



BUAP

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Caracterización de materiales ópticos basados en moléculas orgánicas y lantánidos para aplicaciones en dispositivos ópticos.

Que para obtener el título de Doctor en Física

Presenta:

PABLO MARCO TREJO GARCIA

Director de Tesis:

Dr. Martín Rodolfo Palomino Merino

FCFM

Puebla Pue, Noviembre 2020

Título: Caracterización de materiales ópticos basados en moléculas orgánicas y lantánidos para aplicaciones en dispositivos ópticos.

Estudiante: Pablo Marco Trejo García

COMITÉ

Dr. José Eduardo Espinosa Rosales
Presidente

Dr. Eduardo Moreno Barbosa
Secretario

Dr. Ricardo Agustín Serrano
Vocal

Dr. Raúl Aceves Torres
Vocal

Dr. Miller Toledo Solano
Vocal

Dr. José Gervacio Arciniega
Vocal

Dr. M. Rodolfo Palomino Merino
Asesor

Índice general

Introducción	1
1 Capítulo 1 La luz	4
1.1 Introducción	4
1.2 Fotoluminiscencia	5
Capítulo 2 Tierras raras	9
2.1 Hamiltoniano de interacción.....	14
2.1.1 Interacciones estáticas (teoría del campo cristalino)	15
2.1.2 Interacciones dinámicas (sin interacción con el campo electromagnético)	16
2.2 Estructura de los niveles de energía para la configuración [Xe]4fn.....	18
2.3 Diagrama de Dieke	19
2.4 El lantánido de este trabajo (Europio)	21
2.4.1 Europio (Eu^{3+})	21
Capítulo 3 Clasificación de materiales	25
3.1 MATERIALES CRISTALINOS	25
3.2 MATERIALES AMORFOS	26
3.3 MATERIALES HIBRIDOS.....	27
Capítulo 4 Técnica experimental	30
4.1 Síntesis por sol-gel.....	30
4.1.1 SiO_2 -PMMA dopado con iones de Eu^{3+} y Tb^{3+}	30
4.1.2 TiO_2 :Nps Gd_2O_3 Eu^{3+}	31
4.1.2.1 Síntesis de las nanopartículas (Nps).....	31
4.1.2.2 Síntesis de las muestras de titania	31
4.1.3 Polidimetilsiloxano (PDMS)	32
4.1.4 Zirconia (ZrO_2)	32
4.2 Caracterización.....	33
Capítulo 5 Resultados y Discusión	37
5.1 SiO_2 -PMMA: dopado con iones de Eu^{3+}	37
5.2 TiO_2 :Nps Gd_2O_3 Eu^{3+}	45
5.3 ZrO_2	59
5.4 Estructura auxética de PDMS.....	71
Capítulo 6 Conclusiones	79
Agradecimientos	81
Referencias.....	81

Lista de figuras

Figura 1. Mapa conceptual con algunos ejemplos de materiales dependiendo de la fuente de excitación usada. Obsérvese que en cada tipo de luminiscencia es agregado un sufijo asociado al estímulo usado.....	7
Figura 2. Descubridores de las tierras raras. Johan Gadolin (1760-1852) descubridor del Ytrio en 1794. Jöns Jacob Berzelius (1779–1848) y Martin Heinrich Klaproth (1743–1817) descubridores del Cerio (1803). Carl Gustaf Mosander (1787–1858) descubridor del lantano (1839), didimio* (1840), terbio y erbio (1843). Jean-Charles de Galissard Marignac (1817–1894) descubridor del Yterbio (1878) y gadolinio (1880). Per Teodor Cleve (1840–1905) descubridor del Holmio y Tulio (1879). Lars Fredrik Nilson (1840–1899) descubridor del escandio (1879). Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran (1838–1912)—descubridor del samario (1879) y del disprosio (1886). Carl Auer von Welsbach (1858–1929) descubridor del praseodimio y el neodimio (1885); codescubridor del lutecio (1907). Eugène-Anatole Demarçay (1852–1903) descubridor del europio (1901). William Crookes (1832–1919) técnicas espectrales. Marc Delafontaine (1837–1911) codescubridor del holmio (1879). Charles James (1880–1928) codescubridor del lutecio (1907). Georges Urbain (1872–1938) codescubridor del lutecio(1907). Bohuslav Brauner (1855–1935)—predijo la existencia del elemento 61 (praseodimio). [21].....	9
Figura 3. Configuración electrónica para los lantánidos.....	10
Figura 4. Función radial del Ce [19]	11
Figura 5. Ejemplos de acoplamiento de Yb^{3+} y Cr^{3+} en una matriz de LiNbO_3 . En (a) se observa el acoplamiento débil, mientras que en (b) se observa el acoplamiento fuerte.. Tomado de [23]	16
Figura 6. Diagrama de Dieke para iones libres de lantánidos 6.[24].	19
Figura 7. Espectro de emisión de Nps de Gd dopadas con Eu^{3+} y relación con los niveles mostrados en el diagrama de Dieke.	20
Figura 8 Primer reporte en el que se presenta el espectro de absorción del europio [25].....	21
Figura 9. Diagrama de energía el Eu^{3+} . Se puede observar la influencia sobre el desdoblamiento de los niveles debido a la presencia de los electrones de la capa, el acoplamiento spin-orbita y el campo cristalino. [27]	23
Figura 10. Tipos de híbrido	27
Figura 11. Proceso sol-gel.....	29
Figura 12. Bosquejo del proceso de fabricación de la estructura periódica auxética y de material elástico [46].....	32
Figura 13 Arreglo experimental usado en la caracterización de la estructura auxética. [46].....	35
Figura 14. Imágenes de AFM obtenidas para la muestra de híbrido de SiO_2 -PMMA. Las áreas de estudio mostradas son de $25 \mu\text{m}^2$ (A) y $4 \mu\text{m}^2$ (B), respectivamente [54]. En C-E se muestran imágenes de SEM para las muestras de híbrido sin dopante y en F-H se muestran imágenes para la muestra de híbrido dopada al 1 mol%.....	37
Figura 15. Los espectros de absorción para la muestra sin dopar y muestras dopadas es mostrada en el rango entre 240 y 2500 nm. En la imagen interior se observa ampliada la región de 300 a 750 nm, es en esta donde las transiciones electrónicas del Eu^{3+} ion fueron identificadas. El color de línea es el mismo para la ampliación que para el espectro principal.....	38
Figura 16. Grafica de $\text{Tauc } F(R)h\nu^n$ vs energía del fotón en la región del borde de absorción. En el recuadro $(ah\nu)^{1/2}$ vs energía del fotón para $n=0.5$	39
Figura 17 Emission and excitation spectra of a SiO_2 -PMMA: Eu^{3+} sample doped at 1 mol% using different excitation wavelengths. La línea roja corresponde al espectro de emisión obtenido usando 325 nm, la línea negra a uno con 393 nm. El espectro de excitación fue obtenido detectando a 616 nm	

(línea azul). Las transiciones electrónicas asociadas a mayores energías fueron identificadas dentro del espectro de excitación. En el inset se observa una foto de la emisión de una muestra usando 393 nm como longitud de onda de excitación.	40
Figura 18. Espectros de emisión bajo una excitación de 325 nm (línea morada) y 393 nm (línea azul). La intensidad de los espectros de emisión para cada recuadro ha sido normalizada.	41
Figura 19. Diagrama de cromaticidad CIE 1931 2°. Cromaticidad de la emisión de las muestras en un rango de 410-760 nm usando una longitud de onda de excitación de 393 nm. El recuadro dentro del diagrama muestra una amplificación de la zona azul-rojo pálido. El corrimiento en el color está asociado con un incremento de la concentración molar del Eu^{3+}	42
Figura 20. Curvas del tiempo de decaimiento τ de las muestras de SiO_2 -PMMA dopadas con Eu^{3+} al 01 mol% (puntos rojos), 0.25 mol% (puntos azules), 0.5 mol% (puntos cian), 0.75 mol % (punto rosas) y 1 mol% (puntos amarillo oscuro).	44
Figura 21. Patrones de difracción de las muestras de titanía dopadas y no dopada. Los números 2, 3 y 4 corresponden a la concentración molar de 0.07, 0.33 y 0.53 mol % de nanopartículas (Nps Gd_2O_3 o Nps $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{Eu}^{3+}$), respectivamente. Las líneas punteadas en color rojo y negro designan la posición de los planos cristalinos de la anatasa y el rutilo.	45
Figura 22. Patrones de difracción de las nanopartículas de gadoliteo (línea gris) y gadolinio dopado con europio al 2 mol% (línea verde). La línea punteada negra designa a los planos cristalinos de la fase cubica, la línea punteada roja designa la fase monoclinica y la línea azul señala al $\text{Gd}(\text{OH})_3$	47
Figura 23. Espectros Raman de las muestras de TiO_2 : Nps $\text{Gd}_2\text{O}_3 \text{Eu}^{3+} -x$	48
Figura 24. Espectros Raman de las muestras de TiO_2 : Nps $\text{Gd}_2\text{O}_3 + -x$	48
Figura 25. Espectros Raman de las Nps Gd_2O_3 y Nps $\text{Gd}_2\text{O}_3 \text{Eu}^{3+}$	49
Figura 26. Absorbancia de las muestras de TiO_2 :Nps $\text{Gd}_2\text{O}_3 \text{Eu}^{3+}-x$ (recuadro superior), TiO_2 :Nps Gd_2O_3-x (segundo recuadro), Nps $\text{Gd}_2\text{O}_3 \text{Eu}^{3+}-x$ (recuadro central), Nps Gd_2O_3 (cuarto recuadro), TiO_2 (recuadro inferior).....	50
Figura 27. Espectros de excitación de las Nps $\text{Gd}_2\text{O}_3 \text{Eu}^{3+}$ (línea azul), Nps Gd_2O_3 (línea roja) y de la titanía (línea negra).....	52
Figura 28. Espectros de emisión de las diferentes muestras sintetizadas. Los espectros se encuentran separados de acuerdo con el tipo de Nps embebidos dentro de la matriz. Nps $\text{Gd}_2\text{O}_3 \text{Eu}^{3+}$ (recuadro superior, Nps Gd_2O_3 (recuadro central) y titanía sin dopar (recuadro inferior).....	53
Figura 29. Espectros de emisión de las Nps bajo una longitud de onda de excitación de 375 nm.	54
Figura 30. Decaimiento de la emisión para las muestras de TiO_2 : Nps $\text{Gd}_2\text{O}_3 -x$	57
Figura 31. Decaimiento de la emisión para las muestras de TiO_2 : Nps $\text{Gd}_2\text{O}_3 \text{Eu}^{3+} -x$	57
Figura 32 Patrones de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas de zirconia sometidas a un tratamiento térmico de 1100° C por 15 horas.	59
Figura 33. Espectros de absorción de las muestras sintetizadas. La línea en color negro corresponde a la muestra no dopada. La línea roja corresponde a la muestra dopada al 0.01 mol% y la línea azul corresponde a la absorbancia de la muestra dopada al 0.02 mol%	60
Figura 34 $(F(R)hv)^n$ vs energía del fotón (gráfica de Tauc) para las muestras dopadas con níquel. La grafica principal muestra la gráfica de Tauc para una transición directa(n02) y la gráfica dentro del recuadro muestra el caso n=0.5, que es la correspondiente a una transición indirecta.	61
Figura 35 Espectros de emisión y excitación de las muestras de zirconia. Los espectros de excitación en color fueron obtenidos para una emisión en 415 nm. Los espectros de emisión con una longitud de onda de excitación de 280 nm (línea azul) y de 360 nm (línea roja) son también mostrados.	62
Figura 36. Curvas de brillo de $\text{ZrO}_2 \text{Ni}$ al 0.01 mol% para diferentes dosis de radiación gamma entre 0.5 y 240 Gy. Los recuadros muestran las curva de brillo para una dosis de 10 Gy en la que puede ser observado el comportamiento general de la curva para dosis menores que 80 Gy.	63

Figura 37. Curvas de brillo de ZrO ₂ Ni al 0.02 mol% para diferentes dosis de radiación gamma entre 0.5 y 240 Gy. Los recuadros muestran las curva de brillo para una dosis de 10 Gy en la que puede ser observado el comportamiento general de la curva para dosis menores que 80 Gy.....	63
Figura 38. Comparación entre la posición de los picos que conforman la curva de brillo y la intensidad de estos en función de la dosis usada. Los puntos en color negro corresponden al pico B1, los mostrados en color rojo para B2, los presentados en color azul para B3 y los señalados con puntos verdes para B4. Las gráficas del lado izquierdo corresponden a una concentración molar de 0.01 % y los gráficas del lado derecho corresponden a una concentración del 0.02 mol%	64
Figura 39. La gráfica principal muestra la respuesta TL en nC y el ajuste lineal de las muestras de ZrO ₂ :Ni ³⁺ al 0.01 mol% (puntos negros) y al 0.02 mol5% (puntos rojos) usando dosis de entre 0.5 y 160 Gy. La gráfica del recuadro muestra la respuesta TL en el rango completo de análisis (0.5-240 Gy)	65
Figura 40. Pérdida de la información del ZrO ₂ :Ni ³⁺ al 0.01 mol% (izquierda, y 0.02 mol% (derecha). La pérdida de la información TL fue medida dentro del periodo de 0-24 horas.....	66
Figura 41 Respuesta TL en nC para la pérdida de información dependiente del tiempo. El intervalo de estudio fue de entre 0 y 24 horas. Los cuadrados en color verde corresponden a la respuesta TL de la muestra dopada con níquel al 0.01 mol% y los puntos en color azul corresponden a la muestra dopada con el 0.02 mol%	66
Figura 42. Curvas de brillo medidas para una dosis de 10 Gy. Las curvas de brillo obtenidas en cada ciclo son señaladas con el mismo color para ambas concentraciones de dopante.	67
Figura 43. Respuesta TL en nC para los 8 ciclos usando una dosis de 10 Gy.	67
Figura 44. Profundidad de las trampas asociadas a las curvas de brillo denotadas como B1, B2, B3 y B4.....	68
Figura 45. Diagrama de niveles de energía para la TL y PL de las muestras de zirconia dopadas. Las abreviaciones presentadas corresponden a la medida en la que las transiciones fueron observadas. Absorción (abs), excitación (x) y emisión (m). las barras corresponder a la profundidad de las trampas de energía asociadas a cada uno de los picos de brillo de las curvas de brillo.	69
Figura 46. Fotografías representativas de la estructura sometida a diferentes cargas. a), b) y c) corresponden al régimen de respuesta despreciable donde la compresión gradual de los orificios es observada. f) g) h) e i) corresponden al régimen donde se aprecia el patrón de elipses mutuamente ortogonales. d) presenta un bosquejo de la estructura y señala los centros de los ligamentos que se encuentran dentro del área de estudio que está compuesta por nueve orificios y bordeada por la línea roja punteada. Las coordenadas de cada punto son etiquetadas por (i,j) donde 1 ≤ i,j ≤ 4; estas son usadas para determinar la deformación del paralelogramo.	72
Figura 47. Distancias verticales y normalizadas para la estructura auxética de PDMS. Las distancias presentadas corresponden al promedio sobre las 12 distancias verticales y los 12 horizontales. La línea punteada en color azul señala la fuerza a partir de la que se observa el patrón de elipses ortogonales alternadas.....	73
Figura 48. Arreglo experimental usado para correlacionar el Δn con la fuerza aplicada sobre la estructura.....	74
Figura 49. Intensidad de la luz que atraviesa la estructura auxética de PDMS. La configuración inicial está señalada por los puntos en color negro, los puntos en color rojo muestran la intensidad observada bajo una aplicación de una fuerza de 28 N. las barras de error son obtenidas de la desviación estándar de las mediciones.	75
Figura 50. Relación entre la variación de la rotación de la polarización Δθ, con respecto al estado inicial y a la fuerza aplicada. Las barras de error son obtenidas de la desviación estándar.	76

Dedicada a todos los que conozco pues es gracias a ustedes que soy quien soy.

Introducción

En un inicio, para nuestra especie la Homo Sapiens (primeros registros de hace 35000 años), el fuego, como segunda fuente de luz después del Sol, jugó un papel importante para la supervivencia. Mas adelante, con las primeras sociedades la luz dejó de jugar un papel únicamente de protección y se le asignaron nuevos roles. Entre estos, uno muy importante fue la estrecha relación con seres mitológicos que eran representados a través del fuego. Estas asociaciones no fueron propias de un lugar particular, pues en todo el mundo se ha encontrado rastro de adoración para estos. Ejemplo de ello se encuentra con los distintos dioses del fuego: Adrano, para los sicilianos; Agni, para los Indios; Camaxtli, para los Chichimecas; Curicaueri, para los purépechas; Huehuetéotl, culturas mesoamericanas; Jowangshin, para los coreanos; Kagutsuchi, para los japoneses; por mencionar algunos.

De igual manera, el uso de nuevos materiales ha sido de gran relevancia para las sociedades; enfocándonos en aquellos que tienen una relación con la luz podemos mencionar a los materiales cristalinos, amorfos, híbridos y dopados. Estos dos últimos comenzaron a tomar gran importancia a finales del siglo XX y principios del XXI. Esto, a pesar del hecho de que los materiales híbridos se desarrollaron hace miles de años cuando la producción de pinturas era la fuerza motriz para probar nuevas mezclas de tintes y / o pigmentos inorgánicos. Este despegue ocurrió debido a la disponibilidad de nuevos métodos de caracterización fisicoquímica, así como a las nuevas perspectivas de creación de material que han sido posibles gracias a la nanociencia. Desde entonces, las estrategias ascendentes desde el nivel molecular hasta el diseño del material han llevado a la creación de materiales con propiedades fisicoquímicas muy diferentes y aplicables [1].

A pesar de todos estos cambios, cuando se considera la síntesis de materiales híbridos, amorfos y cristalinos (sometidos posteriormente a un tratamiento térmico), el método sol-gel ha seguido siendo ampliamente utilizado por su rentabilidad y la capacidad de síntesis de materiales de alta pureza y homogeneidad. Al mismo tiempo, la búsqueda de una matriz capaz de albergar un dopante ha sido un objetivo clave de la investigación durante muchos años.

De entre todas las matrices existentes, tres que han sido muy investigadas y que dentro de esta tesis juegan un rol importante son: la matriz híbrida de silica (SiO_2) y polimetilmetacrilato (PMMA); las matrices cristalinas de titanía (TiO_2) y zirconia (ZrO_2) o la matriz amorfa de polidimetilsiloxano (PDMS).

Las matrices híbridas desempeñan roles importantes en la actualidad debido a las características que le son conferidas de la mezcla de un aparte cristalina y una parte amorfa. Por poner un ejemplo de algunas de las características que pueden ser modificadas en estas

matrices y que dependen de la proporción de cada una de las partes que las componen son: el índice de refracción [2, 3], la transmitancia [4] o la constante dieléctrica [5, 6] o la resiliencia mecánica [7, 8]. Dentro del conjunto de las matrices híbridas se encuentra la matriz de SiO₂-PMMA. Las propiedades ópticas de esta, de manera aislada o con iones de europio como dopante, son discutidas en esta tesis.

Las matrices de TiO₂, también son bien conocidas por su alta estabilidad química, la no toxicidad [9] o por sus propiedades ópticas y mecánicas que, entre otras, le permiten ser empleadas en un sinnúmero de aplicaciones como: sensores de gas y humedad, convertidores fotocatalíticos, recubrimientos ópticos, celdas fotovoltaicas, baterías recargables [10, 11, 12, 13,14].

Por su parte, las matrices de zirconia también presentan alta estabilidad química, resistencia térmica y propiedades ópticas prometedoras con lo que hacen de esta matriz un material con diversas aplicaciones tales como barrera térmica, sensor químico, recubrimiento anticorrosivo, en celdas de combustible, como recubrimiento óptico o en aleaciones [15-20]. Además de eso, ha sido usada en el campo de la termoluminiscencia.

Otro aspecto que juega un rol muy importante en la síntesis y caracterización de materiales es el **dopante**. Grosso modo, el dopante es una impureza que se introduce en un material con la finalidad de modificar las propiedades estructurales, eléctricas u ópticas de un material. De manera general, para este trabajo, hemos usado dopantes dentro de las matrices arriba mencionadas con la finalidad de modificar las propiedades ópticas de estas.

Es claro notar a partir de lo anteriormente presentado, que los materiales juegan un papel importante y es deber de uno estudiarlos para comprender su comportamiento y respuesta ante diferentes estímulo.

Esta tesis surge como resultado de la investigación de distintos materiales preparados en el laboratorio de síntesis de materiales de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la BUAP. Estos son conocidos por presentar propiedades que, como es bien sabido, pueden ser alteradas dependiendo del dopante usado. Los materiales estudiados están enfocados en aquellos que responden ópticamente ante estímulos de radiación en el rango visible (380-750 nm) y con ello son sugeridas algunas aplicaciones. Por mencionar algunas, estos materiales pueden ser aplicados o usados como recubrimientos de fibras ópticas, sensores de rotación de la luz, dosímetros termoluminiscentes o en LED's.

Se verán dentro de este trabajo algunos resultados que pueden dar pauta, en un futuro, a un estudio más profundo sobre el desarrollo y aplicación de esos materiales.

La estructuración de esta tesis sigue la siguiente idea general: comprensión del concepto de luminiscencia, descripción teórica del modelo de luminiscencia, introducción a los materiales usados dentro de esta tesis, procedimientos empleados para síntesis de esos materiales, resultados y discusión de estos. Dentro **del capítulo 1** se encuentra una revisión introductoria sobre el concepto de luminiscencia; se verá dentro de este que la luminiscencia puede ser

clasificada por medida de tiempo o por estímulo sobre el material. En el **capítulo 2** se presenta una revisión basada en el libro de Digonnet “**Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers**” [19]. Esta revisión está enfocada en el entendimiento del fenómeno de luminiscencia dentro de tierras raras, que como se verá, desempeñan un papel importante. En el **capítulo 3** se encuentran descritos y clasificados los materiales involucrados en esta tesis. En el **capítulo 4** se presentan los métodos de síntesis de estos materiales que dieron lugar a los monolitos a estudiar, los procedimientos experimentales y el equipo usado en las distintas caracterizaciones. En el **capítulo 5** se presentan los resultados, análisis y discusión. Finalmente, dentro del **capítulo 6** se encuentran las conclusiones obtenidas para cada uno de estos materiales.

Capítulo 1. La luz

1.1 Introducción

El estudio de la luz ha jugado un papel importante dentro de todas las sociedades, en un inicio fue usada como defensa contra depredadores (el fuego), posteriormente estuvo involucrada dentro de las creencias de distintas culturas que albergaron este planeta y actualmente el interés sobre esta ha crecido inmensurablemente por la cantidad de aplicaciones que presenta en todos los campos. Por dar ejemplo de algunas de estas aplicaciones podemos mencionar la asociada a la manera en que nos comunicamos, las pantallas para entretenimiento, la señalética, equipos en el área de física médica, dispositivos para el área de ingeniería basados en interferómetros y un sinnúmero de sensores basados en la respuesta cromática del material ante un estímulo.

Respecto a la manera en que actualmente nos comunicamos, la presencia de las fibras ópticas ha jugado un rol importante pues nos ha permitido enviar una mayor cantidad de información en un tiempo reducido y sin verse afectada por campos electromagnéticos como lo es la transmisión de información a través de alambres metálicos (cobre).

Asociado al entretenimiento y la señalética, la investigación en nuevos materiales luminiscentes con el objetivo de fabricar LEDs, OLEDs, superficies o partículas que reflejen o que emitan longitudes de onda particulares para generar imágenes de mayor calidad, también ha tomado gran relevancia.

En el área de la física médica y la ingeniería, el desarrollo de sensores cromáticos que puedan responder mediante una respuesta óptica ante estímulos de estrés, presión, cambios de pH, cambio de humedad, presencia de compuestos orgánicos volátiles; también ha sido un parteaguas importante.

Estas aplicaciones y una infinidad no mencionada comparten una característica común que está asociada a la emisión de luz del material bajo un estímulo que puede ser físico o químico. Dicha característica común se denomina luminiscencia y, dependiendo de la fuente de excitación usada, se agrega el prefijo asociado al estímulo. Por mencionar algunos ejemplos, la triboluminiscencia, que es la luminiscencia obtenida a partir de una deformación o fractura del material; la radioluminiscencia en la que obtiene luz a partir de la excitación del material con radiación ionizante; la termoluminiscencia que es la emisión de luz diferente de la incandescente emitida por un material al ser calentado y que surge como producto de la combinación del par electrón -hueco; la fotoluminiscencia, que es la emisión de luz bajo una excitación óptica.

De esta última manera de excitar a un material es en la que está basada una gran parte de los resultados de esta tesis. A continuación, se profundiza dentro de este tema.

1.2 Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia se da cuando luz de suficiente energía incide sobre un material, los fotones son absorbidos y los electrones del material son excitados. Eventualmente, esos electrones regresarán al estado base y si la relajación (proceso para regresar al estado base) es radiativo, se observará luz de dicho proceso. La intensidad de esta señal da una medida de la razón relativa entre recombinaciones radiativas y no radiativas. [20].

La descripción del párrafo anterior está basada en la teoría de mecánica cuántica, para la que el significado de excitación de un electrón se interpreta como el cambio de un estado de menor energía a uno de los de mayor energía. Una transición involucra los cambios de estados, no necesariamente del básico al excitado, y puede ser radiativa o no radiativa. Debe observarse que para que el fenómeno de fotoluminiscencia se lleve a cabo es necesario que la energía del fotón absorbido sea igual a la diferencia de energía de los estados energéticos involucrados. Dicha diferencia es conocida como ancho de banda prohibido o gap.

Por otro lado, dependiendo de la duración de la luminiscencia y de la diferencia en tiempo que existe entre la excitación y la emisión del material, estos pueden clasificarse como fosforescente o fluorescentes. Si bien es cierto que no existe un intervalo bien definido para determinar cuando un material es fosforescente o fluorescente, se puede argumentar con seguridad que un material es fluorescente si el tiempo en que la emisión toma lugar después de la excitación es de entre 10^{-9} a 10^{-8} segundos; en cambio, un material será fosforescente si el retardo de la emisión de luz con respecto a la excitación es de 10^{-3} segundos hasta días. En el intervalo intermedio es conveniente realizar experimentos en dependientes de la temperatura pues, para los materiales fosforescentes la respuesta es altamente influenciada por la temperatura.

Por su parte un material fluorescente libera la energía en forma de luz a medida que es excitado; el tiempo máximo que puede durar este proceso es de 10^{-7} segundos. En la **Figura 1** se muestra un mapa conceptual con algunos ejemplos de materiales.

Como se puede observar, del estudio de la luminiscencia de estos materiales se puede obtener una gran información, en particular de su superficie, pues generalmente es en esta donde se origina el fenómeno de luminiscencia.

En el caso particular de la fotoluminiscencia podemos agregar que esta es una técnica no destructiva, versátil y fácil de llevar cabo en la que el reto principal radica en entender el proceso por el cual el material es excitado.

De todas las clases de materiales que tienen una respuesta fotoluminiscente, los dopados conforman una parte importante debido a las propiedades que presentan. En principio todos los elementos de la tabla periódica pueden ser usados como dopantes, sin embargo, en el caso de efectos luminiscentes, que es en lo que actualmente estamos enfocados, solo algunos de esos elementos pueden ser usados. La justificación de dicha acción es debida a que no todos los elementos introducen niveles de energía en el ancho de banda prohibido del material y por ende las transiciones sobre estos niveles no producen bandas ópticas que puedan ser estudiadas.

A ese respecto y en cuanto a aplicaciones tecnológicas se refiere, los metales de transición y las tierras raras pueden ser usados como materiales dopantes** que generen una respuesta óptica en el ancho de banda prohibido (Gap) del material aceptor.

En la siguiente sección se aborda con mayor detalle el concepto de fotoluminiscencia para tierras raras.

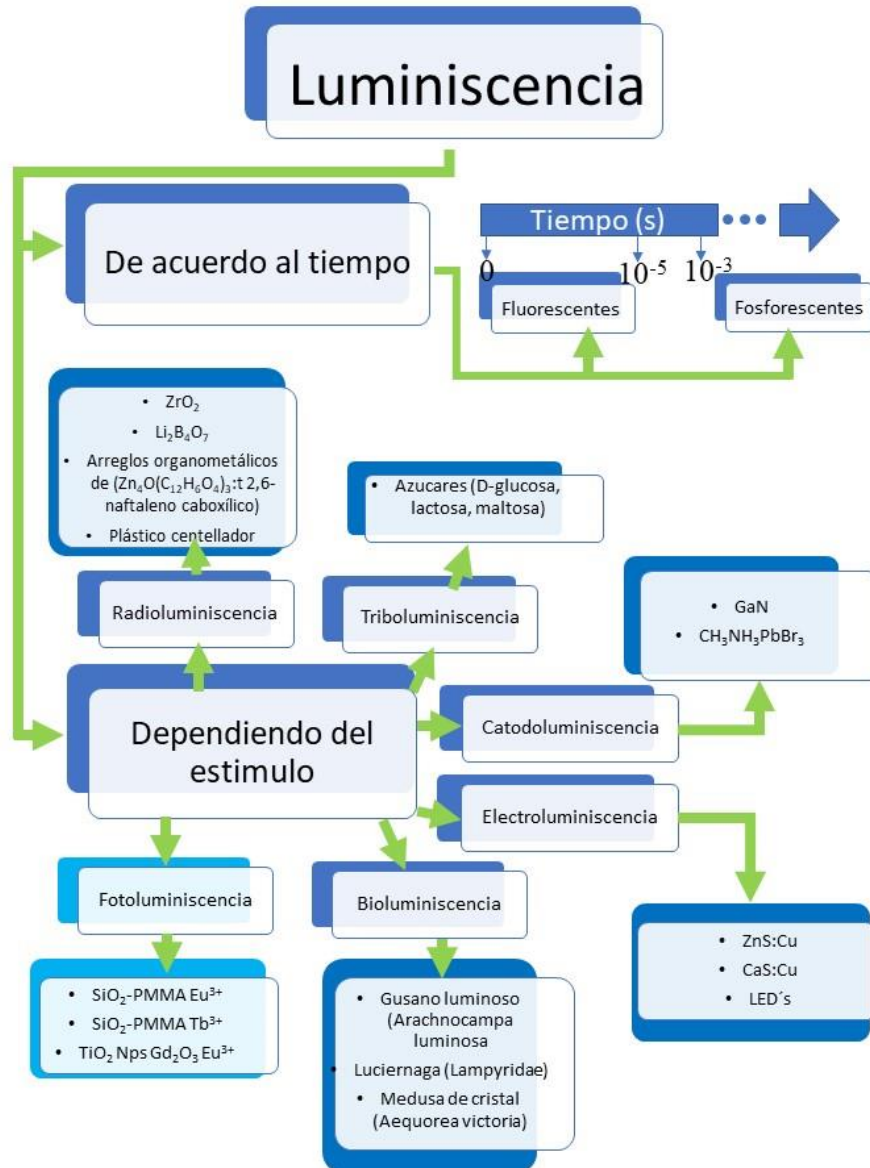


Figura 1. Mapa conceptual con algunos ejemplos de materiales dependiendo de la fuente de excitación usada. Obsérvese que en cada tipo de luminiscencia es agregado un sufijo asociado al estímulo usado.

*un centro ópticamente activo o centro de color es aquel que introduce nuevos niveles de energía en el gap de un material, tal es el caso de las tierras raras. Sin embargo, no son las únicas que pueden crear dichos centros, también se pueden ser generados por defectos estructurales del material. Estos centros de color producen bandas ópticas en cristales perfectos incoloros.

**Un dopante se define como cualquier impureza que se introduce intencionalmente dentro de un material con la finalidad de cambiar las propiedades de este. En particular y para el trabajo desarrollado en esta tesis, se usaron diferentes tierras raras, con la finalidad de cambiar las propiedades ópticas del material.

Capítulo 2. Tierras raras

Las tierras raras (RE rare earths) o iones lantánidos corresponden a un grupo de elementos últimamente muy usados para el desarrollo de fósforos, láseres y amplificadores. Su nombre data de finales del siglo XVIII y les fue otorgado debido a la dificultad para obtenerlas y por lo tanto de su poca disponibilidad. El descubrimiento de estas fue hecho por diferentes personajes de la época, tal como se puede apreciar dentro de la figura siguiente.



Figura 2. Descubridores de las tierras raras. Johan Gadolin (1760-1852) descubridor del Ytrio en 1794. Jöns Jacob Berzelius (1779–1848) y Martin Heinrich Klaproth (1743–1817) descubridores del Cerio (1803). Carl Gustaf Mosander (1787–1858) descubridor del lantano (1839), didimio* (1840), terbio y erbio (1843). Jean-Charles de Galissard Marignac (1817–1894) descubridor del Yterbio (1878) y gadolinio (1880). Per Teodor Cleve (1840–1905) descubridor del Holmio y Tulio (1879). Lars Fredrik Nilson (1840–1899) descubridor del escandio (1879). Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran (1838–1912)—descubridor del samario (1879) y del disprosio (1886). Carl Auer von Welsbach (1858–1929) descubridor del praseodimio y el neodimio (1885); codescubridor del lutecio (1907). Eugène-Anatole Demarçay (1852–1903) descubridor del europio (1901). William Crookes (1832–1919) técnicas espectrales. Marc Delafontaine (1837–1911) codescubridor del holmio (1879). Charles James (1880–1928) codescubridor del lutecio (1907). Georges Urbain (1872–1938) codescubridor del lutecio (1907). Bohuslav Brauner (1855–1935)—predijo la existencia del elemento 61 (praseodimio). [21]

Las tierras raras están divididas en 2 grupos de 14 elementos cada uno. El primer grupo está compuesto por los lantánidos, caracterizados por el llenado de la capa 4f, comienza con el cerio (Ce) y termina con el lutecio (Lu). El segundo grupo presenta un llenado de la capa 5f, comienza con el torio (Th) y termina con el Laurencio (Lr).

La configuración electrónica para los lantánidos, a excepción de la del Cerio (Ce), Gadolinio (Gd) y Lutecio (Lu), es la misma que la del Xe (**ver Figura 3**) más $4f^v 6S^2$ con $v = [1,14]$. Para las excepciones, se agrega la capa 5d.

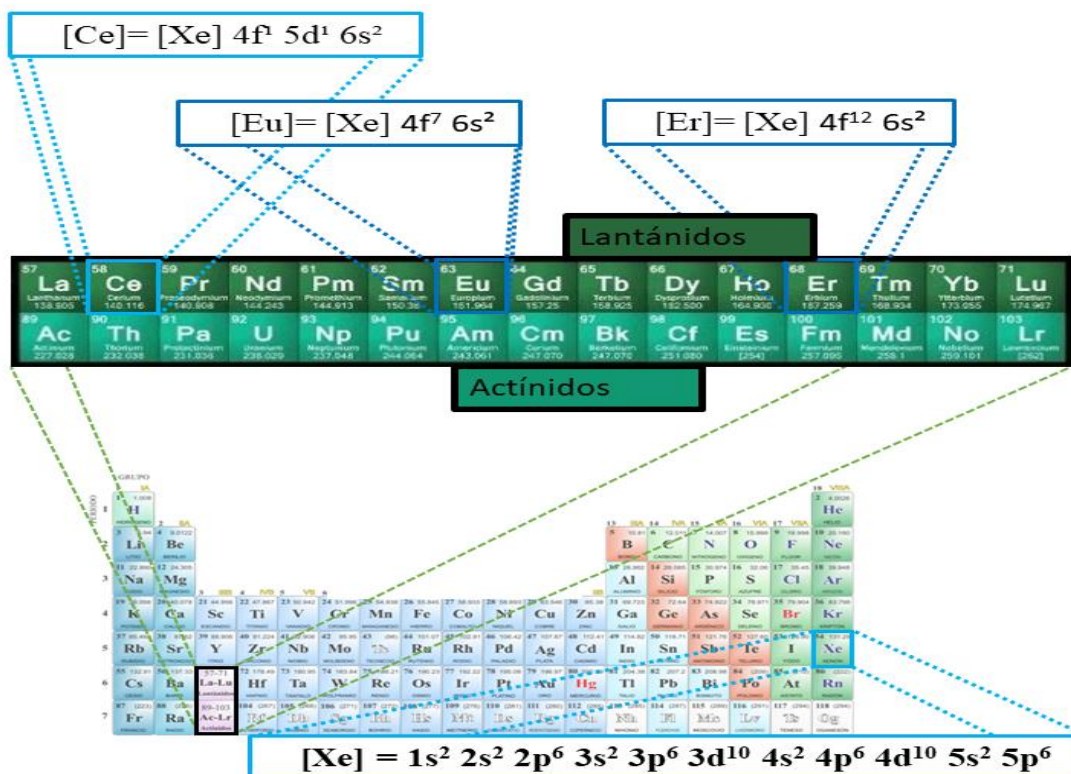


Figura 3. Configuración electrónica para los lantánidos.

“Desde la perspectiva de las propiedades ópticas y electrónicas, la característica más importante de una tierra rara es el apantallamiento de los electrones 4f, que permite un incremento de la carga efectiva del núcleo a medida que el número atómico del lantánido se incrementa” [19]. Como resultado de este apantallamiento debido a las capas externas, los electrones de la capa 4f que está parcialmente llena, permanecen protegidos de los efectos externos y se estrechan más a medida que el número atómico (Z) aumenta. El hecho de tener la capa 4f semillena les confiere la propiedad de ser iones paramagnéticos.

En términos de la extensión espacial, las funciones de onda 4f para un lantánido permanecen fuera de la capa del Xe (Z=54) sin embargo, para el Nd dichas capas se han constreñido lo suficiente para que el máximo permanezca dentro de la capa $5s^2 5p^6$ del Xe. (Figura 4)

**Paramagnetismo. Los materiales paramagnéticos mantienen un momento dipolar magnético permanente debido a la incompleta cancelación de los momentos electron-spin y orbital magnético. En ausencia de un campo aplicado sobre estas materiales, los dipolos se encuentran orientados aleatoriamente por lo que no tienen una magnetización macroscópica neta. [22]*

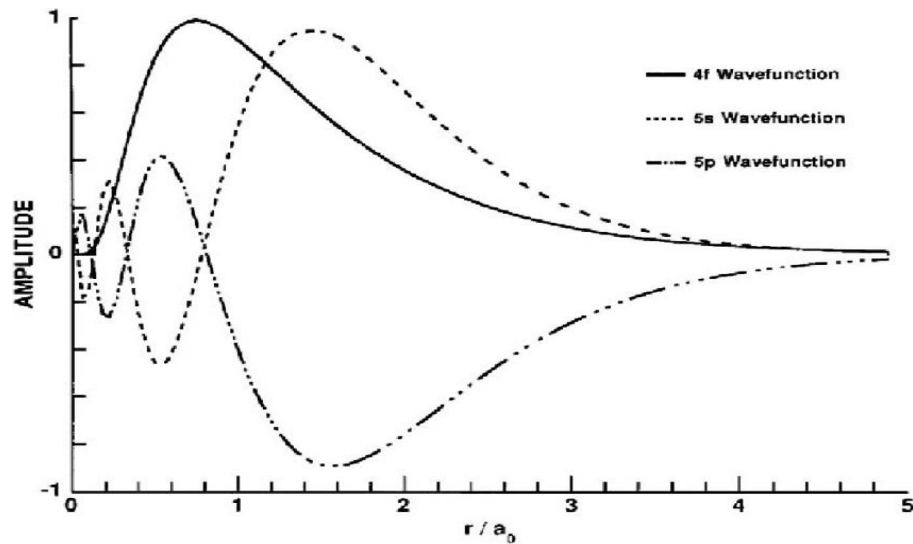


Figura 4. Función radial del Ce [19]

El efecto que sufre el Ce ($Z=58$) como consecuencia del constreñimiento de la capa 4f es aún más fuerte para los otros lantánidos porque los electrones 5s y 5p rodean a los 4f de los efectos del entorno.

De este fenómeno, se tienen consecuencias dinámicas y estáticas para las tierras raras. Asociado a las interacciones estáticas, los niveles energéticos de la tierra rara tienen ligeras separaciones inducidas por el material receptor, éstas son ligeramente mezcladas con niveles energéticos más altos. Las consecuencias dinámicas son relajaciones no radiativas pequeñas o nulas que pueden ocurrir a través de la emisión de un fonón. Como resultado neto se tienen transiciones ópticas entre los estados 4f que se manifiestan como bandas débiles y estrechas.

En resumen, las 5 principales características de una tierra rara son:

- Emiten y absorben en rangos de longitudes de onda muy estrechos.
- Las longitudes de onda de emisión y absorción son relativamente insensibles al material receptor.
- Las intensidades de estas transiciones son débiles.
- Los tiempos de vida de los estados metaestables son largos.
- Las eficiencias cuánticas tienden a ser altas a excepción de cuando el ion se encuentra dentro de una solución acuosa.

Dentro de la materia condensada, el nivel de ionización trivalente (3+) es el más estable para los átomos lantánidos. Esto significa que los electrones de las capas 5d, 6s y algunos de la 4f son removidos. De esta manera la configuración electrónica de estos iones es la misma que la del Xe más cierto número de electrones en el orbital 4f. En la siguiente **tabla** se muestra la configuración electrónica para los lantánidos y iones trivalentes de lantánidos.

Número atómico	Elemento	[Xe] +Configuración electrónica del átomo neutro					[Xe]+ configuración electrónica del átomo ionizado	Radio atómico [pm]
		4f	5s	5p	5d	6s	4f	
57	La	0	2	6	1	2	0	103.2
58	Ce	1	2	6	1	2	1	101
59	Pr	3	2	6		2	2	99
60	Nd	4	2	6		2	3	98.3
61	Pm	5	2	6		2	4	97
62	Sm	6	2	6		2	5	95.5
63	Eu	7	2	6		2	6	94.7
64	Gd	7	2	6	1	2	7	93.5
65	Tb	9	2	6		2	8	92.3
66	Dy	10	2	6		2	9	92.2
67	Ho	11	2	6		2	10	90.1
68	Er	12	2	6		2	11	89
69	Tm	13	2	6		2	12	88
70	Yb	14	2	6		2	13	86.8
71	Lu	14	2	6	2	2	14	86.1

Tabla 1. Configuración electrónica de los lantánidos y de iones de lantánidos. Obsérvese que para la configuración electrónica del átomo se presentan orbitales ya pertenecientes a la configuración electrónica del [Xe], sin embargo, dicho orbitales se encuentran más alejados del núcleo que la capa 4f.

*Un ion lantánido divalente contiene un electrón f de más. Por ejemplo, la configuración electrónica del Eu^{2+} es la misma que la del Gd^{3+} .

2.1 Hamiltoniano de interacción

A lo largo de estas secciones se ha observado que, para entender el fenómeno de la fotoluminiscencia, se ve involucrada la mecánica cuántica pues, es a través de esta que se considera la interacción del campo electromagnético con el material de manera cuantizada. La modelación de dicho fenómeno se hace con ayuda de la ecuación de Schrodinger en la que se parte de la interacción de un solo fotón. Dicho fotón afectará los estados electrónicos, vibracionales y de spin del material.

En el caso de las tierras raras, la afectación de los estados energéticos se ve casi inalterada por la interacción con los fotones incidentes, sin embargo, es observable un desdoblamiento de sus niveles energéticos debido a interacciones electrostáticas, interacciones spin-orbita o debido a interacciones con la red.

Para determinar las bandas de emisión de un centro de color debemos determinar los niveles de energía E_i mediante la solución de la ecuación de Schrodinger $\mathcal{H}\psi = E\psi$, donde \mathcal{H} es el hamiltoniano de interacción que incluye todas las interacciones de los electrones de valencia y ψ son las eigenfunciones del centro.

Explícitamente el hamiltoniano de interacción puede ser descrito como:

$$H = H_{\text{ion libre}} + H_{\text{CC estático}} + H_{\text{CC dinámico}} + V_{EM} + V_{\text{ion-ion}}$$

Donde los términos estáticos son:

- $H_{\text{ion libre}}$ el hamiltoniano del ion libre, describe al ion completamente aislado.
- $H_{\text{CC estático}}$ es el hamiltoniano para la interacción estática entre el ion de estudio y los iones que lo rodean.

Y los términos dinámicos son:

- $H_{\text{CC dinámico}}$ describe la interacción dinámica con los iones del alrededor
- V_{EM} es el potencial de interacción con el campo electromagnético
- H_{red} describe la interacción con la red cristalina.

De ese hamiltoniano, los primeros tres términos dan lugar a la estructura electrónica observada y V_{EM} da lugar a la emisión y absorción de fotones. Para la solución de ese hamiltoniano se asume que las interacciones dinámicas son débiles comparadas con las estáticas, en particular son débiles comparadas con la del hamiltoniano del ion libre, de ahí que sean tratadas como perturbaciones. Dicho de otra forma, suponer que las interacciones dinámicas son débiles comparadas con las estáticas implica un desdoblamiento y corrimiento de los niveles energéticos del ion a causa del campo

crystalino lo cual es correcto para las tierras raras tomando en cuenta que los electrones 4f son apantallados por los electrones de las capas $5S^25P^6$. Es importante mencionar que dicho desdoblamiento y corrimiento de las bandas es mucho menor que el ocasionado por el desdoblamiento spin-orbital. Como consecuencia el espectro óptico de un ion $3+$ de tierra rara dentro de una matriz es similar al de un ion aislado.

Dependiendo de las condiciones bajo las que se esté estudiando al ion uno puede tomar una mayor o menor cantidad de términos de ese hamiltoniano, es decir, se puede tomar en cuenta en un principio la parte estática y posteriormente la parte dinámica.

En las siguientes subsecciones se detallan algunos aspectos de los hamiltonianos de interacción para la parte dinámica y para la parte estática.

2.1.1 Interacciones estáticas (teoría del campo cristalino)

Como se mencionó anteriormente, asumiremos que cada electrón de la capa de valencia del ion de tierra rara en cuestión se mueve independientemente en un potencial simétrico y esférico formado por el núcleo y un potencial promedio generado por los electrones de los iones y de la red alrededor de este. El campo electrostático creado por el alrededor (red y iones) del ion es llamado campo cristalino (CC). Asumiendo que la carga de los iones del alrededor no penetra en la región ocupada por los electrones de valencia, se puede escribir el hamiltoniano como:

$$H = H_{ion\ libre} + H_{CC}$$

Donde $H_{ion\ libre}$ es el hamiltoniano del ion libre y H_{CC} es el del campo cristalino. El primer hamiltoniano representa una situación ideal en la que el ion está completamente aislado, por ejemplo, de un gas. Este hamiltoniano puede ser escrito como:

$$H_{ion\ libre} = H_0 + H_e + H_{s-o}$$

Con H_0 es el hamiltoniano del campo central, H_e el asociado a las interacciones del tipo Coulomb de los electrones de la capa de valencia y H_{s-o} el de interacción spin-orbita de todos los electrones del ion.

El hamiltoniano de campo cristalino puede ser escrito como:

$$H_{CC} = \sum_{i=1}^N eV(r_i, \theta_i, \varphi_i)$$

Donde el argumento de la sumatoria representa a la energía potencial creada por los iones del alrededor sobre la posición $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ del i-ésimo electrón de valencia del ion.

En el caso de las tierras raras, los electrones de valencia 4f son débilmente afectados por el campo cristalino debido a que esos electrones son apantallados por los de las capas 5s y 5p, con lo que es satisfecha la desigualdad $H_{CC} \ll H_{s-o}, H_e, H_0$. De acuerdo a esto, el CC puede ser tratado como una perturbación sobre los $^{2s+1}L_j$ estados del ion, donde S y L son los momentos de spin y angular orbital y $J=L+S$

Dentro de la teoría de Russell Saunders o acoplamiento LS se muestra cómo resolver la parte estática partiendo de la premisa de que los estados de electrón son degenerados bajo la aproximación del campo central. Dicha explicación puede encontrarse en [19].

2.1.2 Interacciones dinámicas (sin interacción con el campo electromagnético)

Dentro de la interacción estática se supuso que los iones alrededor del ion de estudio de tierra rara están en una posición de equilibrio, sin embargo, en un cristal real los iones se encuentran vibrando alrededor de una posición de equilibrio y por lo tanto pueden afectar los estados electrónicos del ion de estudio, además, existe la probabilidad de que el ion de estudio participe en los modos de oscilación de la red.

Por otro lado, si el ion en cuestión se encuentra en un estado excitado entonces modificará las posiciones de equilibrio de los iones que lo rodean y por lo tanto el hamiltoniano del campo cristalino dependerá ahora también de las posiciones de estos “ñ” iones es decir, $H_{CC*} = H_{CC*}(r_i, R_{\tilde{n}})$. De aquí que $H_{CC*} = H_{estático} + H_{dinámico}$.

De acuerdo con esta justificación, es necesario incluir términos dentro del hamiltoniano que asocien dichas interacciones. Por lo tanto, el nuevo hamiltoniano se puede describir como:

$$H = H_{ion} + H_{CC*} + H_{red}$$

libre

Donde H_{red} es el hamiltoniano que involucra las interacciones cinéticas y potenciales de la red (matriz). Recordando que se ha supuesto una interacción débil con el campo cristalino, se tiene como consecuencia que los movimientos iónicos pueden tratarse como independientes. La consecuencia de esto se ve reflejada en un espectro como la aparición de nuevas bandas de poca intensidad alrededor de las bandas que se conocen corresponden a una transición electrónica.

**interacción spin-orbita. Es un fenómeno relativístico que relaciona el spin de una partícula con su movimiento dentro de un potencial*

Si tomamos en cuenta que la interacción con la red también depende de la temperatura, tendremos una interacción con el campo cristalino de mayor intensidad, con lo cual las bandas de esos niveles se verán ensanchadas debido a la presencia del acoplamiento del fonón. En la siguiente figura se muestra un ejemplo de ambos tipos de acoplamiento.

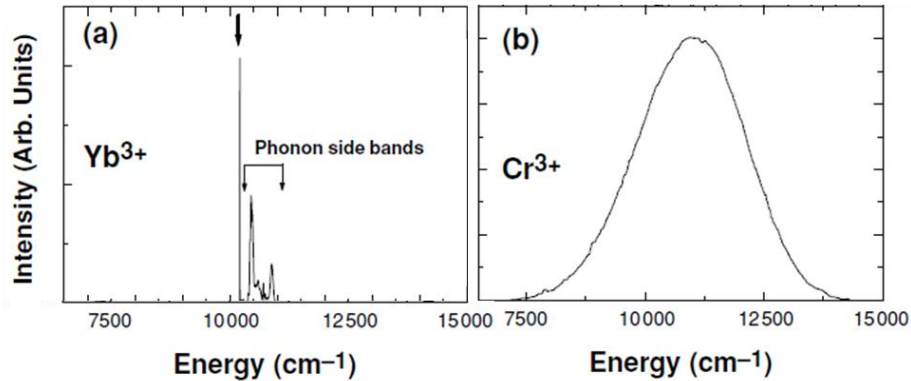


Figura 5. Ejemplos de acoplamiento de Yb³⁺ y Cr³⁺ en una matriz de LiNbO₃. En (a) se observa el acoplamiento débil, mientras que en (b) se observa el acoplamiento fuerte.. Tomado de [23]

Para resolver la parte dinámica de ese hamiltoniano existen dos teorías o enfoques, la teoría de Judd Ofelt y la teoría de Mc Cumber.

La teoría de Judd-Ofelt desarrollada de manera independiente en 1963 por B. R. Judd y G. S. Ofelt, asume que el rango de energía de los 4fⁿ multipletes es pequeño comparado con la separación entre cualesquiera dos estados, además, los 4f niveles son tratados mediante el modelo del átomo de hidrogeno y bajo la aproximación del campo central; finalmente dentro de esta teoría se considera que los acoplamientos electrostáticos y de espín orbita son de aproximadamente el mismo orden de energía. Dicho acoplamiento se conoce como acoplamiento intermedio.

La teoría de Mc Cumber está basada en los coeficientes de Einstein pero tomando en cuenta una distribución de Boltzmann para la población en cada estado y asume que el tiempo requerido para establecer una distribución termal es corta comparada con el tiempo de vida del colector. Esta teoría es especialmente usada para estudiar el comportamiento de los iones de Er³⁺, Tm³⁺, Nd³⁺.

En esta teoría, los coeficientes de Einstein para representar una transición del estado “a” al “b” tienen la forma siguiente:

$$A_{ab} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{64\pi^4 n \nu^3}{3hc^3} \left(\frac{E_{loc}}{E} \right)^2 \frac{1}{g_a} S_{ab}$$

Donde ϵ_0 es la permeabilidad del vacío, n es el índice de refracción, ν es la frecuencia, g_a es la degeneración del estado inicial $g_a = 2j+1$, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz, S_{ab} está asociado con la intensidad de la transición, E_{loc}/E es la corrección del campo local y representa el ensanchamiento del campo eléctrico en la vecindad del ion.

2.2 Estructura de los niveles de energía para la configuración [Xe]4fn

Para los lantánidos, la configuración electrónica puede ser escrita como [Xe]4fⁿ con $n=[1,14]$. La degeneración de la configuración electrónica de estos lantánidos depende del número de electrones en la capa 4f y está determinada por el coeficiente binomial:

$$\binom{14}{n} = \frac{14!}{n!(14-n)!}$$

Cada una de estas configuraciones se conoce como microestado y es generado de manera total o parcial por a) la repulsión electrónica, debida a la presencia de los otros electrones de la capa; b) la interacción spin-orbita, como resultado de la interacción del spin magnético con el campo magnético generado por el movimiento del electrón alrededor del núcleo; c) la presencia del campo cristalino, por la interacción con otros iones y átomos de la red; y d) por la interacción con el campo magnético (efecto Zeeman).

Para un lantánido $(2S+1)(2L+1)$ es la degeneración de los estados; de esa manera, existen $(2S+1)(2L+1) \sum_{\tau} 2S+1 L(\tau)$ términos. S es el número cuántico de spin y L es número cuántico de momento angular total. τ es el número cuántico que servirá para distinguir entre los estados con S y L iguales. $S(L=0)$, $P(L=1)$, $D(L=2)$, $F(L=3)$, $G(L=4)$, $H(L=5)$, $I(L=6)$, $K(L=7)$, $L(L=8)$, $M(L=9)$, $N(L=10)$, $P(L=11)$, $Q(L=12)$. $2S+1$ es la multiplicidad de spin del término con el mas grande L . De manera general, la nomenclatura para el spin es singlete, doblete, ..., septeto para $2S+1=1,2, \dots, 7$, respectivamente.

Para configuraciones con un numero par de electrones, la multiplicidad será impar; es decir, solo singletes, tripletes, quintetos y septetos ocurrirán.

El término con la mayor multiplicidad de spin para la configuración $4f^n$ es el septeto, que corresponde al número de electrones desapareados $S=[1/2+1/2+1/2+1/2+1/2+1/2]=3$ o $2S+1=7$. De esto se tiene que $L=[(+3)+(+2)+(+1)+0+(-1)+(-2)]=3$.

En el europio, $119^{2s+1}L(\tau)$ términos son generados por la repulsión entre electrones, $295^{2s+1}L(\tau)_J$ son generados por la interacción spin orbita, con J el momento angular; que indica la orientación relativa del spin y del momento orbital. Los posibles valores para J son $L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, |L-S|$. Para el término 7F se tiene $L=3, S=3$ y por lo tanto $J=6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$.

Para sistemas con simetría ortorrómbica, la degeneración tiene lugar debido al campo cristalino. En sistemas con una mayor simetría, la degeneración de los niveles es afectada también por el campo magnético externo (efecto Zeeman); sin embargo, el efecto generado es de solo unos cm^{-1} .

Para encontrar el estado base de los lantánidos, se siguen las reglas de Hund La **primera** dice que la multiplicidad del spin debe ser lo más grande posible; la **segunda** dice que de haber más de un término con la misma multiplicidad de spin, el termino con el mayor número de momento angular orbital total (L) será el estado base; la **tercera** dice que para las capas que son llenadas por menos de la mitad, el estado base tendrá el menor valor de J . Para capas electrónicas que son llenadas por más de la mitad, el estado base tendrá el mayor valor de J .

2.3 Diagrama de Dieke

Al inicio de este capítulo se observó que la configuración electrónica de los iones lantánidos trivalentes es $5s^25p^64f^n$ con $n=[1,14]$ y además que los electrones de la capa $4f^n$ son los responsable de las transiciones ópticas observadas. También se observó que los electrones $4f$ son afectados débilmente por el campo cristalino debido al apantallamiento generado por la presencia de los electrones $5s$ y $5p$; ese fenómeno se vio reflejado dentro del hamiltoniano como un opacamiento de los términos asociados al campo cristalino dado por el hamiltoniano de interacción del ion libre.

Al mismo tiempo se observó que el corrimiento y desdoblamiento de los niveles de energía eran mayormente influenciados por la interacción spin-orbita y era por esa razón que los espectros ópticos de un ion aislado y un ion dentro de una matriz fueran casi los mismos. Como consecuencia de esto, se puede entender que los espectros de absorción y luminiscencia de un ion lantánido particular, sea muy parecido sin importar el cristal huésped en cuestión.

En general, el estudio de los espectros ópticos de lantánidos está basado en los resultados obtenidos para esos dentro de un cristal de LaCl_3 . Esos resultados (espectros) fueron obtenidos y publicados en la década de los 60 por Dieke y colaboradores. Es importante

señalar que desde 1963, Dieke y Crosswhite publicaron el diagrama para iones libres (figura 6).

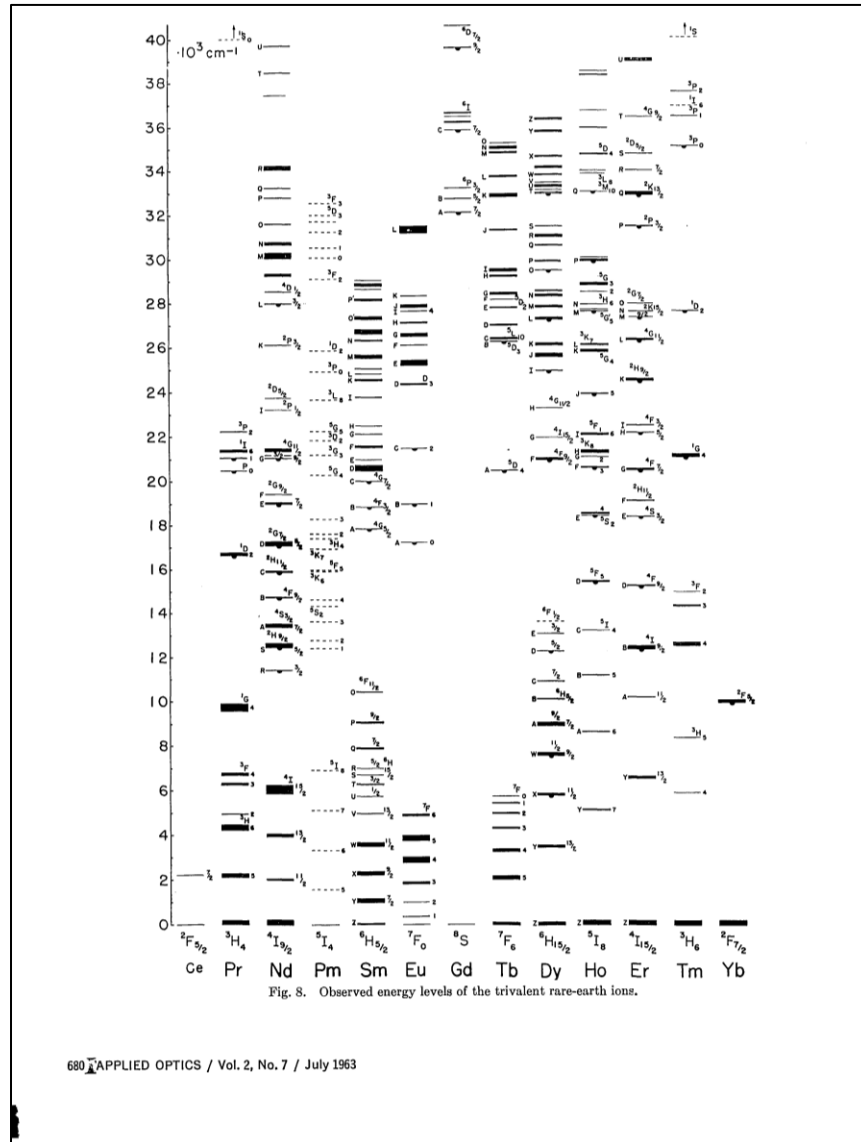


Figura 6. Diagrama de Dieke para iones libres de lantánidos 6.[24].

*un espectro de absorción es el resultado de las diferentes transiciones entre el estado base y los diferentes niveles excitados de un material

En ese diagrama, se muestran los $2s+1L_j$ estados de las tierras raras. El ancho de cada estado representa la intensidad del desdoblamiento del campo cristalino, el centro de cada banda representa la posición aproximada del estado de energía $2s+1L_j$ y el semicírculo debajo de algunas bandas indica que dicho estado corresponde a un nivel emisor de luz. Los niveles sin el semicírculo están ligados a aquellos de los que no fue posible observar

una emisión de luz directa pero que pueden poblar, a través de transiciones no radiativas, niveles menos energéticos para dar lugar a una emisión.

Es por ello por lo que el diagrama de Dieke es muy útil para predecir la posición de la emisión de un lantánido y por lo tanto asignar de manera correcta dicha transición.

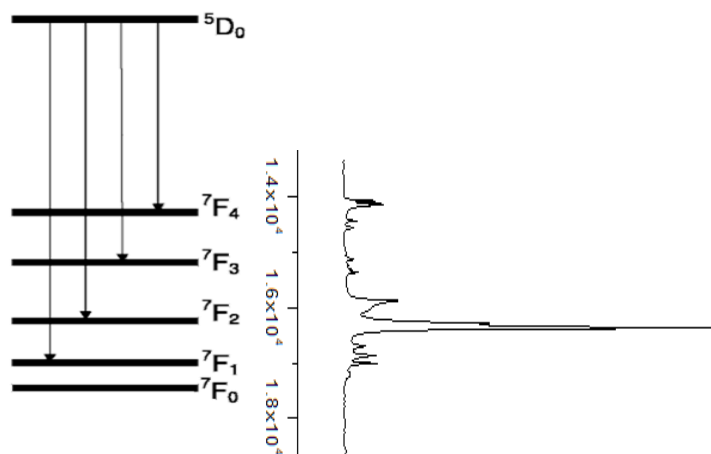


Figura 7. Espectro de emisión de Nps de Gd dopadas con Eu^{3+} y relación con los niveles mostrados en el diagrama de Dieke.

2.4 El lantánido de este trabajo (Europio)

De los 14 iones lantánidos que existen, se usó dentro de esta tesis al ion de europio. En las siguientes subsecciones se aborda a este con mayor detalle.

2.4.1 Europio (Eu^{3+})

El europio es el elemento atómico número 63, descubierto en 1890, aislado por primera vez en 1901 por Eugène Demarçay y del que su espectro de absorción fue medido en 1920 por Prandtl. La configuración electrónica del europio es $[\text{Xe}]4f^7 6s^2$, y para el ion $3+$ es $[\text{Xe}] 4f^6$.



Zeitschrift
für
anorganische und allgemeine
Chemie

Beigeführt von OBERHARD KACON.

Unter Mitwirkung von

W. BERTH-Charlottenburg, R. BRATNER-Frankfurt, F. W. CLARKE - Washington
A. CLARKE - Ansbach, C. EHLERS-Karlsruhe, FRANK FUCHS - Mülheim a. R.,
F. A. GOODE - New Haven, Conn., PH. A. GUYE - Genf, F. HANSEN - Charlottenburg,
E. HAYES - Charlottenburg, K. A. HOFFMANN - Charlottenburg, F. KERNMANN - Genf,
N. S. KURNAKOV - St. Petersburg, O. LÖNNER - Zürich, F. MULLER - Charlottenburg,
W. NERNST - Berlin, TH. W. RUTLAND - Cambridge, Mass., A. ROSENHEIM - Berlin,
O. ROSE - Braunschweig, K. SCHUBERT - Hannover, R. F. WILKINS - Thibodaux,
L. WOLFF - Darmstadt, R. ZERNIKOFF - Göttingen und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

O. Tammann und Richard Lorenz
in Frankfurt a. M.

Hundertundsechszehnter Band.

Mit 46 Figuren im Text und 6 Tafeln.

Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.
1921.

Über das Absorptionsspektrum des Europiums
und des Samariums.

VON WILHELM PRANDTL.

Mit 2 Figuren im Text.

In meiner ersten Mitteilung über das Absorptionsspektrum des Europiums¹⁾ gab ich an, daß meine Europiumlösung zwar im sichtbaren Teil des Spektrums die stärksten Samariumstreifen nicht mehr erkennen ließ, daß die Spektrogramme aber die im Ultraviolett liegenden Absorptionsstreifen des Samariums bei λ 417, 402, 375 und 362 zeigten. Bei der genaueren Betrachtung der Spektrogramme fiel es mir auf, daß die stärksten Samariumstreifen 417 und 402 nur noch sehr schwach zu erkennen waren, während die Intensität der Streifen bei 375 und 362 viel erheblicher war, obwohl sie hätte geringer sein müssen. Dies legte die Vermutung nahe, daß in meiner Europiumlösung die letzteren Streifen nicht durch noch vorhandenes Samarium, sondern durch das Europium selbst verursacht wurden. Um über die Zugehörigkeit dieser Absorptionsstreifen entscheiden zu können, habe ich mein Europiumoxyd noch weiter gereinigt. Es wurde wieder in das Magnesiumdoppelnitrat übergeführt und dieses unter Zusatz von Magnesium-Wismutnitrat und unter Heranziehung früher ausgeschiedener Fraktionen weiterhin der fraktionierten Kristallisation unterworfen. Es wurden noch 30 Reihen von Kristallisationen zu je 8 bis 10 Fraktionen ausgeführt. Dann wurden die Fraktionen mit den leichter löslichen, gadoliniumhaltigen beginnend, ausgeschieden, das Europium aus einer jeden abgetrennt und spektroskopisch geprüft. Dabei zeigte es sich, daß auch die am stärksten gadoliniumhaltigen, also sicher völlig samariumfreien Fraktionen, welche die sichtbaren Absorptionsstreifen des Europiums nur noch schwach erkennen ließen, die Streifen bei 375 und 362 deutlich aufwiesen, und daß deren Intensität mit steigendem Europiumgehalt zu-, mit steigendem Gadoliniumgehalt abnahm. Diese

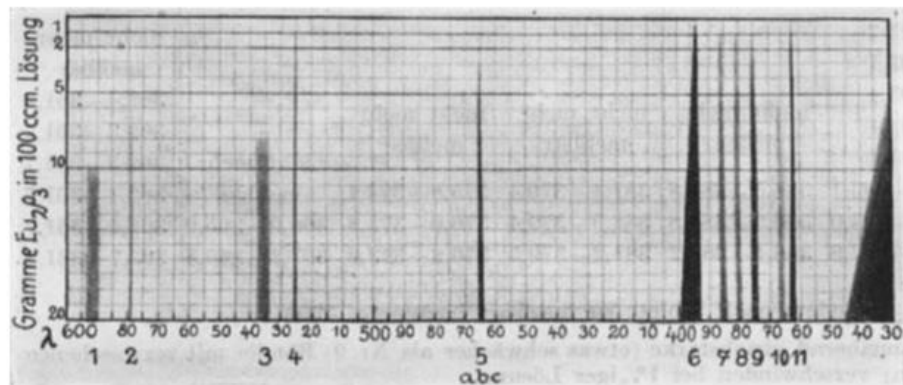


Fig. 1.

Absorptionsspektrum des Europiumnitrats. (50 mm Schichtdicke.)

Figura 8 Primer reporte en el que se presenta el espectro de absorción del europio [25]

El ion trivalente de este elemento ha jugado un papel importante en el desarrollo de muchos dispositivos ópticos, como láseres, materiales de fósforo, recubrimientos, sondas luminiscentes, POF's, pantallas, pruebas bioquímicas, etcétera. Este gran interés se basa en la intensa luminiscencia que emite en el rango del rojo y que además es de gran intensidad sin importar si se encuentra dentro de una matriz cristalina, vítreo o de ligandos orgánicos;

estos últimos actúan como antenas que posteriormente transmiten la energía a uno de los niveles excitados de este [26].

Además de esto, el Eu^{3+} es ampliamente utilizado debido a que el estado de energía base (${}^7\text{F}_0$) y el estado excitado más importante (${}^5\text{D}_0$) no son degenerados y no se separan debido al efecto del campo cristalino. Esto nos permite comprender fácilmente los espectros de absorción y emisión; de la misma manera, al estudiar la intensidad relativa de las bandas de emisión y de absorción se puede obtener información del entorno de este ion.

El Eu^{3+} tiene 3003 microestados, es decir, existen 3003 maneras diferentes de albergar a los 6 electrones de la capa 4f en los 7 orbitales 4f. Como ya se mencionó en la **sección 2.1**, la degeneración de los estados energéticos de un lantánido puede ser ocasionada por a) la repulsión electrónica, debida a la presencia de los otros electrones de la capa; b) la interacción spin-orbita, como resultado de la interacción del spin magnético con el campo magnético generado por el movimiento del electrón alrededor del núcleo; c) la presencia del campo cristalino, por la interacción con otros iones y átomos de la red; y d) por la interacción con el campo magnético (efecto Zeeman).

A partir de las reglas de Hund, se puede observar que el estado ${}^7\text{F}_0$ representa al estado base de los electrones de la capa 4f del ion de Europio; esto es, se puede observar que para el europio la multiplicidad más grande de los términos viene dada por el septeto y puesto que solo hay uno, ${}^7\text{F}$ representa al término base. Por otro lado, puesto que la capa ${}^4\text{f}_6$ es llenada por menos de la mitad, los posibles valores de J para el término ${}^7\text{F}$ son 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, de esa manera el estado base es ${}^7\text{F}_0$ (**Figura 9**).

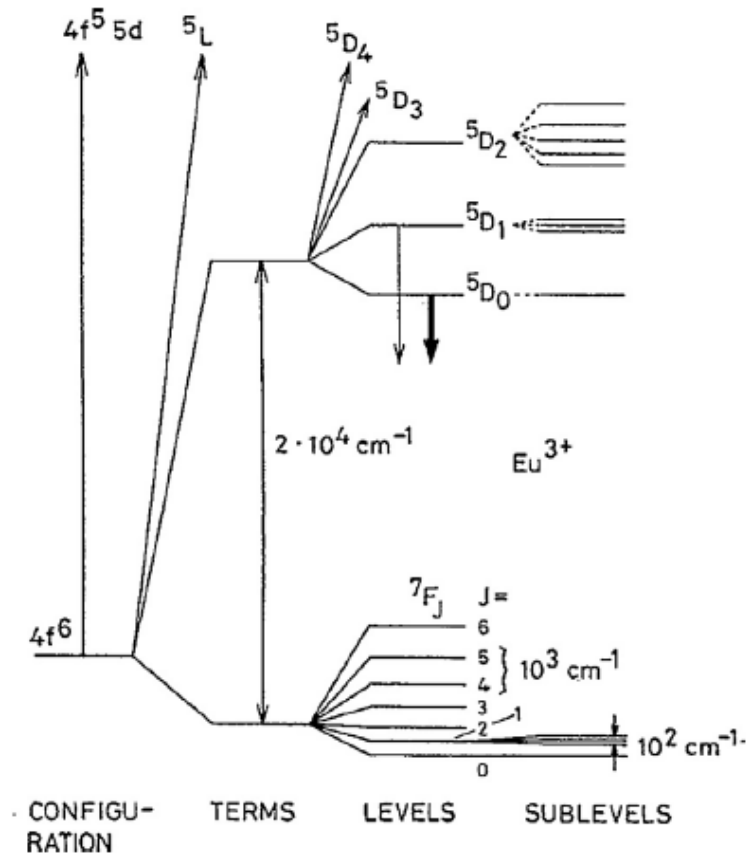


Figura 9. Diagrama de energía el Eu^{3+} . Se puede observar la influencia sobre el desdoblamiento de los niveles debido a la presencia de los electrones de la capa, el acoplamiento spin-orbita y el campo cristalino. [27]

Basados en ese hecho, el Eu^{3+} ha sido ampliamente utilizado como prueba luminiscente para las estructuras del huésped y los estudios de defectos. Las transiciones más importantes en los espectros de luminiscencia de Eu^{3+} son aquellas desde el estado $5D_0$ excitado hasta los niveles $7F_J$, (con un valor de J igual a 0, 1 o 2). La interpretación de los espectros resulta fácil debido a la pequeña cantidad de posibles transiciones del campo cristalino. Otras características interesantes se refieren al hecho de que, dado que las diferentes líneas $5D_0 \rightarrow 7F_J$ están bien separadas, la superposición entre los niveles del campo de cristal es difícil; y que la relación de intensidad de luminiscencia de bandas magnéticas ($5D_0 \rightarrow 7F_1$) y eléctricas ($5D_0 \rightarrow 7F_2$), ambas en el rango rojo del espectro, muestra un factor de simetría mayor con una simetría mayor de campos de cristales locales [26].

Capítulo 3. Clasificación de materiales

Un factor importante que conocer de los materiales es el tipo de arreglo en el que se encuentran dispuestos los átomos que lo conforman. Eso permite, en gran medida, conocer tipo de aplicación que puede tener dicho material. Si bien, dentro de esta tesis todos los materiales tienen aplicaciones relacionadas con la interacción de la radiación, dependiendo del tipo de arreglo atómico se puede proponer una aplicación específica. Es por eso que en las siguientes subsecciones se definen los 3 conjuntos generales en los que se puede clasificar un material.

3.1 MATERIALES CRISTALINOS

Un material cristalino se define como un arreglo periódico de átomos en 3 dimensiones y con largo alcance que puede clasificarse dentro de una de las 14 redes cristalinas; en general estos materiales presentan mejores propiedades electrónicas que un material amorfo, esencialmente porque los electrones tienen menores componentes de longitud de onda que responden dramáticamente al ordenamiento regular y periódico del material. El estudio de estos tiene sus bases a finales del siglo XIX con el descubrimiento de los rayos X y la difracción de rayos X generados por cristales (1912 por Laue).

Ejemplo de estos materiales cristalinos son:

- Las matrices de silica (SiO_2) que además de que permiten incorporar lantánidos, son homogéneas, transparentes y con porosidad controlada; pueden ser útiles en muchas aplicaciones fotónicas, incluido el desarrollo de amplificadores de fibra dopada (DFA) para láseres continuos y pulsados, en fibras ópticas de sílice monomodo que tienen la habilidad de proveer de un alto ancho de banda y alta transmisión a largas distancias o finalmente, para aplicaciones termoluminiscentes. [28,29]
- La titania que es ampliamente usada en procesos fotocatalíticos, presenta gran estabilidad térmica y dentro de este trabajo se propone su uso como matriz para albergar nanopartículas.
- Las nanopartículas de gadolinio con europio ($\text{Nps Gd}_2\text{O}_3: \text{E}^{\text{u}3+}$), que en este caso han sido sintetizadas mediante el método de coprecipitación, corresponden al novedoso conjunto de nanopartículas de óxidos de lantano que debido a su largo periodo de emisión y bandas de emisión bien definidas, prometen una gran variedad de aplicaciones. Entre estas aplicaciones se encuentran las de agente de contraste [30], como material luminiscente y de fotocatalisis, o como una matriz que pueda albergar otros iones confiriendo estabilidad fotoquímica y estabilidad térmica [31, 32].
- El tetraborato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) que ha sido usado como superficie acústica de onda (SAW) o en dosimetría debido que presenta un número atómico efectivo cercano al de algunos tejidos blandos [33].
- La zirconia (ZrO_2) es un óxido con resistencia térmica y química, alta permitividad dieléctrica, baja conductividad térmica, no tóxico, transparente y con gran ancho de banda; hacen de este un material con muchas aplicaciones, por ejemplo, como barrera térmica, sensor químico, en catálisis, recubrimientos anticorrosivos, celdas de combustible, baterías o como material termoluminiscente. Dentro de esta tesis se encuentra una caracterización óptica y termoluminiscente de la matriz cuando es dopada con níquel.

3.2 MATERIALES AMORFOS

Un material amorfo es un arreglo cristalino de corto alcance que no se puede clasificar dentro de esas redes, sin embargo, son importantes para la propagación óptica debido a que las ondas de luz tienen una longitud de onda mayor que la de los electrones de este y por lo tanto debido a la posición irregular de los electrones, se ve afectada únicamente por el promedio de ese orden y no por el promedio de un orden local. Un material amorfo puede estar compuesto por los mismos elementos químicos que los que componen a un cristal, sin embargo, debido al ordenamiento que presenta, las propiedades que presentan son diferentes a las de un cristal.

Ejemplo de materiales amorfos son los siguientes:

- **El polimetilmetacrilato (PMMA)** es un polímero orgánico que es transparente, maleable y flexible. Este material se ha empleado recientemente para fabricar fibras ópticas poliméricas (POF) [34], así como rejillas de Bragg altamente ajustables [35]. Kuriki y Koike [36] sintetizaron POFs dopadas con lantánidos (La) y mostraron que las fibras eran capaces de incorporar el huésped inorgánico en altas concentraciones. También encontraron que los lantánidos en estos sistemas se excitaban más eficazmente que en los sistemas de cristal convencionales. Este último hecho es debido a los procesos de transferencia de energía en los complejos de quelato [36]. Basu y Vasantharajan doparon las matrices de poliestireno, polimetilmetacrilato y poliuretano con europio para la fabricación de recubrimientos sensibles a la temperatura (TSP) [37].
- **El polidimetilsiloxano (PDMS)** es un elastómero transparente en la región del visible e infrarrojo [38] capaz de cambiar su índice de refracción debido a la aplicación de una fuerza externa sobre este [39]. Últimamente ha sido ampliamente usado en el área de dispositivos flexibles [40,41]. Dentro de esta tesis se encuentra un estudio hecho sobre este material, el cual fue realizado dentro de la estancia de investigación en el CNR-IFN, Istituto di Fotonica e Nanotecnologie- Trento CSMFO Laboratory apoyada por CONACYT y la BUAP. Para eso se propuso una estructura basada en este polímero constituida por un arreglo de 25 orificios. La aplicación de una fuerza sobre este indujo un cambio en las propiedades ópticas con lo que se propuso como un sensor de fuerza basado en la polarización de la luz.

3.3 MATERIALES HIBRIDOS

Un material híbrido se puede definir como el resultado de la mezcla a escala molecular de diferentes materiales; estos pueden ser el resultado de una mezcla cristalina y amorfa o una orgánica e inorgánica.

Respecto a este último tipo de mezcla se pueden clasificar los híbridos en dos clases; la primera contempla materiales en los que las interacciones entre las fases son débiles, por ejemplo, interacciones de Van der Waals, puentes de hidrogeno o interacciones electrostáticas débiles. La segunda clase está asociada con los materiales que muestran

una interacción fuerte de sus componentes, por ejemplo, a través de enlaces covalentes o iónicos. [42]

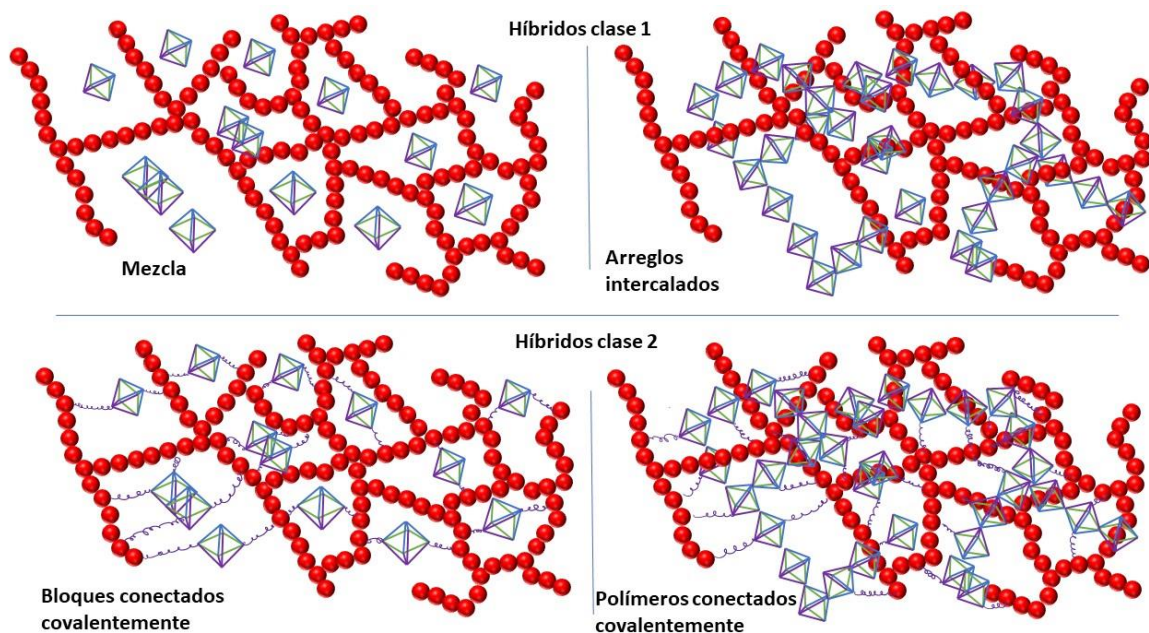


Figura 10. Tipos de híbrido

En este trabajo se estudió a la matriz híbrida de SiO_2 -PMMA, sintetizada a través del método de sol-gel. Para ello se prepararon seis muestras; cinco de ellas dopadas con el ion europio y una sin dopar. La finalidad del estudio, tal como la mayor parte de esta tesis, fue caracterizar al material a través de sus propiedades ópticas.

Por su parte el híbrido no dopado PMMA- SiO_2 presenta otras características que sus componentes aisladas no presentan; por ejemplo, tiene una temperatura de transición vítrea más alta, una transparencia óptica más alta, una mejor estabilidad térmica [43], una mejor fuerza de adhesión que el PMMA puro; por lo que se emplea como recubrimiento anticorrosivo [44] además debido a que el tamaño de las partículas de sílice son controladas, permite reducir de manera efectiva la permeabilidad a los gases de la membrana polimérica [45].

Además de eso, la facilidad de fijación de la sílice a los sustratos, el incremento en la flexibilidad conferida por la parte polimérica, las propiedades fluorescentes conferidas por el dopante y el cambio en el índice de refracción dependiente de la relación entre precursores hacen de este material híbrido un material con aplicaciones como: recubrimiento de fibras ópticas, materiales para sensores que actúen bajo una excitación del dopante, como recubrimiento protector de rallones y corrosión. Finalmente, debido a que la síntesis es hecha

a través del método del sol gel, es posible la manufactura de este material a temperatura ambiente.

Capítulo 4. Técnica experimental

A lo largo de este capítulo se encuentra la descripción de la síntesis de los diferentes materiales y la caracterización de estos. Las dos técnicas de síntesis usadas fueron la del Sol-Gel y la de polimerización. En cada subsección de este capítulo se mencionan el procedimiento y precursores usados.

4.1 Síntesis por sol gel

El procedimiento general para la síntesis por sol-gel involucra dos reacciones principales, la de hidrólisis de los precursores en un medio ácido o básico y la policondensación del producto hidrolizado (**Figura 11**)

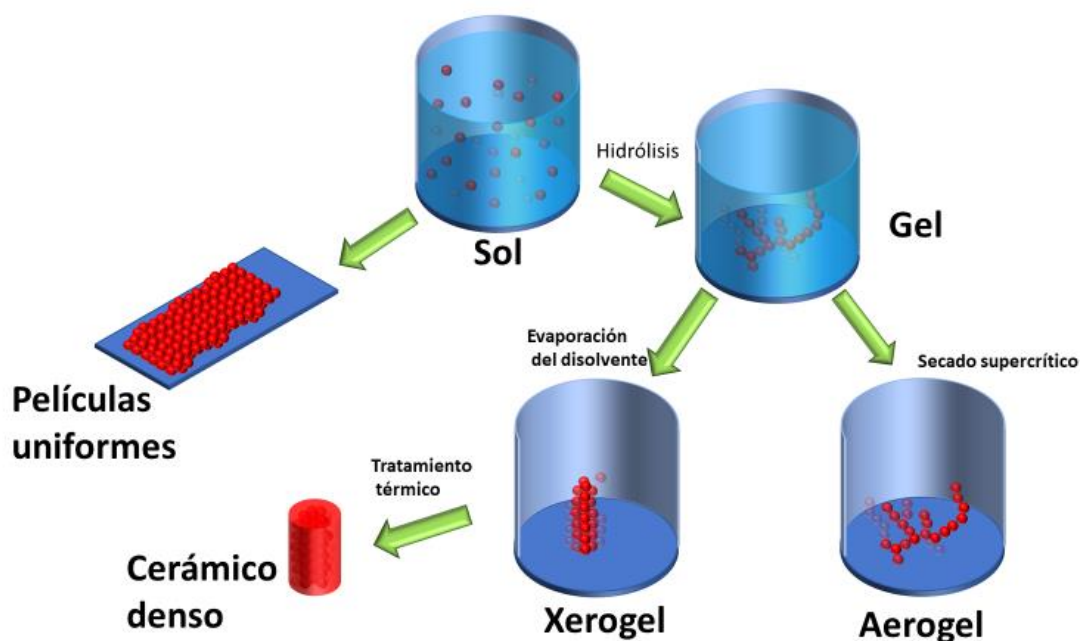


Figura 11. Proceso sol-gel

4.1.1 SiO₂-PMMA dopado con iones de Eu³⁺ y Tb³⁺

Para la síntesis del híbrido de SiO₂-PMMA se usaron como precursores tetraetil ortosilicato (TEOS), polimetil metacrilato (PMMA), etanol (C₂H₅OH), Trimetoxilil propil metacrilato (TMSPM) y agua (H₂O). La relación molar para esta mezcla fue de 1:1:0.22:4.75:4.75 (TEOS:PMMA:TMSPM:H₂O: C₂H₅OH).

En la mezcla anterior, además del TMSPM (que juega el papel de unidor entre las moléculas del polímero y las moléculas de SiO₂) se hizo uso de 2 reactivos más, el hidróxido de sodio (NaOH) y el peróxido de benzoílo (BPO).

El NaOH se usó como catalizador en la hidrólisis y sirvió para elevar el pH de la solución hasta un valor de 9. El peróxido de benzoílo (BPO) se usó como catalizador para la polimerización del MMA en una relación de 1% en masa con respecto a la cantidad de PMMA usada [34].

Después de tener la mezcla homogénea del híbrido, se dopó molarmente usando nitrato de europio pentahidratado en porcentajes de 0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 y 1 %.

El periodo de gelación bajo dichos parámetros es de aproximadamente 25 días, mismo que termina con muestras en bulto completamente sólidas.

4.1.2 TiO₂:Nps Gd₂O₃ Eu³⁺

La síntesis de estas muestras fue hecha en dos pasos. Primeramente, se sintetizaron las nanopartículas usando el método de coprecipitación y posteriormente estas fueron usadas como dopante para las muestras de titanía. Estas últimas, sintetizadas mediante el método de sol-gel. A continuación, se detalla cada una de las síntesis.

4.1.2.1 Síntesis de las nanopartículas (Nps)

Para la síntesis de las nanopartículas de gadolinio (Nps Gd₂O₃); 0.5 gramos de nitrato de gadolinio hexahidratado (Gd(NO₃)₃*6H₂O) son disueltos en 20 ml de agua y agitados por 60 minutos a temperatura ambiente. En el caso de las Nps Gd₂O₃ dopadas con iones de europio (Nps Gd₂O₃:Eu³⁺), 2 mol% de nitrato de europio pentahidratado (Eu(NO₃)₃*5H₂O) fueron agregados después de la agitación del óxido de gadolinio. Después de los 60 minutos, 0.25 ml de hidróxido de amonio fueron agregados lentamente a la solución. Después, al producto de la precipitación se le realizaron 5 lavados con agua y finalmente fueron re-suspendidos en agua.

Para determinar la cantidad de Nps en la solución se pesaron 0.05 ml de agua con nanopartículas disueltas y se dejó evaporar el agua, al finalizar se registró la masa del producto (nanopartículas). De este experimento se obtuvo una relación molar de 1:234 (Nps:H₂O). Para el análisis de las Nps de manera aislada, se secaron a 80°C y posteriormente se sometieron a un tratamiento térmico a 600°C por 4 horas.

4.1.2.2 Síntesis de las muestras de titanía

Basado en el método de sol-gel, 7 muestras de titanía fueron sintetizadas (6 muestras dopadas, 1 muestra sin dopar). Los precursores usados para esta síntesis fueron los siguientes:

isopropóxido de titanio (TIPO), ácido acético (AcAc), agua (H₂O) y alcohol isopropílico (C₃H₈O). La relación molar usada fue 1:2:2:16 (TIPO/AcAc/H₂O/C₃H₈O).

Del total de las muestras, tres de ellas fueron dopadas con Nps Gd₂O₃ (TiO₂:Nps Gd₂O₃-x), otras tres fueron dopadas con Nps Gd₂O₃:Eu³⁺ (TiO₂:Nps Gd₂O₃ Eu³⁺-x) y una muestra fue hecha sin dopante (TiO₂). La terminación de la etiqueta “x” puede tomar los valores 2, 3, 4; y corresponden a las concentraciones molares de 0.07, 0.33 y 0.53 mol% de Nps resuspendidas en agua. Esas concentraciones molares fueron obtenidas después de la adición de agua con y sin Nps dentro de la mezcla. Las cantidades de agua de ambos tipos fueron escogidas por la facilidad de la medición de estas, el cálculo de la concentración de Nps fue hecho posteriormente tomando en cuenta que la relación Nps:H₂O es de 1:234 o de manera equivalente 0.004:1.

Previo al análisis, las muestras fueron secadas a 65°C por dos semanas y posteriormente molidas en un mortero de Agata y tratadas térmicamente a 750°C por 2 horas.

4.1.3 Zirconia (ZrO₂)

Las muestras en polvo para este estudio fueron sintetizadas mediante la técnica de sol-gel a partir de la hidrólisis de propóxido de Zirconio en agua. La reacción se llevó a cabo en un medio ácido dado por el ácido acético glacial (AcAc) en el que se usó como solvente Isopropanol. La razón molar usada para la síntesis de este material fue 1:2:2:16 (Zr(C₃H₇O)₄ : C₂H₄O₂: H₂O: C₃H₈O).

Para las muestras dopadas se usó nitrato de níquel hexahidratado en dos concentraciones (0.1 y 0.2 % molar), este se agregó a la mezcla en agitación. Una vez que la mezcla es homogénea se depositó en contenedores cilíndricos con tapa perforada y se dejaron secar a temperatura ambiente. Del resultado de la gelación se obtuvieron monolitos de zirconia. Estos se sometieron a un tratamiento térmico a 1100 °C por 15 horas usando la rampa mostrada en la figura. Finalmente, los monolitos se molieron en un mortero de ágata y se tamizaron entre dos rejillas de 10-29 μm.

4.2 Síntesis mediante polimerización

4.2.1 Polidimetilsiloxano (PDMS)

Para la preparación de esta muestra se usó el kit de Sylgard 184 manufacturado por “Dow Corning”. Para ello se mezcló la base de PDMS y el curador en una relación 1:10, después de mezclarse la solución es dejada para que las burbujas de aire se escapen.

Por otro lado, para la fabricación del molde para estructura se usó un filamento de PLA con un diámetro de 1.75 mm. El molde fue impreso en una impresora 3D (FLSUN). El molde estuvo conformado por un ensamble de 25 cilindros con un diámetro de 4.5mm y una altura de 9 mm dentro de una red cuadrada con constante de red de 6 mm.

Una vez que la mezcla se encontraba sin burbujas se procedió a depositarla dentro del molde de PLA y se dejó curar la mezcla a 45° C por 48 horas. Finalmente, la estructura auxética elástica fue removida del molde. Un bosquejo del procedimiento es presentado en la **imagen** siguiente.

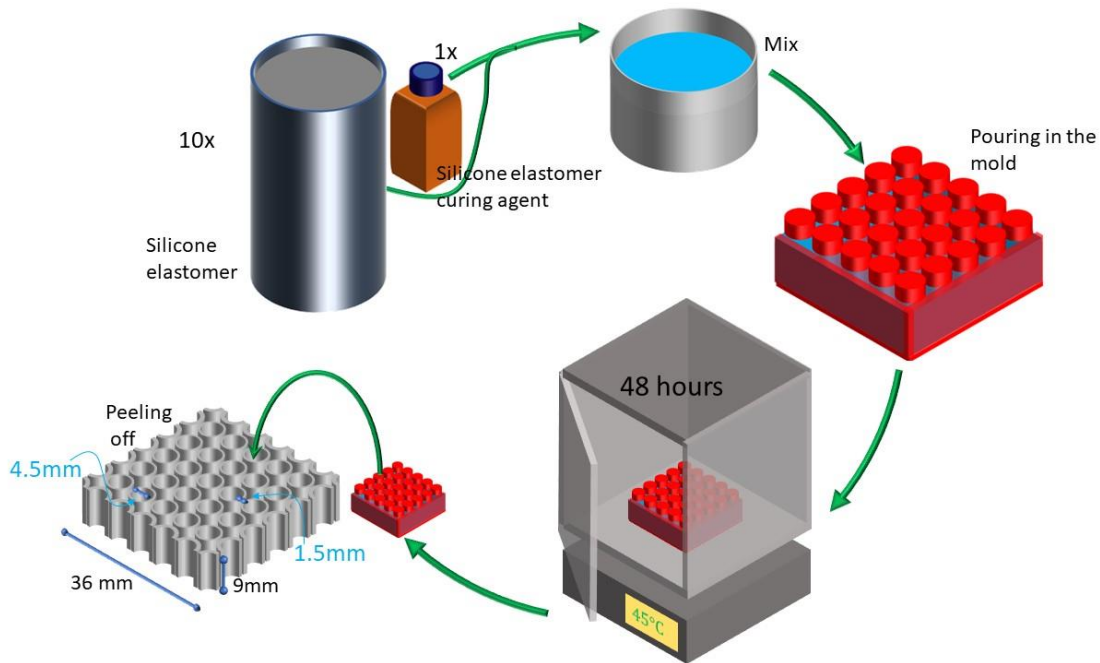


Figura 12. Bosquejo del proceso de fabricación de la estructura periódica auxética y de material elástico [46]

4.3 Caracterización

La caracterización de las diferentes muestras sintetizadas se hizo en su mayoría usando los mismos equipos. La diferencia en los análisis radicó en los rangos de detección usados que, como es de esperarse, dependen de las propiedades con que cuentan. Dichos rangos y con la finalidad de simplificar el estudio, son elegidos a través de la literatura.

Los patrones de difracción de rayos X fueron medidos para corroborar la pureza y estructura cristalina de las muestras. Se usó la línea Cu-K α (1.5406 Å) como línea de radiación; el equipo usado fue un difractómetro Bruker D8 Discover operado a 40 kV y 40mA, el escaneo se realizó en rangos variados. El tamaño de grano de las muestras fue determinado a partir de la ecuación de Scherrer $\tau = k\lambda / (\beta \cos\theta)$ donde k es el factor geométrico (0.9 usando el modelo de esferas), λ es la longitud de onda (1.54060 Å), β es el ancho máximo a media altura (FWHM) y θ el ángulo de Bragg.

Los espectros de reflectancia difusa fueron obtenidos usando el espectrofotómetro CARY 5000. A partir de estos espectros, se obtuvieron los espectros de absorbancia aplicando la ecuación de Kubelka-Munk $(1-R_\infty)^2 / 2 R_\infty \equiv F(R)$ donde R_∞ representa la reflectancia de una película de polvo. Para determinar el ancho de banda o band gap de las distintas muestras se graficó $(F(R)h\nu)^n$ vs $h\nu$; en esa expresión “n” toma los valores de 0.5 (transición indirecta) y 2 (transiciones directas); $h\nu$ representa la energía del fotón. Una vez graficada dicha función, se identificó la región en la que se mantiene una relación lineal entre el dominio y contradominio, posteriormente se realizó un ajuste lineal de dicha región para finalmente realizar una extrapolación de la línea y encontrar el punto de intersección con el eje horizontal (energía) el cual corresponde al band gap del material de estudio [47].

Una vez que los espectros de absorción fueron conseguidos, se determinaron **los espectros de emisión y excitación**. Estos fueron medidos a temperatura ambiente (T.A) y usando diferentes longitudes de onda para excitar y diferentes rangos de emisión. Estas caracterizaciones se llevaron a cabo en alguno de los 3 equipos que a continuación se mencionan:

- En el espectrofotómetro Fluorolog FL3-22 (Jobin-Yvon Horiba) equipado con doble rejilla para los monocromadores de emisión y excitación y una lámpara de Xenón de 450 W para mediciones de estado estacionario (Onda continua CW). En este caso se usó el modo frontal.
- En el espectrofluorómetro Nanolog (Jobin-Yvon Horiba) equipado con doble rejilla para los monocromadores de emisión y excitación y una lámpara de Xenón de 450 W. En este caso se usó mayormente el modo lateral.
- En el espectrofotómetro FLS1000 de Edinburgh Instruments equipado con una lámpara de Xenón de 450 W para mediciones de emisión y excitación.

A través de la fotoluminiscencia resuelta en tiempo se calculó el tiempo de **decaimiento de la emisión** de las muestras. Para realizar esta medición se utiliza la longitud de onda que excita con mayor intensidad a la transición electrónica de estudio. Posterior a la obtención de la gráfica de decaimiento, es aplicada la función logaritmo natural y junto con ello es realizado un ajuste lineal. A través de la pendiente calculada, es obtenido el tiempo de

decaimiento de la fluorescencia del material en cuestión. Para llevar a cabo dicha medición, se usó alguno de los dos equipos que a continuación se presentan:

- El espectrofotómetro fluorolog FL3-22; usando un contador de fotones correlacionados con el tiempo (time-correlated single photon-counting TCSPC) acoplado a una lámpara pulsada de Xenón (duración de pulso de 3 μ s).
- El espectrofotómetro FLS1000 de Edinburgh Instruments, también equipado con una lámpara pulsada para mediciones de TCSPC (time correlated single photon counting).

Para la **caracterización Raman**, con la cual se estudió la composición química de las muestras se usó el espectrómetro de Raman LabRAM de Horiba Scientific. Las muestras fueron excitadas con un Laser He-Ne ($\lambda = 633$ nm) y para la captura de la señal se usó una rejilla de 600 líneas M por milímetro. El rango de detección fue de 200-2000 cm^{-1} .

En el caso de las muestras irradiadas de ZrO_2 se estudiaron las propiedades termoluminiscentes (TL) a través de una serie de 3 experimentos. En todos ellos se usó una fuente de ^{60}Co (Gammacell 200) para irradiar a las muestras. Los experimentos realizados fueron dosis vs respuesta; “fading”response vs tiempo y reproducibilidad.

Para la estructura auxética de PDMS se estudió: el **efecto de la deformación y de la rotación óptica como medida de la fuerza aplicada**. Para medir esos efectos se colocó la estructura en medio de una abrazadera comprimible conectada a un sensor de fuerza Pasport PS-104 de Pasco. Dependiendo del efecto a estudiar se colocó una cámara CCD o un espectrómetro de fibra óptica Ocean Optics USB-200. Como fuente de iluminación se usó de 632 nm. Este último se eligió con la finalidad de no generar confusiones en el análisis pues el fenómeno de rotación óptica fue observado al inicio del experimento con una lámpara de Xenon (resultados no reportados dentro de esta tesis). El arreglo experimental general es el mostrado en la **figura 13**.

Para el análisis de las propiedades ópticas, se alineó la luz del láser de manera perpendicular al plano generado por los orificios de la estructura periódica; el polarizador P1 y el analizador P2 se colocaron de manera ortogonal y a cada lado de la estructura, de tal manera que cuando no es aplicada ninguna fuerza la intensidad registrada por el espectrómetro fuera mínima. La aplicación de diferentes fuerzas sobre la estructura auxética indujo un cambio en la respuesta óptica. Esta respuesta se ve reflejada como un cambio en la intensidad de la luz registrada por el espectrómetro. En esa medición si estuvieron presentes los dos difusores, el primero (entre el láser y el polarizador) tuvo la finalidad de dispersar el haz de manera que toda la estructura quedará iluminada; el segundo difusor se colocó entre el analizador y la lente que enfoca el haz con la finalidad de despolarizar la luz.

En otro tipo de mediciones ópticas se retiró el difusor cercano al laser y se alineó el haz del láser con uno de los ligamentos centrales de la estructura. El analizador (P2) fue rotado en pasos de 10° (hasta completar un giro de 2π por cada carga aplicada sobre la estructura).

Para analizar los cambios en el perfil de la estructura, se removieron el espectrómetro y el difusor de salida, el polarizador y analizador se dispusieron en la configuración HV y

se colocó la cámara CCD con la que se obtuvo una imagen de la estructura por cada carga aplicada sobre la estructura.

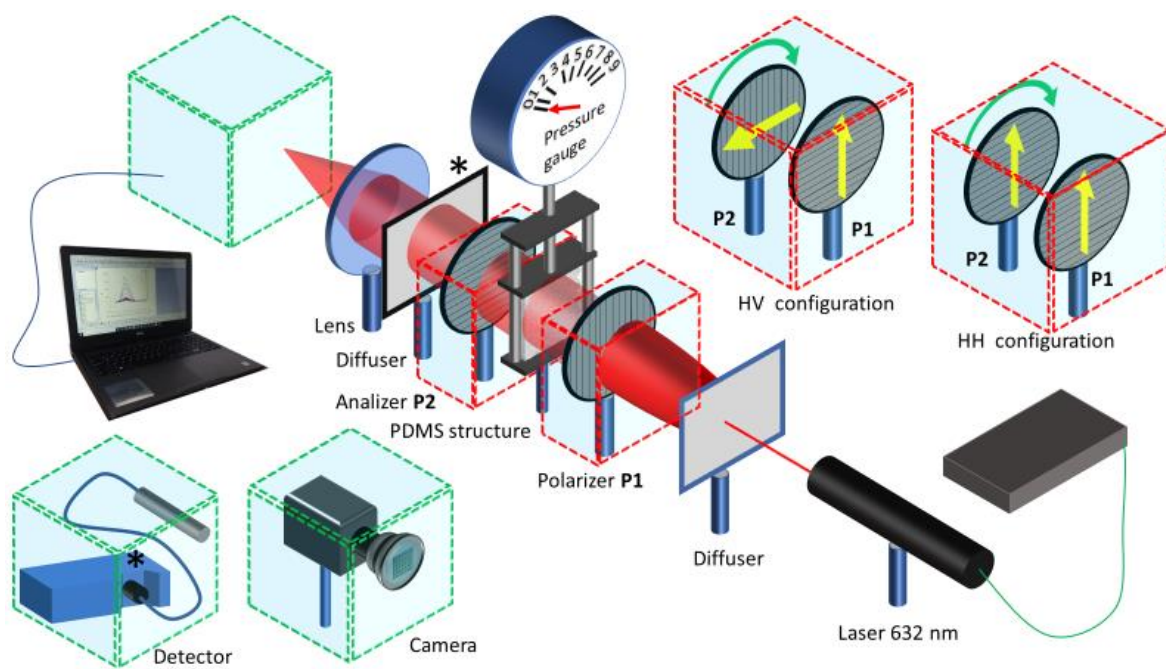


Figura 13 Arreglo experimental usado en la caracterización de la estructura auxética. [46]

Capítulo 5. Resultados y Discusión

Dentro de cada subsección de este capítulo se encuentra la discusión de resultados obtenidos para cada material.

5.1 SiO₂-PMMA: dopado con iones de Eu³⁺

Con carácter ilustrativo, en la **figura 14** se aprecian fotografías de AFM y SEM de 2 muestras diferentes de híbrido dopado al 0 y 1 mol %, respectivamente. En estas imágenes se aprecia la morfología del material y la homogeneidad lograda mediante la síntesis por sol-gel. Las imágenes de AFM en A y B pertenecen al híbrido sin dopar. Las imágenes de C-H fueron obtenidas por SEM a diferentes magnificaciones. En las imágenes de AFM son claramente distinguibles las partículas de sílica. Por su parte dentro de las imágenes de SEM se puede apreciar que la morfología de las muestras es suave y regular.

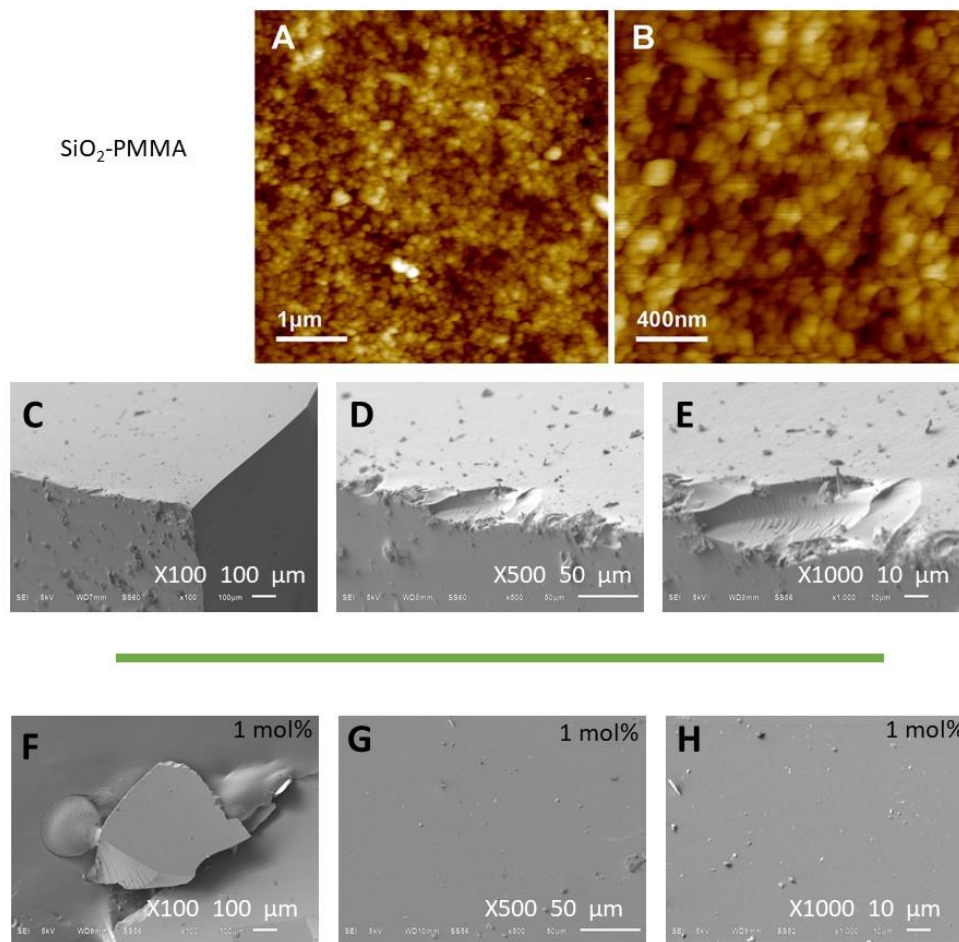


Figura 14. Imágenes de AFM obtenidas para la muestra de híbrido de SiO_2 -PMMA. Las áreas de estudio mostradas son de $25 \mu\text{m}^2$ (A) y $4 \mu\text{m}^2$ (B), respectivamente [54]. En C-E se muestran imágenes de SEM para las muestras de híbrido sin dopante y en F-H se muestran imágenes para la muestra de híbrido dopada al 1 mol%.

En la **Figura 15** se presentan los espectros de absorción de las seis muestras de SiO_2 -PMMA bajo investigación. La longitud de onda varió en el rango de 240 a 2500 nm. En el recuadro insertado en la misma imagen se presenta una ampliación de la región de longitud de onda entre 300 y 750 nm. Se puede observar que el borde de absorción para todas las muestras fue de aproximadamente 350 nm. Todas las muestras presentaron las mismas bandas, con diferentes amplitudes. En la imagen insertada, debido a la presencia de iones Eu^{3+} se identificaron tres bandas que estaban asociadas a las transiciones electrónicas ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (392 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (460 nm) y ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ (538 nm). La primera banda representó la absorción más intensa y fue observable para todas las muestras dopadas. Apareció debido a la excitación directa en los niveles ${}^4\text{f}_6$ de los iones Eu^{3+} [11]. La banda asociada a ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ era una transición dipolo eléctrico y se usó para determinar la posición del nivel de ${}^5\text{D}_2$; fue observable para concentraciones molares superiores al 0,1% de dopante. La transición del dipolo magnético (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$) presentó intensidades pequeñas y se observó solo para las muestras dopadas a 0,75 y 1% en moles.

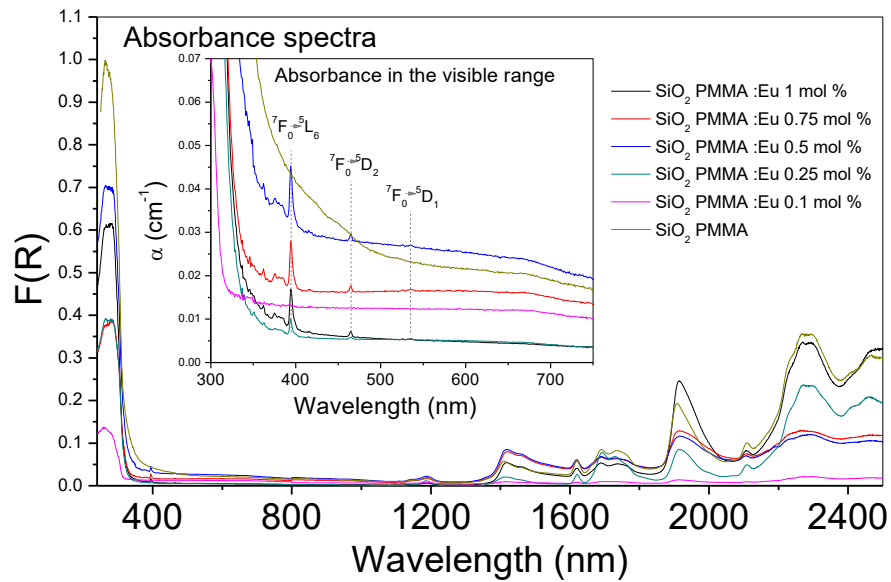


Figura 15. Los espectros de absorción para la muestra sin dopar y muestras dopadas es mostrada en el rango entre 240 y 2500 nm. En la imagen interior se observa ampliada la región de 300 a 750 nm, es en esta donde las transiciones electrónicas del Eu^{3+} ion fueron identificadas. El color de línea es el mismo para la ampliación que para el espectro principal.

La **Figura 16** corresponde al gráfico de Tauc $[(F(R)) n \text{ vs. } h\nu]$ para los espectros de absorción. El gráfico principal corresponde a un valor n de 2 y el recuadro a $n = 0.5$. En el gráfico principal ($n=2$) se puede observar que en el borde de absorción (3.75-4.25 eV) las muestras presentaron un comportamiento lineal, mientras que en contraste con $n = 0.5$ presentaron un comportamiento polinómico. Esta propiedad es típica de un material de banda prohibida directa. Los resultados obtenidos para el gap de cada una de las muestras son presentados en la **Tabla 2** los cuales se calcularon a partir del cruce extrapolado del segmento lineal del borde de absorción con el eje de energía. Estos valores mostraron que no hubo cambios significativos en la banda prohibida debido a la presencia de dopante.

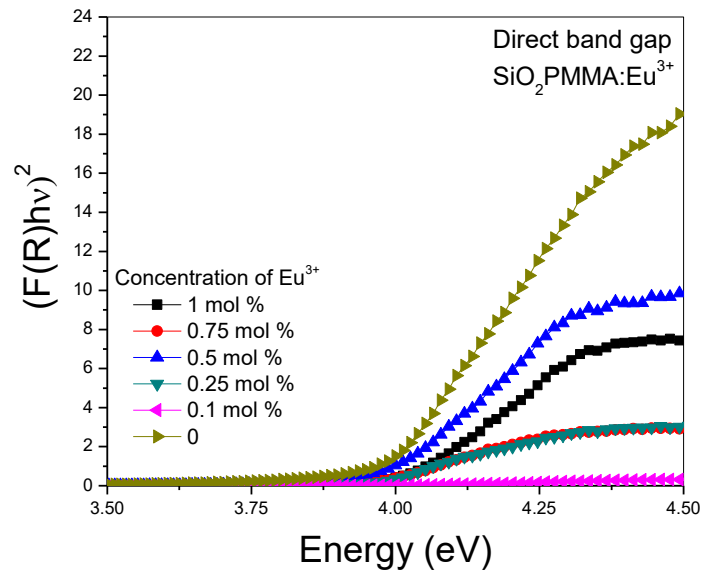


Figura 16. Grafica de $Tauc (F(R)hv)^2$ vs energía del fotón en la región del borde de absorción. En el recuadro $(ahv)^{1/2}$ vs energía del fotón para $n=0.5$.

Concentración de Eu^{3+} (mol %)	Ancho de banda directo (eV)
0	3.97 ± 0.20
0.1	4.01 ± 0.10
0.25	3.97 ± 0.12
0.5	3.98 ± 0.22
0.75	3.96 ± 0.12
1	4.01 ± 0.22

Tabla 2. Concentración de dopante (mol%) vs. energía de gap directo (eV) para las seis muestras.

La **Figura 17** presenta los espectros de emisión usando 325 y 393 nm como longitudes de onda de excitación y el espectro de excitación detectado a 616 nm de una muestra de SiO_2 -PMMA: Eu^{3+} con 1 mol% de Eu^{3+} . La longitud de onda de excitación de 325 nm se usó para observar la banda de emisión debido a la matriz de SiO_2 -PMMA que está en el intervalo de 340 a 500 nm. Por el contrario, la longitud de onda de excitación de 393 nm se utilizó para

excitar los iones Eu^{3+} e inducir fotoluminiscencia debido a la población directa de los niveles 4f. En la misma figura, el espectro de excitación registrado a 616 nm muestra un conjunto de bandas asociadas a las transiciones electrónicas 4f: ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_3$ (377 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_2$ (380 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (392 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ (413 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (462 nm) y ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ (530 nm) [26,48]. Dado que el espectro de emisión de la matriz de SiO_2 -PMMA (340-500 nm) presenta una disminución de alrededor de 392 nm y el espectro de excitación a 616 nm tiene la banda más intensa asociada a la transición electrónica ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (392 nm) en el mismo la posición de longitud de onda, entonces se puede argumentar que la disminución es causada por la transferencia de energía radiativa de la matriz a Eu^{3+} .

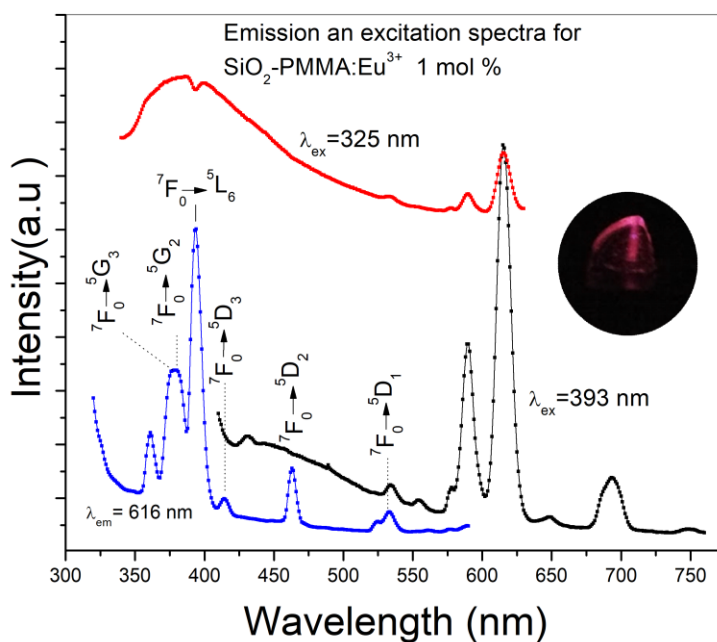


Figura 17 Emission and excitation spectra of a SiO_2 -PMMA: Eu^{3+} sample doped at 1 mol% using different excitation wavelengths. La línea roja corresponde al espectro de emisión obtenido usando 325 nm, la línea negra a uno con 393 nm. El espectro de excitación fue obtenido detectando a 616 nm (línea azul). Las transiciones electrónicas asociadas a mayores energías fueron identificadas dentro del espectro de excitación. En el inset se observa una foto de la emisión de una muestra usando 393 nm como longitud de onda de excitación.

La **Figura 18** presenta los espectros de emisión para todas las muestras usando longitudes de onda de excitación de 325 y 393 nm. La longitud de onda de excitación de 325 nm se usó para observar la luminiscencia de la matriz, la cual está compuesta por una banda ancha desde 350 nm y hasta los 430 nm. La longitud de onda óptima para observar las transiciones electrónicas asociadas al Eu^{3+} es de 393 nm, Para este ion se pudieron identificar cinco bandas relacionadas con las transiciones electrónicas ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_i$ (i de 0 a 4) del Eu^{3+} con máximos en 578, 590, 615, 649 y 693 nm. Es importante mencionar que para las concentraciones de dopante utilizadas, nunca se observó extinción de fluorescencia; además, debido a que las concentraciones de dopante

utilizadas fueron pequeñas, no se observó transferencia de energía radiativa para las muestras con una concentración de dopante menor al 1% molar.

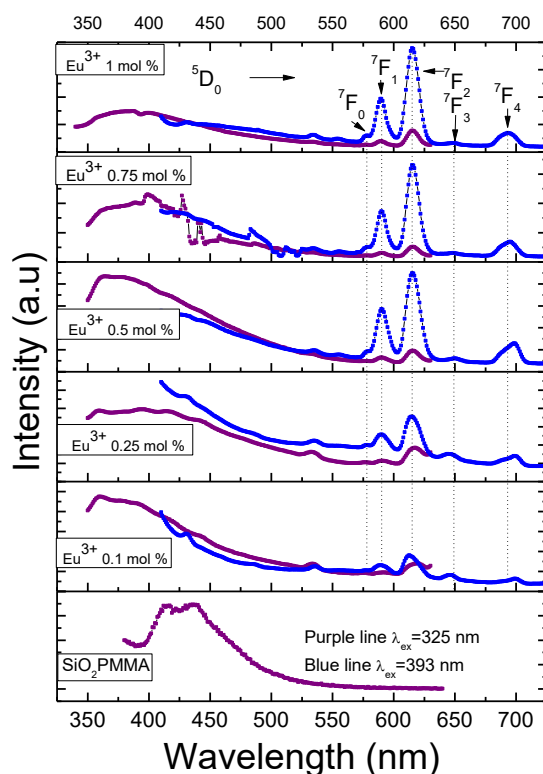


Figura 18. Espectros de emisión bajo una excitación de 325 nm (línea morada) y 393 nm (línea azul). La intensidad de los espectros de emisión para cada recuadro ha sido normalizada.

La presencia de una sola banda asociada a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, la cual no pudo ser dividida por el campo cristalino, indicó que el ion Eu^{3+} ocupó un único sitio con simetrías C_{nv} , C_n o C_s [26]. La intensidad de la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, que está relacionada con la naturaleza del dipolo magnético, creció a medida que lo hacía la concentración molar de Eu^{3+} . A pesar de que esta transición electrónica es observada en todas las muestras dopadas, para las ligeramente dopadas (0.1, 0.25 mol %) una emisión azul-rosada fue observada debido a que la emisión de la matriz presenta una fuerte componente en la región azul del espectro electromagnético. La banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ tiene una naturaleza de dipolo eléctrico y el aumento en la intensidad de esta banda, que se asoció a simetrías bajas del Eu^{3+} , creció más rápido que la de $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Este hecho pudo ser confirmado mediante la medición de la relación $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ para la que se obtuvieron los siguientes valores: 1.185 (0.1% en moles), 1.212 (0.25% en moles), 1.574 (0.5% en moles), 1.907 (0.75% en moles) y 1.957 (1% en moles). Estos resultados significaron que las muestras tendían a tener una simetría menor a medida que aumentaba el dopante, y confirmaron el desplazamiento hacia el rojo de la luminiscencia observada en las muestras debido al rápido crecimiento en la intensidad de esta banda en comparación con las otras. Este hecho es también observable en el diagrama de cromaticidad CIE mostrado en la **figura 19**. En este diagrama, el corrimiento desde la región azul y hasta

la región rojo pálido puede observarse a medida que la concentración de dopante se incrementa.

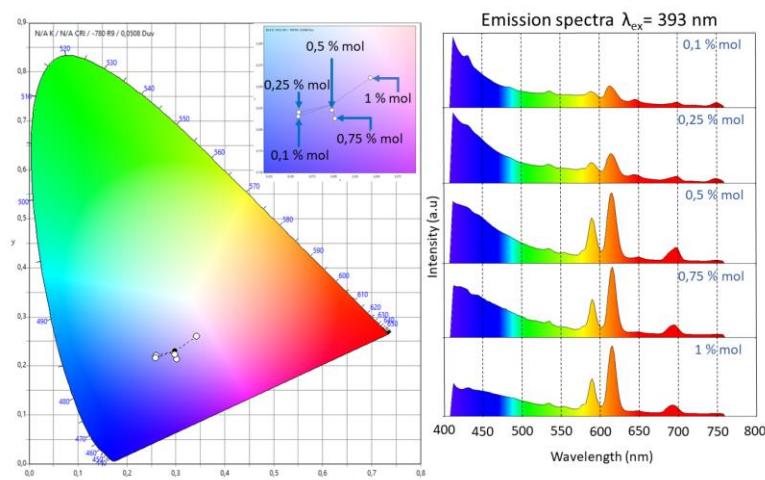


Figura 19. Diagrama de cromaticidad CIE 1931 2°. Cromaticidad de la emisión de las muestras en un rango de 410-760 nm usando una longitud de onda de excitación de 393 nm. El recuadro dentro del diagrama muestra una ampliación de la zona azul-rojo pálido. El corrimiento en el color está asociado con un incremento de la concentración molar del Eu^{3+}

El corrimiento hacia el rojo ha sido previamente reportado y observado en $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_2\text{S}$, $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ y $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{VO}_4$ y se asoció al favorecimiento del nivel $^5\text{D}_0$ [49]. La transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ fue muy débil para todas las concentraciones molares de dopantes. La relación de intensidad entre esta banda y la asociada a la banda $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ disminuyó a medida que crecía la concentración molar.

La observación de una emisión débil asociada a la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ para todas las muestras confirmó la baja simetría del material y apoyó la idea de que la composición química de la matriz hospedadora influyó en la intensidad de esta banda. En otras palabras, cuando el SiO_2 está presente en la matriz, la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ es la más importante en el espectro de emisión, mientras que cuando el SiO_2 está ausente, la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ juega el papel principal. Esto fue observado por primera vez por Bortoluzzi et al. [50] para $\text{Eu}(\text{Tp})_3$ dentro de una matriz polimérica de PMMA y $\text{Eu}(\text{Tp})_3$ (Tp =hidrotris(pirazol-1-il)borato). Blasse y Brill observaron un comportamiento similar para $\text{GdOCl}:\text{Eu}^{3+}$, en el que la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ dominó el espectro, mientras que para $\text{GdOBr}:\text{Eu}^{3+}$ fue la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ la que predominó [51].

Las curvas de decaimiento de la emisión para todas las muestras dopadas (**Figura 20**) primeramente fueron ajustadas a una sola función exponencial con la siguiente expresión $I=I_0 \exp(-t/\tau)$ que indica que los iones Eu^{3+} están ubicados en sitios similares alterados por el mismo campo cristalino [35]. Posteriormente, aplicando la función del logaritmo natural a estos resultados, obtenemos lo que se presenta gráficamente en la Figura 6 donde se puede observar que el tiempo de vida de $^5\text{D}_0$ se acorta con el aumento de la concentración de iones Eu^{3+} debido al proceso de relajación cruzada entre iones Eu^{3+} . Los tiempos de vida de la emisión obtenidos son $275 \pm 10 \mu\text{s}$ (1% mol), $285 \pm 6 \mu\text{s}$ (0.75 mol %), $308 \pm 5 \mu\text{s}$ (0.5 mol%),

$446 \pm 20 \mu\text{s}$ (0.25 mol %), y $617 \pm 30 \mu\text{s}$ (0.1 mol %). El proceso de relajación cruzada conduce a la extinción de la fluorescencia, es decir, a la disminución de la intensidad de fluorescencia cuando se incrementa la concentración de tierras raras. Uno debe considerar, de hecho, que, al aumentar la concentración de iones de tierras raras, el espaciado iónico disminuye y puede ser lo suficientemente pequeño como para permitirles interactuar y transferir energía. La relajación cruzada puede ocurrir entre iones de tierras raras del mismo tipo si tienen dos pares de niveles de energía caracterizados por el mismo intervalo de energía ΔE . En el caso de altas concentraciones de tierras raras, los iones están más cerca unos de otros, de modo que pueden tener lugar intercambios de energía perjudiciales no radiantes entre iones vecinos. Los procesos disipativos relacionados con las interacciones ion-ion que conducen a la extinción de la concentración en los vidrios han sido objeto de diversos estudios, tanto teóricos como experimentales, como lo demuestra el número de publicaciones que se ocupan del argumento [52].

Otro aspecto que contribuye al acortamiento del tiempo de vida de la emisión es la existencia de grupos hidroxilos en todas las muestras debido a que estas fueron hechas a temperatura ambiente y no fueron sometidas a un tratamiento térmico. Estos grupos se han observado que reducen el tiempo de vida de la emisión en silica dopada con europio cuando no es sometido a tratamiento térmico [53]. Para esta matriz los tiempos de vida de la emisión reportados están entre 230 y 776 μs y son dependientes de la temperatura. Para resumir, como el radio iónico del Eu^{3+} (1.07 \AA) es mayor que el del Si^{4+} (0.4 \AA), la cantidad de Eu^{3+} es restringida y esto puede dar lugar a la formación de aglomerados del ion en la matriz lo cual contribuye a tener relajación cruzada. [54]

Uno puede observar en el trabajo de Basu y Vasantharajan [37], donde se compararon los decaimientos del tiempo de vida del Eu^{3+} en tres diferentes matrices de poliestireno, polimetilmetacrilato y poliuretano. Ellos observaron que la intensidad de luminiscencia y la duración de la vida dependían en gran medida del tipo de matriz, la temperatura y la cantidad de oxígeno presente. En particular, descubrieron que las desintegraciones de tiempo más rápidas ocurrieron en las matrices de PMMA y este es de alrededor de 364.2 μs . **Un estudio similar usando al ion Tb^{3+} dentro de la matriz híbrida puede ser encontrado en el trabajo de Juan de la Cruz et al. [55]**

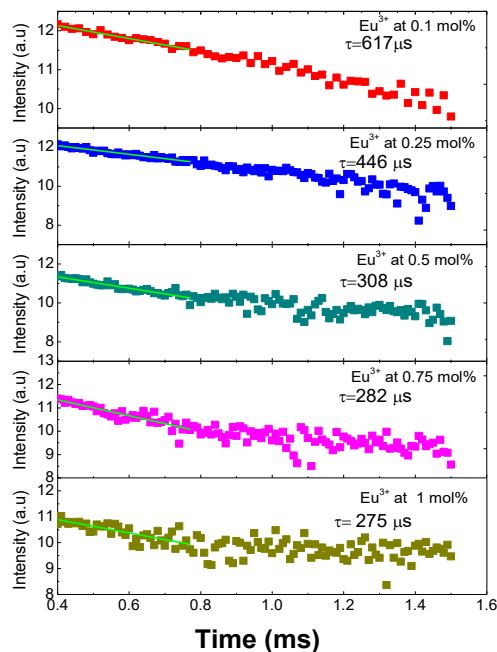


Figura 20. Curvas del tiempo de decaimiento τ de las muestras de SiO_2 -PMMA dopadas con Eu^{3+} al 0.1 mol% (puntos rojos), 0.25 mol% (puntos azules), 0.5 mol% (puntos cyan), 0.75 mol% (punto rosas) y 1 mol% (puntos amarillo oscuro).

5.2 TiO_2 :Nps Gd_2O_3 Eu^{3+}

Caracterización de los patrones de difracción de rayos X

Para corroborar la fase cristalina de las muestras sintetizadas, se obtuvieron los patrones de difracción en el rango 2θ de 20 a 80° (**Figura 21**) y posteriormente fueron relacionados con alguno de los presentes en la base de datos. De este primer análisis, los picos de difracción fueron asociados con las fichas 71-1116 (rutilo) y 73-1765 (anatasa); ambas correspondientes a fases cristalinas del dióxido de titanio. Para una clara observación de estas fases, los planos cristalinos han sido señalados en color rojo (anatasa) y en color negro (rutilo).

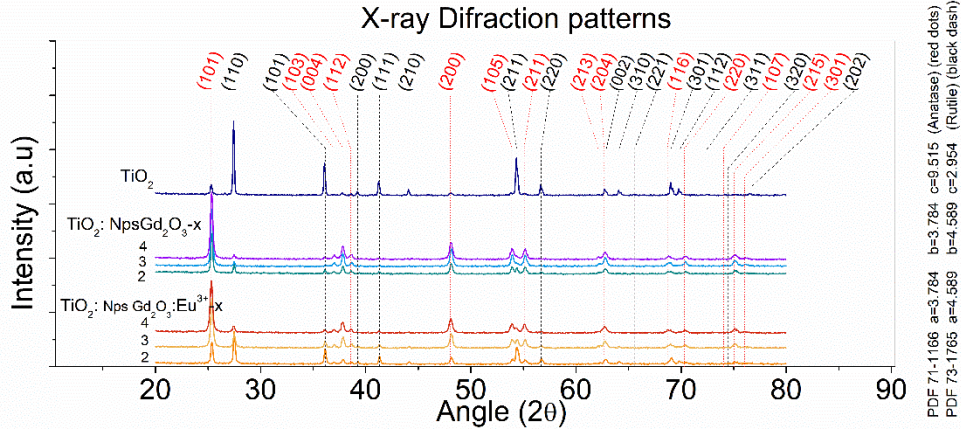


Figura 21. Patrones de difracción de las muestras de titania dopadas y no dopada. Los números 2, 3 y 4 corresponden a la concentración molar de 0.07, 0.33 y 0.53 mol % de nanopartículas (Nps Gd₂O₃ o Nps Gd₂O₃Eu³⁺), respectivamente. Las líneas punteadas en color rojo y negro designan la posición de los planos cristalinos de la anatasa y el rutilo.

Debido a que la concentración molar de dopante fue baja como para ser detectada por el equipo, no fue posible identificar ningún patrón de difracción asociado a las nanopartículas, de ahora en adelante denotadas como Nps. Sin embargo, la presencia de estas afecta la relación anatasa-rutilo. Este hecho puede ser observado a simple vista comparando la intensidad de los picos asociados a cada una de las estructuras cristalina. Para una mejor comprensión del hecho anteriormente mencionado, la fracción de peso entre esas fases fue obtenido usando la ecuación de Spurr & Myers [56]:

$$f_{AR} = \left(1 + \frac{1.26 * I_R}{I_A} \right)^{-1} .$$

Aquí I_A e I_R corresponden a las intensidades de los picos asociados a los planos cristalinos (101) de la anatasa y (110) del rutilo. Los resultados son mostrados en la **tabla 3**.

Muestra	Intensidad pico (101) Anatasa	Intensidad pico (110) Rutile	Razón Anatasa-Rutilo	Tamaño o de grano Anatasa (nm)	Tamaño o de grano Rutile (nm)
TiO ₂	528	2866	0.128	47.68	60.91
TiO ₂ :Nps Gd ₂ O ₃ -2	1584	486	0.721	44.65	58.39
TiO ₂ : Nps Gd ₂ O ₃ -3	2239	300	0.856	39.38	50.8
TiO ₂ : Nps Gd ₂ O ₃ -4	2616	309	0.870	35.47	46.7

TiO ₂ : Nps Gd ₂ O ₃ Eu ³⁺ - 2	943	1331	0.360	43.06	50.27
TiO ₂ : Nps Gd ₂ O ₃ Eu ³⁺ - 3	1956	675	0.697	34.72	43.85
TiO ₂ : Nps Gd ₂ O ₃ Eu ³⁺ - 4	2061	399	0.804	33.07	38.76

Tabla 3. Intensidad del pico principal para la Anatasa Y Rutilo (columna 2 y 3), razón anatasa-rutilo usando la ecuación de Spurr y Myers (columna 4) y tamaño de grano determinado a partir de la fórmula de Scherrer (columnas 5 y 6)

Como puede ser observado, la presencia de Nps en la matriz de titania influencia de manera notable a la titania estabilizándola en la fase anatasa; a mayor concentración de dopante, mayor peso molar de la anatasa. En la misma tabla, se presenta el tamaño de grano obtenido a través de la fórmula de Scherrer usando al pico principal de la anatasa (25.4°) y del rutilo (27.5°), respectivamente.

El decremento en el tamaño de grano después del dopaje es atribuido a las interacciones repulsivas entre los iones del dopante, estos previenen la coalescencia de los nanocristales e inhiben el crecimiento del enlace Gd-O-Ti [57].

Para las Nps, los patrones de difracción de rayos X son mostrados en la **figura 22** en el caso de las Nps Gd₂O₃:Eu³⁺ el espectro presenta cuatro picos con máximo en 28.63°, 33.14°, 47.68° y 55.61° en el rango de 2θ y están bien relacionados con la ficha 012-0797 del JCPDS [58], que corresponde a la fase cúbica. En el caso de las Nps Gd₂O₃, el espectro muestra algunos picos extras que pueden ser asociados a más de una fase cristalina; en este caso las fases fueron relacionadas con la ficha 012-0797 del Gd₂O₃ cúbico; con la ficha 83-2037 del Gd(OH)₃ hexagonal [59,60] y con la 01-073-2652 del Gd₂O₃ [61]. La variedad de fases posiblemente originada por la no oxidación del precursor durante el tratamiento térmico [62]. Con la finalidad de tener un punto de vista comparativo del tamaño de grano de las Nps dopadas y no dopadas, la intensidad del pico principal de la estructura cúbica (28.6°) fue evaluada en la fórmula de Scherrer. Los valores obtenidos fueron 16.3 nm para las Nps Gd₂O₃:Eu³⁺ y 40.6 nm para las Nps Gd₂O₃.

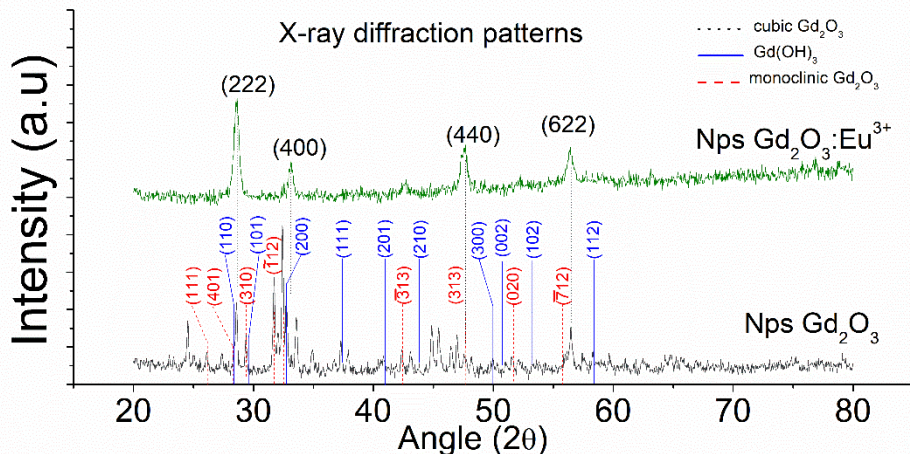


Figura 22. Patrones de difracción de las nanopartículas de gadolinio (línea gris) y gadolinio dopado con europio al 2 mol% (línea verde). La línea punteada negra designa a los planos cristalinos de la fase cubica, la línea punteada roja designa la fase monoclinica y la línea azul señala al $Gd(OH)_3$

Caracterización Raman

La espectroscopía Raman fue usada para estudiar la composición química de las muestras. Estas fueron excitadas con un láser HeNe con una longitud de onda de 633 nm, el rango de observación fue de $100\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ y usando una rejilla de 600 l/mm.

Las siguientes tres imágenes muestran los espectros raman de las muestras de $TiO_2:Nps\ Gd_2O_3\ Eu^{3-x}$ (**figura 23**), $TiO_2:Nps\ Gd_2O_3\ -x$ (**Figura 24**) y para las Nps (**Figura 25**). En el caso de los espectros Raman de las muestras de titanía dopada, es incluido el espectro de la muestra de TiO_2 .

Para las muestra no dopada, el espectro Raman está compuesto por 5 bandas en las posiciones $142\ (B_{1g})$, 235 , $450\ (E_g)$ y $610\ (A_{1g})\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a los modos del rutilo y una en $515\text{ cm}^{-1}\ A_{1g(1)}+B_{1g(2)}$ para la anatasa.

En el caso de las muestras de titanía dopadas, el espectro estuvo en concordancia con el asociado al de la anatasa, el cual tiene sus correspondientes bandas en 142 , 195 , 395 , 515 y 640 cm^{-1} ; y son responsables de los modos $E_{g(1)}$, $E_{g(2)}$, $B_{1g(1)}$, $A_{1g(1)}+B_{1g(2)}$, $E_{g(3)}$ [63]. Además de esas bandas, se identificó un pequeño hombro en 440 cm^{-1} reportado como el modo E_g de la fase rutilo. En relación con la presencia de los dopantes, no se identificó ninguna banda asociada a las nanopartículas o a algún enlace entre Gd, Ti, O o incluso con el Eu. Ese hecho puede estar justificado por alguna de las dos siguientes explicaciones: a) debido a la no coalescencia de los nanocristales formados por el crecimiento de los enlaces de Gd/Eu -O-Ti que a su vez se ve reflejado con la disminución en el decremento en el tamaño de grano (determinado a través de la fórmula de Scherrer); b) debido a la similitud de los modos Raman, con lo que una perturbación sobre la red Eu/Gd- O causaría una influencia despreciable sobre la red de Ti-O, sin embargo, es necesario realizar una mayor investigación para asegurar esta segunda hipótesis.

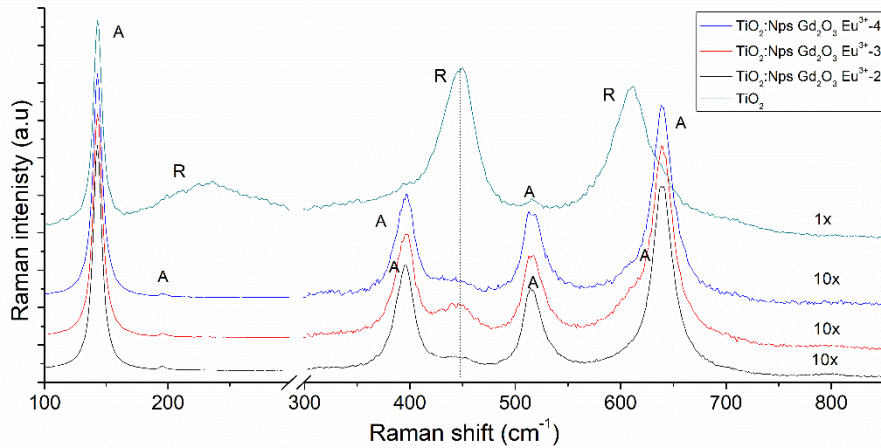


Figura 23. Espectros Raman de las muestras de $\text{TiO}_2:\text{Nps Gd}_2\text{O}_3 \text{Eu}^{3+}-x$

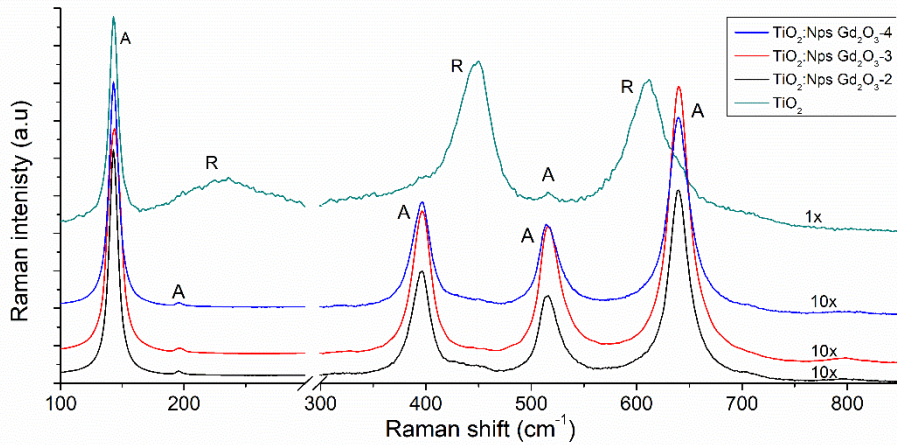


Figura 24. Espectros Raman de las muestras de $\text{TiO}_2:\text{Nps Gd}_2\text{O}_3^+-x$

En la **tabla** siguiente son mostrados los números de onda reportados por A. Garbout et al. [64] para los distintos modos de las redes de Eu-Ti-O, Gd-Ti-O y Gd-Eu-Ti-O (no observados aquí).

Los espectros Raman de las Nps, que son remarcablemente diferentes entre sí tal como se observó en los patrones de difracción de rayos X, son presentados en el rango de 100-600 cm^{-1} (Figura 25). Las flechas con diferentes terminaciones señalan la posición de las bandas para distintas estructuras. La nomenclatura es la siguiente: para la estructura monoclinica (flecha con terminación x), para la estructura cúbica (flecha con terminación en triángulo) y para el hidróxido de gadolinio (flecha con terminación circular).

Modo	Números de onda Raman (cm^{-1})		
	Eu-Ti-O	Gd-Ti-O	Gd-Eu-Ti-O
	678	688	673
A_{1g}	524	519	515
F_{1g}	440	450	
E_g	314	314	308
F_{2g}	212	210	205
	107	97	101

Tabla 4. Números de onda de los distintos modos Raman de las redes Eu-Ti-O, Gd-Ti-O y Gd-Eu-Ti-O

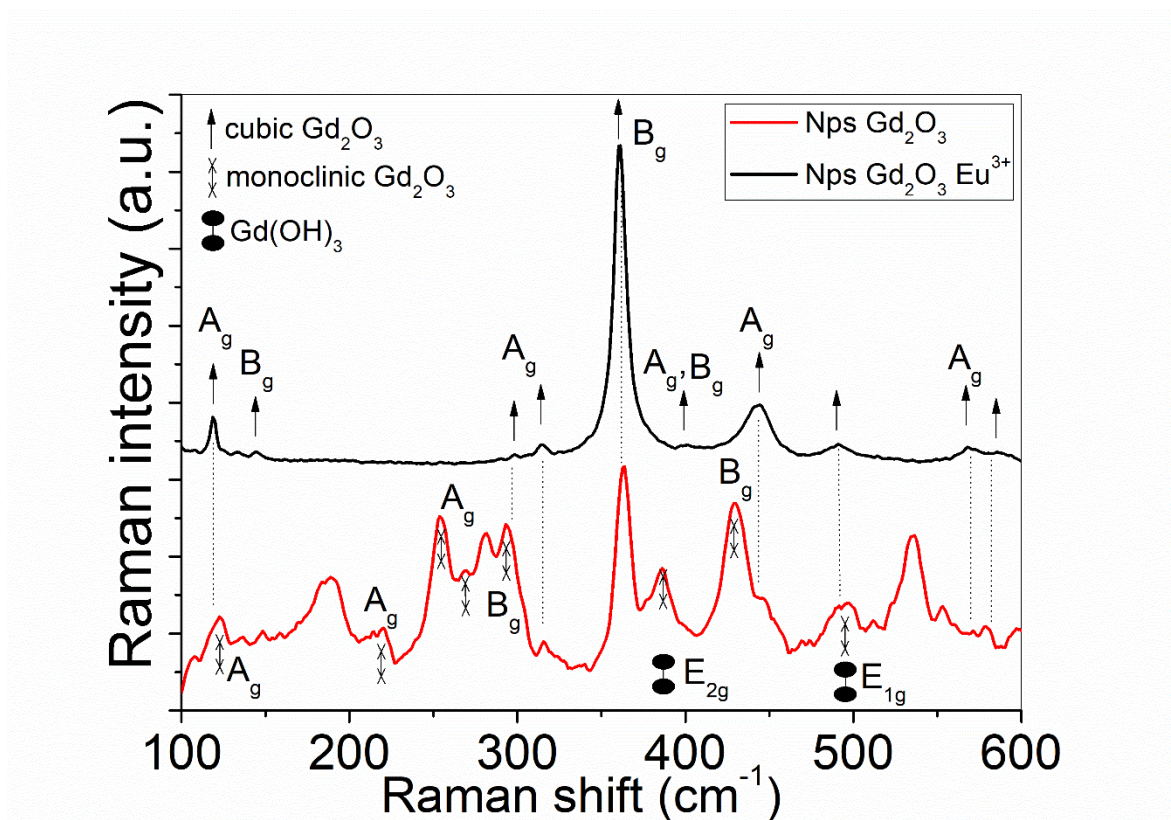


Figura 25. Espectros Raman de las Nps Gd₂O₃ y Nps Gd₂O₃:Eu³⁺

Para las Nps Gd₂O₃ las posiciones de los picos están asociadas a tres diferentes estructuras, en cambio para las Nps Gd₂O₃:Eu³⁺ el espectro se relacionó solamente con la estructura cristalina cúbica. Esta diferencia, como fue mencionada anteriormente, puede ser originada por la no oxidación del hidróxido de gadolinio durante el tratamiento térmico la cual también da lugar a la presencia de la fase cristalina monoclinica del Gd₂O₃.

Los picos en las posiciones de 117, 144, 298, 314, 360, 399, 444, 490, 567, y 585 cm⁻¹ han sido reportados por Paul y Montana [65] y están relacionados con la estructura cristalina cúbica del Gd₂O₃. Las bandas en las posiciones 219, 253, 269, 429 y 495 cm⁻¹ corresponden

a la estructura monoclinica del Gd_2O_3 [66]. Las bandas situadas en 385 y 495 cm^{-1} están adscritas al $Gd(OH)_3$. El pico en 380 cm^{-1} es el modo traslacional del enlace O-H, el pico en 495 cm^{-1} es asociado al modo E_{1g} dominado por las rotaciones OH, las cuales corresponden a la deformación del Gd-O-H [67].

Caracterización óptica

Absorción

En la **figura 26** los espectros de absorción de las muestras de titania y de las Nps son mostrados de manera separa. En el primer cuadro (superior) es mostrado el espectro de absorción de las muestras de TiO_2 : Nps Gd_2O_3 Eu^{3+} -x, en el segundo cuadro es mostrado lo correspondiente a TiO_2 : Nps Gd_2O_3 -x; en el tercero es mostrada la absorción de las Nps Gd_2O_3 : Eu^{3+} ; en el cuarto se encuentra la absorción de las Nps Gd_2O_3 y en el quinto (cuadro inferior), la absorción de las muestras de TiO_2 .

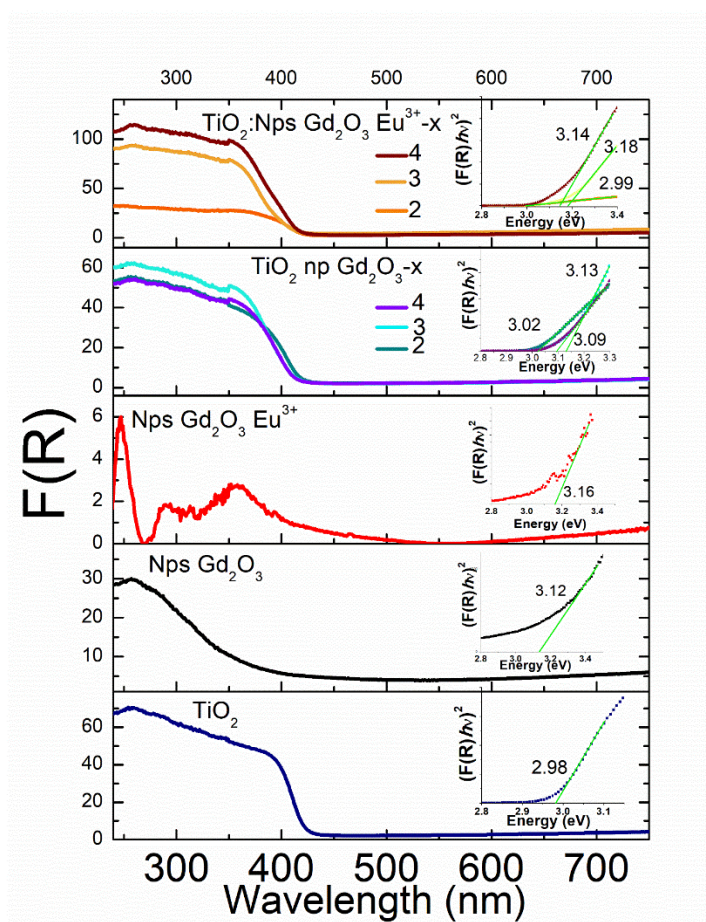


Figura 26. Absorbancia de las muestras de TiO_2 :Nps Gd_2O_3 Eu^{3+} -x (recuadro superior), TiO_2 :Nps Gd_2O_3 -x (segundo recuadro), Nps Gd_2O_3 Eu^{3+} -x (recuadro central), Nps Gd_2O_3 (cuarto recuadro), TiO_2 (recuadro inferior)

Se puede observar que para longitudes de onda mayores que 420 nm las muestras de titanía muestran una baja absorción y para longitudes de onda menores que 420 nm (borde de absorción) todas presentan un comportamiento similar. En el caso de las Nps, debido a la diferencia en la estructura cristalina, los espectros de absorción son substancialmente diferentes entre ellos.

Para las Nps $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ el espectro de absorción está compuesto por 2 bandas localizadas alrededor de 248 y 360 nm respectivamente y una banda estrecha en alrededor de 290 nm; el hombro que se observa en 254 nm puede ser atribuido a la transferencia de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ ($2\text{P} \rightarrow 4\text{f}_6$) tal como es reportado por Nicola Pinna y R.D.L Gaspar et al. [68, 69]. La banda en alrededor de 290, que se esperaba que surgiera de transiciones que implican estados extrínsecos como trampas de superficie o estados de defectos, ha sido reportada por Dhananjaya et al. para $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ [70]. Es importante mencionar que la presencia de bandas asociadas con el Gd_2O_3 dentro de los espectros de absorción de las Nps $\text{Gd}_2\text{O}_3 \text{Eu}^{3+}$ anticipa en nuestro estudio la presencia de transferencia de energía radiativa entre el “host” de Gd^{3+} y el Eu^{3+} . Respecto a las Nps Gd_2O_3 , el espectro presenta una banda ancha centrada en 255 nm que puede estar asociada con las transiciones desde $^8\text{S}_{7/2}$ a los multipletes $^6\text{D}_{j/2}$ del Gd^{3+} [71].

En el recuadro dentro de cada marco de la **figura 24** se presenta la gráfica de Tauc $[(F(R)h\nu)^2 \text{ vs } h\nu]$ en la región del borde de absorción. En esa región se aprecia el comportamiento lineal de dicha dependencia la cual está asociada a materiales con ancho de banda directo. Los valores obtenidos para el ancho de banda fueron obtenidos tal como se describe en la **sección 4.2**. Los valores obtenidos fueron: $2.98 \pm 0.04 \text{ eV}$ para TiO_2 ; 3.02 ± 0.02 , 3.13 ± 0.02 , 3.09 ± 0.02 para $\text{TiO}_2:\text{Nps Gd}_2\text{O}_3-x$ ($x=2,3,4$); 2.99 ± 0.04 , 3.18 ± 0.03 , $3.14 \pm 0.03 \text{ eV}$ para $\text{TiO}_2:\text{Nps Gd}_2\text{O}_3 \text{Eu}^{3-x}$ ($x=2,3,4$); 3.12 ± 0.02 para Nps Gd_2O_3 and 3.16 ± 0.03 para Nps $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. De estos resultados es fácil observar que los anchos de bandas están situados entre los del rutilo (3 eV) y el respectivo para la anatasa (3.2 eV).

Excitación

Los espectros de excitación para las muestras en polvo de TiO_2 , Nps Gd_2O_3 y Nps $\text{Gd}_2\text{O}_3 \text{Eu}^{3+}$, son mostrados dentro de la **figura 27**. Las longitudes de onda de excitación usadas fueron: 440 nm para el TiO_2 , 599 nm para las Nps Gd_2O_3 y 612 para las Nps $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

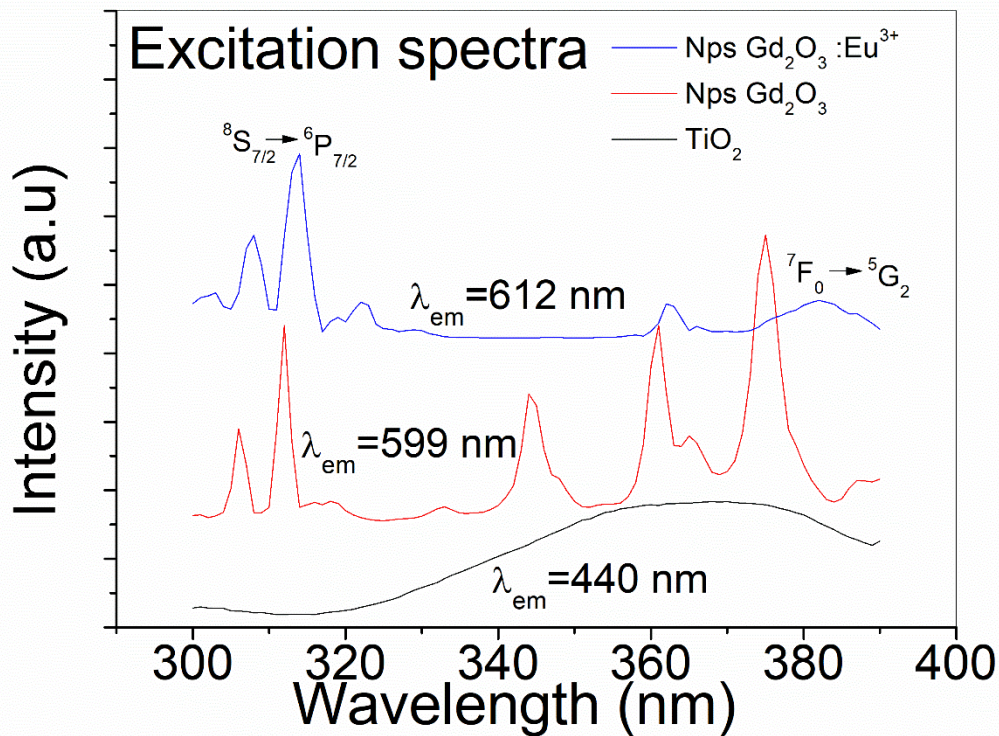


Figura 27. Espectros de excitación de las Nps $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ (línea azul), Nps Gd_2O_3 (línea roja) y de la titania (línea negra).

Para la muestra de titania se puede observar que el espectro es conformado por una banda ancha con un máximo en alrededor de 370 nm. Para las Nps, el espectro está conformado por varias bandas con los máximos situados en las mismas regiones. Los primeros tres picos situados en el intervalo centrado en 310 nm, están asociados con la excitación de las transiciones electrónicas del Gd_2O_3 ; en particular el pico en 312 nm está atribuido a la transición electrónica $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{7/2}$ del Gd^{3+} [71, 72]. La banda en alrededor de 382 nm corresponde a la transición electrónica $^7F_0 \rightarrow ^5G_2$ del Eu^{3+} [73]. La observación de la transición $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{7/2}$ para el Gd^{3+} y la $^7F_0 \rightarrow ^5G_2$ para el Eu^{3+} dentro del espectro de excitación de las Nps $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ está relacionada con la existencia de transferencia de energía radiativa desde el Gd^{3+} hacia el Eu^{3+} [71]. El pequeño corrimiento observado en la posición de las bandas de excitación de las Nps Gd_2O_3 puede estar asociado con la diferencia en tamaño de grano de estas. A ese respecto A.T.T. Anishur Rahman et al. y S. Mukherjee et al. han observado diferentes relaciones de corrimiento en las bandas de excitación de las nanopartículas de Gd_2O_3 y han concluido que estos corrimientos son dependientes del tamaño de grano, el método de síntesis y los precursores usados [71].

Emisión

Los espectros de emisión de las muestras bajo examinación y de ambas Nps son presentados en las siguientes dos figuras, estos fueron obtenidos usando una longitud de onda de excitación de 375 nm. En la figura 28 tres cuadros son desplegados; el recuadro superior presenta el espectro para las muestras de titania dopadas con Nps $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ ($TiO_2:Nps Gd_2O_3:Eu^{3+}$ ($x=2,3,4$)); el recuadro central presenta lo correspondiente a las muestras

dopadas con Nps Gd_2O_3 ($\text{TiO}_2:\text{Nps Gd}_2\text{O}_3 \text{Eu}^{3-x}$ ($x=2,3,4$)); y el espectro en el recuadro inferior presenta la emisión de la muestra de titania. Todos los espectros han sido normalizados en intensidad para 437 nm.

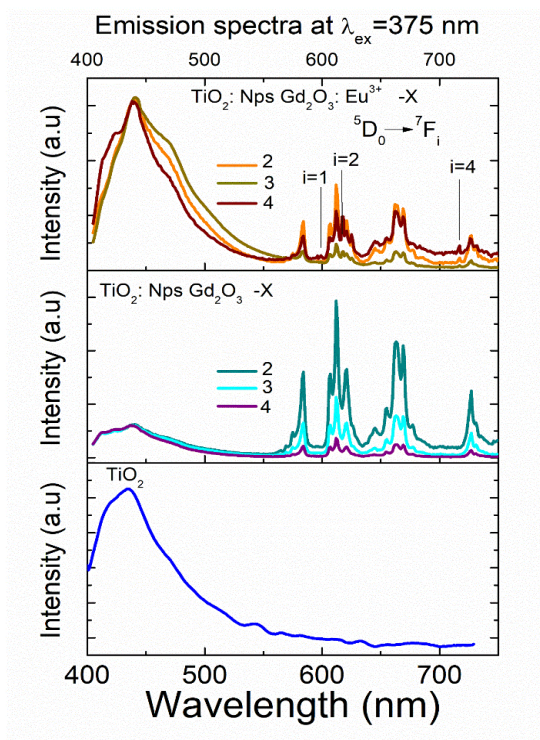


Figura 28. Espectros de emisión de las diferentes muestras sintetizadas. Los espectros se encuentran separados de acuerdo con el tipo de Nps embebidos dentro de la matriz. Nps $\text{Gd}_2\text{O}_3 \text{Eu}^{3+}$ (recuadro superior, Nps Gd_2O_3 (recuadro central) y titania sin dopar (recuadro inferior).

Para las Nps, los espectros son mostrados en la **figura 29**. las transiciones electrónicas para el ion de Eu^{3+} han sido identificadas y señaladas dentro del espectro. El recuadro al interior de la misma figura presenta una fotografía de la emisión de las Nps $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ cuando son excitadas con una fuente de luz UV de 365 nm.

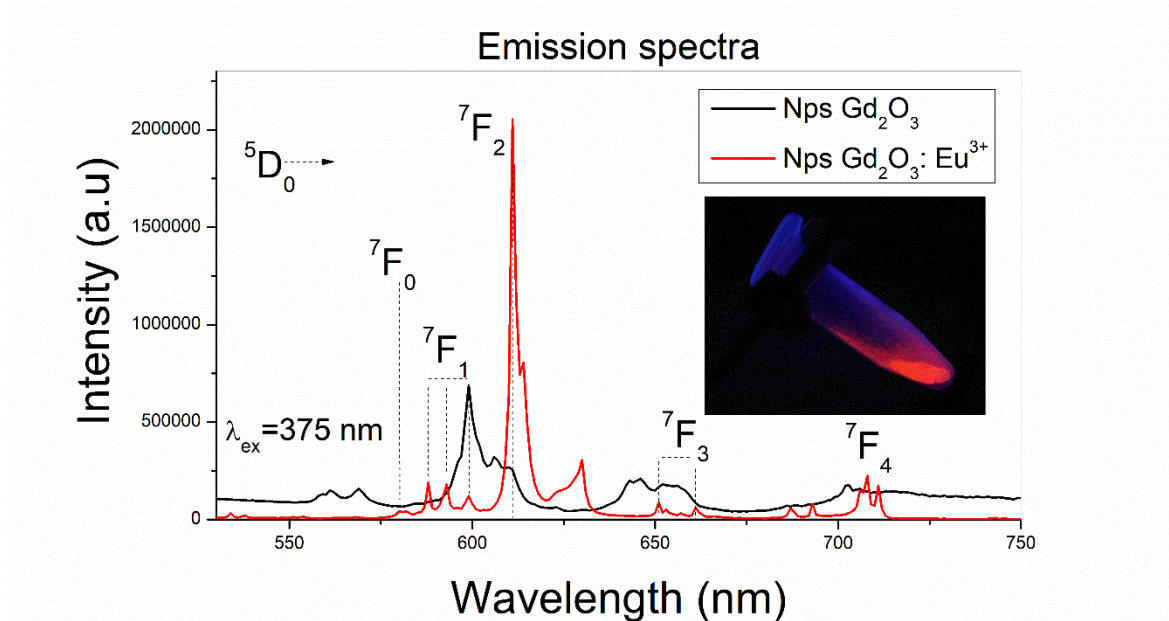


Figura 29. Espectros de emisión de las Nps bajo una longitud de onda de excitación de 375 nm.

En sistemas con óxidos, las vacancias de oxígeno juegan un papel importante en la respuesta luminiscente. Además de eso, la existencia de más de una fase cristalina, influencia el cambio de la respuesta fotoluminiscente. En el caso de las Nps Gd₂O₃ es de esperarse una respuesta luminiscente vastamente influenciada por la influencia de vacancias de oxígeno y grupos OH debido a que, como se observó, presentaron más de una fase cristalina.

Para estas Nps, el espectro está formado por varias bandas con máximos en 561, 569, 599, 606, 623, 643, 646, 653 y 704 nm, respectivamente. Las bandas entre 505-575 nm pueden ser atribuidas al estado ⁶G_J del Gd³⁺. Las transiciones entre 590-625 pueden ser correlacionadas con la transición ⁶G_J→⁶P_J [74].

Para las Nps Gd₂O₃:Eu³⁺, bajo una longitud de onda de excitación de 375 nm se pudieron identificar en el espectro de emisión de las transiciones electrónicas siguientes: ⁵D₀ → ⁷F₀ (581 nm), ⁵D₀ → ⁷F₁ (588, 593, 599 nm), ⁵D₀ → ⁷F₂ (611, y un hombro en 614 nm), ⁵D₀ → ⁷F₃ (651, 661 nm), ⁵D₀ → ⁷F₄ (708 nm); todas ellas asociadas con el ion de Eu³⁺. La degeneración en tres subniveles para la transición ⁵D₀ → ⁷F₁ está relacionada con el dipolo magnético; la gran intensidad de la transición ⁵D₀ → ⁷F₂ está asociada con el dipolo eléctrico; y la relación asimétrica (I_{5D₀ → 7F₂}/I_{5D₀ → 7F₁}) de 11.48 se asocia con bajas simetrías [75]. Ese mismo comportamiento fue obtenido por Gordon et al. para Nps Gd₂O₃:Eu³⁺ sometidas a un tratamiento térmico a 700 y 800 °C por 1 y 4 horas, respectivamente [76].

La predominancia de la luminiscencia del Eu³⁺ sobre la asociada a el “host” de Gd³⁺ puede ser explicada por la transferencia de energía radiativa, donde las longitudes de onda de excitación son absorbidas para excitar niveles de energía más altos del Gd³⁺ y posteriormente a través de un proceso de relajación no radiativa es poblado el nivel ⁶P_{7/2}. A partir de este nivel es llevada a cabo la transferencia de energía hacia el estado excitado del Eu-O para finalmente poblar a través de transiciones no radiativas los estados excitados ⁵D₁ y ⁵D₀ del Eu³⁺, y con ello dar lugar a la gran emisión observada [77].

Considerando que las Nps fueron térmicamente tratadas a 750°C cuando estas se encontraban en la matriz de titanía y que el entorno en que se encuentran es afectado por la presencia de la matriz, era de esperarse un cambio en la intensidad de la emisión de estas. Aunado a ello, la presencia del ion también influiría en la respuesta.

Cuando el ion de europio estuvo presente en las Nps que dopaban a la titanía se observó una fuerte disminución en la intensidad de la emisión de las Nps (recuadro superior de la **figura 28**). Por otro lado, cuando este ion no estuvo presente en las Nps que dopaban a la titanía, la intensidad de las bandas de emisión de las Nps fue mayor (recuadro central de la **figura 28**); además de eso, se observó un cambio en la intensidad de la emisión dependiente de la concentración de Nps.

Esta última observación puede ser debida que el dopaje con Gd^{3+} causa pérdida de átomos de oxígeno y resulta en la generación de electrones libres que son atrapados por vacancias de oxígeno en la banda de conducción a través de un proceso no radiativo y después recombinados con los hoyos en la banda de valencia dando lugar a una emisión; este fenómeno puede ser el causante de dicha observación en los cambios de intensidad después del dopaje [57].

Aunado a lo anterior, se observó la ausencia de las transiciones electrónicas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_i$ ($i=0$ y $i=3$) y el opacamiento en la intensidad de emisión de la transición electrónica ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ por las bandas de emisión atribuidas a las Nps Gd_2O_3 . La ausencia de la banda de emisión en 581 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) puede ser asociado con el incremento de la simetría alrededor del ion. Koen Binnemans reportó que la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ aparece cuando el ion se encuentra en las simetrías C_{nv} , C_n , or C_s [26]. Suponiendo que la banda en 617 nm corresponde al corrimiento de la banda perteneciente a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ y calculando la razón de intensidades I_{617}/I_{599} , se obtienen los valores 5.04 ($x=2$), 2.21 ($x=3$) y 3.55 ($x=4$). De esto, puede observarse un incremento en la simetría del entorno del europio cuando este es embebido en la titanía.

Por otro lado, a pesar de la disminución en la intensidad de las bandas asociadas a las Nps Gd_2O_3 , la presencia de las transiciones electrónicas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_i$ ($i=1,2,4$) del Eu^{3+} implican la existencia de una transferencia de energía aun en la presencia de la titanía. Pero para confirmar esta aseveración es necesario realizar otros experimentos con muestras en las que la concentración de Eu^{3+} sea menor, eso con la finalidad de elucidar procesos de relajación del ion en ese entorno y para probar la posibilidad de transferencia de energía desde la titanía hacia las Nps.

Decaimiento de la emisión.

Para el decaimiento de la emisión de las muestras, la función logaritmo natural fue aplicada en los resultados de intensidad y sobre esos fue realizado un ajuste lineal (para las Nps) o un doble ajuste lineal (para las muestras de titanía dopadas). Del inverso de la pendiente fue obtenido el tiempo de vida de la emisión. Ajustar el intervalo con dos o más líneas es atribuido a la presencia de más de un entorno, tal como S. R. Johannsen et al. observaron para el material de $TiO_2:Er^{3+}$ [78], en el que se identificaron dos fases cristalinas de la titanía (anatasa y rutilo).

La longitud de onda de 375 nm fue usada en las muestras concernientes a las Nps Gd_2O_3 ; y la longitud de onda de excitación de 313 nm fue usada para las muestras en las que las Nps $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ estuvieron presentes. Esas longitudes de onda de excitación fueron escogidas en el sentido de maximizar la emisión en 599 y 612 nm (posición de las bandas principales del Gd^{3+} y Eu^{3+} , respectivamente). La **figura 30** muestra lo referente a los decaimientos de la emisión en las muestras dopadas con las Nps Gd_2O_3 y la **figura 31** muestra lo asociado con las Nps $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ y las respectivas muestras dopadas. Los resultados obtenidos para los decaimientos rápidos fueron 2.09 ± 0.06 ms para las Nps Gd_2O_3 y 1.16 ± 0.01 (x=2), 1.19 ± 0.02 (x=3), 1.12 ± 0.01 (x=4) para $TiO_2:Nps Gd_2O_3-x$; 1.56 ± 0.01 ms para Nps $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ y 1.15 ± 0.06 (x=2), 1.14 ± 0.06 (x=3) y 0.92 ± 0.05 (x=4) para $TiO_2:Nps Gd_2O_3:Eu^{3+}-x$.

El valor para el tiempo de vida de las Nps $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ está en concordancia con el valor de 1.65 ms obtenido por W.O. Gordon et al. para las nanopartículas tratadas a $800^\circ C$; en el que atribuyeron el alargamiento del tiempo de vida de la emisión a la ausencia de Eu_2O_3 [76]. Y por otro lado, en concordancia con el valor de 1.7 ms obtenido por R.D.L. Gaspar et al. para una concentración molar de europio del 3% y un tratamiento térmico de $800^\circ C$ por treinta minutos [69].

Para las muestras dopadas con Nps Gd_2O_3 se puede observar que el tiempo de vida de la emisión crece cuando la concentración de dopante está entre 0.07 y 0.33 mol% y es reducido para una concentración de dopante en el rango de 0.33 a 0.53 mol%.

Por su parte, cuando las Nps $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ son usadas para dopar a la titanía, se puede observar una reducción en el tiempo de vida de la emisión a medida que la concentración es aumentada. Ese fenómeno puede estar relacionado con procesos de relajación cruzada, en el que la intensidad de la fluorescencia es disminuida a medida que la concentración de tierras raras es aumentada [1]. Para las muestras x=2 (0.07 mol%) y x=3 (0.33 mol%), no se encontró diferencia en los tiempos de vida de la emisión.

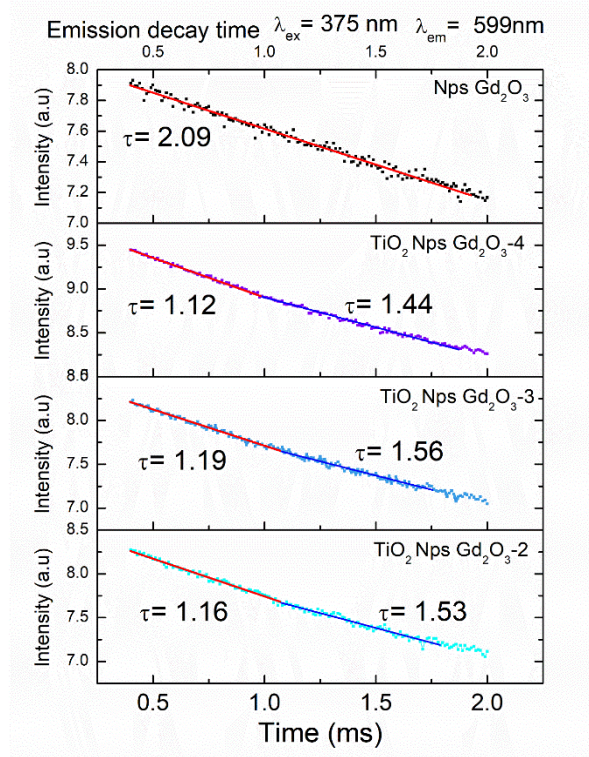


Figura 30. Decaimiento de la emisión para las muestras de $\text{TiO}_2:\text{Nps Gd}_2\text{O}_3-x$

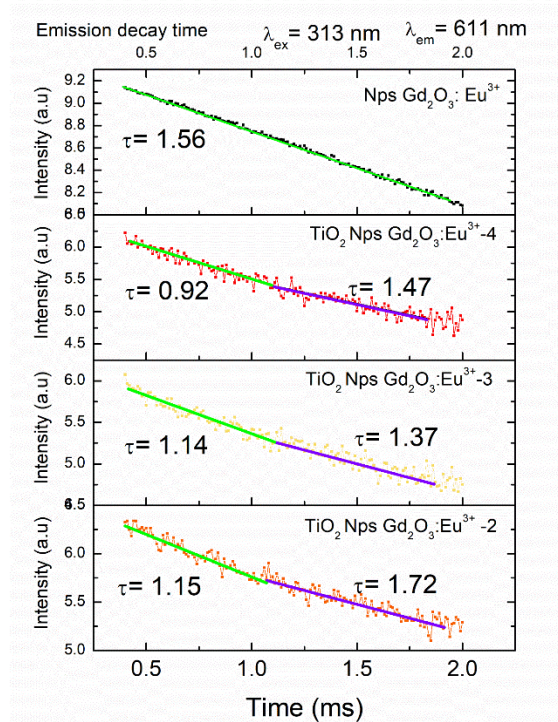


Figura 31. Decaimiento de la emisión para las muestras de $\text{TiO}_2:\text{Nps Gd}_2\text{O}_3\text{Eu}^{3+}-x$

5.3 ZrO₂

Para las muestras de zirconia el rango de escaneo para los patrones de difracción de rayos X fue de 5-80° en el rango de 2θ. Los espectros de reflectancia difusa se midieron en el rango de 200 a 800 nm.

Para la caracterización termoluminiscente y dependiendo del experimento, las muestras fueron irradiadas con una fuente de ⁶⁰Co (Gammacell 200) con dosis en el rango de 0-240 Gy a una razón de dosis de 3.5 Gy/min. Las curvas de termoluminiscencia fueron hechas usando el lector Harshaw TLD 3500 con una razón de calentamiento de 2°C/s en un rango de 40-400°C. Es importante recalcar que después de cada lectura la muestra fue sometida a un tratamiento térmico a 800°C por 3 minutos y enfriada a temperatura ambiente, todo ello con la finalidad de blanquear el material.

Patrones de rayos X

La estructura cristalina de las muestras en polvo fue determinada y posteriormente relacionada con la ficha 07-3430 que corresponde a la estructura monoclinica de la zirconia. Los tres picos más representativos de esta estructura se encuentran posicionados en 28.3°, 31.6° y 34.2° (**Figura 32**); y corresponden a los planos cristalinos (1,1,1) (-1,1,1) y (0,0,2) [80].

Los parámetros de red de esta estructura son a=5.143, b=5.204 y c=5.311. Para las dos muestras dopadas, no se encontraron picos extras asociados al dopante, sin embargo, se observaron pequeños corrimientos en la posición de los picos debido a la incorporación del dopante. Este hecho se puede apreciar más claramente en la **tabla 4** donde las posiciones de los picos experimentales son presentadas.

Los tamaños de grano determinados para las muestras en polvo usando la ecuación de Scherrer fueron de 24.4, 32.9 y 33.2 nm para las concentraciones de dopante de 0, 0.01 y 0.02 mol %, respectivamente.

El tamaño de grano de la muestra no dopada difiere de los 35 nm [81] y de los 34.4 nm [82] obtenidos en promedio para las muestras sintetizadas a través de la técnica de combustión y sol-gel, respectivamente. Sin embargo, es bien conocido que el tamaño de grano es vastamente influenciado por los precursores usados y por el tratamiento térmico al cual es sometida la muestra. Por otro lado, cuando los iones de níquel están presentes en la red, son creadas algunas vacancias de oxígeno para compensar la carga y, puesto que el radio iónico del Ni²⁺ (0.72 Å) es diferente del radio iónico del Zr⁴⁺ (.84), entonces el tamaño de grano se ve modificado.

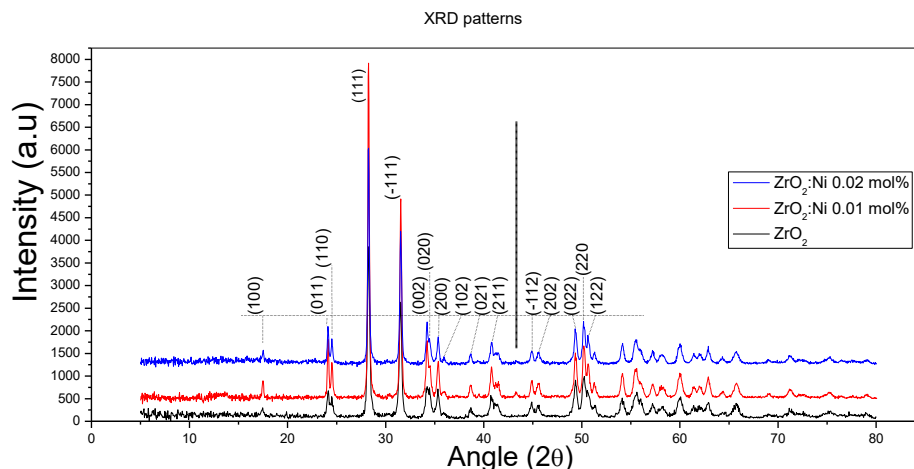


Figura 32 Patrones de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas de zirconia sometidas a un tratamiento térmico de 1100° C por 15 horas.

Plano (hkl)	posición experimental del pico ZrO_2 (2θ)	posición del pico para la muestra dopada al 0.01 (2θ)	posición del pico para la muestra dopada al 0.02 (2θ)
100	17.5	17.5	17.5
011	24.2	24.1	24.1
110	24.5	24.5	24.5
111	28.3	28.3	28.3
-111	31.5	31.6	31.5
002	34.2	34.2	34.2
200	35.3	35.4	35.4
211	40.7	40.8	40.8
-112	44.9	44.9	44.9
022	49.4	49.4	49.3
220	50.3	50.2	50.2

Tabla 5. Posiciones de los picos para la red cristalina monoclinica del ZrO_2

Propiedades ópticas

En la figura 33 se muestran los espectros de absorción de las muestras analizadas. El rango de medición analizado es de los 200 a los 800 nm. Dentro de este son observadas las bandas de absorción en las posiciones de 228 y 333 nm correspondientes a la zirconia y un hombro además de dos bandas en 420 y 715 nm originadas por la presencia del níquel.

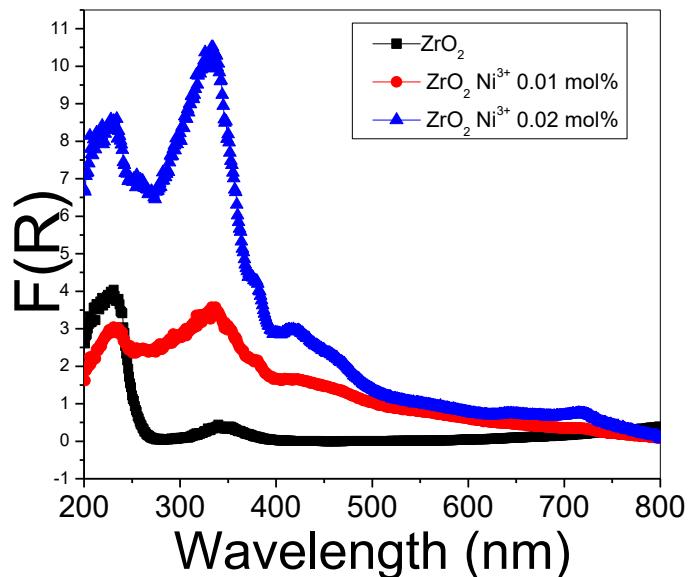


Figura 33. Espectros de absorción de las muestras sintetizadas. La línea en color negro corresponde a la muestra no dopada. La línea roja corresponde a la muestra dopada al 0.01 mol% y la línea azul corresponde a la absorción de la muestra dopada al 0.02 mol%

La **figura 34** se obtuvo graficando $[F(R)hv]^n$ vs hv (gráfica de Tauc). La gráfica principal corresponde a $n=2$ (transición directa) y la situada dentro del recuadro corresponde a $n=0.5$ (transición indirecta). Es observado que para $n=2$ y energías entre 3.3 y 3.55 eV la relación entre las variables se da de manera lineal mientras que para $n=0.5$ la relación es de un orden distinto de 1. Esos comportamientos son típicos de un material de banda directa.

Los valores obtenidos para el ancho de banda de las muestras se obtuvieron de la intersección de la línea extrapolada proveniente del ajuste lineal realizado sobre la zona en la que se encuentra el borde de absorción con el eje de energía del fotón. Los valores obtenidos son 3.18 y 3.33 eV para las muestras dopadas al 0.01 y 0.02 mol%, respectivamente; y 4.9 eV para la muestra sin dopar. La reducción en el ancho de banda es debido a la presencia del níquel.

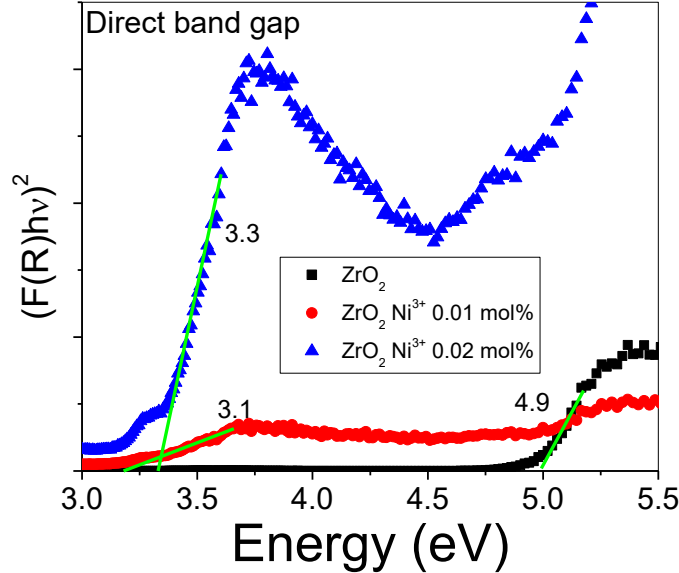


Figura 34 $(F(R)hv)^2$ vs energía del fotón (gráfica de Tauc) para las muestras dopadas con níquel. La grafica principal muestra la gráfica de Tauc para una transición directa ($n=2$) y la gráfica dentro del recuadro muestra el caso $n=0.5$, que es la correspondiente a una transición indirecta.

La **figura 35** presenta los espectros de emisión y de excitación de las muestras. En el caso de las muestras dopadas, el espectro de excitación se obtuvo situando el monocromador de emisión en 415 nm y los espectros de emisión se obtuvieron usando 280 y 380 nm como longitudes de onda de excitación. Para la muestra sin dopar, el espectro de excitación fue medido a 467 nm y la emisión se midió usando 280 nm como longitud de onda de excitación.

Los espectros de excitación para las muestras dopadas están formados por 2 bandas con máximo en alrededor de 275 y 367 nm, respectivamente; mientras que para la muestra no dopada los máximos se encuentran en alrededor de 282 y 367 nm.

Debido a la inevitable presencia de TiO₂ en los compuestos de zirconia, algunos investigadores han atribuido algunos comportamientos particulares a las bandas en 270 y 367 nm. De manera independiente, Zhilong Wang et al. y Nikiforov et al. atribuyeron la banda de excitación situada en 270 nm a la transferencia de carga entre titanio y oxígeno, y la banda en 367 nm a la transición $t_{2g} \rightarrow e_g$ del Ti³⁺ [83,80].

Con respecto a los espectros de emisión, además del corrimiento hacia el azul debido a la presencia del níquel; fue observado en los espectros de las muestras dopadas una banda asimétrica con máximo en 435 nm y un hombro en 414 nm. En cambio, para la muestra sin dopar, se obtuvo un espectro conformado por una banda ancha con máximo en 467 nm la cual puede ser atribuida a las vacancias de oxígeno [81] o como se mencionó anteriormente, debido a la presencia de trazas de titanio en los precursores de titania [80].

Con relación al uso del níquel como dopante en $\text{YAlO}_3:\text{Ni}^{2+}$ and $\text{ZnTiO}_3:\text{Ni}^{2+}$ H.B Premkumar et al. y Shu Fen Wang et al. han atribuido la banda en 435 nm a la transición electrónica ${}^3\text{T}_1({}^3\text{P}) \rightarrow {}^3\text{A}_2({}^3\text{F})$ del Ni^{2+} en sitios octaedrales [84, 85].

Además de lo anteriormente mencionado, se observó la estabilidad en la posición de las bandas de emisión de las muestras dopadas la cual está relacionada con la presencia de una única fase estructural de la zirconia.

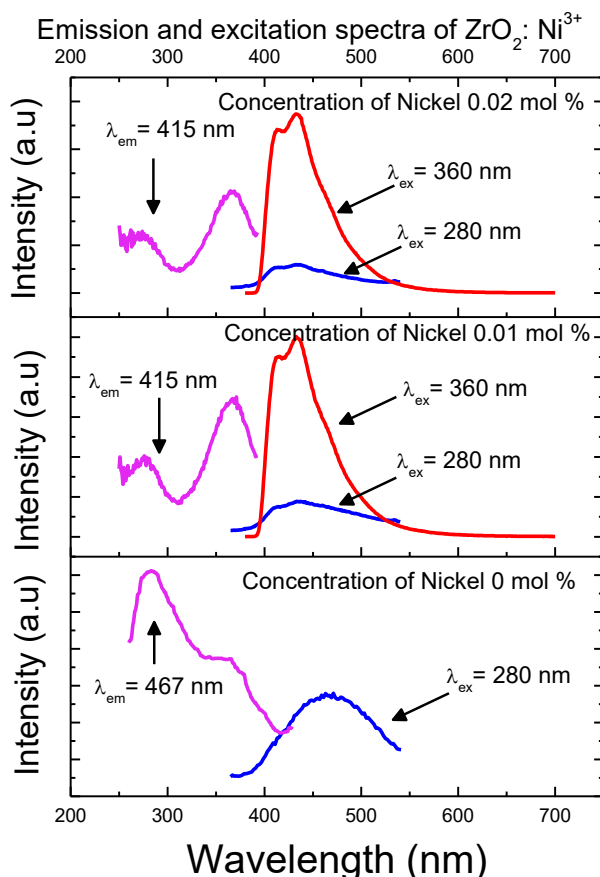


Figura 35 Espectros de emisión y excitación de las muestras de zirconia. Los espectros de excitación en color fueron obtenidos para una emisión en 415 nm. Los espectros de emisión con una longitud de onda de excitación de 280 nm (línea azul) y de 360 nm (línea roja) son también mostrados.

Propiedades termoluminiscentes

Experimento de dosis vs respuesta

Las **figuras 36 y 37** muestran las curvas de brillo para las muestras usando diferentes dosis de radiación entre el rango de 0.5 a 2240 Gy. Se observaron dos tipos de curva de brillo para las muestras dependiendo de la dosis usada. Para bajas dosis (<80Gy) claramente se observó la contribución de cuatro picos de brillo con una posición promedio de 70°C (B1), 110°C, (B2), 220°C (B3) y 270°C (B4). Para dosis mayores a 80 Gy la curva de brillo está formada,

esencialmente, por la envolvente de las cuatro bandas dando como resultado una curva de brillo con máximos en 115 y 244°C. Además, se observó que el pico de brillo B1 presentó una mayor intensidad para la muestra dopada al 0.1 mol% (recuadros de las **figuras 36 y 37**)

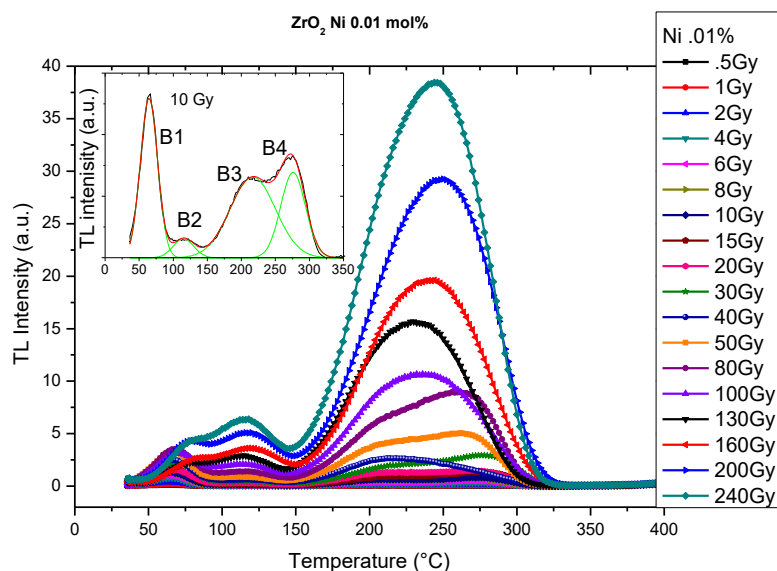


Figura 36. Curvas de brillo de ZrO₂ Ni al 0.01 mol% para diferentes dosis de radiación gamma entre 0.5 y 240 Gy. Los recuadros muestran las curva de brillo para una dosis de 10 Gy en la que puede ser observado el comportamiento general de la curva para dosis menores que 80 Gy.

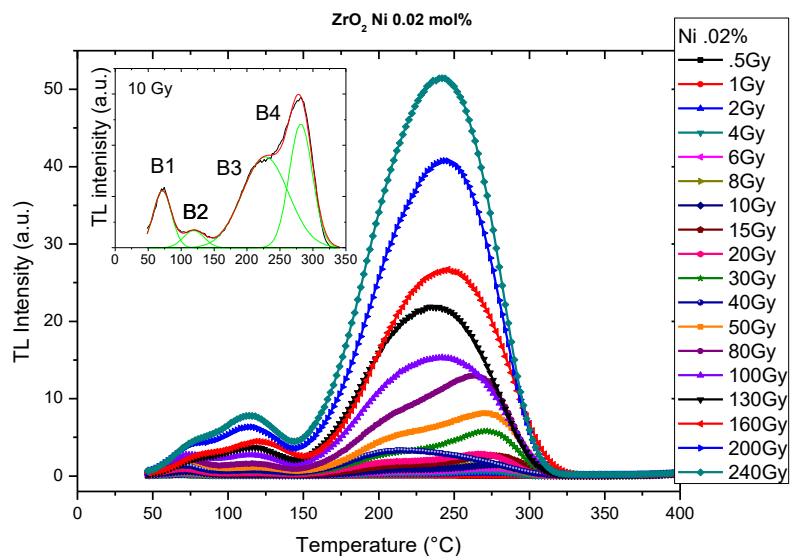


Figura 37. Curvas de brillo de ZrO₂ Ni al 0.02 mol% para diferentes dosis de radiación gamma entre 0.5 y 240 Gy. Los recuadros muestran las curva de brillo para una dosis de 10 Gy en la que puede ser observado el comportamiento general de la curva para dosis menores que 80 Gy.

Los picos de brillo en 115°C, 220°C y 244°C, que han sido asociados con defectos superficiales, vacancias de oxígeno [86, 80] y defectos profundos, mantuvieron un comportamiento creciente a medida que la dosis fue incrementada, sin embargo, para ambas muestras, fue observado que la razón de crecimiento de la intensidad de la banda B3 fue mayor que la asociada a la banda B4, lo cual nos lleva a sospechar de un posible reatrapamiento de los electrones de la trampa superficial B1. Ese comportamiento es asociado con un orden de cinética de segundo orden en el que los centros de recombinación (m) y los electrones atrapados (n) se encuentran bajo la misma probabilidad $m < n$ [87]. Este hecho es también reflejado con el perfil de la curva de brillo; un perfil simétrico es asociado con una cinética de segundo orden.

La **figura 38** resume la información de los 4 picos de las curvas de brillo dependiendo de la dosis usada. Puede ser observado que la posición de las bandas permanece alrededor de la misma posición mientras que la intensidad de las bandas es incrementada a medida que la dosis aumenta.

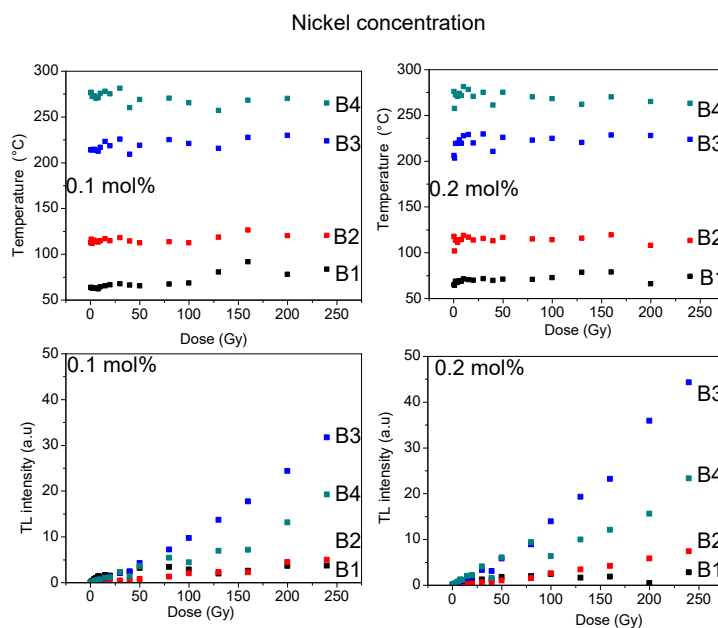


Figura 38. Comparación entre la posición de los picos que conforman la curva de brillo y la intensidad de estos en función de la dosis usada. Los puntos en color negro corresponden al pico B1, los mostrados en color rojo para B2, los presentados en color azul para B3 y los señalados con puntos verdes para B4. Las gráficas del lado izquierdo corresponden a una concentración molar de 0.01 % y las gráficas del lado derecho corresponden a una concentración del 0.02 mol%

Las posiciones reportadas para los picos de brillo difieren ligeramente de los reportados por otros colegas, sin embargo, tal como H.S Lokesha [79] reportó, las posiciones de estos son fuertemente afectados por el tamaño de grano, que depende de los precursores y del método de síntesis usado. Otro factor que influye en la posición de los picos de brillo es la tasa de

calentamiento [82], que dependiendo de la magnitud de esta permite diferentes tasas de reatrapamiento de los electros por trampas mas profundas.

Para efectos comparativos, la cuerva de brillo reportada para la zirconia está compuesta por un pico de brillo principal en 125°C y un pico ancho en alrededor de 225°C [80].

La **figura 39** muestra las respuestas TL de ambas muestras en nC para las mediciones hechas en el rango de 0.5 a 240 Gy. Las respuestas TL obedecen a un comportamiento lineal dentro del rango de 0.5 a 160 Gy. Para dosis mayores a 160 Gy, las muestras no presentaron un comportamiento lineal, de ahí que se sugiere que este sea un dosímetro de bajas dosis (0-160 Gy).

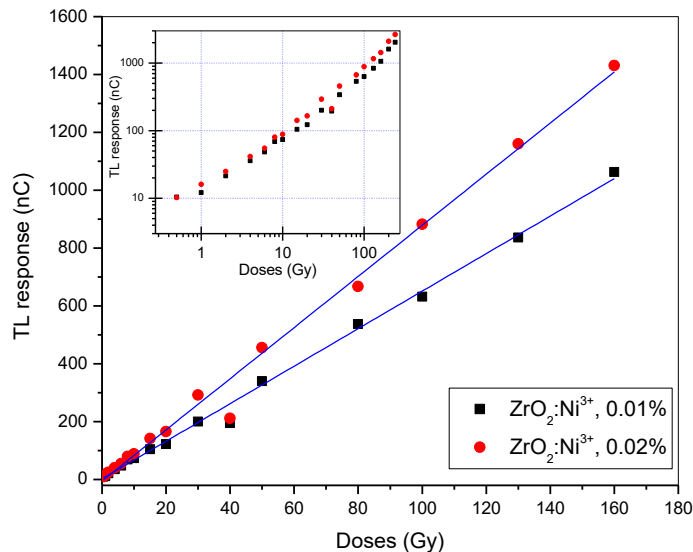


Figura 39. La gráfica principal muestra la respuesta TL en nC y el ajuste lineal de las muestras de ZrO₂:Ni³⁺ al 0.01 mol% (puntos negros) y al 0.02 mol% (puntos rojos) usando dosis de entre 0.5 y 160 Gy. La gráfica del recuadro muestra la respuesta TL en el rango completo de análisis (0.5-240 Gy)

Perdida de la información

Para las mediciones de la pérdida de información de material, estas fueron irradiadas a 10 Gy y después de eso fueron aisladas en la oscuridad para evitar la pérdida de información por blanqueo con luz. En la **figura 40** son presentadas las curvas de brillo para diferentes intervalos e tiempo, que van de 0-24 horas. Para ambas muestras dopadas, se observó la pérdida de la señal TL a temperaturas menores de 100° C y la ganancia en respuesta en

alrededor de 270 °C. Ese comportamiento puede estar asociado con un reatrapamiento de electrones por trampas más profundas.

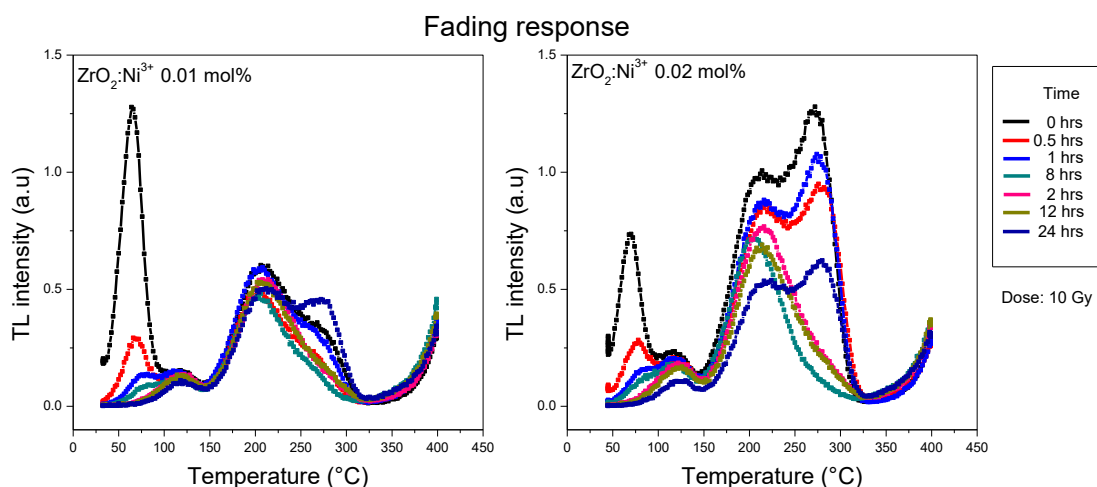


Figura 40. Pérdida de la información del $ZrO_2:Ni^{3+}$ al 0.01 mol% (izquierda), y 0.02 mol% (derecha). La pérdida de la información TL fue medida dentro del periodo de 0-24 horas.

La figura siguiente muestra la respuesta TL en nC para las medidas de “pérdida de la información”. Se puede observar claramente un decremento en la respuesta TL la cual puede ser descrita a través de un comportamiento exponencial.

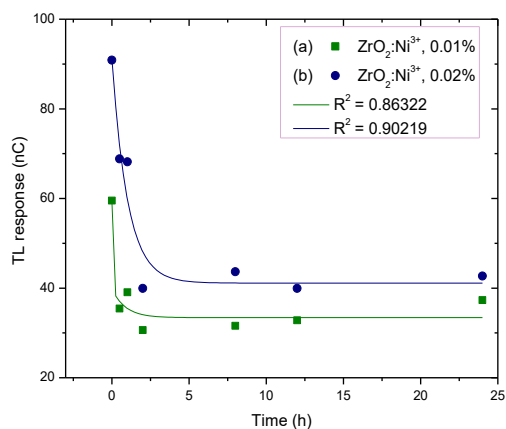


Figura 41 Respuesta TL en nC para la pérdida de información dependiente del tiempo. El intervalo de estudio fue de entre 0 y 24 horas. Los cuadrados en color verde corresponden a la respuesta TL de la muestra dopada con níquel al 0.01 mol% y los puntos en color azul corresponden a la muestra dopada con el 0.02 mol% .

Reproducibilidad

Una importante propiedad relacionada con los factores de seguridad es la reproducibilidad. Para este experimento, la respuesta TL de las muestras se midió 8 veces usando una dosis de 10 Gy. En la **figura 42** son presentadas las curvas de brillo para las ocho mediciones de cada muestra dopada.

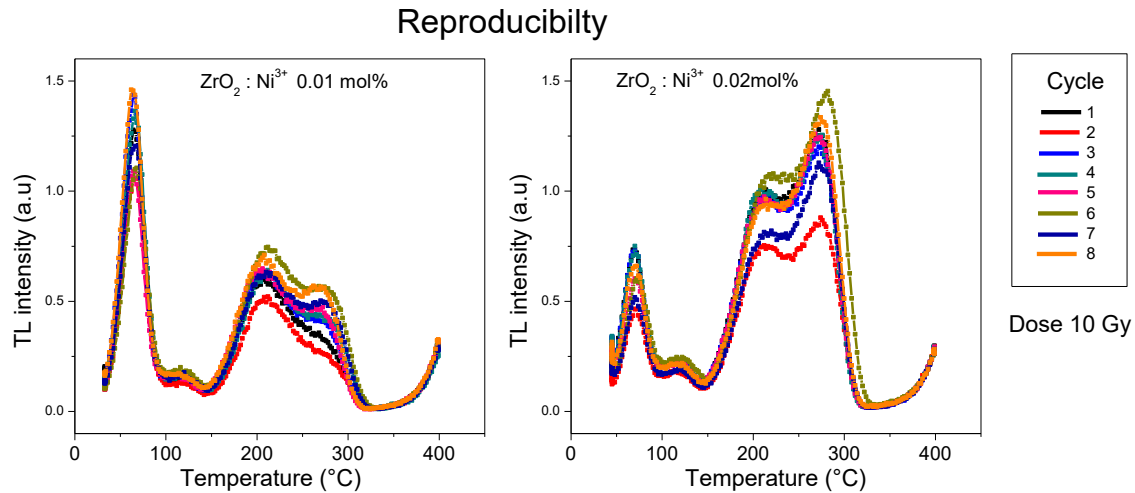


Figura 42. Curvas de brillo medidas para una dosis de 10 Gy. Las curvas de brillo obtenidas en cada ciclo son señaladas con el mismo color para ambas concentraciones de dopante.

La respuesta TL en nC para cada uno de los ciclos es mostrado en la **figura 43**. Los promedios obtenidos son 59.14 y 81.57 nC para las muestras dopadas al 0.01 y 0.02 mol%, respectivamente. Además, puede observarse que para la muestra dopada al 0.02 mol % la respuesta TL es mayor debido a que la concentración de níquel influye en la generación de trampas más profundas dentro del material.

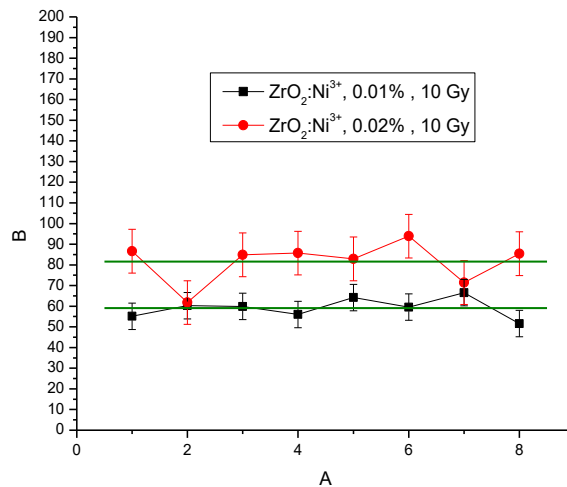


Figura 43. Respuesta TL en nC para los 8 ciclos usando una dosis de 10 Gy.

Parámetros cinéticos

Es bien sabido que es posible obtener 3 parámetros de las curvas de brillo, el orden de la cinética **b**, la energía de activación **E** y el factor de frecuencia **S**. esos factores dependen de la temperatura T_m (temperatura con máxima intensidad). T_1 y T_2 (temperaturas del lazo izquierdo y derecho del FWHM) [87]. En este caso, debido a la observación de la remarcable razón de crecimiento del pico de brillo B3 y asumiendo que dicho comportamiento es debido al reatrapamiento de electrones, hemos considerado un orden de cinética de segundo orden ($b=0.52$). Para tener una idea cercana de la energía de activación E , primero hemos ajustado las curvas de brillo a cuatro Gaussianas y después de ello hemos usado la ecuación propuesta por Chen [88]:

$$E_\omega = 3.54 * \frac{k T_m^2}{\omega} - 2kT_m$$

Donde T_m es la temperatura del pico termal, K es la constante de Boltzmann y ω es el FWHM del pico (T_2-T_1). La siguiente **figura** resume los resultados obtenidos para la profundidad de cada una de las cuatro trampas dependiendo de la dosis.

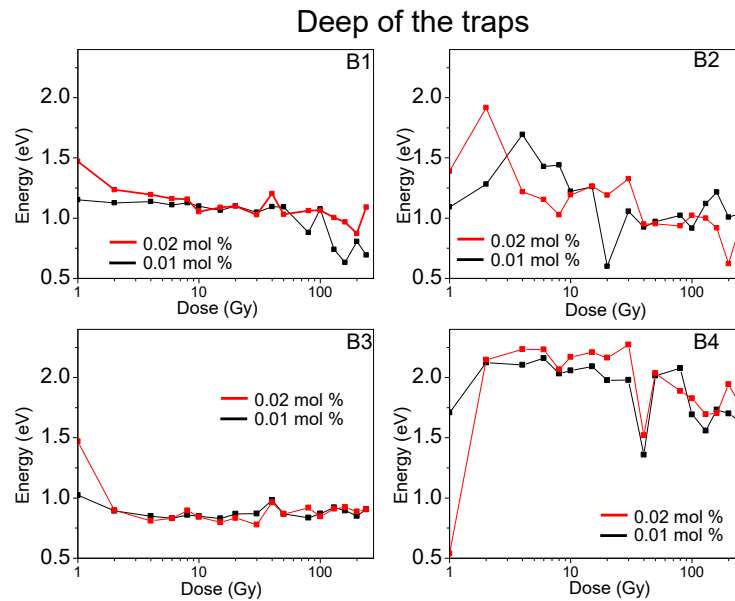


Figura 44. Profundidad de las trampas asociadas a las curvas de brillo denotadas como B1, B2, B3 y B4.

Se puede observar que ambas muestras la posición de las trampas asociadas con B1, B2 y B4 no es mantenida y que algunas trampas superficiales son creadas a medida que la dosis es incrementada, por otro lado, la trampa asociada al oxígeno (B3) permanece casi constante para todo el rango de dosis usado y puede estar relacionado dicho comportamiento con la presencia del níquel, el cual mejora la propiedad dosimétrica del material y le da estabilidad a la matriz. La profundidad promedio de las trampas es mostrado en la siguiente tabla.

Nickel concentration [mol %]	Depth B1 [eV]	Depth B2 [eV]	Depth B3 [eV]	Depth B4 [eV]
0.01	0.99 ± 0.04	1.13 ± 0.06	0.88 ± 0.01	1.88 ± 0.05
0.02	1.1 ± 0.03	1.16 ± 0.07	0.91 ± 0.03	1.84 ± 0.11

Tabla 6 Profundidad promedio de las trampas para ambas concentraciones de dopante.

Situando la profundidad promedio de cada una de las trampas dentro de un diagrama de energía y considerando los niveles observados en las mediciones de absorción, emisión y excitación de las muestras es obtenido la **figura 45**. De esta tosca determinación de la energía de activación es observado que la profundidad de B4 se encuentra muy cercana a los niveles asociados a la absorción y emisión de luz con lo cual podría argumentarse que el origen de la señal termoluminiscente proviene de la recombinación de electrones a esa energía. Sin embargo, es necesaria una mayor investigación al respecto y algunos otros experimentos asociados con la luminiscencia del material en función de la dosis.

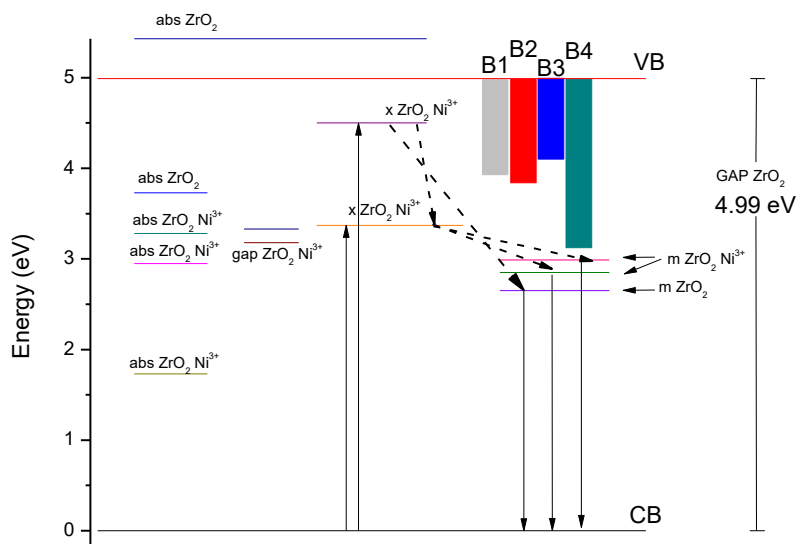


Figura 45. Diagrama de niveles de energía para la TL y PL de las muestras de zirconia dopadas. Las abreviaciones presentadas corresponden a la medida en la que las transiciones fueron observadas. Absorción (abs), excitación (x) y emisión (m). las barras corresponden a la profundidad de las trampas de energía asociadas a cada uno de los picos de brillo de las curvas de brillo.

}

Finalmente es obtenido el factor de frecuencia S , el cual está dado por la siguiente expresión

$$S = \frac{\beta E}{kT_m^2} \exp\left(\frac{E}{kT_m}\right) \left[1 + \frac{(b-1)2kT_m}{E}\right]^{-1}$$

, donde β es la velocidad de calentamiento (2°C/s) y E es la energía de activación.

Los valores obtenidos para las diferentes dosis son presentados en la siguiente tabla.

Dose (Gy)	Frequency factor S (s-1) 0.01 mol% of Ni				Frequency factor S (s-1) 0.02 mol% of Ni			
	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4
1	3.89E+16	2.13E+13	3.48E+09	5.76E+14	2.81E+21	1.04E+18	4.93E+14	4.87E+03
2	1.89E+16	1.60E+22	1.35E+08	6.71E+18	3.65E+17	2.79E+24	1.22E+08	1.11E+19
4	2.38E+16	2.42E+21	4.43E+07	4.07E+18	1.11E+17	1.72E+15	1.34E+07	8.63E+19
6	9.43E+15	8.48E+17	3.07E+07	1.79E+19	2.73E+16	1.82E+14	1.96E+07	6.12E+19
8	1.94E+16	1.34E+18	6.54E+07	9.84E+17	2.41E+16	3.41E+12	1.11E+08	2.10E+18
10	5.56E+15	1.40E+15	3.98E+07	1.16E+18	4.80E+14	3.69E+14	2.08E+07	8.46E+18
15	1.53E+15	3.54E+15	1.87E+07	1.97E+18	1.84E+15	3.98E+15	6.81E+06	2.50E+19
20	4.69E+15	4.80E+09	6.06E+07	2.13E+17	2.93E+15	5.54E+14	2.39E+07	1.85E+19
30	6.20E+14	6.04E+12	4.57E+07	1.39E+17	2.02E+14	3.05E+16	4.11E+06	1.30E+20
40	3.98E+15	1.42E+11	1.63E+09	6.89E+11	1.16E+17	3.65E+11	9.42E+08	2.46E+13
50	3.79E+15	7.27E+11	5.86E+07	7.55E+17	2.38E+14	2.93E+11	4.02E+07	7.83E+17
80	1.72E+12	3.13E+12	1.92E+07	2.87E+18	7.14E+14	1.88E+11	1.75E+08	4.74E+16
100	1.44E+15	1.27E+11	5.58E+07	8.82E+14	6.41E+14	3.10E+12	2.59E+07	1.34E+16
130	4.60E+09	4.02E+13	2.61E+08	7.79E+13	4.46E+13	1.25E+12	1.56E+08	1.12E+15
160	5.41E+07	3.80E+14	7.91E+07	1.73E+15	1.19E+13	7.82E+10	1.49E+08	7.77E+14
200	5.28E+10	1.13E+12	2.98E+07	7.71E+14	1.46E+12	1.49E+07	6.20E+07	2.34E+17
240	7.38E+08	2.65E+12	1.20E+08	3.49E+14	1.36E+15	4.14E+10	1.12E+08	1.21E+16

Tabla 7. Factor de frecuencia para cada una de los picos de brillo (B1, B2, B3, B4) dependiendo de la dosis usada.

5.4 Estructura auxética de PDMS

Como se mencionó en la sección de caracterización, la estructura auxética fue caracterizada morfológica y ópticamente.

Se sabe, que las estructuras periódicas con arreglos similares al usado en esta estructura presentan características peculiares asociadas con la modificación del perfil y patrones que aparecen al interior de estas como respuesta de un estímulo mecánico [89 ,90-92]. Esas características peculiares son debido a que el índice de Poisson para estas estructuras es negativo.

La figura siguiente muestra algunas fotografías de la deformación de la estructura bajo una compresión uniforme desde la parte superior. Estas imágenes se obtuvieron con el arreglo experimental mostrado en la sección de caracterización. En ese arreglo los difusores fueron removidos y la cámara CCD colocada en la posición señalada dentro del bosquejo de la **Figura 13** Se puede observar que, durante la deformación, el patrón de orificios es cambiado de uno circular a uno de elipses mutuamente ortogonales (para fuerzas mayores a 23 N). El cambio en la geometría, que es completamente reversible, es causado por la inestabilidad de los agujeros ante una compresión de la matriz.

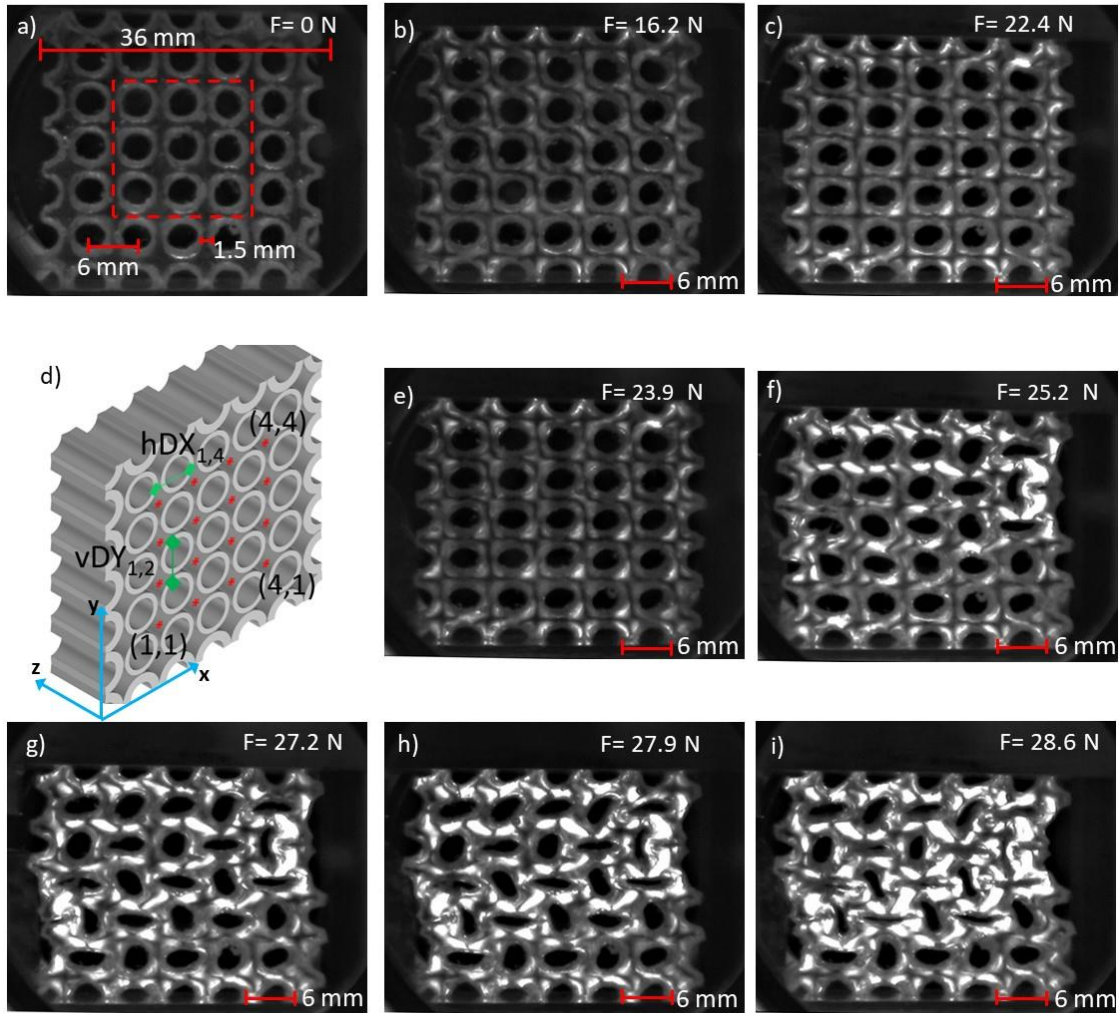


Figura 46. Fotografías representativas de la estructura sometida a diferentes cargas. a), b) y c) corresponden al régimen de respuesta despreciable donde la compresión gradual de los orificios es observada. f) g) h) e i) corresponden al régimen donde se aprecia el patrón de elipses mutuamente ortogonales. d) presenta un bosquejo de la estructura y señala los centros de los ligamentos que se encuentran dentro del área de estudio que está compuesta por nueve orificios y bordeada por la línea roja punteada. Las coordenadas de cada punto son etiquetadas por (i,j) donde $1 \leq i, j \leq 4$; estas son usadas para determinar la deformación del paralelogramo.

Para evidenciar las modificaciones geométricas observadas en esas fotografías, se registraron las posiciones entre los centros de cada ligamento y a partir de ello se determinó la distancias horizontales $hDX_{i,j}$ y verticales $vDY_{i,j}$ entre los centros de cada ligamento y el consecutivo (señalados en la **figura 46** con puntos verdes), donde $hDX_{i,j} = X_{i+1,j} - X_{i,j}$ y $vDY_{i,j} = Y_{i,j+1} - Y_{i,j}$. Posteriormente, se normalizaron las distancias $(hDX_{i,j})/hD(0)$ y $(vDY_{i,j})/vD(0)$ y se promediaron para cada fuerza aplicada; $hD(0) = 6$ mm. Las barras de error que se observan en la figura 45 fueron obtenidas a partir de la desviación estándar de las doce distancias horizontales y verticales. Se observa en esta figura que la distancia vertical entre ligamentos muestra un decremento monótonico dependiente de la fuerza aplicada, mientras que para las distancias horizontales se muestra un decremento que no es

monotónico. En ese caso (distancias horizontales), se puede apreciar un ligero incremento en la distancia cuando es aplicada una fuerza menor a 23 N; pero para fuerzas mayores a 23 N la distancia es disminuida y reflejada como una modificación geométrica del patrón de orificios circulares a uno de elipses alternadas. Ese patrón de elipses es asociado con la respuesta mecánica típica de una estructura auxética tal como es discutido y presentado por K. Bertoldi et al. [93].

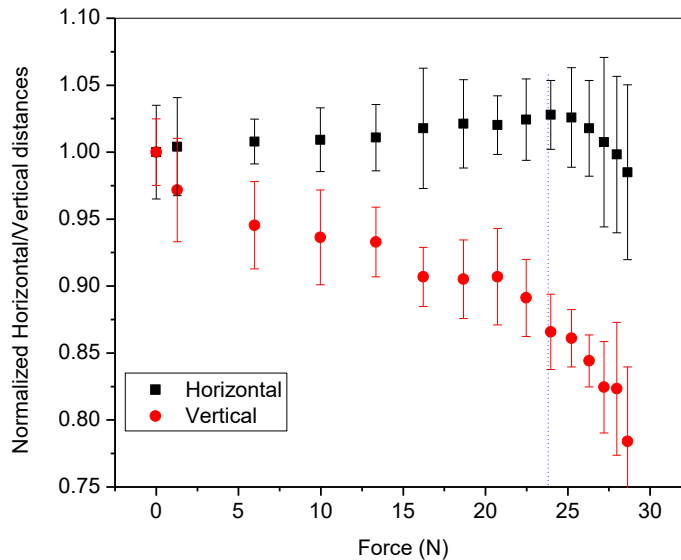


Figura 47. Distancias verticales y normalizadas para la estructura auxética de PDMS. Las distancias presentadas corresponden al promedio sobre las 12 distancias verticales y los 12 horizontales. La línea punteada en color azul señala la fuerza a partir de la que se observa el patrón de elipses ortogonales alternadas.

Además de ello, tal como evidenció Mullin et al. [94], la aplicación de un estímulo vertical sobre estructuras similares a la fabricada para este estudio produce un estrés (ϵ) en la matriz afectado las propiedades físicas y geométricas del material. Ese punto también ha sido observado por Park et al. [95]; ellos verificaron experimentalmente que el estrés mecánico produce una deformación de las “dimensiones físicas” de la matriz de PDMS afectando la densidad interna de las estructuras y por lo tanto induciendo una variación del índice de refracción (Δn), el cual puede ser explicado considerando la refractividad molar a través de la ecuación de Lorentz-Lorenz [96-98].

Siguiendo los fundamentos de la óptica, es posible correlacionar el $\Delta n(\lambda, \epsilon)$ con la fuerza aplicada a través de la ley de Malus (**ecuación *****). De hecho, cuando la luz polarizada incide sobre la estructura de PDMS, la intensidad de la luz transmitida I_t es directamente proporcional al cuadrado del coseno del ángulo generado por el eje de transmisión de la estructura y el polarizador.

$$I_t(\lambda, \epsilon) = I_0 \cdot \cos^2 \theta \quad \text{ecuación ***}$$

Donde la rotación óptica está dada por:

$$\theta = \frac{2\pi\Delta n}{\lambda} t \quad \text{ecuación } ***$$

Δn es la birrefringencia, t el grosor y λ es la longitud de onda de la luz polarizada incidente. Considerando las posiciones iniciales del polarizador y el analizador de manera tal que la intensidad sea mínima y rotando el analizador como se muestra en la imagen siguiente se obtuvo la gráfica de intensidad vs fuerza mostrada en la **figura 49**

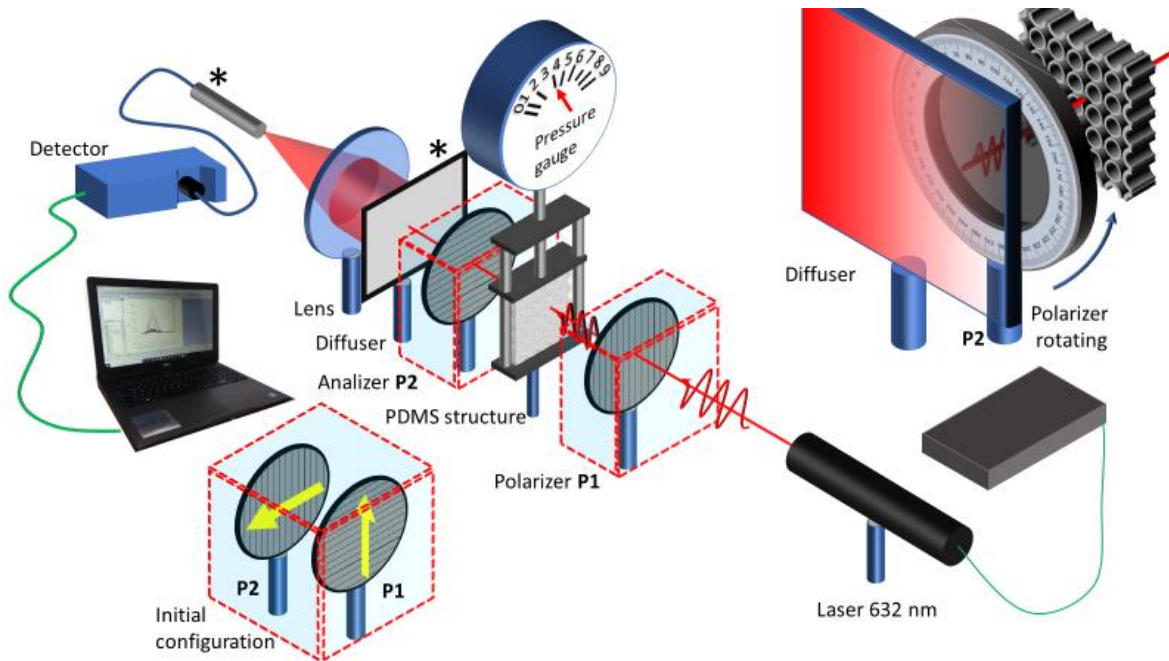


Figura 48. Arreglo experimental usado para correlacionar el Δn con la fuerza aplicada sobre la estructura.

Se puede observar que dicho resultado es bien descrito por la ecuación ***. En ese caso la aplicación de una carga sobre la estructura produce una variación de la posición en radianes para la intensidad I_t , que es atribuida al cambio de Δn y de una variación del grosor (t) de la misma. Por otro lado, tal como es reportado por Sayginer et al. [99] y Tarjányi et al. [100], la aplicación de una carga produce un cambio en el índice de refracción que puede ser asociado con la deformación de la capa de electrones de los radicales dentro de las cadenas de PDMS.

Además, tal como se observa en la **imagen 49**, la carga aplicada rota el estado de polarización de la luz, es decir, la rotación del estado de polarización para la estructura de PDMS es dependiente de la carga aplicada.

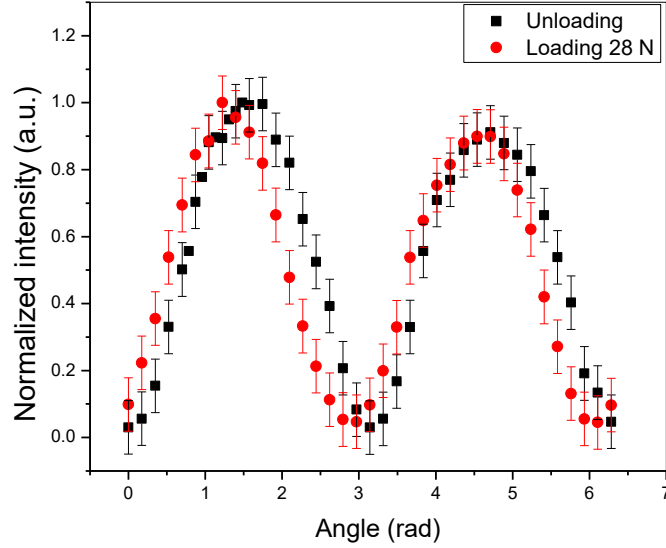


Figura 49. Intensidad de la luz que atraviesa la estructura auxética de PDMS. La configuración inicial está señalada por los puntos en color negro, los puntos en color rojo muestran la intensidad observada bajo una aplicación de una fuerza de 28 N. las barras de error son obtenidas de la desviación estándar de las mediciones.

Bajo esta idea se propuso estudiar la estructura con la finalidad de emplearla como un sensor de fuerza y además de ello determinar su sensibilidad.

En analogía con el principio de funcionamiento de los polarímetros, donde el fenómeno de rotación óptica es usado para determinar algunos parámetros de la muestra de estudio tales como la concentración de una sustancia ópticamente activa; en este caso se explotó la variación de la rotación de la luz polarizada ($\Delta\theta$) dependiente de la fuerza aplicada para estimar la sensibilidad del sensor. Para cada carga (compresión de la estructura), se midió la intensidad de la luz del láser cuando los polarizadores se encuentran en la configuración HH y HV (ver sección de caracterización 4.2) y a partir de ello se determinó la rotación óptica usando la ecuación siguiente:

$$\theta_i = \arctg \frac{I_{HVi}}{I_{HHi}}$$

La **figura 50** muestra la rotación de la luz polarizada con respecto a la del estado inicial como función de la carga aplicada; eso permite la investigación de la sensibilidad del sensor óptico de fuerza. En primera instancia podemos observar que $\Delta\theta$ no es proporcional en todo el rango y además de eso, se pueden distinguir dos regiones.

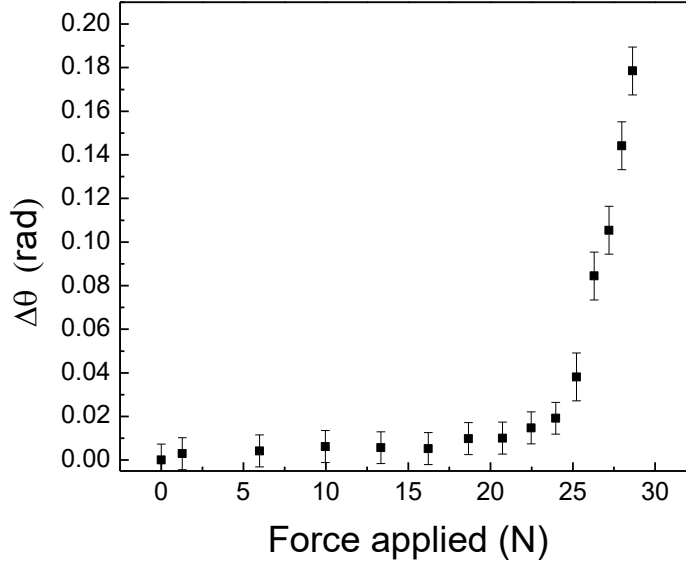


Figura 50. Relación entre la variación de la rotación de la polarización $\Delta\vartheta$, con respecto al estado inicial y a la fuerza aplicada. Las barras de error son obtenidas de la desviación estándar.

Inicialmente la estructura de PDMS es apenas compresible y por lo tanto, para fuerzas menores a 23 N el cambio en la polarización es apenas visible debido al bajo estrés inducido sobre el material. Considerando el segundo rango ($F > 23\text{N}$), donde se aprecia el patrón alternado de elipses, se observa una rotación óptica de 0.16 rad cuando la muestra pasa de 23 a 28 N.

Este comportamiento puede ser explicado si se consideran las propiedades intrínsecas de un material auxético que, a partir de un punto crítico se comprimen induciendo un gran estrés sobre la estructura y por ende, afectando su índice de refracción. Ahora considerando las dos regiones, se tiene que, para fuerzas menores a 23 N la rotación es despreciable, pero para fuerzas mayores $\Delta(\Delta\theta)/\Delta F = 0.033 \pm 0.007 \text{ rad/N}$.

Es importante mencionar que para este sensor es posible cambiar las características ópticas y mecánicas variando la fracción vacía de la estructura, la celda primitiva, el grosor, la temperatura de curado, la relación entre agente curador-base de PDMS. De hecho, Bertoldi et al. [93] han comprobado que incrementando el factor de llenado es posible lograr una respuesta auxética con menores fuerzas aplicadas. Por otro lado, la temperatura de curado y la relación entre los precursores se sabe que afecta el crecimiento de las cadenas poliméricas y el módulo de Young de los materiales preparados [101].

Un aspecto no estudiado dentro de este trabajo es el rango de temperatura bajo el cual se puede operar el sensor, sin embargo, para muestras en bulto de PDMS Schneider et al. [102] han observado que el módulo elástico (de Young) y la temperatura de operación mantienen una relación lineal entre 0 y 70°C, con eso, bastaría multiplicar la expresión obtenida anteriormente por una constante de proporcionalidad asociada a la temperatura. Por otro lado, este tipo de sensor puede trabajar como uno complementario a los ópticos de microfibra

como un Fabry-Perot [103] o un microrresonador dieléctrico [104], los cuales son capaces de medir fuerzas más pequeñas, con mayor resolución y sensibilidad, pero, en otros rangos. Además de ello, es importante mencionar que el uso de materiales auxéticos permite el uso de láseres de bajo costo y sistemas de adquisición de datos portátiles que en caso de los otros equipos no es posible.

Capítulo 6. Conclusiones

Los materiales híbridos con propiedades ópticas atraen cada vez más la atención, especialmente en las áreas de aplicación de sensores, imágenes y energía. Los materiales híbridos dopados con tierras raras, en particular, pueden optimizarse jugando con las interacciones entre las partes orgánicas y las inorgánicas. Aquí, usando el método de sol-gel, se sintetizaron y se caracterizaron ópticamente una serie de materiales híbridos de PMMA-sílice, es decir, una muestra no impurificada y cinco muestras impregnadas de Eu^{3+} . La transparencia de la muestra no dopada como resultado de su baja absorción en el rango visible garantiza que pueda tener aplicaciones en dispositivos fotónicos, por ejemplo, en la fabricación de diodos orgánicos emisores de luz (OLED's), fibras ópticas poliméricas microestructuradas (MPOF's), o diodos poliméricos emisores de luz (PLED's). Además, las muestras dopadas y sin dopar, como recubrimientos híbridos pueden trabajar como recubrimientos, o detectores químicos a través del cambio en la señal espectral, por ejemplo, para detectar solventes humedad en el ambiente o ciertas proteínas.

Se pudo observar una transferencia de energía a partir de los espectros de emisión desde la matriz de SiO_2 -PMMA dopada al 1% molar con Eu^{3+} . Esta energía se absorbió a 393 nm y se usó para mover los electrones del $^7\text{F}_0$ al nivel $^5\text{L}_6$, después estos se relajaron usando transiciones no radiativas al nivel $^5\text{D}_0$ y finalmente regresando al estado base mediante la emisión de un fotón a 616 nm. También se observó que los espectros de emisión dependían de la concentración de dopante. No se encontró saturación para la emisión a las concentraciones de dopante utilizadas, pero se observó una disminución en el tiempo de vida de la descomposición asociado con el incremento de la concentración de dopante, mismo que se atribuyó a una disminución en la distancia entre iones de Eu^{3+} y asociada al incremento de relajaciones cruzadas y transiciones no radiativas. La posibilidad de jugar con la estructura orgánico-inorgánica (incluso a nanoescala) en un lado, y con la concentración de tierras raras

en otro lado, abre buenas perspectivas para el desarrollo de dispositivos luminiscentes eficientes en estos materiales híbridos.

Para las muestras de TiO₂ dopadas con las Nps Gd₂O₃: Eu³⁺ y Nps Gd₂O₃: Eu³⁺, haciendo uso del método de coprecipitación, así como del método del sol-gel fue posible sintetizar Nps y muestras de titania dopadas. Se pudo observar que la titania funciona como un buen material receptor de las Nps, con lo que las aplicaciones de estas pueden ser extendido, por ejemplo, en el área de fotocatalisis donde las propiedades fotocatalíticas de la titania y el óxido de gadolinio pueden complementarse. Además, bajo las concentraciones molares de Nps usadas, puede ser controlada la razón anatasa-rutilo dentro de las muestras.

Respecto a las propiedades ópticas, la intensidad de la emisión observada para las muestras dopadas con Nps Gd₂O₃ creció a medida que la concentración de dopante aumentó. En cambio, cuando el ion europio estuvo presente, la distancia entre iones (Gd³⁺ y Eu³⁺) es reducida con lo cual la densidad de defectos es incrementada y de ahí que la intensidad de la emisión se ve reducida. Ese hecho puede estar también relacionado con la reducción general en el tiempo de vida de la emisión de las muestras dopadas con Nps Gd₂O₃: Eu³⁺. Otro factor interesante que se observó fue la predominante intensidad de emisión asociada al Eu³⁺ sobre la correspondiente a las Nps Gd₂O₃, indicando una transferencia de energía desde el Gd³⁺ hacia el Eu³⁺. El mismo comportamiento fue observado cuando las Nps se encuentran inmersas en la matriz, con lo que puede ser inferido que una concentración molar de Eu³⁺ menor al 2% puede ser usada para producir una emisión sintonizable en la región del rojo y que sea producida bajo una excitación con una longitud de onda de 375 nm.

Respecto a la estructura de PDMS, hemos probado que es posible y confiable el uso de un molde 3D para ser usado como plantilla en la construcción de estructuras auxética. Desde el punto de vista mecánico, ha sido verificado que la estructura presenta el patrón característico de elipses ortogonales alternadas para una fuerza mayor a 23 N, señal de respuesta clara de un material auxético. Además, hemos destacado el principio de operación de esta clase de sensores en la que la respuesta óptica es una consecuencia de la modificación de los parámetros físicos tales como el grosor y el índice de refracción. Para la estructura se encontró una sensibilidad de 0.033 ± 0.007 rad/ N en el rango de 23 a 28 N. Finalmente, mediante este enfoque fue posible realizar un sensor de fuerza reversible en el que la respuesta puede ser medida ópticamente. Este tipo de sensor marca el camino para otros sensores con dimensiones nanométricas capaces de responder a los estímulos y dar respuesta de ellos sin la necesidad de una transducción de señal o equipo extra.

En relación con las muestras de zirconia sintetizadas a través de la técnica del sol-gel fue resaltada la posibilidad de controlar las impurezas y cambios en la fase cristalina del material, así como el tamaño del grano. Además, se observó que, debido a la incorporación de iones de níquel, algunas vacancias de oxígenos fueron creadas con lo que la emisión de luz se vio modificada y la respuesta TL de material ensanchada.

Además de eso se pudo concluir que la respuesta TL del material depende de la concentración de dopante y no solo del tipo de activador usado. Por otro lado, se observó que el material tiene el potencial de ser usado como detector de radiación o dosímetro personal termoluminiscente en el rango de energía de 0.5-160 Gy.

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por abrirme las puertas a este mundo de la investigación desde hace una década. A mis profesores y amigos profesores que me han encaminado por este camino a lo largo de las diferentes etapas. Al Doctor Martín Rodolfo Palomino Merino que me ha guiado durante tanto tiempo y que además ha sido una gran amistad. A mis amigos que me han acompañado y sobre todo soportado en los momentos en que el camino se tornó complicado. Y de manera especial a mis padres, hermana y cuñado que me han alentado y ayudado durante mi vida a superar de manera los retos que han aparecido.

Referencias

1. **Pablo Marco Trejo-García**, Rodolfo Palomino-Merino, Juan De la Cruz, José Eduardo Espinosa, Raúl Aceves, Eduardo Moreno-Barbosa, Oscar Portillo Moreno. Luminescent Properties of Eu³⁺-Doped Hybrid SiO₂-PMMA Material for Photonic Applications. *Micromachines* (2018), 9, 441.
2. M.D. Morales-Acosta, C.G. Alvarado-Beltrán, M.A. Quevedo-López, B.E. Gnade, A. Mendoza-Galván, R. Ramírez-Bon, Adjustable structural, optical and dielectric characteristics in sol-gel PMMA-SiO₂ hybrid films, *J. Non-Cryst. Solids* 362 (2013) 124–135 ISSN 0022–3093.
3. Ki-Han Kim, Soo-Young Park, Enhancing light-extraction efficiency of OLEDs with high- and low-refractive-index organic-inorganic hybrid materials, *Org. Electron.* 36 (2016) 103–112 ISSN 1566–199.
4. M. Oubaha, P. Etienne, S. Calas, et al., Sol-Gel derived organic and inorganic hybrid materials for photonic applications: contribution to the correlation between the material structure and the transmission in the near infrared region, *J. Sol. Gel Sci. Technol.* 33 (2005) 241.
5. Maryam Shahbazi, Ali Bahari, Shahram Ghasemi, Studying saturation mobility, threshold voltage, and stability of PMMA-SiO₂-TMSPM nano-hybrid as OFET gate dielectric, *Synth. Met.* 221 (2016) 332–339 ISSN 0379–6779.
6. M.D. Morales-Acosta, M.A. Quevedo-López, R. Ramírez-Bon, PMMA-SiO₂ hybrid films as gate dielectric for ZnO based thin- film transistors, *Mater. Chem. Phys.* 146 (3) (2014) 380–388 ISSN 0254–0584.
7. M. Fayna, E. Le Bourhis, R. Laurence, Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3787–3811.
8. M.E. Launey, E. Munch, D.H. Alsem, H.B. Barth, E. Saiz, A.P. Tomsia, R.O. Ritchie, Designing highly toughened hybrid composites through nature-inspired hierarchical complexity, *Acta Mater.* 57 (10) (2009) 2919–2932 ISSN 1359–6454
9. Paul, S., Chetri, P., Choudhury, B., Ameen Ahmed, G., & Choudhury, A. (2015). Enhanced visible light photocatalytic activity of Gadolinium doped nanocrystalline titania: An experimental and theoretical study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 439, 54–61. doi:10.1016/j.jcis.2014.09.083]
10. Y. Yan, S.R. Chaudhuri, D.G. Chen, A. Sarkar, *Chem. Mater.* 7 (1995) 2007.

11. G. Gusamano, G. Montesperelli, P. Nuziante, E. Traversa, A. Montenero, M. Braghini, G. Mattogno, A. Bearzotti, J. Ceram. Soc. Jpn. 101 (1993) 1095.
12. Y. Hamasaki, S. Ohkubo, K. Murakami, H. Sei, G. Nogami, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 660.
13. A. Bahtat, M. Bouazaoui, M.M. Bahtat, C. Garapon, B. Jacquier, J. Mugnier, J. Non-Cryst. Solids 202 (1996) 16.
14. S.Y. Huang, L. Kavan, A. Kay, M. Grätzel, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 142.
15. F.J. Cherne *, M.I. Baskes, R.B. Schwarz. (2003). Atomistic simulations of the phase stability and elastic properties of nickel–zirconium alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 317. 45–51. doi:10.1016/S0022-3093(02)01982-8
16. Pengtao Gao, L.J. Meng, M.P. dos Santos, V. Teixeira, M. Andritschky. (2001). Influence of sputtering pressure on the structure and properties of ZrO₂ films prepared by rf reactive sputtering. *Applied surface science*, 173. 84-90. doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00888-6
17. J. Zosel, F. De Blauwe, U. Guth. (2001). Chemical Sensors for Automotive. Application *Advanced Engineering Materials*, 3 (10). 797-801. doi.org/10.1002/1527-2648(200110)3:10<797::AID-ADEM797>3.0.CO;2-L
18. L.B. Chen. (2006). Ytria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings — A Review. *Surface Review Letters*, 13. 535-544. doi.org/10.1142/S0218625X06008670
19. Digonnet, M. J. (Ed.). (2001). Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers, revised and expanded. CRC press].
20. G. C. Rihini, M. Ferrari (2005). Photoluminescence of rare earth-doped glasses. *Rivista del Nuovo Cimento*. DOI 10.0393/nrc/i2006-10010-8.
21. James L. Marshall y Virginia R. Marshall. The hexagon of Alpha Chi Sigma, Verano de 2003. Pag 19-22
22. R.K. Kotnala, Jyoti Shah, Hanbook of Magnetic Materials, 2015
23. J. García Solé, L.E. Bausá, D. Jaque. An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids.
24. G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, "The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths," *Appl. Opt.* 2, 675-686 (1963)

25. Prandtl, Wilhelm, TI - Über das Absorptionsspektrum des Europiums und des Samariums JO - Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie JA - Z. Anorg. Allg. Chem. VL - 116 IS - 1 SN - 0863-1786 UR - doi:10.1002/zaac.19211160109 SP - 96
26. Binnemans, K. (2015). Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, 1-45.
27. Jean-claude G.Bünzli (1987) The europium(III) ion as spectroscopic probe in bioinorganic chemistry. *Inorganica Chimica Acta*. Volume 139. 219-222. doi.org/10.1016/S0020-1693(00)84084-0
28. Klein, L. C. (1994). *Sol Gel Optics: Processing And Application* . New Jersey: Springer Science and Business Media.
29. A Pandey, P D Sahare, Shahnawaz, D Kanjilal. (2004). Thermoluminescence and photoluminescence characteristics of sol–gel prepared pure and europium doped silica glasses. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 842-846
30. Anishur Rahman, A. T. M., Vasilev, K., & Majewski, P. (2011). Ultra small Gd₂O₃ nanoparticles: Absorption and emission properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 354(2), 592–596. doi:10.1016/j.jcis.2010.11.012
31. Aldalbahi, A., Rahaman, M., & Ansari, A. A. (2018). Mesoporous silica modified luminescent Gd₂O₃:Eu nanoparticles: physicochemical and luminescence properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. doi:10.1007/s10971-018-4897-2
32. Imani, R., Dillert, R., Bahnemann, D. W., Pazoki, M., Apih, T., Kononenko, V., ... Iglíč, A. (2017). Multifunctional Gadolinium-Doped Mesoporous TiO₂ Nanobeads: Photoluminescence, Enhanced Spin Relaxation, and Reactive Oxygen Species Photogeneration, Beneficial for Cancer Diagnosis and Treatment. *Small*, 13(20), 1700349. doi:10.1002/sml.201700349
33. P. Trejo-Garcia; E. Cruz-Zaragoza; R. Aceves; J.E. Espinosa; R. Palomino-Merino. Thermoluminescent Characteristics of Li₂B₄O₇ Doped With Mn²⁺ and Eu³⁺ Ions. *J. Nucl. Phy. Mat. Sci. Rad. A*. **2017**, 5, 127-136.
34. K J Thomas, M Sheeba, V P N Nampoori, C P G Vallabhan, P Radhakrishnan. (2008). Raman spectra of polymethyl methacrylate optical fibres excited by 532 nm diode pumped solid state laser. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 1-5.
35. Z. Xiong, G. D. Peng, B. Wu, P. L. Chu. (1999). Highly Tunable Bragg Gratings in Single-Mode Polymer Optical Fibers. *IEEE Photonics Technology Letters*, 352-354.

36. Ken Kuriki, Yasuhiro Koike. (2002). Plastic Optical Fiber Lasers and Amplifiers Containing Lanthanide Complexes. *Chemical Review*, 2347-2356.
37. Barathi Bai J. Basu, N. Vasantharajan. (2008). Temperature dependence of the luminescence lifetime of a europium complex immobilized in different polymer matrices. *Journal of Luminescence*, 1701-1708.
38. V. Piccolo, A. Chiappini, C. Armellini, M. Barozzi, A. Lukowiak, P.-J.A. Sazio, A. Vaccari, M. Ferrari, D. Zonta, 2D optical gratings based on hexagonal voids on transparent elastomeric substrate, *Micromachines* 9 (2018) 1–9.
39. N. Tarjányi, I. Turek, I. Martincek, Effect of mechanical stress on optical properties of polydimethylsiloxane II – Birefringence, *Opt. Mater.* 37 (2014) 798–803.
40. L.E. Helseth, Optical force sensing principle based on transparent elastomer with a rough surface, *Sensor. Actuator. A* 263 (2017) 667–676.
41. O. Sayginer, A. Chiasera, L. Zur, S. Varas, L.T.N. Tran, C. Armellini, M. Ferrari, O.S. Bursi, Fabrication, modelling and assessment of hybrid 1-D elastic Fabry Perot microcavity for mechanical sensing applications, *Ceram. Int.* 45 (2019) 7785–7788.
42. Kickelbick, Guido. (2006). *Hybrid Materials*. Wiley VCH doi:10.1002/9783527610495
43. Song, X.; Wang, X.; Wang, H.; Shong, W.; Du, Q. PMMA–silica hybrid thin films with enhanced thermal properties prepared via a non-hydrolytic sol–gel process. *Mater. Chem. Phys.* 2008, 109, 143–147.
44. Yeh, J.-M.; Weng, C.-J.; Liao, W.-J.; Mau, Y.-W. Anticorrosively enhanced PMMA–SiO₂ hybrid coatings prepared from the sol–gel approach with MSMA as the coupling agent. *Surf. Coat. Technol.* 2006, 201, 1788–1795.
45. Yeh, J.-M.; Hsieh, C.-F.; Yeh, C.-W.; Wu, M.-J.; Yang, H.-C. Organic base-catalyzed sol–gel route to prepare PMMA–silica hybrid materials. *Polym. Int.* 2006, 56, 343–349.

46. A. Chiappini, **P.M. Trejo-García**, A. Carpentiero, C. Armellini. (2020) Assessment of the mechanical and optical properties of buckling periodic elastic materials as optical force sensors. *Optical materials*.110, 110507.
47. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu. (1966). Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Basic Solid State Physics*, 627-637.
48. D.A. Gálico, I.O. Mazali, F.A Sigoli. (2017). Nanothermometer based on intensity variation and emission lifetime of europium (III) benzoylacetate complex. *Journal of Luminescence*, 224-230.
49. L. Ozawa, P.M. Jaffe. (1971). The Mechanism of the Emission Color Shift with Activator Concentration in +3 Activated Phosphors. *Journal of The Electrochemical Society*, 1678-1679.
50. Marco Bortoluzzi, Gino Paolucci, Mattia Gatto, Stefania Roppa, Francesco Enrichi, Serena Ciorba, Bryce S.Richards. (2012). Preparation of photoluminescent PMMA doped with tris(pyrazol-1-yl)borate lanthanide complexes. *Journal of Luminescence*, 23778-2384.
51. G. Blasse, A. Bril. (1967). Fluorescence of Eu³⁺-Activated Lanthanide Oxyhalides LnOX. *The Journal of Chemical Physics*, 2579-2582.
52. G. C. Righini, M. Ferrari. (2005). Photoluminescence of rare-earth-doped glasses. *Rivista Del Nuovo Cimento*, 1-53
53. Flavia Artizzu, Danilo Loche, Dimitrije Mara, Luca Malatti, Angela Serpe, Rik Van Deun, Maria Francesca Casula. (2018). Lighting up Eu³⁺ luminescence through remote sensitization in silica nanoarchitectures. *Journal of Materials Chemistry C*, ISSN: 2050-7526.
54. Iwona Zareba-Grodz, Robert Pazik, Włodzimierz Tylus, Witold Mielcarek, Krzysztof Hermanowicz, Wiesław Strek, Krzysztof Maruszewski. (2007). Europium-doped silica–titania thin films obtained by the sol–gel method. *Optical materials*, 1103-1106.
55. J. De la Cruz, R. Palomino Merino, **P. Trejo-García**, J.E. Espinosa, R. Aceves Torres, E. Moreno-Barbosa, J.J. Gervacio-Arciniegaa, E. Soto. (2018). Luminescent properties of a hybrid SiO₂-PMMA matrix doped with terbium. *Optical Materials*, 42-47. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.06.007>
56. Spurr, R. A., & Myers, H. (1957). Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. *Analytical Chemistry*, 29(5), 760–762. doi:10.1021/ac60125a006]
57. Paul, S., Chetri, P., Choudhury, B., Ameen Ahmed, G., & Choudhury, A. (2015). Enhanced visible light photocatalytic activity of Gadolinium doped nanocrystalline titania: An experimental

- and theoretical study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 439, 54–61. doi:10.1016/j.jcis.2014.09.083
58. Brahma, S., Liu, C.-P., & Shivashankar, S. A. (2017). Microwave irradiation assisted, one pot synthesis of simple and complex metal oxide nanoparticles: a general approach. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(40), 40LT03. doi:10.1088/1361-6463/aa82e2
59. Du, G., & Tendeloo, G. V. (2005). Preparation and structure analysis of Gd(OH)₃ nanorods. *Nanotechnology*, 16(4), 595–597. doi:10.1088/0957-4484/16/4/043
60. Almeida, M. S. de, Santos, M. A. B. dos, Gonçalves, R. de F., Santos, M. R. de C., Marques, A. P. de A., Longo, E., ... Godinho, M. J. (2016). Novel Gd(OH)₃, GdOOH and Gd₂O₃ Nanorods: Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis and Optical Properties. *Materials Research*, 19(5), 1155–1161. doi:10.1590/1980-5373-mr-2016-0252
61. Zatsepin, D. A., Boukhvalov, D. W., Zatsepin, A. F., Kuznetsova, Y. A., Mashkovtsev, M. A., Rychkov, V. N., ... Kurmaev, E. Z. (2018). Electronic structure, charge transfer, and intrinsic luminescence of gadolinium oxide nanoparticles: Experiment and theory. *Applied Surface Science*, 436, 697–707. doi:10.1016/j.apsusc.2017.12.086
62. Tsuzuki, T., Pirault, E., & McCormick, P. . (1999). Mechanochemical synthesis of gadolinium oxide nanoparticles. *Nanostructured Materials*, 11(1), 125–131. doi:10.1016/s0965-9773(99)00025-2
63. Palomino-Merino, R., **Trejo-Garcia, P.**, Portillo-Moreno, O., Jiménez-Sandoval, S., Tomás, S. A., Zelaya-Angel, O., ... Castaño, V. M. (2015). Red shifts of the Eg(1) Raman mode of nanocrystalline TiO₂:Er monoliths grown by sol–gel process. *Optical Materials*, 46, 345– 349. doi:10.1016/j.optmat.2015.04.042
64. A. Garbout, I. Ben Taazayet-Belgacem, M. Férid. (2013). Structural, FT-IR, XRD and Raman scattering of new rare-earth-titanate pyrochlore-type oxides LnEuTi₂O₇ (Ln=Gd, Dy). *Journal of Alloys and Compounds*. 573. 43-52. Doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.279
65. Paul, N., & Mohanta, D. (2016). Evaluation of optoelectronic response and Raman active modes in Tb³⁺ and Eu³⁺-doped gadolinium oxide (Gd₂O₃) nanoparticle systems. *Applied Physics A*, 122(9). doi:10.1007/s00339-016-0347-6
66. Le Luyer, C., García-Murillo, A., Bernstein, E., & Mugnier, J. (2003). *Waveguide Raman spectroscopy of sol-gel Gd₂O₃ thin films*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 34(3), 234–239. doi:10.1002/jrs.980
67. Zong, Y., Feng, J., Sun, Y., Li, X., Bai, J., & Zheng, X. (2017). *Hydrothermal synthesis of uniform Fe-doped Gd(OH)₃ nanorods and their magnetic properties: Phase conversion from*

paramagnetism to ferromagnetism. Ceramics International, 43(10), 7881–7888. doi:10.1016/j.ceramint.2017.03.109]

68. Nicola Pinna] Niola Pinna (2007). The “benzyl alcohol route”: An elegant approach towards inorganic-organic hybrid nanomaterials. *Journal of Materials Chemistry*, 17 (1-5), 2769-2774, DOI: 10.1039/b702854g
69. Gaspar, R. D. L., Mazali, I. O., & Sigoli, F. A. (2010). Particle size tailoring and luminescence of europium(III)-doped gadolinium oxide obtained by the modified homogeneous precipitation method: Dielectric constant and counter anion effects. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 367(1-3), 155–160. doi:10.1016/j.colsurfa.2010.07.003
70. Dhananjaya, N., Nagabhushana, H., Nagabhushana, B. M., Rudraswamy, B., Shivakumara, C., Narahari, K., & Chakradhar, R. P. S. (2012). Enhanced photoluminescence of Gd₂O₃:Eu³⁺ nanophosphors with alkali (M=Li⁺, Na⁺, K⁺) metal ion co-doping. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 86, 8–14. doi:10.1016/j.saa.2011.05.072
71. Anishur Rahman, A. T. M., Vasilev, K., & Majewski, P. (2011). Ultra small Gd₂O₃ nanoparticles: Absorption and emission properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 354(2), 592–596. doi:10.1016/j.jcis.2010.11.012
72. Yang, J., Li, C., Cheng, Z., Zhang, X., Quan, Z., Zhang, C., & Lin, J. (2007). Size-Tailored Synthesis and Luminescent Properties of One-Dimensional Gd₂O₃:Eu³⁺ Nanorods and Microrods. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(49), 18148–18154. doi:10.1021/jp0767112
73. Aldalbahi, A., Rahaman, M., & Ansari, A. A. (2018). Mesoporous silica modified luminescent Gd₂O₃:Eu nanoparticles: physicochemical and luminescence properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. doi:10.1007/s10971-018-4897-2
74. Tamrakar, R. K., Bisen, D. P., & Brahme, N. (2014). Comparison of photoluminescence properties of Gd₂O₃ phosphor synthesized by combustion and solid state reaction method. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7(4), 550–559. doi:10.1016/j.jrras.2014.09.005
75. Bedekar, V., Dutta, D. P., Mohapatra, M., Godbole, S. V., Ghildiyal, R., & Tyagi, A. K. (2009). Rare-earth doped gadolinia based phosphors for potential multicolor and white light emitting deep UV LEDs. *Nanotechnology*, 20(12), 125707. doi:10.1088/0957-4484/20/12/125707

76. Gordon, W. O., Carter, J. A., & Tissue, B. M. (2004). Long-lifetime luminescence of lanthanide-doped gadolinium oxide nanoparticles for immunoassays. *Journal of Luminescence*, 108(1-4), 339–342. doi:10.1016/j.jlumin.2004.01.071
77. Tamrakar R. K., Upadhyay K., Sahu I. P., Bisen D. P. (2017), Tuning of photoluminescence emission properties of Eu³⁺ doped Gd₂O₃ by different excitations. *Optik*, 135, 281-289. doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.01.081
78. S.R Johannsen, S. Roesgaard, B. Julsgaard, R. A. S. Ferreira, J. Chevallier, P. Balling, S. K. Ram, A. Nylandsted Larsen (2016). Influence of TiO₂ host crystallinity on Er³⁺ light emission. *Optical Materials Express*, 6 (5). DOI:10.1364/OME.6.001664
79. H.S. Loksha, K.R. Nagabhushana, Fouran Singh. (2017) Evidence of luminescence modification with structure of zirconia phases. *Journal of Luminescence*, 192. 173–179. doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.06.042
80. S.V. Nikiforov , V.S. Kortov , M.G. Kazantseva, K.A. Petrovykh (2015) Luminescent properties of monoclinic zirconium oxide. *Journal of luminescence*, 166. 111-116. doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.05.021
81. H.S. Loksha, K.R. Nagabhushana, Fouran Singh (2016). Enhancement on luminescence properties of ZrO₂:Dy³⁺ under 100 Mev swift Ni⁷⁺ ion irradiation. *RSC Advances* 6. 55240-55247. Doi: 10.1039/c6ra11520a
82. P. Salas, E. De la Rosa-Cruz, D. Mendoza-Anaya, P. González, R. Rodríguez, V.M. Castaño (2000). High temperature thermoluminescence induced on UV-irradiated tetragonal ZrO₂ prepared by sol–gel. *Materials Letters*, 45. 241–245
83. Zhilong Wang, Jiachi Zhang, Guisen Zheng, Yongqi Liu, Yali Zhao (2012) The unusual variations of photoluminescence and afterglow properties in monoclinic ZrO₂ by annealing. *Journal of luminescence*, 132. 2817-2821. doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.05.039
84. B. Premkumar, D.V.Sunitha, H.Nagabhushana , S.C.Sharma, B.M.Nagabhushana, C. Shivakumara, J.L.Rao, R.P.S.Chakradhar. (2013) Synthesis, characterization, EPR, photo and thermoluminescence properties of YAlO₃:Ni²⁺ nanophosphors. *Journal of Luminescence*, 135. 105-112. Doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.09.004>
85. Shu Fen Wang, Feng Gu, Meng Kai Lu, Chun Feng Song, Dong Xu, Duo Rong Yuan, Su Wen Liu. (2003).Photoluminescence of sol–gel derived ZnTiO₃:Ni²⁺ nanocrystals. *Chemical Physics Letters*, 373. 223-227. doi:10.1016/S0009-2614(03)00620-1

86. Valter Kiisk, Laurits Puust, Kathriin Utt, Aarne Maaros, Hugo Mändar, Erica Viviani, Fabio Piccinelli, Rando Saar, Urmas Joost, Ilmo Sildos (2016). Photo-, thermo- and optically stimulated luminescence of monoclinic zirconia. *Journal of Luminiscence*, 174. 49-55. doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.12.020

87. Hugo A. Borbón-Nuñez, Claudio Furetta. (2017). Activation Energy of Modified Peak Shape Equations. *World Journal of Nuclear Science and Technology*, 7. 274-283. doi.org/10.4236/wjnst.2017.74021

88. G. Nag Bhargavi, Ayush Khare, Namita Brahme (2017). Estimation of kinetic parameters from thermoluminescence glow curves of pure and Eu³⁺ doped barium zirconate titanate (BZT). *OPTIK* 129. 83-92. Doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.10.038>

89. K. Bertoldi, V. Vitelli, J. Christensen, M. van Hecke, Flexible mechanical metamaterials, *Nat. Rev. Mater.* 2 (2017) 1–11

90. Q. Wang, Z. Yang, Z. Lu, X. Li, Mechanical responses of 3D cross-chiral auxetic materials under uniaxial compression, *Mater. Des.* 186 (2020), 108226:1-12.

91. H.M.A. Kolken, A.A. Zadpoora, Auxetic mechanical metamaterials, *RSC Adv.* 7 (2017) 5111–5129.

92. K.E. Evans, A. Alderson, Auxetic materials: functional materials and structures from lateral thinking!, *Adv. Mater.* 12 (2000) 617–628.

93. K. Bertoldi, P.M. Reis, S. Willshaw, T. Mullin, Negative Poisson's ratio behavior induced by an elastic instability, *Adv. Mater.* 22 (2010) 361–366

94. T. Mullin, S. Deschanel, K. Bertoldi, M.C. Boyce, Pattern transformation triggered by deformation, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007), 084301:1-4.

95. J.S. Park, R. Cabosky, Z. Ye, I. Kim, Investigating the mechanical and optical properties of thin PDMS film by flat-punched indentation, *Opt. Mater.* 85 (2018) 153–161.

96. H.N. Ritland, Relation between refractive index and density of a glass at constant temperature, *J. Am. Ceram. Soc.* 38 (1955) 86–88.

- 97.** O.L. Anderson, E. Schreiber, The relation between refractive index and density of minerals related to the earth's mantle, *J. Geophys. Res.* 70 (1965) 1463–1471.
- 98.** K. Sangwal, W. Kucharczyk, Relationship between density and refractive index of inorganic solids, *J. Phys. D Appl. Phys.* 20 (1987) 522–525.
- 99.** O. Sayginer, A. Chiasera, L. Zur, S. Varas, L.T.N. Tran, C. Armellini, M. Ferrari, O. S. Bursi, Fabrication, modelling and assessment of hybrid 1-D elastic Fabry Perot microcavity for mechanical sensing applications, *Ceram. Int.* 45 (2019) 7785–7788.
- 100.** N. Tarjányi, I. Turek, I. Martinec, Effect of mechanical stress on optical properties of polydimethylsiloxane II – Birefringence, *Opt. Mater.* 37 (2014) 798–803.
- 101.** I D Johnston, D K McCluskey, C K L Tan, M C Tracey, Mechanical characterization of bulk Sylgard 184 for microfluidics and microengineering. *Journal of Micromechanics and Microengineering.* 24 (2014) 035017.
- 102.** F Schneider, T Fellner, J Wilde, U Wallrabe, Mechanical properties of silicones for MEMS. *Journal of Micromechanics and Microengineering.* 18 (2008) 065008.
- 103.** Y. Gong, C.-B. Yu, T.-T. Wang, X.-P. Liu, Y. Wu, Y.-J. Rao, M.-L. Zhang, H.-J. Wu, X.-X. Chen, G.-D. Peng, Highly sensitive force sensor based on optical microfiber asymmetrical Fabry-Perot interferometer, *Opt. Express* 22 (2014) 3578–3584.
- 104.** T. Ioppolo, M. Kozhevnikov, V. Stepaniuk, M.V. Ötügen, V. Sheverev, Micro-optical force sensor concept based on whispering gallery mode resonators, *Appl. Opt* 47 (2008) 3009–3014.