



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y
TECNOLOGÍA AVANZADA
UNIDAD ALTAMIRA**

ELABORACIÓN DE POLVOS VITROCERAMICOS DE ($Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$)

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN TECNOLOGIA AVANZADA**

PRESENTA:

ING. DIANA GUADALUPE LOPEZ TORRES

DIRECTORES DE TESIS:

DR. FELIPE DE J. CARRILLO ROMO

DRA. ANTONIETA GARCÍA MURILLO



CD. Y PUERTO DE ALTAMIRA, TAM.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de Altamira el día 22 del mes Junio del año 2009, el (la) que suscribe Diana Guadalupe López Torres alumno (a) del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada con número de registro B060919, adscrito a CICATA-IPN Unidad Altamira, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de el Dr. Felipe de Jesús Carrillo Romo y Dra. Antonieta García Murillo y cede los derechos del trabajo intitulado **Elaboración de polvos vitrocerámicos ($Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$)** al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos de trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección sorche2@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Diana Guadalupe López Torres', is written over a horizontal line.

Ing. Diana Guadalupe López Torres



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACION DE DIRECTOR DE TESIS

México, D.F. a 17 de OCTUBRE del 2007

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-ALTAMIRA en su sesión Ordinaria No. RCP/013/07 celebrada el día 17 del mes de Octubre-07 conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

López Torres Diana Guadalupe
Apellido paterno materno nombre

Con registro:

B	0	6	0	9	1	9
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante al grado de: MAESTRIA EN TECNOLOGIA AVANZADA

Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:

1.-

"Elaboración de polvos Vitrocerámicos de (Y₂O₃ :Eu³⁺ / SiO₂)"

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:
Elaboración de síntesis para cerámico, silica y vitrocerámico, caracterización de los polvos obtenidos de síntesis para observación de sus propiedades ópticas.

2.- Se designa como Directores de Tesis a los C. Profesores:
Dr. Felipe de Jesús Carrillo Romo y Dra. Antonieta García Murillo

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en:
CICATA-IPN UNIDAD ALTAMIRA

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

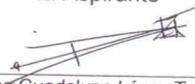
Directores de Tesis


Dra. Antonieta García Murillo


Dr. Felipe de Jesús Carrillo Romo

El Aspirante

El Presidente de Colegio


Diana Guadalupe López Torres


Dr. Felipe de Jesús Carrillo Romo


CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA
DEL I. P. N.
UNIDAD ALTAMIRA



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Altamira, Tamps. siendo las 8:00 horas del día 22 del mes de Junio del 2008 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA IPN UA para examinar la tesis de titulada:

"Elaboración de Polvos Vitrocerámicos de $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ "

Presentada por el alumno:

López Torres Diana Guadalupe
Apellido paterno Apellido materno Nombre(s)
Con registro:

B	0	6	0	9	1	9
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRIA EN TECNOLOGIA AVANZADA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.,

LA COMISIÓN REVISORA

Director de tesis

Dr. Felipe de Jesús Carrillo Romo

Director de tesis

Dra. Antonieta García Murillo

Dra. Aidé Minerva Torres Huerta

Dr. Miguel Domínguez Crespo

Dr. Vicente Garibay Febles

Dr. Abelardo I. Flores Vela

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA
DEL I.P.N.
UNIDAD ALTAMIRA

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

Dr. Felipe de Jesús Carrillo Romo

DEDICATORIA

A mi esposo

Ruben gracias por tenerme paciencia en este tiempo y por apoyarme en las buenas y las malas. Te amo.

A mis hijos

Especialmente a ustedes que son lo más importante en mi vida, gracias por todo el tiempo que no les he dedicado y no he tenido ningún reproche de ustedes.

A mi familia

Les agradezco a mis suegros por todo el tiempo que invirtieron en mí y en cuidar a mis hijos sin ellos no hubiera podido terminar esta etapa de mi vida.

A mis Amigos

Gracias por su apoyo incondicional. Es poco lo que les puedo decir, muchas gracias por todo. Panuncio, Claudia, Jorge, Víctor y Katia.

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Politécnico Nacional y al Cicata Altamira por ser la escuela que me dio la oportunidad de continuar con mis estudios.

A mis asesores:

Dr. Felipe de Jesús Carrillo Romo y Dra. Antonieta García Murillo, Gracias por el apoyo incondicional que me brindaron en este trabajo.

A mi comité Tutorial:

Dra. Aidé Minerva Torres Huerta, Dr. Miguel Domínguez Crespo y Dr. Abelardo Flores Vela. Gracias por sus observaciones en esta tesis que enriquecieron con sus comentarios y observaciones.

Dr. Vicente Garibay Febles y al Instituto mexicano del petróleo (IMP) por su amable apoyo y disponibilidad en la caracterización de este trabajo.

Dr. Elder de la Rosa y al centro de investigación en óptica (CIO) se le agradece por el apoyo incondicional que nos brindaron en la caracterización.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS

ÍNDICE DE FIGURAS

RESUMEN

ABSTRACT

INTRODUCCIÓN	15
CAPÍTULO I Antecedentes	17
CAPÍTULO II MÉTODO SOL-GEL	20
2.0 Química del proceso Sol-Gel	20
2.1 Mecanismo de precursores en solución	24
2.1.1 Hidrólisis	24
2.1.2 Condensación	25
2.2 Geles poliméricos	26
2.3 Transición del gel al cerámico	27
2.3.1 Gel	27
2.3.2 Gelificación	28
2.3.3 Secado del gel	28
2.3.4 Tratamiento térmico y densificación	28
2.4 Sistemas multicomponentes obtenidos por el proceso sol-gel	28
2.4.1 Dopaje	29
2.5 Óxidos mixtos o sistemas multicomponentes	29
2.6 Materiales de estudio	30
2.7 La sílice u óxido de silicio (SiO₂)	30
2.8 La itria u óxido de itrio (Y₂O₃)	32
2.9 Descripción de la forma cúbica de la itria	32
CAPITULO III LUMINISCENCIA	34
3.1 Generalidades	34
3.2 Luminiscencia en lantánidos	34
3.2.1 Estructura	34
3.3 Propiedades generales de los lantánidos trivalentes.	37
3.4 Mecanismos de excitación de las TR³⁺. Niveles de Energía	40
3.4.1 Excitación directa	41

3.4.2 Excitación indirecta	41
3.5 Propiedades Ópticas del Eu^{3+}	44
3.6 Propiedades Ópticas del $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	45
3.6.1 Propiedades espectrales	46
3.6.2 El tiempo de decaimiento de la luminiscencia	48
CAPÍTULO IV DESARROLLO EXPERIMENTAL	49
Introducción	49
4.1 Descripción del proceso de síntesis $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Cerámico)	50
4.2 Descripción del proceso de síntesis del sol de Silice (Cerámico)	52
4.3 Preparación del vitrocerámico Ruta 1 y 2	54
4.4 Preparación de Polvos	55
4.5 Caracterización	57
4.5.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)	57
4.5.2 Difracción de Rayos X	58
4.5.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	58
4.5.4 Microscopia Electrónica de Transmisión Convencional (TEM) y Alta Resolución (HRTEM)	59
4.5.5 Fotoluminiscencia UV-VIS	59
CAPITULO V RESULTADO Y DISCUSIÓN	61
5.1 Estudio del $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ mediante Espectrofotometría de Infrarrojo (FT-IR).	69
5.2 Estudio Microestructural y Morfológico	69
5.2.1 Análisis del $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	69
5.2.2 Análisis del SiO_2	74
5.2.3 Análisis del polvo vitrocerámico (PS) de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2$ (Polvo-Sol)	78
5.2.4 Análisis del polvo vitrocerámico (SS) de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2$ (Sol-Sol)	82
5.2.5 Estructura del vitrocerámico PS vs SS	88
5.3 Propiedades luminiscentes	90
Conclusiones	97
Anexos	99
Bibliografía	101

LISTA DE FIGURAS

No. Figura	Descripción	Páginas
2.1	Etapas del proceso sol-gel	23
2.2	Representación de la estructura de la fluorita MO_2	33
2.3	Cubos unitarios representando vacancias	33
2.4	Representación de dos sitios de coordinación de los cationes dentro de la estructura cúbica $C-M_2O_3$.	34
3.1	Ilustración de una trampa isoelectrónica representada por una elipse. Las energías de banda de conducción y de valencia en el Gap son representadas por E_c y E_v respectivamente. También se ilustran las bandas de aceptación (trampa de huecos) y donación (trampa de electrones) debidas a la presencia de los núcleos isoelectrónicos.	40
3.2	Núcleo de trampa isoelectrónica excitada directamente por un fotón con energía E_p	41
3.3	Excitación directa de un núcleo isoelectrónico por un electrón caliente	41
3.4	Un electrón en la banda de valencia sube a la banda de conducción dejando así un par de electrón y hueco en la región del núcleo isoelectrónico.	42
3.5	El electrón es capturado por la trampa isoelectrónica y esta se carga negativamente	42
3.6	Creación de un par ligado electrón – hueco por la trampa isoelectrónica cargada negativamente	42
3.9	Un electrón en la banda de conducción transfiere su energía a los niveles internos $4f n$ al ser capturado por un hueco en la trampa isoelectrónica.	43
3.10	Modelo de excitación del ión Eu^{3+}	43
3.11	Espectro excitado en la región ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ de $(Y_{0.995} Eu_{0.005})_2O_3$ en 4.2 K ($\lambda=611.25$ nm (C_2)).	44

4.1	Equipo empleado en la síntesis del $Y_2O_3:Eu^{3+}$	45
4.2	Proceso de síntesis del $Y_2O_3:Eu^{3+}$	47
4.3	Diagrama ternario indicando la razón molar de etanol, TEOS y H_2O para obtener diferentes tipos de productos.	51
4.4	Proceso de síntesis del SiO_2	52
	Proceso de síntesis del $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ (SS)	
4.5		53
	Proceso de síntesis del $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ (PS)	
4.6		53
	Equipo utilizado para el secado de las muestras	
4.7		54
	Equipo utilizado durante el sinterizado de las muestras tratadas a 300, 500 y 700 °C	
4.8		57
	Diagrama experimental para la obtención de espectros de emisión	
4.9		60
	Espectrogramas FT- IR del cerámico ($Y_2O_3:Eu^{3+}$) posterior a un tratamiento térmico a 300, 500 y 700 °C	
5.1		62
	Espectrogramas FT- IR de SiO_2 obtenidos a 300 (a), 500 (b) y 700 °C (c).	
5.2		64
	Espectrogramas FT- IR de polvos vitrocerámicos $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ (PS) obtenidos a 300, 500 y 700 °C	
5.3		65
	Espectrogramas FT- IR de polvos vitrocerámicos $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ (SS) obtenidos a 300, 500 y 700 °C	
5.4		66
	Difractogramas de Rayos X de polvos de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ calcinados a 300 °C, 500 b) y 700 °C c).	
5.5		70
	Micrografías de barrido de polvos de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ calcinados a 300 °C a), 500 °C b) y 700 °C c).	
5.6		72
	Micrografías electrónicas de transmisión convencional a) y de alta resolución b) de los polvos de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ y transformadas de Fourier de los planos [2 0 0] (b) (c) y [4 1 1] (d) (e).	
5.7		74
	Difractogramas de Rayos X de polvos de SiO_2 calcinados a 300 °C a), 500 °C b) y 700 °C c).	
5.8		75
	Micrografías de barrido de polvos de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ calcinados a 300 °C a), 500 °C b) y 700 °C c)	
5.9		76
	Difractogramas DRX de polvos de $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ calcinados a 300 °C a), 500 °C b) y 700 °C c).	
5.10		77
	Micrografías de polvos PS calcinados a 300 a), 500 b) y 700 °C c).	
5.11		82
	Micrografías MET de polvos PS: $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ calcinados a 700 °C.	
5.12		82

5.13	Difractogramas de Rayos X de polvos de $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ SS calcinados a 300, 500 y 700 °C.	83
5.14	Micrográficas de barrido de polvos SS de $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ calcinados a 300 °C a), 500 °C b) y 700 °C c).	86
5.15	Micrográficas electrónicas de transmisión convencional a) y de alta resolución b) de los polvos SS de $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ y transformadas de Fourier de los planos [2 1 1] (c) (d) y [2 0 0] (e) (f).	86
5.16	Espectros de fotoluminiscencia de polvos de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ calcinados a 300 a), 500 b) y 700 °C c).	87
5.17	Espectros de fotoluminiscencia de polvos PS de $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ calcinados a 300 a), 500 b) y 700 °C c).	91
5.18	Espectros de fotoluminiscencia de polvos SS de $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ calcinados a 300 a), 500 b) y 700 °C c)	91
5.19	Espectros de fotoluminiscencia de los polvos $Y_2O_3:Eu^{3+}$, SS y PS tratados térmicamente 1 h a 700 °C, $\lambda_{exc}=260$ nm.	93
5.20	Tiempos de vida media de la banda de emisión de 611 nm para los polvos PS (a), SS (b) y Y_2O_3 (c) calcinados a 700 °C por 1 h.	96

LISTA DE TABLAS

No. Tabla	Descripción	Página
2.1	Ventajas y desventajas del proceso sol-gel	36
3.1	Tipos de luminiscencia	36
3.2	Configuración electrónica para los átomos lantánidos en las distintas etapas de ionización	39
5.1	Diferencias en las posiciones de las bandas de absorción IR en los polvos de Y_2O_3 , PS y SS.	68

RESUMEN

Sistemas de Y_2O_3/SiO_2 dopados con el ion Eu^{3+} fueron sintetizados utilizando óxido de itrio y TEOS para producir nanopartículas vitrocerámicas. El sistema vitrocerámico de fósforos se preparó teniendo en cuenta dos metodologías, la primera (PS) empleando la cerámica cristalizada en el SiO_2 (sol), y la segunda (SS) cristalizando de manera directa el $Y_2O_3:Eu^{3+}$ en la matriz vítrea, el sistema puro de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ también fue sintetizado como referencia para: Los sistemas vitrocerámicos se caracterizaron por medio de difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja, Microscopia Electrónica de Barrido, (MEB), Microscopia Electrónica de Transmisión (METC) y de Alta Resolución (TEMAR). Los estudios estructurales sugieren la formación de la estructura cúbica de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ después de haber sido sinterizados, a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h para los polvos PS y SS. Sin embargo, un tratamiento térmico a $700\text{ }^\circ\text{C}$ permite la formación de nanopartículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ con un intervalo del tamaño promedio de partícula de entre 100 nm y nanocristales con un tamaño promedio de 9 y 10 nm para los polvos PS y SS respectivamente. La medida de las propiedades luminiscentes de los polvos de $Y_2O_3:Eu^{3+}$, PS y SS sometidas a un tratamiento térmico a $700\text{ }^\circ\text{C}$ muestran las emisiones $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ características de los iones de Eu^{3+} dentro de los vitrocerámicos del óxido de itrio. Estos espectros de PL revelan en cierta medida el ambiente local de los iones Eu^{3+} alrededor de las nanopartículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$, PS y SS, indicando que los polvos (SS) exhiben mayores propiedades de luminiscencia en comparación con los de (PS) y de $Y_2O_3:Eu^{3+}$, esto podría estar relacionado con el ambiente del europio siendo mucho más simétrico para el vitrocerámico (SS) constituido con nanocristales de óxido de itrio en comparación con los nanopolvos (PS).

ABSTRACT

$\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ doped Eu^{3+} systems were synthesized using yttrium oxide and TEOS in order to produce glass ceramic nanoparticles. The glass ceramic phosphor system was prepared taking into account two methodologies, the first one (PS) using the crystallized ceramic added into the SiO_2 *sol*, and the second one (SS) crystallizing directly the $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ into the glass matrix, the $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ pure system was also prepared as a reference. Glass ceramic systems were characterized by means of X-ray diffraction, IR spectroscopy, SEM, CTEM and HRTEM. The structural studies suggest the formation of cubic $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ annealed at 500 °C for 1 h for PS and SS powders. However, a thermal treatment at 700 °C allows the formation of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2$ nanocrystals with an average size of 10 nm and 9 nm for the PS and SS powders respectively. The luminescent properties measured for ceramic, PS and SS powders heat-treated at 700 °C show the characteristic $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ emissions of Eu^{3+} ions in yttrium oxide glass ceramics. The luminescent properties revealed a strong enhancement of the signal emitted for SS nanopowder: ~220% higher than the signal emitted for PS, and ~170% higher than uncoated Y_2O_3 . This strong enhancement confirms the importance of silica coating and the preparation method.

INTRODUCCION

Durante las últimas décadas, el método sol-gel ha sido la base para el desarrollo de nuevos materiales, y el descubrimiento de nuevas propiedades en materiales ya conocidos.

El proceso sol gel consiste en la obtención de óxidos inorgánicos a partir de alcóxidos orgánicos de metales tales como Si, Zr, Y, Al, etc., los cuales se forman por medio de la hidrolización de dichos precursores, los cuales sufren de una policondensación, para posteriormente ser deshidratados y consolidados a altas temperaturas.

Sin embargo, a pesar de la relativa simplicidad del proceso aún quedan muchas cuestiones sin resolver, incluso en los casos más sencillos o más estudiados. Una de las reacciones más ampliamente estudiadas, es la referente a la hidrólisis y condensación del tetraetilortosilicato (TEOS), la cual ha sido la más estudiada debido a los distintos factores que están involucrados en la gelificación de esta molécula hidrolizada como lo son: el tiempo en que experimenta su gelificación y que se encuentra en función del pH, temperatura, iones presentes etc. Estas condiciones permiten diseñar materiales para aplicaciones específicas. Actualmente se investiga la aplicación de los materiales luminiscentes, en el desarrollo de materiales para imageneología médica, seguridad, ciencia e industria [1]. Dentro de estas aplicaciones se tiene la necesidad de disponer de materiales centellantes de alta densidad para imágenes de rayos X de alta resolución. Gracias a que estos materiales luminiscentes pueden absorber radiación eficientemente y convertirla en energía con longitudes de onda ubicadas en la región del espectro visible con y rendimientos de centelleo elevados, así como baja post-luminiscencia.

La luminiscencia se produce debido a diversos tipos de energía, por ejemplo: la fotoluminiscencia, generada por radiación electromagnética (ultravioleta); la cátodoluminiscencia, por una barra energética de electrones; la electroluminiscencia, por un voltaje eléctrico; la triboluminiscencia, por energía mecánica; el centelleamiento luminoso, por radiación X; la quimioluminiscencia, por la energía de la reacción química y la termoluminiscencia, por excitación térmica [2].

En los últimos años, se han realizado grandes esfuerzos para desarrollar películas luminiscentes de óxidos de alta calidad. Tal es el caso de las excelentes propiedades

luminiscentes que presentan dichos óxidos cuando se encuentran dopados con óxidos de tierras raras TR (Eu^{3+} , Tb^{3+} , etc.) [3]. La composición de los materiales nanoestructurados de una matriz vítrea anfitriona (SiO_2) y un nanocrystal han activado un nuevo campo de investigación, dado a que este tipo de materiales nanoestructurados poseen composiciones interesantes con propiedades optoelectrónicas diversas.

El estudio de las propiedades ópticas con evolución microestructural en vidrios, tratados térmicamente, para conformar vitrocerámicos, son de interés tanto científico como tecnológico. No obstante, el análisis de la evolución de algunas propiedades físicas en función de diferentes estados de cristalización controlada no está aún reportado y sus resultados serían directamente aplicables en los procesos de producción de nuevos materiales vitrocerámicos destinados al área de la óptica [4].

Uno de los objetivos propuestos para la presente Tesis de Maestría, fue establecer la metodología de síntesis del cerámico ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) en su forma vitrocerámica ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2$). La elección de ambos precursores está motivada por las propiedades de luminiscencia del sistema silice- itrio que forman al combinarse. En este estudio se sintetizaron polvos vitrocerámicos dopados con el ion Eu^{3+} con el objetivo de establecer una metodología de síntesis reproducible en cuanto a la elaboración de matrices vitrocerámicas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2$ en forma de polvos empleando los procesos sol-gel y precipitación (nanocompuestos dentro de una matriz vítrea SiO_2). Esto con la finalidad de hacer un estudio comparable en cuanto a propiedades luminiscentes y poder establecer cuál sería más viable económicamente.

Capítulo 1

Antecedentes

La vía de síntesis de este tipo de materiales se basa en la química del proceso sol-gel, mismo que tiene sus orígenes en el estudio de coloides, y remonta sus inicios hacia el año 1861. Dos décadas atrás (1845) Selmi [5] produjo soles de cloruro de plata y observó que las soluciones salinas, afectaban de manera directa y en grandes proporciones, a la estabilidad de los coloides. Los principios de esta técnica, han sido utilizados por diversos investigadores durante muchas décadas, sin embargo a pesar de ser un proceso descubierto a principios del siglo XIX, no fue muy aceptado, hasta su nueva incursión en el campo de la investigación durante los años 30's [6].

El desarrollo de nuevos materiales con aplicaciones nanotecnológicas está basada en la óptima generación de sus componentes estructurales, y hasta ahora estos estudios se han enfocado en entender y aplicar las propiedades que estos exhiben, más que en obtener un método de producción de nanomateriales a gran escala. Sin embargo, es importante señalar que las propiedades, formas y composición de dichos materiales dependen en gran medida de su proceso de elaboración. Esto lleva a una necesidad importante para la generación de nuevas rutas de síntesis que permitan la elaboración de la matrices tanto cerámico como vitrocerámico con tamaños nanométricos.

Hay una variedad de métodos físicos y químicos para la producción de nanocristales cerámicos. Estos incluyen la síntesis mediante el método sol-gel [7,8] vaporización con láser, el procesamiento de plasma [9], mecosíntesis [10], copolímerización [11] y técnicas de pulverización catódica. Independientemente del método de preparación, dos objetivos principales se asocian generalmente con la preparación de nanocristales: (1) diámetros pequeños (<100 nm) y (2) distribución estrecha de tamaño de las partículas. Diámetros pequeños se prefieren porque por encima de 100 nm, las propiedades tienden a corresponder con las de los materiales a granel.

Otros procesos como la condensación y la evaporación implican la condensación de metal o vapores de óxido metálico para formar nanocristales de óxidos metálicos. Scandan y colaboradores reportaron la preparación de nanocristales de Y_2O_3 por evaporación del itrio metálico en un crisol de tungsteno en helio [12]. Las nanopartículas de itria fueron primero condensadas en una cámara llena de nitrógeno líquido y posteriormente oxidadas sustituyendo lentamente la atmósfera del gas inerte por oxígeno. Las nanopartículas se oxidaron y fueron tratadas térmicamente a $200^\circ C$ con un flujo de oxígeno puro para completar el proceso de oxidación. El promedio del tamaño de las partículas fue de 7 nm. El análisis de difracción de rayos X reveló que las nanopartículas se encontraban en la fase monoclinica atribuyéndose este, al efecto Gibbs-Thompson.

En 1992, Gunther y Kumpmann reportaron la preparación de nanocristales Y_2O_3 utilizando un haz de electrones como fuente para evaporar el material sólido [13]. La vaporización con láser de sólidos en un reactor de gas inerte se reportó en 1982[14]. Por ejemplo la muestra se calienta a nivel local, lo que da lugar a la vaporización. El vapor se enfría por las colisiones con las moléculas de gas inerte y la consiguiente super saturación resulta en la formación de nanopartículas. Eilers [15] utilizó un láser de CO_2 como fuente para evaporar los óxidos de metal grueso de ZnO_2 , Y_2O_3 , y ZrO_2 para producir nanocristales en forma reproducible con una distribución estrecha de tamaños de partícula.

El método de precipitaciones homogéneo ha permitido de igual manera la preparación de nanocristales de Y_2O_3 . La solución de itrio se preparó a partir de itrio disuelto en una cantidad estequiométrica de ácido nítrico diluido. Con siguiéndose posteriormente y esto en un medio acuoso con ácido tricloroacético la precipitación. Durante el proceso una gran concentración de gradientes produjo una amplia distribución de tamaños de partículas. El método sol-gel utilizado por Sordelet y Akinc [16] condujo a la precipitación gradual y produciéndose a su vez partículas esféricas con un diámetro inferior a $0,1 \mu m$.

Vogt [17] preparó nanopartículas de óxido de itrio en fase monoclinica partiendo del material a granel o bulto y vaporizándolo en la llama de un plasma de argón. Posterior a

Sol-Gel

un enfriamiento en atmósfera de hidrógeno, las nanopartículas Y_2O_3 presentaron un diámetro promedio de 21 nm.

Por otra parte, el proceso sol-gel involucra reacciones controladas de precipitación en las que las partículas se encuentran dispersas en una solución de coloides. Varios informes de preparación de nanocristales cerámicos por el método sol-gel han sido publicados. Bhargava y colaboradores [18] prepararon nanocristales dopados $Y_2O_3:Tb$ por el método sol-gel, presentando distribución de tamaño de cristal con intervalos de 25 a 55 Å. Algunas de las ventajas que proporciona el método sol-gel, son la alta homogeneidad en los productos obtenidos comparado con los métodos convencionales, bajas temperaturas de síntesis, formación de nuevos materiales y dopados homogéneos, estas características son esenciales para la elaboración de vitrocerámicos. Y como desventajas se pueden mencionar los altos costos de los precursores de tipo alcóxido y en ocasiones largo procesos de síntesis.

Esta metodología fue utilizada para la elaboración de matrices vitrocerámicas de óxido de itrio dopadas con el ion Eu^{3+} mediante dos rutas: adición del $Y_2O_3:Eu^{3+}$ en un sol de sílice (PS) y la formación de un polvo a partir de un sol de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ y un sol de sílice (SS), obteniendo como resultado una metodología reproducible, con reducción de tiempo de síntesis así como de costos. Las características de los polvos obtenidos PS y SS representan materiales luminiscentes con propiedades prometedoras caracterizados por presentar tamaños de aglomerados en el orden de los 100 nm y de cristal de 7 a 20 nm respectivamente.

Capítulo II.

Método Sol – Gel

El proceso sol gel es una vía bien adaptada para la síntesis de materiales cerámicos y vitrocerámicos de alta pureza, por esa razón es la metodología utilizada para la síntesis de materiales dentro de esta investigación. En el presente capítulo se describirán las bases de este método con sus ventajas, antecedentes, aspectos relacionados con la química del proceso y precursores empleados para la síntesis de materiales vitrocerámicos.

2.0 QUÍMICA DEL PROCESO SOL-GEL. Generalidades

El proceso sol-gel es utilizado para la preparación de vidrios y óxidos inorgánicos por métodos químicos donde los compuestos precursores pueden ser sales inorgánicas o compuestos metal-orgánicos [19].

La palabra “sol” describe la dispersión de coloides en líquidos. Los coloides pueden ser descritos como partículas sólidas de diámetros comprendidos entre los 20 y 200 nm. Cuando aumenta suficientemente la viscosidad de un sol, normalmente a través de la pérdida parcial de la fase líquida, éste se hace rígido. Este material rígido es denominado “gel”.

Probablemente, los geles inorgánicos más ampliamente estudiados sean los geles de sílice y silicatos [20]. De hecho Thomas Graham realizó en 1864 amplias investigaciones del gel de sílice. En 1679, se obtuvo un vidrio uniforme de color rubí oro, (dispersión de coloides en un vidrio) que puede ser considerado como el primer material realizado mediante el proceso sol-gel [2].

Los primeros productos comerciales aparecieron en el mercado hacia el año 1953. Un ejemplo de estos primeros productos fue la comercialización a gran escala de espejos de automóviles ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$) en 1959 y continuó con la producción de recubrimientos anti reflexión ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$) en 1964. A partir de entonces, la comercialización de nuevos productos ha aumentado notablemente [21]. El principal motivo para el desarrollo de este proceso es debido a que muchos de los vidrios obtenidos poseen una

composición química idéntica con respecto a los vidrios obtenidos convencionalmente, es decir, mediante la fusión del óxido respectivo y posterior enfriamiento.

El proceso “sol-gel” no involucra la fusión de mezclas de materiales en sólido sino que se produce la mezcla de soluciones líquidas, generalmente a temperatura ambiente, las cuales reaccionan vía hidrólisis y polimerización y posterior deshidratación originando el gel sólido. El xerogel se libera de la mayor parte de los constituyentes orgánicos e hidroxilos para así densificar y dar lugar al vidrio. Frecuentemente la temperatura que se necesita para la conversión del gel en vidrio no excede de la temperatura de transición vítrea.

El proceso sol-gel apareció antes del siglo XX como una nueva metodología de síntesis química del vidrio. Este permite por un procedimiento de polimerización de precursores moleculares en solución, de obtener materiales vitrosos sin necesidad de pasar por la etapa de fusión de las materias primas de altas temperaturas. Este proceso se ha extendido a la preparación de diversos materiales no vitrosos [22].

Ventajas y desventajas del método sol-gel.

Ventajas	Desventajas
Alta homogeneidad de los productos	Alto costo de los precursores.
Bajas temperaturas de preparación: • Ahorro de energía. • Minimiza las pérdidas por evaporación. • Sistemas formados por fases mejor distribuidas.	Largos procesos de síntesis.
Formación de nuevos materiales amorfos por fuera del rango normal de temperaturas de obtención.	Poros finos residuales.
Formación de fases cristalinas a partir de los nuevos materiales amorfos.	Presencia de grupos residuales hidroxilo
Mejores productos cristalinos a partir de las propiedades especiales de los geles.	Carbón residual.
Obtención de películas delgadas depositadas en sustratos de diferente naturaleza, formas y tamaños y de calidad óptica.	
Posibilidad de dopaje controlado y homogéneo	

Tabla 2.1. Ventajas y desventajas del proceso sol-gel

Este proceso relativamente, permite controlar la estequiometría y conferir una gran pureza al material obtenido, así como una gran homogeneidad del sol a escala molecular e incluso atómica, otras ventajas se presenta en la Tabla 2.1. El proceso sol-gel permite la fabricación de materiales compósitos masivos nanoestructurados por separación de fase, por ejemplo el sistema sílice-zirconia [23]. Actualmente, el método sol-gel ha sido muy utilizado para realizar materiales con diversas aplicaciones tecnológicas en función de su composición y propiedades [24].

El proceso sol-gel consiste en obtener una solución estable “sol” la cual contiene los precursores moleculares que evoluciona por medio de una serie de reacciones químicas de hidrólisis y condensación, con el propósito de dar rigidez a una estructura en tres dimensiones “gel” en el que reside el solvente inicial [25].

El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual, y a partir de las cuales se formará un sólido inorgánico después de haberse sometido a la etapa de densificación mediante una serie de tratamientos térmicos[26]. La Figura 2.1 muestra las etapas involucradas dentro de este proceso, así como los productos que pueden obtenerse.

La química sol-gel se presenta como una opción para preparar materiales, a los cuales se les puede introducir un ion dopante a nivel molecular y de esta forma producir matrices activas. En el método sol-gel se favorece una mejor cristalinidad de materiales con estructuras más compactas formadas con partículas de tamaños más pequeños.

Estas características tienen importancia, ya que dictarán las propiedades físicas y luminiscentes. Un ejemplo de ello es el incremento en la intensidad de la luminiscencia favorecida principalmente por la alta densificación y la composición del material [27].

Se pueden distinguir dos tipos principales de precursores químicos: sales metálicas o alcóxidos [19]. La agregación o la polimerización de estos precursores conducen a una red tridimensional interconectada y estable, llamado gel. La vía mineral (precipitación) consiste en dispersar los cationes metálicos dentro de un medio acuosa con el propósito de que estos se hidrolicen para formar enlaces metal-oxígeno.

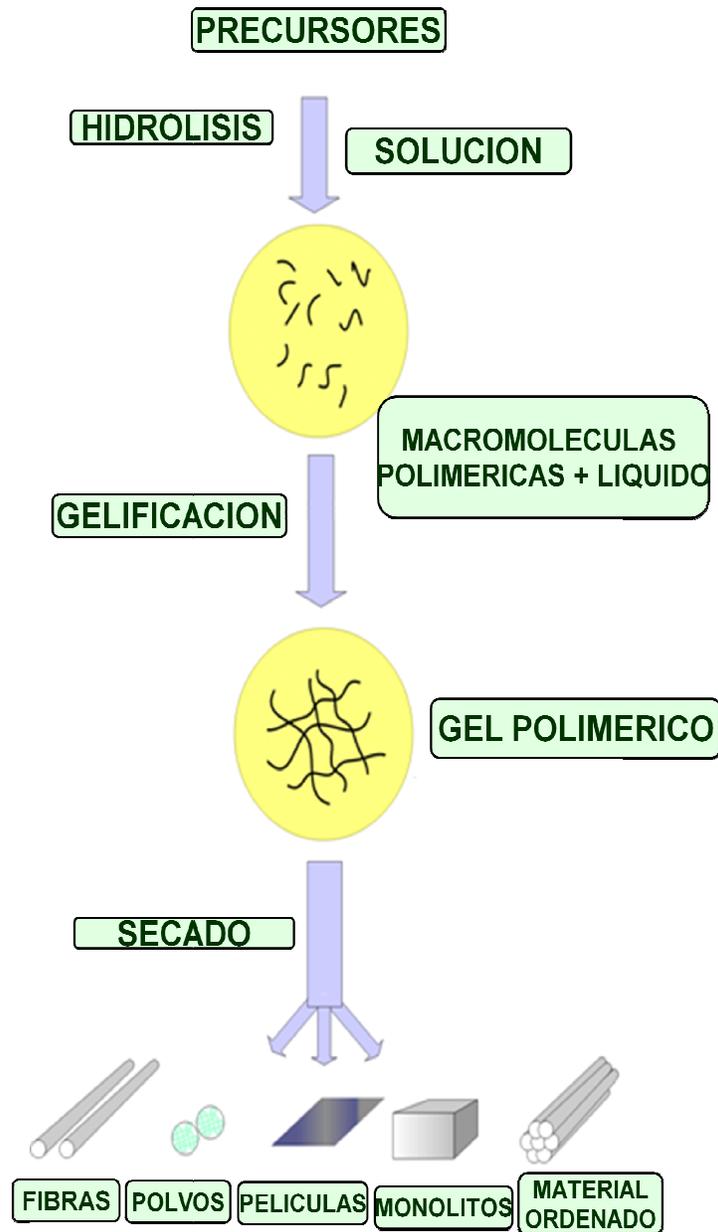


figura 2.1. Etapas involucradas dentro de este proceso del proceso sol-gel

Esta vía conduce principalmente a sistemas coloidales dentro de los cuales la proporción de cargas eléctricas en el seno de la suspensión determina el mecanismo de agregación que lleva a la obtención de un gel [28]. La vía mineral y la vía organometálica, donde

los principios son presentados a continuación, han sido empleadas para la síntesis del $Y_2O_3:Eu^{3+}$ y el $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ (PS y SS) respectivamente.

2.1 Mecanismos de precursores en solución

Por la vía organometálica, la síntesis se efectúa a partir de alcóxidos, que son precursores organometálicos, de fórmula $M(OR)_n$ donde M es un metal y R es un grupo orgánico alquilo de fórmula C_nH_{2n+1} . Uno de los intereses de esta vía es que los precursores se encuentran disponibles para un gran número de metales y no metales. Estos pueden ser líquidos o bien sólidos. En este último caso, los precursores son en su mayoría solubles en los solventes comunes. Las reacciones químicas son desencadenadas cuando los precursores se encuentran en contacto con el agua o bien grupos OH. En primer lugar interviene la hidrólisis de los grupos alquilo, posteriormente se presenta la condensación (polimerización) de los productos hidrolizados que conduce a la gelificación del sistema.

El sol se caracteriza por ser una suspensión estable de pequeñas partículas coloidales. Las partículas son tan pequeñas que su peso es despreciable comparado con las fuerzas fluctuantes provenientes del líquido, lo cual impide la sedimentación. Por otro lado, en el gel, los alcóxidos hidratados se condensan en un polímero, cuya cadena principal consiste de iones óxidos y metálicos alternativos. El resultado es una red porosa percolada en todo el volumen del líquido, lo que le da rigidez [29]. En las reacciones de hidrólisis y condensación de los precursores (alcóxidos o sales metálicas) a continuación se describen los siguientes mecanismos [30,19].

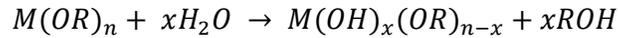
2.1.1 Hidrólisis

El proceso inicia con la mezcla de los precursores (los más comunes son los alcóxidos metálicos y las sales metálicas, los cuales tienen similitudes en las reacciones de hidrólisis y condensación) en un solvente (generalmente alcohol) y agua a temperatura ambiente o ligeramente superior. Pueden usarse ácidos o bases como catalizadores.

Los alcóxidos metálicos son de gran interés químico por la habilidad de sus ligaduras para estabilizar los metales en estados oxidados, ya que reaccionan fácilmente con el agua. Ofrecen la posibilidad de formar complejos estables por coordinación intermolecular. Su gran flexibilidad en las reacciones los hacen adecuados como

precursores en la elaboración de materiales por sol-gel, los cuales requiere de una adecuada solubilidad [31].

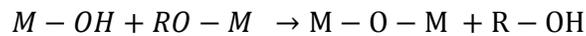
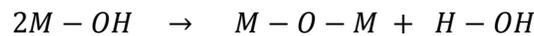
La hidrólisis de un precursor organometálico genera la formación de un grupo alcohol R-OH. La reacción se repite sobre cada grupo OR unido al átomo metálico y puede escribirse:



Se puede observar que la relación de hidrólisis corresponde a $W = [H_2O]/[M(OR)_n]$. Se puede fijar igual a n a fin de que la hidrólisis sea la más completa posible. Este es un parámetro que será discutido más adelante.

2.1.2 Condensación

La reacción de condensación puede ocurrir entre los diferentes grupos. La condensación de los grupos M-OH entre ellos tiene como consecuencia la expulsión de agua H-OH, mientras que la condensación de los grupos M-OH en combinación con los grupos no hidrolizados restantes M-OR libera grupos alcohol R-OH. Las reacciones se pueden escribir como sigue:

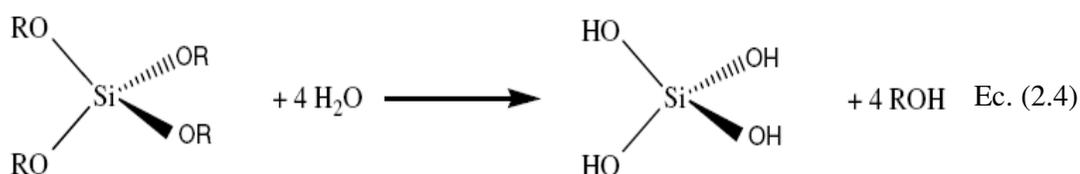


Las reacciones de polimerización son generalmente interrumpidas a causa del volumen estérico de los grupos alquilo, conduciendo a cadenas poliméricas relativamente pequeñas. La velocidad de gelificación es muy variable y depende de numerosos parámetros como tipo y concentración del alcóxido, temperatura, pH, número de coordinación del metal utilizado, concentración del agente acomplejante y la naturaleza del solvente [32]. Todos estos parámetros tendrán una fuerte influencia en la microestructura final de los geles.

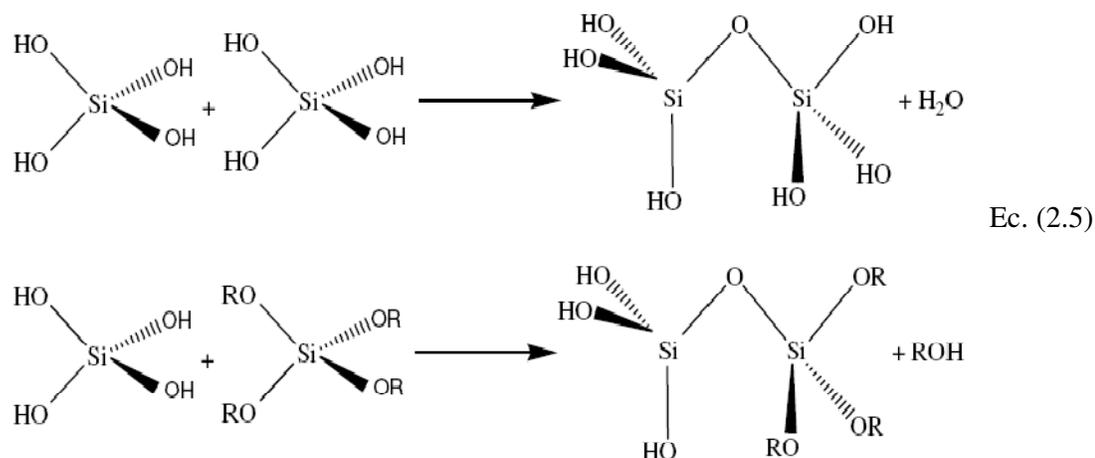
Como se dijo anteriormente en función del tipo de precursor se pueden identificar dos familias de geles: geles coloidales y geles poliméricos. Para este estudio se describirá únicamente esta última familia.

2.2 Geles poliméricos (caso del SiO₂)

La síntesis de estos geles se efectúa generalmente utilizando alcóxidos (Ec.2.4) [33]. Para ilustrar las reacciones que ocurren en presencia de alcohol y agua, se tomará como ejemplo el caso del tetraetilortosilicato, Si(OC₂H₅)₄ o Si(OEt)₄, que constituye un sistema modelo para la polimerización inorgánica [19]. La hidrólisis es una reacción de sustitución nucleofílica. Esta reacción se repite en cada grupo OR de la molécula y conduce a la formación de grupos silanol (Si-OH) así como a la formación de alcohol.



La condensación es generalmente una sustitución nucleofílica que tiene por consecuencia ya sea la expulsión de agua por reacción de dos grupos silanol, o bien la expulsión de alcohol por reacción entre un grupo silanol y un grupo alcoxi. Esta reacción de condensación permite la formación de puentes siloxanos que constituyen la unidad elemental de base del polímero inorgánico.



Estas reacciones de oligomerización no conducen generalmente a la formación de polímeros muy grandes debido al importante volumen estérico de los grupos alcóxidos (Ec.2.5).

Las reacciones de hidrólisis y de condensación se inician en numerosos sitios distintos en la solución. Cuando un número suficiente de enlaces Si-O-Si se forma sobre un sitio, la molécula se comporta como una partícula coloidal. El tamaño de las partículas del sol y la red que éstas forman dependen del pH y de la relación de hidrólisis $W = [H_2O]/[Si(OR)_4]$ [34]. Los alcóxidos de silicio (como el tetraetilortosilicato) no son muy reactivos frente a las reacciones de hidrólisis y condensación [35]. La gelificación es lenta, sin embargo las reacciones pueden llevarse en presencia de un catalizador por dos alternativas, una modificando el pH [36,37,38] y dos mediante la adición de un catalizador [39, 40], estas dos vías pueden ser también empleadas en conjunto. En función del pH, la microestructura de los geles se ve modificada de una manera importante. En medio básico se observan oligómeros muy interconectados que conducen a coloides. En medio ácido, se forman cadenas largas que dan lugar a un gel polimérico.

2.3 Transición del gel al cerámico

La cinética de las reacciones químicas que ocurren en el proceso de gelificación puede ser controladas de manera relativamente fácil, modificando parámetros como temperatura de proceso, catalizador, o relación molar de agua. La nucleación y el crecimiento de las primeras partículas coloidales se controlan para obtener la forma, medida y distribución de poros deseada, ya que con esto se pueden preparar materiales cerámicos con estructura bien definida. De esto se deriva también la buena homogeneidad química de los elementos que conformarán el producto final, lo que es difícil alcanzar por mecanismos físicos de mezclado de polvos como en los procesos convencionales, con los cuales difícilmente se obtiene transparencia óptica. Los procesos sol-gel permiten obtener materiales de diversas formas: películas, fibras, monolitos o bien polvos de tamaños nanométricos (Figura 2.1).

2.3.1 Gel

La estructura final que ocurre como consecuencia de la hidrólisis y condensación de un sol que permite formar un material sólido lleno de solvente (gel) depende esencialmente de los parámetros de la elaboración del sol y se empieza a definir durante la etapa de gelificación. El secado y el tratamiento térmico, son dos etapas importantes que podrán modificar las características del material obtenido [41,42].

2.3.2 Gelificación

En esta etapa se estructura una red polimérica que se enlaza formando una red tridimensional a través del líquido. El sistema se vuelve más o menos rígido, caracterizando al gel. El solvente y los productos de las reacciones de condensación; agua y alcohol permanecen en los poros del gel. La agregación de monómeros a la red continúa progresivamente conforme aumenta el envejecimiento.

2.3.3 Secado del gel

Este consiste en expulsar el líquido atrapado dentro de la estructura del gel húmedo (compresión del gel) para posteriormente continuar las condensaciones entre grupos Si-OH presentes en el gel; el agua, alcohol y otros componentes volátiles son removidos del sistema a temperaturas moderadas (<200 °C) dejando un óxido metálico altamente hidroxilado con residuos orgánicos.

El secado convencional se realiza bajo presión atmosférica ya sea a temperatura ambiente o bien dentro de una estufa (siempre a una temperatura inferior a la temperatura de ebullición del solvente). La fuerte contracción del gel, durante el secado es la responsable de la aparición de fisuras. En el caso de un secado rápido, el esqueleto rígido del gel no resiste a los esfuerzos ejercidos por las fuerzas capilares lo que conduce generalmente al desmoronamiento de la estructura. El gel se fragmenta por lo tanto en objetos de tamaños pequeños lo que da lugar a la obtención de un polvo.

2.3.4 Tratamiento térmico y densificación

Para la eliminación de residuos orgánicos y el agua enlazada químicamente se requieren temperaturas entre 300 y 400 °C, obteniéndose un material cristalino poroso. Durante el tratamiento térmico a temperaturas mayores sucede el colapso de la estructura abierta. Se produce la disminución de la porosidad y en consecuencia se forma un material altamente denso.

2.4 Sistemas multicomponentes obtenidos por el proceso sol-gel

Existen numerosos ejemplos de síntesis por el proceso sol-gel tomando en cuenta la presencia de distintos elementos químicos. En la práctica se pueden distinguir diferentes casos en función del tipo de precursor (alcóxido o sales metálicas) y en función del objetivo (dopaje, formación de un compuesto mixto o de un compósito).

2.4.1 Dopaje

Las propiedades de ciertos materiales pueden ser modificadas de manera importantes en función de la ausencia o bien presencia de una pequeña cantidad de elementos dopantes. Un ejemplo es justamente el caso del óxido de itrio, donde la estabilización de su estructura cúbica de baja temperatura ocurre mediante la adición de un dopante (p.ej. europio), aunado a esto, es posible obtener propiedades luminiscentes.

El dopaje de un elemento dentro del sistema sol-gel es una situación extremadamente clásica y es una práctica muy sencilla de realizar. El dopaje puede ser realizado ya sea empleando un alcóxido o bien una sal metálica (por ejemplo un cloruro o un nitrato), para el caso de este estudio fue empleado el nitrato de europio como dopante de la itria.

2.5 Caso de óxidos mixtos o sistemas multicomponentes

La formación de este tipo de compuestos implica generalmente aportar una cantidad importante (contrariamente al caso del dopado) de al menos un segundo elemento químico. En el caso de emplear una sal metálica como precursor es difícil ya que esto genera numerosos problemas como puede ser las dificultades para llevar un buen control de la solución debido a riesgos de segregación y problemas de recristalización durante el secado.

Es por estas razones que es recomendable el empleo de precursores tipo alcóxidos. Sin embargo, los comportamientos en solución de los diferentes precursores que se asocian son generalmente poco compatibles, particularmente en lo que respecta a las cinéticas de reacción. Así entonces, existen diferentes estrategias para compensar esta diferencia de reactividad y así poder obtener geles homogéneos.

- Selección de la naturaleza del precursor del tipo $M(OR)_4$, su reactividad frente a la hidrólisis varía en función del grupo alquilo: esta decrece en función del tamaño de este grupo (por reactividad decreciente $OEt > OPr > OBu$).

- Control de la hidrólisis, se lleva a cabo una prehidrólisis del precursor menos reactivo o bien controlando la hidrólisis realizando adiciones de cantidades controladas de agua.
- Modificación por un agente quelante del precursor más reactivo. Empleo de alcóxidos mixtos.

2.6 Materiales de Estudio

Este estudio se concreto al sistema binario sílice-itra. La elección de estos materiales está gobernada por diferentes consideraciones. El punto esencial es la presencia de una laguna de miscibilidad bien establecida en el seno del diagrama binario sílice-itra. Esto permite esperar fenómenos de separación de fases de este material. La sílice y la itria son ciertamente dos óxidos muy conocidos con campos de aplicación respectivos muy amplios. Pero estos óxidos son también muy disimiles, es por ello que antes de presentar el sistema binario se describirán en forma breve las propiedades y aplicaciones respectivas de estos materiales. Los materiales mixtos sílice-itra pueden llegar a tener como se verá más adelante numerosas aplicaciones de naturaleza potencialmente distinta. Sin embargo, en lo que se refiere a “materiales nanoestructurados para la óptica” y específicamente la fotoluminiscencia, este sistema permite de evidenciar la posibilidad de controlar la microestructura de materiales compósitos a escala nanométrica empleando los fenómenos de separación de fases en los materiales producidos por el proceso sol-gel.

2.7 La sílice u óxido de silicio (SiO₂)

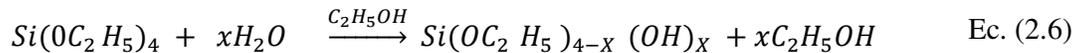
La sílice es ciertamente uno de los óxidos más comunes en la superficie de la tierra. Es un material de base en la industria cerámica, en particular la industria del vidrio. El vidrio de sílice puro es un excelente aislante térmico, acústico y eléctrico. Este presenta un coeficiente de dilatación térmico muy bajo, es un muy buen material dieléctrico y es además transparente a los rayos UV. Una de sus propiedades más destacadas es su alta resistencia a los ataques químicos. Su temperatura de fusión es elevada (1710°C) y en el estado líquido se caracteriza por su alta viscosidad, lo cual permite su manejo y fabricación empleando técnicas clásicas, por este método. La primera síntesis sol-gel de un vidrio de sílice fue descrita por un químico francés, J.J. Ebelmen, durante la sesión de la academia de Ciencias del 25 agosto de 1845. Según sus observaciones “bajo la

Sol-Gel

acción de una atmósfera húmeda, un éter silícico se transforma en una masa sólida transparente que no es más que la sílice comparable al cristal de roca”. Sin embargo, se tuvo que esperar casi cien años para que esta idea fuera retomada industrialmente, la primera patente “sol-gel” correspondió a la realización de retrovisores donde su comercialización se realizó apenas en 1959.

Los procesos sol-gel son actualmente utilizados industrialmente, particularmente para la realización de películas delgadas de sílice depositadas en soportes de distintas naturalezas. Dentro de este estudio se utilizó el tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor para la preparación de la sílice. Dada que la gelificación de la sílice es un proceso lento, se tomaron condiciones ácidas mediante la adición de ácido clorhídrico, con el objeto de acelerar las reacciones y favorecer la formación de un gel polimérico.

La reacción de hidrólisis ocurre cuando el TEOS y el agua se mezclan de acuerdo a la siguiente reacción (Ec. 2.6).



Durante este proceso se generan grupos SiOH, llamados silanoles como producto intermedio de la reacción. La hidrólisis completa del alcóxido da como resultado ácido silícico, Si(OH)₄. Una vez que comienzan a generarse los silanoles, se inicia el proceso de condensación, que puede ocurrir entre dos silanoles o un silanol y un grupo etoxy (OC₂H₅), para formar un puente de oxígeno o un grupo siloxano, Si-O-Si. En esta etapa final puede regenerarse agua o etanol.

Las reacciones de hidrólisis y condensación ocurren en la presencia de catalizadores ácidos o bases mediante reacciones de sustitución bimoleculares nucleofílicas. Cuando se forman suficientes enlaces interconectados Si-O-Si en una región, se comportan colectivamente como si fueran partículas coloidales o soles.

Con el tiempo las partículas coloidales y las especies de sílice condensadas se unen para formar redes tridimensionales. En la gelación la viscosidad se incrementa de manera

notable, para finalmente formar un sólido que adopta la forma del recipiente o molde que contiene al material.

2.8 La Ytria u Óxido de itrio (Y_2O_3)

La itria es un material que se emplea para obtener cerámicas y vidrio, ya que posee un alto punto de fusión, gran resistencia al choque y baja dilatación. En estas últimas décadas se ha producido una considerable cantidad de interés en el lantánido (también conocidos como tierras raras) de iones basados en compuestos de itrio debido a sus propiedades luminiscentes [43].

La matriz de Y_2O_3 dopada con europio permite la obtención de fósforos ($Y_2O_3: Eu^{3+}$), ya que es ampliamente utilizada en la iluminación en los tubos de rayos catódicos [44] como una emisora del color rojo. Investigaciones recientes han indicado que también este material es un buen candidato para ser empleado en dispositivos de emisión de campo (DEC).

Para aplicaciones luminiscentes, es muy conveniente para ofrecer fósforos con morfología esférica con diámetros controlables y reducir distribuciones de tamaño [45]. Para tal efecto, las técnicas de química húmeda (por ejemplo, sol-gel, mineral, hidrotermal, precipitación química, emulsión [46], etc.) han recibido una atención considerable durante los últimos años debido a la posibilidad que ofrecen en el control de homogeneidad, pureza, distribución del tamaño, uniformidad en el polvo.

2.9 Descripción de la Forma Cúbica de la itria

La estructura cúbica C se deriva de la estructura fluorita MO_2 que puede ser descrita como un cubo compuesto de 8 cubos unitarios reposando sobre 8 aniones, cuatro de estos cubos unitarios contienen un catión en su centro (figura 2.2).

En la estructura cúbica, un cuarto de los aniones faltan y las vacancias aniónicas se reparten siguiendo las direcciones [111] (figura 2.3). Dando esto lugar a lo siguiente:

- $1/4$ de los cubos unitarios presentan dos vacancias aniónicas sobre la diagonal central creando un sitio catiónico C_{3i} presentando una inversión de simetría.

- $\frac{3}{4}$ de los cubos unitarios tienen dos vacancias aniónicas sobre una diagonal facial creando un sitio catiónico C_2 .

Todos los cationes Ln^{3+} están coordinados con 6 átomos de oxígeno. La figura 2.4 muestra una representación de los dos tipos de sitios catiónicos.

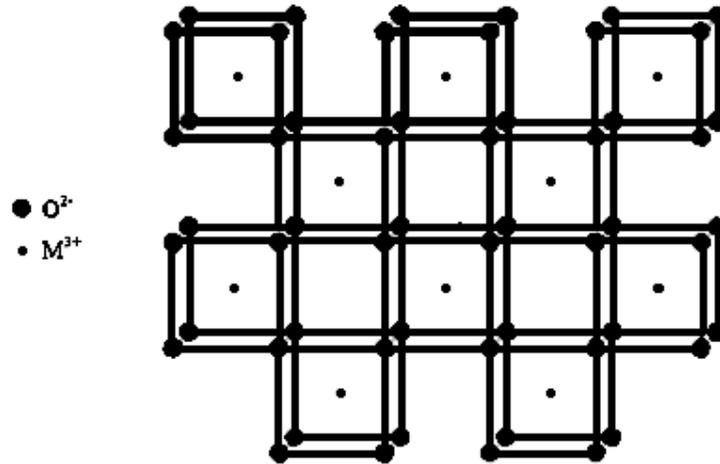


Figura 2.2.- Representación de la estructura de la fluorita MO₂.

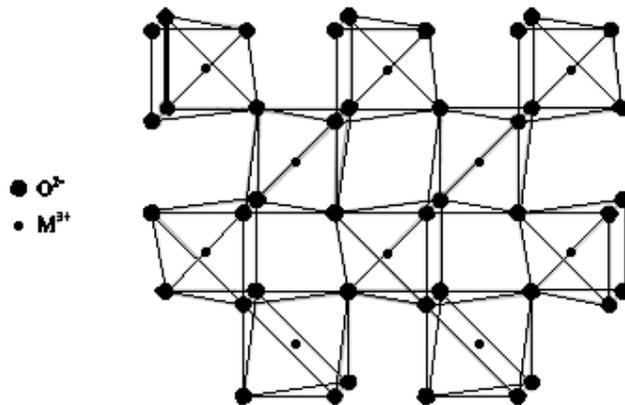


Figura 2.3.- Cubos unitarios representando vacancias

Esta forma cúbica contiene 16 unidades de fórmula y dentro de las cuales 24 sitios de recepción con simetría C_2 y 8 sitios de simetrías C_{3i} .

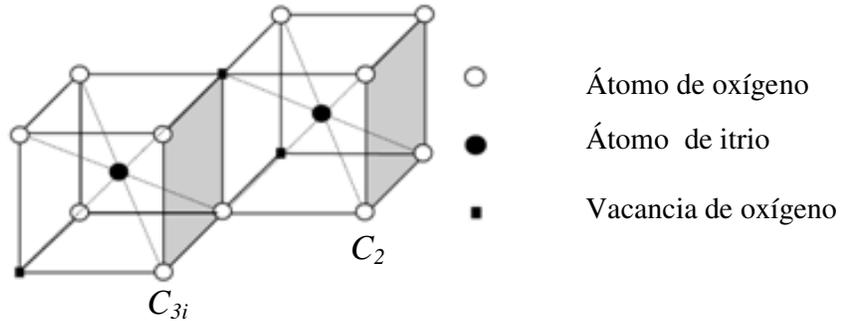


Figura 2.4. Representación de dos sitios de coordinación de los cationes dentro de la estructura cúbica $C-M_2O_3$.

Capítulo III.

Luminiscencia

Los materiales luminiscentes son sólidos que absorben energía y la remiten en forma de luz, donde el emisor suele ser una impureza iónica (Eu^{3+}) en una matriz anfitriona, para este estudio corresponde al Y_2O_3 . Sus aplicaciones son por ejemplo, en los televisores donde se producen emisiones por medio de un material luminiscente bombardeado por un haz de electrones (tubo de rayos catódicos), y una de las aplicaciones más importantes de tales materiales son las lámparas de luz fluorescente. En este capítulo, se describirán las generalidades relacionadas con los materiales luminiscentes y los procesos que se presentan durante la absorción y emisión de la luz.

3.1 Generalidades

La luminosidad de los sólidos se puede obtener excitándolos por diferentes métodos, que dan lugar a emisiones térmicas y no térmicas. Estas últimas son las que dan lugar a la luminiscencia.

La luminiscencia se caracteriza en que el proceso de absorción y de emisión de radiación están separados por intervalos de tiempo bastante grandes. Esto significa que, entre la excitación del cuerpo y la emisión de radiación se desarrollan otros procesos intermedios que hacen que la luminiscencia persista mucho tiempo después de cesar la excitación. Post-luminiscencia puede ser de origen luminoso o provocado por radiaciones próximas a las de la luz y puede subdividirse en fluorescencia o fosforescencia, según que el fenómeno sea instantáneo o presente una permanencia. Si la emisión tiene lugar dentro de 10^{-8} segundos después de la excitación, la luminiscencia se llama **fluorescencia** y si la emisión dura más de 10^{-8} segundos se denomina **fosforescencia** (Tabla 3.1).

El primer material luminiscente, CaWO_4 fue usado en una pantalla de rayos X pocos meses después del descubrimiento de los rayos X en 1895, así, la primera aplicación del material luminiscente ocurrió hace más de 100 años [47]. En los años 50's fueron descubiertos numerosos materiales luminiscentes inorgánicos. Durante los siguientes 20 años, la búsqueda de materiales luminiscentes fue bastante inactiva.

En los años 80's se renovó el interés por los materiales luminiscentes inorgánicos iniciado por una demanda de materiales de alta densidad y tiempos de vida media más cortos para la aplicación en diagnósticos médicos, física de alta energía y procesos industriales entre otros. La introducción de la electrónica integrada y computación impulsó grandemente la investigación de estos materiales en aplicaciones como monitores de computadora, paneles instrumentales, proyectores de televisión y luces fluorescentes [48].

Las matrices luminiscentes constituyen una reserva de electrones activos para que se lleve a cabo el proceso de luminiscencia [49]. Existe una diversidad de materiales que se han empleado como matrices para aceptar iones luminiscentes [50], por ejemplo el uso de vanadato de ytrio dopado con europio, como componente rojo para tubos de rayos catódicos [51].

Es importante mencionar que al dopar un material es decir, al introducir un compuesto en una matriz, sus propiedades luminiscentes quedarán fijadas tanto por el ión dopante como por la matriz donde ha sido introducido. Sin embargo aunque la luminiscencia de los iones dopantes quede fijada por su configuración electrónica, las propiedades luminiscentes (intensidad de luminiscencia y estabilidad química) se verán afectadas por la matriz [52].

Los iones de tierras raras son de los aditivos más importantes utilizados para conferir propiedades luminiscentes a diversas matrices. Particularmente para el ytrio y el titanato de bario se han utilizado más comúnmente iones de Eu^{3+} y Er^{3+} comprobándose su eficiencia como matriz para aceptar iones dopantes con buenas propiedades luminiscentes [53]. Recientemente han sido reportado estudios que han revelado que las matrices de óxidos dopadas con el ion europio como el óxido de gadolinio [54] o lutecio [55] son materiales convertidores eficientes de radiación X. En algunos casos cuando se trata de pantallas luminiscentes, además del conocimiento de las propiedades perse, es muy importante contar con una técnica de deposición que asegure la calidad del material depositado. Actualmente existen diversas técnica de depósito como son CVD, evaporación, sputtering, sol-gel, spray, etc. [56].

Dependiendo del tipo de excitación empleada se observarán distintos tipos de luminiscencia:

Tabla 3.1.- Tipos de luminiscencia

Tipo de Excitación	Tipo de luminiscencia
Radiación Ultra-Violeta	Fotoluminiscencia
Excitaciones mecánicas	Triboluminiscencia
Térmicas	Termoluminiscencia o crioluminiscencia
Eléctricas	Electroluminiscencia
Bombardeo con electrones	Cátodoluminiscencia
Rayos X	Roengenoluminiscencia
Rayos Gamma	Radioluminiscencia
Fenómenos Químicos	Quimioluminiscencia
Vibraciones sonoras	Sonoluminiscencia

En 1994, Colvins, et al. [5] reportaron que el color de emisión podría ser variado de rojo a amarillo al cambiar el tamaño de las partículas de nanocristales de CdSe [57], cuando éstas nanopartículas se situaban en la superficie de un polímero electroluminiscente, observándose emisión de luz verde de los polímeros y la luz roja de la capa de las nanopartículas. Esta tonalidad se logró en función de la tensión aplicada.

Según Kruijs et al. [4] establecieron que debe haber un buen control de tamaño y forma de partículas, así como de contar con una buena estabilidad de los materiales producidos en la degradación, por lo tanto, estudiar los cambios estructurales que ocurren cuando se producen nanocristales es crucial para la ingeniería.

En 1997, Goldburt y colaboradores, publicaron un documento sobre la variación de eficiencia luminiscente con el tamaño de nanocristales dopados de $Y_2O_3:Tb$. Sus estudios revelaron que con la disminución en el tamaño de las partículas de los nanocristales dopantes, se obtuvo un aumento en la eficiencia fotoluminiscente [58].

Actualmente varias aplicaciones de los materiales constituidos por nanocristales activados empleando elementos de tierras raras. Según Bhargava [6], materiales nanocristalinos como el $Y_2O_3:Eu^{3+}$, se pueden excitar a muchos más bajos voltajes (≈ 1 kV) que los materiales a granel. Como resultado de ello, los fósforos con granulometría del orden nanométrico son candidatos ideales para aplicaciones en las pantallas planas donde los voltajes máximos que pueden ser aplicados en estos dispositivos (≈ 1 kV) son más pequeños que los dispositivos de pantallas normales (≈ 5 kV) [59].

En resumen, numerosas investigaciones se han ocupado de las propiedades de nanocristales cerámicos como una función de su estructura y, sin duda, de las que dependerán sus aplicaciones futuras.

3.2 Luminiscencia en Lantánidos

3.2.1 Estructura

El lantánidos tienen una historia bien documentada en los estudios de luminiscencia principalmente por el hecho de que las transiciones f-f producen líneas estrechas. Los

electrones 4f de los lantánidos son protegidos de las perturbaciones por el enrejado que conforma la parte exterior de los electrones 5s y 5p, debido a esta particularidad, los orbitales 4f conservan su carácter hidrogénico¹, resultando fuertes transiciones en los niveles 4f. Un examen minucioso de los primeros trabajos de espectroscopia de lantánidos es proporcionado por Dieke [60]. La labor actual en la luminiscencia de los lantánidos es diversa en cuanto a su alcance debido tanto a los intereses fundamentales y posibles aplicaciones.

Además de las aplicaciones tecnológicamente importantes, los lantánidos sirven como una sonda de su entorno químico local. Como se ha mencionado en el párrafo anterior, las transiciones 4f y los orbitales 4f son sensibles a sus puntos locales dentro del cristal. Por lo tanto, los espectros luminiscentes consisten de líneas que son características del entorno químico local y permiten dilucidar la estructura en la cual se encuentran.

Un estudio de la espectroscopia óptica de los iones lantánido en materiales a granel ha contribuido a una mejor comprensión de la cristalinidad, la estructura, la distribución de fase y defectos químicos de estos materiales. Estos tipos de mediciones se han demostrado previamente en una variedad de materiales a granel. Diversos ejemplos se encuentran relacionados con el grado de desorden, defecto cinética de agregación [61] y defectos de equilibrio [62].

Un ejemplo específico de iones lantánido de interés es el Eu^{3+} , que se ha estudiado en diferentes matrices, pero más comúnmente en Y_2O_3 debido a su uso como la viabilidad comercial del fósforo rojo. El $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se ha utilizado comercialmente para tubo de rayos catódicos, centelladores, y otras tecnologías de visualización debido a la elevada eficiencia radiante y estabilidad de temperatura [63].

Los estudios de luminiscencia han revelado diferentes líneas de emisión correspondientes a las transiciones a partir de los niveles $^5\text{D}_2$, $^5\text{D}_1$, y $^5\text{D}_0$ hacia los niveles del grupo $^7\text{F}_j$. De todas las emisiones presentes, la que es dominante corresponde a la del $^5\text{D}_0$ situada aproximadamente en 611 nm con una duración de aproximadamente 1 ms [64, 65]. El ion europio es posible que se pueda localizar en

¹ Hidrogénico. electrón moviéndose en el campo de la carga Ze , en una órbita cuyo número cuántico principal es n .

dos sitios disponibles C_2 y C_{3i} [66]. Es por esta razón que a continuación se describirán las propiedades ópticas del ion Eu^{3+} . Esto se discutirá más adelante en la sección 3.4.

3.3 Propiedades Generales de los Lantánidos Trivalentes

Los elementos pertenecientes al grupo de las tierras raras se agrupan de acuerdo a su número atómico en dos series (Fig 2.1), los lantánidos que van desde el cerio con número atómico 58 hasta el lutecio, con número atómico 71 y los actínidos desde el torio con número atómico 90 hasta el lawrencio con número atómico 103. Los lantánidos poseen una configuración electrónica igual a la del xenón ($[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^6$) más la consecutiva adición de la capa **4f**.

Los átomos de los lantánidos pueden ser ionizados removiendo electrones sucesivamente; en la primera etapa se remueve un electrón de la capa $6s^2$. En la segunda etapa de ionización es removido el último electrón de la capa $6s^2$ y en su forma trivalente uno de los electrones de la capa **4f** es adicionalmente ionizado. La tabla 3.2 muestra la configuración electrónica para los átomos lantánidos en las distintas etapas de ionización [67].

Número Atómico	Símbolo	Nombre	Átomo	Ión $^*TR^+$	Ión $^*TR^{2+}$	Ión $^*TR^{3+}$
58	Ce	Cerio	$4f^2 5p^6 6s^2$	$4f^2 5d 6s$	$4f^2$	$4f$
59	Pr	Praseodimio	$4f^3 5p^6 6s^2$	$4f^3 6s$	$4f^3$	$4f^2$
60	Nd	Neodimio	$4f^4 5p^6 6s^2$	$4f^4 6s$	$4f^4$	$4f^3$
61	Pm	Promecio	$4f^5 5p^6 6s^2$	$4f^5 6s$	$4f^5$	$4f^4$
62	Sm	Samario	$4f^6 5p^6 6s^2$	$4f^6 6s$	$4f^6$	$4f^5$
62	Eu	Europio	$4f^7 5p^6 6s^2$	$4f^7 6s$	$4f^7$	$4f^6$
64	Gd	Gadolinio	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7 5d 6s$	$4f^7 5d$	$4f^7$
65	Tb	Terbio	$4f^9 5p^6 6s^2$	$4f^9 6s$	$4f^9$	$4f^8$
66	Dy	Disprobio	$4f^{10} 5p^6 6s^2$	$4f^{10} 6s$	$4f^{10}$	$4f^9$
67	Ho	Holmio	$4f^{11} 5p^6 6s^2$	$4f^{11} 6s$	$4f^{11}$	$4f^{10}$
68	Er	Erbio	$4f^{12} 5p^6 6s^2$	$4f^{12} 6s$	$4f^{12}$	$4f^{11}$
69	Tm	Tulio	$4f^{13} 5p^6 6s^2$	$4f^{13} 6s$	$4f^{13}$	$4f^{12}$
70	Yb	Yterbio	$4f^{14} 5p^6 6s^2$	$4f^{14} 6s$	$4f^{14}$	$4f^{13}$
71	Lu	Lutecio	$4f^{15} 5p^6 6s^2$	$4f^{15} 6s$	$4f^{15}$	$4f^{14}$

* **TR = Tierra rara**

Tabla 3.2: Configuración Electrónica para los átomos lantánidos en las distintas etapas de ionización

3.4 Mecanismos de excitación de las TR^{3+} . Niveles de Energía

La transición intraconfiguracional $4f-4f$ de los elementos de tierras raras (TR^{3+}) son responsables de la emisión de luz. Estos niveles de energía $4f$ son afectados por las fuerzas electrostáticas producidas por los átomos de las capas externas y levemente por el cristal anfitrión [68]. Como los iones de las TR^{3+} crean trampas isoelectrónicas (Figura 3.1) los excitones² acoplados crean mecanismos de excitación y recombinación diferentes a los casos cuando se tienen excitones acoplados a donantes neutrales o receptores.

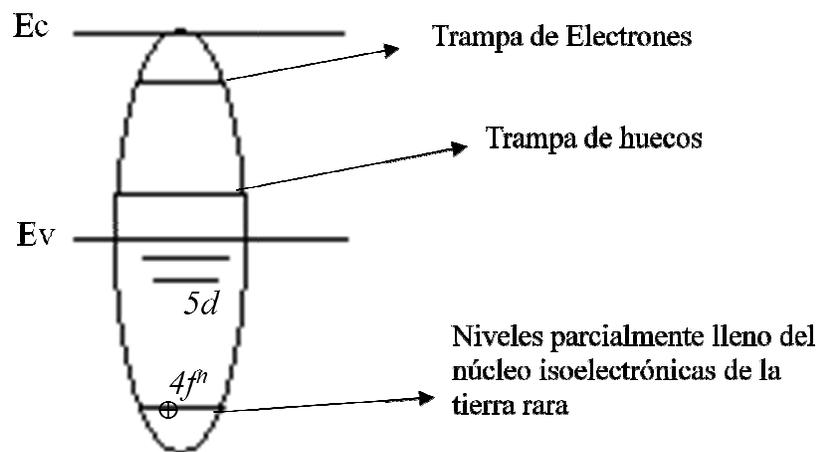


Figura 3.1: Ilustración de una trampa isoelectrónica representada por una elipse. Las energías de banda de conducción y de valencia en el ancho de banda ("band gap") son representadas por E_c y E_v respectivamente. También se ilustran las bandas de aceptación (trampa de huecos) y donación (trampa de electrones) debidas a la presencia de los núcleos isoelectrónicos.

² Excitón. Cuasipartícula de los sólidos formada por un electrón y un hueco ligados a través de la interacción coulombiana. Se da únicamente en semiconductores y aislantes.

En el caso de un excitón acoplado a un donante neutral o receptor, el tiempo característico de luminiscencia es del orden de nanosegundos, mientras que en el caso de un excitón acoplado a una trampa isoelectrónica son del orden de miles de nanosegundos. Otra característica de importancia es que las trampas isoelectrónicas de las TR^{3+} dependen poco de la temperatura. Esto se debe al tipo de mecanismo dominante en la excitación de las TR^{3+} .

3.4.1 Excitación directa

Cuando ocurre fotoexcitación directa los electrones de los niveles 4f en las TR^{3+} absorben fotones con las energías adecuadas para ser excitados (Figura 3.2). Lo mismo ocurre en el caso de excitación directa por catodoluminiscencia (CL) y electroluminiscencia (EL) en donde los electrones de los niveles 4f de los núcleos isoelectrónicos de las TR^{3+} son excitados por choques con electrones calientes (Figura 3.3).

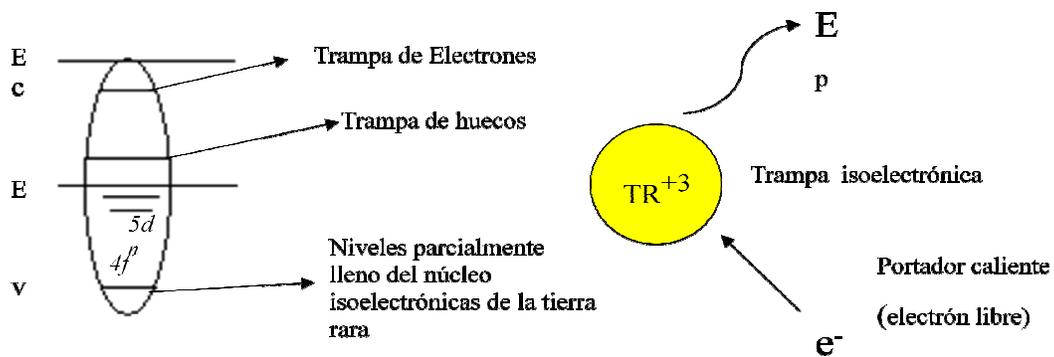


Figura 3.2 Núcleo de trampa isoelectrónica excitada directamente por un fotón con energía E_p .

Figura 3.3: Excitación directa de un núcleo isoelectrónico por un electrón caliente.

3.4.2 Excitación indirecta

Cuando las TR^{3+} son excitadas indirectamente estas son estimuladas por un par de electrón y hueco generado por un fotón con energía mayor que la del ancho de banda, o por un electrón caliente en CL (catodoluminiscencia) o inyectado como en el caso cuando se tiene una unión p-n por "forward bias". Para describir esto más claramente, se tomará de ejemplo el caso cuando las trampas isoelectrónicas son estimuladas por un fotón [69]. Primero el material es estimulado por un fotón con una energía mayor que la del ancho

de banda. La absorción del fotón hace que un electrón en la banda de valencia suba a la banda de conducción, dejando así un hueco en la banda de valencia (Figura 3.4).

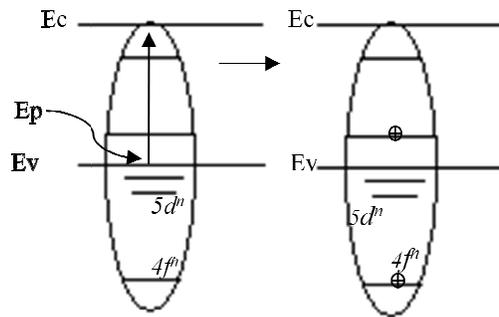


Figura 3.4: Un electrón en la banda de valencia sube a la banda de conducción dejando así un par electrón - hueco en la región del núcleo isoelectrónico.

Si una trampa isoelectrónica captura este electrón esta se carga negativamente (Figura 3.5). Luego, por las fuerzas electrostáticas producidas por este exceso de carga, éste captura un portador con carga opuesta (o sea un hueco) y se crea un par ligado electrón - hueco o excitón (Figura 3.6)

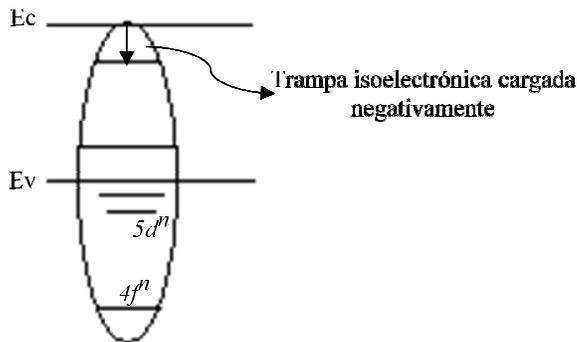


Figura 3.5: El electrón es capturado por la trampa isoelectrónica y esta se carga negativamente.

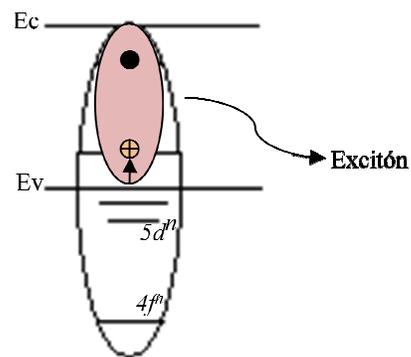


Figura 3.6: Creación de un par ligado electrón - hueco por la trampa isoelectrónica cargada negativamente.

Luego de formarse este excitón la energía puede ser transferida a los niveles $4f$ por el efecto de Auger (proceso no radiativo) (Figura 3.7).

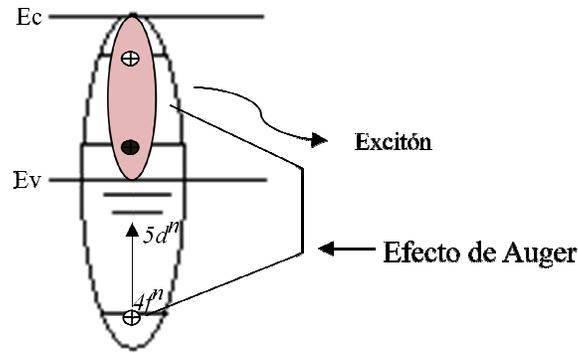


Figura 3.7: La energía del excitón es transferida a los niveles $4f_n$ por un proceso no radiativo (efecto de Auger).

Otro mecanismo de transferencia de energía a niveles internos se tiene cuando las trampas isoelectrónicas capturan un electrón y el electrón a su vez es capturado por un hueco libre en la banda de valencia. Luego este puede transferir su energía a los niveles $4f^n$ por medio del efecto de Auger (Figura 3.8).

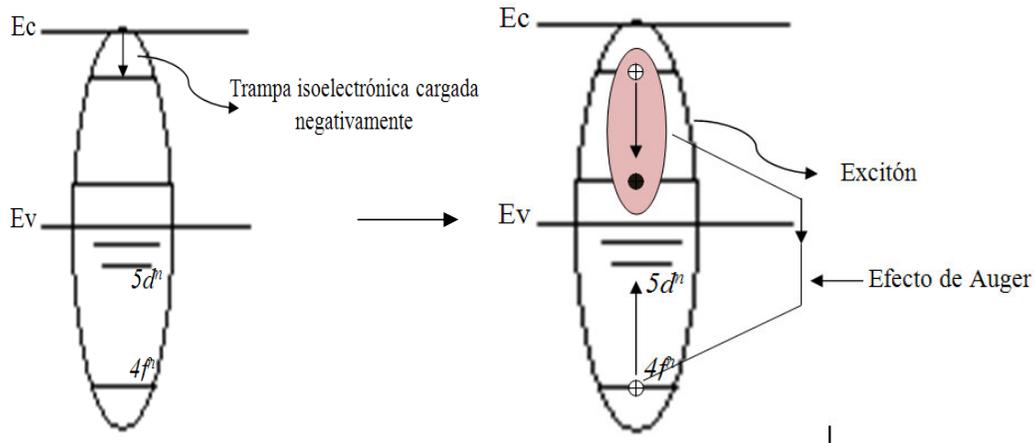


Figura 3.8: Luego del electrón ser capturado este puede transferir su energía directamente a los niveles internos $4f^n$.

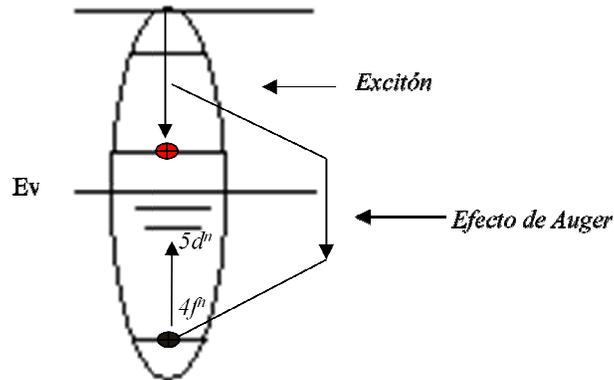


Figura 3.9: Un electrón en la banda de conducción transfiere su energía a los niveles internos $4f^n$ al ser capturado por un hueco en la trampa isoelectrónica.

3.5 Propiedades Ópticas del Eu^{3+}

En décadas recientes las propiedades luminiscentes del ión Eu^{3+} han atraído el interés de investigaciones enfocadas al uso del europio como material dopante desde que se sabe bien que el emite fluorescencia roja con eficiencia luminiscente muy alta bajo la excitación de luz ultravioleta. El ion Eu^{3+} se comporta como un centro activador propiamente para el fenómeno de luminiscencia y centelleo (figura 3.10).

Los requerimientos para la síntesis de tales compuestos son: una alta pureza química, homogeneidad, tamaño de partícula en un intervalo nanométrico, bajos costos de producción y alta eficiencia luminiscente [70].

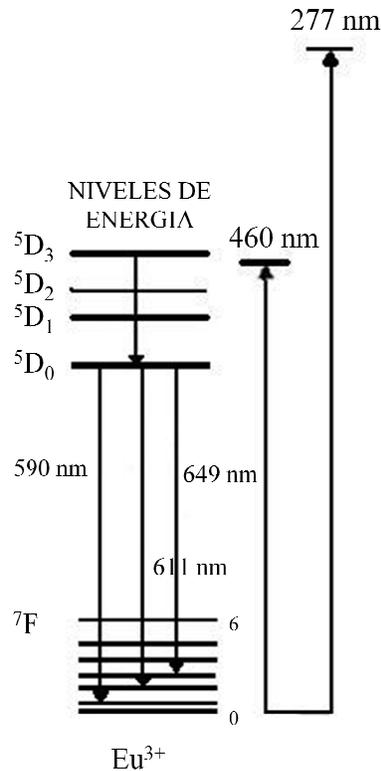


Figura 3.10.- Modelo de excitación del ión Eu^{3+}

En investigaciones recientes se han realizado muchos trabajos de materiales codopados con otras tierras raras o con metales de transición, cuyo comportamiento es también de fungir como activadores luminiscentes, con el objeto de mejorar la intensidad de emisión del europio en diferentes matrices.

3.6 Propiedades Ópticas del $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

El sistema cristalizado en la estructura cúbico como el Y_2O_3 dopado con el ion Eu^{3+} presentan 2 diferentes sitios cristalográficos, pero la transferencia de energía entre los iones europio serán diferente en el enrejado, éstos sitios simétricos son el C_2 y el S_6 (capítulo II fig. 2.4) [71]. El nivel $5D_0$ del ion Eu^{3+} de un sitio S_6 se encuentra 87 cm^{-1} más alto que el nivel $5D_0$ del ion Eu^{3+} (C_2) [72].

Una cantidad considerable de investigaciones sobre el proceso de transferencia de energía en Y_2O_3 se ha realizado hasta ahora, dada la importancia de este compuesto como un fósforo comercial [73]. Algunos modelos han sido utilizados para describir el

proceso de transferencia y la probabilidad de transferencia de energía [74]. El ion europio presenta un radio de 0.95 \AA , mientras que Y es más pequeño 0.90 \AA [75]. Como consecuencia de la presencia de pares de iones europio (correspondientes a los dos tipos de sitios) vecinos en la red del Y_2O_3 , se originan cambios en el campo cristalino, viéndose las líneas espectrales desplazadas de los iones en estos pares, como es el caso del par $\text{Eu}^{3+} (\text{S}_6) - \text{Eu}^{3+} (\text{C}_2)$ [76].

3.6.1 Propiedades espectrales

El espectro de excitación, que corresponde a la excitación de una línea de emisión del ión Eu^{3+} en $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ se compone de líneas intensas comprendidas en la región de 240 nm y 600 nm, que corresponde a las transiciones dentro de la configuración de $4f^6$ del Eu^{3+} y específicamente en la región ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ se puede hacer una distinción entre las líneas que pertenecen al $\text{Eu}^{3+} (\text{S}_6)$ y las líneas pertenecientes al $\text{Eu}^{3+} (\text{C}_2)$. Lo mismo para las líneas de emisión, donde se producen líneas en el espectro del nivel ${}^5\text{D}_0$ para ambos tipos de sitios del ion Eu^{3+} . Estos espectros han sido descritos en detalle en referencias [77,78]. Diversos estudios revelan que para concentraciones muy bajas Eu^{3+} se observan líneas débiles ${}^5\text{D}_1$, desapareciendo cuando aumenta la concentración del Eu^{3+} debido a la relajación cruzada [79].

No hay preferencia por la ocupación del ion Eu^{3+} en los sitios S_6 y C_2 , mismos que están presentes en la relación 1:3 [80]. Debido a la presencia de un centro de simetría, sólo las transiciones magnéticas (regla de selección $\Delta J = 0, \pm 1, J = 0 \rightarrow J=0$) se permiten para el ion $\text{Eu}^{3+} (\text{S}_6)$. Las transiciones de interés para este estudio son ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ y ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, además de las transiciones correspondientes al dipolo magnético del $\text{Eu}^{3+} (\text{C}_2)$, se muestran también aquellas transiciones correspondientes a las del dipolo eléctrico, considerándose dentro de éstas, las transiciones ${}^7\text{F}_0 \leftrightarrow {}^5\text{D}_1$ y ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$.

La transferencia de energía del ion $\text{Eu}^{3+} (\text{S}_6)$ hacia el $\text{Eu}^{3+} (\text{C}_2)$ es un proceso muy eficiente. Incluso en el compuesto $(\text{Y}_{0.995}\text{Eu}_{0.005})_2\text{O}_3$ a $4.2 \text{ }^\circ \text{K}$, la emisión correspondiente a la transición ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ del $\text{Eu}^{3+} (\text{S}_6)$ produce líneas en el espectro de excitación, cuando se registra la emisión de la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ proveniente del sitio $\text{Eu}^{3+} (\text{C}_2)$. Un espectro típico de excitación se presenta en la figura 3.11, donde es

posible observar que el número de líneas de emisión está de acuerdo con el número de sitio de simetrías [10].

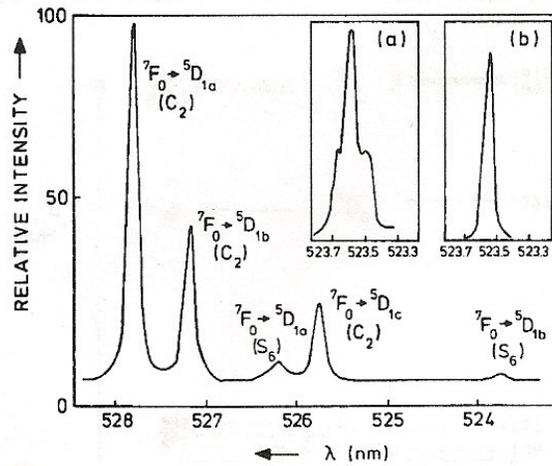


Figura 3.11.- Espectro excitado en la región ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ de $(Y_{0.995}Eu_{0.005})_2O_3$ en 4.2 K $\lambda=611.25 \text{ nm } (C_2)$ [10].

El desplazamiento de las líneas espectrales de pares de iones Eu^{3+} mencionado anteriormente se puede ver en fig. 3.11a, que da origen a la línea ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_{1b}$ (S_6) más detallada. Además de la línea principal situada en 523.6 nm, se observan dos líneas satélites pertenecientes al ion Eu^{3+} (S_6). Estas líneas son intensas debido a que los iones Eu^{3+} (S_6) transfieren su energía más eficientemente a los iones Eu^{3+} (C_2). Su presencia es causada por la diferencia entre los radios iónicos del Eu^{3+} y el Y, tal como se puede observar en la figura 3.11a.

La relación de intensidad de las líneas de excitación del Eu^{3+} (S_6) y Eu^{3+} (C_2) en la región ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ cuando se registra la emisión del Eu^{3+} (C_2) de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ incrementa con el incremento de la concentración del Eu^{3+} , lo que indica a su vez un aumento de la velocidad de transferencia. Igualmente la relación de intensidad de emisión del Eu^{3+} (S_6) y Eu^{3+} (C_2) en las líneas de excitación con relación a las emisiones ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (S_6) disminuyeron al aumentar la concentración del Eu^{3+} .

La transferencia de energía del Eu^{3+} (C_2) al Eu^{3+} (S_6) no se produce mientras el Y_2O_3 es excitado a baja temperatura. A 300°K algunas emisiones provenientes del Eu^{3+} (S_6) pueden observarse después de la excitación en el sitio Eu^{3+} (C_2) y esto de acuerdo con la concentración del Eu^{3+} [81]. Para estas temperaturas la transferencia de Eu^{3+} (C_2) al Eu^{3+} (S_6) puede ser posible por la diferencia de energía de los niveles $^5\text{D}_0$ de estos iones, donde puede servir de puente térmico [19, 25, 24, 33, 37].

3.6.2 El tiempo de decaimiento de la luminiscencia

El tiempo de decaimiento de los iones Eu^{3+} (S_6) y Eu^{3+} (C_2) se determina midiendo el tiempo de decaimiento de la emisión $^5\text{D}_0$ de ambos tipos de iones después de excitarse el nivel $^5\text{D}_1$ del $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (1 %mol). Estas curvas (de tipo exponencial) describen la relajación del nivel $^5\text{D}_1$ hacia el nivel $^5\text{D}_0$ posterior a un cierto tiempo de acumulación (p.ej. 100 μs),

Estudios han revelado que el tiempo de ascenso en la curva se ajusta muy bien al tiempo de vida del nivel $^5\text{D}_1$, el cual disminuye de 134 μs para 0.02% mol Eu^{3+} a 66 μs para una concentración del 5% Eu^{3+} en Y_2O_3 debido a la relajación cruzada [82]. Los tiempos de decaimiento $^5\text{D}_0$ (C_2) observados para esta matriz en bulto corresponde a valores situados de $\sim 1100\mu\text{s}$ para diferentes valores de temperatura. Mientras que el tiempo de decaimiento $^5\text{D}_0$ (S_6), varía de 9600 μs a 1.3°K hasta 7900 μs a 300 K.

La disminución del tiempo de decaimiento de (S_6), se debe probablemente a un mayor acoplamiento con las vibraciones asimétricas a mayor temperatura, mismas que inducen las transiciones dipolares eléctricas en el Eu^{3+} (S_6) y reducen la vida útil del nivel $^5\text{D}_0$ (S_6). Esto es sostenido por el hecho de que una línea de débil intensidad correspondiente a la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ misma aparece a 611.5 nm en el espectro de emisión de Eu^{3+} (S_6) del $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (1 %mol) a 300 K, y que no está presente a 4.2 K. Los tiempos de decaimiento radiativo provenientes del nivel $^5\text{D}_0$ (S_6) se deben a las transiciones dipolares magnéticas, revelándose comúnmente valores altos. El tiempo de decaimiento decrece al aumentar de la temperatura.

CAPÍTULO IV.

Desarrollo

Experimental

Introducción

En este capítulo se describirán las metodologías empleadas para la obtención de materiales vitrocerámicos mediante el método sol gel. Dentro de las ventajas de este método se pueden mencionar la realización de dopajes homogéneos a escala molecular y obtención de materiales manométricos a más temperaturas bajas comparadas con los procesos convencionales; así como la obtención de materiales vitrocerámicos.

Los materiales sintetizados de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ obtenidos por este método, son del tipo cerámico y vitrocerámico en forma de polvos (Productos finales).

La metodología para la síntesis y caracterización de polvos de Y_2O_3 dopados con el ion Eu^{3+} se dividió en 4 etapas:

Etapa 1. **Obtención del Cerámico**

Síntesis del $Y_2O_3:Eu^{3+}$

Síntesis del SiO_2

Etapa 2. **Obtención del Vitrocerámico**

Síntesis del Polvo-Sol (PS) $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$

Síntesis del Sol-Sol (SS) $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$

Etapa 3: **Preparación de polvos**

a). Secado

b). Sinterizado y densificación

Etapa 4: **Caracterización**

a. Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

b. Difracción de Rayos X

c. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

- d. Microscopia Electrónica de Transmisión Convencional (MET) y alta resolución (HRTEM)
- e. Fotoluminiscencia UV-Vis

Mediante estas etapas, se busca establecer la síntesis para la elaboración de nanopartículas de óxido de itrio dopado con el ion europio mediante el proceso sol – gel.

Etapas: Producción de polvos a partir del sol de Y_2O_3 .

El procedimiento experimental de elaboración del sol de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ se llevó a cabo mediante la siguiente metodología: los precursores utilizados fueron: óxido de itrio (Y_2O_3) (Alfa Aesar) 99.99 %, agua destilada (H_2O) y ácido acético ($C_2H_4O_2$) (Alfa Aesar) 99.7 % como disolventes y nitrato de Europio ($EuNO_3 \cdot xH_2O$) como agente dopante (Alfa Aesar) 99.9 %. **ETAPA 1. Obtención del Cerámico**

4.1 Descripción del Proceso de Síntesis $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (CERÁMICO)

El objetivo de esta primera etapa fue realizar diferentes soluciones, partiendo de diferentes precursores como fueron óxido de itrio, pentanedeonato de itrio, cloruro de itrio a fin de encontrar cuál de estos tiene un mejor comportamiento de disociación iónica al entrar en contacto con diferentes medios de disolución y con esto llegar a producir un material de las más alta pureza sin necesidad de llevar a requerir etapas de purificación. A continuación se da a conocer la síntesis con la cual se consiguieron los objetivos de este estudio.

El sol de ytria se preparó partiendo de Y_2O_3 (0.00066 mol), disuelto en una concentración de ácido acético 0.2M, y $EuNO_3 \cdot xH_2O$ 2.5 % mol. El procedimiento general desde la preparación del sol hasta la obtención del material cerámico es el siguiente: La preparación del sol se lleva en un lapso de 20 horas hasta obtener un sol transparente, mismo que es sometido a etapas de calcinación y molienda hasta obtener un gel sinterizado cerámico de $Y_2O_3:Eu^{3+}$.

En la primera etapa se preparó una solución 0.2 M de ácido acético el cual fue mezclado y colocado en un matraz balón de fondo plano en el cual se tienen .00066 moles de Y_2O_3 . La mezcla en presencia de ácido acético e Y_2O_3 en esta etapa presenta una

Sol-Gel

aparición lechosa la cual se somete a una agitación vigorosa con una temperatura de 65-70 °C por un lapso de 10 horas, obteniendo al cabo de este tiempo una solución transparente (Figura 4.1) De ahí se adiciono el nitrato de Europio en cantidades apropiadas para obtener una concentración de 2.5 % mol, el cual fue adicionado a la solución de itrio, esta mezcla se somete a una agitación y calentamiento constante y por un lapso de 10 horas (Figura 4.2).

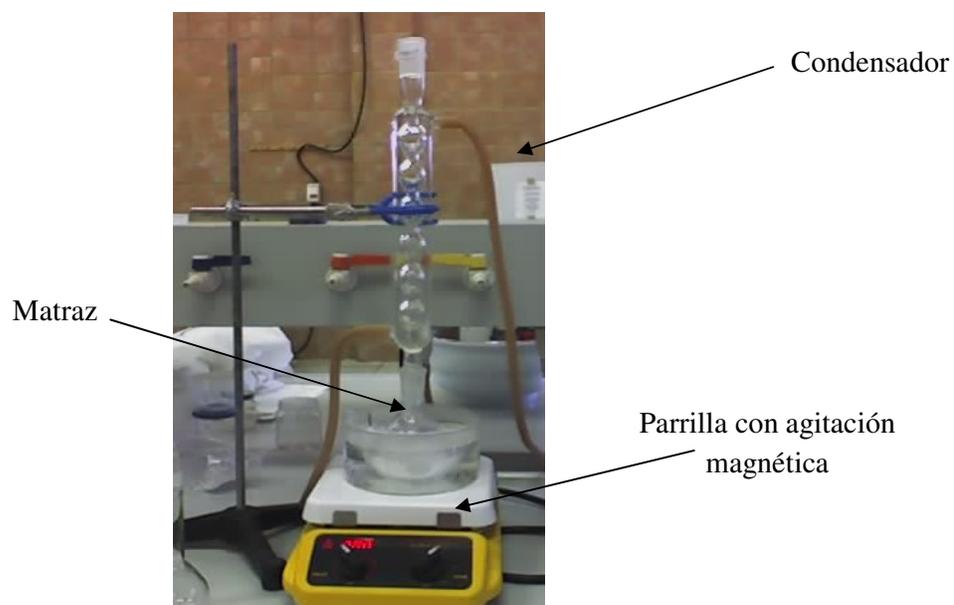


Figura 4.1. Equipo empleado en la síntesis del $Y_2O_3:Eu^{3+}$

En la figura 4.2 se muestra las etapas de síntesis y el proceso de preparación de la solución de $Y_2O_3:Eu^{3+}$.

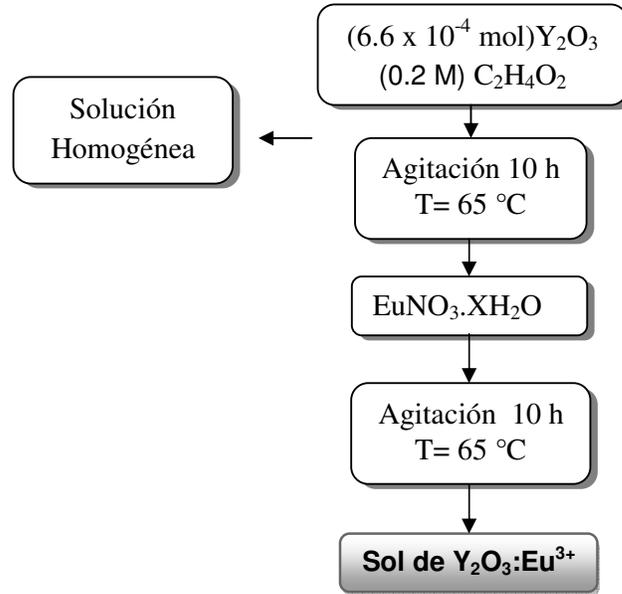


Figura 4.2 Proceso de síntesis del $Y_2O_3:Eu^{3+}$

4.2 Descripción del proceso de síntesis del Sol de Sílice (Cerámico)

La obtención del sol de sílice se realizó partiendo de los siguientes precursores: tetraetilortosilicato (TEOS) con agua destilada, etanol y HCl. De acuerdo con el diagrama de Klein (Figura 4.3) se utilizó una relación molar constante de etanol a TEOS de 4:1 y una razón molar de agua TEOS/H₂O. La solución se preparó mezclando inicialmente TEOS y etanol y de manera separada el agua con el ácido clorhídrico empleado como catalizador. (Figura 4.4)

Al momento de mezclar estas dos soluciones se iniciaron las reacciones de hidrólisis y condensación.

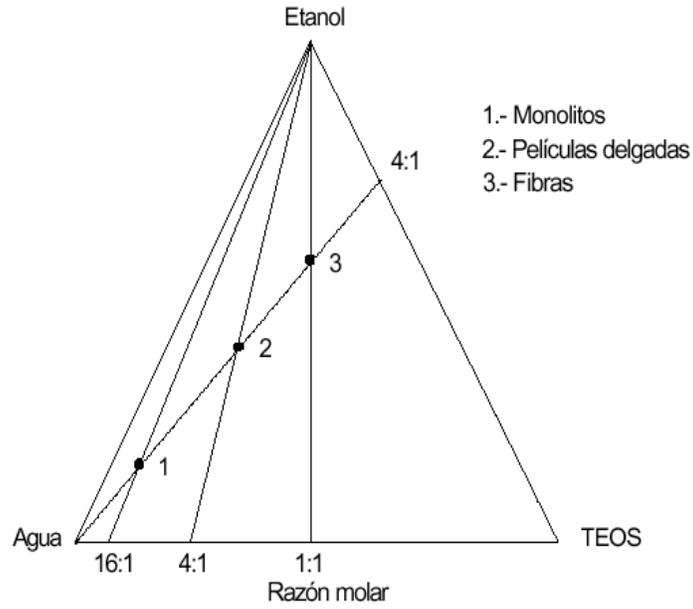


Figura 4.3. Diagrama ternario indicando la razón molar de etanol, TEOS y H_2O para obtener diferentes tipos de productos.

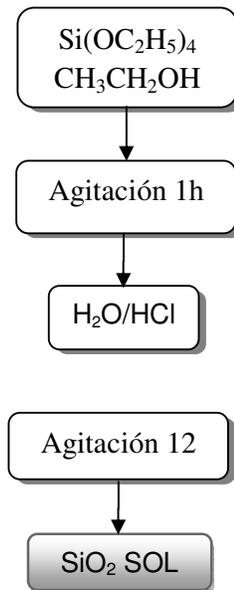


Figura 4.4 Proceso de síntesis del SiO_2

ETAPA 2 OBTENCIÓN DEL VITROCERÁMICO

4.3 Preparación del Vitrocerámico Ruta 1 y 2

Para la elaboración del vitrocerámico (SS) se utilizó el sol de $Y_2O_3:Eu^{3+}$, el cual este fue agregado al sol de sílice haciendo uso de un baño ultrasónico durante 1 hora a una temperatura constante de $70^\circ C$ donde se obtuvo una solución con aspecto transparente. El sol fue sometido a un secado durante 24 h a $100^\circ C$, obteniendo mediante esta etapa el xerogel vitrocerámico. Este xerogel fue secado y tratado térmicamente a 300, 500 y $700^\circ C$ durante 1 h (§ Etapa 3) para la formación de los polvos de $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$. (Figura 4.5)

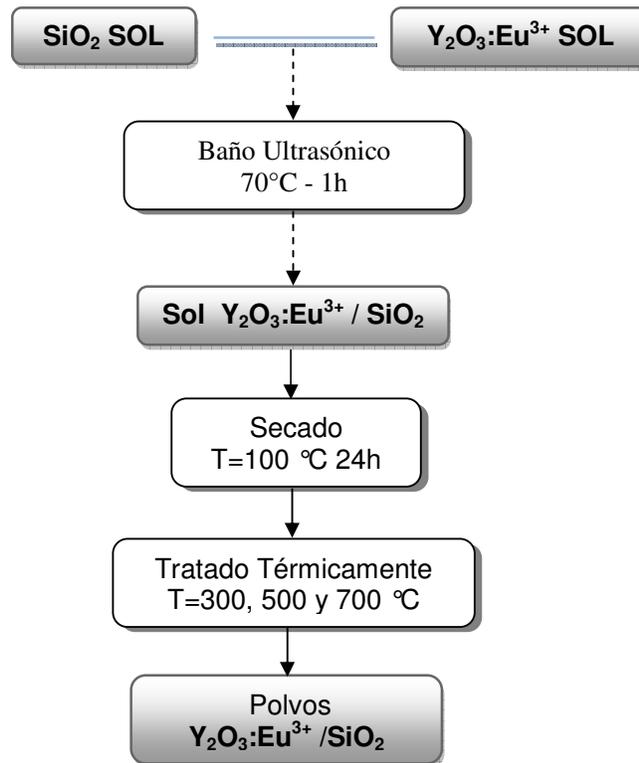


Figura 4.5 Proceso de síntesis del $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ (SS)

Para la elaboración vitrocerámico (PS) se obtuvo primero un xerogel de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ el cual se sometió a un tratamiento de secado a $100^\circ C$ obteniendo de esta manera los

polvos. Estos fueron agregados al *sol* de sílice haciendo uso de un baño ultrasónico, como resultado, se obtuvo una solución de sílice con partículas dispersas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. El *sol* resultante se sometió posteriormente un secado y calcinado, obteniéndose partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ embebidas en una matriz de sílice (Figura 4.6).

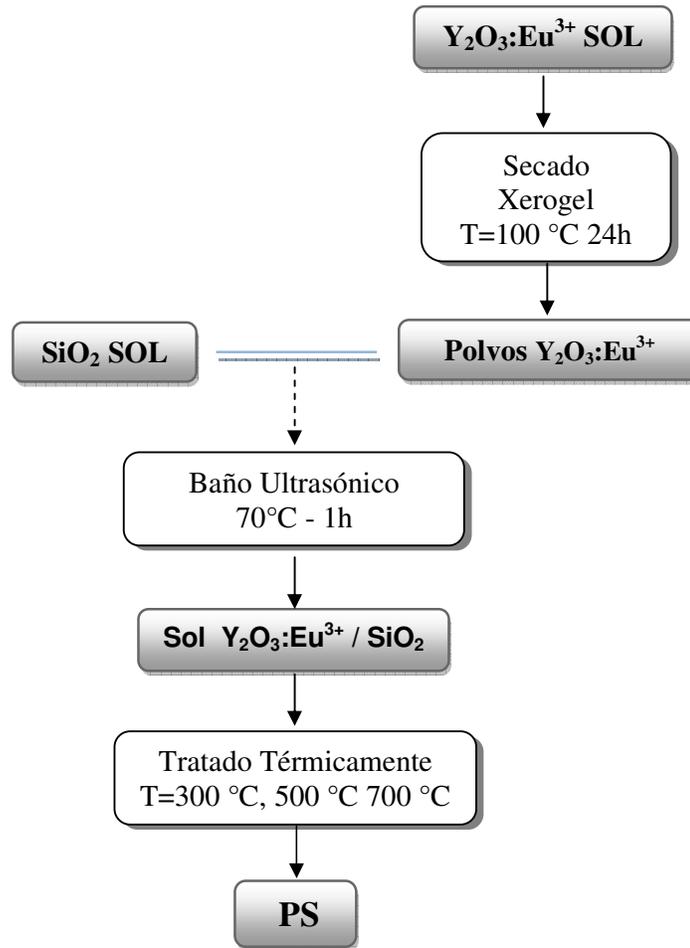


Figura 4.6 Proceso de síntesis del $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2$ (PS)

4.4 Etapa 3 Preparación de Polvos

a) **Secado:** Consistió en la expulsión del líquido conforme el gel se comprimió; el agua, alcohol y otros componentes volátiles. Éstos fueron removidos del sistema a temperaturas moderadas ($<100\text{ °C}$) dejando un óxido metálico altamente hidroxilado

Sol-Gel

con residuos orgánicos. Su apariencia es de color blanco y puede formar en algunos casos aglomeraciones.

b) Tratamiento térmico o sinterización: Para la eliminación de residuos orgánicos y la obtención de la estructura cristalina químicamente se requieren temperaturas mayores de 300 °C, obteniéndose un material cristalino poroso. Durante el tratamiento térmico a temperaturas mayores ocurre el colapso de la estructura abierta, produciéndose la disminución de la porosidad y en consecuencia se forma un material altamente denso con la estructura deseada del cerámico.

Para el caso del cerámico, vitrocerámico PS y SS, los soles se sometieron a una evaporación a 100 °C en la estufa (Figura 4.7) para la eliminación de orgánicos, obteniendo los polvos de color blanco, éstos posteriormente se pasaron a una molienda en un mortero de ágata, dando como resultado un polvo tipo talco el cual enseguida fue tratado térmicamente a 300, 500, 700 °C (Figura 4.8). De acuerdo a la temperatura tratada los polvos fueron cambiando de tonalidades de color blanco (300 °C), crema (500 °C) a color café claro (700 °C).

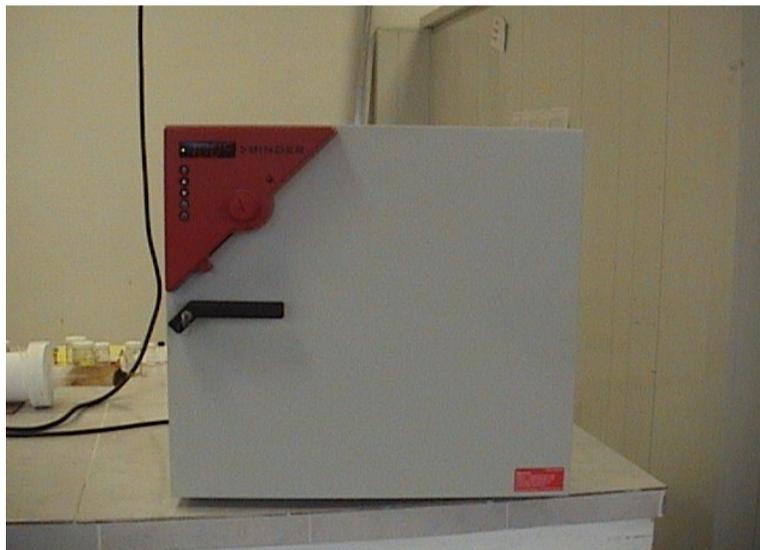


Figura 4.7 Equipo utilizado para el secado de las muestras



Figura 4.8 Equipo utilizado durante el sinterizado de las muestras tratadas a 300,500 y 700 °C

4.5 Etapa 4. Caracterización

4.5.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

La espectroscopia infrarroja es una técnica empleada principalmente en la elucidación de estructuras moleculares, aunque también se emplea con fines semicuantitativos. Esta técnica se basa en las distintas absorciones de radiación infrarroja que presentan los distintos grupos funcionales que puede presentar una molécula. A partir del espectro de infrarrojo se puede determinar fácilmente el tipo de compuesto (alcohol, óxido, nitrato, etc.), y con un análisis detallado y su comparación con otros espectros catalogados, se puede en muchos casos elucidar completamente la estructura de la molécula.

Se basa principalmente en la medida de las frecuencias de las vibraciones de los enlaces químicos funcionales, sometidas a la absorción de radiación en la región del infrarrojo medio ($4000 - 670 \text{ cm}^{-1}$) número de onda. Para este estudio se utilizó un espectrofotómetro modelo FT-IR Spectrum one cuyo sistema óptico es un interferómetro. Donde las medidas de frecuencia se procesan por medio de procedimientos que incluyen la Transformada de Fourier y dan como resultado los espectros de absorbancia y transmitancia.

Esta técnica permite el estudio del comportamiento de el material cerámico y el vitrocerámicos en función de tratamientos térmicos observándose la eliminación de compuestos orgánicos, hasta obtener una estructura cristalina inorgánica misma que puede comprobarse mediante los enlaces que se forman en el compuesto.

4.5.2 Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de Rayos-X se basa en el uso de radiaciones electromagnéticas, como lo es la luz visible, o las radiaciones ultravioleta o infrarroja, y lo único que los distingue de las demás radiaciones electromagnéticas es su longitud de onda, siendo del orden de 10^{-10} m. La aplicación fundamental de la difracción de Rayos X es la identificación de la estructura y composición de una muestra cristalina. La difracción está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente en un cristal. Los polvos fueron analizados en un Difractómetro de Rayos X, con una radiación $\text{CuK}_{\alpha 1}$ Bruker D8 Advance. Esta técnica se puede aplicar a diferentes materiales como por ejemplo (polímeros, macro estructuras y mega poros etc. Esta técnica es de gran utilidad dada la información que es posible determinar como por ejemplo: La estructura interna de las muestras.

4.5.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Un microscopio electrónico de barrido crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. El MEB explora la superficie de la imagen punto por punto, su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra y provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recolectados y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión.

Cuanto mayor es el número de electrones contados por el dispositivo, mayor es el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones analiza la muestra, se presenta la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos. Donde el microscopio electrónico de Barrido es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. Para este trabajo se utilizó un equipo JEOL DS-500 en el cual se estudio la morfología, microestructura de los polvos, así como se realizó un análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS).

4.5.4 Microscopia Electrónica de Transmisión Convencional (TEM) y Alta Resolución (HRTEM)

Un microscopio electrónico de transmisión es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la luz, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas y formar la imagen de la partícula con la cual es posible observar la estructura en la muestra. El equipo utilizado dentro de este trabajo fue un JEOL TEM 2200FS (FIELD EMISSION ELECTRON MICROSCOPE).

4.5.5 Fotoluminiscencia UV-VIS

La espectroscopia de absorción utilizada se basa en hacer pasar luz continua (posee todas las longitudes de onda posibles dentro de un intervalo) a través de una muestra. Parte de las radiaciones de determinadas energías son absorbidas por la muestra. La energía absorbida se transfiere a los átomos o las moléculas. Estas partículas pasan del estado de más baja energía (estado fundamental) a estados de mayor energía (estado excitado). Figura 4.9

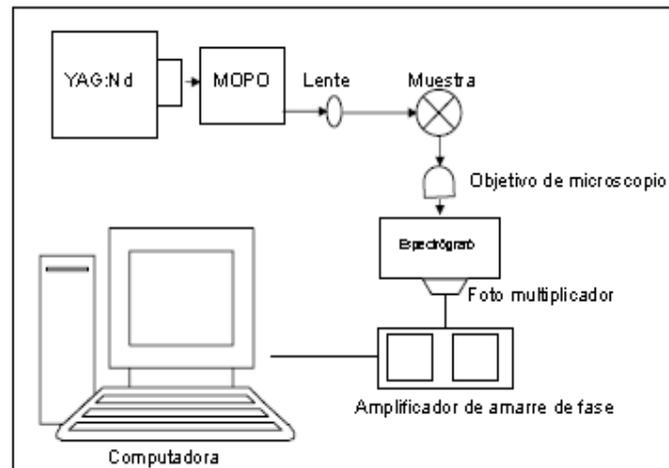


Figura 4.9 Diagrama experimental para la obtención de espectros de emisión

La energía de esta radiación se puede relacionar con la frecuencia de vibración con esta expresión “cuando mayor sea la longitud de onda mayor será la energía”. La luz blanca de una radiación policromática está formada por varias longitudes de onda correspondientes a una radiación monocromática cada una de ellas. Según el valor de las longitudes de onda el espectro electromagnético, la luz blanca se divide en varias regiones: región ultravioleta: 10-380nm visible: 380-780 nm, región infrarroja: 780-30000 nm y microondas, rayos X. Los espectros de emisión se efectuaron mediante un Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda con una esfera de integración, la luminiscencia con el bombeo fue a 260 nm.

CAPÍTULO V

Resultados y

Discusión

5.1 Estudio mediante Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR)

Con el objeto de estudiar similitudes y diferencias entre los diferentes sistemas cuando se utiliza la espectroscopia IR, se presentan a continuación los resultados individuales y en conjunto de cada uno de ellos. La primera etapa consiste en analizar la eliminación de productos orgánicos en función de la temperatura para los polvos $Y_2O_3:Eu^{3+}$ y los vitrocerámicos $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$. Se estudian en ambos casos los productos obtenidos mediante las síntesis (1) Sol-Sol (SS) y (2) Polvo-Sol (PS). En la figura 5.1 se muestran los espectrogramas FT-IR del sistema $Y_2O_3:Eu^{3+}$ después de realizarles tratamiento térmico a 300, 500 y 700 °C. La primera observación ocurre al analizar la región que va desde 3500 a 3200 cm^{-1} que es la característica del estiramiento asimétrico $\nu(O-H)$.

En 4000 - 2500 cm^{-1} se observa una banda ancha característica de los modos de tensión de los grupos OH. Así el modo de vibración de tensión del grupo hidroxilo aislado aparece a 3749 cm^{-1} , la banda situada a 3665 cm^{-1} se asigna al modo de tensión de enlace entre dos grupos.

La absorción del enlace $\delta(O-H)$ correspondiente a la vibración de deformación se presenta en la región de 1650 cm^{-1} , pudiéndose observar en los polvos tratados térmicamente a 500 y 700 °C, sin embargo esta vibración queda oculta en el sistema tratado a la temperatura de 300 °C por la vibración del enlace $\nu_{as}(COO^-)$ de estiramiento asimétrico presente en la región situada de 1400 a 1550 cm^{-1} . Dos bandas que ocurren en la región 1050 y 1026 cm^{-1} son atribuidas a la vibración de estiramiento simétrico del enlace $\nu_s(COO^-)$. Finalmente las dos bandas finas situadas en 565 y 471 cm^{-1} aparecen y se relacionan con las bandas características del enlace M-O [83].

Los espectrogramas FT-IR muestran la evolución de los productos a medida que el seco sinterizado se trata térmicamente a diversas temperaturas. Se puede observar por ejemplo que la banda de estiramiento del $\nu(O-H)$ decrece a medida que aumenta la

temperatura, lo mismo ocurre con las bandas de los enlaces COO^- lo cual puede explicarse por la pirolisis de los compuestos orgánicos. Por el contrario la banda del enlace M-O se define a medida que la temperatura aumenta, apareciendo en la región $570 - 460 \text{ cm}^{-1}$, tal como en su momento lo observó H. Guo y colaboradores [84].

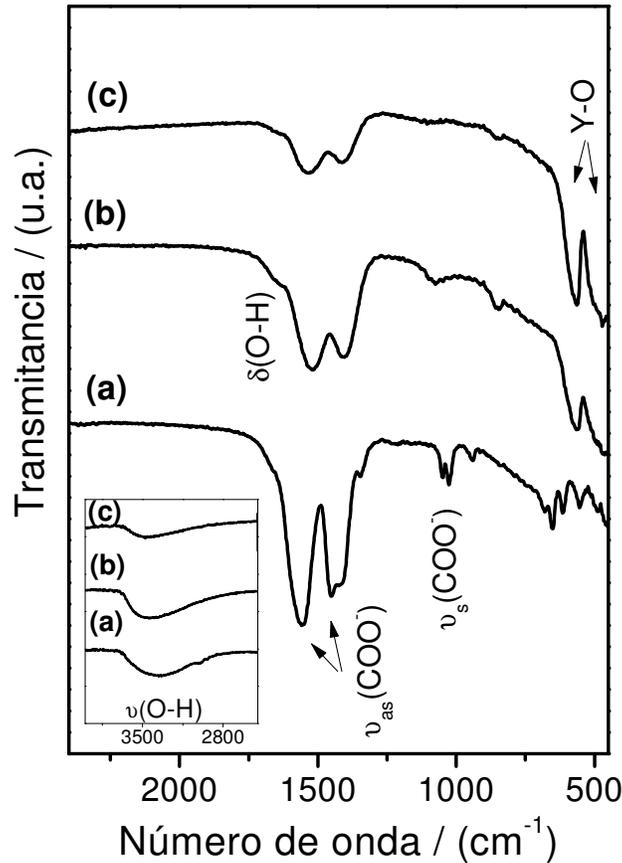
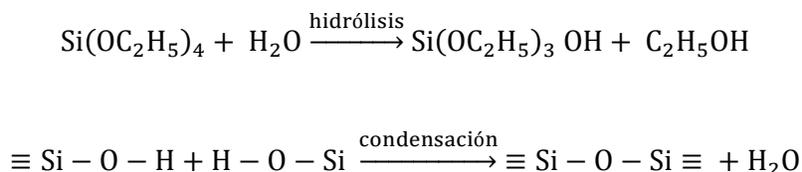


Figura 5.1.-Espectrograma FT- IR del cerámico ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) posterior a un tratamiento térmico a 300, 500 y 700 °C

El gel de sílice, debido a la alta relación molar del $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ así como al tiempo de gelificación (12 horas), retiene una gran cantidad de alcoholes y agua, los cuales se pierden tanto en el proceso de secado como en el de consolidación. A medida que se pierden estos compuestos, ocurre la formación de una estructura tridimensional, donde el espectrograma debe modificarse en cierta medida. La formación de las partículas de SiO_2 , sucede a partir de las reacciones del TEOS (tetraetilortosilicato), mismas que pueden ser representadas como sigue:



En la figura 5.2 se muestran los espectrogramas del gel de sílice durante toda la etapa de calcinación a 300, 500 y 700 °C, obtenidos mediante la técnica de dilución en KBr.

En la zona comprendida entre los 4000-2000 cm^{-1} se observa una banda ancha centrada aproximadamente a 3468 cm^{-1} que corresponde con las vibraciones de los grupos $\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{H})$ así como con el agua molecular. Centrada a 1640 cm^{-1} se observa la banda correspondiente a agua libre. Es importante decir que tanto esta banda como la anterior además de ser generados por el gel también el KBr contribuye a su intensidad. Probablemente la zona más interesante del espectrograma se encuentra comprendida entre los 1400-400 cm^{-1} . En estas zonas se producen las vibraciones de la red de sílice. Entre los 1400-1000 cm^{-1} , aproximadamente, se observan una banda de mediana intensidad superpuesta una banda intensa (1260 – 1000 cm^{-1}) localizándose cerca de 1200 cm^{-1} , ésta corresponde con las vibraciones de estiramiento de la red SiO_2 del enlace ν ($\text{Si}-\text{CH}_2$) [85] y estiramiento asimétrico de la estructura $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ [86,87] respectivamente. A 1187 cm^{-1} se observa una banda bastante intensa atribuida a las vibraciones de estiramiento $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ y $\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{C})$. Centrada a 950 cm^{-1} se aprecia una banda débil asociada con la vibración de tensión de los grupos $\nu(\text{Si}-\text{OH})$ de los grupos Si-OH aislados [88].

La banda que aparece a menor frecuencia en 920 cm^{-1} es atribuida a vibraciones adicionales de los grupos Si-OH, producida por vibración Si-O de dos grupos Si-OH unidos por un puente de hidrógeno. Mientras que la de 800 cm^{-1} corresponde con la vibración de estiramiento simétrica $\nu_s(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$.

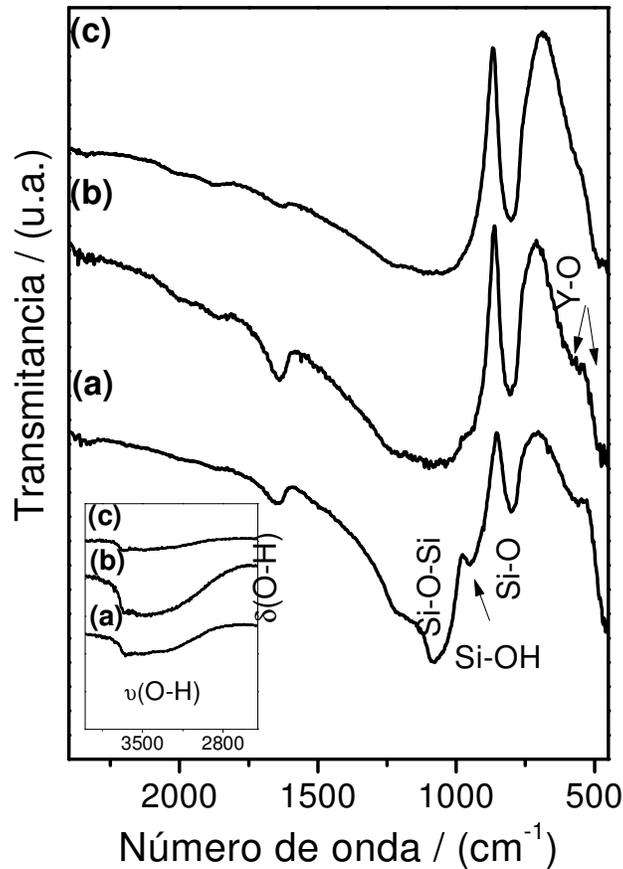


Figura 5.2.-Espectrogramas FT- IR de SiO_2 obtenidos a 300 (a), 500 (b) y 700 °C (c).

En los espectrogramas se observa la banda vibracional del estiramiento de los grupos Si-OH situados en el intervalo de 3800 a 3000 cm^{-1} correspondiente a vibraciones fundamentales de estiramientos de los diferentes grupos hidroxilo [89].

El caso de los polvos de sílice la vibración de las bandas Si-O-Si asimétrica se extiende en la región de 1100 a 1000 cm^{-1} donde se observan bandas de estiramiento simétrico en el rango vibracional de 799 cm^{-1} correspondiente al Si-O-Si. Observándose la banda vibracional situada en el intervalo 585 a 460 cm^{-1} con el movimiento de estiramiento asimétrico O-Si-O [90] en el cual los átomos adyacentes de oxígeno se mueven mutuamente en fase.

La modificación de estas bandas está influenciada por la temperatura a la cual se somete la muestra de forma que muchas de ellas disminuirán su intensidad e incluso desaparecerán.

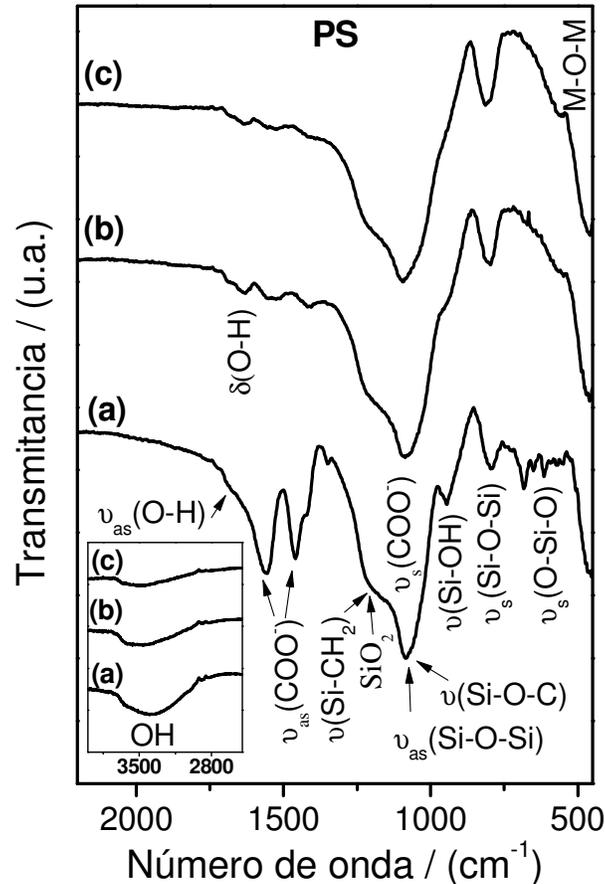


Figura 5.3.- Espectrogramas FT- IR de polvos vitrocerámicos $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ (PS) obtenidos a 300, 500 y 700 °C

La banda situada a 800 cm^{-1} es asignada por Wood y Rabinovich [91] al modo de vibración de flexión de grupos Si-O-Si mientras que Bertoluzza y colaboradores.[92] la asignan a la vibración de tensión simétrica del enlace Si-O-Si y por otro lado Decottignies y colaboradores [93] la atribuyen a los modos vibracionales de las estructuras de anillos SiO_4

Los espectrogramas FT-IR de los polvos vitrocerámicos de $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ (PS) y (SS) se muestran en la figuras 5.3 y 5.4.

Estos espectrogramas de infrarrojo se caracterizan por las bandas de absorción situadas entre 3800 y 3000 cm^{-1} debido a las vibraciones fundamentales del estiramiento de los diferentes grupos hidroxilo, se observa que cuando la temperatura aumenta la intensidad de las bandas disminuye.

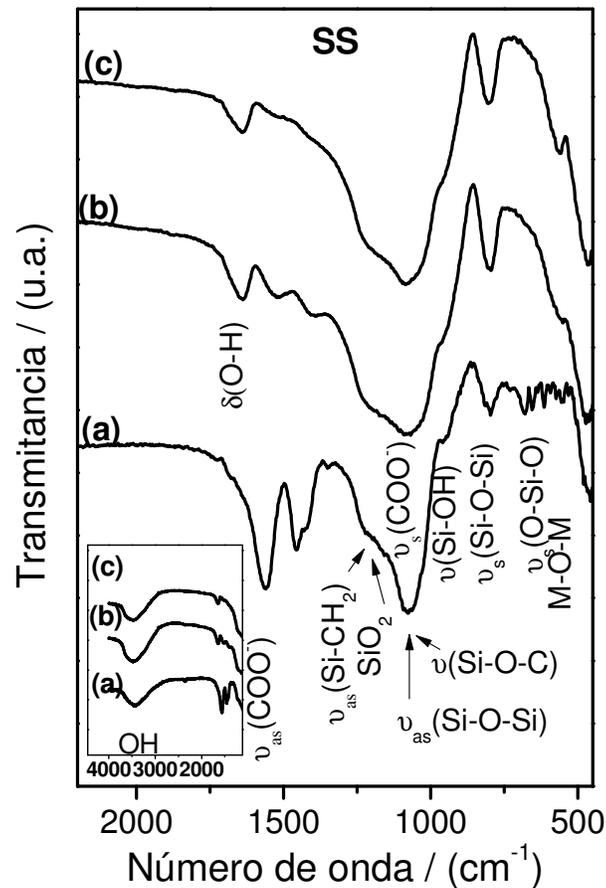


Figura 5.4.- Espectrogramas FT- IR de polvos vitrocerámicos $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ (SS) obtenidos a 300, 500 y 700 °C

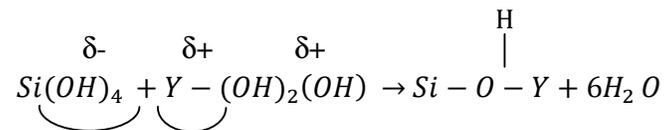
La frecuencia de 3400 - 3500 cm^{-1} se debe a la asignación de vibraciones de agua enlazada químicamente [94], observándose silanoles (Si-OH) ligados a agua molecular a través de enlaces de hidrogeno a 3540 cm^{-1} . Las vibraciones son pares de Si-OH mutuamente ligados por enlaces de hidrógeno y silanoles internos situados en la región 3660 - 3750 cm^{-1} .

Cuando el tratamiento térmico aumenta de 300 a 500 °C, se observa como la zona comprendida entre 4000 y 1600 cm^{-1} va disminuyendo en intensidad produciéndose un cambio notable entre 300 y 500 °C. A su vez también disminuye la banda situada a 1630 cm^{-1} correspondiente a la vibración de deformación del enlace $\delta(O-H)$ [95].

Según Condrate [96] a 300 °C se elimina el agua absorbida. Entre 300 y 500 °C la intensidad de la bandas sigue disminuyendo. También, se observa un decrecimiento de la banda a 964 cm⁻¹ que se acentúa cada vez mas hasta los 500 °C esta banda aparece desplazándose hasta los 970 cm⁻¹.

Esta banda asignada a los grupos Si-OH, informa sobre la estructura del gel, es decir, a medida que la banda disminuye se produce la perdida de OH por condensación de dos grupos Si-OH de forma que la estructura reticular se va cerrando. Esta banda incrementa su frecuencia por la eliminación de agua adsorbida sobre estos grupos, aumento que es debido a la disminución de la masa [97]. Las bandas situadas entre 800 y 446 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones Si-O-Si y O-Si-O, prácticamente mantienen su intensidad y forma, sin embargo, el hombro situado a 559 cm⁻¹ pierde cada vez mayor su nitidez.

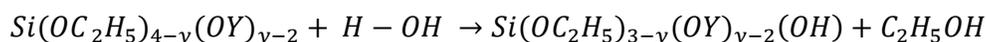
En la figura 5.4 correspondiente al polvo SS se muestran los espectrogramas correspondientes a la temperatura de 500 y 700 °C la zona comprendida entre 1770-1300 cm⁻¹ sigue disminuyendo y manteniendo su forma se puede decir que se han eliminado prácticamente en su totalidad los grupos COO⁻. La banda a 1630 cm⁻¹ es atribuida al agua presente se observa con mayor nitidez como producto del agua formada como producto de la reacción de hidrólisis entre los grupos silanoles y el hidróxido de ytrio de acuerdo a la siguiente reacción:



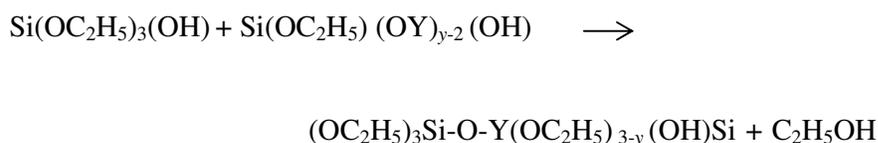
Como se comentó en los espectrogramas correspondientes a la temperatura de tratamiento comprendidas entre 300 y 500 °C la banda situada a cerca de 950 cm⁻¹ relacionada con (Si-OH) es casi inexistente en este sistema SS dado que todos los grupos OC₂H₅ han sido reemplazados por los grupos OH, contrariamente a la observada para el sistema PS. Esto indica que ha ocurrido un rompimiento del enlace de los grupos Si-O-Si produciéndose la completa formación de los enlaces Si-O-Y. Cuando el tratamiento térmico es entre 500 y 700 °C se aprecia la misma banda caracterizada por

una débil intensidad, sin embargo ya prácticamente no se define ya que se encuentra dentro de la banda producida por su disminución y que se forma ya ahora parte de la vibración de estiramiento asimétrico del Si-O-Si situada en 1075 cm^{-1} .

Esta banda que hace la mayor diferencia entre los polvos SS y PS (Tabla 1), se presenta mejor definida en este último situándose en 946 cm^{-1} , esto es debido a que en la reacción de hidrólisis se forman las especies hidroxiladas de acuerdo a la siguiente reacción



Y que a su vez en la reacción de condensación se tienen presentes oxohidróxidos de ytrio tal como se propone en la reacción:



Dado que la banda que ocurre en 1086 cm^{-1} en el sistema SiO_2 solo se desplaza a 1086 cm^{-1} en los polvos vitrocerámicos PS, se puede establecer que no ha habido una ruptura de los enlaces de los grupos silanoles presentes.

Tabla 5.1. Diferencias en las posiciones de las bandas de absorción IR en los polvos de Y_2O_3 , PS y SS.

Posición del pico (cm^{-1})			Asignación
SiO_2	PS	SS	
950	946	960	Si-OH
1086	1085	1075	Si-O-Si

Después de realizarse un tratamiento térmico a $700\text{ }^\circ\text{C}$, la banda vibracional en $1610\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ es atribuida a la deformación de agua molecular [⁹⁸] y resulta de las deformaciones angulares de O-H en H_2O (H-O-H). Existe también una contribución cerca de 1650 cm^{-1} la cual puede ser debida a OH residuales. La banda presente a 1450

cm^{-1} se correlaciona a la vibración de estiramiento asimétrico del (COO^-) [99]. Las absorciones asimétricas y simétricas de la vibración de estiramiento del enlace Si-O-Si se sitúan a 1702 cm^{-1} y 813 cm^{-1} respectivamente. Es posible observar bandas asimétricas adicionales situadas a 951 cm^{-1} y 470 cm^{-1} correspondientes a la deformación Si-O-Y y a la vibración de enlace Si-O [100].

5.2 ESTUDIO MICROESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICO (Difracción de Rayos X, Microscopia Electrónica de Barrido y Transmisión)

Las técnicas de análisis como la difracción de rayos X y las microscopias electrónicas de barrido y transmisión son herramientas muy importantes desde el punto de vista cualitativo y semicuantitativo dado que permiten realizar la detección, así como estudiar la morfología de las fases cristalinas presentes que se forman como consecuencia del tratamiento térmico realizado sobre las muestras sintetizadas de diferente composición. A continuación se discutirán los resultados obtenidos mediante el empleo de éstas técnicas posterior a los análisis realizados a las muestras: cerámicas ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ y SiO_2), vitrocerámicas PS y SS sinterizadas.

5.2.1 Análisis del $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Con el objeto de estudiar la evolución estructural a distintas temperaturas de tratamiento térmico, se obtuvieron los difractogramas de rayos X para las muestras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ tratadas térmicamente durante 2 h a 300, 500 y 700 °C (figura 5.5).

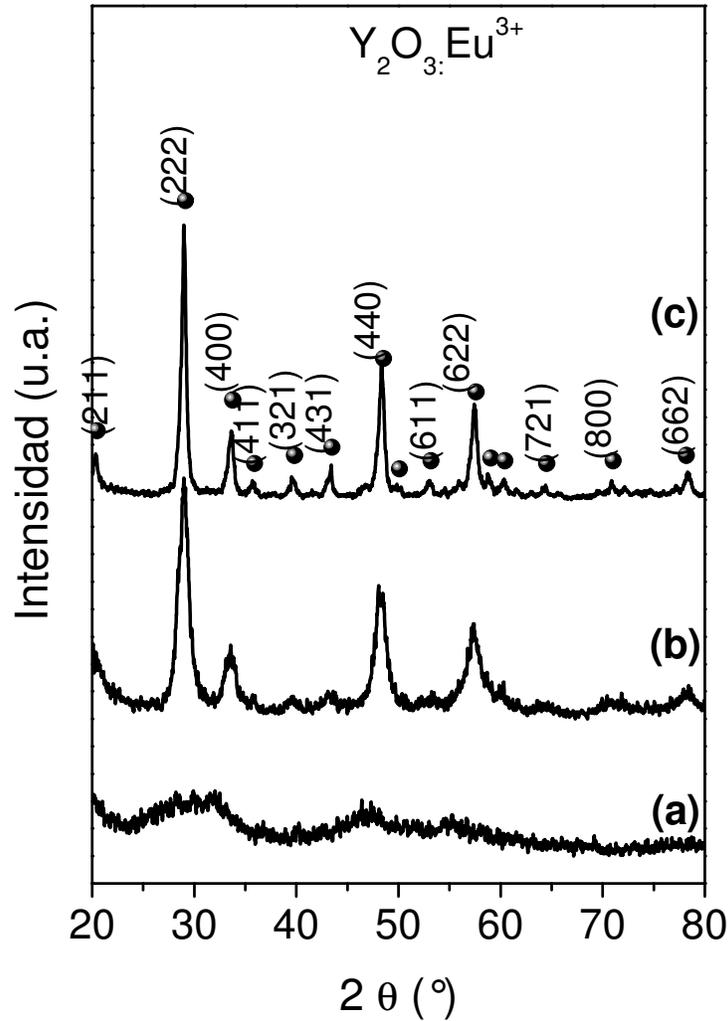


Figura 5.5.- Difractogramas de Rayos X de polvos de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ calcinados a 300 °C, 500 b) y 700 °C c).

Estos difractogramas revelan características que dependen en gran medida de la estructura, la cristalización y el tamaño de la partícula. El difractograma de rayos X de la muestra tratada a 300 °C (Figura 5.5 a) presenta características que indican el inicio de cristalización, este patrón de difracción está compuesto de bandas anchas poco definidas asociadas a la estructura amorfa de la ytria. Sin embargo, posterior a un tratamiento térmico de 500 °C, el polvo sufre un cambio estructural importante debido a la aparición de picos bien definidos que se atribuyen a la cristalización del $Y_2O_3:Eu^{3+}$, y que corresponden a las reflexiones de los planos (222), (400), (440) y (622) que son característicos de la fase cúbica (PDF0-041-1105) [101] [102]. La aparición completa

Sol-Gel

de los picos asociados con esta fase ocurre después de un tratamiento térmico realizado a los polvos a 700 °C.

Adicionalmente, el tamaño de partícula D fue determinado mediante la fórmula de Debye-Scherrer :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

donde:

λ es la longitud de Rayos X (1.54056 Å), β es el ancho del pico a mitad de altura de la reflexión de Bragg principal, para el sistema Y_2O_3 corresponde al plano (2 2 2).

El tamaño del cristal de los polvos de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ incrementa con la temperatura de tratamiento térmico, el cual fue de 7 y 20 nm a 500 y 700 °C respectivamente. Estos resultados fueron confirmados mediante estudios realizados por Microscopia Electrónica de Transmisión como se discutirá más adelante.

Para verificar las características morfológicas de los polvos de $Y_2O_3:Eu^{3+}$, se hicieron observaciones con Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) (JEOL DS-500).

Los efectos del tamaño de partícula de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ han sido objeto de diversos estudios. [103] En ellos se ha determinado una correlación entre la fase amorfa y cúbica con presencia de partículas pequeñas y partículas grandes de aglomeraciones. Sin embargo, algunos materiales muestran coexistencia de partículas relativamente grandes.

En las micrografías del polvo cerámico de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ tratado térmicamente a 300 °C (figura 5.6a) se observa que a bajas temperaturas de calcinación existe aglomeración de partículas muy bien definidas. Las partículas se encuentran bien consolidadas no apreciándose fracturas internas.

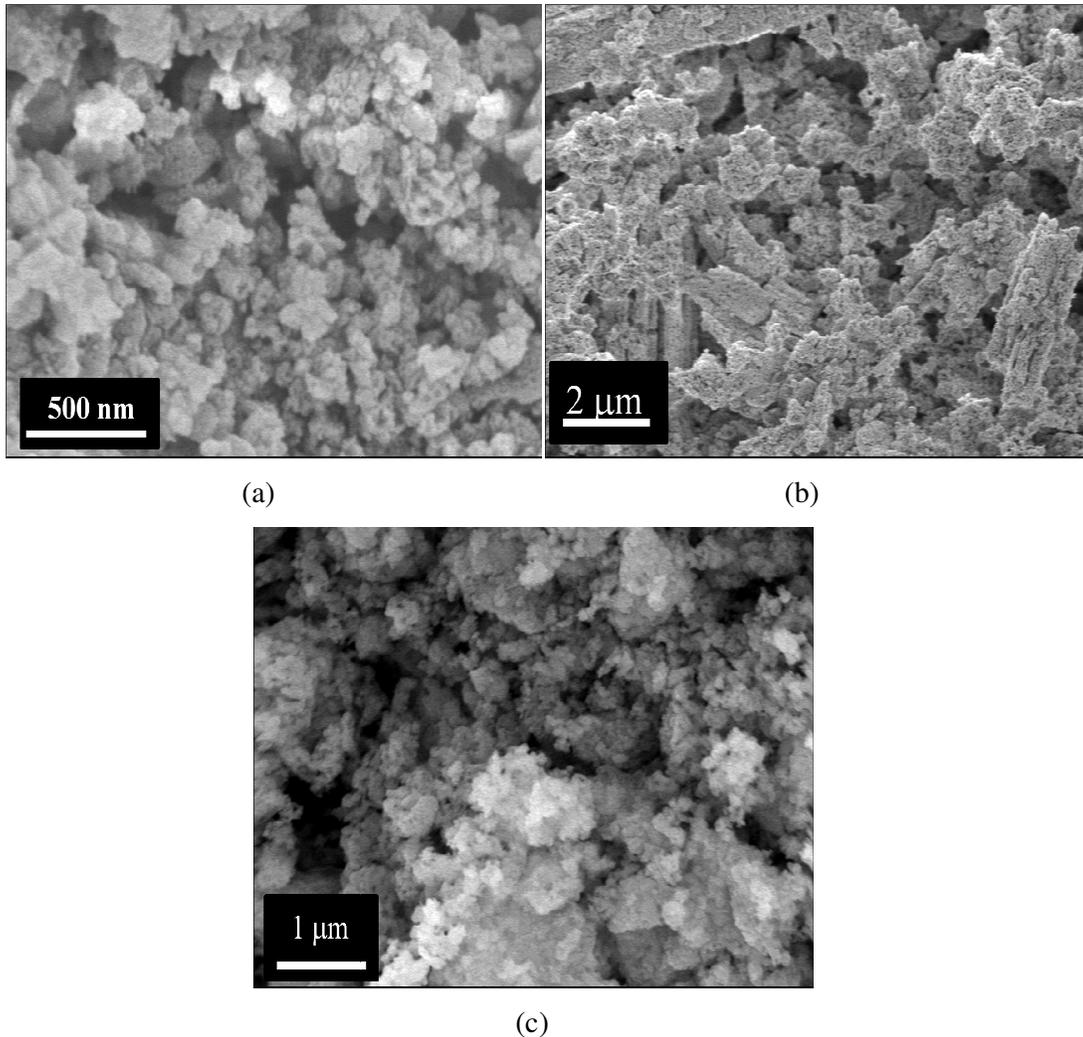


Figura 5.6.- Micrografías de barrido de polvos de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ calcinados a 300 °C a), 500 °C b) y 700 °C c).

Estas aglomeraciones van sufriendo transformaciones al aumentar la temperatura del sinterizado 500 y 700 °C de tal manera que las partículas liberadas coexisten con los aglomerados con tamaños de ~ 100 nm. En la figura 5.6b, correspondiente a la muestra tratada a 500 °C puede observarse como la superficie es totalmente rugosa mostrando en la superficie una cierta porosidad producida probablemente por la eliminación de los solventes y componentes orgánicos que contenía la estructura y que ha generado una serie de orificios por donde se ha evacuado.

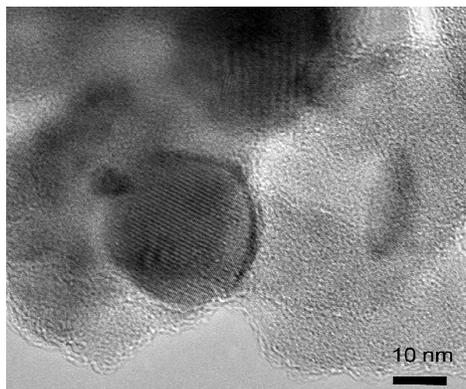
Esta temperatura de tratamiento, todavía no es suficiente como para producir el colapso de los poros haciendo que la superficie sea más homogénea. De acuerdo a la micrografía de la figura 5.6c, los polvos cerámicos tratados térmicamente a 700 °C se

Sol-Gel

caracterizan por presentar partículas con forma de “coliflor” y aglomerados con tamaños de $\sim 1 \mu\text{m}$. Esta morfología irregular del fósforo resulta del sinterizado del gel introducido directamente en el horno.

En este caso, las partículas de tamaños micrométricos permanecen en el gel. Esta característica que presentan los polvos cerámicos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ puede explicarse por un crecimiento de las redes poliméricas en la solución cuando se tiene condiciones con un $\text{pH}=4$. Así entonces se asume que las especies $\text{M}(\text{X}_{n-y})(\text{OR})_y$ (donde M: Y o Eu) se encuentran en la solución debido a la reacción del óxido metálico $\text{M}(\text{X}_{n-y})$ y el agua ($\text{ROH}:\text{R}=\text{H}$). El enlace formado con el metal en combinación con el grupo OR puede ser fácilmente roto por la presencia de agua, causando la hidrólisis [104]. Por lo tanto, la velocidad de reacción se ve grandemente afectada por el pH. En condiciones de $\text{pH}=4$, la velocidad de hidrólisis gobernada por el ion hidronio en solución ($\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$). En esta reacción, la cantidad de agua es poca debido a la rápida formación del H_3O^+ . Keffer y Kelts [105,106] reportaron que la hidrólisis y condensación en condiciones de $\text{pH} \sim 4$ se encuentran relativamente controladas y generan polímeros en presencia de metales con estructuras más lineales con bajo entrecruzamiento, esta característica fue también discutida por Pope [107] y Sharma y colaboradores [108].

La estructura de los polvos cerámicos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ fue estudiada mediante el empleo de microscopía electrónica de transmisión convencional y de alta resolución (figura 5.7 a-f), mismo que permitió confirmar el tamaño y la cristalinidad de los materiales obtenidos después de haber sido sometidos a un tratamiento térmico a 700°C .



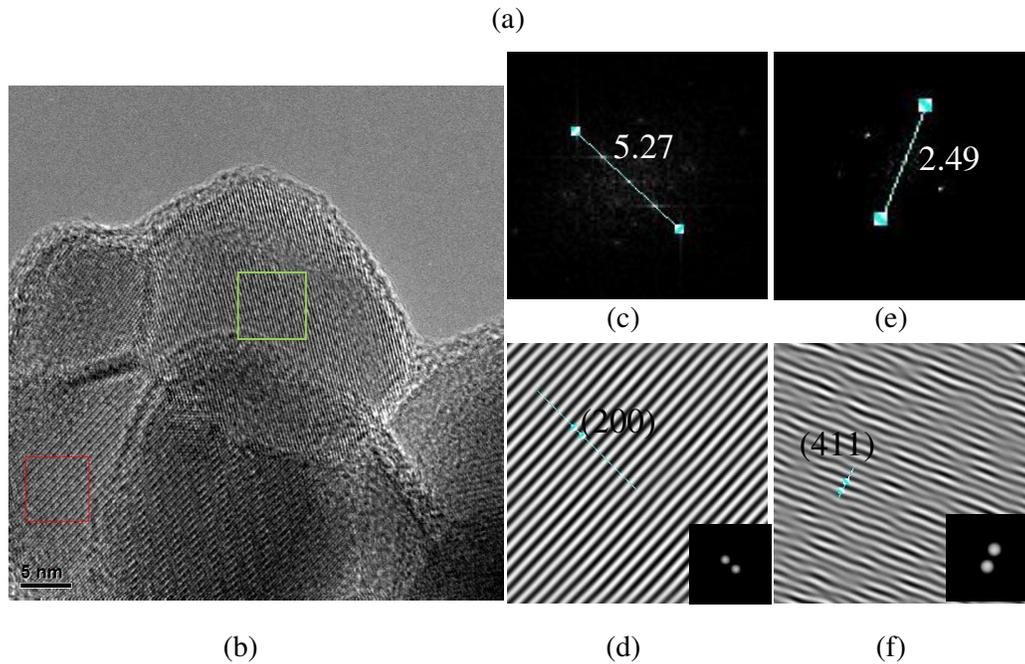


Figura 5.7 Micrografías electrónicas de transmisión convencional a) y de alta resolución b) de los polvos de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ y transformadas de Fourier de los planos $[2\ 0\ 0]$ (b) (c) y $[4\ 1\ 1]$ (d) (e).

La figura 5.7 muestra la micrografía del polvo de $Y_2O_3:Eu^{3+}$. En esta imagen se puede observar que las partículas están compuestas por cristalitas individuales de ~ 20 nm, lo cual confirma el tamaño estimado a partir de los difractogramas de rayos X.

Las figuras 5.7 b-f muestran la naturaleza cristalina de la fase, misma que fue inferida a partir de la indexación de los planos reticulares visibles en las partículas. Se realizó adicionalmente un análisis mediante transformada de Fourier con el objeto de obtener las distancias precisas entre los diferentes planos. Para los polvos del $Y_2O_3:Eu^{3+}$, las distancias determinadas fueron $5.27\ \text{\AA}$ (figura 5.7c) y $2.49\ \text{\AA}$ (figura 5.7e), confirmándose con las que corresponden con la estructura cúbica con un parámetro reticular de la celda de $10.6041\ \text{\AA}$, éstas distancias se relacionan con los planos $(2\ 0\ 0)$ (figura 5.7d) y $(4\ 1\ 1)$ (figura 5.7f) respectivamente.

5.2.2 Análisis del SiO_2

En la figura 5.8 se presentan los difractogramas de Rayos X para las muestras de sílice tratadas térmicamente a 300, 500 y 700 °C. Como puede observarse, todos los polvos

presentan difractogramas muy difusos característicos de materiales amorfos o vítreos p.ej la zirconia, vitrocerámica [109].

Estos difractogramas están caracterizados por una banda ancha aproximadamente a un valor de $2\theta = 21^\circ$ [110]. A medida que la temperatura de tratamiento aumenta, se tiene la presencia de picos que están relacionados con la fase amorfa de la α -cristobalita [111].

Con estos difractogramas no es posible suponer ningún tipo de cristalización a las temperaturas de tratamiento térmico empleadas toda vez que las fases polimorfas SiO_2 pertenecientes a ese grupo, tres formas principales tienen denominaciones propias, α -tridimita, (0 - 130°C) α -cristobalita (180-270 °C) α -cuarzo (270 - 573°C), sus modificaciones suelen designarse por las letras griegas [112].

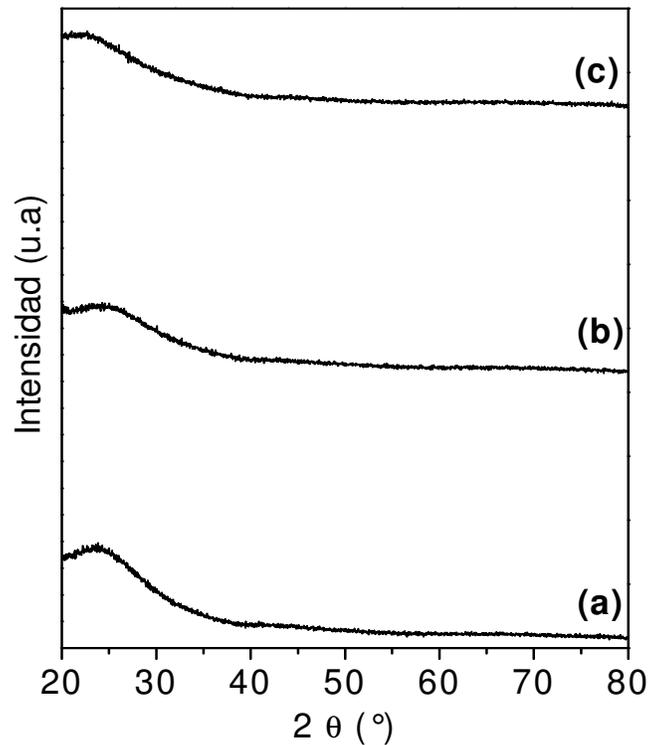


Figura 5.8.- Difractogramas de Rayos X de polvos de SiO_2 calcinados a 300 °C a), 500 °C b) y 700 °C c).

La estructura del cerámico de SiO_2 tratado térmicamente a $300\text{ }^\circ\text{C}$ (figura 5.9a) presenta una estructura muy compacta debido a la molienda. A pesar de estar formada por partículas compactas se observa como las de menor tamaño tienen un aspecto laminar.

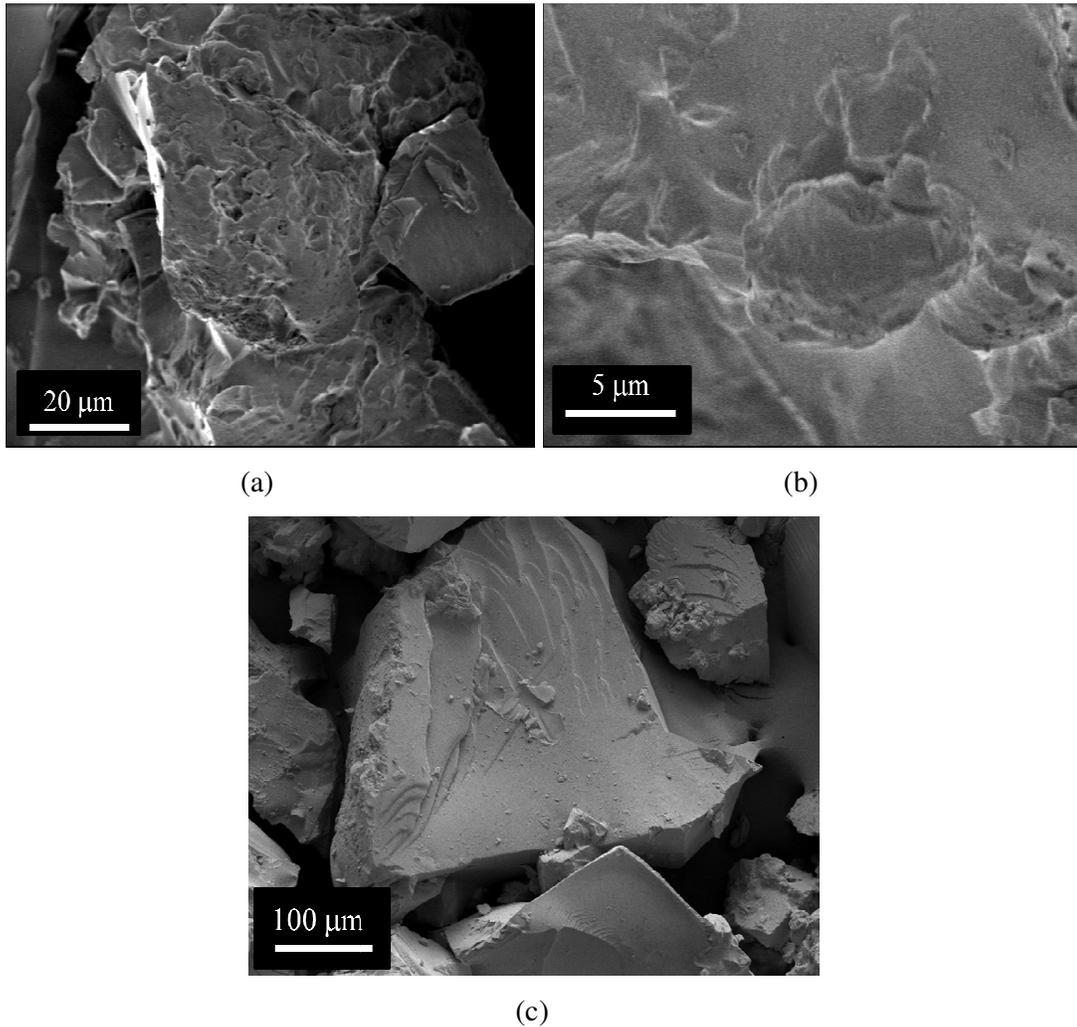


Figura 5.9.- Micrografías de barrido de polvos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ calcinados a $300\text{ }^\circ\text{C}$ a), $500\text{ }^\circ\text{C}$ b) y $700\text{ }^\circ\text{C}$ c)

Este comportamiento laminar puede observarse más claramente en la micrografía mostrada en la figura 5.9 b correspondiente a la muestra tratada a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Pese a este comportamiento laminar sigue observándose como las partículas tienen una forma muy compacta. En la muestra tratada térmicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}$ (figura 5.9 c) puede apreciarse cierta rugosidad y partículas de diferentes tamaños producidas por la molienda.

5.2.3 Análisis del polvo vitrocerámico (PS) de $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ (Polvo-Sol)

Los difractogramas de rayos x de los polvos vitrocerámicos ($Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$, Si/Y=6) tratados térmicamente a 300, 500, y 700 °C se presentan en la figura 5.10.

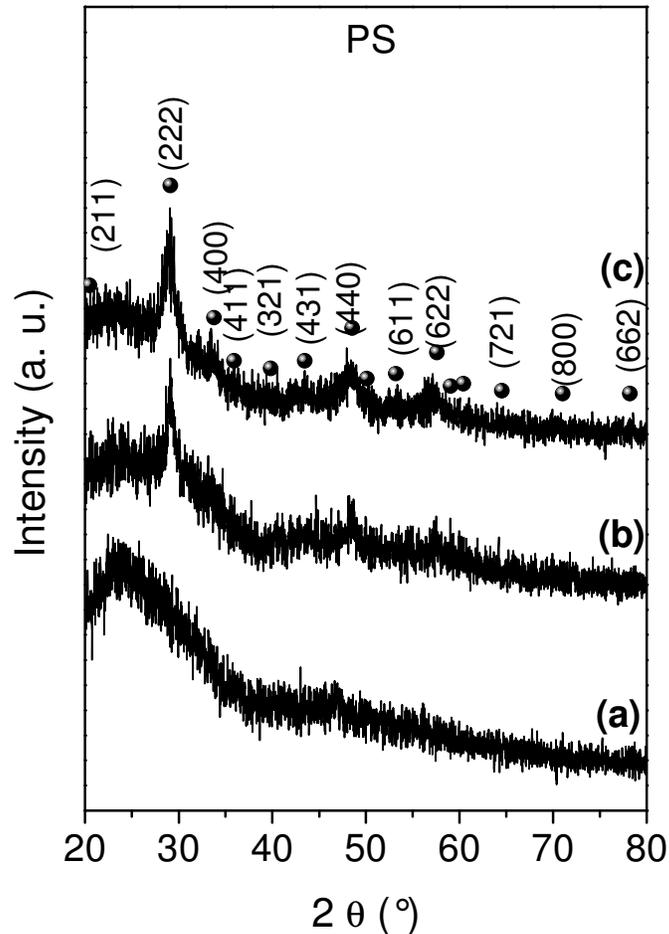


Figura 5.10.- Difractogramas DRX de polvos de $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ calcinados a 300 °C a), 500 °C b) y 700 °C c).

Como puede observarse, en comparación con los difractogramas de la ytria, existe una gran diferencia con los polvos PS tratados térmicamente a distintas temperaturas. La muestra PS tratada a 300 °C presenta todas las características estructurales de un sólido amorfo, esencialmente por presentar bandas muy anchas. Sin embargo, la muestra tratada a 500 °C sufre un cambio estructural importante debido a la aparición de picos bien definidos.

Cuando se alcanza la temperatura de 700 °C el difractograma se hace más complejo debido a la aparición de nuevos picos que se atribuyen a la fase cúbica del $Y_2O_3:Eu^{3+}$

(PDF0-041-1105) y que se asocian con las reflexiones de Bragg correspondientes a los planos (2 2 2), (4 0 0), (4 4 0) y (6 2 2).

Estos difractogramas de las muestras PS de $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ tratadas a diferentes temperaturas muestran picos de difracción atribuidos a la estructura cúbica del $Y_2O_3:Eu^{3+}$ además de una banda en aproximadamente $2\theta = 21^\circ$ típico de la sílice amorfa en congruencia con el difractograma de esta matriz obtenido bajo las mismas condiciones experimentales.

El patrón de difracción de Rayos X de los polvos calcinados a $300^\circ C$ se caracteriza por presentar material amorfo observándose a una amplia banda superpuesta a la banda de la matriz de sílice, misma que puede ser atribuida a la presencia de yttria amorfa [113]. Este mismo tipo de estructura fue observada por Cannas y colaboradores [114]. Inclusive a temperaturas mayores de $500^\circ C$.

Los polvos calcinados a 500 y $700^\circ C$ presentan picos cristalinos que son sobrepuestos sobre la banda amorfa que corresponde al intervalo $2\theta = 25-33^\circ$, indicando que una fracción de la fase amorfa de la yttria, que se debe posiblemente a la incompleta formación del cerámico asociado con el proceso de síntesis y que será discutido más adelante [115]. A $700^\circ C$, se observan en el difractograma picos definidos de la fase cúbica de la yttria y no presenta picos adicionales de otra fase cristalina. Cannas y colaboradores reporta en sus difractogramas de polvos vitrocerámicos de $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$, picos adicionales a la estructura cubica de la yttria, posterior a realizar un tratamiento térmico a $1000^\circ C$, mismos que fueron atribuidos al compuesto $Y_2Si_2O_7$.

Los difractogramas de los polvos de $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ (PS) presentan características que revelan la presencia de picos no bien definidos de la estructura cúbica de la yttria, correspondientes a zonas amorfas de la yttria y la sílice. Esto puede explicarse por aspectos relacionados con el proceso de elaboración de síntesis.

Por esta razón la estimación del tamaño de cristal a partir de la relación de Scherrer o bien la indexación de los planos interreticulares no fue posible dado que los picos de difracción de estos polvos son muy anchos.

Para la elaboración de los polvos (PS) se obtuvo primero un xerogel el cual se sometió a un tratamiento de secado a 100 °C obteniendo los polvos. Estos fueron agregados al *sol* de sílice haciendo uso de un baño ultrasónico, como resultado, se obtuvo una solución de sílice con partículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$. El *sol* resultante se sometió posteriormente un secado y calcinado, obteniéndose partículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ embebidas en una matriz de sílice.

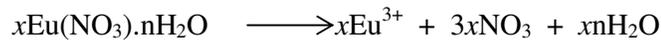
En este caso las reacciones de hidrólisis y condensación efectuadas mediante este procedimiento de síntesis, se pueden representar de acuerdo a las siguientes etapas:

1. Formación del Y_2O_3

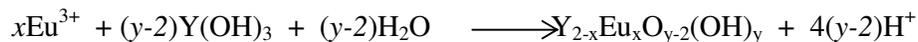
- a. La formación de gérmenes de hidróxido a partir de una nucleación homogénea



- b. Disolución del nitrato de europio en solución acuosa en medio ácido:



- c. Reacción química a temperatura controlada entre las especies presentes en solución :

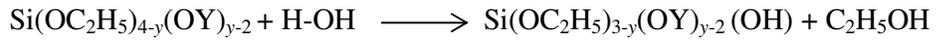
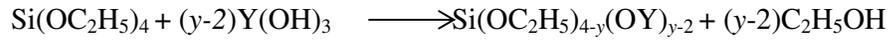


En esta etapa, la solución contiene partículas de hidróxido y conlleva al envejecimiento de partículas en suspensión, provocando la aparición de una estructura cristalina hidroxilada con una estabilización progresiva de partículas.

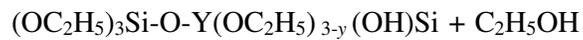
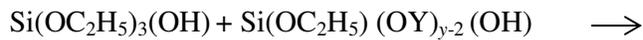
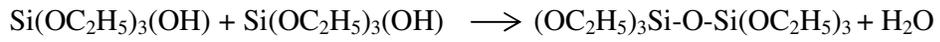
2. Formación del vitrocerámico $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$

- a. Hidrólisis





b. Condensación



De acuerdo a las reacciones precedentes, las partículas del cerámico contienen especies de Y_2O_3 hidrolizadas, están embebidas en la matriz de sílice. Estas partículas se encuentran limitadas por redes de Si-O-Si.

Cuando se efectúa un tratamiento a temperaturas iguales o mayores de 300 °C, los compuestos que contienen enlaces O-H presentes en el polvo vitrocerámico asociados con especies tales como hidróxidos de itrio y/o oxohidróxidos de itrio, formados después del tratamiento presentan dificultad para ser eliminados completamente limitando la formación de la itria. En consecuencia esto provoca la formación incompleta de la estructura cúbica del Y_2O_3 .

La microestructura de los polvos PS se muestra en las micrográficas presentadas en la figura 5.11 a-c. La micrografía de la figura 5.11a muestra aglomeraciones y rugosidades. También se observa un análisis EDS de la micrografía la cual se confirma la presencia de los elementos itrio y silicio.

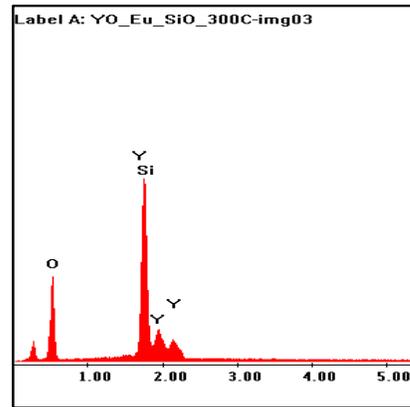
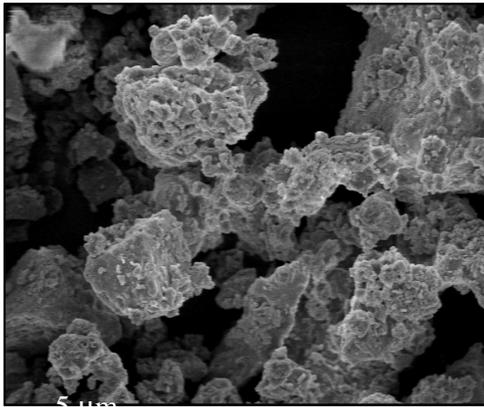
Los polvos PS después de un tratamiento térmico a 500 °C (figura 5.11b) muestran la presencia de fracturamiento de las partículas y presencia de pequeñas partículas

Sol-Gel

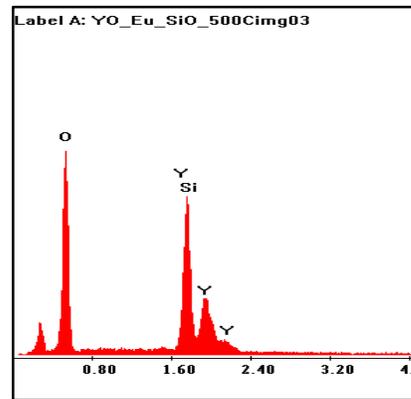
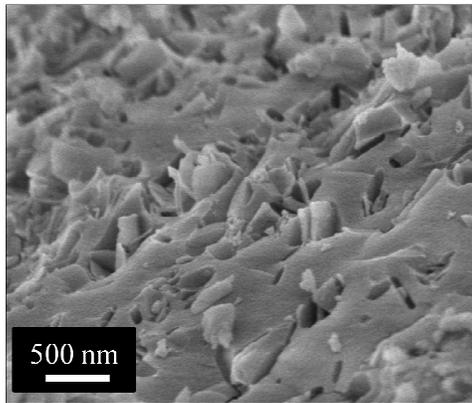
laminares, en el análisis EDS se confirma nuevamente los elementos presentes Y, Si y O.

Al incrementar la temperatura de tratamiento térmico se observa que la morfología de los polvos PS consiste formas laminadas con una superficie heterogénea (figura 5.11c). Esta estructura se forma principalmente por partículas esféricas aisladas y aglomerados con tamaños situados de 200 nm hasta 1 μm respectivamente.

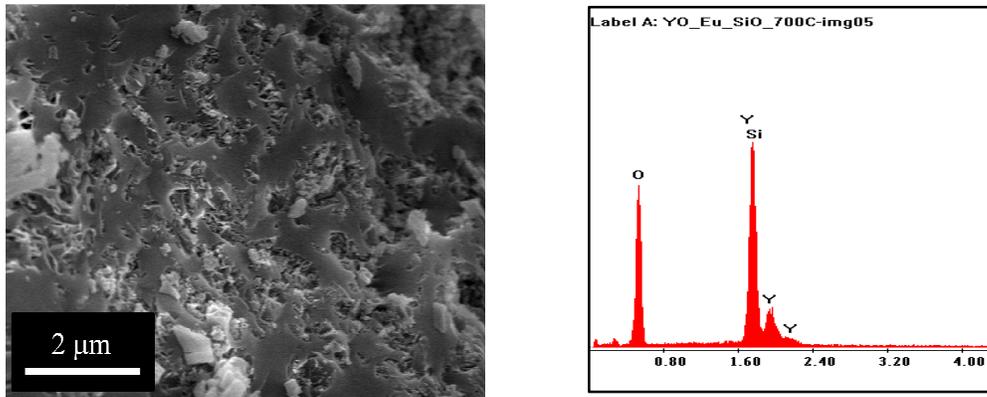
Con el objeto de dilucidar la microestructura vitrocerámica, se obtuvieron micrografías electrónicas de transmisión de los polvos PS (figura 5.12 a-d).



(a)



(b)



(c)

Figura 5.11. Micrografías de polvos PS calcinados a 300 a), 500 b) y 700 °C c).

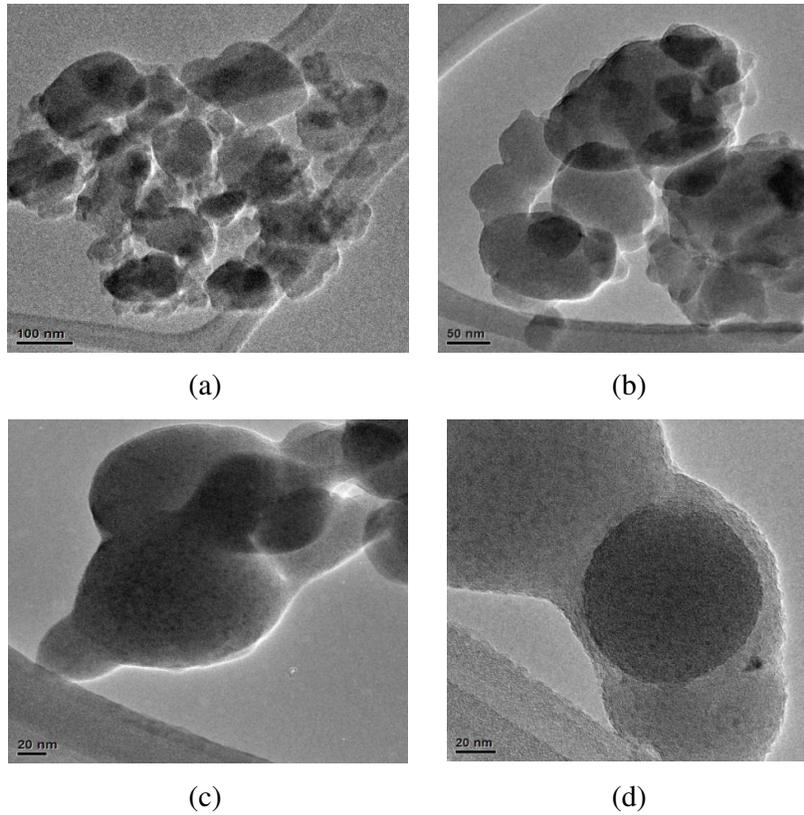


Figura 5.12. Micrografías MET de polvos PS: $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ calcinados a 700 °C.

En las micrografías de la muestra PS, se tiene la presencia de partículas aglomeradas del orden de los 100 nm, conformadas por cristalitas del orden de 20 nm. Es importante mencionar que mediante el análisis por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución no revela la presencia del Y_2O_3 en fase completamente cristalina dado que no

se presentan planos bien definidos, siendo estos estudios consistentes con lo observado por los análisis de difracción de rayos X.

5.2.4 Análisis del polvo vitrocerámico (SS) de $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ (Sol-Sol)

En la figura 5.13 se presentan los difractogramas de Rayos X correspondientes a las muestras SS ($Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$, Si/Y=6) tratadas térmicamente a 300, 500 y 700 °C. El difractograma correspondiente a la muestra de 300 °C está formado por una banda muy ancha correspondiente a la estructura amorfa de la itria caracterizada por bandas anchas en el intervalo $2\theta = 25-33^\circ$, mismas que son consistentes con la estructura observada previamente en el sistema cerámico y vitrocerámico PS a la misma temperatura.

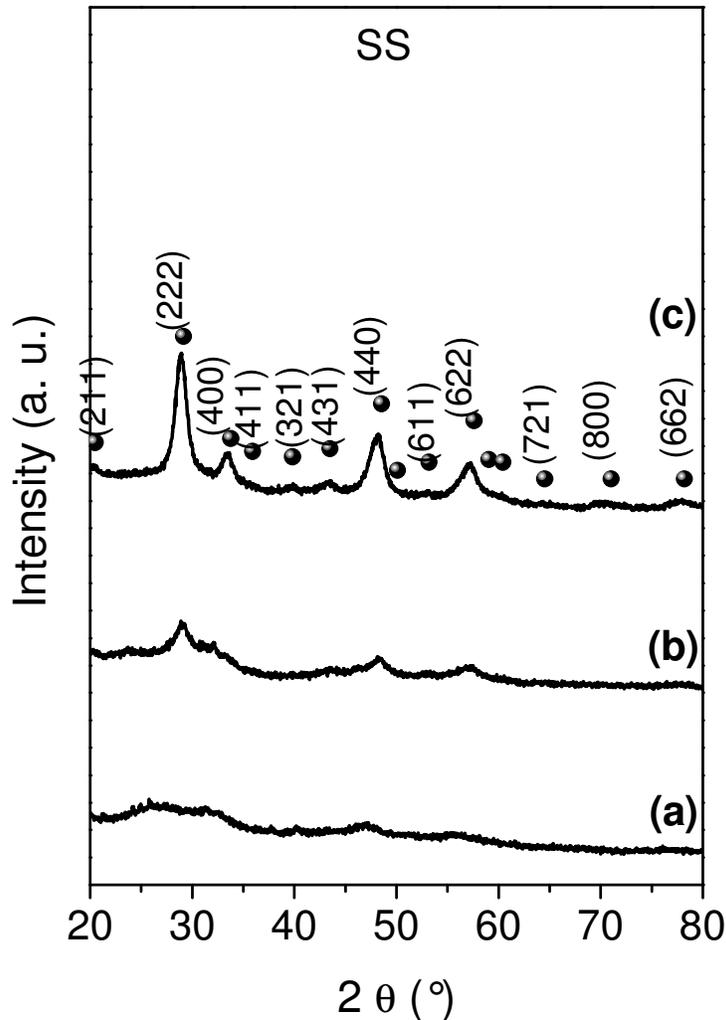


Figura 5.13. Difractogramas de Rayos X de polvos de $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ SS calcinados a 300, 500 y 700 °C.

Como consecuencia del aumento de la temperatura se puede apreciar el comienzo de la cristalización apareciendo algunos picos relacionados con las reflexiones de máxima intensidad en $2\theta = 28.7, 48$ y 57° características del Y_2O_3 cristalino y que se relacionan con los planos (2 2 2), (4 4 0) y (6 2 2) respectivamente.

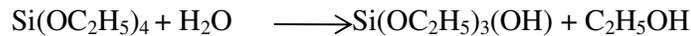
El incremento hasta los $700^\circ C$ permite alcanzar la completa cristalización del sistema vitrocerámico $Y_2O_3:Eu^{3+}$ en su fase cúbica (PDF0-041-1105). El tamaño del cristal de los polvos SS después de un tratamiento térmico a $700^\circ C$, determinado mediante la relación de Scherrer fue de 9 nm en acuerdo con los análisis de microscopía electrónica de transmisión como se verá más adelante.

La buena definición de los picos del vitrocerámico SS y que no se encuentran con estructuras amorfas provenientes de la matriz de SiO_2 , a diferencia de lo que ocurre en los polvos PS, se debe nuevamente al proceso de síntesis efectuado y para el cual las reacciones que se efectúan permiten la formación desde la solución de redes con enlaces metaloxanos sin presencia de especies hidroxiladas que inhiban la formación completa del Y_2O_3 .

Así entonces, las reacciones que se proponen para estos polvos vitrocerámicos SS son las que a continuación se describen:

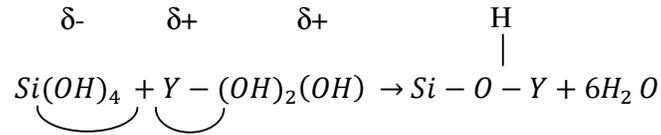
1. Formación del vitrocerámico $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$

a. Hidrólisis



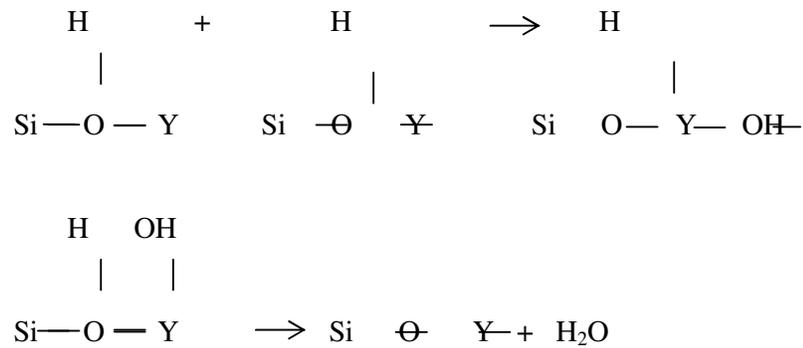
Dado que la cantidad de agua es mayor que la empleada para la síntesis de los polvos vitrocerámicos PS, todos los enlaces OR son reemplazados por grupos OH





b. Condensación

De acuerdo a la reacción de hidrólisis precedente, el metal se encuentra coordinadamente saturado, por lo que la reacción de condensación correspondiente a la oxolación procede mediante una reacción de sustitución nucleofílica en dos etapas S_N , seguida de la eliminación de agua para formar el enlace M-O-M.



Con el objeto de conocer la microestructura de las partículas de los polvos SS, se obtuvieron micrografías electrónicas de barrido y transmisión. Mediante la técnica de MEB se determinó que las partículas del compuesto SS consisten de agregados de cristales con diferentes formas y tamaños (~10-15 μm) laminares y ~3-5 μm esféricas; que van desde partículas aisladas hasta compactas tal como se muestra en la figura 5.14 a-c.

En la micrografía mostrada en la figura 5.14a se tiene la presencia de partículas aglomeradas y angulosas con tamaño variado. Comparando los polvos obtenidos en el método sol-sol al método polvo-sol de acuerdo a la temperatura de 300 °C presenta el polvo-sol aglomeraciones desde el inicio del tratamiento térmico. Observando en la micrografía gran variedad de tamaño de partícula de nanómetros a micrometros.

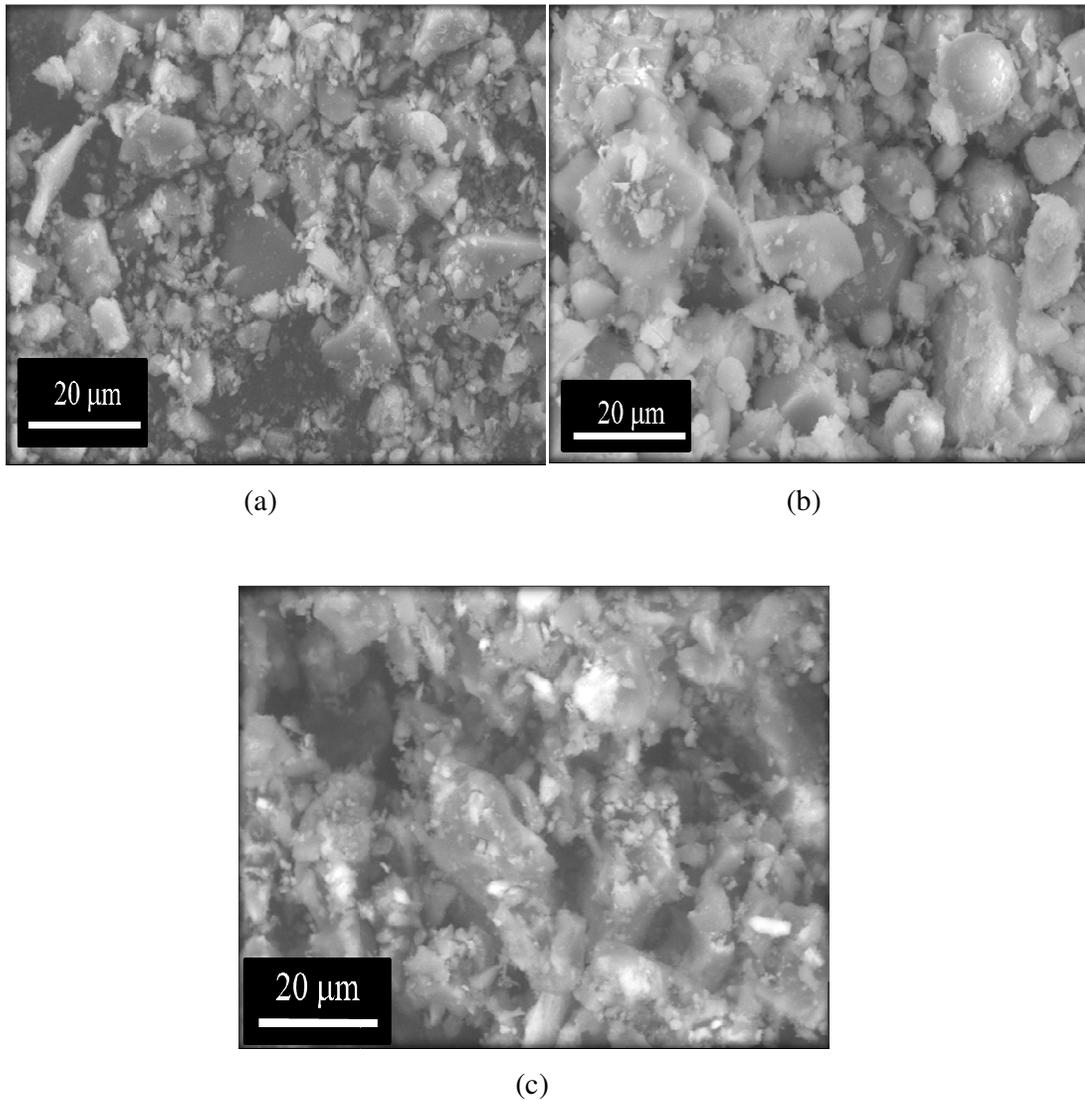


Figura 5.14.- Micrografías de barrido de polvos SS de $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ calcinados a 300 °C a), 500 °C b) y 700 °C c).

Se pudo observar mediante estos análisis que los polvos obtenidos son efectivamente asociación de partículas que se agrupan a través de pequeñas áreas de contacto formando un apilamiento de partículas mayores. Se ha establecido en algunos estudios reportados en la literatura [116] que estos fenómenos de apilamiento de las nanopartículas son producto de problemas energéticos asociada a la tensión superficial. Adicionalmente, se pueden apreciar que algunas de estas partículas son esféricas.

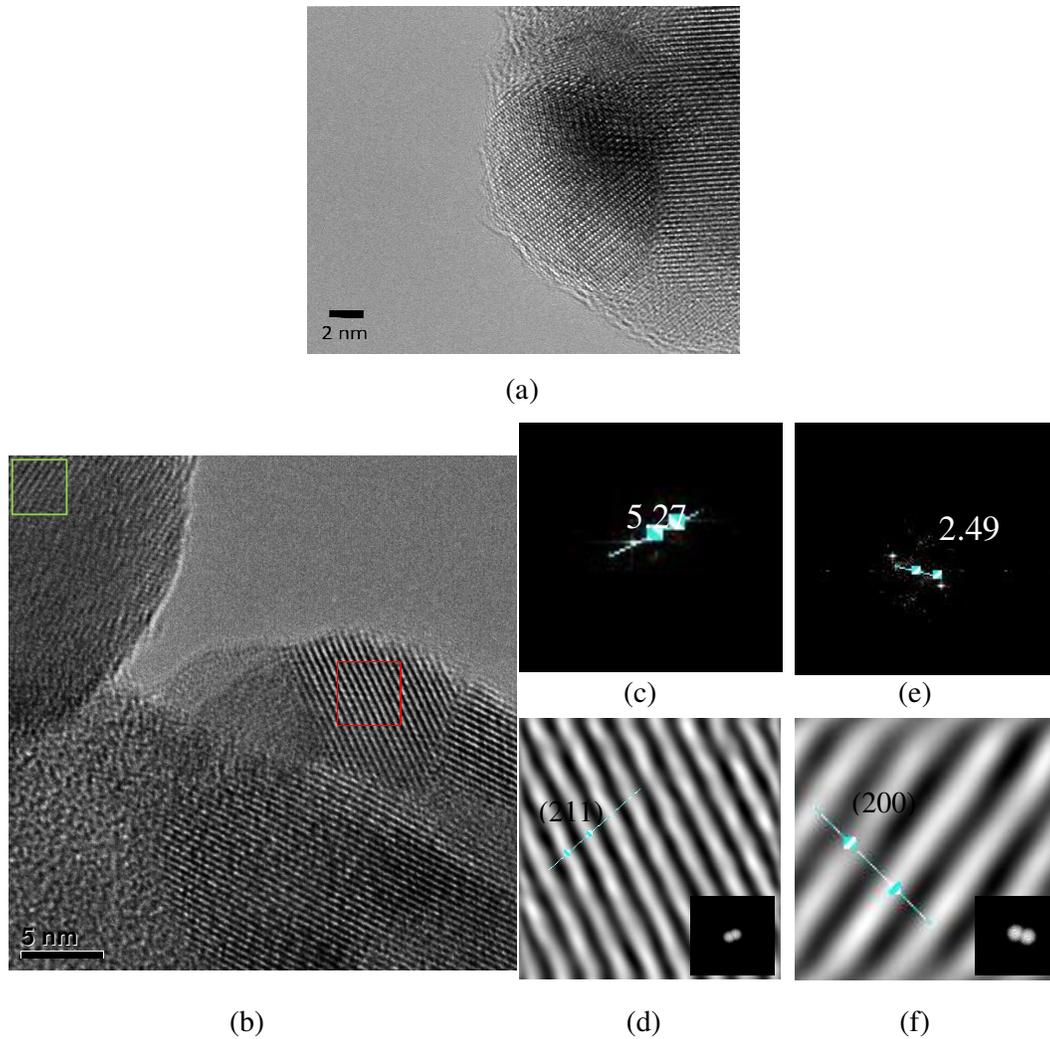


Figura 5.15 Micrografías electrónicas de transmisión convencional a) y de alta resolución b) de los polvos SS de $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ y transformadas de Fourier de los planos $[2\ 1\ 1]$ (c) (d) y $[2\ 0\ 0]$ (e) (f).

El tamaño de los agregados es del orden de los 500 nm y el de la partícula menor a 50 nm, sin embargo por medio de esta técnica no es posible obtener con mayor precisión el tamaño promedio y la morfología de estas partículas. Para obtener características relacionadas con la presencia de nanopartículas se realizó un estudio mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) el cual se discutirá a continuación.

Los análisis realizados a los polvos vitrocerámicos SS tratados térmicamente a 700 °C mediante microscopía electrónica de transmisión permitieron elucidar la estructura de los mismos (figura 5.15).

La micrografía de la figura 5.15a muestra la presencia de partículas de Y_2O_3 homogéneamente dispersas dentro de la matriz de sílice. A partir de esta imagen se puede observar la presencia de partículas cristalizadas, deduciendo que el tamaño de las partículas que constituyen a los polvos SS con forma semiesférica es de aproximadamente 10 nm, siendo este resultado consistente con el valor obtenido a través de los estudios realizados por difracción de rayos X.

Estas nanopartículas con características homogéneas y con una apariencia característica pudo ser confirmada mediante un análisis de MET en alta resolución (figura. 5.15), se puede confirmar que estas partículas se encuentran bien cristalizadas y muestran una periodicidad de planos cristalinos. Los planos interreticulares fueron indexados (para varias muestras sobre las cuales se obtuvo el mismo resultado) mediante la transformada de Fourier a partir de estas imágenes, con el objeto de determinar las distancias interplanares. Las distancias calculadas de 4.32 Å y 5.29 Å presentan perfecto acuerdo con las distancias interreticulares teóricas de los planos (2 1 1) y (2 0 0) confirmando de esta manera la presencia de la fase cúbica del Y_2O_3 embebida en la matriz de sílice.

5.2.5 Estructura del vitrocerámico PS vs SS

Los difractogramas de los polvos de $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ (PS) presentan características diferentes a los difractogramas (SS) mismas que son consecuencia del proceso de síntesis.

Los polvos vitrocerámicos PS y SS tratados a 300 °C revelan en los difractogramas estructuras amorfas. En el vitrocerámico SS como en el cerámico $Y_2O_3:Eu^{3+}$ se observa a la itria amorfa la cual corresponde al rango $2\theta = 25-33^\circ$. Presentándose en el vitrocerámico polvo-sol la sílice amorfa aproximadamente a los $2\theta = 21^\circ$.

A 500 y 700 °C de calcinación las muestras empiezan a cristalizar de diferente manera, ya que se presenta en el cerámico picos bien definidos al igual que en el vitrocerámico SS, tomando en cuenta que en esta síntesis hubo interacción molecular con una mayor cantidad de agua y esto permitió remplazar todos los grupos $R=OC_2H_5$ por grupos OH. De esta manera se realizó la reacción de condensación en dos etapas con la formación

del enlace metaloxano Si-O-Y-OH, para posteriormente realizarse la eliminación completa del agua y estableciéndose el enlace M-O-M. Con esto se puede establecer, que por esta causa se tiene la presencia de picos bien definidos debido a la buena cristalización que se obtuvo. En el vitrocerámico PS se tiene la presencia de picos más ensanchados y la relación señal/ruido es muy baja, observándose que no presenta buena cristalización ya que se atribuye que en este sistema, las partículas de itria se encuentran en forma de hidróxidos de itrio y/o oxohidróxidos de itrio embebidos dentro de la sílice amorfa.

Tomando en cuenta que en los difractogramas de los polvos vitrocerámicos SS no se presenta ningún pico característico de alguna fase secundaria, ni presencia de alguna fase asociada con el ion europeo, o de ningún efecto provocado por la matriz vítrea, se puede concluir que la metodología empleada para la síntesis de estos polvos es la adecuada ya que solo se observan los picos característicos de la estructura cúbica de la itria (PDF0-041-1105).

Como mejor resultado se obtuvieron los polvos vitrocerámicos SS ya que presentaron mejores propiedades estructurales desde los 500 y 700 °C de tratamiento térmico comparados con los polvos vitrocerámicos PS. Los polvos SS presentaron en los difractogramas de Rayos X picos definidos comparables con los del cerámico $Y_2O_3:Eu^{3+}$ dando como resultado tamaños de cristal después de un tratamiento térmico a 700 °C, de 9 y 20 nm respectivamente. El tamaño de cristal para los polvos PS no fue posible determinar debido a que la cristalización se dificulta por la presencia de la sílice. El tamaño del cristal del vitrocerámico SS (9 nm) menor al del cerámico (20 nm) puede explicarse por la presencia de una capa delgada de SiO_2 rodeando a las partículas de Y_2O_3 . Este efecto ha sido observado en la estabilización del sistema ZrO_2/SiO_2 [117]. La capacidad de una capa fina que limita el crecimiento de las partículas puede ser explicado tomando en cuenta las interacciones químicas en la interface M_2O_3/SiO_2 ; por ejemplo la formación de enlaces Si-O-Y o bien por la presencia de oxígeno no enlazado a dos metales (Si-OH). Estas interacciones químicas, consideradas como impurezas químicas, pueden ser las responsables de provocar deformaciones en la red y limitación del crecimiento del cristal de las partículas de Y_2O_3 .

La banda situada cerca de 950 cm^{-1} es asignada a la vibración de enlace Si-OH (silanoles). En la figura 23 las bandas menores de 650 cm^{-1} son asignadas a los estiramientos vibracionales del enlace Y-O-Y [118]. El pico de absorción a 540 cm^{-1}

aumenta claramente debido a la formación de $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ la cual indica la descomposición de Si-O-Si, Y-O.

5.3 Propiedades Luminiscentes

Después de haber observado que haciendo uso del método *sol-gel* es factible formar polvos vitrocerámicos de Y_2O_3 nanoestructurados, se introdujo una tierra rara en forma iónica a la estructura de esta matriz confirmándose que esta matriz se encuentra cristalizada en estructura cúbica. Con lo anterior, se pudo demostrar primeramente que este método permite la elaboración de materiales nanoestructurados a base de óxido de silicio que son susceptibles de presentar propiedades luminiscentes prometedoras en diversas aplicaciones como televisores de alta definición, dispositivos de proyección y de bajo voltaje como los tubos de rayos catódicos (CRT), paneles de plasma (PDP) y dispositivos de emisión (FED) [119,120,121,122,123].

Por esta razón, de entre la amplia gama de tierras raras, el europio fue seleccionado para dopar al óxido de ytrio y observar sus propiedades luminiscentes. Como es bien sabido, este ion emite en la región visible cuando actúa en su valencia +3. Para el caso del Eu^{3+} , la emisión de luz roja es debida a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ la cual está centrada en 610 nm [124]. Estas transiciones ocurren cuando un ion europio Eu^{3+} ($4f^6$) (que se encuentra dentro de la matriz de Y_2O_3), tiende a capturar un oxígeno 2p para situarse en una configuración de alta estabilidad $4f_7$. Consecuentemente, se crea un estado de transferencia de carga de baja energía siendo éste apropiado para que el ion europio capture un electrón ocurriendo desde las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ [125]. Esto se puede generar bajo la influencia de una luz ultravioleta, visible, rayos X o de un haz de electrones. Para esta investigación la luz visible fue la empleada para obtener la respuesta fotoluminiscente de los iones europio en la matriz de ytria vitrocerámica usando una excitación de 260 nm.

La evolución de los espectros de fotoluminiscencia de los polvos cerámicos $Y_2O_3:Eu^{3+}$, PS y SS tratados térmicamente a 300, 500 °C se muestran en las Figs. 5.16a-c, 5.17a-c y 5.18a-c. Los espectros de emisión de los polvos tratados térmicamente a temperaturas iguales o menores a 500 °C se caracterizan por bandas anchas localizadas en zonas que comprenden: 570–580, 580–603, 603–640, 640–665 y 680–715 nm, mismas que corresponden a las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2j}$ (J=0 a 4), respectivamente.

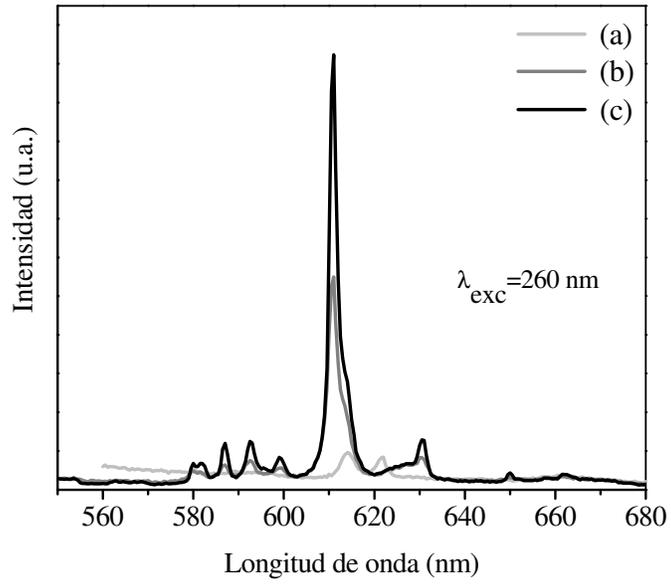


Figura 5.16. Espectros de fotoluminiscencia de polvos de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ calcinados a 300 a), 500 b) y 700 °C c)

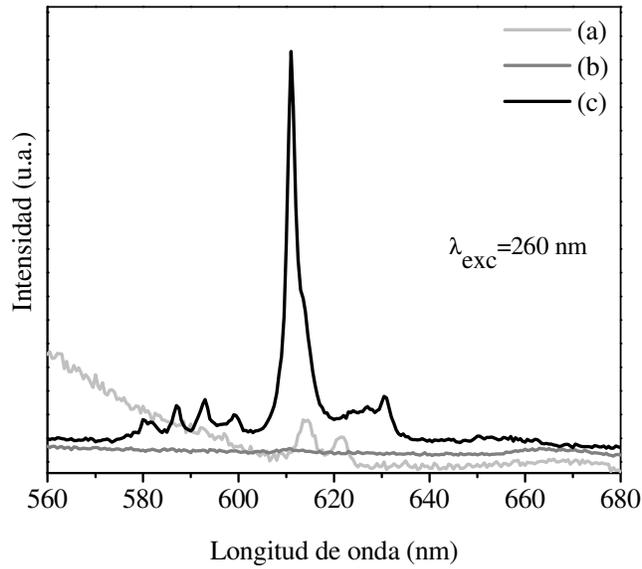


Figura 5.17. Espectros de fotoluminiscencia de polvos PS de $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ calcinados a 300 a), 500 b) y 700 °C c)

Estas bandas no bien definidas confirman que los iones europio ocupan un sitio en una matriz de óxido de ytrio desordenada en particular para los sistemas vitrocerámicos PS y SS, en estas temperaturas de tratamiento, toda vez que el $Y_2O_3:Eu^{3+}$ no presentan una estructura bien cristalizada.

Los espectros de fotoluminiscencia de los polvos cerámicos $Y_2O_3:Eu^{3+}$, PS y SS tratados térmicamente 1 h a $700\text{ }^\circ\text{C}$ se muestran en la figura 5.18. En todas las muestras, los espectros corresponden a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) del nivel 4F_6 de la configuración del ion Eu^{3+} [126] reportado el nivel $J=2$ como el más fuerte situada la emisión en $\sim 611\text{ nm}$ para el Eu^{3+} dentro de la estructura cúbica del óxido del óxido de ytrio [127]. Esta banda de emisión de gran intensidad se atribuye a la transición dipolar eléctrica (el ion europio ocupa un sitio sin un centro de inversión) y su intensidad depende de la estructura local que rodea a los iones europio.

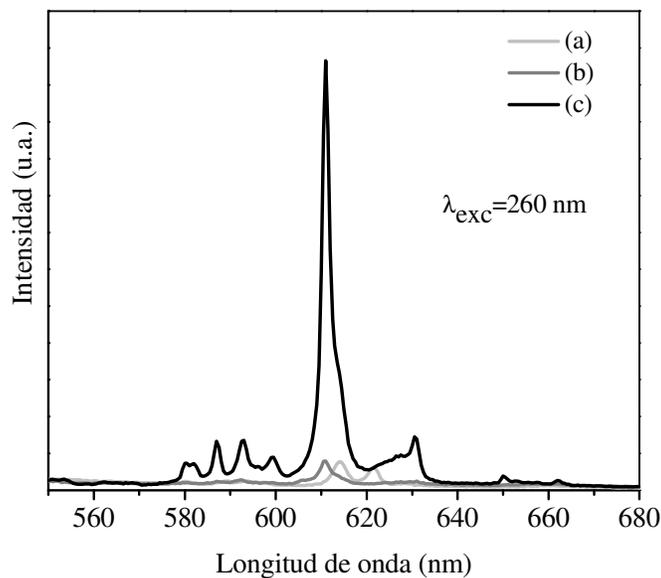


Figura 5.18. Espectros de fotoluminiscencia de polvos SS de $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ calcinados a $300\text{ }^\circ\text{C}$ a), $500\text{ }^\circ\text{C}$ b) y $700\text{ }^\circ\text{C}$ c)

La banda $D_0 \rightarrow {}^7F_1$ se origina a partir de la transición dipolar magnética y, en este caso, el cambio del campo cristalino tiene muy poca influencia en éste. El origen de estas

transiciones (dipolares eléctricas o magnéticas) que provienen de estados emisores hasta niveles terminales dependen del sitio donde el ion Eu^{3+} se situó dentro de la matriz del Y_2O_3 , y el tipo de transiciones está determinada por la reglas de selección.

El ion Eu^{3+} puede ocupar dos sitios de la simetría en el Y_2O_3 : un sitio de baja simetría (C_2) y uno de alta simetría (C_{3i}). En una celda unitaria, hay 24 sitios de C_2 y ocho sitios C_{3i} ocho sitios con aproximadamente la misma probabilidad.

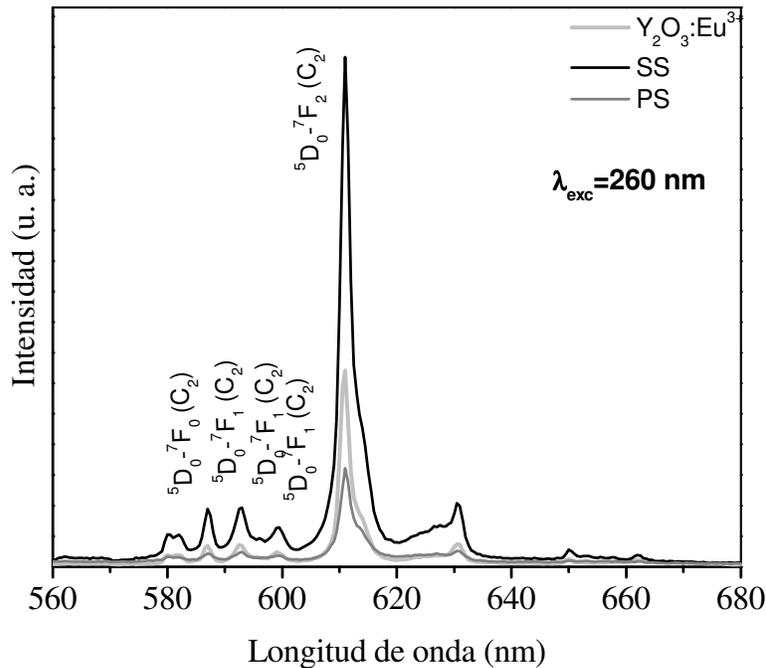


Figura 5.19. Espectros de fotoluminiscencia de los polvos $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, SS y PS tratados térmicamente 1 h a 700°C , $\lambda_{\text{exc}}=260$ nm.

De la figura 5.19 se puede observar que la intensidad de la banda más intensa debida a la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (611 nm) se incrementó en los polvos en el orden PS, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ y SS, siendo la más alta intensidad éste último. Esta señal emitida proveniente del polvo nanométrico es $\sim 220\%$ más alta que la intensidad del polvo PS y $\sim 170\%$ más alta que la observada en el Y_2O_3 .

Este importante aumento en la emisión del europio confirma la importancia de embeber las partículas de Y_2O_3 en la matriz de sílice. De modo interesante, la señal emitida por el

Y_2O_3 es ~ 20% mayor que la presentada por el polvo PS, indicando la importancia de la técnica de embebimiento. Este comportamiento fue también observado para las bandas de emisión restantes.

El fósforo vitrocerámico SS constituido por partículas de tamaño nanométrico tiene forma regular, y la dispersión de la luz producida por este sistema disminuye como consecuencia; por lo tanto la intensidad de luminiscencia es mayor. Las bandas de emisión de los polvos SS provenientes de un tamaño de partícula de ~ 10 nm consisten de una banda ancha en la región situada de 620-635 nm (misma que está ausente en las muestras de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ y en los polvos PS) se encuentran, adicionalmente las bandas de mayor intensidad se deben a las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

Las intensidades relativas de la banda ancha aumentan con la disminución de tamaño de las partículas [128]. Esta banda ancha puede estar relacionada con la luminiscencia de los iones europio en un estado superficial. Adicionalmente, las partículas de los PS confirmaron que el ion Eu^{3+} se encuentra localizado en una estructura más desordenada del óxido de itrio, esto se confirma por la ausencia de picos de difracción bien definidos con buena intensidad y de planos interreticulares, como revelaron los estudios realizados por difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión, indicando un cierto grado de amorficidad.

Estas partículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ parecen presentar un cierto grado de agregación y formas no homogéneas, dando como resultado un incremento de las transiciones “no radiactivas”, probablemente producidas por la presencia de defectos o la relajación fotónica que a su vez provoca la reducción de la señal emitida.

El polvo nanométrico SS se caracteriza por presentar una superficie elevada, haciendo que el ion Eu^{3+} entre en la red cristalina del Y_2O_3 más fácilmente, por lo que el activador se tiene en mayor concentración al aumentar el área superficial, aunque sea la misma cantidad que se empleó para los tres sistemas y, por consiguiente, se tiene la mayor intensidad de la banda de emisión como consecuencia de este efecto en la superficie [129].

En la figura 5.20 se presentan los valores de los tiempos de vida media de los polvos obtenidos para el $Y_2O_3:Eu^{3+}$, PS y SS obtenidos a 611 nm. Es importante hacer notar que solo el polvo PS presenta un comportamiento exponencial de primer orden, el

tiempo de vida media fue de 2.6 ms. Este valor es menor que los reportados en la literatura (~ 3 ms), por lo que se puede considerar que este valor representa un tiempo de vida media “rápido”. Este tiempo de vida media “rápido” sugiere la presencia de procesos no radiactivos que están asociados con defectos o contaminantes residuales (como fue constatado por los análisis de infrarrojo) y posiblemente por la presencia de algunos aglomerados o “clusters”.

Los polvos nanométricos de Y_2O_3 y SS presentan un incremento en el tiempo de vida media y las curvas fueron ajustadas con una función exponencial de segundo orden. Los tiempos de decaimiento son ligeramente más cortos que el polvo PS, $\tau_f \sim 2.3$ y 2.5 ms, y corresponden al $\sim 96\%$ y 92% de la intensidad total, respectivamente. Estos valores indican que la mayor cantidad de los iones se ve afectada por el fenómeno no radiactivo. El componente lento τ_s (~ 3.1 y 3.3 ms respectivamente), es el resultado de la relajación directa de los iones en su estado excitado y corresponde solamente a 4% y 8% para los polvos de Y_2O_3 y SS. De un modo interesante, tal incremento del tiempo de decaimiento para el polvo SS puede estar asociado a la pasivación de la superficie de los nanocristales de Y_2O_3 por la presencia de la sílice. La pasivación elimina los defectos y afecta las posiciones de los sitios en donde pueden acomodarse los iones Eu^{3+} [130].

El tiempo de vida media también se ve afectado por el tamaño del cristal, siendo más corto conforme disminuye el tamaño del cristal, tal como ha sido reportado [131]. Como se describió previamente, el tamaño del cristalito para el polvo SS es menor que el obtenido para los sistemas de Y_2O_3 y PS.

El tiempo de decaimiento efectivo fue calculado utilizando la expresión:

$$\tau_{eff} = \frac{\int_0^{\infty} tI(t)dt}{\int_0^{\infty} I(t)dt}$$

Para las curvas exponenciales de 2° orden. Los valores obtenidos fueron $\tau_{eff} = 2.33$ ms y 2.60 ms para el Y_2O_3 y SS, respectivamente. El tiempo de decaimiento observado para la transición 5D_0 es más largo que el que se ha observado en materiales de Y_2O_3 masivos con estructura cubica [132]. Este hecho confirma nuevamente que el tiempo de vida media se ve incrementado al reducirse el tamaño del cristal.

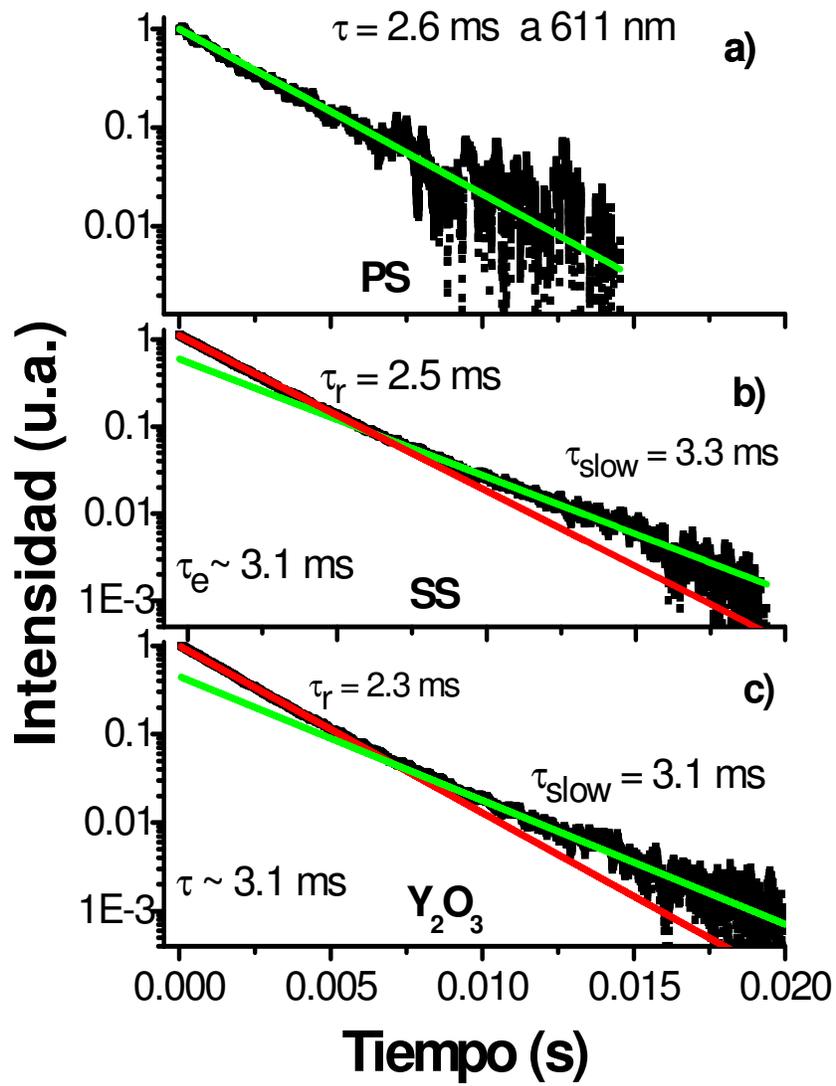


Fig. 5.20 Tiempos de vida media de la banda de emisión de 611 nm para los polvos PS (a), SS (b) y Y_2O_3 (c) calcinados a 700 °C por 1 h.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron soles de Y_2O_3 dopado Eu^{3+} con concentración de 2.5% mol por medio de la vía mineral (precipitación), cuya estabilidad continúa aún después de varios meses. La diferencia en las velocidades de reacción de la síntesis y la hidrólisis permitieron elaborar cerámicos con estas condiciones de síntesis. A partir de las soluciones se elaboraron polvos cerámicos.

La espectroscopía IR reveló que el proceso de eliminación de compuestos orgánicos y el agua enlazada químicamente fue completo al sinterizar los polvos a 700 °C por 1h. Estos resultados fueron correlacionados con los patrones de difracción de rayos X y micrografías electrónicas de barrido, en los cuales se observa que a 700 °C se encuentra presente la fase cúbica de la itria con presencia de partículas pequeñas y aglomerados con tamaños ($>1 \mu m$).

En este trabajo se obtuvo el procedimiento de síntesis $Y_2O_3:Eu^{3+}/SiO_2$ obteniéndose nanocompositos fluorescentes y cristalinos elaborados por una combinación de proceso sol-gel y precipitación. Se obtuvieron cerámicos $Y_2O_3:Eu^{3+}$ y vitrocerámicos SS, PS que muestran una pequeña fracción de Y_2O_3 cristalizado y una completa cristalización para los polvos PS y SS respectivamente. Los estudios de difracción de rayos x revelaron la fase cubica presente en el cerámico $Y_2O_3:Eu^{3+}$ y vitrocerámicos (SS y PS) confirmado por la indexación inter reticular de los planos mediante Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución. La morfología se estudio mediante Microscopia Electrónica de Barrido donde se observó que las partículas del $Y_2O_3:Eu^{3+}$ presentaron una distribución adecuada dentro de la matriz de SiO_2 .

Se obtuvieron en los vitrocerámicos nanoestructurados SS la presencia de cristalitas de tamaño de 10 nm. Los estudios de luminiscencia muestran los espectros de emisión y las curvas de decaimiento revelaron que la matriz de Y_2O_3 dopada con iones Eu^{3+} es adecuada para aplicaciones luminiscentes. La intensidad de emisión de los nanocompuestos SS obtenidos fueron los que tuvieron mejor emisión comparada con los polvos obtenidos en PS y $Y_2O_3:Eu^{3+}$.

Sol-Gel

Los materiales fósforos deben tener una estrecha distribución en el tamaño, no presentar aglomeración en sus propiedades físicas y contar con una buena morfología la cual está estrechamente relacionada con las propiedades luminiscentes. El tamaño de partícula es muy importante para los resultados de emisión ya que para tener buen resultado se necesita tener la presencia de cristales con tamaños de nm. Los nanocompuestos obtenidos por este proceso SS son lo suficientemente finas para esta aplicación.

ANEXOS

ARTICULO EN REVISION:

Structural and luminescence characterization of silica coated $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanopowders F. Carrillo Romo, A. García Murillo, D. López Torres, N. Cayetano Castro, V. H. Romero, E. de la Rosa, V. Garibay Febles, M. García Hernández. of Materials Chemistry, Mayo 2009.

Europium doped Yttrium Oxide glass ceramic nanopowders elaborated by sol-gel process: Structural and luminescent characteristics.

D. López Torres, A. García Murillo, F. Carrillo Romo, N. Cayetano Castro, V. H. Romero, E. de la Rosa, V. Garibay Febles

NANOTECH 2008: Fifth International Topical Meeting on Nanostructured Materials and Nanotechnology, November 24-26 2008, Cd. de Mexico, D.F.



SINTESIS Y CARACTERIZACION DE UNA MATRIZ VITROCERAMICA DE $Y_2O_3: Eu^{3+}/SiO_2$ POR UN METODO DE QUIMICA SUAVE

D. G. López Torres, F. de J. Carrillo Romo, A. García Murillo, C. G. Torres Orozco, P. Cárcamo León

Encuentro Participación de la mujer en la Ciencia, Centro de Investigaciones en Óptica, 23, 24 y 25 de Mayo de 2008



<p>ELABORACION DE VITROCERAMICOS DE $Y_2O_3: Eu^{3+} / SiO_2$.</p> <p><i>López Torres Diana Guadalupe, Carrillo Romo Felipe de Jesús, García Murillo Antonieta, Torres Orozco Claudia Graciela, Carcomo León Panuncio.</i></p> <p>Primer Congreso De La ACADEMIA MEXICANA MULTIDISCIPLINARIA, AC. Jueves 6 De Marzo De 2008, LOBBY AULA MAGNA</p>	
<p>ELABORACIÓN DE VITROCERAMICOS DE $Y_2O_3: Eu^{3+}$</p> <p><i>López Torres D, F. de J. Carrillo Romo, A. García Murillo, P. Cárcamo León, G. Tapia Trejo</i></p> <p>IV Encuentro Participación de la mujer en la Ciencia, Centro de Investigaciones en Óptica, 24 y 25 de Mayo de 2007</p>	

BIBLIOGRAFIA

- [1].- Xingcai Wu, Yourong Tao, Fei Gao, Lin Dong, Zheng Hu, *Journal of Crystal Growth* 277 (2005)643 –649.
- [2].- T.Kim Anh, L.Quoc Minh ,N.Vua, T. Thu Huong, N.Thanh Huong, C.Barthou, W.Strek *Journal of Luminescence* 102 –103 (2003)391 –394
- [3].- T. Kim Anh, L.Quoc Minh, N.Vu, T. Thu Huong, N. Thanh Huong, C. Barthou, W. Strek. *Journal of Luminescence* 102-103(2003) 391-394.
- [4].- Recent advances in sol- gel processing for improved materials synthesis. Institute of Materials, Agosto 1993. Wilson, G. Patel, A.
- [5].- The sol gel process, *Chem. Rev.* 1990, Vol. 90. Hench, L.L., West, J. K.
- [6].- Dawnay, E.J.C., Fardad, M.A., et al Growth and characterization of semiconductor nanoparticles in porous sol-gel film, Departament of Electrical and Electronic Engineering, Imperial College, London SW7, England, April 1997
- [7].- Andres, R. P. Averback, R. S. Brown, W. L. Brus, L. E. Goddard, W. A., Kaldor, A. Louie, S. G. Moscovits, M., Peercy, P. S. Riley, S. J. Siegel, R. W. Spaepen, F.Wang, Y. *J. Mater. Res.* 1989, 4, 704.
- [8].- Bourell, D. L., Kaysser, W. J. *Am. Ceram. Soc.* 1993, 76, 705.
- [9].- Vogt, G. *Proc. Electrochem. Soc.* 1988, 5, 572.
- [10].- Tsuzuki, T., Ding, J., McCormick, P.G. *Physica B* 1997, 239, 378.
- [11].- Hahn, H., Averback, R. S. *J. Appl. Phys.* 1990, 67, 1113.
- [12].- Scandan, G.; Hahn, H.; Parker, J. C. *Scripta Metallurgica et Materialia* 1991, 25, 2389.
- [13].- Gunther, B.; Kumpmann, A. *Nanostruct. Mater.* 1992, 1, 27.
- [14].- Powers, D. E., Guesic, S.G., Pulu, A.C., Hopkins, J.B., Dietz, J.B.
- [15].- Eilers, H.; Tissue, B. *Mater. Lett.* 1995, 24, 261.
- [16].- Sordelet, D., Akinc, M. J. *Coll. Interface Sci.* 1988, 122, 47.
- [17].- Vogt, G. *Proc. Electrochem. Soc.* 1988, 5, 572.
- [18].- Bhargava, R. N., Gallagher, D. *Phys. Rev. Lett.* 1994, 72, 416.
- [19].- Scherer, G. W, *Yogyo-Kyokai SIn,95* (1J (1987) 31.
- [20].- Hench,LL y Ulrich D.R. Wiley-Interscience. J.Wiley y Sons. N.Y. 1984.

- [21].- Dislich, H., Hinz, P, Non-Crystalline Solids, 48 (1982) 11.
- [22].- J. D. Mackenzie, Sol-gel research- achievements since 1981 and prospects for the future, J. Sol-gel Sci. Technol. 26 (2003) 23.
- [23].- A. García-Murillo, F. de J. Carrillo Romo, A. M. Torres-Huerta, M. A. Domínguez-Crespo, E. Ramírez-Meneses, H. Terrones, A. Flores-Vela, . J. Alloys and Comp. Julio. 2009 Online
- [24].- I.R. Martín, J. Méndez Ramos, F. Delgado, V. Lavín, U.R. Rodríguez-Mendoza, V.D. Rodríguez, A.C. Yanes. J. of Alloys and Compounds 323-324 (2001) 773-777.
- [25].- J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, 1990.
- [26].- J. Gersten Frederick and W. Smith. The physics and chemistry of Materials. The City College of the C. University of New York. A wiley-Interscience Publication 2001.
- [27].- Alan C. Pierre. The Kluwer Int. Series in Sol-Gel processing: technology and applications. Introduction to Sol-gel processing. Université C.B. Lyon 1. Kluwer Academic Publishers. 2 nd Printing 2002.
- [28].- M. Carpineti, M. Giglio, Transitions from semiorde to disorder in the aggregation of dense colloidal solutions, Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 3828.
- [29].- J. Gersten Frederick and W. Smith. The physics and chemistry of Materials. The City College of the C. University of New York. A wiley-Interscience Publication 2001.
- [30].- J. D. Wright and N.A.J.M. Sommerdijk. Sol-Gel Materials, Chemistry and Applications. Gordon and Breach Science Publishers. 2001.
- [31].- L.G. Huber-Pfalzgraf. Coordination Chemistry Reviews 178-180 (1998) 967-997.
- [32].- J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing. 1990: Academic Press.
- [33].- J. Livage, C. Sanchez, F. Babonneau, Chemistry of advanced materials : An overview. 1998: L. V. Interrande & M. J. Hampden-Smith. 389.
- [34].- K. D. Keefer, Materials Research Society Symposium Proceedings, 32 (1984) 15.
- [35].- R. Iler, The chemistry of silica. 1979, New York: John Wiley & Sons, Inc.
- [36].- J. Cihlar, Colloids and Surfaces, 70 (1993) 239.
- [37].- J. C. Ro, I. J. Chung, Journal of Non-Crystalline Solids, 110 (1989) 26.

- [38].- A. M. Gadalla, S. J. Yun, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 143 (1992) 121.
- [39].- T. N. M. Bernardis, M. J. V. Bommel, J. A. J. Jansen, The effect of HF in a two-step sol-gel process of TEOS. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 13 (1998) 749.
- [40].- R. Winter, J. B. Chan, R. Frattini, J. Jonas, The effect of fluoride on the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 105 (1998) 214.
- [41].- Alan C. Pierre. *The Kluwer Int. Series in Sol-Gel processing: technology and applications. Introduction to Sol-gel processing.* Université C.B. Lyon 1. Kluwer Academic Publishers. 2 nd Printing 2002.
- [42].- J. Gersten Frederick and W. Smith. *The physics and chemistry of Materials.* The City College of the C. University of New York. A wiley-Interscience Publication 2001.
- [43].- Seokwoo Jeon, Paul V. Braun, *Chem. Mater.* 15 (2003) 1256.
- [44].- Hua-Jun Feng a,b , Yuan Chen a,b , Fang-Qiong Tang a, Jun Ren .
- [45].- A. Vecht, C. Gibbons, D. Davies, X. Jing, P. Marsh, T. Ireland, J. Silver, A. Newport, D. Barber, *J. Vac. Sci. Technol.*, B 17 (1999) 750.
- [46].- Xiaoheng Liu, Juan Yang, Ling Wang, Xujie Yang, Lude Lu, Xin Wang, *Mater. Sci. Eng., A Struct. Mater.: Prop. Microstruct. Process.* 289 (2000) 241.
- [47].- Piotra. Rodnyi. *Physical process in inorganic scintillators.* St. Petersburg, Russia. CRS Press 1997.
- [48].- Yuhuan Xu. *Ferroelectric Materials and their applications.* North Holland 1991.
- [49].- Boulon. *Revue Phys. Appl.* 21 (1986) 689-707.
- [50].- A. Garcia-Murillo, C. Le Luyer, C. Garapon, C. Durjardin, E. Berstein, C. Pedrini and J. Mugnier. *Optical Materials* 19(2002) 161-168.
- [51].- *Hansbook of the physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring. North-Holland Publishing Company, 1979. 525-607.
- [52].- J. Li and M. Kuwabara. *Electroceramics in Japan VI* 0-87849-925-3, (2003).
- [53].- C.H. Zhang, Y. Kam, X.Q. Zhou, Q. Han, S. Xiang, Y.L. Buddhudu, Y.C. Lam, H.X. Chan. *J. of Alloys and Compounds* 308 (2000) 134-138.
- [54].- A. García Murillo, A. de J. Morales Ramírez, F. Carrillo Romo, M. García Hernández, Miguel A. Domínguez Crespo, *Mater Lett.* 63 (2009) 1631-1634.

-
- [55].- A.García Murillo, F. de J. Carrillo Romo, C. Le Luyer, Margarita García Hernández, S. Palomares Sánchez. *J. Sol-gel Sci. and Technol.* Volume 50, Issue3 (2009), 359-367.
- [56].- Rare Earth, Ed. Complutense. España 2002.
- [57].- Colvin, V. L., Schlamp, M.C., Alivisatos, A.P. *Nature* 1994, 370, 354.
- [58].- Bhargava, R. N., Gallagher, D. *Phys. Rev. Lett.* 1994, 72, 416.
- [59].- Bhargava, R. N. *J. Lumin.* 1996, 70, 85.
- [60].- Brundage, R. T., Yen, W. M., *Phys Rev.B* 1986, 34.
- [61].- Ramponi, A. J., Wright, J. C. *Phys Rev. B* 1987, 35, 3965.
- [62].- Wright, J. C. *Cryst. Latt. Def. Amorph. Mater.* 1985, 12, 505.
- [63].- Cho, K. G., Kumar, D., Lee, D.G., Jones, S.L., Holloway, P.H., Singh, R.K. *Appl. Phys. Lett.* 1997, 71, 3335.
- [64].- W. Zhang, W. P. Zhang, P. B. Xie, M. Yin, H. T. Chen, L. Jing, Y. S. Zhang, L. R. Lou, and S. D Xia. *J. of Colloid and Interface Science* 262 (2003) 588-293.
- [65].- Zhang Wei-Wei, Xu Mei, Zhang Wei-Ping, Yin Min, Qi Ze-Ming, Xia Shang-Da, Claudine Garapon, *Chemical Physics Letters* 376 (2003) 318–323.
- [66].- Kital, A. H. *Solid State Luminescence*; Chapman-Hall: Cambridge, 1993.
- [67].- B. G. Wyboune, *Spectroscopic Properties of Rare Earth Ions in Crystal*. Interscience. (1965).
- [68].- J.B. Gruber, B. Zandi, H.J. ;Lozykowi, W.M. Jadwisienczak, I. Brown. *J. Appl. Physics*. P. 7973 (2001).
- [69].- H.J. Lozykowski. *Physical Review B*, 48, p.17 758 (1993)
- [70].- Qian-hua Chen, Shi-yong Shi, Wen-gong Zhang, *Materials Chemistry and Physics* 114(2009) 58-62.
- [71].- H. Forest and G. Ban, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 474.
- [72].- J Heber, K. H Hellwege, U. Köbler and H. Murmann, *Z. Phys.* 237 (1970) 189.
- [73].- R.B. Hunt Jr. And R.G. Pappalardo, *J. Lumin* 34 (1985) 133.
- [74].- R. G. Pappalardo and R.B. Hunt Jr. *Electrochem. Soc.* 132 (1985)721.
- [75].- R.D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751.

-
- [76].- R.B. Hunt Jr. And R.G. Pappalardo, J. Lumin 34 (1985) 133.
- [77].- H. Forest and G. Ban, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 474.
- [78].- R. G. Pappalardo and R.B. Hunt Jr. Electrochem. Soc. 132 (1985)721.
- [79].- R.B. Hunt Jr. And R.G. Pappalardo, J. Lumin 34 (1985) 133.
- [80].- J. Heber and U. Kiibler, in: Luminescence of Crystals, Molecules and Solutions, ed. F. Williams (Plenum Press, New York, 1973) p. 379.
- [81].- P. Rossi, D.K. Brice, C.H. Seager, F.D. McDaniel, G. Vizkelethy, B.L. Doyle, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 219–220 (2004) 327–332.
- [82].- A.T.Rhys Whilliams and M.J.Fuller, Computer Enhanced Spectr. 1 (1983) 145.
- [83].- Junying Zhang, Zhongtai Zhang, Zilong Tang, Yuanhua Lin, Zishan Zheng Journal of Materials Processing Technology 121 (2002) 265–268.
- [84].- H.Guo, W.Zhang ,L. Lou, A. Brioude , J .Mugnier , Thin Solid Films 458 (2004) 274–280.
- [85].- S.K. Medda, D. Kundu, G. De, J. Non-Cryst. Solids 318 (2003) 149.
- [86].- B. Karmakar, G. De, D. Ganguli, J. Non-Cryst. Solids 272 (2000) 119
- [87].-G. De, B. Karmakar, D. Ganguli, J. Mater. Chem. 10 (2000) 2289
- [88].- G De, D. Kundu, B. Karmakar, D. Ganguli, J. Non-Cryst. Solids 155 (1993) 253
- [89].- J.R. Martinez, F Ruiz, Rev. Mex. Fis. 48 (2)(2002) 142-149
- [90].- Pingle Zhou. Xibin Yu, Liangzhun Yang, Wenjie Gao, Journal of Luminescence 124 (2007)241 –244.
- [91].- Wood, D.L, Rabinovich,E.M.,Appl.Spectros, 43 (2) (1989) 263.
- [92].- Bertolizza,A., Fagnano,C,Morelli,M.A.Gotardi,_V.,Guglielmi,M., J. Non-Crystalline Solids, 48 (1982) 117.
- [93].- Decottignies,M., Phalippou, J. y Zarzycki, J. Mat. Sci, 13 (1978) 2605.
- [94].- J.R. Martinez, F Ruiz, Y. V. Verobiev, F Perez-Robles and J Gonzalez-Hernandez,J Chem. Phys. 109 (1998) 7511.
- [95].- B. Karmakar, G. De, D. Ganguli, J. Non-Cryst. Solids 272 (2000) 119.
- [96].- Condrate,S.R., “Introduction to Glass Science” Ed. Pye, I.D. Stevens, H.J. W.C., Plenum Press. N.Y. 1972.

- [97].- Wood, D.L., Rabinovich, E.M., *Appl. Spectros.*, 43(2) (1989) 263.
- [98].- M. Yu, J. Lin, J. Fang, *Chem. Mater.* 17 (2005) 1783-1791.
- [99].- Lili Li, Ying Chu, Yang Liu, Lihong Dong, Lei Huo, Fuyong Yang, *Materials Letters*, Volume 60, Issues 17-18, (2006), 2138-2142.
- [100].- M. Yu, J. Lin, Z. Wang, J. Fu, S. Wang, H. J. Zhang, Y. C. Han, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2224-2231.
- [101].- Carla Cannas, Mariano Casu, Marina Mainas, Anna Musinu, Giorgio Piccaluga, Stefano Polizzi, Adolfo Speghini and Marco Bettinelli, *J. Mater. Chem.*, 2003, 13, 3079-3084.
- [102].- Y.c. wu, c. Garapon, r. bazzi, a. pillonnet, o. tillement, j. mugnier, *Appl. Phys.* 2007, DOI: 10.1007/s00339-007-3894-z
- [103].- Junying Zhang, Zilong Tang, Zhongtai Zhang, Wangyang Fu, Jin Wang, Yuanhua Lin. *Materials Science and Engineering A* 334 (2002) 246-249.
- [104].- B. E. Yoldas, *J. Non-Cryst. Solids*, 1986, 83 375-390.
- [105].- K. D. Keefer, in: J. M. Zeigler, F. W. Gordon (Eds.), *Adv. Chem. Ser.* 224; Am. Chem. Soc., Washington DC, 1990, p 228.
- [106].- L. W. Kelts, N. J. Effinger, S. M. Melpoder, *J. Non-Cryst. Solids* 1996, 83, 353-374.
- [107].- E. J. A. Pope, J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* 1986, 87, 185-198.
- [108].- P. K. Sharma, M. H. Jilavi, V. K. Varadan, H. Schmidt, *J. Phys. and Chem. of Solids* 2002, 63, 171-177.
- [109].- T.Kim Anh, L. Quoc Minh, N.Vu, T. Thu Huong, N. Thanh Huong, C.Barthou, W.Strek. *Journal of Luminescence* 102-103 (2003) 391-394.
- [110].- Shu-Ling Shen, WeiWu, Kai Guo, Hong Meng, Jian-Feng Chen, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 311 (2007) 99–105.
- [111].- N. Chiodini, A. Paleari, M. Catti, S. Brovelli, D. Di Martino, A. Lauria, R. Lorenzi, G. Spinolo, *Solid State Communications* 144 (2007) 429–432.
- [112].- L. Vladou. *Curso de Mineralogía* Editorial Mir. Moscú 1977 (3a Edición paginas 349-352).
- [113].- Cannas C, Bettinelli M, Casu M, Musinu A, Piccaluga G, Speghini A. *J Non-cryst Solids* 2002;306:193.

-
- [114].- Cannas C,Casu M,Lai A,Musinu A,Piccaluga G.PCCP 2002;4:2286.
- [115].- C. Cannas, M. Casu, M. Mainas, A. Musinu and G. Piccaluga, *Compos. Sci. Technol.*, 2003, 63, 1175.
- [116].- Zhang Wei-Wei, Xu Mei, Zhang Wei-Ping, Yin Min, Qi Ze-Ming, Xia Shang-Da, Claudine Garapon. *Chemical Physics Letters* 376(2003) 318-323.
- [117].- F. del Monte, W. Larsen, and J. D. Mackenzie, "Stabilization of Tetragonal ZrO₂ in ZrO₂-SiO₂ Binary Oxides," *J. Am. Ceram. Soc.* 83 [3] 628-34 (2000).
- [118].- M.R. Davolos, S. Feliciano, A.M.Pires, R.F.C. Marques and M. Jafelicci, *Journal of Solid State Chemistry* 171 (2003) 268-272.
- [119].- S.M.J. Smets, *Mater. Chem. Phys.* 16 (1989) 283-299.
- [120].- C.R. Ronda, *J. Lumin.* 72-74 (1997) 49-54.
- [121].- C.R. Ronda, *J. Alloys Compd.* 225 (1995) 534-538.
- [122].- C.H. Kim, II-Eok Kwon, C.H. Cicillini, et al., *J. Alloys Compd.* 311 (2000) 33-39.
- [123].- O.A. Serra, S.A. Cicillini, R.R. Ishiki, *J. Alloys Compd.* 303-304 (2000) 316-319.
- [124].- R.G. Pappalardo and R.B. Hunt: *Journal Electrochem. Soc.* 132/3 (1985) 721-730
- [125].- A. García-Murillo, C. Le Luyer, C. Dujardin, T. Martin, C. Garapon, C. Pédrini, J. Mugnier, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 486 (2002) 181-185.
- [126].- G. Blasse, B. C. Geiabmaier, *Luminescent Materials*, Springer, Berlin, 1994, p.17.
- [127].- N. C. Chang, *Fluorescence and Stimulated Emission from TriValent Europium in Yttrium Oxide*, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 3500- 3504.
- [128].- W-W. Zhang, W- P. Zhang, P-B. Xie, M. Yin, H. T. Chen, L. Jing, Y-S. Zhang, L-R. Lou, S-D. Xia, *Optical properties of nanocrystalline Y₂O₃ : Eu depending on its odd structure*, *J. of Colloid and Interface Sci.* 262 (2003) 588-593.
- [129].- Min-Gi Kwak, Jong-Ho Park, SangHo Shon, *Synthesis and properties of luminescent Y₂O₃:Eu (15-25 wt%) nanocrystals*, *Solid State Communications* 130 (2004) 199-201.
- [130].- C. Brecher and L. A. Riseberg, *Phys. Rev.* 1976, 13, 81 - 93.

[131].- R. S. Meltzer, , a, W. M. Yena, Hairong Zhenga, S. P. Feofilovb, M. J. Dejneka, B. Tissued and H. B. Yuand, *Journal of Luminescence* 2001, 94-95, 217-220.

[132].- R. Schemechel, H. Winkler, L. Xiaomao; M. Kennedy, M. Kolbe, A. Benker, M. Winterer, R. A. Fischer, H. Hahn, and H. von Seggern, *Scripta Mater.* 2001, 44, 1213-1217.