$ del Tm^{3+}. De la misma forma, se continúa con el efecto en cascada, la energía es nuevamente transferida al nivel $^5H_4$ del Tb^{3+}, a partir de ese nivel los electrones decaen de manera fonónica hacia el nivel $^5D_3$ desde donde algunos electrones decaen de manera radiativa emitiendo la banda azul mencionada anteriormente correspondiente a la transición $^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$ y $^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$ del Tb^{3+}, y observadas en la inserción de la figura 5.7.

Además, tal y como se discutió en el capítulo 4, la población en $^5D_3$ se relaja a $^5D_4$ vía el proceso de relajación cruzada favoreciendo de esta manera el proceso de emisión de la banda verde dominantemente en 542 nm asociada a la transición $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$. Cabe destacar que para esta excitación (248 nm) y concentración de Eu^{3+} (0.1 % mol) y Tm^{3+} (3 % mol) no se observa emisión roja del Eu^{3+}, tampoco la emisión azul del Tm^{3+}, ni la emisión azul de la matriz discutida en el capítulo 4. Es decir, la emisión está constituida únicamente por las mismas bandas presentes en la muestra dopada solo con Tb^{3+}, pero con una intensidad mucho mayor debido al proceso de transferencia de energía en cascada de acuerdo al esquema, matriz $\rightarrow Eu^{3+} \rightarrow Tm^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$. Con el incremento en la concentración de Eu^{3+} se reduce la eficiencia en el proceso de transferencia de energía en cascada discutido en el párrafo anterior. Para 1 % mol de Eu^{3+} la señal en 542 nm es mejorada “solamente” 40 veces, y para el 2 % mol la señal es menor que la intensidad obtenida en muestras dopadas solamente con Tb^{3+}, como se puede observar en la

figura 5.7. Además, en la misma figura se observa la presencia de un pico centrado en 611 nm asociado a la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ del Eu^{3+}, que ocurre al incrementar la población de iones de Eu^{3+}, lo que sugiere que está presente un proceso de relajación no-radiativa y luego radiativa. Por otro lado, para una disminución a concentraciones muy bajas de Eu^{3+} la señal no solamente no se amplifica sino que se deteriora a niveles por debajo de la intensidad de la muestra dopada solo con Tb^{3+}. Estos resultados dependientes de la concentración de Eu^{3+} sugieren que el efecto de transferencia de energía en cascada es fuertemente dependiente de una población crítica. Por debajo de la concentración óptima no ocurre el fenómeno y por arriba de ésta puede dominar la relajación radiativa del Eu^{3+}.

A fin de mejorar el entendimiento del mecanismo bajo el que se mejora la señal en 542 nm, excitamos a 260 nm, que es una excitación directa a la banda BTC del Eu^{3+} y que es resonante con los defectos de la matriz asociados a la banda de emisión azul, también se puede excitar en forma directa al Tm^{3+} y al Tb^{3+}. El espectro de emisión de las muestras de $BaZrO_3$ codopadas se muestra en la figura 5.9. Nuevamente, las curvas están normalizadas a la señal obtenida en la muestra $BaZrO_3$:Tb^{3+} 3 % mol. Se puede observar que la muestra al 0.1% mol de Eu^{3+} presenta una mejora de la señal en 542 nm de siete veces la señal emitida por la muestra dopada solamente con Tb^{3+}, esto es casi un orden de magnitud menor a la obtenida bajo excitación a 248 nm. Además, en este caso también están presentes las bandas características del Eu^{3+} (590, 611 y 626 nm), lo que es interesante es que las tres bandas son comparables pero menores a la emisión en 542 nm. Las tres bandas características del Eu^{3+} aumentan con la concentración hasta llegar a ser dominantes sobre la emisión típica del Tb^{3+}, aunque para 2 % mol la señal total se colapsa.

Bajo excitación a 260 nm también se observa la banda de emisión azul asociada a los defectos de la matriz, para 0.1 % mol de Eu^{3+} pero desaparece para concentraciones mayores, como se observa en la figura 5.9. Más aún, en la figura

5.9 también se observa que hay un realce en las tres bandas de emisión características del Eu^{3+} por un factor de 3 veces la intensidad de la señal dopada solamente con Eu^{3+}. En este caso, la señal roja es dominante y no se observa la emisión azul de la matriz. Esta sensibilización de la banda roja ocurre debido al efecto combinado de la excitación directa y que a su vez recibe una alimentación de electrones debido a que la banda de transferencia de carga se encuentra en resonancia con los defectos de la red cristalina de la matriz. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que bajo estas condiciones la transferencia de energía hacia el Tb^{3+} disminuye y por ende su señal decae. Aún así, la señal mejorada del Tb^{3+} supera la intensidad de la emisión verde de la muestra $BaZrO_3$:Tb^{3+} 3 % mol.

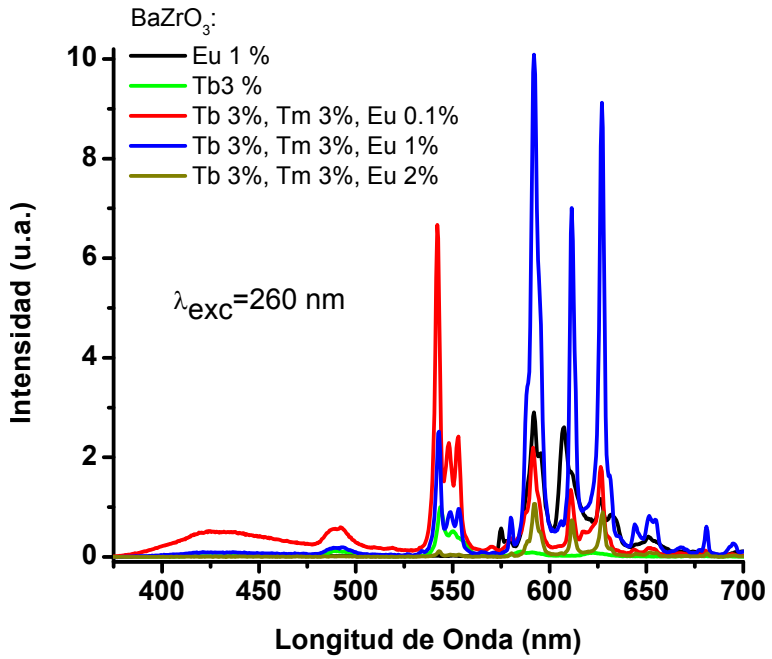

Figura 5.9 Espectro de emisión de $BaZrO_3$:Eu^{3+} (x), Tb^{3+} 3 % mol, Tm^{3+}3 % mol. (x=0.01, 0.1, 1, 2 % mol) bajo excitación a 260 nm

Del diagrama de energías de la figura 5.8 se observa que al excitar a 260 nm, ocurre una excitación directa de los defectos asociados a la matriz produciendo así la emisión en 427 nm después de su relajación hacia los SRL. De igual forma se excita en forma directa la BTC del Eu^{3+}, lo que explica la presencia de la banda

de emisión roja y finalmente el proceso de transferencia de energía en cascada para excitar al Tb^{3+}, teniendo así una presencia simultánea de los tres colores primarios rojo, verde y azul. El realce de la emisión del Eu^{3+} con la presencia de Tb^{3+} es algo que ya ha sido estudiado [22], y se puede explicar como un proceso de transferencia de energía del Tb^{3+} al Eu^{3+}. En este caso la población en $^5D_4$ (Tb^{3+}) transfiere población a $^5D_0$ (Eu^{3+}) gracias a la diferencia de energía que existe entre los dos niveles. En la figura 5.10 se muestra el espectro de emisión de una muestra codopada $BaZrO_3$:Tb^{3+} 3 % mol, Eu^{3+} 1 % mol, excitada a 248 nm. En este caso se puede observar que debido a la ausencia del Tm^{3+}, la transferencia de energía en forma de cascada no ocurre, por lo tanto no existe una sensibilización de la emisión verde del Tb^{3+}. Esto confirma por un lado que el mecanismo de excitación propuesto para el Tb^{3+} y descrito en el diagrama de energías de la figura 5.8 es correcto, y que la presencia del Tm^{3+} es fundamental pues de otra forma la transferencia no ocurre.

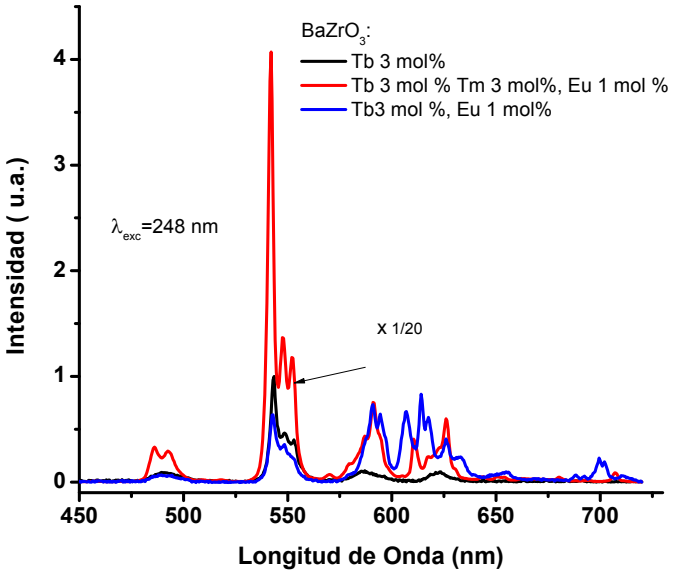

Figura 5.10 Espectro de emisión de $BaZrO_3$: Tb^{3+} 3%, Tm^{3+} 3%, Eu^{3+} 1 % mol, $BaZrO_3$: Tb^{3+} 3%, $BaZrO_3$: Tb^{3+} 3%, Eu^{3+} 1% bajo excitación de 248 nm

Se sabe que con la combinación de los tres colores primarios Rojo, Verde y azul es posible producir cualquier color del espectro visible. De esta manera,

cambiando la razón de intensidades de las bandas asociadas a cada color pueden ser generados múltiples coordenadas de color. Este cambio de intensidades de bandas claramente se puede lograr modificando las concentraciones de cada ión al momento de la síntesis. Una manera más directa para cambiar las intensidades de bandas se da modificando la longitud de onda de excitación, que debido a la diferencia de niveles de energía de cada ión, la intensidad de cada color será diferente logrando así el cambio de coordenada. Este hecho se muestra en la Figura 5.11 donde se presentan espectros de emisión de muestras codopadas con sus respectivas coordenadas de color.

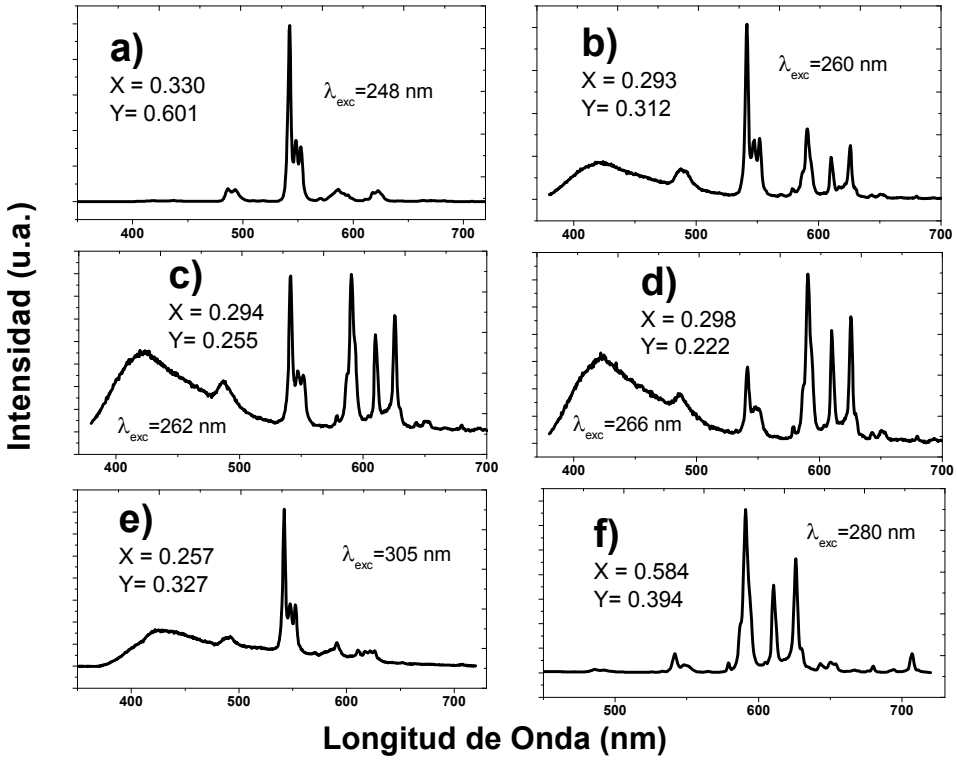

Figura 5.11 Espectros de emisión correspondiente a la sintonización de color variando longitud de onda de excitación aplicado a la muestra de $BaZrO_3$: Tb^{3+} 3 % mol, Tm^{3+} 3 % mol , Eu^{3+} 0.1 % mol, (a,c,d,e) y cambio de coordenada de color variando concentración de iones b) $BaZrO_3$: Tb^{3+} 3 % mol, Tm^{3+} 3 % mol , Eu^{3+} 0.5 % mol, f) $BaZrO_3$: Tb^{3+} 3 % mol, Tm^{3+} 3 % mol , Eu^{3+} 1 % mol excitada a 280 nm.

Mientras que en la figura 5.12 se muestran algunas de las diferentes posiciones de coordenadas de color en el sistema CIE logradas con las muestras codopadas en

la matriz $BaZrO_3$:Tb^{3+}, Tm^{3+}, Eu^{3+}. En esta figura destaca el punto b cuyas coordenadas de color la ubican en la región de luz blanca (0.293, 0.312). Estos resultados colocan a este tipo de muestras como fuerte candidato para ser utilizado como material sintonizable y como elemento para generación de luz blanca con posibles aplicaciones en dispositivos luminiscentes. Finalmente, la figura 5.13 muestra fotografías de las emisiones RGB y luz blanca obtenidas en este trabajo excitadas a diferentes longitudes de onda.

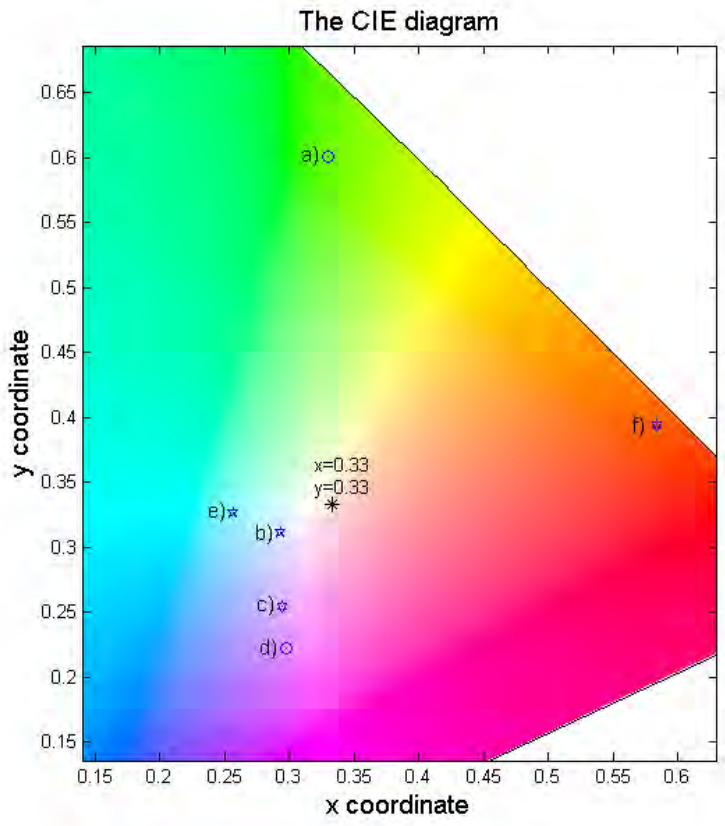

Figura 5.12 Mapa de colores del sistema CIE. Diferentes puntos señaladas como ejemplo de sintonización de muestras codopadas de $BaZrO_3$: Tb^{3+} 3%, Tm^{3+} 3% , Eu^{3+} 0.1% excitada a diferentes longitudes de onda

Teniendo en consideración el mecanismo de luminiscencia que fue descrito mediante el diagrama de energías de la figura 5.8 resalta la importancia de la red cristalina anfitriona ($BaZrO_3$). Se puede deducir que para muestras de Y_2O_3 codopadas no ocurran los mismos resultados debido a la falta de la banda de

emisión azul atribuida a la red cristalina. Sin embargo no se descartan posibles procesos de transferencia de energías entre los iones dopante, por lo que el estudio de muestras codopadas en matrices de Y_2O_3 y ZrO_2, quedan como un trabajo futuro.

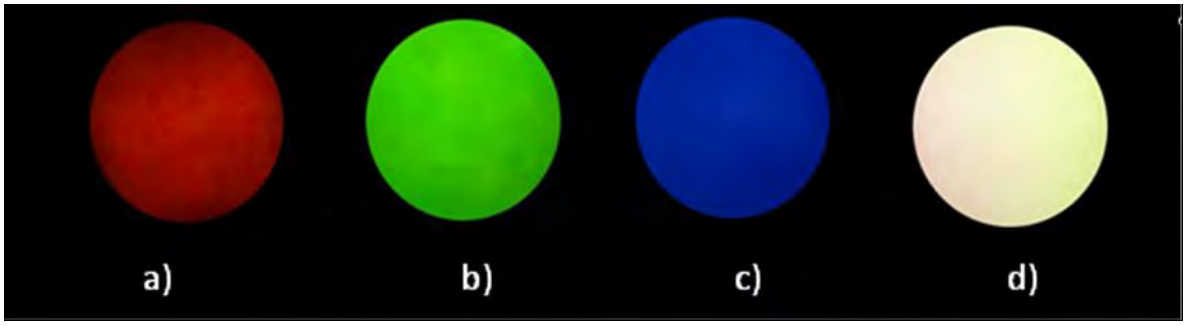

Figura 5.13 Gama de colores obtenidas de muestras dopadas y co-dopadas con los iones Eu^{3+}, Tb^{3+}, Tm^{3+} bajo excitación UV. a) Y_2O_3:Eu^{3+} 3%, exc=253 nm, b) $BaZrO_3$: Tb^{3+} 3%, Tm^{3+} 3%, Eu^{3+} 0.1%. exc=248 nm, c) $BaZrO_3$: Tm^{3+} 3% exc. 266 nm, d) $BaZrO_3$: Tb^{3+} 3%, Tm^{3+} 3%, Eu^{3+} 0.5%. exc=262 nm.

5.5 Conclusiones

De un grupo de muestras que comprende tres matrices Y_2O_3, $BaZrO_3$, y ZrO_2, dopadas cada una de ellas de manera independiente con los lantánidos Europio, Terbio y Tulio, se obtuvo la emisión eficiente de los tres colores primarios Rojo, Verde y Azul. Para cada una de las matrices se seleccionaron las muestras con emisión más intensa para comparar la señal con respecto a las otras matrices, dando por resultado que la muestra de mayor eficiencia en la emisión del Rojo corresponde a Y_2O_3:Eu^{3+} 3 % mol con una eficiencia cuántica externa del 47%. De igual manera, se pudo determinar la importancia de esta red cristalina anfitriona para el Eu^{3+} cuya eficiencia fue superior independientemente de la morfología de la partícula, Para la emisión azul, la muestra con señal más intensa correspondió a $BaZrO_3$:Tm^{3+} 3 % mol bajo excitación de 266 nm, esta señal emitida proviene de los defectos asociados a la red cristalina y que la presencia del Tm^{3+} lo realza. Finalmente la emisión verde fue más intensa para la muestra $BaZrO_3$:Tb^{3+}3%,

pero, adicionalmente se logró una sensibilización de esta banda en muestras codopadas mediante procesos de transferencia de energía del Eu^{3+} y Tm^{3+} hacia el Tb^{3+}, obteniendo así una señal verde de alta eficiencia con un factor de mejora mayor a 1.5 órdenes de magnitud. De igual manera se realizó la síntesis de muestras $BaZrO_3$ co-dopadas con los tres lantánidos obteniendo así una señal con la presencia simultánea de bandas asociadas a los tres colores (rojo, verde azul) con la cual es posible la sintonización de la banda de emisión, modificando la longitud de onda de excitación o modificando la concentración de los dopantes. Se logro además generar emisión blanca con coordenadas X=0.29 Y=0.31 del sistema CIE.

El comparativo anterior da como resultado una emisión de mayor intensidad en las muestras con partículas de mayor tamaño formadas por el autoensamblado de partículas de menor tamaño. Sin embargo, este efecto no es directamente atribuido al tamaño de partícula, ya que se sabe también que la luminiscencia depende de otros factores como pudieran ser impurezas en la superficie tales como la presencia de OHs [22], un estudio más amplio en este sentido queda como trabajo futuro

Referencias

1. C.R. Ronda. *Journal of Luminescence 72-74, 49-54, (1997)*.
2. A.J. Steckl and J.M. Zavada. *MRS Bulletin/septiembre 33-38, (1999).*
3. Yasuchika Hasegawa, Yuji Wada, Shozo Yanagida. *Journal of Photochemistry and Photobiology C. Phtochemistry Reviews. Vol. 5, P. 183-202, (2004).*
4. Thomas Justel, Hans Nikol, Cees Ronda. *Angewandte Chemie International Edition Vol. 37, P. 3084-3103, (1998).*
5. Junji Kido, Masato Kimura and Katsutoshi Nagai, *Science 3 March (1995): Vol. 267, No. 5202 P. 1332-1334, (1998).*
6. Yong Sheng Zhao. et al. *Adv. Mater. Vol. 20, P. 79-83, (2008).*
7. Zhongchao Duan. et al. *Material Letters Vol. 61, P. 2200-2203, (2007).*
8. Jun Yang, et al. Chem. Eur. *J. Vol. 15, P. 4649-4655, (2009).*
9. Daisuke Matsuura. *Applied Physics Letters. Vol. 81, No. 24, P. 4526-4528, (2002).*
10. Y. Q. Wang and A.J. Steckl. *Applied Physics Letters. Vol. 82, No.4, 502-504, (2003).*
11. T.W. Ren et al. *J. Phys. Condens Matter. Vol. 16, P. 3289-3294, (2004).*
12. Shiqing Xu. et al. *Materials Letters Vol. 59, P. 3066-3068, (2005).*
13. E.J.W. List. et al. *Optical Materials Vol. 9, P. 183-187, (1998).*
14. Yu-Ho Won, Ho Seong Jang, Won Bin Im. Duk Young Jeon. *Appl. Phys. Letters. Vol. 89, 231909, (2006).*
15. José Expedito C. *Journal of Alloys and Compounds Vol. 32-324, 336-339, (2001).*
16. E. Downing. et al. *Science. Vol.273, 1185, (1996).*
17. S. Buddhudu, M Morita, S. Murakami, D. Rau. *Journal of Luminescence Vol. 83-84, 199-203, (1999).*
18. Su Qiang, C. Barthou, J.P. Denis, F. Pelle, B. Blanzat. *Journal of Luminescence Vol. 28, 1-11, (1983).*
19. Song et al. *Applied Physics Letters. Vol.85, P. 470-472, (2004).*

20. B. Mari, K.C. Singh, M. Sahal, S.P. Khatkar, V.B. Taxak, M. Kumar. *Journal of Luminescence Vol. 130, P. 2128-2132, (2010).*

21. L.S. Cavalcantea, J.C. Sczancoski, J.W.M. Espinosa, V.R. Mastelaro, A. Michalowicz, P.S. Pizani, F.S. De Vicente, M.S. Li, J.A. Varela, and E. Longo, *J. Alloys and Comp. Vol. 471, 253, (2009).*

22. T. Ishizaka, R. Nozaki, Y. Kurokawa. *Journal of Physics and Chemistry of Solids. Vol. 63, P. 613-617, (2002).*

23. T. López-Luke. et al. *J. Phys. Chem. C. Vol. 11, P. 17110-17117, (2007).*

CAPITULO 6

Conclusiones

6.1.- Conclusiones generales
6.2.- Trabajo futuro
6.3.- Publicaciones

6.1 Conclusiones generales

Este trabajo de Tesis fue centrado en el estudio de las propiedades luminiscentes, morfológicas y estructurales de óxidos nanocristalinos, Y_2O_3, ZrO_2 y $BaZrO_3$. El interés específico se centra en la producción de los colores primarios, Rojo, Verde y Azul, así como la generación de luz blanca mediante la combinación de dichos colores. Los resultados más sobresalientes se resumen en la siguiente sección.

6.1.1 Método de síntesis

El proceso de síntesis para la producción de los materiales fue el método hidrotermal. Mediante esta técnica se logró la producción controlada de materiales con alta cristalinidad, fue posible también obtener diferentes morfologías como nanobarras, nanopartículas cuasiesféricas, y submicro cristales de forma poliédrica. En todos los casos la síntesis se obtuvo una producción de un rango cuasi-monodisperso, es decir las partículas obtenidas tuvieron una distribución de tamaño uniforme respectivamente. De esta manera se concluye que el método de síntesis hidrotermal es viable como opción en la producción de este tipo de nanomateriales luminiscentes, añadiendo además que tiene el atributo de ser un método que relativamente es de bajo costo y no requiere de dispositivos tecnológicos sofisticados.

6.1.2. Morfología y cristalinidad

El estudio reveló que la nanobarras de Y_2O_3 y los Poliedros de $BaZrO_3$ tienen una estructura cristalina cúbica que no es afectada por el ión dopante o su concentración. Se pudo concluir además, que las partículas de estas matrices, nanobarras en el caso de Y_2O_3 y poliedros en $BaZrO_3$, son consecuencia de un autoensable ordenado de nanopartículas de menor tamaño que dan origen a su forma final. En el caso de Y_2O_3 fue posible proponer el posible mecanismo de crecimiento basado en resultados obtenidos con microscopia electrónica de transmisión.

Por el contrario las nanopartículas cuasiesféricas de ZrO_2, fueron predominantemente de fase tetragonal combinada con la fase monoclínica. Ambas fases directamente afectadas por la concentración del ión dopante. De acuerdo a los resultados experimentales, el Tm^{3+} tuvo el efecto mayor en la estabilización de la fase tetragonal, seguido del Tb^{3+} y el de menor efecto estabilizador fue el ión Eu^{3+}. La fuerte influencia que tiene el ión en la red cristalina en esta matriz, abre la posibilidad de poder controlar la fase en función de la concentración del ión dopante.

6.1.3. Luminiscencia

En la comparación de intensidades de la señal emitida para cada una de las matrices y cada uno de los iones, se pudo establecer que la emisión roja asociada al Eu^{3+} fue dominada por la matriz de Y_2O_3. Este efecto dominante fue independiente de la morfología del material, es decir tanto en su forma de nanobarra así como su forma de nanopartícula, se obtuvo una señal más intensa en comparación con la señal emitida por el mismo ión en las matrices de ZrO_2 y $BaZrO_3$. Este resultado confirma la importancia de la matriz Y_2O_3 como elemento luminiscente para aplicaciones fotónicas.

Es importante mencionar que al comparar la señal emitida entre muestras de Y_2O_3:Eu^{3+} con morfología de nanobarra y nanopartículas cuasiesféricas, se obtuvo una mayor eficiencia de emisión para las nanobarras. Esto nos dice que la morfología tiene un rol importante en el proceso de luminiscencia, y que se debe poner especial atención en materiales como nanobarras, nanoalambres, nanocintas, entre otros.

Así mismo, para esta banda roja en el caso de $BaZrO_3$, se obtuvo una emisión del Eu^{3+} más ancha de lo típicamente reportado. Esta banda está formada por las emisiones de las transiciones $^7F_0$, $^7F_1$ y $^7F_2$ lo que mejora las posibilidades en la sintonización del color. Por otra parte para la ZrO_2 se demostró que es posible

relacionar cambios en la razón de las bandas de emisión $^7F_1/^7F^2$ con cambios en la composición de las fase cristalina del nanocristal, lo que podría agilizar la determinación de la fase cristalina sin la necesidad de rayos X.

Para la emisión verde asociada al Tb^{3+}, se obtuvo una señal de mayor intensidad en las muestras de $BaZrO_3$. Además, fue posible encontrar un mecanismo para mejorar la intensidad de esta banda de manera significativa. Este incremento de la señal verde fue logrado mediante el proceso de transferencia de energía en forma de cascada de los iones Eu^{3+} y Tm^{3+} hacia el Tb^{3+} en muestras de $BaZrO_3$ codopadas. La señal obtenida con este mecanismo fue 60 veces más intensa que la señal obtenida en la muestra dopada solo con el ion Tb^{3+}. Cabe señalar que según el diagrama de energía propuesto, y de acuerdo a resultados experimentales, es posible deducir que este proceso no ocurra en matrices cristalinas como la Y_2O_3 debido a la carencia de la banda azul asociada a la matriz, aunque no se descartan procesos de transferencia de energía entre iones.

En lo que respecta a la emisión azul asociada al ión Tm^{3+}, se obtuvo en todos los casos una emisión muy pobre de la banda centrada en 452 nm típica de este ión. Sin embargo, en la matriz de $BaZrO_3$:Tm^{3+} excitando en 266 nm se logró una señal importante de emisión azul. De acuerdo a los resultados experimentales, la intensa emisión azul está asociada a las vacancias de oxigeno del $BaZrO_3$. Se puede concluir que dichos defectos al parecer son producidos durante la síntesis como resultado del consumo de oxigeno durante el proceso de calcinado, y que además, son promovidos con la introducción del Tm^{3+} debido a la compensación de carga por la diferencia de Valencia entre el dopante y el ion substituido, la diferencia en el tamaño del ión y el proceso de síntesis. Esta generación de defectos tiene como consecuencia una mejora de la sección transversal de absorción incrementando de esta manera la emisión azul de la matriz, obteniendo así una señal 2 órdenes de magnitud más intensa con respecto a la emisión azul asociada al Tm^{3+} excitando en 355 nm.

De esta manera se concluye que fue posible sintetizar nanomateriales con emisión individual de los tres colores primarios. En los tres casos resalta la importancia de la red cristalina en el desempeño de la luminiscencia. De igual forma se menciona que las señales de mayor intensidad correspondieron a morfologías de nanopartículas auto-ensambladas que dan origen a partículas de mayor tamaño, sin embargo es necesario ampliar más el estudio para establecer bien la relación de la señal con el tamaño de partícula.

Finalmente con las muestras codopadas de $BaZrO_3$:Eu^{3+}, Tb^{3+}, Tm^{3+}, se lograron muestras con la capacidad de sintonización de color al variar la longitud de onda de excitación, y que además mediante la mezcla de la emisión simultanea de las bandas roja, verde y azul fue posible producir luminiscencia con coordendas de color en la región de luz blanca.

Estos resultados abren la posibilidad de considerar a estos materiales como excelentes candidatos para ser utilizados en el desarrollo de dispositivos fotónicos.

6.2 Trabajo futuro

En la búsqueda de optimizar materiales luminiscentes para la generación de los colores primarios queda un camino muy amplio por recorrer. En el enfoque que se le dio en esta tesis, destaca la necesidad de explorar con mas detalles el mecanismo de crecimiento de las morfologías estudiadas, de igual manera un estudio mas amplio deberá realizarse en los mecanismo de emisión de muestras codopadas, así como la exploración de sistemas codopados a diferentes concentraciones de iones, tanto en el $BaZrO_3$, asi como en las otras matrices de Y_2O_3 y ZrO_2. También, desde luego un mejor entendimiento puede lograrse mediante el estudio de otras matrices y otras morfologías.

6.2 Publicaciones

1. **V.H. Romero,** E. De la Rosa, T. López-Luke, P. Salas, C. Angeles-Chávez. Brillant blue, green and orange-red emission band on Tm^{3+}, Tb^{3+}, and Eu^{3+} doped ZrO_2 nanocrystals. *J. Phys. D. Appl. Phys. 43, 465105, (2010).*

2. **V.H. Romero,** E. De la Rosa, P. Salas, Wall rock-like Y_2O_3 nanorods by hydrothermal synthesis and their luminescence properties. *In Press, Science of Advanced Materials, (2012).*

3. T. López-Luke, E de la Rosa, **V.H. Romero**, C. Angeles-Chávez, P. Salas. Solvent and surfactant effect on the self-assembly of ZrO_2:Eu^{3+} nanoparticles and the luminescence properties. *Appl. Phys. B. Vol. 102. No. 3 641-649 (2010).*

4. **V.H. Romero**, E. De la Rosa, P. Salas, J.J. Velázquez-Salazar, M. Jose-Yacaman. Strong blue and white light emission from $BaZrO_3$ undoped and lanthanide doped phosphor for lighting application. *Submitted, (2012).*

5. F. Carrillo Romo, A. García Murillo, D. López Torres, N. Cayetano Castro, **V.H. Romero,** E. de la Rosa, V. Garibay Febles, M. García Herández. Structural and luminescence characterization of silica coated Y_2O_3:Eu^{3+} nanopowders. *Optical Materials. Vol. 32, 1471-1479, (2010)*.

6. R. A. Rodríguez, E. De la Rosa, **V.H. Romero**, R. Meléndrez, P. Salas, L.A. Díaz-Torres, M. Barboza-Flores. Thermoluminescence Properties of Undoped and Dy^{3+} doped ZrO_2 nanophosphor Under B-Ray Irradiation. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology. Vol. 8, 6419-6424 (2008).*

7. H. Desirena, E. De la Rosa, **V.H. Romero**, J.F. Castillo, L.A. Díaz-Torres, J.R. Oliva. Comparative study of the spectroscopic properties of Yb3+/Er3+ codoped tellurite glasses modified with R2O (R= Li, Na and K). *J. of Luminescence 132, 391-397, (2012).*

8. L.A. Díaz-Torres, E. De la Rosa, P. Salas**, V.H. Romero,** C. Angeles-Chávez. Efficient photoluminescence of Dy^{3+} at low concentrations in nanocrystalline ZrO2. *Journal of Solid State Chemistry 181, 75-80, (2008).*

9. **V.H. Romero**, W. Egido, Z. Kereselidze, C.M. Valdez, X. G. Peralta, M. Jose-Yacaman, F. Santamaria. Single cell photo-thermal ablation of neurons using gold nano-stars. *Submitted (2011).*

10. Kereselidze Z, **Romero V.H.**, Peralta XG, Santamaria F. (2012) Gold Nanostar Synthesis with a Silver Seed Mediated Growth Method. *Journal of Visualized Experiments*. (59), e3570, DOI: 10.3791/3570 (2012).

11. **V.H. Romero,** E. De la Rosa, P. Salas, Giant enhancement of the green emission of Tb^{3+} sensitized with Eu3+ and Tm3+ co-doped $BaZrO_3$ submicron-crystals. En preparación.

12. **V.H. Romero**, E. De La Rosa, R.A. Rodriguez, P. Salas, Meléndrez, M. Barboza-Flores. Dopant concentration effect on the TL response of ZrO_2:Lu^{3+} nanocrystals under beta-ray irradiation. *Proc. of SPIE Vol. 6639 6639N-1 (2007).*