



CENTRO
DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD ZACATENCO

PROGRAMA DE DOCTORADO
EN NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

**Nanofósforos de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ sintetizados por la técnica
solvotermal asistida por microondas”**

T E S I S

Que presenta

ISELA PADILLA ROSALES

Para obtener el grado de

DOCTORA

EN
NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

Directores de la Tesis:

Dr. Ciro Falcony Guajardo
Dr. José Gerardo Cabañas Moreno

Ciudad de México

Agosto, 2018

Dedicatoria

Quiero dedicar este trabajo con mucho amor a mi familia, por todo su apoyo incondicional y por cada palabra de aliento dada en los momentos difíciles.

Dedico de manera muy especial este trabajo a mis padres Felix Padilla y Goyis Rosales, quienes han estado en cada etapa de mi vida profesional apoyandome con todo su amor y comprensión

Con mucho cariño a mi hermano Edgar Padilla por todo su apoyo

A mis amigas Eugenia Mendez y Michelle Fuentes por su amistad y a quienes quiero como si fueran mis hermanas

Agradecimientos

La elaboración de este proyecto de Doctorado implicó un gran trabajo, que se consolidó gracias a la ayuda y asesoría de mucha gente. Por ello, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a las siguientes personas:

Al Dr. Ciro Falcony por su asesoría en mi formación como estudiante de doctorado y en la culminación de este proyecto.

Al Dr. Gerardo Cabañas por todo el tiempo invertido en la revisión del trabajo de doctorado, así como su asesoría. Agradezco mucho la paciencia obtenida de su parte.

Al Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis por su disposición para ser parte del comité evaluador y brindarme su ayuda y un espacio de investigación en CICATA para la elaboración del proyecto de tesis.

A los doctores miembros del comité evaluador Miguel García Rocha, Manuel García Hipólito y José Manuel Hernández, por participar en el proceso de titulación mediante sus correcciones y observaciones a esta tesis.

Al Dr. Gilberto Alarcón e Ivan por su gran ayuda en el proceso de síntesis llevado a cabo en las instalaciones de CICATA.

A Zacarías Rivera, por toda la ayuda recibida en la parte técnica.

A Ana Soto, por la ayuda recibida en la caracterización morfológica.

A Marcela Guerrero por su apoyo en el uso de las diferentes técnicas de caracterización empleadas en este trabajo.

A Daniel Bahena y Jaime Santoyo por su apoyo en la caracterización y enseñanza brindada sobre microscopía electrónica de transmisión.

A José Luis Reyes por su gran ayuda en diversas áreas durante todo este proceso de aprendizaje, principalmente por el tiempo invertido en mediciones de DRX.

A Osiry Hernández por su tiempo en la enseñanza sobre procesos de refinamiento y su amistad brindada.

A Lesly Jiménez por su apoyo y ayuda en el trabajo profesional y de manera personal, pero sobre todo por su valiosa amistad.

A Miguel Fernando Celeita por todo su apoyo brindado durante esta etapa, por su compañía en momentos difíciles durante este periodo.

A CONACYT por la beca otorgada para realizar los estudios de doctorado.

Finalmente, agradezco mucho a todas las personas que me ofrecieron su ayuda, y de las cuales recibí su apoyo en alguna parte de la elaboración de esta tesis, así como en lo implicado para la conclusión de este proyecto.

Tabla de contenido

Resumen	1
Abstract	3
Introducción	5
Antecedentes y Justificación	8
Objetivos	11
1. Antecedentes	13
1.1. Fundamentos de Luminiscencia	13
1.1.1. Centros luminiscentes	16
1.1.2. Transferencia de carga y energía en la luminiscencia	18
1.1.3. Materiales usados como hospedantes de iones	18
1.1.4. Concentración de centros luminiscentes	20
1.1.5. Centros ópticamente activos	20
1.1.5.1. Tierras raras como iones dopantes ópticamente activos	21
1.1.6. Símbolos espectroscópicos	23
1.2. Síntesis de polvos de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$	24
1.2.1. Técnica solvotermal asistida por microondas	25
1.2.2. Solventes	27
1.3. Técnicas de caracterización	29
1.3.1. Difracción de rayos X	29
1.3.1.1. Tamaño de cristalito	34
1.3.1.2. Cuantificación de fases	35

1.3.1.3.	Refinamiento de estructuras cristalinas de materiales policristalinos	36
1.3.2.	Microscopía electrónica de barrido y transmisión	37
1.3.2.1.	Componentes de un microscopio electrónico de barrido (SEM)	39
1.3.2.2.	Componentes de un microscopio electrónico de transmisión (TEM)	40
1.3.2.3.	Patrón de difracción de electrones y HRTEM imágenes	42
1.3.3.	Espectroscopía fotoluminiscente	45
1.3.3.1.	Espectrofluorímetro	45
2.	Desarrollo experimental	47
2.1.	Reactivos y solvente	47
2.2.	Reactor de microondas	48
2.3.	Proceso solvotermal asistido por microondas	49
2.4.	Equipos de caracterización	50
2.4.1.	Difracción de rayos X	51
2.4.2.	Microscopía electrónica de Barrido	51
2.4.2.1.	Espectrometría de rayos X	52
2.4.3.	Microscopía electrónica de transmisión	52
2.4.4.	Espectroscopía fotoluminiscente	53
3.	Resultados y Discusión	55
3.1.	Composición química	55
3.2.	Morfología superficial	58
3.3.	Estructura Cristalina	59
3.3.1.	Difracción de rayos X (DRX)	59
3.3.2.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	66
3.4.	Propiedades fotoluminiscentes de los polvos de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$	68
4.	Conclusiones y perspectivas	77
4.1.	Conclusiones	77
4.2.	Perspectivas	79
	Bibliografía	87

Índice de figuras

1.1. Representación esquemática de un nivel de energía de un ion A luminiscente. El asterisco representa el estado excitado, R la radiación radiativa y NR la radiación no radiativa al estado base.	14
1.2. Material luminiscente que contiene iones activadores (A) (que muestran la emisión deseada), iones sensibilizadores (S), y defectos (D). Adicionalmente, se muestran los diferentes procesos involucrados en la luminiscencia como la excitación, emisión, transferencia de energía (TE) y liberación de calor.	14
1.3. Diagrama de coordenada configuracional.	17
1.4. Proceso de transferencia de energía del ion sensibilizador al activador.	19
1.5. Esquema de una muestra calentada por microondas donde se observa que la absorción de la energía de las microondas afecta la rotación de las moléculas del solvente.	26
1.6. Espectro electromagnético.	29
1.7. Espectro de radiación de frenado y de radiación característica K_α y K_β de un ánodo de molibdeno.	30
1.8. Esquema de las transiciones electrónicas en un átomo.	32
1.9. Esquema que representa la difracción de rayos X.	33
1.10. Interacción del haz de electrones con una muestra sólida.	38
1.11. Esquema con los principales componentes de un microscopio electrónico de barrido.	39
1.12. Diagrama esquemático de los principales elementos de un microscopio electrónico de transmisión	42
1.13. Geometría de la cámara de difracción	43
1.14. Diagrama esquemático de los principales elementos de un espectrofluorímetro.	45

2.1. Reactor de microondas de la marca Anton Paar.	48
2.2. Proceso solvotermal asistido por microondas	49
2.3. Proceso de secado posterior al solvotermal asistido por microondas	50
3.1. Espectro EDS para polvos de Al_2O_3 impurificados con 0.015 mol/l de Eu en la solución precursora.	56
3.2. Gráfica de la dependencia del contenido de Eu medido por EDS en los polvos como función de la concentración de Eu usada en la solución precursora.	57
3.3. a) Micrografía SEM y b) Micrografía TEM de polvos de Al_2O_3 con 7.5 % at. de Eu sometidos a un tratamiento térmico de 900 °C.	58
3.4. Patrones de difracción de rayos X para: a) JCPDS No. 01-074-4629, correspondiente a la fase $\gamma-Al_2O_3$, b) JCPDS No. 01-074-6702, correspondiente a la fase $*EuAlO_3$, y a polvos tratados térmicamente a 1000 °C con diferentes contenidos de Eu c) 0 % at. Eu, d) 6.4 % at. Eu, e) 7.5 % at. Eu y f) 13 % at. La presencia de la fase $*EuAlO_3$ comienza a notarse con 9.5 % at. Eu.	60
3.5. Patrones de difracción de rayos X para: a) JCPDS No. 01-074-4629, correspondiente a la fase $\gamma-Al_2O_3$, b) JCPDS No. 01-074-6702, correspondiente a la fase $*EuAlO_3$, y para polvos con 7.5 % at. de Eu tratados térmicamente a c) 900 °C, d) 1000 °C, e) 1100 °C y f) 1200 °C. La fase cristalina $*EuAlO_3$ comienza a aparecer para ~ 1000 °C y su presencia se hace dominante a temperaturas más altas.	62
3.6. Gráfica donde se muestran los valores de los parámetros de red de la fase tetragonal $\gamma-Al_2O_3$ en los polvos que contienen 7.5 % at. de europio tratados térmicamente a 800, 900, 1000, 1100 y 1200 °C	65
3.7. Micrografías TEM, patrones de difracción de electrones e imágenes HRTEM para polvos de alúmina con 7.5 % at. de europio tratados térmicamente a diferentes temperaturas: (a, e, i) 900 °C, (b, f, j) 1000 °C, (c, g, h) 1100 °C y (d, h, l) 1200 °C.	67

3.8. (a) Espectro de emisión para polvos con diferentes contenidos de europio tratados térmicamente a 1000 °C, usando una $\lambda_{ex} = 395 \text{ nm}$. (b) Intensidad de cada uno de los picos máximos de emisión correspondientes a los polvos con diferentes contenidos de europio.	69
3.9. Espectro de excitación para polvos con diferentes contenidos de europio tratados térmicamente a 1000 °C, usando una $\lambda_{em} = 613 \text{ nm}$	70
3.10. (a) Espectro de emisión para polvos con 7.5 % at. Eu tratados térmicamente a 500, 800, 900, 1000, 1100 y 1200 °C, usando una $\lambda_{ex} = 395 \text{ nm}$. (b) Intensidad de cada uno de los picos máximos de emisión correspondientes a los polvos con 7.5 % at. Eu tratados térmicamente a diferentes temperaturas.	72
3.11. Espectro de excitación para polvos con 7.5 % at. Eu tratados térmicamente a 500, 800, 900, 1000, 1100 y 1200 °C usando una $\lambda_{em} = 613 \text{ nm}$	73
3.12. Tiempos de decaimiento para la emisión en 613 nm , excitando con 395 nm , de nanofósforos con diferentes contenidos de europio tratados térmicamente a 1000 °C	75
3.13. Comportamiento de las constantes de tiempo de decaimiento promedio (listadas en la tabla 3.4) como función del contenido de Eu en los polvos tratados térmicamente a 1000 °C	76

Resumen

En el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización de polvos luminiscentes de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ sintetizados por la técnica solvotermal asistida por microondas. El estudio de las propiedades fotoluminiscentes de los polvos de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ se realizó, primeramente, para muestras con diferentes contenidos de Eu, en un rango de 0 a 13 at. %, cantidades determinadas por “Energy Dispersive Spectrometry” (EDS). Posteriormente, para polvos con 7.5 % at. Eu, se varió la temperatura de los tratamientos, de 500 a 1200 °C. De las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido y transmisión se obtuvo que los polvos consisten en agregados de nanopartículas con tamaños menores a los 10 nm. Por otro lado, con EDS se observó una eficiente incorporación de Eu en los polvos, lo que permitió obtener la mayor intensidad luminiscente con 7.5 % at. Eu. Mediante DRX se observó un cambio en la estructura cristalina de las muestras al modificar el contenido de europio y la temperatura de los tratamientos térmicos. Se obtuvo que los polvos están compuestos de una componente amorfa- Al_2O_3 y una mezcla de nanocristales de $\gamma-Al_2O_3$ y $EuAlO_3$. La cantidad relativa de cada fase depende tanto del contenido de europio como de la temperatura del tratamiento térmico. Altos contenidos de europio y/o temperatura del tratamiento dan como resultado una mayor fracción de nanocristales de $EuAlO_3$, desfavoreciendo la intensidad luminiscente, mientras que para menores temperaturas y contenidos de Eu resultan predominantes las fases γ - y amorfa de la alúmina, mostrando una mayor eficiencia luminiscente. Los espectros fotoluminiscentes mostraron los picos característicos del ion Eu^{3+} , pico de emisión principal en 613 nm y pico de excitación dominante en 395 nm. La mayor intensidad luminiscente se obtuvo para los polvos con 7.5 % at. de Eu tratados térmicamente a 900 °C, con una eficiencia cuántica de 45 % al ser excitados con 395 nm. Este resultado permite el uso de estos fósforos como un prometedor componente para la generación de luz blanca al ser acoplados a un “near UV-LED’s”.

Abstract

In this work the synthesis and characterization of $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ luminescent powders synthesized by the microwave assisted solvothermal technique is reported. The study of the photoluminescent properties of the $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ powders was made, firstly, for samples with different Europium contents, in a range from 0 to 13 at. %, amounts determined by energy dispersive spectrometry (EDS). Subsequently, powders with 7.5 at. % Eu were subjected to the thermal treatments at different temperatures, from 500 to 1200 °C. From the study by scanning and transmission electron microscopy it was observed that the powders consist of nanoparticle aggregates in which the size of individual particles is less than 10 nm. On the other hand, from the EDS results a more efficient incorporation of Eu in powders was observed, and the highest luminescent intensity was obtained with 7.5 at. % Eu. A change in the crystalline structure of the samples was observed when the Eu content and the temperature of the thermal treatments were modified. The powders are composed of an amorphous Al_2O_3 and a mixture of nanocrystalline $\gamma-Al_2O_3$ and $EuAlO_3$. The relative quantities of each phase depend on both the europium content and the annealing temperature. High europium content and/or annealing temperature lead to larger fractions of $EuAlO_3$ nanocrystals having poor luminescence characteristics, while lower temperatures and europium contents result in the predominance of $\gamma-Al_2O_3$ nanocrystals and amorphous alumina, showing much more efficient luminescent emission. The luminescence spectra from all samples showed the characteristic peaks from the Eu^{3+} ion, the main emission peak at 613 nm and the excitation peak at 395 nm. The highest luminescence intensity was obtained for powders doped with 7.5 at. % Eu, annealed at 900 °C, which exhibit a quantum yield of 45 % when excited with 395 nm light. This result allows the use of these phosphors as a promising component for the generation of white light when these are coupled to “near UV-LED’s”.

Introducción

Actualmente los materiales luminiscentes tienen importantes aplicaciones en diversas áreas como la industria de la iluminación o en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, entre otras. Muchos de estos dispositivos los podemos ver de manera cotidiana en nuestro entorno, como es el caso de las pantallas de celulares, computadoras o televisores. Los materiales luminiscentes también se pueden encontrar en señalamientos de seguridad y mayormente en lámparas fluorescentes que aún siguen en uso en muchos lugares, como es el caso específico de México. Sin embargo, actualmente se está realizando un remplazo de estas lámparas por diodos emisores de luz blanca, los cuales han recibido mayor atención en los últimos años como una buena opción para la siguiente generación de fuentes de luz, debido a sus principales ventajas como la reducción en el consumo de energía y una importante disminución en los efectos de contaminación [1][2]. La generación de luz blanca puede obtenerse por diferentes vías. Una de las formas más usuales es mediante la combinación de fósforos emisores de luz azul, verde y roja. Por este mismo medio se pueden crear diodos emisores de luz (LED's), del inglés “light-emitting diode”, cuyo funcionamiento esté basado en el uso de dichos fósforos acoplados a un diodo emisor de luz excitable en la región del UV cercano “near-UV LED”, los cuales pueden ser excitados en el rango $\lambda = 365 - 450 \text{ nm}$ y así generar luz blanca [3].

Teniendo en cuenta lo anterior, es importante producir fósforos eficientes emisores de luz roja que posteriormente puedan ser combinados con otros para producir luz blanca. El caso particular de este trabajo está enfocado en la producción de polvos de Al_2O_3 impurificados con europio.

La alúmina es un material que ha sido estudiado por muchos años debido a su utilidad como matriz hospedante de una gran variedad de centros lumi-

niscentes [4][5][6]. Sus propiedades físicas y químicas, como su amplia banda prohibida y su estabilidad química, lo hacen un material adecuado para dicho propósito. La alúmina tiene una gran importancia en el desarrollo tecnológico dadas sus propiedades físicas como su alto punto de fusión, alto módulo de elasticidad, dureza y un alto índice de refracción. Este material tiene excelentes propiedades mecánicas, además de contar con una buena solubilidad y estabilidad química. Al ser usada como matriz hospedante tiene la ventaja de presentar una amplia ventana de transparencia para la radiación electromagnética desde el UV hasta el infrarrojo cercano [7][8][9][10]. La alúmina existe en varias estructuras cristalinas: η -, γ -, δ -, θ -, β -, κ -, χ -, y α - Al_2O_3 . La fase hexagonal α - Al_2O_3 es considerada una de las fases termodinámicamente estables [11][12][13]. Sin embargo, los efectos de energía superficial en materiales nanocristalinos son conocidos por cambiar la estabilidad relativa de las diferentes fases de la alúmina [14][15].

Los iones de tierras raras usados como dopantes han sido objeto de estudio por mucho tiempo debido a su importancia en la tecnología y su uso en la iluminación de estado sólido, en marcadores biológicos o en detección de radiación, sus características ópticas, electrónicas y químicas favorecen el uso de estos elementos como parte importante en el desarrollo de esta tecnología. En la búsqueda de un material cuya emisión de luz roja sea eficiente, se ha utilizado al ion Eu^{3+} como centro luminiscente, debido a su conocida emisión en 613 nm , asociada a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, cuando es introducido en diferentes redes hospedantes [16][17][18]. En todos estos trabajos la principal emisión luminiscente está dada por la transición entre los niveles de energía ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, donde ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) del ion Eu^{3+} . Cuando se trata de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ ya sea en forma de polvos o películas se ha reportado que estos materiales presentan su mayor intensidad luminiscente en 613 nm cuando son excitados en el rango de longitudes de onda de 250 a 260 nm , fenómeno que corresponde al de transferencia de carga de la matriz hospedante al ion Eu^{3+} , mientras que la excitación con longitudes de onda en la región del UV cercano ($380 - 400\text{ nm}$) ha resultado ser menos eficiente ya que la intensidad de emisión obtenida resulta ser menor que cuando se excita el material con 250 nm , como ejemplo se tienen los trabajos reportados por S. Kumar et al., N. Rakov et al. y E.F.Huerta et al., por citar algunos ejemplos [18][4][19][20].

Las propiedades macroscópicas de los fósforos, tales como el espectro de emisión y excitación o la eficiencia cuántica difieren de aquellos que son nanoes-

estructurados. El tamaño de las partículas tiene un efecto importante en las características luminiscentes. Se sabe que la intensidad luminiscente de nanocristales dopados incrementa con la disminución del tamaño de las partículas, este comportamiento ya ha sido reportado por Bhagrawa et al. [21][22][23].

En la técnica solvotermal el solvente juega un papel muy importante dado que sus características físicas y químicas cambian de manera importante a altas temperaturas y presiones. Se sabe que la síntesis mediante la técnica solvotermal convencional frecuentemente requiere de altas temperaturas y tiempos largos para que se lleve a cabo el proceso de reacción. El uso de las microondas garantiza el calentamiento de las soluciones en tiempos más cortos gracias a la transferencia de energía directa hacia las moléculas involucradas. Durante la síntesis se garantiza un calentamiento homogéneo de la mezcla ya que la solución se encuentra en constante agitación magnética. Esta técnica, dependiendo del reactor, permite un fácil escalamiento, debido a que se pueden introducir varias soluciones al mismo tiempo. Las características del equipo y la técnica permiten la obtención de una alta reproducibilidad en el producto. Adicionalmente, se puede tener un buen control en el tamaño de las partículas [24]. Gracias a todas las ventajas antes mencionadas, la técnica solvotermal asistida por microondas se ha utilizado para sintetizar diversos materiales luminiscentes, tales como: $Al_2O_3 : Tb^{3+}$, $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ y microesferas de $\alpha-Al_2O_3 : Eu^{3+}$ [25] [26][27].

En el presente trabajo, se estudiaron la estructura, composición química y las características fotoluminiscentes de los nanofósforos de alúmina dopados con europio sintetizados mediante la técnica solvotermal asistida por microondas, en función del contenido de europio y la temperatura de recocido. Las condiciones de síntesis y tratamientos térmicos se optimizaron para obtener una mayor intensidad de emisión luminiscente de los nanofósforos utilizando la región del UV cercano (380 – 400 nm) para excitar al material .

Antecedentes y Justificación

Como ya se mencionó, el estudio de materiales luminiscentes ha adquirido mayor impulso debido al desarrollo de nuevos dispositivos optoelectrónicos. Un ejemplo claro es la evolución que han tenido las pantallas de los televisores y computadoras, las cuales han venido cambiando constantemente debido al impulso que se ha tenido por obtener una mayor resolución y eficiencia en las mismas [28]. Por esta razón, el estudio de los materiales luminiscentes, también conocidos como fósforos, ha sido esencial en aplicaciones de esta índole.

Otro sector importante en las aplicaciones de los materiales luminiscente es el campo de la iluminación. Éste ha tenido importantes avances con el tiempo, y básicamente han existido dos generaciones, una en la que predominó el uso de focos incandescentes, con muy poca eficiencia, y otra en la que se sustituyeron éstos por lámparas fluorescentes. Las lámparas fluorescentes se caracterizan por ser muy eficientes y sobre todo por su bajo consumo eléctrico, pero tienen la desventaja de trabajar con mercurio, lo que resulta altamente contaminante cuando éstas son desechadas. Este problema es lo que ha llevado a los científicos a buscar nuevas alternativas para la generación de luz blanca. Es así como ha surgido la iniciativa de desarrollar diodos emisores de luz blanca con los que se logra una buena eficiencia y un bajo consumo de energía. Para el desarrollo de fósforos eficientes se requiere de materiales luminiscentes como óxidos, sulfatos u oxisulfatos dopados con algún metal de transición o bien con algún ion perteneciente a las tierras raras. Los fósforos basados en óxidos tienen un gran potencial para la obtención de este tipo de materiales dado que se les conoce por su alta estabilidad física y química. [29].

Diferentes compuestos han sido usados como matrices hospedantes, de entre los cuales se encuentran: vanadato de itrio (YVO_4), wolframato de estroncio ($SrWO_4$), óxido de itrio (Y_2O_3), óxido de aluminio Al_2O_3 , entre otros. De estos materiales la alúmina dopada con Eu^{3+} exhibe excelentes características luminiscentes, ya que puede ser excitada con radiación en la región del UV cercano, que la hace factible en el uso de lámparas y pantallas.

Existen diferentes técnicas que pueden ser usadas para la obtención de nanopartículas luminiscentes. La elección de la técnica depende de las características que se quieran obtener en las partículas. Para algunos propósitos se

necesitan partículas con tamaños menores a los 100 nm para posteriormente lograr una buena dispersión en alguna otra matriz orgánica o inorgánica. Técnicas como: sol-gel, pulverización y depósito por vapor químico (CVD), ya han sido usadas para la obtención de nanopartículas y películas. La desventaja de algunas de estas técnicas es el uso de un sistema de vacío, como es el caso del sistema de pulverización. Con la técnica solvotermal asistida por microondas se pueden obtener nanopartículas debido a la alta presión que se tiene en el proceso de síntesis. Por otro lado, los polvos obtenidos no requieren de un tratamiento térmico posterior para observar la emisión de luz de las nanopartículas. Pero el uso de tratamientos térmicos mejora considerablemente sus propiedades.

La síntesis de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ en forma de películas y polvos por técnicas diferentes a la solvotermal ya ha sido reportada. No obstante, puede verse que las propiedades luminiscentes no son del todo buenas ya que la incorporación del ion Eu^{3+} es poco eficiente en muchos de estos trabajos, llegando a alcanzar sólo 1.43 % at. de Eu en las muestras [20][30]. Aunado a esto la región de excitación dominante en estos polvos se encuentra aproximadamente en 260 nm. Por ello, en la búsqueda de un material cuyas características luminiscentes sean mejoradas, se busca incrementar la incorporación del ion activador en la matriz, evitando el fenómeno de inhibición de la luminiscencia por concentración, efecto mejor conocido como “concentration quenching”. Al aumentar la cantidad del ion se garantiza un incremento en la intensidad de emisión luminiscente, que es lo que se reporta en el presente trabajo.

Objetivos

Objetivo general

El objetivo general del presente trabajo es la obtención, caracterización y estudio de las propiedades fotoluminiscentes de polvos de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ sintetizados por la técnica solvotermal asistida por microondas.

Objetivos específicos

Dentro de los objetivos específicos se tienen los siguientes:

- Determinar las condiciones óptimas en el proceso de síntesis que dan como resultado la máxima intensidad de la emisión en los polvos de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$
- Estudiar el efecto que tiene el contenido de europio en las propiedades fotoluminiscentes de los polvos
- Estudiar el efecto que producen los tratamientos térmicos a diferentes temperaturas sobre la estructura y propiedades ópticas de los polvos obtenidos.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1. Fundamentos de Luminiscencia

La luminiscencia, en términos simples, es un proceso que corresponde a la emisión de radiación electromagnética de un sistema que es excitado por alguna forma de energía.

Los materiales luminiscentes, también llamados fósforos, son en su mayoría materiales inorgánicos que consisten en una red hospedante, intencionalmente dopada con impurezas, llamadas activadores. En ellos es llevado a cabo el proceso de luminiscencia, proceso que se presenta cuando el activador absorbe radiación electromagnética que da lugar a la excitación del átomo. El estado excitado regresa al estado base dando como resultado emisión de radiación electromagnética (fig.1.1) [31]. Este proceso no es único, ya que existen procesos no radiativos, en los cuales la energía de relajación es disipada por vibraciones en la red que causan un incremento en la temperatura del material. En la mayoría de los casos se desea anular o disminuir este efecto para hacer más eficiente la luminiscencia [32].

Otro proceso importante que puede darse en el material, cuando presenta una baja absorción, es aquél en el que se implementa una segunda impureza. Esencialmente, el papel de ésta es absorber la energía y transferirla posteriormente al ion activador. Esta segunda impureza recibe comúnmente el nombre de sensibilizador o co-activador (fig.1.2)[33].

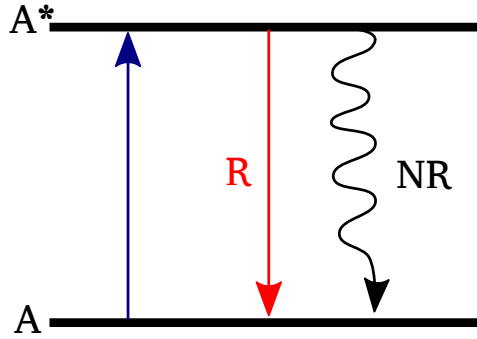


Figura 1.1: Representación esquemática de un nivel de energía de un ion A luminiscente. El asterisco representa el estado excitado, R la radiación radiativa y NR la radiación no radiativa al estado base.

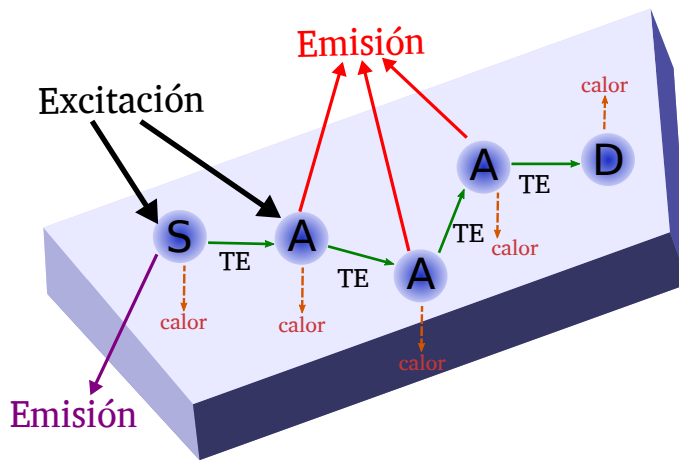


Figura 1.2: Material luminiscente que contiene iones activadores (A) (que muestran la emisión deseada), iones sensibilizadores (S), y defectos (D). Adicionalmente, se muestran los diferentes procesos involucrados en la luminiscencia como la excitación, emisión, transferencia de energía (TE) y liberación de calor.

El color de la emisión del material puede ser modificado con la elección de un ion adecuado sin necesidad de cambiar la red hospedante, la cual aloja a los iones que son incorporados como impurezas.

Existen diferentes fuentes de energía con las que un material puede ser excitado. Dependiendo de éstas, las luminiscencias reciben diferentes nombres, entre las cuales están las siguientes:

- Fotoluminiscencia: La luminiscencia se presenta a partir de la excitación con radiación electromagnética.
- Catodoluminiscencia: La luminiscencia es producida a partir de la excitación del material con un haz de electrones.
- Radioluminiscencia: La excitación se realiza mediante radiación electromagnética de alta energía como son rayos X, rayos α y rayos γ .
- Termoluminiscencia: El material emite luz como resultado de la liberación de energía almacenada al ser calentado por debajo de su temperatura de incandescencia.
- Electroluminiscencia: El material emite cuando se hace pasar una corriente eléctrica a través de él.
- Triboluminiscencia. Es la generación de radiación mediante efectos mecánicos.
- Sonoluminiscencia: Cuando las ondas acústicas pasan a través de un líquido pueden producir emisión de luz.
- Quimioluminiscencia: Es la emisión de luz de ciertos organismos vivos, la cual es producida mediante reacciones bioquímicas.

Una forma de medir las características fotoluminiscentes de un material es mediante el uso de un equipo llamado espectrofluorímetro, el cual será presentado en la sección (1.3.3.1) donde se describirá un poco acerca de los detalles de éste.

1.1.1. Centros luminiscentes

Se habla de luminiscencia característica o emisión característica cuando las transiciones ópticas involucran a estados del mismo ion. Dicha luminiscencia puede estar representada por bandas de emisión pronunciadas o bien por bandas anchas, estas últimas pueden exceder incluso los 50 nm. Bandas de emisión anchas son observadas cuando el carácter del enlace químico entre el estado base y el estado excitado difieren considerablemente. Esto va de la mano con el cambio en la distancia de equilibrio entre el ion emisor y su entorno químico, que puede ser explicado a través del diagrama de coordenada configuracional que se muestra en la figura 1.3.

En el diagrama de coordenadas configuracional E está graficado como función de R (figura 1.3). La forma de la curva del estado base es parabólica y su mínimo se encuentra en R_0 . La forma parabólica está relacionada con el movimiento vibracional, el cual se asume armónico, lo que significa que la fuerza de restauración F es proporcional al desplazamiento, es decir:

$$F = -k(R - R_0) \quad (1.1)$$

Para una fuerza de esta forma la energía potencial cuya dependencia en R es parabólica tiene la siguiente forma:

$$E = \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 \quad (1.2)$$

El mínimo de la parábola R_0 , corresponde a la distancia de equilibrio en el estado base. En mecánica cuántica, la solución al problema anterior es el oscilador armónico, el cual produce los siguientes niveles de energía:

$$E_n = (n + \frac{1}{2})h\nu \quad (1.3)$$

donde $n = 0, 1, 2, \dots$ y ν es la frecuencia del oscilador. Algunos de estos niveles se pueden ver en la figura 1.3.

En el modelo de diagrama de coordenadas configuracional, se consideró la interacción entre un ion metálico, el cual absorbe la radiación y las vibraciones de sus alrededores [31].

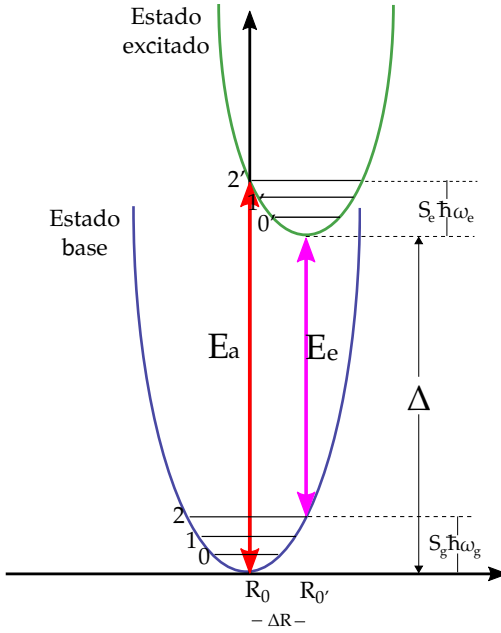


Figura 1.3: Diagrama de coordenada configuracional.

En dicho diagrama R_0 y R_0' representan las distancias metal-ligante del estado base y del estado excitado, respectivamente. E_a y E_e son las energías a las cuales las bandas de absorción y emisión tienen su máxima intensidad, respectivamente. Δ es la energía de la llamada línea de fonón cero. Esta transición involucra la relajación del estado excitado al estado base. No hay estados fonónicos excitados involucrados, de ahí la razón de su nombre. Las frecuencias fonónicas de estos estados están dadas por $\hbar\omega_b$ y $\hbar\omega_e$, respectivamente. Las energías de relajación de los estados base y excitado pueden expresarse como un producto de la energía fonónica y de los llamados factores de Huang-Rhys. Los factores Huang-Rhys, S_g y S_e , proporcionan el número medio de fonones involucrados en los procesos de absorción, para el estado base, y emisión, para el estado excitado, respectivamente.[33]

En general, es común observar bandas anchas de emisión para transiciones ópticas en la capa semi llena d de iones pertenecientes a los metales de transición. Aunque también se observan para transiciones entre las capas $5d$ y $4f$ de las tierras raras ($d \rightarrow f$) y para iones que tienen un par de electrones

aislados en s , iones con estructura electrónica s^2 , como Tl^+ , Pb^{2+} , Sb^{3+} o Bi^{3+} . Bandas de emisión más pronunciadas son características de transiciones ópticas con enlace químico de la misma naturaleza para el estado base y el estado excitado.

1.1.2. Transferencia de carga y energía en la luminiscencia

Para el caso de transferencia de carga, las transiciones ópticas se dan entre diferentes tipos de orbitales o entre estados electrónicos de diferentes iones. El proceso de excitación cambia la distribución de la carga sobre el centro óptico, y como consecuencia, el enlace químico también sufre cambios. Para este proceso se tienen generalmente bandas anchas de emisión.

Existen transiciones en las cuales hay emisión de luz y en las que no las hay. Estas últimas reciben el nombre de transiciones no radiativas, ya que al darse el proceso de desexcitación se tienen emisiones multifonónicas, las cuales en la mayoría de los casos no son favorables para la luminiscencia.

Además de los procesos no radiativos que ya se mencionaron, existe otro proceso de desexcitación muy importante para algunas aplicaciones en las que se quiere hacer más eficiente la emisión del material de interés. Este proceso recibe el nombre de luminiscencia interna o transferencia de energía y consiste principalmente en lo siguiente: se tiene un centro que absorbe una cierta energía de excitación $h\nu_D$; al absorber esta energía, el centro pasa a un estado excitado S^* . En otros casos, el centro S se relajaría al estado base y emitiría fotones, pero ahora la situación es algo diferente, ya que el centro transfiere o dona esta energía de desexcitación a otro centro A , el cual al recibir esta energía pasa a un estado excitado A^* . Cuando éste se relaja a su estado base, se lleva a cabo el proceso de emisión, con una energía característica del centro A de $h\nu_A$; por esta razón, el centro S recibe el nombre de donador o sensibilizador y el centro A recibe el nombre de Aceptor (figura 1.4)[33].

1.1.3. Materiales usados como hospedantes de iones

Algunos materiales aislantes son usados para hospedar iones dopantes ópticamente activos, entre los cuales se encuentran óxidos como Al_2O_3 , MgO ,

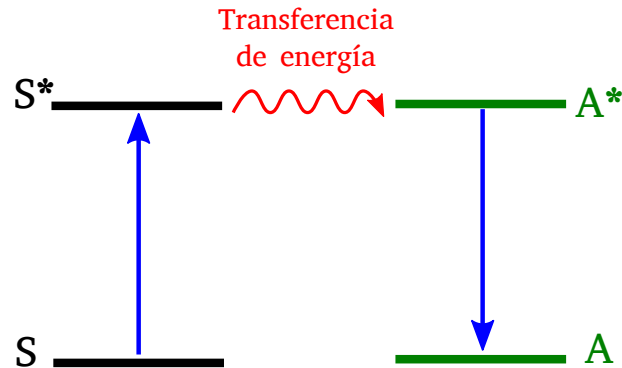


Figura 1.4: Proceso de transferencia de energía del ion sensibilizador al activador.

$Y_3Al_3O_{15}$, Y_2O_3 , $Y_3Al_5O_{12}$, ZnS etc. La selección de la red hospedante depende de los requerimientos de las aplicaciones que se requieran. De entre los elementos de selección se encuentran: energía de excitación, entorno químico, temperatura, etc.

De los ejemplos anteriores, el óxido de aluminio (Al_2O_3) es de especial interés por sus cualidades como matriz hospedante, especialmente como hospedante de tierras raras. En general, ha sido un material muy importante en el desarrollo tecnológico, tanto en aplicaciones en óptica como en electrónica. El óxido de aluminio es un miembro importante de la familia de los cerámicos que tiene un amplio rango de aplicaciones en dispositivos microelectrónicos y nanoelectrónicos. Ha sido usado para recubrimientos refractarios, antirreflectivos, anticorrosivos [34], repelentes de agua, ocasionalmente en sensores de humedad [35], materiales biocerámicos en bioingeniería[36], lectores de códigos de barras, dispositivos emisores de luz orgánicos, lentes ópticas, etc. Dichas capacidades se deben a sus propiedades como: alta conductividad térmica[37], dureza, alto índice de refracción, alta constante dieléctrica[38], alta estabilidad química y térmica[39].

Un centro luminiscente tiene diferentes propiedades, dependiendo de la matriz hospedante donde esté incorporado, lo que se debe al cambio directo del entorno donde está localizado. [31].

1.1.4. Concentración de centros luminiscentes

Un factor muy importante que está relacionado con la luminiscencia de un material es la concentración de los centros luminiscentes presentes en éste, ya que cuando se produce un incremento en la concentración de estos centros, se observa que la intensidad de la luz emitida aumenta, lo cual está íntimamente relacionado con la eficiencia de la absorción, que a su vez depende de la densidad de centros luminiscentes dentro del material. Este efecto se produce hasta una cierta concentración crítica. Después de esta concentración crítica se comienza a ver una disminución en la intensidad de la emisión del material. Por lo tanto, cuando se quiere tener un material cuya emisión sea eficiente se debe usar la concentración óptima.

Este efecto de disminución en la intensidad de la emisión que se presenta al incrementar la concentración de los centros recibe el nombre de (“concentration quenching”). El efecto de apagamiento por concentración tiene su origen en la transferencia de energía que se presenta entre los centros luminiscentes, principalmente a dos efectos, uno de los cuales está relacionado con el hecho de que la energía de excitación emigra de un centro a otro hasta que por último se presenta emisión multifonónica. A los centros causantes de ello se les conoce con el nombre de “killers” o trampas de apagamiento. Otra de las causas se debe a la transferencia de energía resonante, es decir, energía que puede ser absorbida entre centros adyacentes del mismo tipo. Esta transferencia puede darse debido a la disposición particular de los niveles de energía que de dichos centros que propician que la energía de excitación se pierda vía un mecanismo de relajación.

1.1.5. Centros ópticamente activos

Los centros ópticamente activos juegan un papel muy importante en el proceso de emisión de luz, ya que muchas de las propiedades ópticas de algunos materiales dependen de éstos. Se trata principalmente de iones que son introducidos en la matriz del material, o bien defectos de la red, también llamados centros de color. Los centros suministran niveles de energía dentro de la banda prohibida del material hospedante, lo que da lugar a transiciones ópticas.

Las propiedades ópticas del material dependen del tipo de dopante y de la matriz en la que es incorporado. Generalmente los óxidos puros son óptica-

mente inertes en el rango visible, pero cuando se integra en ellos iones de metales de transición, el material se vuelve ópticamente activo, es decir, emite en una cierta longitud de onda en el visible. De entre los elementos que comúnmente son usados como dopantes se encuentran los iones de metales de transición, que tienen la característica de reemplazar a alguno de los cationes en la matriz, dando como resultado un material luminiscente. De la misma manera sucede con los iones de tierras raras. En el caso de los metales de transición, esto se debe a la configuración electrónica que tienen los elementos de esta clase, cuya capa $3d$ está parcialmente llena. Para los iones de tierras raras se tiene una configuración similar.

Los electrones que se encuentran en capas llenas no pueden ser excitados a un estado de mayor energía por medio de la absorción de radiación con energía menor a 8 eV , ya que ellos están fuertemente enlazados. Por ello algunos compuestos como el NaCl son ópticamente inertes, ya que están enlazados iónicamente. A pesar de ello, existen algunas excepciones, de entre las cuales se encuentran los átomos pertenecientes a los metales de transición, postransición, los átomos de tierras raras y los actínidos [40].

1.1.5.1. Tierras raras como iones dopantes ópticamente activos

Las tierras raras son aquellos elementos que se encuentran en la tabla periódica después del Lantano y hasta el átomo de Iterbio. Estos elementos se caracterizan por tener una configuración electrónica semillena en la capa $4f$, lo cual les confiere propiedades ópticas especiales, ya que los electrones de valencia son los responsables de las transiciones ópticas. Éstos son los que hacen posible su incorporación en distintas matrices, como cationes divalentes o trivalentes. Este último es el caso del Eu^{3+} ion usado en este trabajo.

En la tabla 1.1 se tiene un listado de los iones pertenecientes a las tierras raras, así como el número de electrones que tienen en la capa $4f$.

Estos iones tiene la siguiente configuración electrónica:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^n$$

Donde n va desde 1 hasta 13 (Tabla 1.1).

Tabla 1.1: Estructura electrónica de los iones lantanidos trivalentes [41].

Elemento	Símbolo	Número atómico (Z)	Configuración electrónica	Estado base La^{3+}
lantano	La	57	[Xe]	1S_0
cerio	Ce	58	[Xe] $4f^1$	$^2F_{5/2}$
praseodimio	Pr	59	[Xe] $4f^2$	3H_4
neodimio	Nd	60	[Xe] $4f^3$	$^4I_{9/2}$
prometio	Pm	61	[Xe] $4f^4$	5I_4
samario	Sm	62	[Xe] $4f^5$	$^6H_{5/2}$
europio	Eu	63	[Xe] $4f^6$	7F_0
gadolinio	Gd	64	[Xe] $4f^7$	$^8S_{7/2}$
terbio	Tb	65	[Xe] $4f^8$	7F_6
disprosio	Dy	66	[Xe] $4f^9$	$^6H_{15/2}$
holmio	Ho	67	[Xe] $4f^{10}$	5I_8
erbio	Er	68	[Xe] $4f^{11}$	$^4I_{15/2}$
tulio	Tm	69	[Xe] $4f^{12}$	3H_6
iterbio	Yb	70	[Xe] $4f^{13}$	$^2F_{7/2}$
lutecio	Lu	71	[Xe] $4f^{14}$	1S_0

1.1.6. Símbolos espectroscópicos

Es importante describir a los átomos y moléculas mediante su configuración electrónica para tener una descripción de la distribución de los electrones; sin embargo, esta información no contiene las diferentes formas en la que los electrones pueden ocupar los orbitales, para ello es necesario el uso de los llamados microestados de la configuración que permiten conocer esto último.

El espín total está dado por la suma vectorial de los momentos angulares de espín de cada electrón.

$$\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 + \mathbf{s}_3 + \dots$$

Donde la magnitud del espín total esta dada por

$$|\mathbf{S}| = S(S + 1)^{\frac{1}{2}} \hbar$$

Cuando se tienen 2 electrones, el valor de S es uno si los espines son paralelos e igual a cero si los espines son antiparalelos, pero cuando se está tratando con más de dos electrones se tiene que proceder de la siguiente manera:

Históricamente, los estados S, P, D y F se observaron espectroscópicamente y a partir de ellos se asignaron los símbolos s, p, d y f ; entonces para los orbitales $l = 0, 1, 2, \dots$, el momento angular total del orbital se designa con la mayúscula que le corresponde. Esto puede verse en la siguiente tabla.

L	Letra
0	S
1	P
2	D
3	F
4	G

Del 5 en adelante se continúa omitiendo la J.

El número cuántico de espín total de un átomo frecuentemente se expresa como la multiplicidad del término y tiene el valor de $2S + 1$. El valor de la multiplicidad se coloca como superíndice a la izquierda de la letra que representa el valor de L . A partir de estos valores se genera la representación completa del término, al cual se denomina símbolo del término.

S	$2S + 1$
0	1
$\frac{1}{2}$	2
1	3
$\frac{3}{2}$	4
2	5

El momento angular total a lo largo de un eje dado se representa con $M_L = L, L - 1, L - 2, \dots, 0, \dots, -L$, que también puede escribirse de la siguiente forma $M_L = m_{l_1} + m_{l_2} + \dots$. Para un valor dado de S se tiene $M_S = S, S - 1, S - 2, \dots, -S$ o $M_S = m_{s_1} + m_{s_2} + \dots$. Así el momento angular total del electrón es la suma vectorial del momento angular orbital y el momento angular del espín $j = l + s$.

Acoplando el momento angular orbital resultante (L) con el momento angular de espín (S), el nuevo número cuántico J se obtiene.

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S|$$

El número posible de valores de J cuando $L < S$ sería igual a $2S + 1$ y recibe el nombre de multiplicidad de un estado. La multiplicidad se indica en la parte superior izquierda del símbolo del estado y el valor de J en la parte inferior derecha.

Como ejemplo tómesese, el caso de un átomo de Helio, cuyo orbital es $1s$. Debido a que se tienen dos espines antiparalelos $S=0$, y $L=0$ y como $J=L+S$, esto implica que $J=0$, y así se tiene que $L=0$, $J=0$ y $S=0$; por lo tanto, la multiplicidad es igual a uno y el término espectroscópico para el estado basal es 1S_0 .

1.2. Síntesis de polvos de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$

Existen diferentes técnicas mediante las cuales se pueden sintetizar materiales luminiscentes, ya sea en forma de polvos o películas. Para la síntesis de polvos las técnicas más recurrentes son aquellas con las que se pueden obtener

tamaños de partículas nanométricos, del orden de hasta 100 nm, sobre todo si se quiere garantizar una buena dispersión de las nanopartículas en alguna matriz orgánica o inorgánica para aplicaciones posteriores. Una de las técnicas que da como resultado polvos con las características antes mencionadas es la llamada solvotermal asistida por microondas. Algunas características de dicha técnica serán explicadas mayormente en la siguiente sección.

1.2.1. Técnica solvotermal asistida por microondas

La síntesis solvotermal es un método bastante simple en el que un solvente mezclado con los precursores es calentado, en un recipiente cerrado, por arriba de su punto de ebullición. Cuando el solvente es agua la síntesis es conocida como hidrotermal. El calentamiento de la solución produce una elevación en la presión, muy superior a la atmosférica. Este método sirve para preparar diversos tipos de materiales, de entre los cuales se encuentran metales, semiconductores, cerámicos y polímeros. El proceso, como su nombre lo dice, involucra el uso de un solvente donde la síntesis se lleva a cabo a presiones de moderadas a altas, comúnmente entre 1 y 10000 atmósferas.

En años recientes se ha implementado el uso de microondas en la síntesis de materiales, debido a las ventajas que tienen al ser usadas como medio de calentamiento. Una de ellas es el incremento rápido de la temperatura en el proceso químico. Recordemos que las microondas tienen un rango de frecuencia de 300 a 300000 MHz, ello hace que éstas sólo afecten la rotación de las moléculas y no la estructura molecular, lo que da lugar a una absorción puramente cinética por parte del material sometido a las microondas [42]. Las síntesis de materiales mediante un proceso de calentamiento tradicional, es decir por conducción térmica, regularmente requieren de bastantes horas para llevar a cabo el proceso. Con el uso de las microondas se logra reducir este tiempo, incluso a unos cuantos minutos.

En los procesos en los que las microondas se usan como medio de calentamiento, éstas se acoplan directamente a las moléculas presentes en la reacción, lo que permite un rápido incremento en la temperatura (figura 1.5). Esta característica es la principal ventaja que tiene el calentamiento por microondas en un proceso químico, debido a que el proceso no depende de la conductividad térmica de los materiales contenedores de la solución, lo que da como resultado un sobrecalentamiento localizado e instantáneo de la solución.

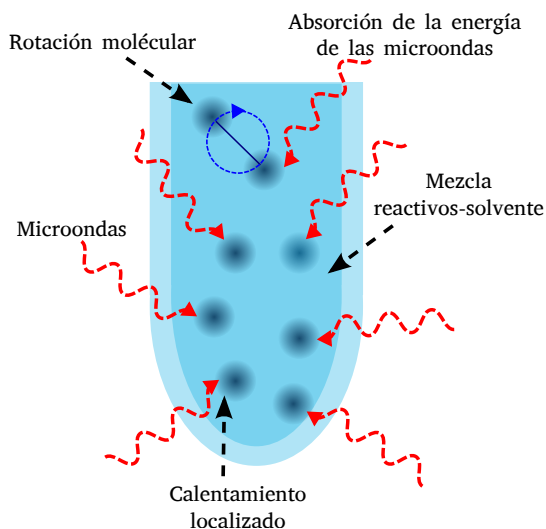


Figura 1.5: Esquema de una muestra calentada por microondas donde se observa que la absorción de la energía de las microondas afecta la rotación de las moléculas del solvente.

En el calentamiento por microondas se tienen dos mecanismos de transferencia de energía. Uno de ellos es mediante la rotación dipolar, que es una interacción en la cual las moléculas polares tratan de alinearse con el campo eléctrico de las microondas. El movimiento rotacional de las moléculas las cuales tratan de orientarse con el campo resulta de una transferencia de energía. La habilidad del acoplamiento de este mecanismo está relacionada con la polaridad de las moléculas y su habilidad para alinearse con el campo eléctrico. La segunda forma de transferencia de energía es por conducción iónica, la cual resulta si hay iones libres o especies iónicas presentes en la sustancia que es calentada. El campo eléctrico genera un movimiento iónico cuando las moléculas tratan de orientarse por sí mismas con la rapidez con la que cambia el campo. Esto produce un calentamiento instantáneo. Los mecanismos antes mencionados son los que permiten que la síntesis de materiales se pueda realizar en tiempos relativamente cortos.

1.2.2. Solventes

Para las reacciones que se llevan a cabo en solución, el solvente juega un papel muy importante en la síntesis, siendo crucial la elección de éste para los resultados que desean obtenerse. Una de las características más importantes de un solvente es su polaridad. Esta propiedad resulta ser de gran importancia cuando la síntesis es asistida por microondas. Son distintos factores los que caracterizan la polaridad de un solvente, de entre los cuales se encuentran: la constante dieléctrica, el momento dipolar, la pérdida dieléctrica, la tangente delta y el tiempo de relajación dieléctrico. Todos estos factores contribuyen a las características de absorción del solvente. De manera muy breve se describirán algunos de estos factores.

La constante dieléctrica de un solvente (ϵ') mide su habilidad para almacenar carga eléctrica. Matemáticamente se define como la razón de la capacitancia de un capacitor que es llenado con el solvente y la capacitancia del capacitor evacuado.

$$\epsilon' = \frac{C_{\text{llenado}}}{C_{\text{evacuado}}} \quad (1.4)$$

El momento dipolar es el producto de la distancia entre dos centros de carga multiplicado por la magnitud de cada carga. La ecuación usada para calcular esta cantidad es la siguiente:

$$p = \frac{\tau}{E} \quad (1.5)$$

donde p es el momento dipolar, τ es la torca y E es la intensidad del campo eléctrico. La magnitud del momento dipolar también puede obtenerse de la siguiente ecuación.

$$p = Qr \quad (1.6)$$

Siendo p el momento dipolar, Q la carga, y r la distancia entre las cargas. Las moléculas con grandes momentos dipolares también poseen grandes constantes dieléctricas. La habilidad de una sustancia para convertir la energía electromagnética en calor a una frecuencia y temperatura dada se puede medir mediante la tangente delta (δ), cuya expresión matemática está dada por la siguiente ecuación:

$$\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (1.7)$$

Con la tangente delta (δ) se puede saber que tan eficiente es convertida la energía de las microondas en energía térmica. Matemáticamente está definida como la razón entre la pérdida dieléctrica o permitividad compleja (ε'') y la constante dieléctrica (ε'). Por otro lado, la pérdida dieléctrica es la cantidad de la energía de las microondas que se pierde como disipación de calor. [43].

Los tres principales parámetros que están relacionados con la habilidad de un solvente para absorber la energía de las microondas son: la tangente delta, la constante dieléctrica y la pérdida dieléctrica. La tabla 1.2 muestra un resumen de las características antes mencionadas de algunos solventes comúnmente usados en las síntesis de materiales.

Tabla 1.2: Constante dieléctrica (ε'), $\tan \delta$, y pérdida dieléctrica (ε'') para 11 solventes comunes, medidos a temperatura ambiente a 2450 MHz, frecuencia establecida en el reactor de microondas.

Solvente	$\tan \delta$	Perdida dieléctrica (ε'')	Constante dieléctrica (ε')
Etilenglicol	1.350	49.959	37.0
Etanol	0.941	22.866	24.3
DMSO	0.825	37.125	45.0
2-Propanol	0.799	14.622	18.3
1-Propanol	0.757	15.216	20.1
Ácido fórmico	0.722	42.237	58.5
Metanol	0.659	21.483	32.6
Nitrobenceno	0.589	20.497	34.8
1-Butanol	0.571	9.764	17.1
Isobutanol	0.522	8.242	15.8
2-Butanol	0.447	7.063	15.8

Con la ayuda de la tabla 1.2 se puede realizar la elección del solvente más adecuado para ser usado en la síntesis solvotermal asistida por microondas.

De ahí se observa que uno de los solventes más usados por sus favorables propiedades es el etanol. En la síntesis con microondas éste resulta ser de los mejores, ya que tiene uno de los valores más altos de $\tan \delta$, lo que hace que pueda transferir la energía de las microondas en energía térmica de manera muy eficiente. Es esta la razón por la cual es elegido en el presente trabajo para la síntesis de los polvos de Al_2O_3 impurificados con europio.

1.3. Técnicas de caracterización

Existen diversas técnicas de caracterización que pueden ser usadas para describir las diferentes propiedades de los materiales, morfológicas, ópticas, estructurales, entre otras. Cada una de éstas permite entender de manera más clara las características fotoluminiscentes del material en cuestión, que es uno de los principales objetivos del presente trabajo. Por ello, en las siguientes secciones se describirán algunas técnicas frecuentemente utilizadas en la caracterización de materiales.

1.3.1. Difracción de rayos X

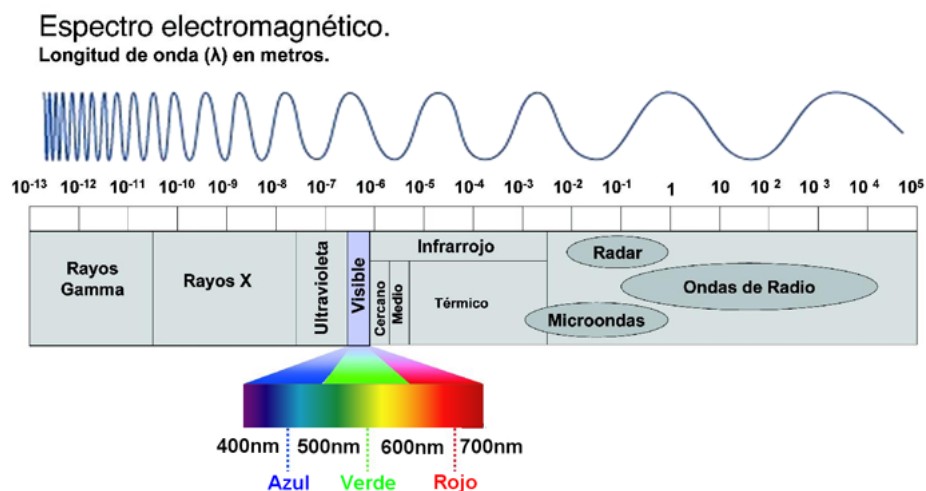


Figura 1.6: Espectro electromagnético.

La forma en que los RX usualmente se producen para un experimento de difracción, es mediante un tubo de rayos X, el cual contiene una fuente de electrones y dos electrodos metálicos, entre los cuales se aplica un alto voltaje. El voltaje entre los electrodos dirige rápidamente a los electrones hacia un impacto con el ánodo. En la colisión se produce radiación de frenado y radiación característica, la cual depende del material del ánodo. Este hecho es el responsable del origen de los rayos X, que son producidos en el punto de impacto y simultáneamente radiados en todas direcciones. La mayor parte de la energía cinética de los electrones es transformada en calor en el momento del impacto y menos del uno por ciento es transformado en rayos X.

La figura 1.7 muestra el espectro de la intensidad de radiación producida en un ánodo de molibdeno para diferentes voltajes de aceleración entre los electrodos. A medida que se incrementa el voltaje de aceleración se incrementa la intensidad de los rayos X emitidos y la radiación se corre hacia la izquierda, es decir, hacia radiación de menor longitud de onda. El fondo continuo de la intensidad de radiación se denomina radiación de frenado o “bremsstrahlung”.

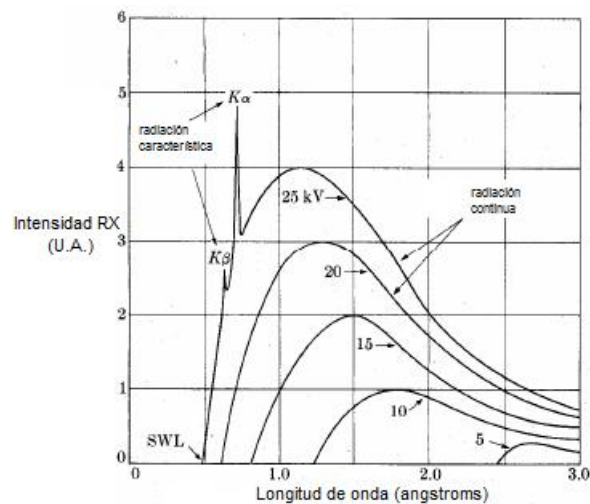


Figura 1.7: Espectro de radiación de frenado y de radiación característica $K\alpha$ y $K\beta$ de un ánodo de molibdeno.

Por otro lado, se tiene la aparición de líneas características del blanco. Las líneas características aparecen formando grupos espectrales; cada serie tiene un potencial de excitación diferente para un mismo elemento. Las distintas series espectrales se designan por las letras K , L , M . La longitud de onda para cada línea en cada serie se incrementa en el sentido K , L , M . Para Mo las líneas K tienen longitudes de onda alrededor de 0.7 \AA , las líneas L de alrededor de 5 \AA y las líneas M presentan longitudes de onda más grandes. En difracción de rayos X, las líneas usadas frecuentemente son las K ya que aquellas con menor longitud de onda son fácilmente absorbidas. Hay diversas líneas en el conjunto K . Sin embargo, sólo las tres más fuertes son observadas en un análisis normal de rayos X. Estas son $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ y $K_{\beta 1}$. Para molibdeno los valores de estas líneas son los siguientes:

$$\begin{aligned} K_{\alpha 1} &= 0.70926 \text{ \AA} \\ K_{\alpha 2} &= 0.71354 \text{ \AA} \\ K_{\beta 1} &= 0.63225 \text{ \AA} \end{aligned}$$

El origen del espectro característico está relacionado con los átomos del material usado como blanco. La forma más simple de ver el fenómeno es considerar a un átomo compuesto de un núcleo central rodeado de electrones, los cuales van cayendo a diversos niveles (figura 1.8). Si uno de los electrones que está incidiendo en el blanco tiene la suficiente energía cinética podrá remover un electrón fuera del nivel K , dejando al átomo en un estado excitado de mayor energía. Posteriormente uno de los electrones caerá a la vacancia originada en el nivel K , emitiendo energía en el proceso, lo que generaría que el átomo regresara a su estado normal de energía. La energía emitida en forma de radiación tiene una longitud de onda específica, la cual es conocida como radiación característica K . Las líneas características L se originan en una forma similar, cuando un electrón es removido del nivel L surge una vacancia que es ocupada por un electrón de un nivel exterior a L . [44].

Una vez que se tiene claro el origen de los rayos X es importante saber cuál es el origen de la difracción. La difracción es originada a partir de ciertas relaciones de fase entre dos o más ondas. Éste es esencialmente un fenómeno de dispersión, en donde un gran número de átomos son los responsables de dicho fenómeno. El efecto de difracción se origina sólo si los átomos están arreglados periódicamente en una red, ya que los haces que son dispersados por éstos tienen relaciones de fase bien definidas, que generan una interferencia

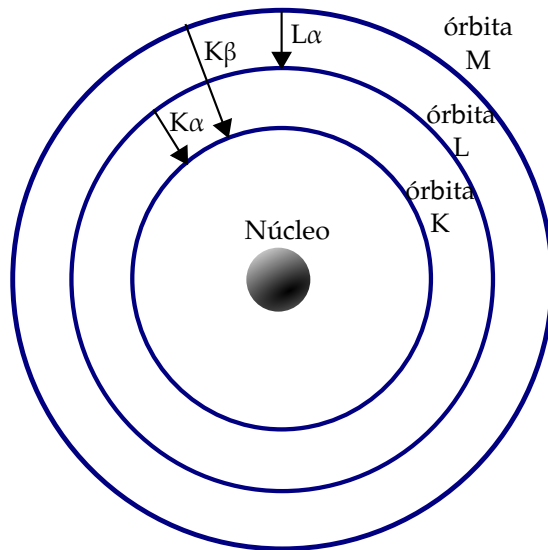


Figura 1.8: Esquema de las transiciones electrónicas en un átomo.

constructiva o destructiva. En la mayoría de las direcciones la interferencia es destructiva y en muy pocas se presenta interferencia constructiva, la cual da lugar a la difracción de los haces. Para que ocurra difracción de rayos X es necesario que el espacio entre las capas atómicas del material sea cercano a la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos de forma regular en el espacio.

W.L Bragg estableció la condición para la interferencia constructiva de un haz, a un ángulo θ , dada por la siguiente ecuación (Figura 1.9)

$$\lambda n = 2d \sin \theta \quad (1.8)$$

La ley de Bragg puede ser usada en dos formas, en una de las cuales la longitud de onda λ y el ángulo θ son conocidos y con el cual se puede medir el espacio d entre planos de un cristal, es decir, un análisis de estructura, o por otro lado, conociendo de antemano la distancia entre los planos de un cristal, medir λ y con ello determinar la longitud de onda de la radiación usada, es decir, espectroscopía de rayos X.

Cuando la radiación es dispersada por una familia de planos cristalinos y se cumple ahí la ley de Bragg, entonces se observará interferencia constructiva

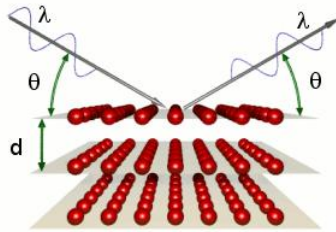


Figura 1.9: Esquema que representa la difracción de rayos X.

o un pico de difracción. Cada conjunto de planos paralelos donde se cumple la ley de Bragg dará origen a un pico de difracción. Al conjunto de picos de difracción se le denomina patrón de difracción.

Existen diferentes métodos de difracción de rayos X. Como ya se mencionó, la presencia de un pico de difracción se tiene cuando se satisface la ley de Bragg, lo que hace que λ y θ en un cristal cumplan ciertas condiciones, y una forma de satisfacer esta ley es variando continuamente ambos parámetros. La forma en la que cambian λ y θ es lo que distingue a los tres principales métodos de difracción [44].

- Método de Laue: En el método de Laue, la muestra se mantiene fija y se hace incidir un haz continuo de rayos X; es decir, un haz de rayos X compuesto de varias longitudes de onda (en un intervalo dado). Para aquellas longitudes de onda que cumplan con la ley de Bragg se observará el pico de difracción correspondiente. Tendremos varios ángulos de difracción.
- Método de cristal rotatorio: En este método, el cristal es colocado con uno de sus ejes normal al haz de RX, donde λ se mantiene fija y θ , es variable. A medida que el cristal rota, sólo algunos conjuntos de planos tendrán el ángulo de Bragg, condición para que se dé la reflexión del haz incidente, que dará paso a la formación del haz difractado.
- Método de polvos: En el método de polvos, como su nombre lo indica, la muestra analizada consiste en un polvo muy fino que es sometido al

haz de rayos X con λ fija y un ángulo θ variable.

Mediante la técnica de difracción de rayos X por el método de polvos se puede obtener una gran cantidad de información acerca de la muestra, como la identificación de las fases y cuantificación de las mismas, determinación de los parámetros de red, tamaño de cristalito, entre otras características.

1.3.1.1. Tamaño de cristalito

Scherrer estableció la relación matemática para obtener el tamaño promedio de un cristalito a partir del ancho de los picos en el patrón de RX. Sin embargo, en 1949 Bartaut demostró que la distribución de tamaños del cristalito también puede estimarse mediante un análisis de Fourier del perfil de líneas de difracción. La ley de Bragg expresa las condiciones geométricas ideales para que se presente difracción; lo que implica que las dimensiones del cristal puedan considerarse infinitas comparado con la distancia entre dos centros que difracten. Dadas las condiciones anteriores se observa que existe un efecto entre el tamaño de cristal y el ancho de los picos de difracción. Para caracterizar el ancho de los picos existen diversos parámetros que resultan de utilidad [45]:

- El ancho medio, ω , introducido por Scherrer, correspondiente al rango angular en el cual la intensidad del pico es igual o más grande a la mitad de la intensidad máxima, comúnmente conocida como FWHM del inglés (full width at half maximum). El parámetro del tamaño de cristalito está definido por la siguiente ecuación:

$$\varepsilon_{\omega} = \frac{K_{\omega}\lambda}{\omega \cos\theta} \quad (1.9)$$

donde K_{ω} es la constante de Scherrer.

- La amplitud integral, β , introducida por Laue, es la razón entre la intensidad integrada y la intensidad en máximo f_m

$$\beta = \frac{\int f(2\theta)d(2\theta)}{f_m} \quad (1.10)$$

esta ecuación está relacionada con la del tamaño de cristalito por la siguiente ecuación:

$$\varepsilon_{\beta} = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1.11)$$

1.3.1.2. Cuantificación de fases

Existen diversos métodos que son usados para obtener información sobre las fases cristalinas en un material. No obstante, el método de difracción de polvos es uno de los más directos, debido a que la información se obtiene directamente de la estructura cristalina de cada fase.

La difracción por polvos es una de las técnicas más adecuadas para el análisis de muestras compuestas por más de una fase donde se requiere hacer una identificación y cuantificación de cada una ellas. Este estudio es posible debido a que el patrón de difracción de una muestra multifacética es la suma de los patrones de difracción de las fases que lo componen.

- Métodos indirectos: Son aquellos que se basan en las mediciones de la composición química total del material, el cual debe ser proporcional a la composición asumida para cada fase. Una de las limitaciones de esta técnica se presenta cuando el material consiste en una mezcla de fases que tienen una composición química similar.
- Métodos directos: Estos métodos se basan en las propiedades específicas de cada una de las fases que componen el material. Como ejemplo se tienen las siguientes propiedades: magnéticas, disolución selectiva, densidad, análisis de imagen, análisis térmico y estructural. El método de difracción por polvos puede clasificarse en esta categoría ya que se pueden distinguir y cuantificar las fases mediante la información dada por la estructura cristalina propia de cada fase.

La cuantificación de los datos de difracción de polvos depende de la determinación de la contribución de cada fase que compone la muestra, la mezcla de la contribución de estas fases da como resultado el patrón de difracción final. Existen diferentes métodos para la cuantificación de fases que son frecuentemente usados y pueden dividirse en dos grupos:

- Los métodos mejor conocidos como “single peak”, los cuales dependen de la medida de un pico, o un grupo de picos para cada fase de interés.

Se asume que las intensidades de estos picos son representativas de la cantidad de fases individuales. Este caso no se da de manera frecuente debido a la superposición de los picos y los factores que son dependientes de cada fase, como ejemplo se tiene la orientación preferencial que afecta las intensidades relativas.

- Métodos que utilizan el patrón de difracción completo en los cuales se realiza una comparación de un amplio rango de difracción con los patrones calculados formados de la suma de cada uno de los componentes de las fases individuales. Dichos componentes han sido medidos de muestras con fases puras o calculados de la información de la estructura cristalina ya otorgada [45].

1.3.1.3. Refinamiento de estructuras cristalinas de materiales policristalinos

En el refinamiento de estructuras cristalinas se requiere de un patrón de difracción de rayos X que se haya medido en un intervalo angular 2θ y con buena precisión. Posteriormente, se realiza el indexado del patrón mediante un programa adecuado como DICVOL o TREOR. Una vez indexado el patrón se realiza un ajuste del perfil por mínimos cuadrados, a través del método de Le Bail, con el cual se asignan las intensidades, forma y anchura de los picos al igual que la señal de fondo.

Actualmente existe un gran número de programas de cómputo que son utilizados en los modelos analíticos para el ajuste de patrones de difracción de polvos. El ajuste de los picos por su intensidad se puede realizar con el conocimiento de la celda. Al conocer los parámetros de la celda sólo se agrega la restricción en la posición de los picos. El ajuste puede realizarse usando un perfil analítico elegido empíricamente, de manera muy frecuente se utiliza la función pseudo-Voigt, con el fin de obtener el mejor ajuste.

El refinamiento por el método de Le Bail es un método utilizado para el análisis de las características estructurales de un material. Este método se basa en la descomposición de un patrón de difracción en intensidades integradas, ya que los materiales policristalinos tienen una señal de difracción que corresponde a la superposición de los picos de difracción de las diferentes familias de planos cuyas distancias interplanares son iguales o aproximadamente igua-

les, este método resulta útil en el estudio de este clase de materiales [46].

Los métodos que se basan en la descomposición del patrón generalmente son utilizados cuando se desconoce la estructura del material. Sin embargo, estos métodos también pueden aplicarse para materiales donde se tiene previo conocimiento de las estructuras cristalinas presentes, es por ello que el método de Le Bail ha sido ampliamente usado para obtener la intensidad de las reflexiones estimadas como un primera aproximación a la propuesta estructural.

1.3.2. Microscopía electrónica de barrido y transmisión

Las microscopías electrónicas de barrido y de transmisión son de las técnicas más usadas para el estudio y análisis de las características microestructurales de objetos sólidos. La utilidad de estas técnicas proviene de toda la información obtenida a partir de la interacción de un haz de electrones con la muestra. De entre la información que se puede obtener de la muestra se encuentra: composición química, morfología, características cristalográficas, etc.[47]

La interacción entre el haz de electrones y la muestra (figura 1.10) da como origen diferentes tipos de fenómenos que pueden ser clasificadas en:

1.- Fenómenos de dispersión elástica: Los fenómenos de este tipo afectan la trayectoria del haz de electrones dentro de la muestra sin alterar la energía cinética de los mismos.

2.- Fenómenos de dispersión inelástica: En este tipo de fenómenos se produce una pérdida de energía o transferencia de energía de los electrones a los átomos de la muestra, produciendo a su vez: electrones secundarios, electrones Auger, electrones retrodispersados, rayos X característicos y “bremsstrahlung” (el continuo o fondo), pares electrón-hueco en semiconductores y aislantes; radiación electromagnética en la región ultravioleta, visible e infrarroja y vibraciones de la red (fonones).

Ambos tipos de microscopías deben trabajar en un sistema de vacío, tal que

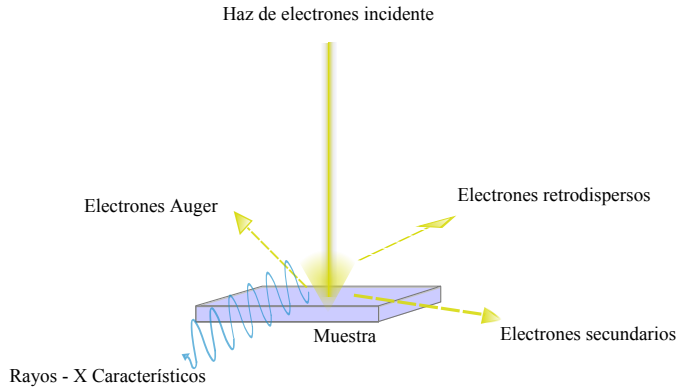


Figura 1.10: Interacción del haz de electrones con una muestra sólida.

se permita el viaje del haz de electrones a través de la columna. El sistema de vacío usado depende de las necesidades del equipo. El nivel de vacío, por otro lado, depende de la técnica a utilizar.

Existen dos fenómenos físicos para la generación del haz de electrones, uno de ellos se debe al efecto termoiónico y el otro al efecto de emisión de campo. El efecto termoiónico se lleva a cabo cuando una diferencia de potencial es aplicada en un filamento que lo lleva a una temperatura tal que éste comienza a desprender electrones, para dicho propósito se utilizan filamentos de tungsteno (W) o cristales de hexaboruro de lantano LaB_6 , también conocidos como cátodos. A diferencia de éste, el efecto de emisión de campo tiene como ventaja la monocromaticidad, que no puede ser obtenida tan eficientemente con el efecto termoiónico. Se sabe que la fuente de tungsteno es la más económica y fácil de reemplazar, pero desafortunadamente es el emisor con las propiedades físicas más limitadas.

A diferencia de los microscopios ópticos que utilizan lentes ópticas, estos equipos utilizan lentes electromagnéticas, las cuales ayudan a dirigir el haz de electrones hacia la muestra.

1.3.2.1. Componentes de un microscopio electrónico de barrido (SEM)

De las lentes electromagnéticas las primeras en encontrarse en la construcción del SEM son las lentes condensadoras. Como su nombre lo indica la función de éstas es condensar al haz, y usualmente se requieren de una a tres lentes para demagnificar el haz de electrones en el SEM. Posteriormente se tiene la apertura condensadora, que es aquella que colimará el haz.

Las siguientes componentes son las bobinas deflectoras. La función de este juego de bobinas es el de alinear el cono de iluminación hacia el eje óptico.

Finalmente se tienen las lentes objetivas, las cuales tienen como función enfocar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra. En la figura 1.11 se pueden observar los principales componentes de un microscopio electrónico de barrido.

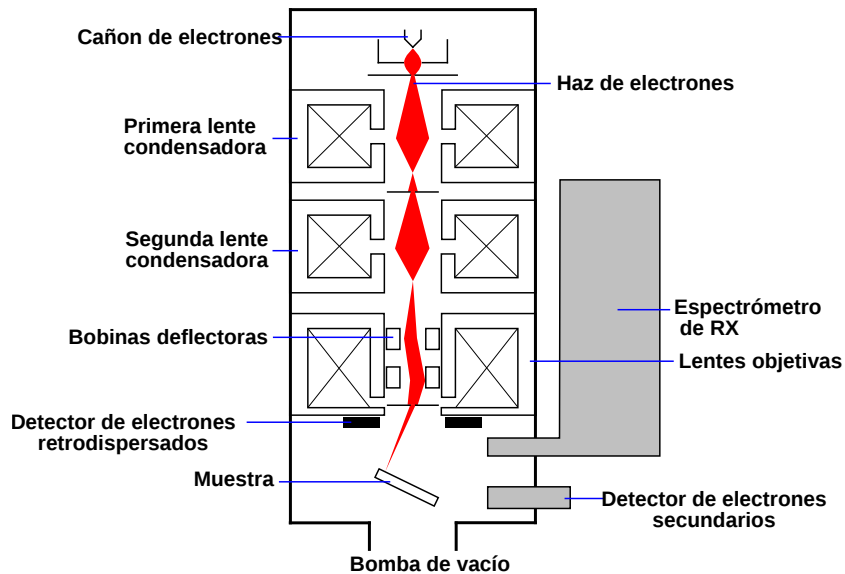


Figura 1.11: Esquema con los principales componentes de un microscopio electrónico de barrido.

Dentro de las señales obtenidas de la interacción de los electrones con la ma-

teria, se encuentran: electrones retrodispersos, electrones secundarios y rayos X característicos. Para poder colectar los electrones secundarios, el detector los selecciona por su energía, la cual es pequeña, y se debe principalmente a que fueron sometidos a colisiones debidas al haz primario. Su energía se encuentra en un rango de 0 a 50 eV, con una mayor probabilidad de tener energías entre los 3 a 5 eV [47].

La imagen topográfica es una contribución principalmente de los electrones secundarios, que son aquellos que emite la muestra por dispersión inelástica del haz incidente y que cuentan con una energía menor a 50 eV. En cambio, los electrones retrodispersos son emitidos con una energía menor a 10 keV y tienen una amplia variación energética en el caso donde el haz incidente tiene poca energía.

Los rayos X característicos son utilizados para determinar y cuantificar la composición química del material estudiado. Rayos X característicos de las líneas K_α , K_β , L_α , etc, son producidos cuando el haz expulsa electrones de las capas atómicas K, L, etc, de los elementos en la muestra, los cuales son expulsados y llenados posteriormente por electrones de capas con mayor energía. Este proceso va acompañado de la emisión de fotones con una frecuencia ν . Esta frecuencia es característica del elemento en cuestión y se puede expresar por la ley de Moseley.

$$\sqrt{\nu} \propto Z - C \quad (1.12)$$

Donde Z es el número atómico del elemento y C es una constante para cada línea característica. Al medir la longitud de onda y la intensidad del fotón emitido se puede obtener un análisis químico semicuantitativo.

1.3.2.2. Componentes de un microscopio electrónico de transmisión (TEM)

Históricamente el microscopio electrónico de transmisión se creó debido a las limitantes en la resolución de las imágenes obtenidas por los microscopios ópticos, esta limitante está directamente relacionada con la longitud de onda de la luz visible. Actualmente el microscopio electrónico de transmisión se considera una de las herramientas más eficientes y versátiles en la caracterización de materiales que se encuentran en el régimen de “nano”

($< 1 \text{ nm}$ a $\sim 100 \text{ nm}$) e incluso materiales de tamaño micrométrico [48].

En microscopía electrónica de transmisión hay un gran interés en los electrones que no se desvían mucho de la dirección del haz incidente. Esto se debe a la información obtenida por éstos, como la estructura interna y química de la muestra. Los electrones que son dispersados a grandes ángulos, como los retrodispersos y aquellos expulsados por la muestra como los secundarios son usados para el estudio de muchos materiales, aunque quizá estas señales resulten de mayor importancia para SEM, con estas señales se obtiene información acerca de los elementos químicos presentes por medio del número atómico, el cual se puede observar mediante el contraste de las imágenes. Por otro lado, dada la sensibilidad de la superficie se obtienen imágenes sobre la topografía de la muestra.

Con el microscopio electrónico de transmisión se pueden producir patrones de difracción de electrones e imágenes de alta resolución, información que resulta de gran utilidad en el análisis de las propiedades cristalinas de la muestra, esto se logra gracias a los componentes del sistema. El microscopio se compone de un cañón de electrones y diversas lentes magnéticas que se encuentran colocadas en una columna de lentes. Este instrumento consta básicamente de tres secciones: el sistema de iluminación, la plataforma de la muestra y el sistema de imágenes [49].

1.- Sistema de iluminación: Consta de un cañón de electrones junto con 2 o más lentes condensadoras que se encargan de enfocar los electrones hacia la muestra. El diseño y operación de este sector determina el diámetro del haz de electrones que se dirige a la muestra y el nivel de intensidad en la imagen de TEM resultante.

2.- Plataforma de la muestra: Esta plataforma permite que la muestra pueda mantenerse en reposo o bien cambiar su posición, también tiene la libertad para ser insertada o retirada del microscopio. La estabilidad mecánica de la muestra resulta ser un factor importante en la resolución espacial de las imágenes de TEM.

3.- Sistema de imágenes: Este sistema contiene al menos tres lentes que juntas producen una imagen magnificada de la muestra o el patrón de difracción sobre una pantalla fluorescente o sobre la pantalla del monitor. La magnifi-

cación de las imágenes de TEM depende de la forma de operación de este sistema. El diseño de las lentes de imagen determina principalmente la resolución espacial que puede obtenerse del microscopio.

En la figura 1.12 se pueden observar esquemáticamente las principales partes de un microscopio electrónico de transmisión.

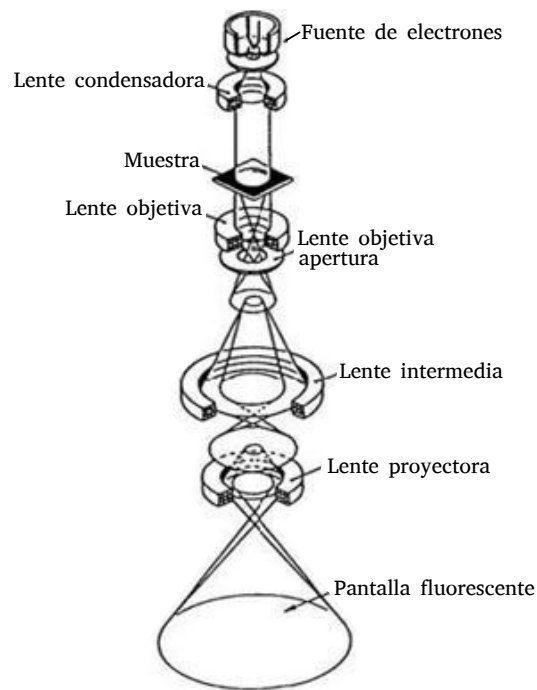


Figura 1.12: Diagrama esquemático de los principales elementos de un microscopio electrónico de transmisión

1.3.2.3. Patrón de difracción de electrones y HRTEM imágenes

Para entender cómo se obtiene un patrón de difracción de electrones supóngase el siguiente proceso: un haz paralelo de electrones cayendo sobre un cristal al ángulo adecuado de incidencia para que se produzca difracción por un

conjunto de planos cristalinos. El haz difractado es desviado a través de un ángulo 2θ del haz sin desviación. Si una pantalla fluorescente es colocada a una distancia L del cristal (Figura 1.13) el haz difractado se desviará una distancia R del haz incidente, de tal forma que se cumple la siguiente relación:

$$R = L \tan 2\theta = 2\theta L \quad (1.13)$$

Para ángulos muy pequeños dados en radianes puede considerarse que $\sin\theta = \tan\theta$ y $\sin\theta \sim \theta$. Combinando la relación 1.13 con la ecuación de Bragg (1.8) se tiene

$$\frac{R}{L} = \frac{n\lambda}{d} \quad \text{o} \quad d = \frac{\lambda L}{R} \quad (1.14)$$

para la difracción de primer orden ($n = 1$). Si λ , L y R son conocidas, d puede calcularse.

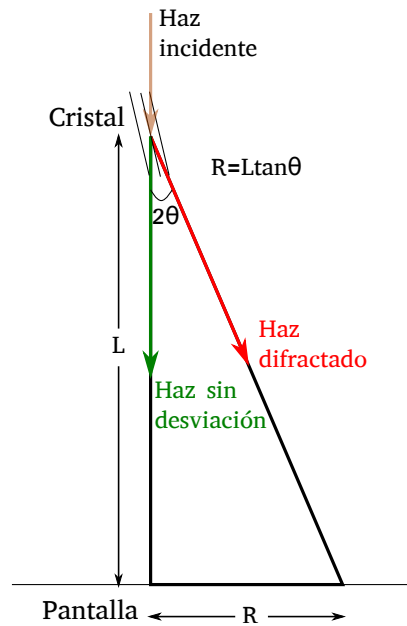


Figura 1.13: Geometría de la cámara de difracción

Si el cristal individual es remplazado por un conjunto de cristales orientados al azar, se puede presentar difracción de electrones siempre que haya cristales que cumplan con la relación de Bragg. De las señales obtenidas por el

material se forma un cono de rayos difractados, los cuales intersecan con la pantalla formando un anillo de radio R . El ancho del anillo está relacionado con el tamaño de los cristales que difractan. La señal se hace más ancha y difusa con la disminución del tamaño de los cristales. Para los cristales nanométricos es posible la obtención de anillos; sin embargo, la estimación del radio sólo se podría realizar con el uso de herramientas cuantitativas. Los materiales son frecuentemente descritos como cristalinos cuando sus anillos de difracción son delgados y bien definidos o amorfos cuando los anillos son anchos y difusos.

La distancia L del cristal a la pantalla se conoce como longitud de cámara y λL es la constante de cámara. Si λL es conocida, entonces se pueden obtener las distancias interplanares de los planos cristalinos que produjeron los puntos y anillos de difracción. El espaciamiento d puede calcularse una vez que se mide R . Un patrón de difracción consiste en un arreglo de puntos o series de anillos concéntricos, donde cada R está relacionada con un valor característico d asociado al cristal. El tipo de sistema cristalino y las dimensiones de la celda unitaria se pueden deducir del patrón de difracción de electrones y se puede determinar la identidad del material cristalino, ya que cada elemento y compuesto tiene su propio conjunto característico de espaciamientos d de los planos [50].

La formación de imágenes de alta resolución ocurre principalmente en dos etapas. En la primera, los electrones incidentes interactúan con los átomos de la muestra, lo que da lugar a un proceso de dispersión elástica e inelástica. La señal asociada a los electrones que salen de la superficie de la muestra es transmitida a través de lentes objetivas y posteriormente lentes de magnificación del microscopio para finalmente poder formar una imagen magnificada.

Los electrones que son dispersados elásticamente son los que contribuyen a la formación de la imagen de alta resolución. Sin embargo, a partir de los electrones dispersados inelásticamente se puede obtener información sobre la composición de la muestra usando la técnica de espectroscopia de pérdida de energía de los electrones, mejor conocida como EELS.

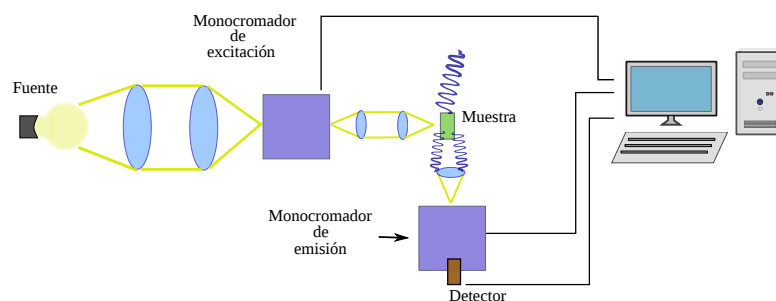


Figura 1.14: Diagrama esquemático de los principales elementos de un espectrofluorímetro.

1.3.3. Espectroscopía fotoluminiscente

1.3.3.1. Espectrofluorímetro

La fotoluminiscencia se presenta a partir de la excitación de un material con radiación electromagnética en el rango óptico, así como el infrarrojo y UV cercano, que en términos prácticos le llamaremos luz. El equipo experimental que proporciona la información acerca de dichas interacciones lleva como nombre Espectrofluorímetro. Este equipo consta esencialmente de una lámpara, dos monocromadores y un detector (fig.1.14).

Para obtener un espectro de excitación o emisión la muestra debe ser excitada con una lámpara, cuya luz pasa a través de un monocromador, el monocromador de excitación. Posteriormente la luz emitida por la muestra es colectada mediante lentes y analizada por un segundo monocromador, el monocromador de emisión. Finalmente se encuentra un detector conectado a una computadora, mediante el cual se muestran los dos tipos de espectros.

En el espectro de emisión, la longitud de onda de excitación se mantiene fija para registrar la intensidad de la luz emitida a diferentes longitudes de onda.

Este registro se hace mediante el monocromador de emisión.

En el espectro de excitación, la longitud de onda de emisión se mantiene fija en el monocromador de emisión, mientras que la longitud de onda de excitación es escaneada en un amplio rango del espectro.

Mediante este equipo se pueden realizar mediciones con diferentes modos de excitación, en los cuales la excitación permanece estacionaria.

Modo fosforescente: Este modo es generado bajo excitación pulsada, en el cual una cierta densidad de centros son excitados. Una vez que se encuentran en este estado pueden decaer al estado base por medio de emisión de luz o bien por medios no radiativos, dando como resultado un tiempo de decaimiento de la señal.

Modo fluorescente: A diferencia del primero, este modo es generado bajo excitación continua, en el cual la intensidad de excitación se mantiene constante para cada longitud de onda.

Para los objetivos del presente trabajo se tiene especial interés en la excitación continua, ya que se quieren estudiar los procesos radiativos, independientes del tiempo, de los niveles de energía del ion Eu^{3+} .

Capítulo 2

Desarrollo experimental

El lograr la optimización del método solvotermal asistido por microondas, con el fin de obtener las mejores propiedades luminiscentes de nuestros fósforos, es uno de los objetivos principales de este trabajo. Dado que son muchos los parámetros a controlar, es primordial hacer un estudio sistemático que nos permita garantizar la alta calidad y homogeneidad de las propiedades de nuestros materiales. Para ello, nos valdremos de diversas técnicas de caracterización que nos lleven a alcanzar dicho objetivo.

Los detalles acerca del procedimiento para la obtención de polvos luminiscentes de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ mediante la técnica solvotermal asistida por microondas se describen a continuación.

2.1. Reactivos y solvente

La síntesis de polvos de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ se realizó mediante la técnica solvotermal asistida por microondas. Los precursores usados fueron $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ (tabla 2.1). Como solvente se utilizó alcohol etílico C_2H_5OH , de la marca J.T Baker, debido a que transforma de manera muy eficiente la energía de las microondas en energía térmica (ver sección 1.2.2). Esta propiedad da como resultado un tiempo menor de reacción al requerido por la técnica solvotermal convencional, es decir, sin el uso de las microondas.

Tabla 2.1: Precursores utilizados para la síntesis de polvos de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$

Precursor	Proveedor	Num. de catálogo	Pureza nominal	Masa molecular
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Aldrich	23,797-3	98+ %	375.14
$EuCl_3 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich	212881-25G	99.9 %	366.41



Figura 2.1: Reactor de microondas de la marca Anton Paar.

2.2. Reactor de microondas

El reactor de microondas usado fue el modelo monowave 300, de la marca Anton Paar, GmbH, Austria, el cual opera a 2.45 GHz y 850 W, equipo ubicado en el laboratorio de CICATA Legaria. Este modelo es bastante sencillo y está ilustrado en la figura 2.1. Consta solamente del reactor de microondas donde la solución es introducida para su posterior procesamiento. El recipiente contenedor de la solución es de vidrio borosilicatado de 30 ml, el cual puede soportar una presión de hasta 30 bar. En el caso específico de este trabajo, la solución fue mantenida en constante agitación magnética a 600 rpm durante la síntesis. La presión alcanzada dentro del recipiente varía dependiendo de la solución y la temperatura establecida para el proceso. En este caso, la temperatura se mantuvo en 160 °C.



Figura 2.2: Proceso solvotermal asistido por microondas

2.3. Proceso solvotermal asistido por microondas

En el proceso de fabricación de nanofósforos de $Al_2O_3 : Eu_{3+}$ se modificaron dos parámetros, la concentración de europio y la temperatura de los tratamientos térmicos.

La concentración de europio en la solución inicial (mol/l) fue fijada en las siguientes cantidades: 0.003, 0.006, 0.009, 0.012, 0.015, 0.018, 0.021, 0.024, 0.027 y 0.030 mol/l. Cada una de las soluciones se mantuvo previamente en agitación magnética por 10 minutos para garantizar su homogeneidad. Posteriormente a la agitación magnética, las soluciones fueron introducidas y cerradas herméticamente en un contenedor de vidrio borosilicatado. Una vez cerrado el contenedor, éste es introducido en el reactor de microondas donde se lleva a cabo el proceso de reacción. Cada una de las soluciones se mantiene dentro del reactor por 20 minutos a una temperatura de 160 °C en constante agitación magnética. La presión promedio alcanzada a esta temperatura fue de 14 bar. Después de transcurrido este tiempo, la reacción da lugar a una mezcla de un gel con residuos de etanol. El proceso realizado en la síntesis puede visualizarse de manera resumida en la figura 2.2.

La mezcla que se obtiene como resultado del procesamiento en el reactor es centrifugada a 5000 rev/min durante 10 minutos para poder separar el gel de

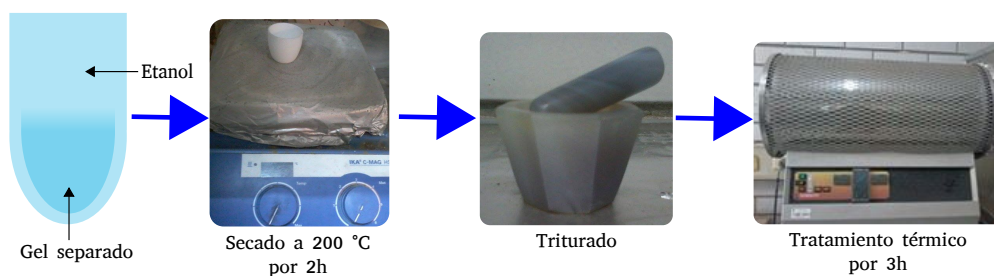


Figura 2.3: Proceso de secado posterior al solvotermal asistido por microondas

la mezcla obtenida. El gel precipitado después de la centrifugación es recolectado y posteriormente calentado en una parrilla térmica a una temperatura de 200 °C por una hora para eliminar el exceso de solvente. El calentamiento del gel da como resultado granos de material sólido, el cual es triturado para posteriormente ser sometido a los diferentes tratamientos térmicos.

Como ya se mencionó, la síntesis de fósforos de Al_2O_3 se realizó modificando la concentración del dopante y la temperatura del tratamiento térmico. La primera etapa de síntesis se realizó para polvos con diferentes contenidos de europio, los cuales fueron sometidos a un tratamiento térmico a 1000 °C por tres horas para poder analizar las características fotoluminiscentes. Posteriormente, con una concentración fija de europio (0.015 mol/l de Eu) en la solución precursora, los polvos se procesaron mediante tratamientos térmicos a las siguientes temperaturas: 500, 800, 900, 1000, 1100 y 1200 °C, sin una atmósfera controlada y a un tiempo fijo de 3 horas.

La figura 2.3 muestra el proceso seguido en la síntesis de los polvos después de haber salido del reactor de microondas.

2.4. Equipos de caracterización

Para la caracterización óptica, estructural y morfológica de los polvos fue necesario la utilización de diferentes equipos, cuyas características se mencionan a continuación.

2.4.1. Difracción de rayos X

La estructura cristalina de los polvos de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ fue analizada mediante difracción de rayos X. El primer estudio se realizó para polvos con diferentes contenidos de europio tratados térmicamente a 1000 °C por tres horas. El segundo análisis se hizo para polvos sintetizados con una concentración fija de europio en la solución precursora (0.015 mol/l de Eu) y tratados térmicamente a diferentes temperaturas.

La caracterización estructural se realizó mediante un difractómetro de la marca Bruker (D8 Advance ECO), que opera a un voltaje de 40 kV con una corriente de 25 mA. El equipo cuenta con una fuente de radiación monocromática de Cu $K\alpha$ ($\lambda = 0.15418$ nm) y un detector tipo Lynxeye.

Para la obtención de los patrones de difracción de rayos X se colocó una pequeña cantidad del polvo en un portamuestras de oblea de silicio. De las ventajas que tiene el uso de este portamuestras se encuentran: la eliminación de la señal de fondo proveniente del portamuestras y las pequeñas cantidades de la muestra requeridas para la medición. El rango de medición fue de 20-90° en 2θ con un paso de 0.020° y un tiempo por paso de 2.0 s.

La identificación de las fases se obtuvo con el software Match 2. Los parámetros cristalinos y la cuantificación de las fases se realizó a través de un refinamiento Le Bail con el uso del software libre FullProf [51].

2.4.2. Microscopía electrónica de Barrido

Para la obtención de la información relacionada con las propiedades morfológicas, así como la composición de las muestras, se empleó un microscopio electrónico de barrido, de la marca JEOL, modelo JEM-7401F, que opera a un voltaje máximo de 30 kV y proporciona ampliificaciones hasta un máximo de 300000X.

La preparación de los polvos para este análisis se realizó mediante la dispersión de éstos en isopropanol, los cuales se mantuvieron en agitación ultrasónica por 10 minutos. Una vez lograda una buena dispersión de los polvos se sustrajo una gota de la suspensión y se colocó sobre una rejilla de cobre con película de carbono para la posterior observación de los polvos. Cabe men-

cionar que la preparación de los polvos se realizó de la misma forma en la que se hizo para el análisis de TEM ya que se pretendía observar la morfología de los aglomerados que componen el polvo .

2.4.2.1. Espectrometría de rayos X

La composición química de los polvos se determinó en el microscopio electrónico de barrido equipado con un sistema de microanálisis de espectrometría de rayos X (EDS) Noran 6. Este análisis permitió cuantificar el contenido, en porcentaje atómico, de los principales elementos químicos presentes en los polvos, O, Al y Eu. Dicho análisis se realizó para polvos sintetizados con diferentes concentraciones de europio en la solución inicial, comenzando con una cantidad nula de europio, es decir polvos sólo de alúmina, hasta llegar a una concentración de 0.030 mol/l de europio.

Para la medición de EDS se colocó una pequeña cantidad de polvo sobre una cinta de carbono, la cual fue adherida a un portamuestras de acero inoxidable. Para la cuantificación de los elementos se barrieron 3 diferentes áreas de la muestra con tamaños variables de 1 a $3 \mu\text{m}$. Los resultados reportados son un promedio de estas tres áreas, el voltaje utilizado para estas mediciones fue de 5 kV y la señal utilizada para cuantificación de Eu fue la línea M.

2.4.3. Microscopía electrónica de transmisión

La microestructura de las muestras fue analizada mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido y transmisión (Scanning Transmission Electron Microscope, STEM), corregido por aberración esférica (ARM200F, JEOL). Para estos estudios el polvo se dispersó en isopropanol. La solución se mantuvo por 10 minutos bajo ultrasonificación para promover el rompimiento de los agregados de partículas. Posteriormente se obtuvo una gota de la suspensión que fue depositada en una rejilla de cobre revestida de carbono, permitiendo la evaporación del alcohol isopropílico. Con este microscopio se obtuvieron imágenes de alta resolución en modo TEM (Transmission Electron Microscopy) y patrones de difracción de electrones en una área selecta, usando una apertura de 100 nm y una longitud de cámara de 30 cm.

La adquisición, procesamiento y análisis de las imágenes se realizó mediante el software Gatan Microscopy Suite (GMS). Con este programa se logró la

visualización de los patrones de difracción de electrones en áreas selectas del material. Se realizó la indexación de los anillos y puntos de difracción en los patrones. La visualización de imágenes de alta resolución permitió observar planos reticulares y gracias a la resolución de las muestras se pudo realizar un indexado para identificar las fases cristalinas presentes en el material.

2.4.4. Espectroscopía fotoluminiscente

Los espectros de emisión y excitación fotoluminiscentes, así como los tiempos de decaimiento, fueron obtenidos mediante un espectrómetro fluorescente de la marca Edinburgh, modelo FLS980, equipado con una lámpara de xenón de 150 W. Las mediciones de eficiencia cuántica (QY) se realizaron con una esfera integradora SM4.

Para la medición de los espectros, se fabricaron pastillas de cada uno de los polvos. Dichas pastillas se formaron con aproximadamente 0.2 g de polvo. El polvo fue introducido en un dado de acero inoxidable 410 con un diámetro de 3 mm. Para la formación de las pastillas se utilizó una prensa hidráulica y se ejerció una presión de aproximadamente 1 Kgf/cm^2 para comprimir el polvo.

Los espectros de emisión se midieron en un rango de 550 a 750 nm, con un paso de medición de 1 nm y una longitud de onda de excitación de 395 nm. Por otro lado, los espectros de excitación se midieron en un rango de 200 a 550 nm, con un paso de medición de 1 nm y una longitud de onda de emisión de 613 nm, que corresponde a la emisión principal de nuestros polvos.

Capítulo 3

Resultados y Discusión

En esta sección se presenta la discusión acerca de los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización empleadas en el estudio de los polvos de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$. Dichas técnicas permitieron conocer las características morfológicas y estructurales, además de la relación de éstas con los procesos fotoluminiscentes involucrados.

3.1. Composición química

La incorporación de Eu como dopante en los polvos de alúmina fue medida por EDS. La figura 3.1 muestra un espectro típico de los polvos impurificados con 0.015 *mol/l* de Eu en la solución precursora y tratados térmicamente a 1000 °C. De esta figura se observa una clara presencia de los elementos O, Al y Eu.

Los resultados obtenidos por EDS como función de la concentración de Eu en la solución precursora pueden observarse en la tabla 3.1. En dicha tabla se muestra el porcentaje atómico promedio y su incertidumbre para la cuantificación de los elementos O, Al y Eu en los polvos, todos ellos tratados térmicamente a 1000 °C por 3 horas. De esta tabla se observa que la composición química para los polvos de alúmina es consistente con la estequiometría del compuesto Al_2O_3 (60 % y 40 % atómico para O y Al, respectivamente). Para los polvos que contienen europio puede verse que la suma de los contenidos de aluminio y europio se mantiene casi en la misma proporción 2:3 con el contenido de oxígeno, independientemente de la concentración de europio

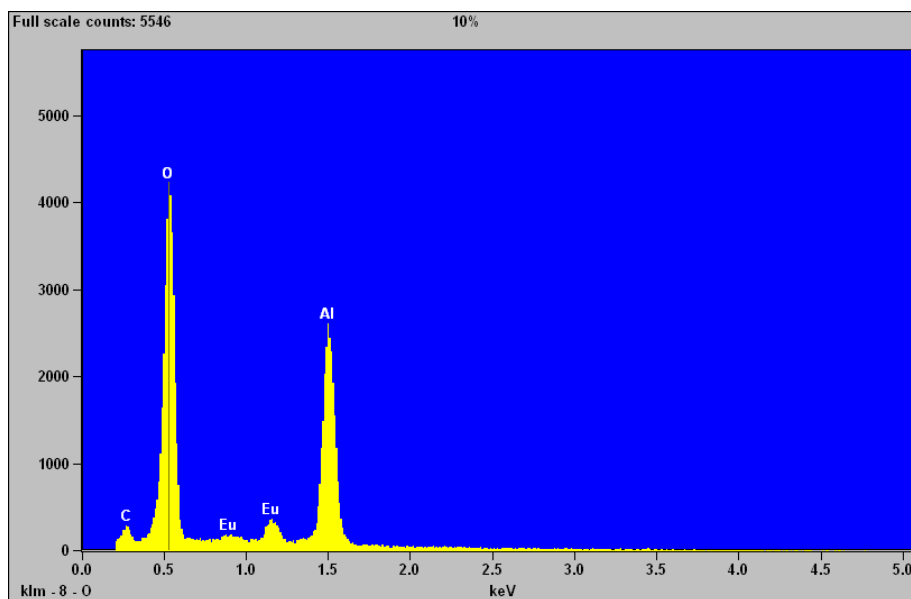


Figura 3.1: Espectro EDS para polvos de Al_2O_3 impurificados con 0.015 mol/l de Eu en la solución precursora.

usada en el proceso de síntesis. Esto podría indicar que los átomos de europio están remplazando a los átomos de aluminio en la estructura de los polvos.

En la figura 3.2 se grafica el contenido de europio en los polvos, obtenido por EDS, como función de la concentración de europio en la solución inicial. De la figura se observa una tendencia lineal para concentraciones menores a 0.024 mol/l de europio. Para concentraciones mayores a ésta se observa una desviación del comportamiento lineal, es decir, la incorporación de europio en la alúmina llega a ser menos eficiente para grandes contenidos de europio. Sin embargo, la cantidad de europio que logra incorporarse en los polvos sigue siendo mayor a la que se ha reportado en otros trabajos [20] [30]. La eficiente incorporación de europio, dada por la pendiente ($m = 0.8$) de la parte lineal de la gráfica, ya ha sido observada para películas de alúmina con europio sintetizadas mediante rocío pirolítico [19].

De aquí en adelante se hará referencia a las muestras por su contenido de Eu en % at. dado por los resultados de EDS y no por la concentración usada en la solución precursora, de acuerdo con los resultados de la tabla 3.1.

Tabla 3.1: Porcentaje atómico promedio y su incertidumbre para oxígeno, aluminio y europio en polvos de Al_2O_3 con diferentes concentraciones de europio en la solución precursora.

Eu en la solución precursora (mol/l)	% at. <i>O</i>	% at. <i>Al</i>	% at. <i>Eu</i>
0.0	61.4 ± 0.6	38.6 ± 0.6	0.0
0.006	62.9 ± 1.0	34.3 ± 1.1	2.9 ± 1.2
0.009	61.7 ± 0.1	33.4 ± 0.4	4.9 ± 0.1
0.012	62.9 ± 0.1	30.7 ± 0.2	6.4 ± 0.2
0.015	61.3 ± 1.4	31.2 ± 1.3	7.5 ± 1.5
0.018	60.0 ± 2.3	30.7 ± 2.0	9.5 ± 0.6
0.021	60.2 ± 0.6	29.1 ± 0.6	10.7 ± 0.1
0.024	60.1 ± 0.5	28.3 ± 0.5	11.6 ± 0.4
0.027	57.1 ± 1.4	30.6 ± 1.5	12.3 ± 1.1
0.030	59.2 ± 0.6	27.8 ± 0.8	13.0 ± 0.3

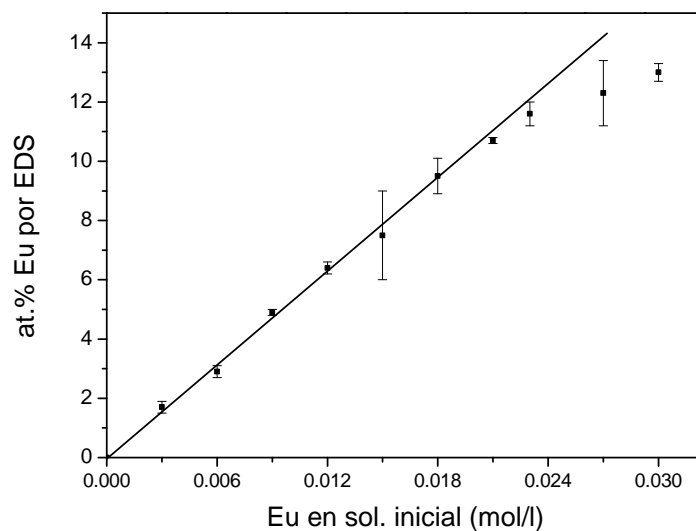


Figura 3.2: Gráfica de la dependencia del contenido de Eu medido por EDS en los polvos como función de la concentración de Eu usada en la solución precursora.

3.2. Morfología superficial

La morfología de los polvos de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ fue observada mediante microscopía electrónica de barrido y de transmisión. La Fig. 3.3 muestra micrografías obtenidas por SEM y TEM de polvos con 7.5% at. Eu, tratados térmicamente a 900 °C por 3 horas. En ambas micrografías se puede observar que los polvos consisten básicamente en agregados de nanopartículas nodulares, con tamaños de agregados desde 100 nm hasta 600 nm. De la micrografía de TEM (Figura 3.3 b) se pueden apreciar mejor las nanopartículas individuales, cuyos tamaños se encuentran en un rango de 5 a 10 nm.

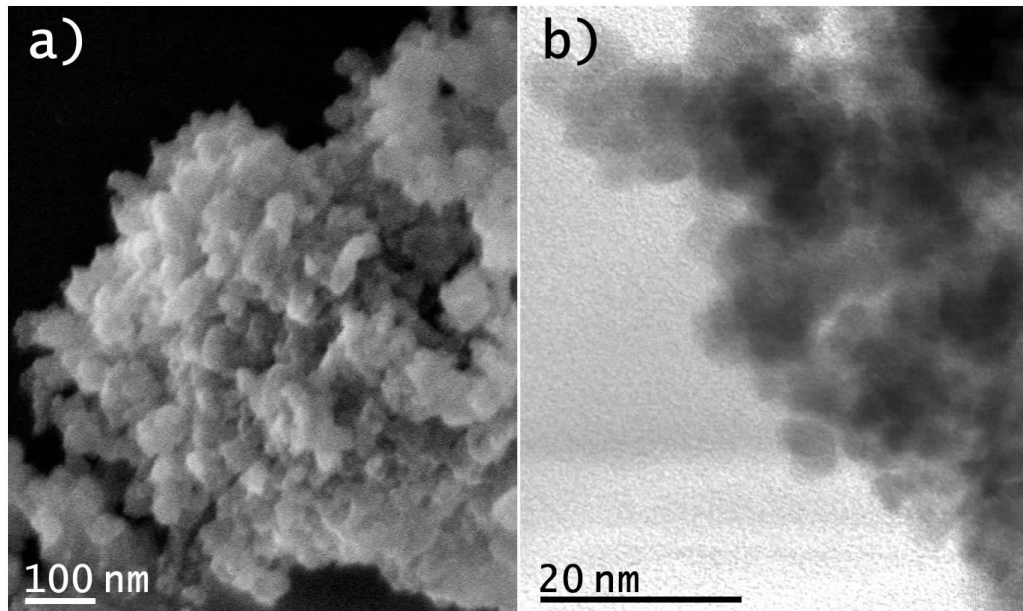


Figura 3.3: a) Micrografía SEM y b) Micrografía TEM de polvos de Al_2O_3 con 7.5% at. de Eu sometidos a un tratamiento térmico de 900 °C.

3.3. Estructura Cristalina

3.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 3.4 se pueden observar los patrones de difracción de rayos X para los polvos de alúmina, con diferentes contenidos de Eu, tratados térmicamente a 1000 °C. El patrón de difracción correspondiente al polvo de alúmina sin Eu (figura 3.4 c) muestra la presencia de picos anchos de difracción asociados a la variante tetragonal de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS No. 01-074-4629). Dichos picos, aunados a una componente amorfa de la alúmina, están presentes también en los polvos con contenidos de europio menores a 13 % at. (Figs. 3.4 d-f). Sin embargo, los polvos que tienen una cantidad mayor o igual a 7.5 % at. de Eu contienen picos de difracción asociados a una tercera componente, identificada como la fase EuAlO_3 [JCPDS No. 01-074-6702] (Figs. 3.4 e-g).

De los patrones de difracción de rayos X se observa cualitativamente que la cantidad de la fase EuAlO_3 incrementa con el contenido de europio, opuesto a lo que sucede con la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la componente amorfa de la alúmina, de modo que para polvos con 13 % at. Eu sólo se tiene la presencia del aluminato de europio. El contenido de europio en los polvos tiene entonces un efecto importante en la estructura cristalina, de tal forma que la componente amorfa se ve reducida completamente para grandes cantidades de europio (13 % at. Eu) en polvos recocidos a 1000 °C. Hasta ahora no es claro cómo son incorporados los átomos de europio en las fases amorfa y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ antes de la formación de la fase EuAlO_3 . Aunque los radios iónicos de Eu^{3+} y Al^{3+} son 0.095 nm y 0.053 nm, respectivamente [52] [53], es probable que los átomos de Eu puedan remplazar a los de aluminio en una forma sustitucional.

De acuerdo con las mediciones de fotoluminiscencia de la sección 3.4, se tiene que los polvos con 7.5 % at. de Eu poseen la mayor intensidad de emisión luminiscente. Por ello se eligió dicha muestra para posteriormente variar la temperatura de los tratamientos térmicos. Los resultados de aquí en adelante corresponden a polvos con esa cantidad de europio. La figura 3.5 muestra los patrones de difracción de rayos X para muestras tratadas térmicamente a 900, 1000, 1100, y 1200 °C con 7.5 % at. de Eu. Se puede observar que en todos los casos están presentes dos picos anchos de difracción en 45.5° y 66.6°, asociados a la variante tetragonal de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. No obstante, con el tratamiento a 1000 °C aparecen nuevos picos de difracción, correspondientes

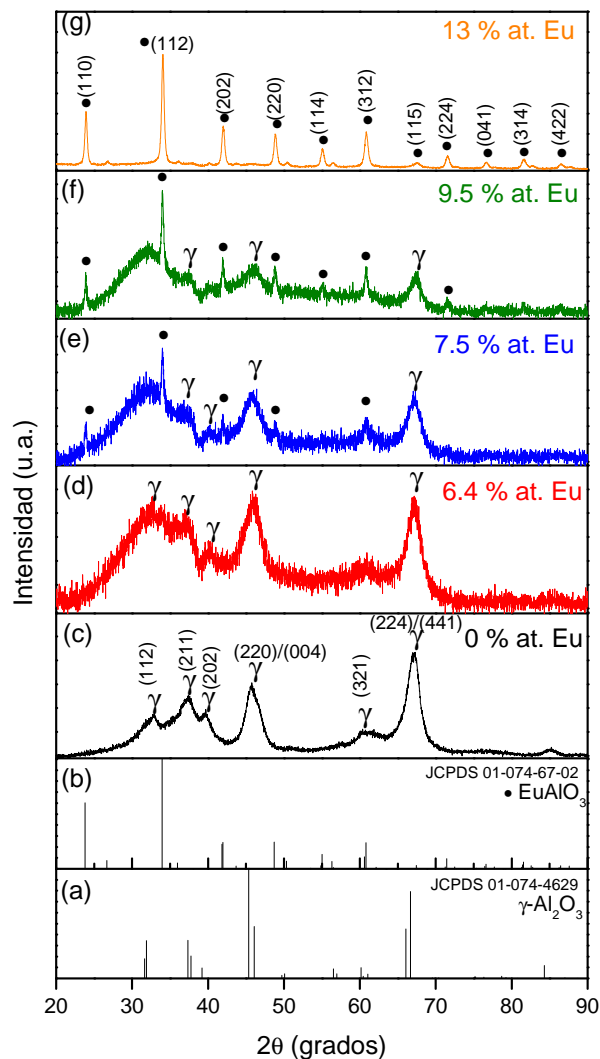


Figura 3.4: Patrones de difracción de rayos X para: a) JCPDS No. 01-074-4629, correspondiente a la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) JCPDS No. 01-074-6702, correspondiente a la fase $^*\text{EuAlO}_3$, y a polvos tratados térmicamente a 1000 °C con diferentes contenidos de Eu c) 0% at. Eu, d) 6.4% at. Eu, e) 7.5% at. f) 9.5% at. Eu y f) 13% at. La presencia de la fase $^*\text{EuAlO}_3$ comienza a notarse con 9.5% at. Eu.

a la fase aluminato de Europio ($EuAlO_3$). La presencia de esta fase se hace más evidente al elevar la temperatura del tratamiento térmico. A 1100 y 1200 °C se observan picos de difracción asociados a las fases $\gamma-Al_2O_3$ y $EuAlO_3$, siendo esta última la fase dominante en cuanto a intensidad. Los picos correspondientes a la fase $EuAlO_3$ llegan a ser más definidos con el incremento de la temperatura del tratamiento térmico. Finalmente, para polvos tratados a 1200 °C se puede observar adicionalmente la existencia de pequeñas cantidades de $\alpha-Al_2O_3$ (JCPDS file No. 01-071-3646).

Todos los patrones de DRX de la figura 3.5 contienen una amplia señal centrada en 30° correspondiente a una componente amorfa. La fracción volumétrica de esta componente amorfa aparentemente decrece con el incremento de la temperatura del tratamiento, efecto que se hace más notable para polvos tratados a 1200 °C. Con los patrones de DRX de las muestras se pudo obtener una estimación del porcentaje perteneciente a la fase amorfa. Tal estimado se obtuvo asumiendo que la cantidad relativa de la fase amorfa es proporcional al área bajo el patrón de DRX después de sustraer la componente de las fases cristalinas. La tabla 3.2 muestra el porcentaje de la contribución amorfa de la intensidad difractada total.

Tabla 3.2: Porcentaje estimado para la contribución amorfa de polvos con 7.5 % at. Eu y tratados a 900, 1000, 1100 y 1200 °C

Temperatura (°C)	% Componente amorfa
900	88 ± 4 %
1000	84 ± 3 %
1100	78 ± 4 %
1200	63 ± 1 %

Para conocer el porcentaje de las fases cristalinas presentes en las muestras se hizo uso de los datos de los patrones de DRX de la figura 3.5. Mediante la información proporcionada por los patrones se calculó el porcentaje en peso, los parámetros de red y los tamaños de cristal de las fases cristalinas presentes en los polvos con 7.5 % at. Eu (la componente amorfa no es incluida). Los resultados obtenidos son reportados en las tablas 3.3 y 3.4. Es importante

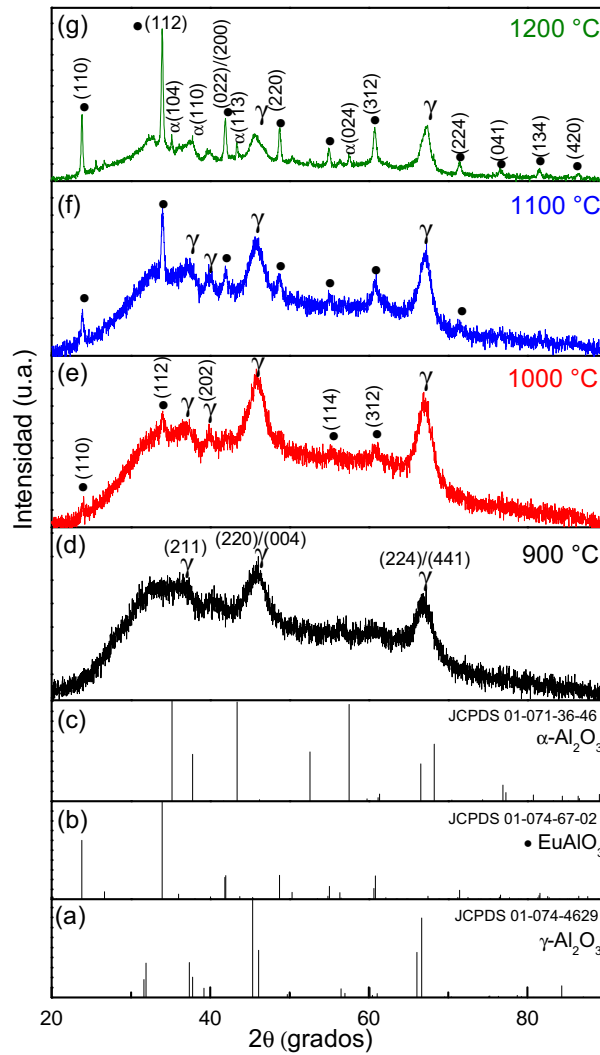


Figura 3.5: Patrones de difracción de rayos X para: a) JCPDS No. 01-074-4629, correspondiente a la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) JCPDS No. 01-074-6702, correspondiente a la fase $^*\text{EuAlO}_3$, y para polvos con 7.5 % at. de Eu tratados térmicamente a c) 900 °C, d) 1000 °C, e) 1100 °C y f) 1200 °C. La fase cristalina $^*\text{EuAlO}_3$ comienza a aparecer para ~ 1000 °C y su presencia se hace dominante a temperaturas más altas.

mencionar que la elección de la estructura tetragonal para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue basada en la obtención del mejor ajuste del análisis de DRX con esta estructura y no con la cúbica de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Los porcentajes en peso de las diferentes fases cristalinas dadas en la tabla 3.3 confirman la afirmación anterior sobre el incremento de la fase EuAlO_3 para tratamientos a altas temperaturas, mientras que la cantidad de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ disminuye. Es importante resaltar que para los polvos tratados a 1200 °C la cantidad máxima relativa de la fase EuAlO_3 (57.4 %) obtenida mediante el análisis cuantitativo de los patrones de DRX corresponde con la cantidad necesaria de europio (7.5 % at.) para formar dicha fase.

Tabla 3.3: Cuantificación de las fases cristalinas en polvos con 7.5 % at. de europio tratados térmicamente a 900, 1000, 1100 y 1200 °C.

Temperatura (°C)	Fases encontradas	Cuantificación de fases (% peso)		
		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\bullet\text{EuAlO}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
900	γ	100	0	0
1000	$\gamma + \bullet$	71.8	28.2	0
1100	$\gamma + \bullet$	59.5	40.5	0
1200	$\gamma + \bullet + \alpha$	37.4	57.4	5.2

La presencia de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en los polvos tratados a 1200 °C indica que hay la transformación de una pequeña parte de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se sabe que $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ puede transformarse directamente en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dependiendo del tamaño y la naturaleza de los precursores de alúmina [54]. De acuerdo a la autora Navrotsky [14] [15], $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es la fase más estable, específicamente, para áreas superficiales mayores a $\sim 125 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Adicionalmente, algunos autores mencionan que la presencia de los iones Eu^{3+} en la red de Al_2O_3 retarda la formación de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, siendo este efecto más evidente con el incremento de europio [55] [56] [53].

A pesar de las altas temperaturas usadas en los tratamientos térmicos, los tamaños de cristal calculados resultaron ser muy pequeños (ver tabla 3.4), particularmente para la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. No obstante, se ha reportado que la

Tabla 3.4: Parámetros de la celda unitaria y tamaño de cristal promedio (nm) calculados para las fases cristalinas en los polvos de alúmina con 7.5% at. de europio tratados a 900, 1000, 1100, y 1200 °C. Son indicados los grupos espaciales (s.p.) para cada fase.

Temperatura (°C)	Parámetros de red			Tamaño de cristal(nm)
	a	b	c	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, s.p.141, $I 4_1/a m d$				
900	5.656	5.656	7.818	3
1000	5.647	5.65	7.845	4
1100	5.655	5.655	7.834	7
1100	5.590	5.590	7.769	10
EuAlO_3 , s.p.62, $P b n m$				
1000	5.264	5.323	7.425	8
1100	5.263	5.309	7.431	32
1100	5.265	5.279	7.496	31
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, s.p.167, $R \bar{3} c$				
1200	4.760	5.590	12.976	46

estructura cristalina de esta fase es altamente defectuosa [57] [58] [59], especialmente debido a la aparición de numerosos defectos de apilamiento en la red, que contribuyen al ensanchamiento de los picos de XRD y, en consecuencia, a una posible subestimación de los tamaños de los cristales en el presente cálculo. En cualquier caso, tanto las observaciones de XRD como TEM indican claramente la existencia de fases nanocristalinas, incluso en los polvos recocidos a la temperatura más alta (1200 °C), lo cual se mostrará en la siguiente sección.

La variación de los parámetros de red de la fase tetragonal $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en los polvos que contienen 7.5% at. de Eu, se representa gráficamente como función de la temperatura del tratamiento térmico en la figura 3.6. De esta gráfica observamos que los parámetros de red calculados muestran pequeñas diferencias para las temperaturas de 900, 1000 y 1100 °C, pero disminuyen notablemente con la temperatura de 1200 °C. Se esperaría que la eliminación de europio como catión sustitucional (Eu^{3+}) produciría una contracción en

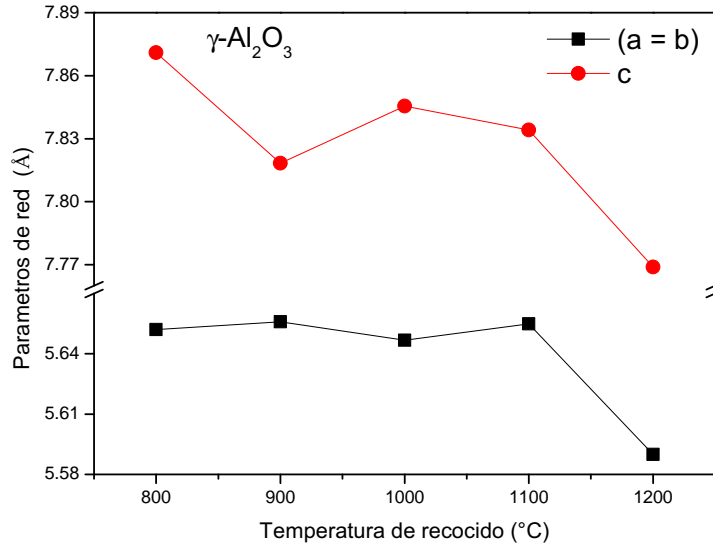


Figura 3.6: Gráfica donde se muestran los valores de los parámetros de red de la fase tetragonal $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en los polvos que contienen 7.5 % at. de europio tratados térmicamente a 800, 900, 1000, 1100 y 1200 °C

la red de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ya que el ion Eu^{3+} ($r = 0.090 \text{ nm}$) es mucho más grande que el ion Al^{3+} ($r = 0.053 \text{ nm}$) [25] [60]. Sin embargo, tal contracción no es evidente para bajas temperaturas de tratamiento, aunque la fase EuAlO_3 ya existe en cantidades considerables después del recocido a 1000 y 1100 °C. Esta observación sugeriría que los átomos de europio que se incorporan para formar la fase EuAlO_3 a temperaturas más bajas provienen principalmente de la componente amorfa; sólo en el tratamiento térmico a 1200 °C es que una gran parte de los átomos de europio incorporados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se liberan para formar la fase aluminato de europio. En cualquier caso, la forma en que los átomos de europio se incorporan en las fases amorfas y cristalinas en estos sistemas aún necesita de un mayor estudio.

3.3.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La figura 3.7 muestra imágenes de TEM para polvos con un contenido de 7.5 % at. de Europio tratados térmicamente a 900, 1000, 1100 y 1200 °C, así como la correlación entre los patrones de difracción de electrones y las micrografías de alta resolución (HRTEM). En las imágenes TEM (figuras 3.7 a, b, c, d) se observa que los polvos constan claramente de agregados de partículas individuales de dimensiones por debajo de 50 nm.

En lo que se refiere a la estructura cristalina, los polvos muestran un cambio importante con la temperatura del tratamiento, el cual pudo observarse a partir de los patrones de difracción de electrones (figuras 3.7 e, f, g, h). Con el tratamiento a 900 °C se observa que los polvos comienzan a mostrar evidencias de cristalinidad con la formación de anillos débiles de difracción junto con anillos anchos y difusos correspondientes a la fase amorfa de la alúmina (figura 3.7 e). Los anillos de difracción de polvos recocidos a 900 y 1000 °C se asocian a la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [JCPDS file No. 01-074-4629] (figuras 3.7 e, f). Por otro lado, los polvos recocidos a 1100 y 1200 °C muestran la presencia de anillos bien definidos y puntos de difracción (figuras 3.7 g, h) asociados a una mezcla de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y EuAlO_3 .

En las imágenes HRTEM de polvos recocidos a 900, 1000 y 1100 °C, se observan franjas reticulares correspondientes a los planos (2 2 0) de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figuras 3.7 i, j, k) y regiones correspondientes a la fase amorfa de la alúmina. Por otro lado, en las imágenes HRTEM de muestras recocidas a 1200 °C (figura 3.7 l) se observa de manera más clara regiones con franjas reticulares asociadas a los planos (2 2 0) y (1 2 0) de las fases $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y EuAlO_3 , respectivamente.

La fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ no fue detectada por TEM en ninguna de las muestras que contenía 7.5 at. % Eu, probablemente debido a la pequeña cantidad presente de esta fase (ver tabla 3.3). Las imágenes HRTEM y los patrones de difracción de electrones de polvos recocidos confirman la existencia de una mezcla de fases, como se mostró previamente de los datos de XRD (figura 3.5).

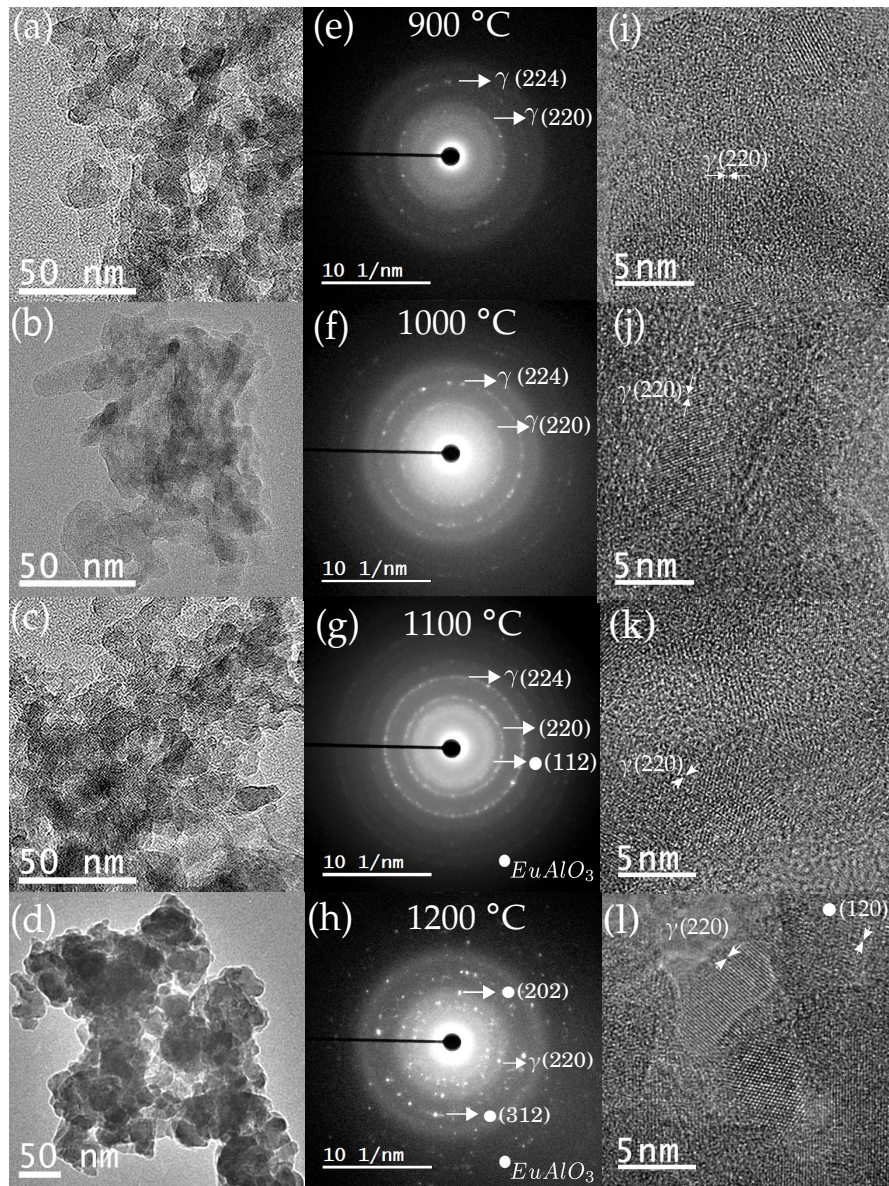


Figura 3.7: Micrografías TEM, patrones de difracción de electrones e imágenes HRTEM para polvos de alúmina con 7.5 % at. de europio tratados térmicamente a diferentes temperaturas: (a, e, i) 900 °C, (b, f, j) 1000 °C, (c, g, h) 1100 °C y (d, h, l) 1200 °C.

3.4. Propiedades fotoluminiscentes de los polvos de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$

Este trabajo está enfocado esencialmente en la obtención de polvos de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ cuyas características luminiscentes, como la intensidad en la emisión y la eficiencia cuántica, sean mejoradas. Pese a que ya existen reportes de este material como polvo, en la mayoría de los casos la eficiencia cuántica llega a ser menor de 50 %, teniendo en cuenta que la longitud de onda de excitación usada siempre está centrada en 270 nm, contrario a lo que se tiene en el presente reporte. Por ello se hizo un profundo estudio de las propiedades fotoluminiscentes en función de la concentración del dopante y de la temperatura del tratamiento térmico.

Primeramente se estudió el efecto que tiene el contenido de europio en los polvos sobre las propiedades fotoluminiscentes. Cada una de las muestras fue sometida a un tratamiento térmico con una temperatura establecida de 1000 °C. Las figuras 3.8 (a) y 3.9 muestran los espectros de emisión y excitación, respectivamente para polvos con diferentes contenidos de europio. En todos los casos se puede observar que los espectros de emisión muestran los picos característicos correspondientes a las transiciones entre los niveles de energía inter-electrónicos característicos del ion Eu^{3+} , es decir, las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, donde $J = 1, 2, 3, 4$, las cuales se presentan en las siguientes longitudes de onda: 590, 613, 654 y 702 nm. En la figura 3.8 (b) se observa el comportamiento asociado al pico máximo de intensidad en 613 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$).

La intensidad de la emisión luminiscente incrementa al hacerlo la cantidad de europio, alcanzando la máxima intensidad para polvos con 7.5 % at. Eu. Posteriormente se observa una disminución en la intensidad de la emisión, siendo más evidente para grandes cantidades de europio como 13 % at. Eu (figura 3.8 (b)), lo cual es un reflejo del fenómeno mejor conocido como “quenching” o apagamiento por concentración. Este término se refiere principalmente a una disminución de la intensidad de la emisión del material debido al aumento en la cantidad de iones activadores en la matriz, los cuales comienzan a interactuar los unos con los otros, transfiriéndose mutuamente la energía absorbida, debido a la cercanía de los mismos, lo que da como resultado una disminución en la intensidad [19]. Este efecto de apagamiento está también

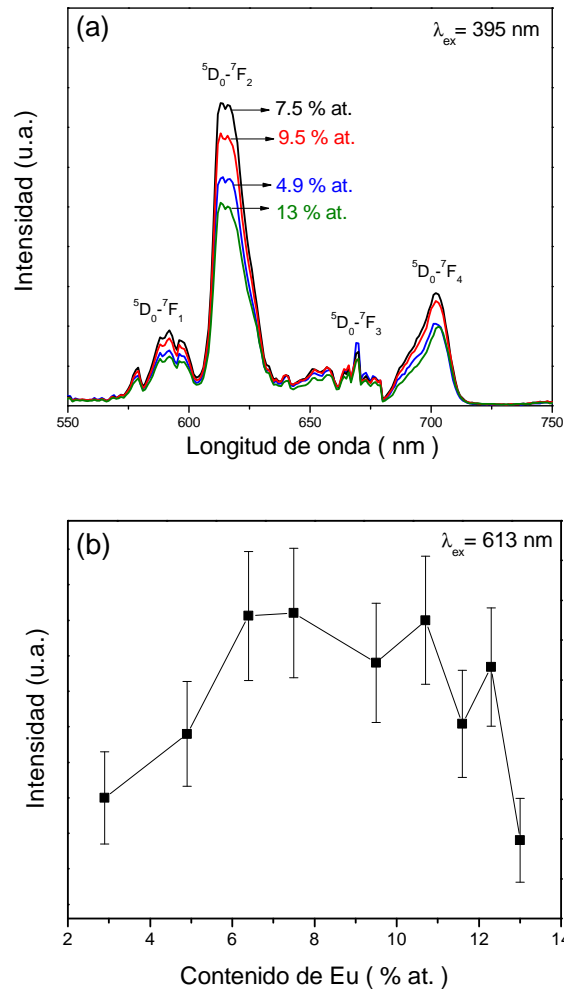


Figura 3.8: (a) Espectro de emisi3n para polvos con diferentes contenidos de europio tratados t3micamente a 1000 3C, usando una $\lambda_{ex} = 395 \text{ nm}$. (b) Intensidad de cada uno de los picos m3ximos de emisi3n correspondientes a los polvos con diferentes contenidos de europio.

correlacionado con la formaci3n inicial de la fase EuAlO_3 , como puede apreciarse en la figura 3.4. El efecto de apagamiento por concentraci3n sugiere que la formaci3n de nanocristales EuAlO_3 introduce trayectorias de recombinaci3n no radiativas para los electrones excitados en los f3sforos.

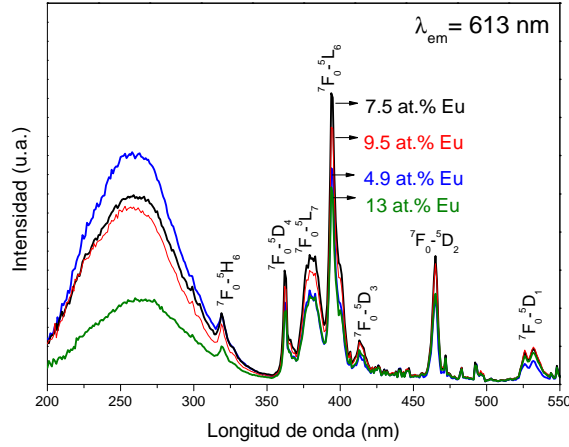


Figura 3.9: Espectro de excitación para polvos con diferentes contenidos de europio tratados térmicamente a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, usando una $\lambda_{em} = 613\text{ nm}$.

De la figura 3.8 (b) se pueden observar los espectros de excitación monitoreados para la emisión en $\lambda = 613\text{ nm}$. Cada uno de éstos consta de una amplia banda centrada en $\lambda = 250\text{ nm}$, longitud de onda correspondiente a la región ultravioleta. Dicha banda se debe probablemente a la recombinación de estados localizados dentro del Al_2O_3 , es decir, a transiciones entre estados localizados en la “pseudo-band gap” de dicho óxido [61]. La banda centrada en 267 nm , equivalente a 4.6 eV , representa básicamente un proceso de transferencia de carga de la matriz hospedante al ion activador Eu^{3+} . Esta banda corresponde a una energía menor a la de la banda prohibida del óxido de aluminio, que es aproximadamente de 5.63 eV [62], por lo que se puede inferir que se tiene un proceso de recombinación de estados. Las bandas más nítidas que se encuentran en $363, 380, 393, 413$ y 464 nm , corresponden a transiciones electrónicas del ion Eu^{3+} entre los estados ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ y ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, respectivamente [63] [64]. Estas transiciones están asociadas a los niveles energéticos del ion y representan las longitudes de onda que el material absorbe y con las cuales puede ser excitado para producir emisión de radiación electromagnética en el rango visible. Específicamente, se está interesado en la emisión más predominante que está ubicada en 613 nm , la cual da un color rojo y que es una componente esencial para la generación de luz blanca.

Una vez encontrada la cantidad óptima de Europio en las muestras se procedió a la variación en la temperatura de los tratamientos térmicos. Los polvos con 7.5 % at. de Eu fueron sometidos a diferentes temperaturas: 500, 800, 900, 1000, 1100 y 1200 °C. Los espectros de emisión y excitación son mostrados en las figuras 3.10 (a) y 3.11, respectivamente. La figura 3.10 (b) muestra la intensidad de emisión en 613 nm como función de la temperatura del tratamiento térmico. La máxima intensidad es observada para los polvos tratados a 900 °C. La emisión a 613 nm, se debe principalmente a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, una de las transiciones más probables del ion europio, correspondiente a una transición de dipolo eléctrico [65]. Se sabe que la eficiencia fotoluminiscente de esta transición se incrementa al disminuir la centrosimetricidad del ion en la red. Es probable que este fenómeno se presente en mayor medida en los polvos recocidos a 900 °C con 7.5 % at. Eu, debido que a esta temperatura se tiene la mayor intensidad de emisión.

Cuando la transición de dipolo eléctrico ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ es más intensa que la transición de dipolo magnético, la cual es independiente de la simetría del cristal, el ion Eu^{3+} está localizado en un sitio sin simetría de inversión [66]. Para conocer el grado de distorsión de la simetría de inversión del ion Eu^{3+} en la red se calculó el cociente de las intensidades entre los estados ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Los valores obtenidos para los polvos tratados térmicamente a 900 y 1000 °C fueron 4.0 y 4.5, respectivamente, mientras que para los polvos tratados a 1100 y 1200 °C los valores obtenidos fueron de 3.9 y 3.6. Estos resultados indican que en los polvos tratados a 900 y 1000 °C hay una menor simetría alrededor del ion europio, comparado con los polvos que fueron tratados a mayores temperaturas. Del estudio de rayos X se observa que para 900 y 1000 °C los polvos consisten en una mezcla de fases, amorfa y tetragonal $\gamma-Al_2O_3$. De estos resultados se puede observar que existe una correlación entre las características estructurales de los polvos y sus propiedades fotoluminiscentes. Tal es el caso de los polvos que son tratados a 900 °C, en los cuales se tiene un material con una gran cantidad de defectos en la componente amorfa y la fase tetragonal $\gamma-Al_2O_3$, estas características dan como resultado una mayor intensidad luminiscente de los polvos.

Uno de los parámetros que nos permite medir qué tan eficiente es un material luminiscente es la eficiencia cuántica (QY). Esta cantidad se midió para los polvos que mostraron la mayor intensidad de la emisión (7.5 % at. Eu), usando como longitud de onda de excitación 395 nm. Los valores obtenidos

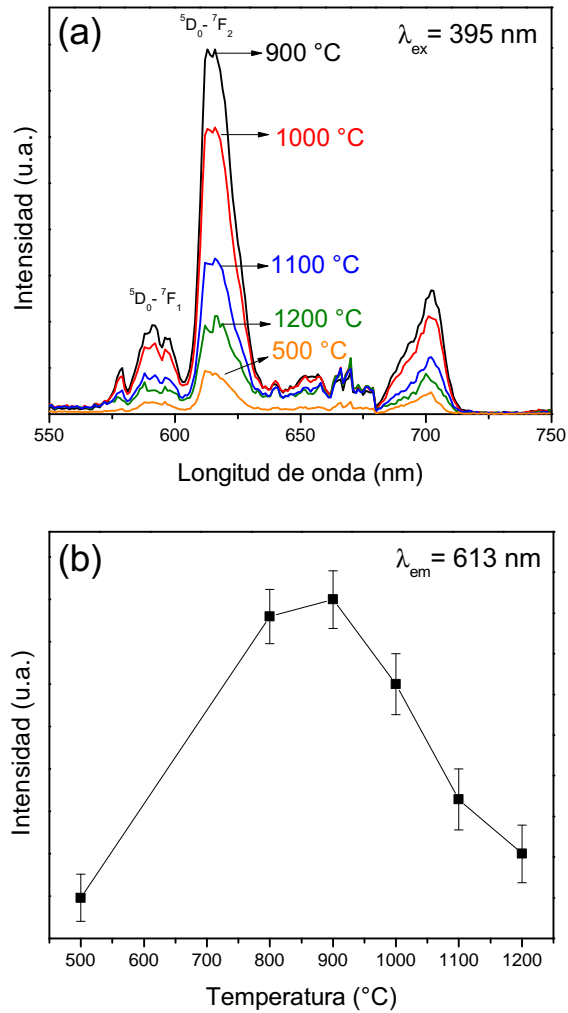


Figura 3.10: (a) Espectro de emisi3n para polvos con 7.5% at. Eu tratados t3micamente a 500, 800, 900, 1000, 1100 y 1200 °C, usando una $\lambda_{ex} = 395 \text{ nm}$. (b) Intensidad de cada uno de los picos m3ximos de emisi3n correspondientes a los polvos con 7.5% at. Eu tratados t3micamente a diferentes temperaturas.

se muestran en la tabla 3.5. La eficiencia cu3ntica es calculada mediante la siguiente expresi3n:

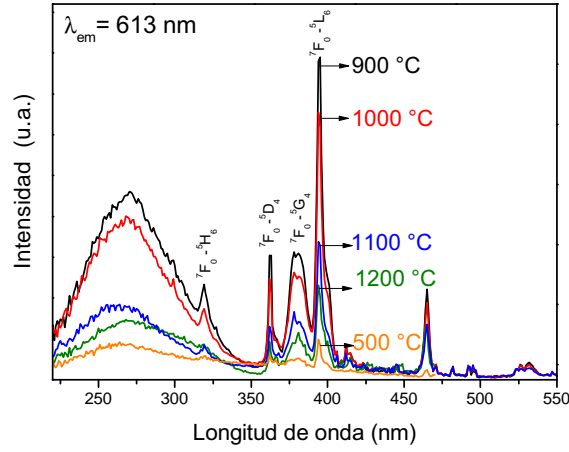


Figura 3.11: Espectro de excitación para polvos con 7.5% at. Eu tratados térmicamente a 500, 800, 900, 1000, 1100 y 1200 °C usando una $\lambda_{em} = 613 \text{ nm}$.

$$QY = \frac{\varepsilon}{\alpha} = \frac{\int L_{emision}}{\int E_{blanco} - \int E_{muestra}} \quad (3.1)$$

Donde ε es el número de fotones emitidos y α es el número de fotones absorbidos por la muestra. $L_{emision}$ es la intensidad del espectro de emisión de la muestra estudiada dentro de la esfera integradora, determinada por el espectrofluorímetro, $E_{muestra}$ es la intensidad del espectro de emisión de la luz usada para excitar la muestra, y E_{blanco} es la intensidad del espectro de la luz de excitación sin la muestra en la esfera [67]. Los valores de eficiencia cuántica listados en la tabla 3.5 indican que los polvos más eficientes corresponden a aquellos que han sido tratados térmicamente a 900 °C, con una eficiencia cuántica de 45%. Este resultado confirma que la máxima eficiencia radiativa se obtiene cuando el ion Eu^{3+} se encuentra en un entorno de no centrosimetría, que se obtuvo con el tratamiento a 900 °C, medido por la relación de asimetría obtenida a dicha temperatura.

El valor de 45% es aceptable para muchas aplicaciones, incluidos los diodos emisores de luz blanca basados en los “near-UV RGB phosphors” [68], considerando, en particular, que la longitud de onda de excitación es de 395 nm, la cual está en el borde superior del rango UV donde actualmente LED’s co-

merciales ya están disponibles y cuentan con una alta eficiencia y bajo costo [69]. En polvos recocidos a 1000 °C el QY es ligeramente inferior (42 %), pero para temperaturas de recocido más altas (1100 y 1200 °C) hay una reducción drástica en el QY. Este comportamiento refleja, como se comentó anteriormente, el hecho de que la formación de nanocristales de $EuAlO_3$ se propaga marcadamente a estas temperaturas.

Tabla 3.5: Eficiencia cuántica luminiscente de nanofósforos con 7.5 % at. Eu tratados térmicamente a 800, 900, 1000, 1100 y 1200 °C, usando una $\lambda_{ex} = 395 \text{ nm}$

Temperatura (°C)	Eficiencia Cuántica (%)
800	30 ± 3
900	45 ± 5
1100	42 ± 4
1100	6 ± 1
1200	16 ± 2

La Figura 3.12 ilustra el comportamiento que tiene el tiempo de decaimiento luminiscente normalizado para polvos con diferentes contenidos de europio tratados térmicamente a 1000 °C. En todos los casos, estos datos normalizados pueden ajustarse mediante dos decaimientos exponenciales con dos constantes de tiempo τ_1 y τ_2 que se encuentran en el rango de 0.24-0.34 *ms* y 0.49-1.38 *ms*, respectivamente (tabla 3.4). El ajuste con dos decaimientos exponenciales indica la presencia de al menos dos diferentes entornos químicos alrededor del ion Eu^{3+} [56]. Probablemente, el tiempo de decaimiento rápido se asocia con la excitación directa de iones Eu^{3+} ubicados en la componente amorfa y el tiempo de decaimiento lento está asociado con los iones Eu^{3+} en las fases cristalinas [11]. La descripción del tiempo de vida medio como un modelo de decaimiento biexponencial también ha sido observado por Patra et al. [70], efecto que se obtiene debido al alto contenido de europio en las muestras.

Los tiempos de decaimiento promedio para muestras con diferentes contenidos de europio fueron calculados con la siguiente ecuación:

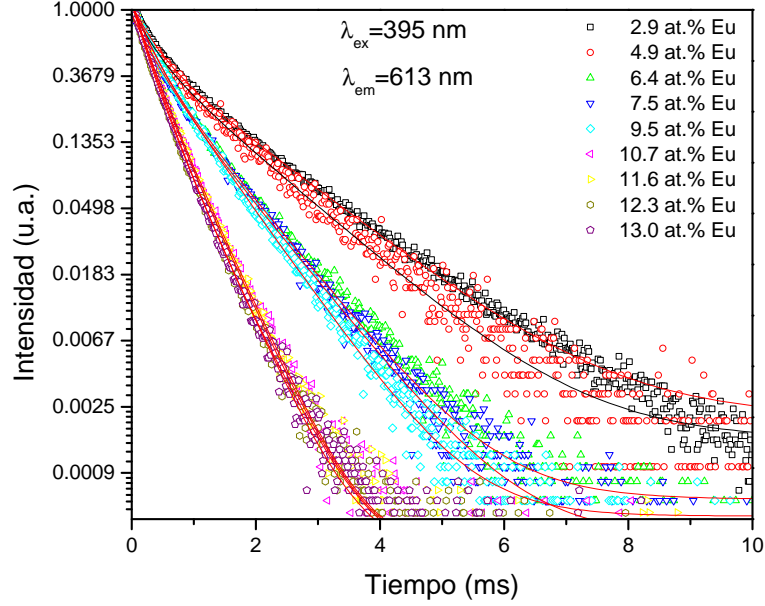


Figura 3.12: Tiempos de decaimiento para la emisión en 613 *nm*, excitando con 395 *nm*, de nanofósforos con diferentes contenidos de europio tratados térmicamente a 1000 °C

$$\tau = \frac{A_1\tau_1^2 A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2} \quad (3.2)$$

Donde τ_1 es el tiempo corto y τ_2 es el tiempo largo, y A_1 y A_2 son los coeficientes de la intensidad de los tiempos τ_1 y τ_2 , respectivamente [71]. La figura 3.13 muestra una gráfica de las constantes de tiempo promedio como función del contenido de europio en los polvos. De la gráfica se observa un comportamiento que puede ser dividido en tres grupos, dependiendo del contenido de europio y, por lo tanto, de las fases presentes en los polvos. Para contenidos altos de europio se observa que los tiempos son relativamente rápidos y que se incrementan con el contenido de Eu. Este tipo de comportamiento se ha asociado con una migración creciente de energía entre los iones de Eu^{3+} ya que la distancia entre ellos se reduce considerablemente al incrementar su contenido [70][60].

Tabla 3.6: Constantes de tiempo correspondientes al mejor ajuste para los tiempos de decaimiento mostrados en la figura 3.12 para el pico de emisión en 613 nm, excitado con 395 nm para nanofósforos con diferentes contenidos de europio

$\lambda_{ex} = 395 \text{ nm}$					
at. % Eu	τ (ms)	A_1	τ_1 (ms)(± 0.002)	A_2	τ_2 (ms)(± 0.002)
2.9	1.20	0.50	0.32	0.57	1.38
4.9	1.08	0.43	0.31	0.57	1.23
6.4	0.73	0.54	0.30	0.55	0.87
7.5	0.74	0.40	0.34	0.52	0.86
9.5	0.67	0.41	0.27	0.67	0.76
10.7	0.43	0.46	0.24	0.65	0.49
11.6	0.41	0.53	0.25	0.58	0.49
12.3	0.40	0.57	0.24	0.52	0.49
13.0	0.40	0.76	0.29	0.34	0.54

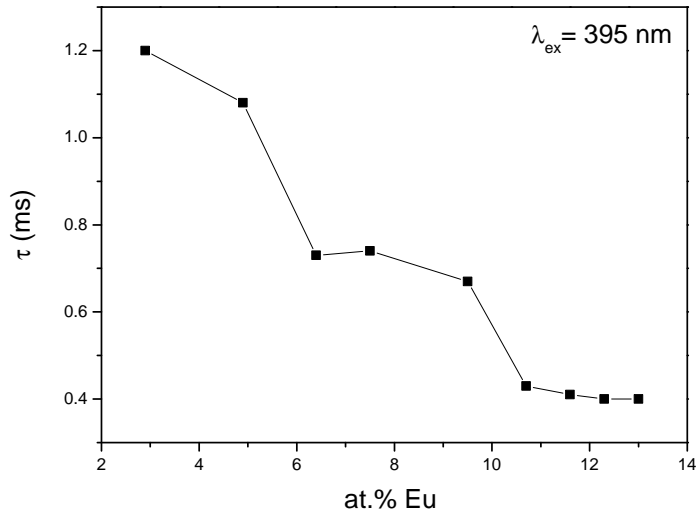


Figura 3.13: Comportamiento de las constantes de tiempo de decaimiento promedio (listadas en la tabla 3.4) como función del contenido de Eu en los polvos tratados térmicamente a 1000 °C

Capítulo 4

Conclusiones y perspectivas

4.1. Conclusiones

Siendo una técnica sencilla y con tiempos relativamente cortos en el proceso de síntesis, la técnica solvotermal asistida por microondas dio como resultado nanofósforos de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ con excelentes características luminiscentes. Este sistema permite obtener polvos luminiscentes usando incluso temperaturas menores a los 300 °C. Sin embargo, un posterior procesamiento con tratamientos térmicos mejora considerablemente las propiedades luminiscentes. En este caso particular se estableció una temperatura de reacción de 160 °C, con lo que se obtuvieron polvos de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ cuya emisión en el rojo fue mejorada al procesar los polvos a 900 °C. Gracias a las altas presiones alcanzadas en el proceso solvotermal se favoreció la formación de nanopartículas con tamaños menores a los 10 nm.

Se estudió el efecto que tiene el contenido de europio y la temperatura de los diferentes tratamientos térmicos sobre las características luminiscentes, las cuales resultaron ser fuertemente dependientes de ambos parámetros. Con el incremento de europio en los polvos se logró aumentar la intensidad de la emisión. Mediante EDS se observó que la integración de Eu como dopante fue muy eficiente, llegando a obtener en las muestras hasta 13% at. de Eu. No obstante, la cantidad que dio como resultado la mayor intensidad luminiscente fue de 7.5% at. de Eu. Las grandes cantidades de este dopante promovieron el “quenching” por concentración y la formación de la fase $EuAlO_3$, lo que dio lugar a una disminución en la intensidad de la emisión

a causa de las posibles interacciones entre los iones y su transferencia mutua de energía, así como la introducción de trayectorias de recombinación no radiativas para los electrones excitados en los fósforos.

El incremento en la temperatura de los tratamientos térmicos y en el contenido de europio favoreció el aumento de la intensidad luminiscente. El aumento de ambos parámetros dio como resultado una mezcla de fases, que incluye una componente amorfa, la fase tetragonal $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y EuAlO_3 . El porcentaje de cada una de estas fases depende fuertemente de la temperatura y el contenido de europio. Para temperaturas menores a los $900\text{ }^\circ\text{C}$ los polvos consisten en una mezcla de alúmina amorfa y fase tetragonal $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La gran cantidad de defectos de ambas fases favorece la no-centrosimetricidad del ion Eu^{3+} en la red que da como resultado la mayor intensidad de la emisión de los polvos. Es importante resaltar que el incremento de la temperatura dio origen a la aparición de la fase EuAlO_3 y que la intensidad de los fósforos se vio disminuida por el mismo mecanismo presentado al incrementar el contenido de europio .

Finalmente, se tiene que los polvos con la mayor eficiencia cuántica fueron aquellos en los que se integró 7.5 % at. de Eu y fueron tratados térmicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ y que son justamente los que tienen la mayor intensidad luminiscente. Para estos nanofósforos la eficiencia cuántica resultante fue de 45 % al ser excitados con 395 nm. Estos fósforos de emisión roja, combinados con fósforos verdes y azules, son potencialmente útiles para el desarrollo de “near UV-LED’s” debido a su conveniente excitación con radiación de 395 nm.

4.2. Perspectivas

El estudio completo de los nanofósforos de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$, cuya emisión se encuentra en 613 nm, permite el uso de este material como un elemento principal en los dispositivos dedicados a la generación de luz blanca. Además de esta aplicación, existen otras en las cuales la incorporación de este material puede resultar bastante interesante dadas sus propiedades fotoluminiscentes y el tamaño de las partículas.

La principal ventaja de estos nanofósforos es su capacidad de dispersión en medios acuosos. Esta característica da pie a la incorporación de ellos en matrices orgánicas o inorgánicas. Con el uso de estos nanofósforos y ciertos ligandos orgánicos como Tenoiltrifluoroacetona, mejor conocida como (TTA), se puede incrementar la absorción de la luz mediante el llamado efecto antena lo que conlleva a un incremento en la eficiencia cuántica. La formación de estas nanoestructuras híbridas favorece la incorporación de estos materiales en matrices poliméricas dada la compatibilidad de ambos materiales.

De los posibles materiales a usar se encuentran los polímeros como el Stireno-Butadieno, con el cual se podrían obtener películas con buena transparencia y absorción de la luz dada por la buena dispersión de los nanofósforos en ella.

Bibliografía

- [1] C.C. Lin and R.-S. Liu . Advances in Phosphors for Light emitting Diodes. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2(11):1268, 2011.
- [2] L. Chen, C.-C. Lin, C.-W. Yeh and R.-S. Liu. Light Converting Inorganic Phosphors for White Light Emitting Diodes. *Materials* 3, 3(3):2172, 2010.
- [3] A.H. Kitai. *Solid State Luminescence: Theory, materials and devices*. Chapman & Hall., 1993.
- [4] S. Kumar, R. Prakash, V. Kumar, G.M. Bhalerao, R.J. Choudhary and D.M. Phase . Surface and spectral studies of Eu^{3+} doped αAl_2O_3 synthesized via solution combustion synthesis. *Adv. Powder Technol.*, 26(4):1263, 2015.
- [5] N. Rakov, G.S. Maciel, B.W. Lozavo and C.B. Araújo. Europium luminescence enhancement in $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ powders prepared by direct combustion synthesis. *J. Appl. Phys.*, 101(3):36102, 2007.
- [6] Z. Zhu, D. Liu, H. Liu, G. Li, J. Du and Z. He. Fabrication and luminescence properties of $Al_2O_3 : Tb^{3+}$ microspheres via a microwave solvothermal route. *J. Lumin.*, 132(2):261, 2012.
- [7] E. Dörre, H. Hübner. *Aluminas Processing, Properties, and Applications*. Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- [8] Y. Kim, S.M. Lee, C.S. Park, S.L. Lee, M.Y. Lee. Substrate dependence on the optical properties of Al_2O_3 films grown by atomic layer deposition. *Appl Phys. Lett.*, 71:3604, 1997.

- [9] E.P. Gusev, M. Copel, E. Cartier, I.J.R. Baumvol, C. Krug, M.A. Gri-belyuk. High resolution depth profiling in ultrathin Al_2O_3 films on Si. *Appl Phys. Lett.*, 76:176, 2000.
- [10] A. Pillonet-Minardi, O. Marty, C. Bovier, C. Garapon, J. Mugnier. Optical and structural analysis of Eu^{3+} -doped alumina planar waveguides elaborated by the sol-gel process. *Opt. Mater.*, 16:9, 2001.
- [11] E. Yalamaç, A. Trapani and S. Akkurt. Sintering and microstructural investigation of $\gamma - \alpha$ alumina powders. *Eng. Sci. Technol. Int. J.*, 17(1):2, 2014.
- [12] K.A. Matori, L.C. Wah, M. Hashim, I. Ismail and M.H.M. Zaid . Phase Transformations of α -Alumina Made from Waste Aluminum via a Precipitation Technique. *J. Mol. Sci.*, 13:16812, 2012.
- [13] C.S. Nordahl and G.L. Messing . Sintering of α - Al_2O_3 -seeded nanocrystalline γ - Al_2O_3 powders. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22(4):415, 2012.
- [14] A. Navrotsky. Energetics of nanoparticle oxides: interplay between surface energy and polymorphism. *Geochem. Trans.*, 4:34, 2003.
- [15] A. Navrotsky. Energetics at the nanoscale: Impacts for geochemistry, the environment, and materials. *MRS Bull.*, 41(2):139, 2017.
- [16] J. Wrzyszczyk, W. Mista, D. Hreniak, W. Strek, M. Zawadzki and H. Grabowska. Preparation and optical properties of nanostructured europium-doped γ - Al_2O_3 . *J. Alloys Compd.*, 341(1):358, 2002.
- [17] I. Padilla-Rosales, R. Martinez-Martinez, G. Cabanas and C. Falcony . The effect of Bi^{3+} and Li^+ co-doping on the luminescence characteristics of Eu^{3+} -doped aluminum oxide films. *J. Lumin.*, 165:185, 2015.
- [18] N. Rakov and G.S. Maciel . Photoluminescence analysis of α - Al_2O_3 powders doped with Eu^{3+} and Eu^{2+} ions. *J. Lumin.*, 127(2):703, 2007.
- [19] E.F Huerta Cuevas, et al. Extended decay times for the photoluminescence of Eu^{3+} ions in aluminum oxide films through interactions with localized states. *Optical Materials*, 34:1139, 2012.

- [20] E. Martínez et al. Characterization of $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ Luminiscent Coatings Prepared by Spray Pyrolysis Technique. *phys. stat. sol.*, 220:677, 2000.
- [21] R.N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko. Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS. *Phys. Rev. Lett.*, 416:72, 1994.
- [22] R.N. Bhargava. The role of impurity in doped nanocrystals. *J. Lumin.*, 72-74(1):46, 1997.
- [23] E.T. Goldbourn, B. Kulkarni, R.N. Bhargava, J. Taylor, M. Libera. . *J. Lumin.*, 72-74:190, 1997.
- [24] I. Bilecka and M. Niederberger . Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis . *Nanoscale* 2, 8:1358, 2010.
- [25] Z. Zhu, et al. . Fabrication and luminescence properties of $Al_2O_3 : Tb^{3+}$ microspheres via a microwave solvothermal route. *J. Lumin.*, 132(2):261, 2012.
- [26] S-H. Dai, Y-F. Liu, Y-N. Lu and H-H. Min . Microwave solvothermal synthesis of Eu^{3+} -doped $(Y, Gd)_2O_3$ microspheres . *Powder Technol.*, 202(1):178, 2010.
- [27] D. Liu and Z. Zhu. Photoluminescence properties of the Eu-doped $\alpha-Al_2O_3$ microspheres. *J. Alloys Compd.*, 583:291, 2014.
- [28] H. Nikol T. Justel and C. Ronda. New de developments in the field of luminescent materials. *Angewandte Chemie*, 37(22):3084, 1998.
- [29] Daimei Chen Zhiguo Xia and Min Yang. Synthesis and luminescence properties of $YVO_4 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$ phosphor with enhanced photoluminescence by Bi^{3+} doping. *journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, 2009.
- [30] A. E. Esparza-García, M. García-Hipólito, M. A. Aguilar-Frutiis and C. Falcony. Cathodoluminescent and Photoluminescent Properties of Al_2O_3 Powders Doped with Eu. *phys. stat. sol. (a)*, 193(1):117, 2002.
- [31] G. Blasse, B.C. Grabmaier. *Luminescent Materials*. Springer-Verlag, 1994.

- [32] J. García Solé. *An Introduction of the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. John Willey & Sons., 2005.
- [33] Cess R. Ronda. *Luminescence: From Theory to Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 2008.
- [34] Dianran Yana, et al. An investigation of the corrosion behavior of Al_2O_3 -based ceramic composite coatings in dilute HCl solution. *Surface and Coatings Technology*, 141(1):1, 2001.
- [35] Nursen Avci, et al. Optical and structural properties of aluminium oxide thin films prepared by a non-aqueous sol-gel technique. *Surface and Coatings Technology*, 59(2):327, 2011.
- [36] Birsan, M., et al. Alumina based composites with possible medical applications. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 9(8):2634, 2007.
- [37] Yeonkyu Ko Siddhartha K. Pradhan, Philip J. Reucroft. Crystallinity of Al_2O_3 films deposited by metalorganic chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*, 176:382, 2004.
- [38] M.Aguilar-Frutis, et al. A study of the dielectric characteristics of aluminum oxide thin films deposited by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 389:200, 2001.
- [39] Guzmán-Mendoza, et al. . Structural characteristics of Al_2O_3 thin films prepared by spray pyrolysis. *Journal of Physics Condensed Matter*, 13(50):955, 2001.
- [40] B. Henderson and G.F. Inbusch. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Clarendon, 1989.
- [41] K. Binnemans. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. *Chem. Rev.*, 109:4283, 2009.
- [42] Brittany L. Hayes. *Microwave Synthesis*. CEM Publishing , 2002.
- [43] C. Gabriel, S. Gabriel, E.H. Halstead, B.S.J. Mingos, D.M.P. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating . *Chem. Soc. Rev.*, 27:213, 1998.

- [44] B.D. Cullity. *Elements of x-ray diffraction*. Addison Wesley Publishing Company , 1956.
- [45] Robert E. Dinnebier, Simon J. L. Billinge. *Powder Diffraction Theory and Practice*. The Royal Society of Chemistry (RSC) publishing, 1997.
- [46] Osiry Hernández Silva. *Structural study of transition metal nitroprussides*. PhD thesis, Centro de Investigación de Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, México, Diciembre 2015.
- [47] Joseph J.Goldstein. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Press, 1994.
- [48] D. B. Williams and C. Barry Carter. *Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Materials Science*. Springer , 2009.
- [49] Ray F. Egerton. *Physical Principles of Electron Microscopy; An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer , 2005.
- [50] Ian M. Watt. *The principles and practice of electron microscopy*. Cambridge University Press, 1997.
- [51] A. Le Bail, H. Duroy and J.L. Fourquet . Ab-initio structure determination of $LiSbWO_6$ by X-ray powder diffraction. *Mater. Res. Bull.*, 23:447, 1998.
- [52] L. Zhang, H. Jiu, Y. Fu, Y. Sun, Y. Wang. Preparation and photoluminescence enhancement of Li^+ , and Eu^{3+} co-doped YPO_4 hollow microspheres. *Journal of Rare Earths*, 31(5):449, 2013.
- [53] N. Rakov, F.E. Ramos, G. Hirata and M. Xiao . Strong photoluminescence and cathodoluminescence due to $f-f$ transitions in Eu^{3+} doped Al_2O_3 powders prepared by direct combustion synthesis and thin films deposited by laser ablation. *Appl. Phys. Lett.*, 83:272, 2003.
- [54] M.I.F. Macêdo, C.A. Bertran and C.C. Osawa. Kinetics of the $\gamma \rightarrow \alpha$ alumina phase transformation by quantitative X-ray diffraction. *J. Mater. Sci.*, 42(8):2830, 2007.
- [55] G. Hirata , N. Perea, M. Tejada, J.A. Gonzalez-Ortega and J.McKittrick . Luminescence study in Eu-doped aluminum oxide phosphors. *Opt. Mater.*, 27(7):1311, 2005.

- [56] M.A.F. Monteiro, H.F. Brito, M.C.F.C.M. Felinto, G.E.S. Brito, E.E.S. Teotonio, F.M. Vichi and R. Stefani. Photoluminescence behavior of Eu^{3+} ion doped into γ - and α -alumina systems prepared by combustion, ceramic and Pechini methods. *Microporous Mesoporous Mater.*, 108(1-3):237, 2008.
- [57] Tsybulya S V and Kryukova G N . Nanocrystalline transition aluminas: Nanostructure and features of x-ray powder diffraction patterns of low temperature Al_2O_3 polymorphs. *Phys. Rev. B*, 77:024112, 2008.
- [58] T.C. Chou and T.G. Nieh . Nucleation and Concurrent Anomalous Grain Growth of $\alpha - Al_2O_3$ During $\gamma - \alpha$ Phase Transformation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74:2270, 1991.
- [59] G. Paglia , et al. . Boehmite Derived γ -Alumina System. 1. Structural Evolution with Temperature, with the Identification and Structural Determination of a New Transition Phase, γ -Alumina. *Chem. Mater.*, 16(2):220, 2004.
- [60] N. Rakov and G.S Maciel. Photoluminescence analysis of $\alpha - Al_2O_3$ powders doped with Eu^{3+} and Eu^{2+} ions. *J. Lumin.*, 127(2):703, 2007.
- [61] M.S. Akselrod, et al. Fluorescent Aluminum Oxide Crystals for Volumetric Optical Data Storage and Imaging Applications. *Journal of Fluorescence*, 13(6):266, 2003.
- [62] M. García M. Aguilar-Frutis and C. Falcony. Optical and electrical prperties of aluminum oxide films deposited by spray pyrolysis. *Applied Physics Letters*, 72(17):1701, 1998.
- [63] M. Dejneka, E. Snitzer and R.E. Riman. Blue, green and red fluorescence and energy transfer of Eu^{3+} in fluoride glasses . *Journal of Luminescence*, 65:232, 1995.
- [64] T. Shi, J.A. Zhou and Q.H. Shen. . *Rare Metal Materials and Engineering*, 39:266, 2010.
- [65] M. Banski, A. Podhorodecki and J. Misiewicz . Influence of sol-gel matrices on the optical excitation of europium ions. *Mater. Sci.-Poland*, 28:210, 2010.

- [66] G.Blasse and B.C.Grabmaier. *Luminescent Materials*. Springer-Verlag, 1994.
- [67] F. Guangsheng, Z. Zizhong, Y. Yong, Y. Zhiping and L.Panlai. Effect of Eu_{3+} contents on structure and luminescence properties of $Na_3Bi_{2-x}(PO_4)_3 : xEu^{3+}$ and $Na_3Bi_{1-x}(PO_4)_2 : xEu^{3+}$ phosphors. *J. Rare Earths*, 34(9):857, 2016.
- [68] L. Chen, C-C. Lin, C-W. Yeh and R-S. Liu . Light Converting Inorganic Phosphors for White Light-Emitting Diodes. *Materials*, 3(3):2172, 2010.
- [69] N.C. George, K.A. Denault and R. Seshadri . Phosphors for Solid-State White Lighting. *Annu. Rev. Matter. Res.*, 43:481, 2011.
- [70] A. Patra, G.A. Baker and S.N. Baker . Synthesis and luminescence study of Eu^{3+} in Zn_2SiO_4 nanocrystals. *Opt. Mater.*, 27(1):15, 2004.
- [71] S. Murakami, M. Herren, D. Rau and M. Morita . Photoluminescence and decay profiles of undoped and Fe^{3+} , Eu^{3+} doped PLZT ceramics at low temperatures down to 10 K . *Inorg. Chim. Acta*, 300:1014, 2000.