



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

**Síntesis de micro y nanofósforos y
su incorporación en matrices
poliméricas: una propuesta
sustentable**

Tesis Presentada en la

**Facultad de Ciencias
Físico-Matemáticas**

como requisito para la obtención del grado de

**Doctor en Ciencias (Física
Aplicada)**

por

M.C. Angélica Gutiérrez Franco

asesorada por

Dr. Salvador Carmona Téllez

Dr. Rosendo Leovigildo Lozada
Morales

Puebla, Pue.

Noviembre 2022

Síntesis de micro y nanofósforos y su incorporación en matrices poliméricas: una propuesta sustentable

Tesis

M.C. Angélica Gutiérrez Franco

Dr. Salvador Carmona Téllez

Dr. Rosendo Leovigildo Lozada Morales



Título: Síntesis de micro y nanofósforos y su incorporación en matrices poliméricas: una propuesta sustentable.

Estudiante: M.C. Angélica Gutiérrez Franco

COMITÉ

Dr. Abraham Nehemías Meza Rocha
Presidente

Dr. María Luisa Roxana Liconá Ibarra
Secretario

Dr. José Juan Gervacio Arciniega
Vocal

Dr. Miller Toledo Solano
Suplente

Dr. Salvador Carmona Téllez.
Asesor

Dr. Rosendo Leovigildo Lozada Morales.
Asesor

Gracias

A los Doctores Rosendo Leovigildo Lozada
Morales y Salvador Carmona Téllez por
brindarme la oportunidad de este trabajo,
apoyo, conocimiento y su valioso tiempo.

Gracias, Gracias, Gracias.

Al CONACYT por la beca otorgada con
número de apoyo 702683.

A todas las personas que contribuyeron para
la culminación de este trabajo.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Antecedentes y justificación	1
1.2. Objetivos	3
1.2.1. Objetivo General	3
1.2.2. Objetivos Particulares	3
2. Fundamento Teórico	5
2.1. Principios de Luminiscencia	5
2.2. Transiciones Electrónicas Permitidas y Reglas de Selección	6
2.3. Diagrama de coordenada configuracional	8
2.4. Lantánidos y Diagrama de Dieke	12
2.5. Fósforos	13
2.6. Óxido de Gadolinio (Gd_2O_3)	15
2.7. Óxido de Hafnio (HfO_2)	20
2.8. Polímeros y luminiscencia	23
2.9. Técnicas de Síntesis	27
2.9.1. Evaporación de Solventes	27

2.9.2. Solvo-hidrotermal Asistido por Microondas	28
2.9.3. Sistema Spin Coating	32
2.10. Técnicas de Caracterización	33
2.10.1. Difracción de Rayos X	33
2.10.2. Microscopía Electrónica de Barrido	36
2.10.3. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)	38
2.10.4. Espectroscopía Infrarroja (FTIR)	40
2.10.5. Espectroscopía Fotoluminiscente (FL)	43
3. Sección Experimental	45
3.1. Reactivos	45
3.2. Limpieza de sustratos	46
3.3. Desarrollo experimental	47
3.4. Equipos utilizados	49
3.5. Equipos de caracterización	50
4. Resultados y Discusion	51
4.1. Difracción por Rayos X (DRX)	51
4.2. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	57
4.3. Espectroscopía Infrarroja (FTIR)	61
4.4. Espectroscopía Fotoluminiscente (FL)	63
5. Conclusiones	101
5.1. Perspectivas y Trabajo futuro	102

Índice de figuras

2.1. Sistema vibracional simétrico.	9
2.2. Diagrama de coordenada configuracional (Tomado de [10]).	10
2.3. Proceso de luminiscencia considerando el modelo de coordenada configuracional (Tomado de [8]).	12
2.4. Diagrama de Dieke para iones lantánidos (Ln) (Tomado de [12]).	14
2.5. Estructura cúbica (izquierda) y monoclinica (derecha) de Gd_2O_3 (Tomado de [13]).	17
2.6. (i) Sitios en Gd_2O_3 cúbico y (ii) sitios en Gd_2O_3 monoclinico (Tomado de [13]).	18
2.7. Diagrama de nivel de energía para transiciones de excitación de iones Gd^{3+} en Gd_2O_3 (izquierda) y diagrama de nivel de energía para transiciones de emisión de iones Gd^{3+} en Gd_2O_3 (derecha) (Tomado de [13]).	19
2.8. Estructura monoclinica (izquierda), tetragonal (derecha) y cúbica (abajo) de HfO_2 (Imágenes producidas usando el software VESTA).	21
2.9. Diagrama de evaporación de solventes.	28
2.10. El espectro electromagnético (Tomado de [33]).	29
2.11. Tabla de comparación de tipos de radiación y energías de enlace (Tomado de [33]).	30

2.12. Componentes eléctrico y magnético en microondas (Tomado de [33]).	30
2.13. Arriba: Mecanismo de polarización dipolar. Moléculas dipolares tratando de alinearse con un campo eléctrico oscilante. Abajo: Mecanismo de conducción iónica. Los iones en la solución se moverán en el campo eléctrico (Tomado de [33]).	31
2.14. Diagrama esquemático del método de Spin coating (Tomado de [35]).	33
2.15. Diagrama de Difracción de rayos X producida por un cristal.	35
2.16. Esquema de un difractor de rayos X: T = fuente de rayos X, S = muestra, C = detector, O = eje de giro de la muestra y del detector (Tomado de [37]).	36
2.17. Esquema de un microscopio electrónico de barrido convencional (Modificado de [39]).	37
2.18. Dibujo esquemático de señales para una muestra delgada generadas por el choque de electrones (Modificado de [39]).	38
2.19. Esquema de espectrofotómetro UV-Visible (Modificado de [40]).	39
2.20. Esquema de un interferómetro de Michelson (Modificado de [41]).	42
2.21. Diagrama esquemático de un espectrómetro de fluorescencia (Modificado de [42]).	44
4.1. Difractograma de los polvos de Gd_2O_3 (color rosa), sintetizados por la técnica de evaporación de solventes.	52
4.2. Difractograma de los polvos de $Gd(OH)_3: Tb^{3+}$ (2.5% at.) (color azul) sintetizados por la técnica Solvo-hidrotermal asistida por microondas.	53
4.3. Difractogramas de los polvos de HfO_2 (color azul turquesa) y polvos luminiscentes $HfO_2: Tb^{3+}$ (8.0% at.) (color verde) sintetizados por la técnica de evaporación de solventes.	55

4.4. Difractogramas de polvos de HfO_2 (color negro) y polvos luminiscentes $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (4.0 % at.) (color rosa) sintetizados por la técnica Solvo-hidrotermal asistida por microondas.	56
4.5. Micrografías de a) fósforos de $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Tb}^{3+}$ (0.25 % at.) y b) funcionalizados, sintetizados por la técnica de evaporación de solventes.	58
4.6. Micrografías de fósforos de (a) $\text{Gd}(\text{OH})_3: \text{Tb}^{3+}$ (2.5 % at.) y (b) funcionalizados, fabricados por la técnica solvo-hidrotermal asistido por microondas.	58
4.7. Micrografías de fósforos de (a) $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (8.0 % at.) y (b) funcionalizados, sintetizados por evaporación de solventes.	60
4.8. Micrografías de fósforos de (a) $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (4.0 % at.) y (b) funcionalizados, fabricados por la técnica solvo-hidrotermal asistido por microondas.	60
4.9. Espectros de espectroscopia FTIR de los fósforos de (a) Gd_2O_3 sintetizados por la técnica de evaporación de solventes y de (b) $\text{Gd}(\text{OH})_3$ sintetizados por la técnica solvo- hidrotermal asistido por microondas.	63
4.10. Espectros fotoluminiscentes obtenidos de los polvos de los fósforos de $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Tb}^{3+}$, variando la concentración del ion dopante Terbio.	65
4.11. Comportamiento de la intensidad fotoluminiscente de la banda centrada en 542 nm en función de la concentración del ion dopante Terbio en los polvos de los fósforos de $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Tb}^{3+}$	65
4.12. Espectro de excitación fotoluminiscente obtenido de los polvos de los fósforos del sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Tb}^{3+}$ (0.25 % at.).	66
4.13. Espectro de emisión fotoluminiscente obtenido de los polvos de los fósforos del sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Tb}^{3+}$ (0.25 % at.).	67
4.14. Diagrama del mecanismo de transferencia de energía en el sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Tb}^{3+}$	68

4.15. Diagrama simplificado que muestra las principales rutas de flujo de energía durante la sensibilización de la luminiscencia de los lantánidos a través de su entorno (ligandos) (Modificado de [61]).	69
4.16. Representación esquemática del proceso fotofísico más probable del mecanismo de relajación para emisión luminiscente de los fósforos funcionalizados debido al efecto antena.	70
4.17. Espectro de excitación fotoluminiscente obtenido de los polvos de los fósforos del sistema $Gd_2O_3: Tb^{3+}$ (0.25 % at.) funcionalizados y no funcionalizados.	70
4.18. Espectro de emisión fotoluminiscente obtenido de los polvos de los fósforos del sistema $Gd_2O_3: Tb^{3+}$ (0.25 % at.) funcionalizados y no funcionalizados.	71
4.19. Diagramas de coordenadas CIE de los fósforos basados en el sistema $Gd_2O_3: Tb^{3+}$ (0.25 % at.) no funcionalizados y funcionalizados.	72
4.20. Efecto de quenching para las diferentes etapas de síntesis de fósforos $Gd(OH)_3: Tb^{3+}$ por el método Solvo-hidrotermal asistido por microondas. (a) Intensidad vs Contenido de Terbio, (b) Intensidad vs Tiempo de reacción y (c) Intensidad vs Temperatura.	73
4.21. Espectro de excitación fotoluminiscente obtenido de los polvos de los fósforos $Gd(OH)_3: Tb^{3+}$ (2.5 % at.), con tiempo de reacción de 20 min y temperatura de 195°C.	74
4.22. Espectro de emisión fotoluminiscente obtenido de los polvos de los fósforos $Gd(OH)_3: Tb^{3+}$ (2.5 % at.), con tiempo de reacción de 20 min y temperatura de 195°C.	74
4.23. Espectro de excitación fotoluminiscente obtenido de los polvos de los fósforos del sistema $Gd(OH)_3: Tb^{3+}$ (2.5 % at.) no funcionalizados y funcionalizados.	75
4.24. Espectro de emisión fotoluminiscente obtenido de los polvos de los fósforos $Gd(OH)_3: Tb^{3+}$ (2.5 % at.) no funcionalizados y funcionalizados.	76

4.25. Diagramas de coordenadas CIE de los fósforos basados en el sistema fósforos Gd(OH) ₃ : Tb ³⁺ (2.5 % at.) no funcionalizados y funcionalizados.	76
4.26. Espectros fotoluminiscentes obtenidos de los polvos de los fósforos de HfO ₂ : Tb ³⁺ , variando la concentración del ion dopante Terbio.	77
4.27. Comportamiento de la intensidad fotoluminiscente de la banda centrada en 543 nm en función de la concentración del ion Terbio en los polvos de fósforos de HfO ₂ : Tb ³⁺ sintetizados por la técnica de evaporación de solventes.	78
4.28. Espectro de excitación fotoluminiscente obtenido de los polvos de los fósforos del sistema HfO ₂ : Tb ³⁺ (8.0 % at.).	78
4.29. Espectro de emisión fotoluminiscente obtenido de los polvos de los fósforos del sistema HfO ₂ : Tb ³⁺ (8.0 % at.).	79
4.30. Espectros de excitación fotoluminiscente obtenidos de los polvos de los fósforos del sistema HfO ₂ : Tb ³⁺ (8.0 % at.) funcionalizados y no funcionalizados.	80
4.31. Espectros de emisión fotoluminiscente obtenidos de los polvos de los fósforos del sistema HfO ₂ : Tb ³⁺ (8.0 % at.) funcionalizados y no funcionalizados.	81
4.32. Diagramas de coordenadas CIE de los fósforos basados en el sistema fósforos sistema HfO ₂ : Tb ³⁺ (8.0 % at.) funcionalizados y no funcionalizados.	81
4.33. Efecto de <i>quenching</i> para las diferentes etapas de síntesis de fósforos HfO ₂ : Tb ³⁺ por el método Solvo-hidrotermal asistido por microondas. (a) Intensidad vs Contenido de Terbio, (b) Intensidad vs Tiempo de reacción y (c) Intensidad vs Temperatura.	82
4.34. Espectro de excitación fotoluminiscente obtenido de los polvos de los fósforos del sistema HfO ₂ : Tb ³⁺ (4.0 % at.). Inserción: Amplificación del intervalo 350-400 nm.	83
4.35. Espectro de emisión fotoluminiscente obtenido de los polvos de los fósforos del sistema HfO ₂ : Tb ³⁺ (4.0 % at.).	84

4.36. Espectros de excitación fotoluminiscente obtenidos de los polvos de los fósforos del sistema $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (4.0 % at.) no funcionalizados y funcionalizados.	85
4.37. Espectros de emisión fotoluminiscente obtenidos de los polvos de los fósforos del sistema $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (4.0 % at.) no funcionalizados y funcionalizados.	85
4.38. Diagramas de coordenadas CIE de los fósforos basados en el sistema fósforos sistema $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (4.0 % at.) funcionalizados y no funcionalizados.	86
4.39. Espectros IR de las películas poliméricas de PMMA y PS no dopadas.	88
4.40. Tabla con modos vibracionales identificados en las películas poliméricas de PMMA y PS no dopadas.	89
4.41. Mediciones UV-vis de las películas poliméricas de PMMA y PS sin dopar.	90
4.42. Porcentaje de transmitancia al variar la velocidad de giro en las películas poliméricas de PMMA y PS dopadas con fósforos $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Tb}^{3+}$ (0.25 % at.) sintetizados por la técnica de evaporación de solventes.	90
4.43. Porcentaje de transmitancia al variar la velocidad de giro en las películas poliméricas de PMMA y PS dopadas con fósforos de $\text{Gd}(\text{OH})_3: \text{Tb}^{3+}$ (2.5 % at.) sintetizados por la técnica solvo-hidrotermal asistida por microondas.	91
4.44. Porcentaje de transmitancia al variar la velocidad de giro en las películas poliméricas de PMMA y PS dopadas con fósforos de $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (8.0 % at.) sintetizados por la técnica de evaporación de solventes.	92
4.45. Porcentaje de transmitancia al variar la velocidad de giro en las películas poliméricas de PMMA y PS dopadas con fósforos de $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (4.0 % at.) sintetizados por la técnica solvo-hidrotermal asistida por microondas.	92
4.46. Espectros fotoluminiscentes de excitación y emisión de películas poliméricas de (a) y (b) PMMA y de PS (c) y (d) dopadas con fósforos de $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Tb}^{3+}$ (0.25 % at.).	93

4.47. Espectros fotoluminiscentes de excitación y emisión de películas poliméricas de (a) y (b) PMMA y de PS (c) y (d) dopadas con fósforos de $\text{Gd}(\text{OH})_3$: Tb^{3+} (2.5 % at.).	94
4.48. Diagramas de coordenadas CIE de películas poliméricas de (a) PMMA y (b) PS dopadas con fósforos de $\text{Gd}(\text{OH})_3$: Tb^{3+} (2.5 % at.).	95
4.49. Espectros fotoluminiscentes de excitación y emisión de películas poliméricas de (a) y (b) PMMA y de PS (c) y (d) dopadas con fósforos de HfO_2 : Tb^{3+} (8.0 % at.).	96
4.50. Diagramas de coordenadas CIE de películas poliméricas de (a) PMMA y (b) PS dopadas con fósforos de HfO_2 : Tb^{3+} (8.0 % at.).	97
4.51. Espectros fotoluminiscentes de excitación y emisión de películas poliméricas de (a) y (b) PMMA y de PS (c) y (d) dopadas con fósforos de HfO_2 : Tb^{3+} (4.0 % at.).	98
4.52. Diagramas de coordenadas CIE de películas poliméricas de (a) PMMA y (b) PS dopadas con fósforos de HfO_2 : Tb^{3+} (4.0 % at.).	99

Abstract

The indiscriminate use of plastics is one of the anthropogenic contamination sources on the planet, this is in majority due to the lack of interest of the human being to implement the appropriate handling and disposition of the urban and industrial waste. Several proposals have been posed in order to reduce the use of plastics, so as their recycling for different applications; continuing with this idea, this work propose the possibility to combine certain plastics with luminescent materials to generate new materials with added value.

In this thesis work, it is proposed the research of the synthesis of phosphorous of Gadolinium oxide (Gd_2O_3) and Hafnium oxide (HfO_2), doped with Terbium (Tb^{3+}) by means of two methods, solvent evaporation and microwave-assisted solvothermal method for their incorporation in polymeric films of polystyrene (PS) and polymethyl methacrylate (PMMA) fabricated by the spin coating technique.

On chapter 1, it is presented a brief introduction to the problematic of the contamination due to the plastics, so as the pose of the proposal which was studied on this work.

On chapter 2, the theoretical basis and the luminescent principles are addressed, phosphorous and polymers properties, the employed characterization techniques for the analysis of the phosphorous and the polymeric films.

On chapter 3, there is presented an experimental description about the employed reagents as precursors for the synthesis of the phosphorous powders, the recycled material for the polimeric films, parameters determination, synthesis protocol and employed

laboratory equipment for the fabrication and characterization.

On chapter 4, there are exposed the obtained results on the crystalline structure determination, crystallite size, micro-structural characterization, infrared radiation absorption, luminescent properties as transmittance and photoluminescence; discussion of the results and comparison of the obtained with the reported on the literature.

Finally on chapter 5, there are presented the conclusions of the done work, summarizing briefly that each method contributes to particular characteristics for the synthesized phosphorous and then incorporated into the polymeric films, these presents suitable luminescent properties for optical applications. The perspectives are posed as well as future work.

Resumen

El uso indiscriminado de los plásticos es una de las fuentes de contaminación antropogénica en el planeta, esto es debido en gran medida por la falta de interés del ser humano en implementar el manejo adecuado y la disposición de los residuos urbanos e industriales. Diversas propuestas se han planteado para reducir el uso de plásticos, así como la reutilización de estos para diferentes aplicaciones; continuando con esta idea, este trabajo plantea la posibilidad de combinar ciertos plásticos con materiales luminiscentes para generar nuevos materiales con valor agregado.

En este trabajo de tesis se plantea la investigación de la síntesis de fósforos de óxido de Gadolinio (Gd_2O_3) y de óxido de Hafnio (HfO_2), dopados con Terbio (Tb^{3+}) por medio de dos métodos, evaporación de solventes y solvo-hidrotermal asistido por microondas para su incorporación en películas poliméricas de poliestireno (PS) y polimetilmetacrilato (PMMA) fabricadas por la técnica de spin coating.

En el capítulo 1 se presenta una breve introducción a la problemática de la contaminación por plásticos, así como el planteamiento de la propuesta que se estudió en este trabajo.

En el capítulo 2 se abordan el fundamento teórico de los principios de luminiscencia, propiedades de los fósforos y polímeros, las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis de los fósforos y de las películas poliméricas.

En el capítulo 3 se presenta una descripción experimental sobre los reactivos utilizados como precursores para la síntesis de los polvos de los fósforos, el material reciclado para películas poliméricas, la determinación de los parámetros, protocolo de síntesis y los

equipos de laboratorio empleados para la fabricación y caracterización.

En el capítulo 4 se exponen los resultados obtenidos en la determinación de la estructura cristalina, tamaño de cristalita, caracterización microestructural, absorción de radiación infrarroja, propiedades luminiscentes como transmitancia y fotoluminiscencia; discusión de los resultados y comparación de lo obtenido con lo reportado en la literatura.

Finalmente, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones del trabajo realizado, resumiendo brevemente que cada método aporta características particulares a los fósforos sintetizados y a su vez incorporados a las películas poliméricas, estas presentan propiedades luminiscentes adecuadas para aplicaciones ópticas. También se exponen las perspectivas como trabajo futuro.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Antecedentes y justificación

Con el paso del tiempo la civilización humana ha evolucionado en diferentes ámbitos como el social y tecnológico. Con el fin de satisfacer necesidades fundamentales como la subsistencia (salud, alimentación, etc.), se han creado productos que faciliten la vida diaria o prolonguen el bienestar, tal es el caso de los plásticos (materiales poliméricos) cuyo uso es algo cotidiano, tienen la ventaja de ser muy durables y no se degradan a corto plazo, sin embargo, las consecuencias generadas por la utilización indiscriminada de estos, los ha convertido en un foco de contaminación reflejado en el medio ambiente. Al ser desechados los plásticos, pueden permanecer en el entorno durante décadas, obstruyendo alcantarillas y drenajes, contaminando calles, playas, ríos, océanos, etc., siendo en muchos casos muy difícil su recolección.

De acuerdo con la Organización de las Naciones Unidas (ONU), 13 millones de toneladas de plástico llegan a los mares de todo el mundo, lo equivalente a arrojar cada minuto un camión lleno de plástico. De la basura marina, 80% está conformada por plásticos y se calcula que en 2050 habrá más plástico que peces. Cabe mencionar que más de la mitad total del plástico en las aguas de los océanos ha sido producido desde el 2000 a la fecha [1].

México ocupa el lugar número 12 en el mundo por su consumo de plásticos y el lugar 11 por su producción, con una tasa de crecimiento sostenido de 4.8 % desde 2009; actualmente se fabrican siete millones de toneladas de plástico al año. Todos los embalajes, envolturas, envases y productos derivados o elaborados a partir de plásticos y diversos polímeros se fragmentarán en partículas menores de 5 mm que constituyen los microplásticos. Los microplásticos se define a cualquier partícula sólida sintética o matriz polimérica, de forma regular o irregular, con tamaños comprendidos entre 1 μm y 5 mm, los cuales poseen la capacidad de acumular cientos de sustancias tóxicas, entre ellas insecticidas, herbicidas, fertilizantes y contaminantes orgánicos persistentes que son cancerígenos y disruptores del sistema endocrino [2].

Se han propuesto alternativas sustentables para la disminución del impacto de los plásticos en los ecosistemas como son la fabricación de polímeros biodegradables, reciclaje, restricción de uso, biorremediación, etc. Es por ello por lo que se propone el desarrollo de plásticos basados en materiales orgánicos o inorgánicos que permitan la modificación de sus propiedades fisicoquímicas iniciales asignándoles nuevas cualidades como magnetismo, conducción eléctrica, luminiscencia o características fotocatalíticas [3]. Esto podría brindar un incremento en su valor comercial, así como un nuevo campo de uso de estos materiales [5].

Por lo anterior este trabajo se centra en la contribución de establecer una nueva generación de plásticos de alto valor agregado y ecológicamente sustentable utilizando como matrices poliméricas el poliestireno (PS) y el polimetilmetacrilato (PMMA), que puedan adquirir propiedades luminiscentes si estos son combinados física y/o estructuralmente con fósforos basados en Gadolinio (Gd) y Hafnio (Hf), activados con Terbio (Tb^{3+}), este hecho potencialmente podría facilitar su empleo en las industrias de la iluminación, láser, pintura, desarrollo de despliegues visuales de nueva generación, entrega de fármacos, bio-imagen, terapia foto-térmica, etc.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo General

Síntetizar micro y nanofósforos por medio de las técnicas de evaporación simple, y solvo-hidrotermal asistido por microondas, basados en gadolinio y hafnio, impurificados con terbio, capaces de emitir luz basados en los principios de downshifting; y su posterior incorporación en películas poliméricas de poliestireno (PS) y polimetilmetacrilato (PMMA), para su eventual utilización en el desarrollo de despliegues visuales, iluminación, pinturas, entre otros.

1.2.2. Objetivos Particulares

- Sintetizar micro y nanofósforos por medio de las técnicas de evaporación de solventes y solvo-hidrotermal asistido por microondas respectivamente.
- Caracterizar los micro y nanofósforos por las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía Infrarroja (FTIR) y Fotoluminiscencia (FL).
- Elaborar películas delgadas poliméricas por medio de la técnica de spin coating con la incorporación de micro y nanofósforos.
- Caracterizar las películas por medio de las técnicas de espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis), FTIR y FL, que permitan obtener materiales que posean propiedades adecuadas para la industria optoelectrónica como desarrollo de despliegues visuales, guías de onda e iluminación.

Capítulo 2

Fundamento Teórico

2.1. Principios de Luminiscencia

La luminiscencia es un fenómeno de producción de luz de una substancia sobre excitada con algún tipo de energía. Es distinguida de la incandescencia la cuál es un tipo de emisión de una substancia en virtud de estar a una temperatura elevada. La luminiscencia puede ser considerada una emisión “fría” que involucra dos procesos: 1) La excitación electrónica de un material solido a un estado de energía mayor y 2) emisión subsecuente de fotones debido a su desexcitación [6]

Cuando un material absorbe luz con suficiente energía provoca transiciones electrónicas, así como también cambios en sus estados vibracionales y rotacionales.

La luminiscencia de un material se clasifica en dos procesos de acuerdo a un tiempo característico (τ) después de la absorción de la radiación y la emisión de luz, se llama **fluorescencia** si $\tau < 10^{-8}$ s, esto es, la emisión de luz se detiene tan pronto la fuente de excitación es removida, por otro lado, si $\tau > 10^{-8}$ s, es decir, si dura aproximadamente más que un segundo, a pesar de que la fuente de excitación sea removida, entonces es llamada **fosforescencia** [7, 8].

Se pueden distinguir diferentes tipos de luminiscencia dependiendo de la fuente de excitación. Por ejemplo, si una fuente de luz es utilizada para excitar, el fenómeno es

llamado fotoluminiscencia [6].

2.2. Transiciones Electrónicas Permitidas y Reglas de Selección

Para una red cristalina de N átomos, las funciones de onda electrónicas de cada átomo se comienzan a traslapar debido a la proximidad entre sí y su interacción ocasiona que cada nivel energético se divida en N niveles con energías ligeramente diferentes. Para un sólido macroscópico, N es del orden de 10^{23} , de modo que cada nivel se subdivide en una cantidad muy grande de niveles energéticos espaciados casi continuamente, por lo cual recibe el nombre de banda. Las bandas de energía, llamadas bandas permitidas, están separadas por brechas denominadas bandas prohibidas. El ancho de la banda depende del tipo de átomos y enlace presente en el sólido. Cada banda es designada con una letra (s, p, d, etc.) según el valor del momento angular orbital del nivel energético. Si la banda correspondiente a la capa atómica más externa (ocupada por los electrones de valencia) no se encuentra completamente llena, se le denomina banda de conducción, de forma contraria si está llena, se le denomina banda de valencia y a la banda vacía inmediata se le nombra banda de conducción.

La teoría de bandas permite explicar las diferencias entre metales, semiconductores y aislantes. Para los metales todos los fenómenos ocurren en una banda parcialmente ocupada por electrones, mientras que, para los semiconductores y los aislantes, los fenómenos físicos de interés suceden debido a transiciones electrónicas entre las bandas de conducción y valencia. En los semiconductores y aislantes la luminiscencia ocurre cuando una radiación incidente excita los electrones de la banda de valencia para hacerlos llegar a la banda de conducción. Los electrones excitados se quedan brevemente en los niveles superiores de energía y cuando regresan a la banda de valencia emiten fotones, los cuales generarán luminiscencia si su longitud de onda asociada está en el rango del espectro visible (400-700 nm).

Reglas de Selección

Las transiciones ópticas dentro de la capa 4f surgen debido a la interacción de las componentes eléctrica y magnética de la radiación electromagnética con los electrones f y son por lo tanto transiciones dipolo eléctrico o magnético (ED o MD), respectivamente. La transición dipolo eléctrico puede ser considerada un desplazamiento lineal de carga y su dirección es revertida a través de inversión, significando que tiene paridad impar. La transición dipolo magnético, corresponde a un desplazamiento rotacional de carga, el cual, tras la inversión, no cambia el sentido de rotación y por lo tanto tiene paridad par [9]. Las transiciones permitidas y prohibidas están determinadas por las reglas de selección:

- Regla de selección de Spin: Las transiciones pueden ocurrir si no hay un cambio en la multiplicidad ($\Delta S = 0$), es decir, transición de un estado singlete a singlete o triplete a triplete.
- Regla de selección de Laporte: Debe haber cambio de paridad ($\Delta l = \pm 1$). Las transiciones permitidas son $s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$, $d \rightarrow f$, etc. Las transiciones prohibidas son $s \rightarrow s$, $p \rightarrow p$, $d \rightarrow d$, $f \rightarrow f$, $s \rightarrow d$, $p \rightarrow f$, etc.

Una transición prohibida por spin puede ser permitida si, por ejemplo, un estado singlete se mezcla en alguna medida con un estado triplete, lo cual es posible por acoplamiento spin-orbita. Las transiciones intraconfiguracionales $4f^n$ ($f \rightarrow f$) están prohibidas por la regla de spin, sin embargo, la mayoría de estas transiciones son parcialmente permitidas debido al carácter dipolar eléctrico resultante de la combinación de los orbitales 4f con algunos orbitales de diferente paridad (5d), esto último debido a las componentes desiguales del campo cristalino que se presentan cuando un ion de tierra rara ocupa un sitio cristalográfico sin simetría de inversión [9].

Símbolos de término de nivel de energía

Es usual describir la configuración de átomos tipo hidrógeno o iones, con solo un electrón en términos de los números cuánticos n (nivel energético), l (momento angular), m_l (momento magnético) y s (spin). En átomos polielectrónicos y iones, el cambio y emparejamiento de energías lleva a diferentes configuraciones o microestados, con diferentes

energías, los cuales son descritos con nuevos números cuánticos, el número cuántico L de momento angular orbital total, el momento angular orbital magnético total M_L , y el momento angular de spin total S , frecuentemente indicado como la multiplicidad de spin ($2S+1$). En el caso de elementos pesados, como lo son los lantánidos, el acoplamiento del spin y el momento angular es visto, y un número cuántico adicional (J) es utilizado, el acoplamiento de spin-orbita o número cuántico de Russell-Saunders. Símbolos de término con la forma $^{2S+1}L_J$, resumen la información de los números cuánticos y son asignados para describir los microestados individuales. Para un átomo polielectrónico o ion con i electrones,

$$\begin{aligned}
 L &= \sum_i l_i, & M_L &= -L, \dots, L \\
 S &= \sum_i s_i, & s_i &= 1/2 \\
 J &= L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|
 \end{aligned}$$

Ya que se permiten muchas combinaciones de electrones y por tanto muchos microestados están presentes, se siguen las reglas de Hund para determinar el estado base. El estado base tendrá la multiplicidad de spin más grande y la multiplicidad orbital más grande correspondiente al valor de L más grande. Además, si S y L son iguales para dos estados, el estado base será el que corresponda al valor más grande de J , si la capa de electrones está llena más de la mitad (multiplete invertido) y el valor más pequeño de J , si el orbital está lleno menos de la mitad (multiplete regular) [9].

2.3. Diagrama de coordenada configuracional

En una red cristalina donde se encuentran incorporados los centros luminiscentes, estos se encuentran oscilando, formando una red de vibraciones. En 1936 Von Hippel propuso un modelo que permite describir cualitativamente los espectros de absorción y emisión del proceso luminiscente mediante un diagrama en el cual se representan las curvas de energía potencial para el estado base y excitado del centro luminiscente en función de la distancia

2.3. DIAGRAMA DE COORDENADA CONFIGURACIONAL

internuclear denomina modelo de Coordenada Configuracional (CC), el cual describe los modos de vibración del centro luminiscente involucrado.

Este modelo está basado en dos aproximaciones, la primera llamada aproximación adiabática o Born-Oppenheimer; donde se considera que el ion se mueve muy lentamente en comparación con los electrones de valencia, por lo que el movimiento electrónico tiene lugar cuando el núcleo tiene una posición prácticamente fija, es decir, el electrón se mueve sin percibir cambio alguno en la posición del núcleo. Esta aproximación resulta muy razonable, puesto que el núcleo es mucho más pesado que los electrones y, por lo tanto, se mueve a una escala de tiempo mucho menor. La segunda aproximación considera un solo modo vibracional en lugar de todos los modos posibles de la red.

El modelo de CC consiste en considerar que el ion **A** se encuentra acoplado a la red vibracional con lo que los iones **B** que lo rodean, los cuales vibraran alrededor de este afectando los estados electrónicos del ion **A**, además si consideramos que este se encuentra en reposo, y que los iones circundantes se mueven en fase, es decir que se acercan y alejan al mismo tiempo, esto dará como resultado un sistema simétrico, como se muestra en la figura 2.1.

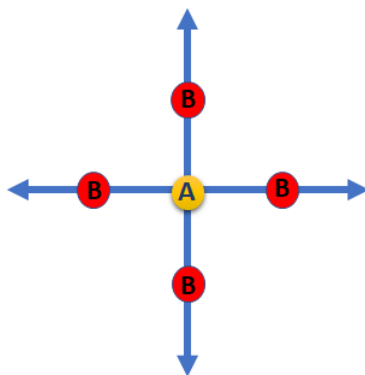


Figura 2.1: Sistema vibracional simétrico.

El diagrama de coordenada configuracional para este modo vibracional se presenta en la figura 2.2 mediante una gráfica de energía (E) contra la distancia entre los iones (r), debido a que este es el parámetro estructural y es el que se modifica durante las vibraciones.

El diagrama describe curvas que representan las interacciones entre fuerzas atractivas

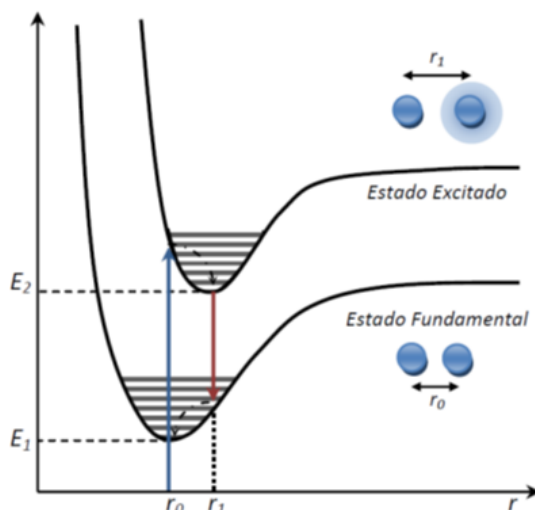


Figura 2.2: Diagrama de coordenada configuracional (Tomado de [10]).

y repulsivas que se suponen unen al centro luminiscente con los iones de su alrededor en el sólido, la forma parabólica de las curvas es debido a que la energía es una función cuadrática del desplazamiento de la posición de equilibrio y están relacionados con la ley de Hooke, donde la fuerza restauradora es proporcional al desplazamiento dada por la ecuación 2.1.

$$F = -k(r_1 - r_0) \quad (2.1)$$

La energía potencial dependiente de la distancia r entre el centro luminiscente y los iones está dada por la ecuación 2.2.

$$E = \frac{1}{2}k(r_1 - r_0)^2 \quad (2.2)$$

Donde r_0 es la distancia de equilibrio en el estado base (mínima distancia) en la parábola. Este sistema representa un problema en la microescala, no es posible resolverlo utilizando únicamente la mecánica clásica, sino que también se necesita de un enfoque desde la mecánica cuántica, por ello es necesario resolver la ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico simple. La solución nos lleva a obtener los niveles de energía permitidos dentro de la parábola, descrita por la mecánica clásica por la ecuación 2.3.

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) \lambda \nu \quad (2.3)$$

Donde n es el número cuántico principal y ν es la frecuencia del oscilador armónico.

En la figura 2.2 la distancia r_0 corresponde al estado fundamental, r_1 es la distancia del estado excitado, este modelo puede ser usado para describir las transiciones electrónicas de las impurezas en una red cristalina como se muestra en la figura 2.3 donde **A** es la posición de equilibrio para el estado fundamental del centro luminiscente, si este absorbe energía, pasara al estado excitado en la posición **B**. La transición de **A** \rightarrow **B**, ocurre en un tiempo menor comparado con el tiempo necesario para que el núcleo del centro luminiscente se mueva apreciablemente en la red (lo que se conoce como principio de Franck-Condon). Posteriormente el centro ha alcanzado el estado **B**, se relaja hacia la posición **C** de equilibrio del estado excitado, cediendo el exceso de energía en forma vibracional a la red. En cuanto el centro ha alcanzado la posición de equilibrio en el estado excitado, puede regresar al estado fundamental en la posición **D** por medio de la emisión de energía como fotones. Finalmente, en **D**, el centro se relaja hacia la posición de equilibrio **A** y cede de nuevo su energía en forma fonónica.

El diagrama de coordenada configuracional nos explica porque existe una diferencia de energía, y por tanto de longitud de onda λ entre la radiación absorbida y emitida, esto debido a perdidas por relajación que se transforman en vibraciones fonónicas. La diferencia de energía se conoce como “*corrimiento de Stokes*” y puede proporcionar información sobre la interacción entre el ion activador y los iones vecinos. Las transiciones del nivel vibracional más bajo del estado fundamental al nivel vibracional más bajo del estado excitado se conocen como línea de cero-fonón, las líneas de absorción y emisión ocurren a la misma frecuencia. En el espectro de absorción habrá una banda correspondiente a las transiciones eléctricas cuyas energías son más altas que la línea de cero-fonón. En los espectros de emisión habrá una banda correspondiente a las transiciones de más baja energía que dicha línea. Los picos aparecen lejos de la línea cero-fonón debido a las diferencias \mathbf{R}_0 y \mathbf{R}_1 [11].

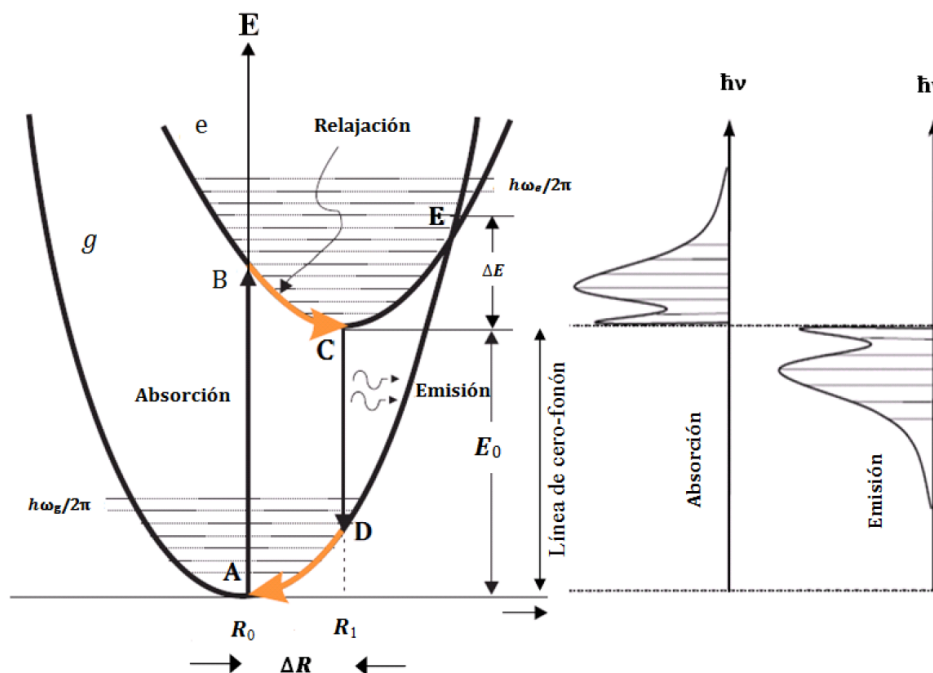


Figura 2.3: Proceso de luminiscencia considerando el modelo de coordenada configuracional (Tomado de [8]).

2.4. Lantánidos y Diagrama de Dieke

Los elementos lantánidos (Ln) o tierras raras, pertenecen al periodo 6 de la tabla periódica. Seguido del lantano (La) en la serie, para el rango de número atómico (Z) de $Z = 58-71$, su capa 4f es llenada sucesivamente. La mayoría de los lantánidos exhiben estado de oxidación 3+ como el estado estable con unos pocos existentes como iones divalentes (Sm, Eu, Yb) y trivalentes (Ce, Pr y Tb). El radio iónico de los lantánidos reduce con un incremento en el número atómico. La tendencia de reducción de tamaño en los lantánidos con el incremento en el número atómico es conocido como contracción lantánida y surge debido al incremento progresivo en la atracción por el núcleo, esto por el débil blindaje de los electrones 4f causado por su forma complicada de orbitales.

El origen de la luminiscencia en los iones Ln^{3+} surge debido a transiciones intra-configuracionales con su capa 4f. Sus capas 4f están blindadas por orbitales 5s y 5p llenos, y por consiguiente sus características de absorción y emisión no son influenciadas por su entorno ligando. Exhiben líneas espectrales agudas similares a las de átomos libres o iones con alta pureza de color. Más aún, los iones Ln^{3+} exhiben bajo coeficiente de absorción

molar pero largo tiempo de vida luminiscente, ya que las transiciones involucradas conservan la paridad y por tanto están prohibidas según la regla de selección de Laporte. Sin embargo, estas transiciones pueden ocurrir a través de mezcla con transiciones permitidas $4f^{N-1} \rightarrow 5d^1$ [6].

Diagrama de Dieke

La interpretación del espectro luminiscente y de absorción de los iones Ln en cristales, está basado en mediciones espectrales sistemáticas, realizadas para la red cristalina de cloruro de lantano (LaCl_3). Tales mediciones fueron reportadas en un diagrama en 1968 por Dieke et al., el cual muestra la energía de los estados $^{2S+1}L_J$ para los iones Ln en LaCl_3 . El centro de gravedad de cada multiplete da la localización aproximada del nivel energético $^{2S+1}L_J$ del ion libre correspondiente, el ancho de cada estado indica la magnitud del desdoblamiento de los niveles de energía debido al campo cristalino.

El centro de gravedad y la energía de desdoblamiento pueden variar cuando el ion es incorporado a redes cristalinas diferentes a LaCl_3 . En la actualidad el diagrama de Dieke se emplea como guía para predecir la longitud de onda de una determinada transición debida a la presencia de un ion Ln en una red cristalina anfitrión cualquiera.

La probabilidad de una emisión radiativa directa de un nivel energético excitado de un ion Ln, está fuertemente relacionado con la separación energética entre niveles cercanos, dicha separación es llamada energía de la banda prohibida. En la figura 2.4 se muestra el Diagrama de Dieke.

2.5. Fósforos

En las últimas décadas, se ha dado mucho énfasis a los materiales de tamaño nanométrico debido a sus propiedades únicas físicas, químicas, ópticas, electrónicas y magnéticas cuando son comparados con materiales en bulto. Sus propiedades varían drásticamente con la variación de tamaño, haciéndolos materiales adecuados para diversas aplicaciones tecnológicas e industrial. Entre las diferentes nanopartículas (NPs), nanofósforos han aparecidos como candidatos prometedores para la industria de la iluminación y óptica. Estos

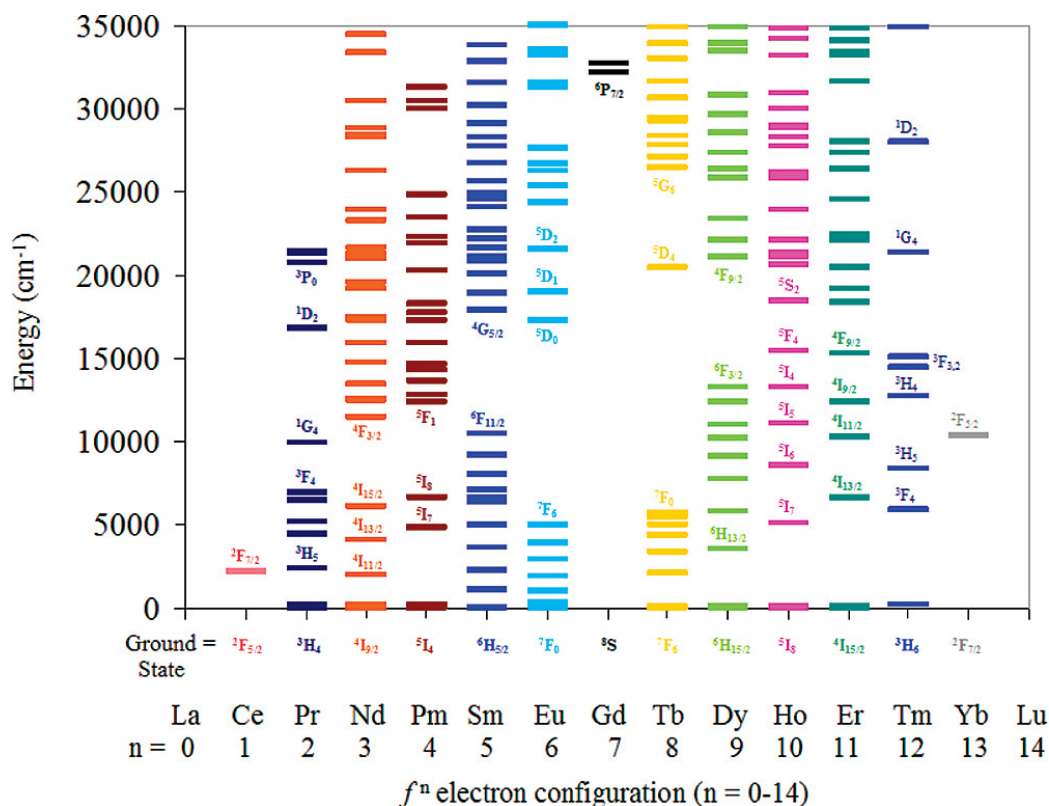


Figura 2.4: Diagrama de Dieke para iones lantánidos (Ln) (Tomado de [12]).

nanomateriales son ampliamente usados para la manufactura de diferentes dispositivos optoelectrónicos, diodos emisores de luz (LEDs), bio-sensores y aplicaciones biomédicas. En la industria de la iluminación, la demanda de diodos emisores de luz ha incrementado significativamente debido a su largo tiempo de vida, tamaño compacto, bajo poder de consumo, amigable con el medio ambiente, bajo costo de manufacturación, intensa emisión, etc., por encima de otras fuentes convencionales de dispositivos emisores de luz. Los fósforos son los materiales luminiscentes que dan emisión en la región visible cuando ellos son iluminados por radiaciones ultravioleta (UV), haz de electrón, visible e infrarrojo. Algunos materiales actúan como materiales luminiscentes por si mismos y emiten radiaciones. Sin embargo, la emisión espectral producida por ellos es generalmente amplia y difusa con bajos valores de coordenadas CIE (Comision Internationale de l'Eclairage), correlacionados con temperatura de color (CCT), y el índice de representación del color (CRI). Por lo contrario, algunos materiales requieren el uso de dopantes que actúan como materiales luminiscentes. Los dopantes son impurezas/iones agregados intencionalmente los cuales son incorporados en el sistema para obtener propiedades luminiscentes deseadas. Los fósforos

consisten de dos componentes básicos, uno es la matriz anfitrión y el otro es el dopante. La matriz anfitrión puede ser cualquier óxido, borato, sulfato, fosfato o aluminato. Existen algunas condiciones para ser un buen material anfitrión como una estructura cristalina estable, baja energía fonónica, estabilidad química y térmica, amplio bandgap, etc. Los dopantes pueden ser cualquiera de los metales de transición o iones de tierras raras. Los metales de transición generalmente consisten en Mn, Cr, Cu, etc., y las transiciones son debidas a los electrones del orbital d. Los iones de tierras raras incluyen Gd, Ho, Eu, Dy, Sm, Yb, etc. y las transiciones son debidas a las transiciones f-f. La emisión en fósforos puede ocurrir por tres fenómenos, es decir, down-conversion (DC), up-conversion (UC), y down-shifting (DS) [13].

La incorporación de fósforos a una escala nanométrica conteniendo iones de tierras raras dentro de una matriz polimérica ha atraído la atención de investigadores porque esta propuesta aborda materiales compuestos con propiedades fotoluminiscentes mejoradas (PL) y una combinación única de diferentes características lo que permite aplicaciones multifuncionales. Además, estos materiales nanocompuestos proporcionan buena estabilidad térmica, fuerza mecánica, y propiedades ópticas excelentes al lado de flexibilidad y la habilidad de formar películas delgadas o recubrimientos. Prakash et al. prepararon y caracterizaron películas poliméricas nanocompuestas a partir de nanopartículas de $ZnO:Tb^{3+}$ y una solución de poliestireno (PS) en tolueno donde encontraron que al incrementar la concentración del nanofósforo, a su vez aumentaron las propiedades PL de las películas nanocompuestas [14]. Martínez-Ávila et al. sintetizaron y caracterizaron fósforos de Gd_2O_3 dopados con iones de Ho^{3+} , Yb^{3+} , y Li^+ , incorporándolos a películas de polimetilmetacrilato (PMMA) donde obtuvieron películas con excelente transparencia y propiedades luminiscentes UC [3].

2.6. Óxido de Gadolinio (Gd_2O_3)

Entre los diversos óxidos de lantánidos, Gd_2O_3 (también conocido como gadolinia) es una excelente matriz anfitrión para el dopaje de muchos iones de tierras raras y metales de transición. Gd_2O_3 existe en tres formas polimórficas, hexagonal ($P\bar{3}m1$), monoclinica ($C2/m$) y cúbica ($Ia\bar{3}$). La estructura estable a temperatura ambiente de Gd_2O_3 es cúbica.

Cambia a su fase monoclinica cuando se calienta por encima de 1250°C y a fase hexagonal más allá de 2400°C. Las estructuras estables más reportadas a temperaturas bajas son cúbicas y monoclinicas. La estructura cúbica tiene dos sitios de simetría y la estructura monoclinica tiene tres sitios de simetría. Gd_2O_3 tiene una elevada estabilidad química y térmica, no toxicidad, naturaleza no higroscópica, la energía fonónica de la matriz de Gd_2O_3 es alrededor de 600 cm^{-1} , la cual es mucho más baja que el Al_2O_3 (870 cm^{-1}) y SiO_2 (1100 cm^{-1}) pero superior a la de Y_2O_3 ($300\text{-}380\text{ cm}^{-1}$) [4]. De hecho, la fase cristalina de Gd_2O_3 más importante en aplicaciones tecnológicas es la fase cúbica, que se puede obtener en el rango de temperatura de 600 a 1200°C., además posee una constante dieléctrica elevada, amplio bandgap (5.8 - 6.4 eV) y alto índice de refracción. Es un candidato prometedor para muchas aplicaciones tales como tubos de color de televisión, dispositivos electroluminiscentes, pantallas de emisión de campo (FDPs), biosensores, bioetiquetas, agentes de contraste MRI, etc. Otras aplicaciones de Gd_2O_3 , incluyen su uso como aditivo en diversas cerámicas. El Gd_2O_3 es similar al sesquióxido de Y_2O_3 , el cual es comercialmente usado en varias aplicaciones fotónicas, pero el Gd_2O_3 no se usa mucho para aplicaciones luminiscentes. El Gd_2O_3 es un material luminiscente intrínseco y emite en las regiones UV y visible. Los iones Gd^{3+} actúan como centros luminiscentes y durante la excitación de la red Gd_2O_3 dopada, los iones Gd^{3+} también entran en el estado excitado y dan lugar a los picos de emisión correspondientes a las transiciones Gd^{3+} . Sin embargo, este efecto no es muy pronunciado con dopaje con tierras raras, algunos picos debido al anfitrión aparecen lo cual causa la disminución en la pureza del color de los dopantes [13].

En la literatura existen diversas rutas de síntesis de fósforos de Gd_2O_3 dopados y no dopados como métodos de combustión, de estado sólido, solvotermal/hidrotermal, coprecipitación, sol-gel, entre otros., en donde la mayoría describen dos formas estables cúbica y monoclinica (Figura 2.5). Las rutas químicas húmedas y método de difusión en estado sólido dan como resultado la formación de fósforos de fase cúbica Gd_2O_3 . Sin embargo, los productos iniciales de la ruta química húmeda no son generalmente óxidos, pero si recocidos a altas temperaturas, resultando en la formación de nanopartículas de Gd_2O_3 cúbicas. La fase monoclinica de Gd_2O_3 es generalmente obtenida a través del método de combustión. Se ha encontrado que la fase cúbica existe a bajas temperaturas, y la estructura monoclinica a altas temperaturas. La transformación de cúbica a monoclinica sucede al calentar por encima de 1250°C. La temperatura de liberación de gases en el caso de la

ruta de combustión es tan alta que la fase monoclinica es más favorecida. En algunos casos, la fase cúbica también se forma junto con la fase monoclinica la cual se puede eliminar con el recocido.

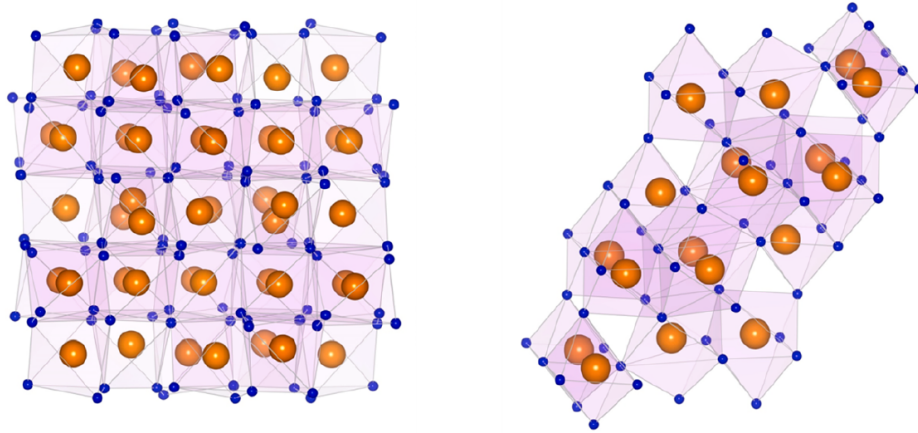


Figura 2.5: Estructura cúbica (izquierda) y monoclinica (derecha) de Gd_2O_3 (Tomado de [13]).

El Gd_2O_3 cúbico tiene dos sitios cristalográficos no equivalentes, es decir, sitio 24d con simetría C_2 (no centrosimétrico) y sitio 8b con simetría S_6 (centrosimétrico), ambos están en coordinación octahedral. En el sitio C_2 , el catión central está presente junto con dos vacancias oxígeno en la cara diagonal del cubo, mientras que en el sitio S_6 las vacancias oxígeno están presentes a lo largo de la diagonal del cuerpo. Estos sitios están presentes en la razón 3:1, es decir, 75 % de los iones Gd^{3+} ocupan simetría C_2 y 25 % de los iones ocupan simetría S_6 . El sitio C_2 posee simetría de no inversión y el sitio S_6 tiene simetría de inversión. En el caso de Gd_2O_3 cúbico, la emisión se origina del sitio C_2 ya que este sitio tiene estadísticamente mayor probabilidad de ocupancia y no posee centro para inversión. Cuando los dopantes están ocupando el sitio C_2 , conducen a transiciones hipersensibles (elevada dependencia en la simetría local de iones dopantes en la red anfitrión), mientras el sitio de ocupación en S_6 conduce a transiciones insensibles (insensibles a la simetría local). En el caso de Gd_2O_3 monoclinico, hay tres sitios no equivalentes, a saber, A, B y C con simetría C_2 . En estos sitios, iones Gd^{3+} tienen siete veces de coordinación de simetría. La coordinación de dos iones Gd^{3+} pueden ser descritos por los seis oxígenos en los vértices de un prisma trigonal y el séptimo oxígeno a lo largo de la normal a la cara. El tercer ion de Gd^{3+} está en el medio del octaedro distorsionado con el séptimo oxígeno a una larga distancia. La representación de varios sitios en el caso de Gd_2O_3 cúbico y monoclinico se

muestran en la figura 2.6.

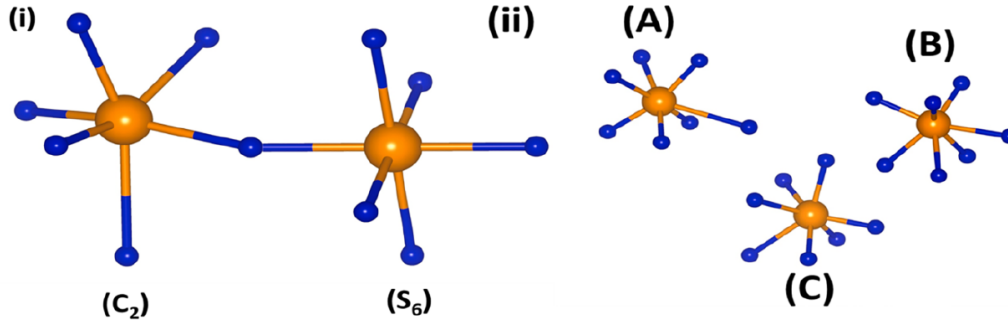


Figura 2.6: (i) Sitios en Gd_2O_3 cúbico y (ii) sitios en Gd_2O_3 monoclinico (Tomado de [13]).

El Gd_2O_3 es una red anfitrión prometedora para que varios iones de dopaje exhiban diferentes fenómenos de luminiscencia, esto es: down-conversion, down-shifting y up-conversion debido a la eficiencia de transferencia de energía. El Gd_2O_3 es una matriz apropiada para el dopaje de tierras raras debido a la similitud en el radio iónico, carga, estabilidad química y térmica. Además, la intensidad de la emisión espectral depende de muchos factores como, fase (cúbica o monoclinica), ruta de síntesis, morfología, concentración de dopaje, etc. El Gd_2O_3 exhibe por sí mismo fenómeno de luminiscencia intrínseca cuando este es irradiado bajo luz UV. Los picos de emisión en Gd_2O_3 sin dopar se observan en la región UV y visible. Sin embargo, dopado con iones de tierras raras conducen a picos de emisión agudos, distintos e intensos en la región visible e infrarrojo cercano.

Sin embargo, para estudiar el comportamiento de emisión en Gd_2O_3 monoclinico puro y cúbico, Tamrakar et al. sintetizaron estas dos formas mediante métodos vía estado sólido y de combustión. Gd_2O_3 sintetizado por método vía estado sólido tuvo una fase cúbica, mientras que fue monoclinico cuando se sintetizaba vía método combustión. El espectro de excitación ($\lambda_{emi} = 515$ nm) de Gd_2O_3 monoclinico consistió de picos a 249 nm y 254 nm (${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{J/2}$), 268 nm y 275 nm (${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{7/2}$) mientras, el espectro de excitación de Gd_2O_3 cúbico consistió de picos centrados en 232, 248, 254 y 275 nm. Fue encontrado que el espectro de emisión de ambos cúbico y monoclinico de Gd_2O_3 consistió de picos en la región UV y azul tenue, verde y bandas de rojo en la región visible. La aparición de la banda en la región UV fue atribuida a la recombinación radiativa de hueco y electrones en Gd_2O_3 y aquellos en la región visible fueron atribuidos a los defectos superficiales tales como Schottky y Frenkel. La ligera diferencia en la posición de estas bandas fue debido

a los diferentes parámetros de red en diferentes estructuras. También, se encontró que la intensidad de emisión en Gd_2O_3 cúbico fue más alta que Gd_2O_3 monoclinico. Lo mismo se puede encontrar en el caso de fósforos Gd_2O_3 dopados, es decir, se encontraron mejores propiedades de emisión en la fase cúbica. Las transiciones de excitación y emisión de iones de Gd^{3+} en fósforos de Gd_2O_3 se muestran en la figura 2.7. Las coordenadas CIE de Gd_2O_3 monoclinico y cúbico fueron determinadas como (0.207, 0.206) y (0.29, 0.29), respectivamente correspondiendo a la emisión blanco azulado.

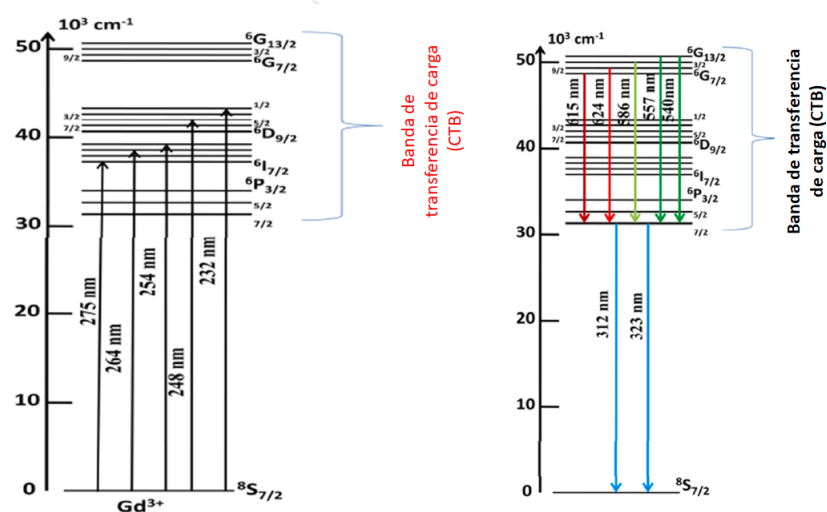


Figura 2.7: Diagrama de nivel de energía para transiciones de excitación de iones Gd^{3+} en Gd_2O_3 (izquierda) y diagrama de nivel de energía para transiciones de emisión de iones Gd^{3+} en Gd_2O_3 (derecha) (Tomado de [13]).

Fósforos de Gd_2O_3 cuando son dopados con iones Tb^{3+} , las transiciones radiativas $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ alrededor 480-500 nm, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ alrededor 535-560 nm, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ alrededor 575-585 nm, y $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ alrededor 610-622 nm, son observadas. Las transiciones en el rango de 535 a 560 nm se encuentran en la región de emisión verde y son transiciones hipersensibles.

Ansari et al. llevo a cabo el espectro fotoluminiscente de fósforos $Gd_2O_3:Tb^{3+}$. Bajo excitación a 325 nm, el espectro PL consistió de picos localizados en la región 480-505 nm, 535-560 nm, 577-600 nm, 610-630 nm, 650-670 nm, 675-700 nm y 700-715 nm correspondiendo a las transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4,3,2,1,0}$ de iones terbio, respectivamente. La banda de emisión a 535-560 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) fue encontrada como la más dominante entre los otros picos.

En otro estudio, Xu et al. reportaron la emisión característica de microbarras de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$. A $\lambda_{emi} = 542$ nm, el espectro de excitación consistió de dos bandas (a 258 y 312 nm) con una máxima intensidad a 258 nm, debido a las transiciones del estado fundamental (7F_6) de la configuración $(4f)^8$ del Tb^{3+} a los diferentes estados excitados de la configuración $(4f)^7 5d$. Bajo excitación de 258 nm, el espectro de emisión consistió de picos a 488 nm (región azul), 542 nm (región verde), 586 nm (región rojo-naranja), y 619 nm (región rojo) correspondiendo a las transiciones ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{6,5,4,3}$ de iones terbio. El pico de emisión a 542 nm fue el más intenso. El valor de tiempo de vida de microbarras de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ fue encontrado de 1.06 ms [13].

Los fósforos de Gd_2O_3 han sido ampliamente estudiados para dispositivos de aplicaciones optoelectrónicas como pantallas de emisión de campo, diodos emisores de luz, lámparas fluorescentes, centelladores de rayos X y tubos de rayos catódicos. La ventaja de usar estos fósforos sobre los basados en sulfuro es que son amigables con el medio ambiente y estables contra cambios termales. Ghosh y Luwang reportaron un estudio de la detección de iones de Fe^{3+} , Cr^{3+} y Cu^{2+} en agua, utilizando nanopartículas de fósforos de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ sintetizados por ruta química húmeda. Los fósforos de Gd_2O_3 exhiben un medio luminiscente y paramagnético, lo cuál ha sido usado para bio-imagen, agentes de contraste de imagen de resonancia magnética y entrega de fármacos. Shi et al. sintetizaron fósforos de Gd_2O_3 huecos mesoporosos y los utilizaron para el estudio de la entrega de fármacos DOX (clorhidrato de doxorrubicina). Hallaron una eficiencia en la carga del fármaco del 98.6% y 310 μg fueron cargados por miligramo, la alta eficiencia de carga fue atribuida al enlace entre los iones Ln^{3+} y el DOX [13].

2.7. Óxido de Hafnio (HfO_2)

En la naturaleza el hafnio (Hf) se encuentra en 190 ppm de la corteza terrestre y se encuentra junto con el Circonio (Zr), siendo muy difíciles de separar. Las principales menas son badeleyita (ZrO_2), circón ($[\text{Zr},\text{Hf}]\text{SiO}_4$, <2% Hf) y alvita ($[\text{Zr},\text{Hf}]\text{SiO}_4\text{XH}_2\text{O}$, <2% Hf).

La química del Hf (IV) es la más conocida, en haluros HfX_4 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Poseen estructuras infinitas (cadena de octaedros que comparten extremos) pero los vapores con-

tienen moléculas tetraédricas. Los cloruros, bromuros y yoduros son solubles en agua, pero se hidrolizan a MOX_2 . Los óxidos de Hf (IV) se obtienen por combinación directa de los elementos o por calentamiento de HfCl_4 con H_2O seguido de deshidratación. Los óxidos blancos son isoestructurales y adoptan estructuras extendidas en las cuales los centros de Hf tienen coordinación 7.

El óxido de hafnio HfO_2 (hafnia, dióxido de hafnio) es un compuesto inorgánico absolutamente inerte, que solo reacciona con bases fuertes y ácidos. Es ampliamente utilizado por su dureza y estabilidad térmica, también se han explorado sus propiedades ópticas, como alta densidad cristalográfica ($\sim 10 \text{ g/cm}^3$), alto índice de refracción (~ 2), así como bajas pérdidas ópticas y de dispersión [15], transparencia extendida en un amplio rango espectral (UV a infrarrojo medio) [16]. La cristalización del HfO_2 puede ser en tres diferentes fases, monoclinica, tetragonal y cúbica. La fase monoclinica polimorfa es estable solo a temperatura ambiente y presión estándar, mientras que la estabilización de la fase tetragonal y cúbica requiere temperaturas de 1720 y 2600° C respectivamente [17]. La figura 2.8 muestra las estructuras cristalinas del HfO_2 , las cuales fueron obtenidas mediante el software VESTA.

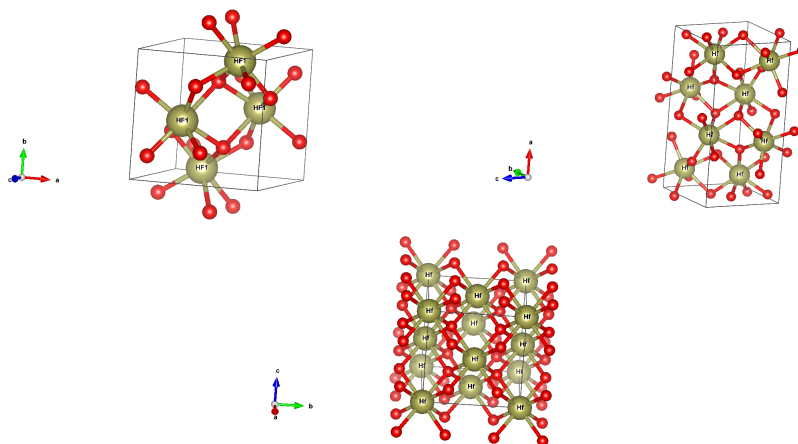


Figura 2.8: Estructura monoclinica (izquierda), tetragonal (derecha) y cúbica (abajo) de HfO_2 (Imágenes producidas usando el software VESTA).

Es posible lograr una estabilización de la fase cúbica debido a la incorporación de iones trivalentes en la red cristalina. Varios estudios mencionan que el cambio de fase debido a la incorporación de iones trivalentes es estabilizado por la generación de vacancias de oxígeno estructural por compensación de carga [18, 19]. Sin embargo, en algunos trabajos se ha reportado la estabilización de fase cubica sin usar dopantes al sintetizar las partículas

en un medio más reductivo [19, 20, 21].

En los últimos años, el HfO_2 ha sido ampliamente investigado como un material alternativo para reemplazar el dióxido de silicio (SiO_2) empleado en sistemas dieléctricos de compuerta de dispositivos microelectrónicos. Además, este material tiene un amplio potencial para la fabricación de transistores metal-óxido-silicio complementarios con dimensiones pequeñas y/o cristales líquidos debido a su constante dieléctrica K elevada, relativamente baja corriente de fuga, amplio band gap (5.70 eV), buena estabilidad térmica, y alta transparencia. Recientemente, diferentes materiales de partículas de tamaño nanométrico han sido embebidos dentro de la matriz de HfO_2 a mejorar las propiedades eléctricas y interfaciales de capacitores metal-óxido-semiconductor [22].

Las propiedades ópticas del HfO_2 puro o dopado se han centrado principalmente en las mediciones de fotoluminiscencia, cátodoluminiscencia y centelleo. Por ejemplo, Rastorguev et al. realizaron ambas mediciones de fotoluminiscencia y cátodoluminiscencia en películas de HfO_2 depositadas y en aquellas tratadas térmicamente a 800°C durante 30 min. Las dos bandas anchas de PL detectadas en estas películas fueron atribuidas a los excitones auto-atrapados debido a la presencia de vacancias de oxígeno. Chang et al. reportaron sobre el comportamiento PL de nanocristales de germanio embebidos en estructuras HfO_2 y HfAlO . Las diferencias observadas entre los espectros de PL de estas dos muestras fueron explicadas por la barrera de confinamiento cuántico. Taniguchi et al. observaron en nanopartículas de HfO_2 dopadas con Eu^{3+} una amplia banda de fotoluminiscencia (PL) que cubría desde el ultravioleta hasta la región visible del espectro electromagnético, así como las transiciones características de los iones Eu^{3+} . De acuerdo con estos autores, la banda ancha de PL se origina a partir de la recombinación de electrón-hueco vía centros de defectos superficiales. Además, Ni et al. describieron que las emisiones PL de las películas de HfO_2 están controladas por la concentración de vacancias de oxígeno dentro de la red [22].

La literatura ha reportado la preparación de HfO_2 puro o dopado (nanopartículas, polvos, o películas) por diferentes rutas de síntesis, incluyendo principalmente: alcóxido en solventes no acuosos, sol-gel no hidrolítico, fundición de solvente con oxo-clusters, sol-gel no acuoso con deposición de capa atómica, hidrotermal convencional (CH), hidrotermal asistida por ultrasonido, deposición de láser pulsado, química asistida por plasma deposi-

ción de vapor y solvotermal, entre otros [22].

En adición, las nanopartículas de óxidos de metales de transición binarios como el TiO_2 , ZnO , HfO_2 y ZrO_2 están siendo explotados para aplicaciones potenciales como fotocatalisis, centelladores, anfitrión activa para iones lantánidos, fósforos de rayos X, entre otros. LeLuyer et al. reportaron polvos de HfO_2 dopados con Eu^{3+} e Y, sintetizados por medio de proceso sol gel. El espectro de emisión presentó una banda amplia de 400 a 600 nm. La composición mas favorable obtenida exhibió una eficiencia de centelleo al rededor de 3.8 veces la del polvo comercial estandar BGO [23]. En estudios más recientes realizados por Kumar, S. et al., reportaron nanofosforos de HfO_2 codopados con Dy y Sm para ser utilizados para detección de huellas dactilares latentes en sitios de crimen. Debido a las excelentes emisiones, los nanofosforos mostraron una buena selectividad y resolución sobre multiples superficies como vidrio flotado y papel aluminio [24].

2.8. Polímeros y luminiscencia

Como menciona Raichev, R. et al. [25] los polímeros son macromoléculas generalmente de composición orgánica, con una masa molecular promedio mayor de 10 000 g/mol formadas por la repetición de monómeros. La polimerización es el procedimiento de elaboración de un polímero a partir de sus monómeros. Diversas formas de clasificación de polímeros de acuerdo con Raichev, R. et al. son las siguientes:

1. De acuerdo con su origen: naturales: semisintéticos, transformación de polímeros naturales como nitrocelulosa, caucho vulcanizado; sintéticos a partir de monómeros.
2. De acuerdo con su mecanismo de polimerización: por condensación; adición; formados por etapas (por ejemplo, poliuretanos); reacción en cadena.
3. De acuerdo con su composición química: orgánicos conformados por una cadena principal de átomos de carbono (C); vinílicos (cadena exclusivamente de átomos de carbono); poliolefinas (polietileno y polipropileno); polímeros estirénicos (poliestireno y caucho estireno butadieno); polímeros vinílicos halogenados (PVC y PTFE), acrílicos (PMMA); polímeros orgánicos, no vinílicos, los cuales además de carbono, tienen átomos de oxígeno y nitrógeno en su cadena principal: poliésteres, poliamidas,

poliuretanos; polímeros inorgánicos: basados en azufre (por ejemplo, polisulfatos), en silicio (por ejemplo, silicona).

4. Conforme sus aplicaciones: elastómeros, plásticos, fibras, recubrimientos y adhesivos.
5. Conforme su reacción hacia el calor: (a) termoplásticos (polietileno, polipropileno, PVC) y (b) termoreactivos (termoestables). Los polímeros del primer grupo se ablandan y derriten cuando se calientan, y al enfriarse se solidifican de nuevo, restableciendo sus propiedades iniciales. Sin embargo, los polímeros termoreactivos (a base de fenolformaldehida, resina epoxi, poliésteres) durante su calentamiento sufren cambios químicos relacionados con la formación de una estructura tridimensional, debido a la cual pasan a un estado irreversible sin derretirse (termoestable).

Todos los polímeros poseen propiedades fisicoquímicas y tecnológicas muy valiosas, algunas de sus características más importantes son las siguientes:

- Baja densidad: frecuentemente en el rango de 1 300-1 500 kg/m³, aunque, el polietileno tiene 920 kg/m³ y el politetrafluoretileno (PTFE) 2 300 kg/m³.
- Alta resistencia mecánica: algunos polímeros superan por su resistencia a muchos metales.
- Aislamiento térmico y eléctrico.
- Hidroaislamiento y muy baja absorción de agua.
- Aislamiento de sonido.
- Propiedades adhesivas de alto nivel.
- Alta resistencia química a ácidos, bases y solventes.
- Una desventaja de la mayor parte de los polímeros es su relativa baja resistencia al calor, y especialmente, a una combinación de calor, luz y oxidantes.

Los polímeros se pueden sintetizar de manera sencilla, lo cual es la principal ventaja para el desarrollo de aplicaciones de dispositivos luminiscentes y optoelectrónicos como mecanismos de acción láser, transmisiones de comunicación óptica y amplificadores de fibra óptica [26].

Las tecnologías de iluminación y visualización son campos de aplicación clásica de materiales luminiscentes. Una manera ventajosa para promover su uso en el diseño de materiales fósforos aplicativos es su incorporación dentro de una matriz estable y rígida. Por lo tanto, entidades inorgánicas embebidas dentro de matrices poliméricas se han convertido en un campo de investigación intenso que lleva a nuevos materiales funcionales que combinen las propiedades de especies inorgánicas (es decir, magnéticas, electrónicas y ópticas) con la procesabilidad de polímeros. Un gran desafío en la preparación de tales materiales es la prevención de separación de fase y agregación de las especies inorgánicas en la matriz anfitrión. Muchas estrategias, tales como la generación in situ, encapsulación surfactante, o funcionalización con una unidad (es) monoméricas polimerizables se han explorado para evitar estos problemas [27].

La selección de los polímeros empleados en el estudio realizado en este trabajo, los cuales son polimetilmetacrilato (PMMA) y poliestireno comercial (PS), es debido a que son clasificados como termoplásticos de acuerdo con su respuesta mecánica frente a temperaturas elevadas. Los termoplásticos se ablandan al calentarse (a veces se funden) y se endurecen al enfriarse (estos procesos son totalmente reversibles y pueden repetirse). Estos materiales normalmente se fabrican con aplicación simultánea de calor y de presión. A nivel molecular, a medida que la temperatura aumenta, la fuerza de los enlaces secundarios se debilita (porque la movilidad molecular aumenta) y esto facilita el movimiento relativo de las cadenas adyacentes al aplicar un esfuerzo. La degradación irreversible se produce cuando la temperatura de un termoplástico fundido se eleva hasta el punto de que las vibraciones moleculares son tan violentas que pueden romper los enlaces covalentes [28].

El PMMA es un termoplástico transparente usado frecuentemente en forma de lámina como una alternativa al vidrio ligera o irrompible, tiene una excelente transparencia (92 % a 99 % T, entre 380 y 1500 nm), elevada flexibilidad, y buena estabilidad química y térmica. Estas características hacen al PMMA un excelente candidato a ser usado como un recubrimiento en dispositivos de celdas solares. Martínez Ávila et al. sintetizaron por medio del método de evaporación simple fósforos de Gd_2O_3 dopando con iones Ho^{3+} , Yb^{3+} y Li^+ incorporándolos a películas de PMMA para el estudio de propiedades luminiscentes Up-conversion (UC). Las películas de PMMA fueron obtenidas por la técnica de Spin coating. Las películas poliméricas sin fósforos embebidos no presentaron emisión luminiscente en

comparación con las que, si contenían fósforos, las propiedades luminiscentes fueron transferidas a las películas por fósforos Gd_2O_3 : 0.4 % at. Ho^{3+} , 3.0 % at. Yb^{3+} y 4.5 % at. Li^+ . La intensidad de emisión de luz depende directamente en el contenido relativo del fosforo en la matriz, pero un exceso de concentración de fósforos puede afectar la transparencia de las películas, disminuyendo su eficiencia de conversión efectiva, entonces, si se cambia la velocidad de giro de deposición, el contenido relativo de fósforos es directamente afectado, lo que, a su vez, afecta las características de transparencia de la película polimérica [3].

El PS tiene un peso molecular promedio numérico en el rango de 50,000-150,000 con \bar{X}_w/\bar{X}_n valores de 2-4. A pesar de que es completamente amorfo ($T_g = 85^\circ\text{C}$), sus cadenas rígidas voluminosas (debido a interacciones fenilo-fenilo) imparte buena resistencia con elevada estabilidad dimensional (solo 1-3 % de elongación). El PS es un muy buen aislante eléctrico, tiene excelente claridad óptica debido a la falta de cristalinidad, posee buena resistencia a ácidos acuosos y bases, y es fácil de fabricar en productos ya que solo debe exceder la T_g (temperatura de transición vítrea) para que el polímero fluya, sin embargo, el poliestireno tiene algunas limitaciones. Es atacado por solventes de hidrocarburos, tiene poca resistencia a la intemperie (ataques UV, oxígeno y ozono) debido a los hidrógenos bencílicos lábiles, es algo frágil, y tiene poca resistencia al impacto debido a las cadenas rígidas del polímero. Los problemas de intemperismo de los productos estireno se reducen por la combinación apropiada de estabilizadores (absorbentes de UV y/o antioxidantes). La resistencia a solventes puede ser mejorada un poco con la combinación con fibra de vidrio y otros agentes reforzantes [29]. Carro-Gastélum et al. prepararon por la técnica de evaporación simple cerámicos de $\text{Li Gd}_2\text{O}_3$ dopados con Tm^{3+} e Yb^{3+} , los cuales fueron incorporados dentro de películas de PS (como Styrofoam reciclado) para el estudio de emisión upconversion (UC). El espesor de las películas de poliestireno que obtuvieron fue alrededor de $\sim 3 \mu\text{m}$ siendo muy transparentes en la región del visible y cercano IR y comparables con el PS en masa (bulk). Las películas con un alto contenido de cerámicos presentaron una turbidez ligeramente blanquecina que provenían de los cerámicos $\text{Li Gd}_2\text{O}_3$: $\text{Yb}^{3+}\text{Tm}^{3+}$; este efecto es muy probable debido a la dispersión de la luz de las partículas en polvo embebidas en las películas para el caso de una gran concentración de polvo. Las películas de PS sin cerámicos embebidos no presentaron emisión de UC. Determinaron que la intensidad de la emisión de luz incrementa con la carga de fosforo cerámico en el PS junto con la reducción de la transparencia de las películas [30].

2.9. Técnicas de Síntesis

En este trabajo de investigación se emplearon las técnicas de evaporación simple o de solventes y solvo-hidrotermal asistida por microondas. Esto debido a que la primera técnica es no costosa y permite obtener una gran cantidad de polvos con excelentes características que pueden ser escalables para aplicaciones industriales [31], por otro lado, la segunda técnica promueve un incremento en la cinética de cristalización por 1 o 2 órdenes de magnitud, reduciendo drásticamente los tiempos de procesado durante la síntesis [22]. A continuación, se describen estas técnicas.

2.9.1. Evaporación de Solventes

El método por síntesis de evaporación de solventes o simple es considerado como una síntesis convencional que se aplica a reacciones llevadas a cabo por calentamiento eléctrico convencional. Es considerado como un método sencillo para hacer crecer cristales iónicos o moléculas simples, ya que es posible ajustar las condiciones de reacción, es decir, la velocidad de nucleación y el crecimiento del cristal. La concentración de los reactivos precursores en solución debe ajustarse de manera que se exceda la concentración crítica de nucleación, esto se logra cambiando la temperatura o la evaporación del solvente que fomenta la formación de partículas que superan el radio crítico y se produce el crecimiento de cristales [32]. Un esquema de dicho proceso se muestra en la figura 2.9.

Este método utiliza altas temperaturas para la producción de materiales en mayor cantidad. Los materiales sintetizados son generalmente microcristalinos en una fase pura, sin embargo, en ocasiones también pueden aparecer fases secundarias debido a la aglomeración de las partículas. Este método de síntesis no controla la morfología [13].

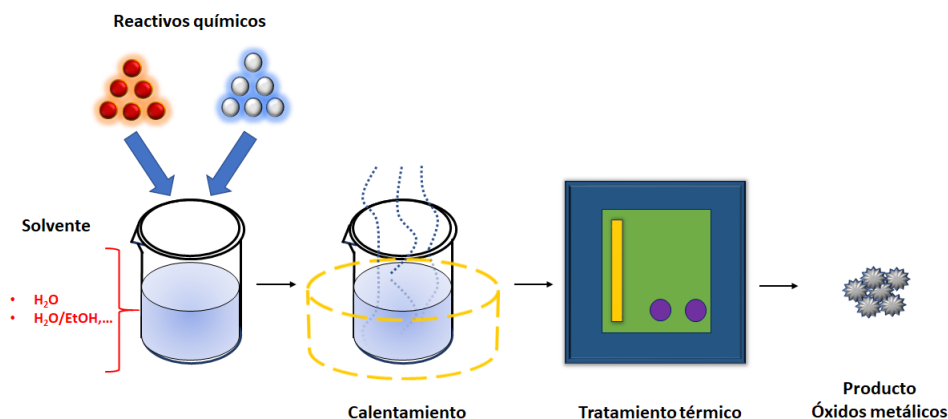


Figura 2.9: Diagrama de evaporación de solventes.

2.9.2. Solvo-hidrotermal Asistido por Microondas

El entendimiento básico de interacciones de microondas macroscópicas con la materia fue formulado por von Hippel a mediados de la década de 1950 [33]. En 1986 cuando Gedye y Giguere publicaron su primer artículo en *“Tetrahedron Letters”* en síntesis asistido por microondas en un horno de microondas casero, ha tenido un interés en constante crecimiento en este campo de investigación. El uso de microondas como una fuente de energía para reacciones químicas y procesos han sido ampliamente estudiados durante años recientes, y el calentamiento de microondas ha sido bien expandido para la preparación de solución de varios micro/nanomateriales. Sun et al. enlistaron las principales ventajas del proceso de síntesis por microondas: (i) tiempos cortos requeridos para síntesis, (ii) el producto puede ser más uniforme en dimensiones y composición, (iii) la composición de los productos es más fácil de afinar, (iv) requiere menos energía que el proceso convencional. Este fácil método de síntesis de microondas puede ofrecer un planteamiento atractivo para el control de distribución de tamaño de partículas lo cual es muy crucial en muchas nuevas aplicaciones de micro/nanomateriales de polímeros de coordinación de tierras raras [34].

La irradiación de microondas es una irradiación electromagnética en el rango de frecuencia 0.3 a 300 GHz, correspondiente a longitudes de onda de 1 mm a 1 m. La región de

microondas del espectro electromagnético (Figura 2.10) por lo tanto se encuentra entre el infrarrojo y frecuencias de radio. El uso principal de las microondas es para la transmisión de información (telecomunicaciones) o para la transmisión de energía. Todos los hornos de microondas domésticos “cocina” y todos los reactores de microondas dedicados a síntesis química que están disponibles comercialmente hoy en día operan a una frecuencia de 2.45 GHz (correspondiendo a longitudes de onda de 12.25 cm) para evitar interferencias con las telecomunicaciones, las redes inalámbricas y las frecuencias de los teléfonos móviles.

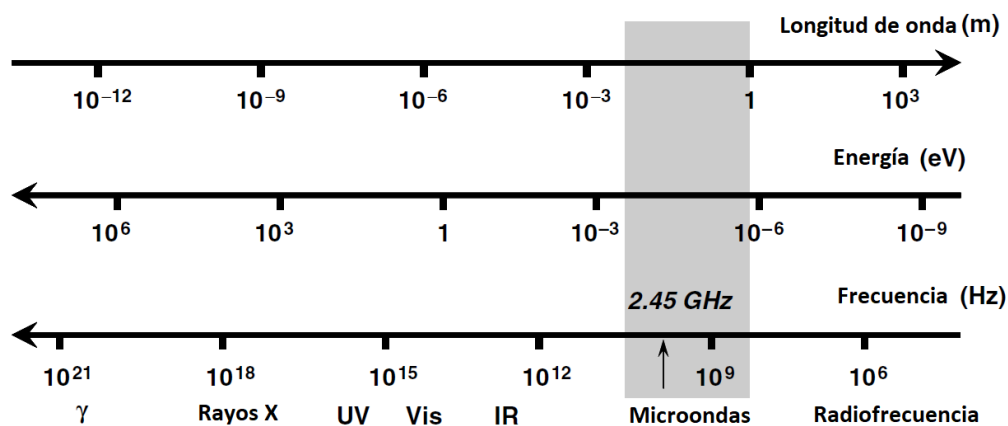


Figura 2.10: El espectro electromagnético (Tomado de [33]).

En la Figura 2.11 se muestra una tabla de la comparación de los tipos de radiación y energías de enlaces, donde es obvio que la energía del fotón de microondas a una frecuencia de 2.45 GHz (0.0016 eV) es demasiado baja para romper enlaces moleculares y también es menor que el movimiento Browniano. Por lo tanto, está claro que las microondas no pueden “inducir” reacciones químicas por absorción directa de energía electromagnética, a diferencia de la radiación ultravioleta y visible (fotoquímica).

La química de microondas está basada en el calentamiento eficiente de materiales por efectos “calentamiento dieléctrico de microondas”. El calentamiento dieléctrico por microondas depende de la capacidad de un material específico (por ejemplo, un disolvente o reactivo) para absorber energía de microondas y convertirla en calor. Las microondas son ondas electromagnéticas que constan de un componente de campo magnético y eléctrico (Figura 2.12). Para la mayoría de los propósitos prácticos relacionados con la síntesis de microondas, es el componente eléctrico del campo electromagnético el que es importante para las interacciones onda-material, aunque en algunos casos las interacciones del campo magnético (por ejemplo, con óxidos de metales de transición) también pueden ser

Tipo de radiación	Frecuencia (MHz)	Energía cuántica (eV)	Tipo de enlace	Energía de enlace (eV)
Rayos Gama	3.0×10^{14}	1.24×10^6	C–C	3.61
Rayos X	3.0×10^{13}	1.24×10^5	C=C	6.35
Ultravioleta	1.0×10^9	4.1	C–O	3.74
Luz Visible	6.0×10^8	2.5	C=O	7.71
Luz Infrarroja	3.0×10^6	0.012	C–H	4.28
Microondas	2450	0.0016	O–H	4.80
Radiofrecuencias	1	4.0×10^{-9}	Enlace hidrógeno	0.04–0.44

Figura 2.11: Tabla de comparación de tipos de radiación y energías de enlace (Tomado de [33]).

relevantes.

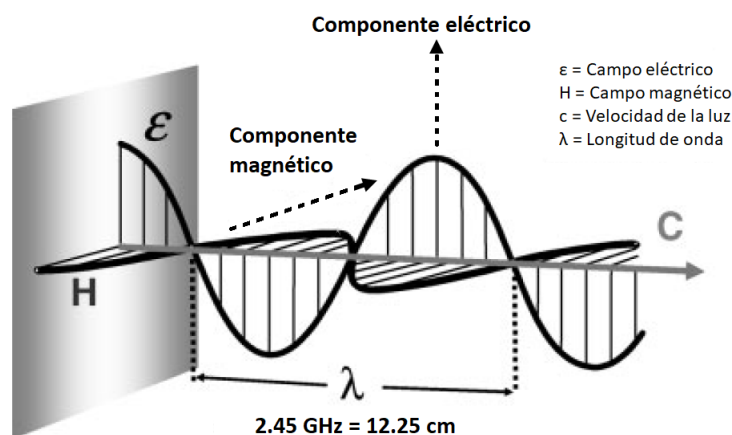


Figura 2.12: Componentes eléctrico y magnético en microondas (Tomado de [33]).

El componente eléctrico de un campo electromagnético causa calentamiento por dos principales mecanismos: polarización dipolar y conducción iónica. La interacción del componente del campo eléctrico con la matriz es llamado mecanismo de polarización dipolar (Figura 2.13, arriba). Para que una sustancia pueda ser capaz de generar calor cuando se irradia con microondas esta debe poseer un momento dipolar. Cuando se expone a frecuencias de microondas, los dipolos de la muestra se alinean en el campo eléctrico aplicado. La energía de campo es transferida del medio y la energía eléctrica es convertida en energía cinética o térmica, y finalmente en calor. Debe ser enfatizado que la interacción entre radiación microondas y el solvente polar, lo cual ocurre cuando la frecuencia de la radiación coincide aproximadamente con la frecuencia del proceso de relajación rotacional, no es un fenómeno de resonancia mecánico cuántica. Las transiciones entre bandas de ro-

tación cuantizadas no están involucradas y la transferencia de energía no es una propiedad de una molécula específica, pero si el resultado de un fenómeno colectivo que involucra el bulto (bulk). El calentamiento es generado por fuerzas de fricción que ocurren entre las moléculas polares cuya velocidad rotacional ha sido incrementada por el acoplamiento con la irradiación de microondas.

El segundo mecanismo de calentamiento mayor es el mecanismo de conducción iónica (Figura 2.13, abajo). Durante la conducción iónica, mientras las partículas cargadas disueltas en una muestra (usualmente iones) mientras oscilan bajo la influencia del campo microondas, ellas colisionan con sus moléculas o átomos vecinos. Estas colisiones causan agitación o movimiento, creando calor. Así, si dos muestras contienen igual cantidad de agua destilada y agua común, respectivamente, son calentadas por irradiación microondas a una potencia de radiación ajustada, un calentamiento más rápido ocurrirá para la muestra de agua común debido a su contenido iónico. Tales efectos de conducción iónica son particularmente importantes cuando se considera el medio de calentamiento de líquidos iónicos en un campo microondas. El principio de conductividad es un efecto más fuerte que el mecanismo de rotación dipolar con respecto a la capacidad de generar calor [33].

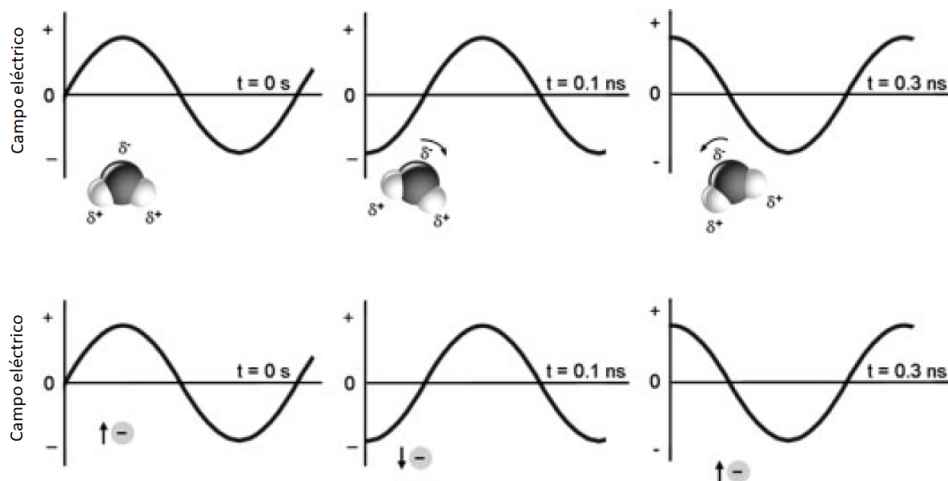


Figura 2.13: Arriba: Mecanismo de polarización dipolar. Moléculas dipolares tratando de alinearse con un campo eléctrico oscilante. Abajo: Mecanismo de conducción iónica. Los iones en la solución se moverán en el campo eléctrico (Tomado de [33]).

2.9.3. Sistema Spin Coating

La técnica Spin coating es usada para preparar películas delgadas uniformes en el rango de espesor de micro a nanométrico. El sustrato es montado en un mandril que hace rotar la muestra, y la fuerza centrífuga impulsa el líquido radialmente hacia afuera. La fuerza viscosa y la tensión superficial son las principales causas para la deposición plana en la superficie. Finalmente, la película delgada es formada por la evaporación. El Spin coating consiste en varias etapas, tales como suministrar el fluido, girar, derrame del fluido estable, segregación, evaporación, respectivamente.

Las ventajas del Spin coating son el producir un recubrimiento muy fino, delgado, y uniforme, mientras la desventaja es la dificultad con muestras de gran superficie. Por el método Spin coating se puede obtener el espesor deseado de la película. El espesor de la capa depende de muchos diferentes parámetros, y la siguiente ecuación muestra como estos parámetros afectan el espesor:

$$h = \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_{A0}}\right) \left(\frac{3\eta m}{2\rho_{A0}\omega^2}\right)^{1/3} \quad (2.4)$$

donde h es el espesor, ρ_{A0} es la densidad del líquido volátil, η es la viscosidad de la solución, m es razón de evaporación, y ω es la velocidad angular. Como la razón de evaporación es calculada experimentalmente, se ha sugerido una ecuación más simple como se indica a continuación:

$$h = A\omega^{-B} \quad (2.5)$$

B es una constante y un parámetro calculado experimentalmente. En muchos de los casos B es algo entre 0.4 a 0.7. De esta ecuación, está claro que el incremento de la velocidad angular del sustrato, más delgada será la película. El diagrama esquemático del método Spin coating se muestra en la figura 2.14 [35].

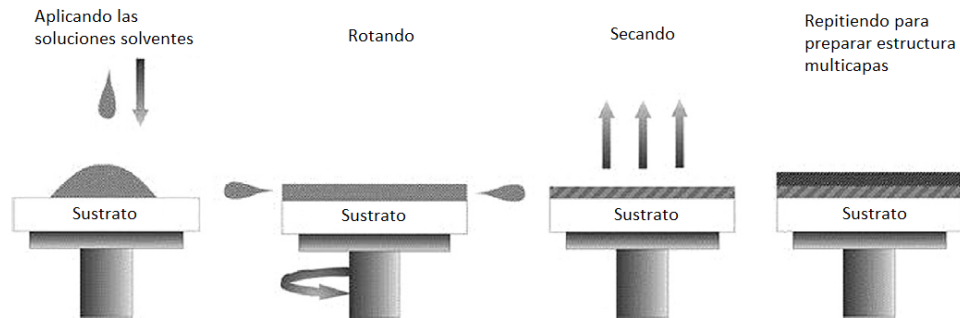


Figura 2.14: Diagrama esquemático del método de Spin coating (Tomado de [35]).

2.10. Técnicas de Caracterización

2.10.1. Difracción de Rayos X

Cualquier tipo de radiación electromagnética produce *difracción*, un proceso por el que un haz paralelo de radiación se curva cuando pasa por un obstáculo puntiagudo o a través de una abertura estrecha. La difracción es una consecuencia de la *interferencia*.

Cuando los rayos X son dispersados por un entorno ordenado y periódico de un cristal da lugar a interferencias constructivas como destructivas entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción de rayos X.

La difracción de rayos X, es una técnica de caracterización no destructiva la cual nos proporciona información sobre el grado de avance en la síntesis de un compuesto, porción amorfa del espécimen de estudio, fases presentes, identificación de compuestos, parámetros de red de la celda unitaria, estructura y tamaño de la cristalita de un material.

Ley de Bragg

Cuando un haz de rayos X choca con la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde una fracción es dispersada y la otra pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz, de la misma forma

que la radiación visible se difracta en una red de reflexión. Para que suceda difracción de rayos se deberá cumplir:

- a) El espaciado entre capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación.
- b) Los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de forma ordenada.

En 1912, W. L. Bragg trató al fenómeno de difracción de rayos X como un proceso geométrico, como se muestra en la figura 2.15 en base a su análisis estableció la siguiente ecuación que lleva su nombre:

$$\mathbf{n}\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.6)$$

donde d es la distancia interplanar del cristal, θ es el ángulo formado por el haz incidente al contacto con la superficie del cristal y \mathbf{n} es un número entero [36]. Los rayos X serán reflejados por el cristal solo si el ángulo de incidencia satisface la condición:

$$\sin \theta = \frac{\mathbf{n}\lambda}{2d} \quad (2.7)$$

La magnitud de la distancia entre dos planos de átomos contiguos y paralelos (por ejemplo, la distancia interplanar d) es función de los índices de Miller (h , k y l) así como de los parámetros de red. Por ejemplo, para estructuras cristalinas de simetría cúbica,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.8)$$

donde a es el parámetro de red (longitud de la arista de la celda unidad).

Un aparato denominado como difractómetro de rayos X es utilizado para determinar los ángulos en que ocurre difracción en muestras pulverizadas, como se muestra en la figura 2.16. Una muestra S, en forma de lámina plana, se coloca de modo que gire alrededor de un eje O. En el punto T se genera un haz monocromático de rayos X y las intensidades de los haces difractados se detectan con el contador C. La muestra, la fuente de rayos X

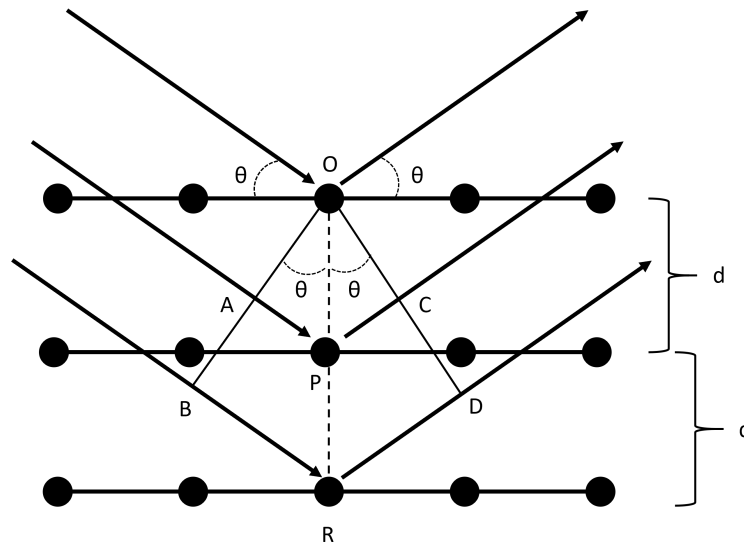


Figura 2.15: Diagrama de Difracción de rayos X producida por un cristal.

y el contador están en un mismo plano.

El contador se instala en un lugar que pueda girar en torno al eje O y la posición angular, en función de 2θ , se determina mediante una escala graduada. La muestra y el contador se acoplan mecánicamente de modo que una rotación θ de la muestra represente un giro 2θ del contador, lo cual asegura el mantenimiento de los ángulos incidente y difractado. En el trayecto del haz se incorporan calibradores para delimitarlo y focalizarlo. La utilización de un filtro asegura un haz casi monocromático.

El contador se mueve a una velocidad angular constante y la intensidad del haz difractado (monitorizada por el contador) se registra en función de 2θ . El ángulo 2θ es el denominado *ángulo de difracción* y se determina experimentalmente [37].

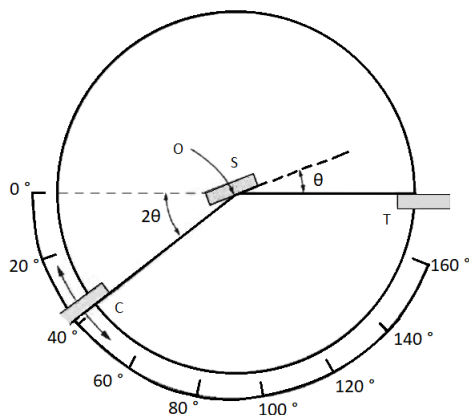


Figura 2.16: Esquema de un difractómetro de rayos X: T = fuente de rayos X, S = muestra, C = detector, O = eje de giro de la muestra y del detector (Tomado de [37]).

2.10.2. Microscopía Electrónica de Barrido

En diversas áreas como ciencias de materiales, metalurgia, odontología, biología, electrónica, entre otras, se requiere del análisis de superficies con una resolución considerablemente elevada.

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de caracterización de especímenes considerados muestras de análisis, ya sean orgánicas, inorgánicas o compositos. A partir de la interacción de un haz de electrones generado por una fuente con la muestra de estudio, se lleva a cabo un barrido sobre la superficie de la muestra generando diversas señales, las cuales son debidas a radiaciones emitidas o reflejadas por la muestra y permiten distinguir a través de imágenes la morfología y estructura que no son perceptibles por el ojo humano, además de poder obtener composición química de los elementos que componen la muestra de estudio.

Los microscopios electrónicos son instrumentos del siglo XX, como la teoría de la mecánica ondulatoria en la que se basan [38]. En la figura 2.17 se muestra el diagrama de un microscopio electrónico de barrido, el cual está conformado por una columna donde se encuentra la fuente de alimentación de alta tensión variable, de forma descendente un cañón del haz de electrones, condensador, lentes electromagnéticas, aperturas, detectores, bombas iónicas, cámara, platina de depósito de muestra y precámara de vacío. Por otro lado, cuenta con una sección de electrónica, la cual incluye un generador de barrido y un

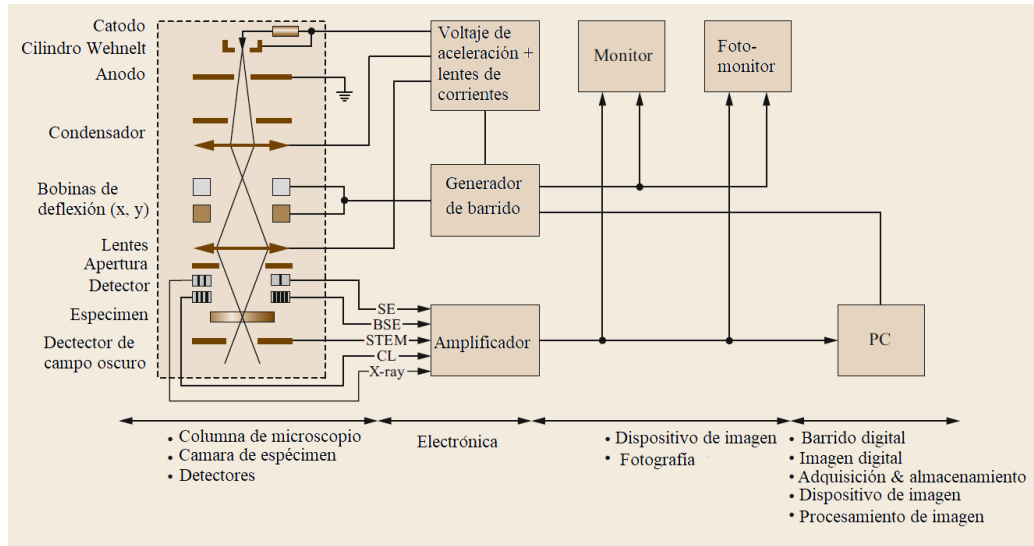


Figura 2.17: Esquema de un microscopio electrónico de barrido convencional (Modificado de [39]).

amplificador de las señales, además entre los componentes del microscopio se encuentran un monitor o monitores, controladores de manipulación, unidad de procesamiento y almacenamiento de imagen, sistema de pre-vacío (bomba mecánica), sistema de enfriamiento y equipo de operación de potencia ininterrumpida.

El haz de electrones es emitido desde el cátodo y acelerado por un voltaje de 0.5-30 kV (0.1-30 kV para algunos modelos de MEB) entre el cátodo y ánodo formando un haz pequeñísimo de sección transversal -el cruce- cerca del ánodo con un diámetro de entre 10-50 μm . Este tamaño de mancha (spot size) es demasiado amplio para producir una imagen nítida. Por lo tanto, el cruce es demagnificado por un sistema de lentes constituido de una o dos lentes condensadoras y un lente objetivo, y enfocando en la superficie del espécimen. La mayoría de los microscopios electrónicos de barrido pueden producir un haz de electrones teniendo pequeñísimo spot size de entre 5-10 nm y una corriente de sonda de electrones en el rango de $10^{-12} - 10^{-10}\text{A}$, lo cual es suficiente para formar una imagen con una razonable razón señal a ruido. Para elevadas corrientes de sonda requeridas para algunos modos de operación el pequeñísimo spot size sonda incrementa a 100 nm o más. Las lentes objetivo tienen una relativamente larga longitud focal variable que permite una amplia distancia de trabajo (WD; esto corresponde a la distancia entre el espécimen y la pieza polar inferior) en el rango de entre 2-50 mm. Esto asegura que las diversas señales generadas al tocar el haz de electrones (figura 2.18) en el pequeño volumen de interacción

del espécimen, pueden ser recolectadas por detectores colocados lateralmente encima del espécimen con suficiente eficiencia [39]

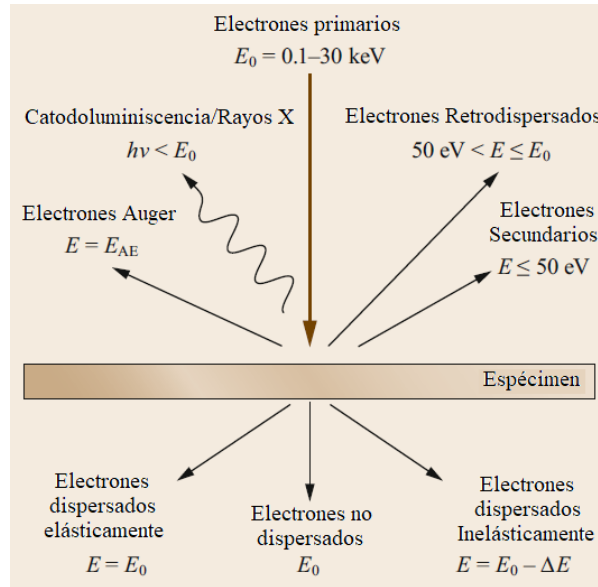


Figura 2.18: Dibujo esquemático de señales para una muestra delgada generadas por el choque de electrones (Modificado de [39]).

2.10.3. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

Generalmente el band gap es determinado por un espectrofotómetro UV-Visible (UV-Vis) que consiste en una fuente de luz (lámpara de deuterio para luz UV y halógeno para visible), rejilla, discos rotatorios, apertura, espejos, celdas de muestra y referencia y detector. El diagrama esquemático del espectrofotómetro es mostrado en la figura 2.19.

Dos fuentes de luz son enfocadas en una rejilla de difracción que divide la luz en su longitud de onda componente como lo hace un prisma. El propósito de la apertura es para controlar la intensidad de la luz incidente en el disco rotante que consta de tres secciones: una sección transparente, una sección reflejante y una sección negra. Cuando la luz incide en el disco, las siguientes situaciones pueden ocurrir:

- a) Si llega a la porción transparente, irá derecho y pasará a través de la celda de muestra. Entonces es reflejada por un espejo a un segundo disco rotante. Este segundo disco rota de tal forma que cuando el haz de luz llega del primer disco, éste se encuentra

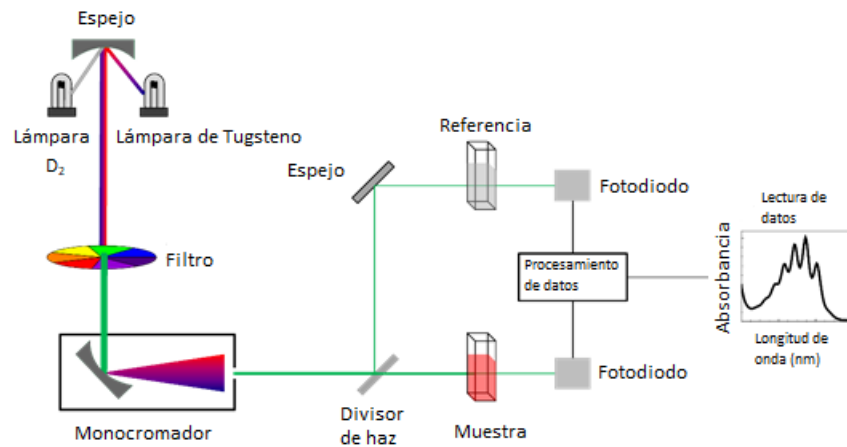


Figura 2.19: Esquema de espectrofotómetro UV-Visible (Modificado de [40]).

con la parte reflejante del segundo disco y es reflejado sobre el detector como se muestra en el camino rojo.

- b) Si el haz de luz es incidido en la sección reflejante del primer disco rotante, éste se va a lo largo del camino verde. Después de reflejarse en el espejo, pasa a través de una celda de referencia. Entonces la luz llega al segundo disco el cuál rota de tal forma que el haz se encuentra con la parte transparente. Por lo tanto, va directo a través del detector de la computadora.
- c) Si la luz es incidida en el primer disco en la sección negra, es completamente bloqueada y entonces por un tiempo corto no pasa luz a través del espectrómetro UV-Vis. Esto ayuda a la computadora a tener en cuenta la corriente (si hay alguna) generada por el detector en ausencia de luz. Después de rotar el disco, el haz es permitido para pasar a través de dos celdas, llamadas como celda de referencia y celda de muestra. La celda de referencia contiene ya sea solo disolvente puro (en caso de una muestra líquida) o solo un sustrato (en caso de una película), mientras que la celda de muestra consiste en la muestra. Al final del proceso de medición, el detector convierte el haz de luz entrante en una señal eléctrica. Entre más grande la señal eléctrica, mayor será la intensidad de luz.

Inicialmente para cada longitud de onda de luz pasando a través del espectrómetro, la intensidad (I_0) de la luz pasando a través de la celda de referencia es grabada, llamada

proceso inicial. El siguiente paso incluye mediciones de la intensidad del haz de luz pasando a través de la celda para las mismas longitudes de onda. Esta intensidad es referida como I . Dos situaciones diferentes surgen en este caso. Para longitud de onda grande teniendo menor energía que el band gap del material correspondiente, mantenido en la celda de referencia, no hay luz absorbida por la muestra ($I \approx I_0$). Por otro lado, a longitud de onda corta con energía mayor que el band gap, la luz será absorbida por la muestra, por tanto, $I < I_0$. Por consiguiente, usando la siguiente ecuación, la absorbancia (A) de la muestra puede ser fácilmente obtenida,

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (2.9)$$

Así usando este procedimiento, es posible determinar la A en todo el rango de las longitudes de onda. Si tenemos el conocimiento de la profundidad del material, entonces podemos calcular el coeficiente de absorción (α) del material. La relación entre Alpha y la energía del haz incidente ($h\nu$) fue deducida por Tauc y está dada por,

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (2.10)$$

aquí, E_g y A son el band gap de los materiales correspondientes y constante proporcionalidad. “ n ” asume valores como 2 y 1/2 de acuerdo con naturaleza indirecta y directa de transición electrónica. De acuerdo con la ecuación de arriba, la gráfica de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ contra $h\nu$ debe ser una recta y de su intersección con el eje $h\nu$, es posible determinar el band gap del material [40].

2.10.4. Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

La espectroscopia vibracional incluye varias técnicas diferentes, las más importantes son espectroscopia infrarrojo medio (IR), infrarrojo cercano (NIR) y Raman. El IR y Raman proveen vibraciones características fundamentales que son empleadas para elucidar la estructura molecular. La espectroscopia vibracional es usada para estudiar un amplio rango de tipos de muestras y pueden ser llevadas de una simple prueba de identificación a

profundidad de espectro completo, análisis cualitativo y cuantitativo. Las muestras pueden ser analizadas a granel (bulk) o en cantidades microscópicas sobre un amplio rango de temperaturas y estados físicos (gas, líquido, polvo, fibras, superficies, etc.). La espectroscopia infrarroja involucra el estudio de la interacción de radiación con vibraciones moleculares, mide las transiciones entre niveles energéticos vibracionales moleculares como el resultado de la absorción de radiación infrarrojo medio. Esta interacción entre la luz y la materia es una condición de resonancia que involucra la transición entre niveles energéticos vibracionales mediada por dipolo eléctrico.

En la espectroscopia IR, la imagen de la fuente IR a través de una muestra es proyectada en un detector, la luz emitida es recolectada y enfocada en un dispositivo de clasificación de longitud de onda. Los interferómetros son los dispositivos básicos utilizados en instrumentos de transformada de Fourier (FT-IR). Los componentes en un interferómetro de Michelson incluyen un divisor de haz, un espejo móvil y uno fijo (Figura 2.20). La luz colimada de la fuente incidente en un divisor de haz ideal será dividida en dos haces de intensidad iguales, donde el 50 % es transmitido al espejo móvil y el otro 50 % es reflejado al espejo fijo. La luz es entonces reflejada de vuelta de ambos espejos al divisor de haz, donde 50 % es mandada al detector y el otro 50 % es perdida hacia la fuente. Como el espejo móvil escanea una distancia definida (Δl), la diferencia de caminos entre los dos haces es variada y es llamada la retardación óptica, y es dos veces la distancia viajada por el movimiento del espejo ($2\Delta l$). El interferómetro graba interferogramas causados por la interferencia de luz dependiente de fase al variar la retardación óptica.

El principio de operación puede ser fácilmente descrito al considerar la fuente que contiene solo una longitud de onda monocromática, λ . Cuando la posición del espejo móvil con respecto al divisor de haz es idéntica a la del espejo fijo, la retardación óptica es cero (diferencia de camino cero) y los dos haces se combinan en el divisor de haz en fase, resultando en interferencia constructiva para el haz pasando a través del detector. La respuesta del detector alcanzará un máximo cuando la retardación óptica es un número entero de la longitud de onda ($0, \lambda, 2\lambda, \dots$). Similarmente una mínima respuesta del detector resultará de la interferencia destructiva a valores de retardación óptica con intervalos de $\lambda/2$ ($\lambda/2, 3\lambda/2, \dots$). Como el espejo escanea a velocidad constante, una onda seno simple resultará mientras los dos haces se mueven en y fuera de fase.

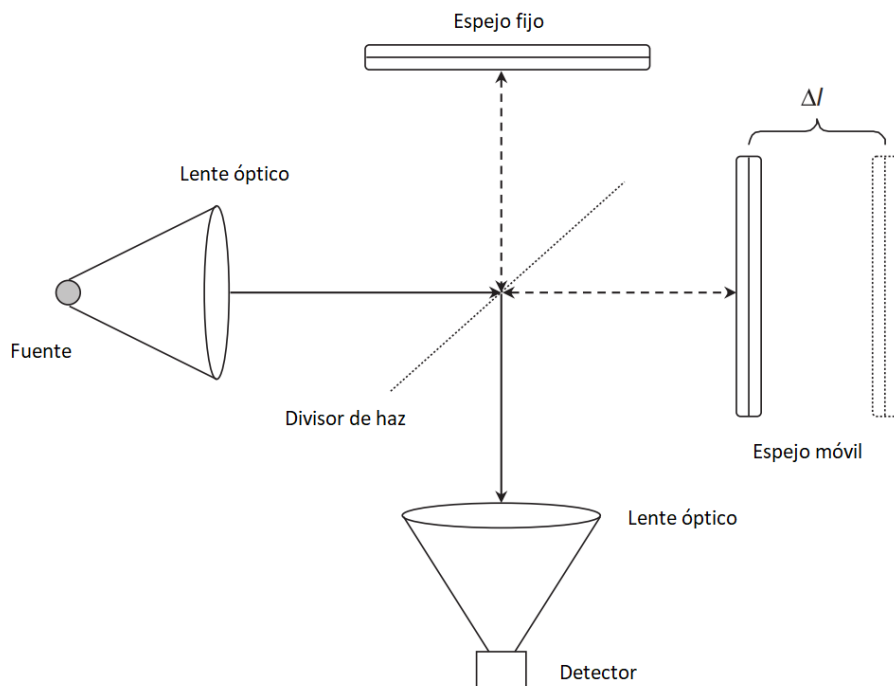


Figura 2.20: Esquema de un interferómetro de Michelson (Modificado de [41]).

La transformada de Fourier del interferograma sinusoidal dará una sola banda con una frecuencia característica e intensidad de la fuente monocromática.

Si una fuente policromática es usada, el interferograma consistirá en una suma de todas las diferentes funciones sinusoidales correspondientes a todas las longitudes de onda y de las intensidades en la fuente. Solo una diferencia de camino cero dará todas las longitudes de onda en fase. Así el interferograma resultante en espectro FT-IR tiene un gran impulso central y una intensidad rápidamente amortiguada en las alas del interferograma. Es necesario saber precisamente las diferencias de camino óptico en el interferómetro, por ejemplo, al utilizar un láser helio-neón. Una computadora es utilizada para realizar la transformada de Fourier rápida para generar el espectro, el cual puede ser posteriormente procesado. La interfaz de la computadora es utilizada para ajustar los parámetros de medición, procesamiento espectral, librería de búsqueda y para cuantización.

El muestreo en un espectrómetro FT-IR ocurre antes del detector y su óptica de colimación. Típicamente los espectrómetros FT-IR comerciales operan en un modo de un solo haz, requiriendo mediciones secuenciales del fondo del haz y espectro de la muestra, los cuales son proporcionados para proveer la absorbancia final o espectro IR de % Trans-

mitancia. El espectro de fondo de un solo haz provee un rendimiento dependiente de la longitud de onda del instrumento y es una función de la fuente de emisión, respuesta del detector, propiedades del divisor de haz, y absorciones atmosféricas residuales de dióxido de carbono y vapor de agua [41].

2.10.5. Espectroscopía Fotoluminiscente (FL)

Un espectro de emisión es la distribución de longitud de onda de una emisión medida a una sola longitud de onda de excitación constante. En cambio, un espectro de excitación es la dependencia de intensidad de emisión, medida a una sola longitud de onda de emisión, al escanear la longitud de onda de excitación. Tales espectros pueden ser representados ya sea en escala de longitud de onda o en escala de número de onda.

La figura 2.21 muestra un diagrama esquemático de un espectrómetro de fluorescencia de propósitos generales. Este instrumento tiene una lámpara de Xenón como fuente de luz excitante. Tales lámparas son útiles debido a su alta intensidad en todas las longitudes de onda que van de 250 nm en adelante. El instrumento mostrado, cuenta con dos monocromadores para seleccionar las longitudes de onda de excitación y emisión. El monocromador de excitación contiene dos rejillas (de difracción), las cuales reducen la luz con longitudes de onda diferentes de la escogida. Los monocromadores están motorizados para permitir un escaneo de longitudes de onda. La fluorescencia es detectada con tubos fotomultiplicadores (PMT) y cuantificada con dispositivos electrónicos apropiados. La salida es usualmente presentada en forma gráfica y guardada digitalmente.

El esquema también muestra los componentes del módulo óptico que rodea el sostenedor de la muestra. Las aperturas tienen la función de eliminar la luz de excitación o cerrar el canal de emisión. Un divisor de haz está presente en el camino de la luz de excitación, el cual refleja parte de la luz a una celda de referencia. La intensidad de la solución estándar esta típicamente aislada con un filtro pasabanda (dispositivo que solo permite el paso de cierto rango de longitudes de onda) y es proporcional a la intensidad de la luz de excitación.

Los polarizadores están en los caminos de la luz de excitación y emisión, generalmente son utilizados para muestras con fluorescencia anisotrópica o cuando se necesitan com-

ponentes polarizados de excitación o emisión. La figura 2.21, muestra del lado derecho del sostenedor de muestra una sección adicional que representa una cámara presente en algunos equipos para medir fluorescencia anisotrópica [42].

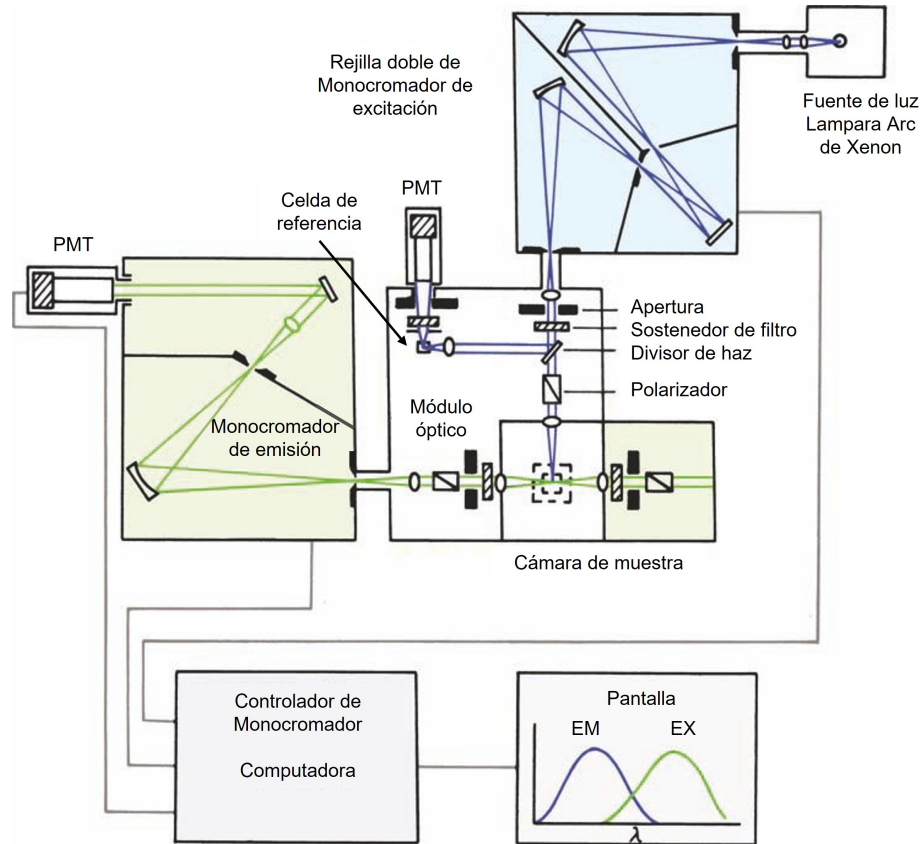


Figura 2.21: Diagrama esquemático de un espectrómetro de fluorescencia (Modificado de [42]).

Capítulo 3

Sección Experimental

3.1. Reactivos

Los reactivos percursores que se usaron en este trabajo para la síntesis de los óxidos de gadolinio fueron Nitrato de Gadolinio (III) hexahidrato al 99.9 % de pureza [$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], Cloruro de Terbio (III) hexahidrato ($\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) al 99.9 % de pureza, ambos de la marca Sigma-Aldrich, Hidróxido de amonio (NH_4OH) y agua desionizada ($18\text{M}\Omega/\text{cm}$).

Para la síntesis de óxidos de hafnio los reactivos percursores usados fueron Tetracloruro de Hafnio (HfCl_4) al 98 % de pureza de la marca Aldrich, Cloruro de Terbio (III) hexahidrato ($\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de la marca Sigma-Aldrich, Hidróxido de amonio (NH_4OH) y agua desionizada ($18\text{M}\Omega/\text{cm}$).

Funcionalización de los fósforos

Para el proceso de funcionalización de los fósforos, los reactivos utilizados fueron ácido Tereftálico (BDC), N,N-dimetilformamida (DMF) con un grado de pureza del 99.8 % ambos de la marca Sigma-Aldrich, Hidróxido de sodio (NaOH) de la marca Química Mercurio, Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) al 95 % de pureza de la marca Química Mercurio, y agua desionizada ($18\text{M}\Omega/\text{cm}$).

Películas poliméricas y sustrato

Los materiales usados para películas poliméricas fueron polimetilmetacrilato (PMMA) y poliestireno (PS) reciclados. Los reactivos empleados en las soluciones poliméricas fueron DMF y acetona (C_3H_6O) 99.5% de pureza. Los sustratos utilizados para los depósitos de las películas poliméricas con fósforos embebidos fueron láminas de vidrio corning 2948 de dimensiones de 2.5 x 2.5 cm aproximadamente.

3.2. Limpieza de sustratos

El protocolo para la limpieza de los sustratos previo al depósito de las soluciones poliméricas con fósforos con la finalidad de eliminar cualquier tipo de contaminante fue el siguiente:

- I. Cortar los sustratos dependiendo de las dimensiones seleccionadas.
- II. En un vaso de precipitado agregar agua desionizada y jabón de grado de laboratorio en una proporción de 4:1, sonicar por 10 minutos.
- III. Extraer los sustratos de la solución jabonosa y enjuagar con agua desionizada hasta remover residuos.
- IV. En un vaso de precipitado limpio agregar agua desionizada hasta cubrir los sustratos y sonicar por 5 min.
- V. Extraer los sustratos, escurrir el exceso de agua desionizada y secar con aire comprimido seco.
- VI. En un vaso de precipitado limpio colocar los sustratos y vaciar etanol hasta cubrirlos por completo para llevarlos a sonicación por 10 min.
- VII. Sustraer los sustratos y secar con aire comprimido seco.
- VIII. Depositar los sustratos en vaso de precipitado que contenga alcohol isopropílico (C_3H_8O).
- IX. Secar los sustratos con aire comprimido seco.

X. Depositar los sustratos en una caja petri para uso posterior.

3.3. Desarrollo experimental

Síntesis de fósforos de Gadolinio

La técnica de evaporación de solventes consistió en: 1) seleccionar los reactivos precursores, 2) determinar la cantidad de reactivos a usar, 3) utilizar un solvente (en este caso agua desionizada) para mezclar hasta disolver, es decir, homogenizar la disolución, 4) evaporar el solvente residual, 5) llevar a tratamiento térmico, 6) triturar los polvos obtenidos y etiquetarlos para someterlos a caracterización.

Para la obtención de los polvos se mantuvo constante la cantidad de reactivo generador del Gd_2O_3 , la cual fue 0.3 gr. de $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.2 g disuelto en 25 ml de agua desionizada). Las condiciones de síntesis para todos los experimentos fueron a una temperatura de $1000^\circ C$, tiempo de procesamiento de 150 minutos. La concentración del ion dopante es un parámetro de síntesis importante. Para los polvos de Gd_2O_3 las concentraciones del ion Tb^{3+} usadas fueron 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.50, 3.0, 4.5 y 6.0 % at., usando como rango representativo los resultados de 0.25 a 1.50 % at., debido a que en esta región se halló la mayor intensidad luminiscente.

La metodología experimental para la técnica solvo-hidrotermal asistida por microondas se llevó a cabo en tres etapas, 1) Determinación de la concentración del ion dopante, 2) Establecimiento del tiempo óptimo de reacción y 3) Selección de la temperatura de reacción en base a sus propiedades luminiscentes.

Para la síntesis de polvos luminiscentes bajo la técnica solvo-hidrotermal asistida por microondas se empleó una cantidad constante de reactivo generador $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ la cual fue 0.1 gr., el rango de barrido de concentración del ion Tb^{3+} fue de 0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 1.25, 1.50, 1.75, 2.0, 2.25, 2.50 y 2.75 % at. usando una temperatura de $190^\circ C$ bajo un tiempo de 5 min., agitación 600 rpm, posteriormente en la determinación del tiempo óptimo de reacción se llevó a cabo un estudio para los tiempos de 5, 10, 15, 20, 25 y 30 min., y en la selección de temperatura de reacción se exploró un rango de 190, 195, 200,

205, 210 y 215°C. La etapa de lavado de los polvos luminiscentes obtenidos fue con agua desionizada y etanol. Las condiciones de la etapa de secado fueron a 100°C por 180 min.

Síntesis de fósforos de Hafnio

Por medio de la técnica de evaporación de solventes se siguieron los mismos pasos usados en la metodología de los fósforos de Gadolinio. Para la obtención de los polvos se usó una cantidad constante de 0.1 gr. del reactivo precursor de HfCl_4 y $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2 g disuelto en 25 ml de agua desionizada). Las concentraciones del ion dopante usadas fueron 0.5, 1.0, 1.5, 3.0, 4.5, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 11.0 y 13.0 % at de Tb^{3+} , usando como rango representativo los resultados de 5.0 a 9.0 % at., debido a que en esta región se halló la mayor intensidad luminiscente. Temperatura de 1000°C con un tiempo de reacción de 150 min.

Por la técnica solvo-hidrotermal asistida por microondas se siguió la misma metodología experimental que en la síntesis de fósforos de Gadolinio. En la elaboración de los polvos luminiscentes de Hafnio se mantuvo constante la cantidad de precursor HfCl_4 que fue de 0.1 gr., el rango de barrido de concentración del ion Tb^{3+} fue de 0.5, 1.0, 1.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0 y 9.0 % at. usando una temperatura de 190°C bajo un tiempo de 5 min, agitación 600 rpm, más adelante en la determinación del tiempo óptimo de reacción se exploró un rango de 5, 10, 15, 20, 25 y 30 min., finalmente la selección de temperatura de reacción fue en un barrido de valores de 190, 195, 200, 205, 210, 215, 220, 225, 230 y 232°C. La etapa de lavado de los polvos luminiscentes obtenidos fue con agua desionizada y etanol. La etapa de secado fue a 100°C por 180 min.

Proceso de funcionalización de los fósforos

El proceso de funcionalización de polvos luminiscentes de Gadolinio y Hafnio obtenidos por ambas técnicas cada uno, se desarrolló de la siguiente manera: triturar la cantidad de polvos luminiscentes que se desea funcionalizar de la muestra que fue seleccionada, vaciar en un vaso de precipitado con etanol, llevar sonicación al menos 30 minutos. Por otro lado, se preparó una solución donde fueron diluidos BDC y NaOH en una proporción molar de 1:2 en agua desionizada, agitando por 60 minutos para luego evaporar el solvente

aproximadamente a 100°C, donde se obtuvo un polvo blanco el cual fue agregado a la solución de etanol con polvos luminiscentes dispersos, llevando a recirculación a 120°C por 60 minutos. La etapa de lavado de los polvos fue con DMF, después con etanol y finalmente la etapa de secado fue a 140°C por 120 min.

Preparación de soluciones poliméricas y fósforos funcionalizados para depósitos de películas

En la preparación de las soluciones poliméricas de PMMA, se mezclaron 35.0 ml de DMF con 15.0 ml de C₃H₆O para diluir 0.9 gr de PMMA. Posteriormente se agregaron fósforos funcionalizados en una razón de 1:1 con respecto a la concentración de PMMA de la solución previamente preparada, obteniendo dos soluciones diferentes correspondientes a la técnica de Evaporación de solventes y Solvo-hidrotermal asistido por microondas.

Para la elaboración de las soluciones poliméricas de PS, se mezclaron 40.0 ml de C₃H₆O con 20.0 ml de DMF donde se diluyeron 0.5 gr de PS para preparar dos soluciones con una razón de 1:1 con respecto a la concentración de PS y fósforos funcionalizados sintetizados por las técnicas de Evaporación de solventes y Solvo-hidrotermal asistido por microondas.

Para los depósitos de películas poliméricas, se suministró una gota de la mezcla polimérica con fósforos funcionalizados (0.5 ml aproximadamente) sobre el sustrato, haciéndolo girar. Las velocidades utilizadas fueron 800, 900, 1000, 1100, 1200 y 1300 rpm por 40 s para posteriormente llevar a secado por 5 min en una parrilla magnética previamente calentada a 120°C.

3.4. Equipos utilizados

En la síntesis de fósforos de Gadolinio y Hafnio por evaporación de solventes fue usado un horno de mufia Modelo CF1700 Marca Across International con un alcance de temperatura máxima de 1700°C.

Por la técnica Solvo-hidrotermal asistido por microondas fue utilizado un equipo monowave 400 marca Anton Paar que funciona a 2.45 GHz y 850 W, para la fabricación de

los fósforos de Gadolinio y Hafnio.

En la elaboración de películas poliméricas embebidas con fósforos funcionalizados por la técnica de spin coating, se usó un spin coater modelo WS-200-4NPD marca Laurell Technologies Corp.

3.5. Equipos de caracterización

Para la obtención de patrones de difracción de rayos X (DRX) fue utilizado un difractómetro de rayos X Bruker D8, usando radiación $\text{Cu-}\kappa\alpha$ ($\lambda = 0.1540 \text{ nm}$), a una velocidad de barrido de 5° min^{-1} para 2θ en un rango de 20° a 80° .

Para el estudio de morfología estructural por microscopía electrónica de barrido (MEB) fue usado un microscopio electrónico de barrido marca Carl Zeiss EVO con un detector de electrones secundarios y un voltaje de aceleración de 20 kV. El análisis de la morfología de las mediciones realizadas por MEB, fue realizado mediante el software ImageJ. Es un programa de Java de procesamiento de imágenes de dominio público. Puede desplegar, editar, analizar, procesar, guardar e imprimir imágenes de 8, 16 y 32 bits. Puede leer diversos formatos de imágenes incluyendo TIFF, GIF, JPEG, BMP, DICOM, FITS y "raw". Puede calcular áreas definidas por el usuario, así como distancias y ángulos. Soporta funciones de procesamiento de imágenes estándar como manipulación de contraste, afilado, suavizado, detección de bordes y filtrado mediano. Tiene una calibración espacial disponible que provee mediciones dimensionales del mundo real como milímetros, micrómetros, etc.

En la caracterización por espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) se utilizó un equipo espectrofotómetro UV-2501-PC marca Shimadzu para la obtención de espectros de transmitancia óptica en un rango de longitud de onda de 200-1100 nm.

En el análisis por espectroscopía infrarroja (FTIR) se utilizó un espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR en un rango de longitud de onda de $500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

En las mediciones de fotoluminiscencia fue empleado un espectrómetro FLS1000 EDINBURGH INSTRUMENTS, la fuente de excitación empleada fue una lámpara arc Xenón de 450 watts a temperatura ambiente.

Capítulo 4

Resultados y Discusion

4.1. Difracción por Rayos X (DRX)

Fósforos de Gadolinio

Por la técnica de evaporación de solventes se sintetizaron polvos de la matriz de Gadolinio obteniendo patrones de difracción del compuesto óxido de Gadolinio (Gd_2O_3) en fase cúbica como se muestran en la figura 4.1. Los picos de mayor intensidad ubicados en $2\theta = \{20.16^\circ, 28.66^\circ, 33.21^\circ, 47.68^\circ$ y $56.58^\circ\}$; del compuesto antes mencionado, corresponden a los planos cristalográficos con índices de Miller: $\{(221), (222), (400), (440)$ y $(622)\}$. Tal espectro pertenece al compuesto Gd_2O_3 , cuya tarjeta de referencia es 0017264 obtenida de la base de datos de AMCSD [43].

De dicho espectro se calculó el tamaño promedio de la cristalita de los polvos mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 4.1), la cual está dada de la siguiente manera:

$$D = \frac{\kappa\lambda}{FWHM \cos \theta} \quad (4.1)$$

Donde κ es la constante de Scherrer (valor típico de 0.9), λ es la longitud de onda con que se irradió la muestra (Para $Cu\text{-}\kappa\alpha_1$ $\lambda = 0.154059$ nm), $FWHM$ es el ancho de la

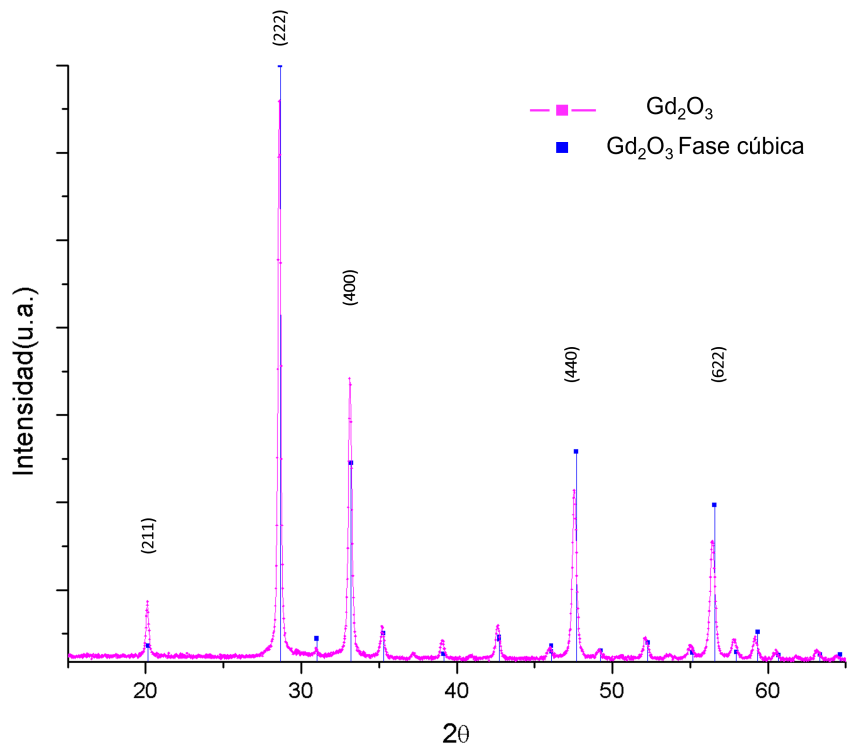


Figura 4.1: Difractograma de los polvos de Gd_2O_3 (color rosa), sintetizados por la técnica de evaporación de solventes.

curva a la mitad de la altura del pico centrado en el plano de difracción y θ corresponde al ángulo del plano difractado. El pico sobre el cual se aplicó la ecuación 4.1 fue el de mayor intensidad, esto es, el correspondiente a la dirección (222), los resultados obtenidos para Gd_2O_3 fueron $D = 39.22$ nm. Para los polvos fabricados por la técnica Solvo-hidrotermal asistida por microondas empleando como matriz Hidróxido de Gadolinio, fueron impurificados con Tb^{3+} bajo una concentración de 2.5% at., a una temperatura de síntesis de $190^\circ C$ y un tiempo de reacción de 20 min. Se detectó la presencia del compuesto $Gd(OH)_3$ en fase hexagonal a partir de sus planos cristalográficos más intensos con índices de Miller: $\{(110), (101), (300) \text{ y } (002)\}$; ubicados en $2\theta = \{28.04^\circ, 29.26^\circ, 49.78^\circ \text{ y } 50.37^\circ\}$; como se muestra en la figura 4.2. Tal espectro pertenece al compuesto $Gd(OH)_3$, cuya tarjeta de referencia es PDF #38-1042. El tamaño promedio de cristalita fue de 55.03 nm determinado por la ecuación 4.1 al aplicarla al pico más intenso, es decir, al de la dirección (110).

Utilizando dos técnicas diferentes para la síntesis de fósforos de Gadolinio, en el caso del

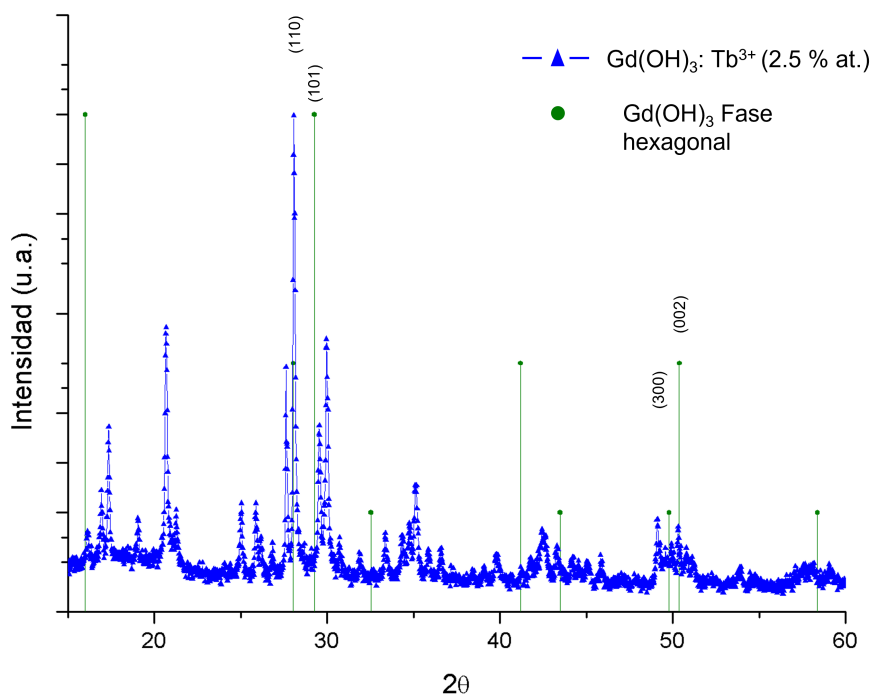


Figura 4.2: Difractograma de los polvos de $\text{Gd}(\text{OH})_3: \text{Tb}^{3+}$ (2.5 % at.) (color azul) sintetizados por la técnica Solvo-hidrotermal asistida por microondas.

espectro de difracción del Gd_2O_3 (Figura 4.1) se puede distinguir que no existe la presencia de otras fases o impurezas presentes, además los picos ubicados en los planos identificados son muy agudos lo cual indica una alta cristalinidad del compuesto. Por otra parte para el $\text{Gd}(\text{OH})_3: \text{Tb}^{3+}$ (2.5 % at.) su espectro de difracción (Figura 4.2) muestra picos que no son asociados con el $\text{Gd}(\text{OH})_3$, lo que indica la presencia de impurezas modificando la cinética de crecimiento de los cristales y como resultado la disminución de la cristalinidad, esto sugiere además la presencia de trazas amorfas lo cual conduce a un incremento de tamaño del cristal, $D = 55.03$ nm en comparación con el de Gd_2O_3 , $D = 39.22$ nm.

Fósforos de Hafnio

Los polvos de la matriz de óxido de Hafnio (HfO_2), y los de la misma matriz, pero dopados con Tb^{3+} ($\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$) con una concentración de 8.0 % at., ambos sintetizados por la técnica de evaporación de solventes, fueron analizados por DRX hallando el com-

puesto HfO₂ en fase cristalina monoclinica, esto ubicando los picos de mayor intensidad en $2\theta = \{28.34^\circ, 31.67^\circ, 34.36^\circ, 34.60^\circ, 49.56^\circ \text{ y } 50.44^\circ\}$; correspondientes a los planos cristalográficos con índices de Miller: $\{(11-1), (111), (002), (020), (022) \text{ y } (220)\}$; como se muestra en la figura 4.3. Tal espectro pertenece al compuesto HfO₂, cuya tarjeta de referencia es PDF 00-034-0104. El tamaño promedio de cristalita fue calculado mediante la ecuación 4.1 seleccionando los picos de mayor intensidad, en este caso los de dirección (11-1) y (111), se obtuvieron valores, $D = 23.36 \text{ nm}$ para los polvos de HfO₂ y, $D = 20.57 \text{ nm}$ para los polvos de HfO₂: Tb³⁺ (8.0 % at.).

Para los fósforos sintetizados por la técnica Solvo-hidrotermal asistida por microondas se empleó como matriz Oxido de Hafnio y posteriormente dicha matriz fue dopada con Tb³⁺ bajo una concentración de 4.0 % at., con un tiempo de reacción de 10 min y una temperatura de síntesis de 215°C. Se detecto la presencia del compuesto HfO₂ en fase cristalina monoclinica a partir de los picos de mayor intensidad que fueron ubicados en $2\theta = \{28.34^\circ, 31.67^\circ, 34.36^\circ, 34.60^\circ, 49.56^\circ \text{ y } 50.44^\circ\}$; que corresponden a los planos cristalográficos con índices de Miller: $\{(11-1), (111), (002), (020), (022) \text{ y } (220)\}$; como se muestra en la figura 4.4. Tal espectro pertenece al compuesto HfO₂, cuya tarjeta de referencia es PDF 00-034-0104. Usando la ecuación 4.1 se calculó el tamaño promedio de cristalita considerando los dos picos de mayor intensidad, lo cuales corresponden a las direcciones (11-1) y (111), obteniendo como resultado los valores $D = 7.82 \text{ nm}$ para los polvos de HfO₂ y, $D = 6.27 \text{ nm}$ para los polvos de HfO₂: Tb³⁺ (4.0 % at.).

En la síntesis de fósforos de Hafnio por dos distintas técnicas se determinó la presencia del compuesto HfO₂ en fase cristalina monoclinica en ambos casos. Por el método de evaporación de solventes, en la figura 4.3 se puede distinguir en el espectro de difracción de los polvos de HfO₂: Tb³⁺ (8.0 % at.) la presencia de trazas amorfas en comparación con el espectro de difracción de la matriz HfO₂ sintetizada. Además, se observa un pico alrededor de $2\theta = 30.2^\circ$ en el espectro de difracción de los polvos de HfO₂: Tb³⁺ (8.0 % at.), el cual puede deberse a que el radio iónico del Terbio (0.92 Å, [13]) es más grande que el del Hafnio (0.83 Å, [44]) y su presencia puede provocar una elongación de los enlaces con átomos de oxígeno cercanos [45], lo cual conduciría a un desajuste de tamaño y por tanto una deformación en la red cristalina. La presencia de este fenómeno ha sido reportada previamente en la literatura [46]. Por el método solvo-hidrotermal asistida por

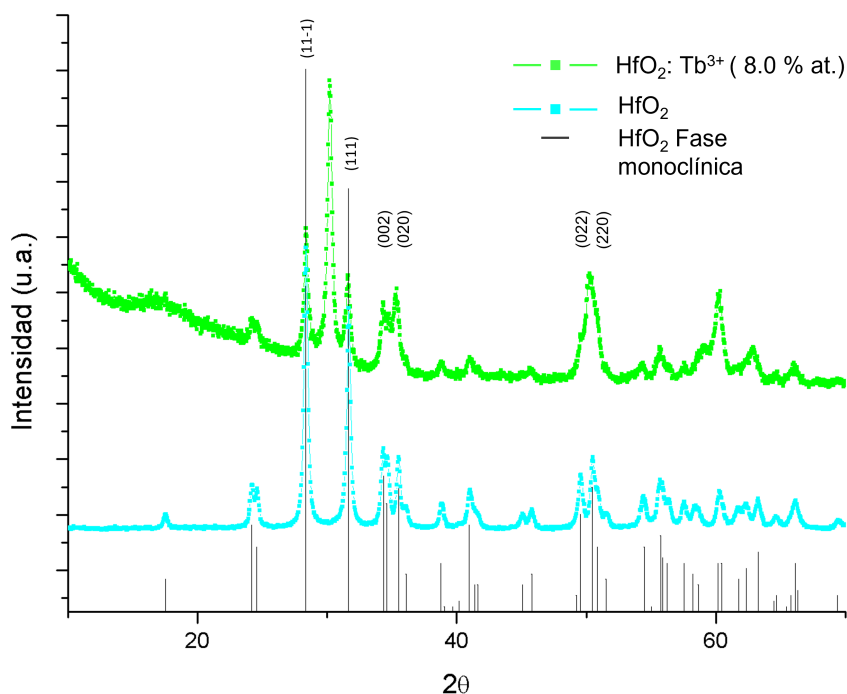


Figura 4.3: Difractogramas de los polvos de HfO₂ (color azul turquesa) y polvos luminiscentes HfO₂: Tb³⁺ (8.0% at.) (color verde) sintetizados por la técnica de evaporación de solventes.

microondas, en la figura 4.4 los espectros de difracción de los polvos de HfO₂: Tb³⁺ (4.0% at.) y de la matriz HfO₂ ambos presentan trazas amorfas, pues los picos alrededor de los planos característicos del compuesto HfO₂ no son muy agudos como se esperaría de una estructura con alta cristalinidad. Como se puede observar, el tamaño de cristalita para los polvos de HfO₂: Tb³⁺ (4.0% at.) es menor en comparación con la matriz de HfO₂, lo cual puede deberse a que la inclusión del ion Tb³⁺ puede conducir a la modificación de la estructura cristalina, previamente se ha reportado que al dopar el HfO₂ con iones de tierras raras (Eu³⁺), este puede reducir el tamaño del cristal con el incremento de la concentración del ion dopante [47].

Por medio de la técnica de evaporación de solventes fue posible obtener fósforos de Gd₂O₃ con una alta cristalinidad en una sola fase mientras que por la técnica solvo-hidrotermal asistida por microondas se obtuvieron fósforos de Gd(OH)₃:Tb³⁺ en una fase con algunas impurezas, ya sea por contribución de otras fases o compuestos no identifica-

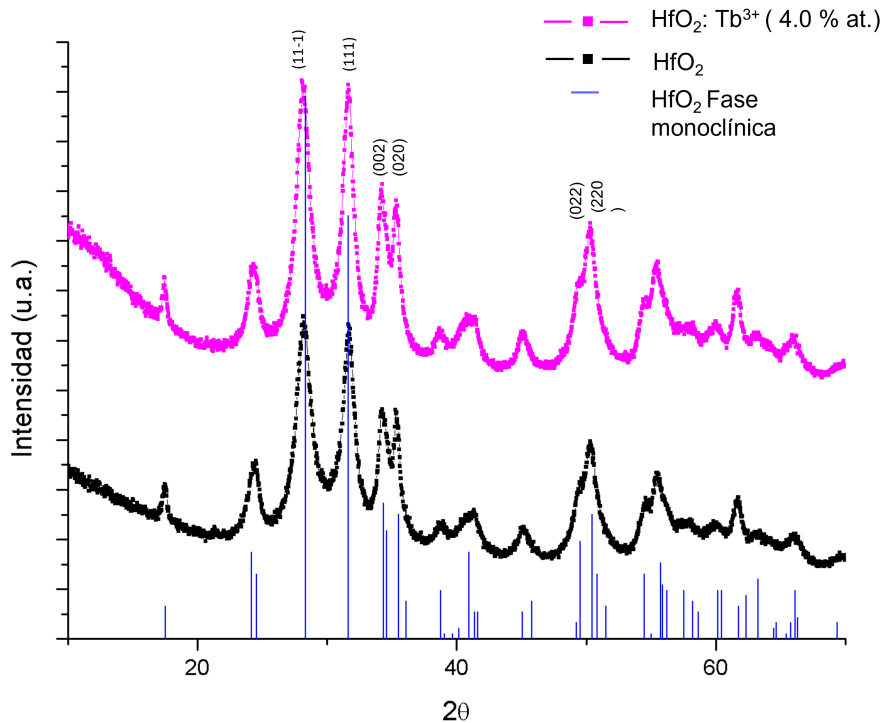


Figura 4.4: Difractogramas de polvos de HfO₂ (color negro) y polvos luminiscentes HfO₂: Tb³⁺ (4.0 % at.) (color rosa) sintetizados por la técnica Solvo-hidrotermal asistida por microondas.

dos. Comparando los tamaños promedio de cristallita calculados, hubo un incremento en el tamaño de los sintetizados por medio de la técnica solvo-hidrotermal asistida por microondas en comparación con los sintetizados por evaporación de solventes, cabe mencionar que lo analizado se encontró en diferente fase cristalina e impurificado con Tb³⁺, lo cual podría explicar el incremento en tamaño. Por otro lado, utilizando la técnica de evaporación de solventes se obtuvieron fósforos de HfO₂ en una sola fase y con alta cristalinidad, al impurificar la matriz con Tb³⁺ se produjo la aparición de trazas amorfas, así como un pico asociado con la formación de la fase cubica de la matriz. Por la técnica solvo-hidrotermal asistida por microondas también se obtuvieron fósforos de HfO₂ en una sola fase, tanto para la matriz como para el caso impurificado con Tb³⁺ se halló la presencia de trazas amorfas. Para ambas técnicas hubo una disminución en el tamaño promedio de cristallita calculado al impurificar con el dopante, mientras que al comparar los tamaños obtenidos por cada técnica hubo una reducción en el tamaño para los fósforos obtenidos por la técnica solvo-hidrotermal asistida por microondas en comparación con los sintetizados por

evaporación de solventes.

Comparando las técnicas empleadas y las matrices utilizadas, es posible inferir que el compuesto de los fósforos basados en Gd es afectado por la técnica empleada, pues en un caso se obtuvo un óxido y en el otro un hidróxido, mientras que, para la síntesis de fósforos basados en Hf, la técnica no afecta en el compuesto obtenido, el cual fue un óxido para ambas técnicas. En términos de la cristalinidad, la técnica de evaporación de solventes permite la obtención de una matriz con alta cristalinidad, pero al incluir el impurificante Tb^{3+} se genera la aparición de trazas amorfas tanto para el Gd como para el Hf; para el caso de la técnica solvo-hidrotermal asistida por microondas se encuentran trazas amorfas y/o presencia de otros compuestos para el Gd como para el Hf, ya sea al sintetizar la matriz como al impurificar con el ion Tb^{3+} . Considerando los tamaños promedio de cristalita calculados, se puede ver que la matriz basada en Hf presenta un mayor control y una tendencia en la disminución del tamaño al dopar con Tb en comparación con los basados en Gd. Es importante destacar que para el Gd no fue posible comparar las matrices y las ya impurificadas para respaldar lo previamente dicho, por lo cual se requiere reforzar esta idea por medio de otras técnicas.

4.2. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Fósforos de Gadolinio

En la figura 4.5 se muestran micrografías obtenidas de polvos de (a) fósforos de Gd_2O_3 : Tb^{3+} (0.25 % at.) y (b) posteriormente funcionalizados, sintetizados por la técnica de evaporación de solventes. Por medio del software ImageJ descrito en la sección 3.5, se determinaron las dimensiones de las estructuras obtenidas en las muestras sintetizadas. En la figura 4.5a se observan microestructuras en formas de placas con tamaños que van desde 0.96 hasta 8.1 μm y con mediana de 2.8 μm de longitud. En la figura 4.5b se describen formas de placas de tamaños alrededor de 0.96 hasta 5.0 μm y con una mediana de 2.2 μm de longitud. La morfología se mantiene una vez realizado el proceso de funcionalización, por otro lado, de acuerdo con la mediana que es el valor representativo de los tamaños obtenidos de los fósforos, existe una disminución del tamaño de 0.6 μm , cabe mencionar

que para la micrografía de los fósforos funcionalizados se puede notar la presencia de pequeñas conglomeraciones de partículas, lo cual puede deberse a la presencia de BDC no incorporado a dichos fósforos.

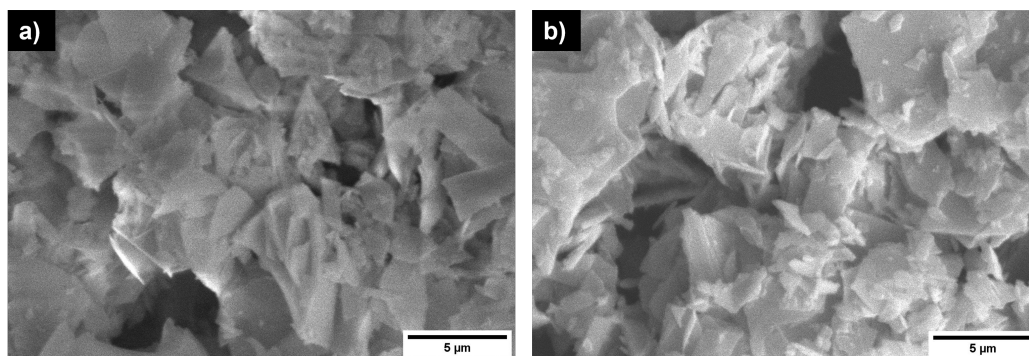


Figura 4.5: Micrografías de a) fósforos de $Gd_2O_3: Tb^{3+}$ (0.25% at.) y b) funcionalizados, sintetizados por la técnica de evaporación de solventes.

En la figura 4.6 se muestran micrografías de los polvos de (a) fósforos de $Gd(OH)_3: Tb^{3+}$ (2.5% at.) y (b) posteriormente funcionalizados, sintetizados por la técnica solvo-hidrotermal asistido por microondas. En la figura 4.6a se muestran microestructuras en forma de barras alargadas con tamaños que van desde 1.0 hasta 3.8 μm y con una mediana de 1.7 μm de longitud. Por otro lado, en la figura 4.6b se presentan barras alargadas con tamaños en el rango de 1.1 hasta 3.4 μm y con una mediana de 1.5 μm de longitud, además se encontró la presencia de placas que pueden deberse al compuesto BDC no integrado a los fósforos. En ambos casos, los valores de los diámetros de las barras se hallaron en el rango de 0.1 a 0.5 μm y con una mediana de 0.2 μm . La morfología se conserva en los fósforos después de ser funcionalizados, además la longitud de las barras disminuye en aproximadamente 0.2 μm con respecto al valor de la mediana.

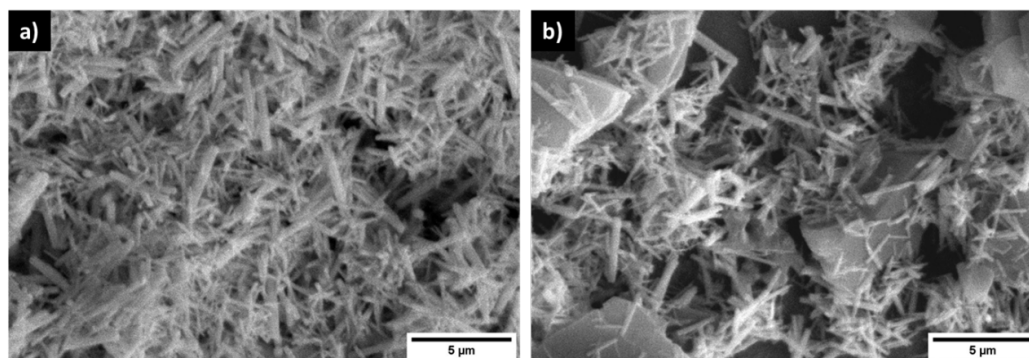


Figura 4.6: Micrografías de fósforos de (a) $Gd(OH)_3: Tb^{3+}$ (2.5% at.) y (b) funcionalizados, fabricados por la técnica solvo-hidrotermal asistido por microondas.

En base a los resultados obtenidos para los fósforos de gadolinio sintetizados por dos técnicas diferentes, en el primer caso por evaporación de solventes prevalece la presencia de estructuras en forma de placas y por solvo-hidrotermal asistido por microondas se obtuvieron formas de barras, posteriormente los fósforos fueron funcionalizados donde se mantuvo su morfología original en ambos casos, pero reduciendo ligeramente su tamaño. En la literatura se han reportado microestructuras de fósforos de gadolinio comparables a las obtenidas en este trabajo por otros métodos, como nanobarras de hasta $2 \mu\text{m}$ de longitud y partículas columnares, ambas obtenidas por el método hidrotermal [48, 49], así como partículas laminares formando clusters de alrededor de 0.1 a $1.0 \mu\text{m}$ de longitud por el método de evaporación de solventes [3]; cabe mencionar que la formación de diversas morfologías depende en gran medida de las condiciones de reacción seleccionadas [13].

Fósforos de Hafnio

En la figura 4.7 se describen micrografías obtenidas de polvos de (a) fósforos de HfO_2 : Tb^{3+} (8.0 % at.) y (b) después funcionalizados, fabricados por el método de evaporación de solventes. Utilizando el software ImageJ se determinaron las dimensiones de las estructuras obtenidas en las muestras sintetizadas. En la figura 4.7a se distinguen diversas estructuras con formas laminares y gránulos semiesféricos de tamaños que van desde 0.2 hasta $4.7 \mu\text{m}$ de longitud y con mediana de $0.70 \mu\text{m}$. En la figura 4.7b se presentan estructuras granulares, en su mayoría asimétricas de tamaños que van desde 0.3 hasta $2.0 \mu\text{m}$ de longitud y con mediana de $1.02 \mu\text{m}$. La morfología de los polvos de los fósforos de HfO_2 : Tb^{3+} (8.0 % at.) al someterlos al proceso de funcionalización se modifican a estructuras más pequeñas, aunque al comparar los tamaños de las medianas el valor obtenido para los fósforos sin funcionalizar resulto ser menor en comparación con los funcionalizados, para los fósforos sin funcionalizar las longitudes medidas alcanzan valores mayores en comparación con los funcionalizados y los tamaños varían en menor medida para estos últimos.

En la figura 4.8 se presentan micrografías obtenidas de los polvos de (a) fósforos de HfO_2 : Tb^{3+} (4.0 % at.) y (b) posteriormente funcionalizados, fabricados por la técnica Solvo-hidrotermal asistido por microondas. En la figura 4.8a se distinguen conglomerados de estructuras semiesféricas de longitudes que van desde 0.4 hasta $1.80 \mu\text{m}$ y con una

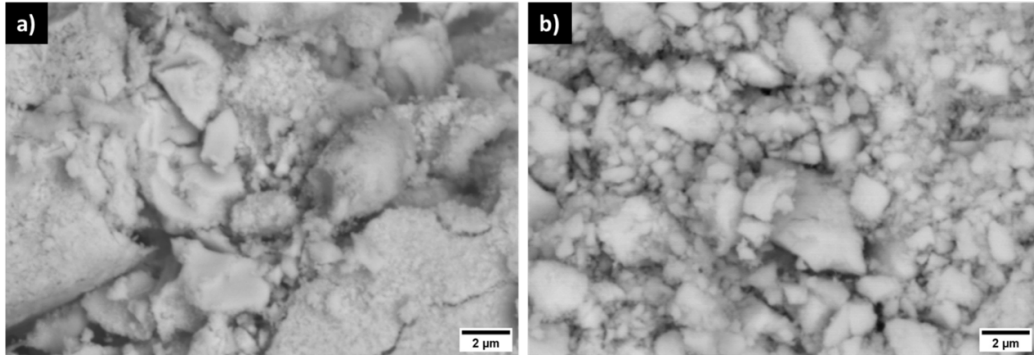


Figura 4.7: Micrografías de fósforos de (a) $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (8.0 % at.) y (b) funcionalizados, sintetizados por evaporación de solventes.

mediana de $1.1 \mu\text{m}$. Por otra parte, en la figura 4.8b se muestran diversas estructuras de longitudes que van desde 0.4 hasta $3.4 \mu\text{m}$ y con una mediana de $1.2 \mu\text{m}$. La morfología de los fósforos de $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (4.0 % at.) prevalece al ser funcionalizados, a pesar de que los valores de las medianas son aproximados en ambos casos, existe una mayor dispersión de tamaños en los fósforos funcionalizados.

De acuerdo con los resultados obtenidos de los fósforos de hafnio sintetizados por dos técnicas diferentes, evaporación de solventes y solvo-hidrotermal asistido por microondas, la morfología obtenida es similar, pues se obtuvieron gránulos y estructuras semiesféricas en ambos casos. En trabajos previos se ha reportado la formación de conglomerados, que presentan formas esféricas al sintetizar HfO_2 por medio del método de evaporación de solventes y al ser dopados se obtienen diferentes estructuras como formas laminares y esféricas [50], por otro lado, por el método de precipitación también se han reportado estructuras esféricas al sintetizar HfO_2 [51].

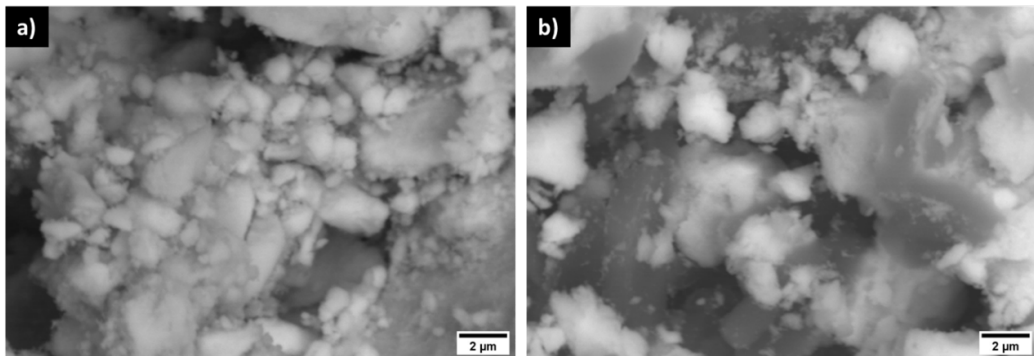


Figura 4.8: Micrografías de fósforos de (a) $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (4.0 % at.) y (b) funcionalizados, fabricados por la técnica solvo-hidrotermal asistido por microondas.

En el caso de los fósforos basados en Gd, mediante la técnica de evaporación de solventes se obtuvieron morfologías tipo placa antes y después de la funcionalización, este proceso solamente provocó una reducción en su tamaño. Por medio de la técnica solvo-hidrotermal asistida por microondas se obtuvo una morfología de barras antes y después de la funcionalización, manteniendo su diámetro, sin embargo, después de la funcionalización se encontró la presencia de placas posiblemente debidas al BDC, así como una disminución en el tamaño de las barras. En el caso de los fósforos basados en Hf, mediante la técnica de evaporación de solventes se hallaron morfologías de placas y gránulos semiesféricos antes y después de la funcionalización, después de este proceso el tamaño se redujo. Por medio de la técnica solvo-hidrotermal asistida por microondas se obtuvo una morfología de conglomerados de estructuras semiesféricas antes y después de la funcionalización, a pesar de que los tamaños no cambiaron en gran medida, en el caso de los fósforos funcionalizados se presentó una mayor dispersión en los tamaños.

Al comparar las técnicas de síntesis y las matrices empleadas, hay una preferencia de morfología en forma de placas al utilizar la técnica de evaporación de solventes, aunque en el caso de los fósforos basados en Hf también existe la presencia de gránulos semiesféricos, por otro lado, mediante la técnica solvo-hidrotermal asistida por microondas se obtuvieron barras en el caso de los fósforos basados en Gd y estructuras semiesféricas en los basados en Hf. Después del proceso de funcionalización se presenta un comportamiento de reducción en los tamaños de las estructuras morfológicas sintetizadas, así como la preservación de la morfología original en todos los casos. Cabe destacar que solo para los fósforos basados en Gd sintetizados por la técnica solvo-hidrotermal asistida por microondas, se presentó una morfología extra diferente a la previa al proceso de funcionalización, lo cual posiblemente es debido a que el BDC no se incorporó completamente.

4.3. Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

Fósforos de Gadolinio

En la figura 4.9 (a) se muestran las mediciones de FTIR obtenidas de los polvos de los fósforos de Gd_2O_3 , $Gd_2O_3:Tb^{3+}$ y $Gd_2O_3:Tb^{3+}$ funcionalizados, sintetizados por la

técnica de evaporación de solventes. Para el espectro de Gd_2O_3 solamente se presentó una banda profunda alrededor de 550 cm^{-1} . En el caso del espectro de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ además de la presencia de la misma banda que para el Gd_2O_3 , se halló otra banda alrededor de 3000 cm^{-1} . El espectro de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ funcionalizado presentó las mismas bandas que en el caso sin funcionalizar, sin embargo, también se observaron bandas alrededor de 1400 y 1590 cm^{-1} , así como varios picos entre 700 y 1100 cm^{-1} . La banda alrededor de 550 cm^{-1} es asociada con vibración de estiramiento de Gd-O. La banda alrededor de 3000 cm^{-1} se relaciona con la presencia de estiramiento de O-H [52], lo cual puede deberse a la presencia de agua durante el proceso de síntesis o con absorción de humedad del medio ambiente. Las bandas que se presentaron en el caso de los fósforos funcionalizados, se relacionan con la presencia de BDC; bandas asociadas a vibraciones de estiramiento asimétrico $\nu_{asim}(\text{COO-})$ son observadas entre 1588 y 1616 cm^{-1} , mientras que las de estiramiento simétrico $\nu_{sim}(\text{COO-})$ se presentan en el rango de 1397 a 1400 cm^{-1} [53], por otro lado, los picos de absorción entre 700 y 1100 cm^{-1} se atribuyen a la vibración de doblamiento del enlace C-H en una dirección paralela al anillo aromático [54]. En literatura de espectroscopía infrarroja de este tipo de compuestos se ha reportado que una banda entre 400 y 800 cm^{-1} hace evidente la presencia de óxidos metálicos, así como óxidos de tierras raras, tales como el Gd_2O_3 o Tb_2O_3 [55].

En la figura 4.9 (b) se presentan los espectros FTIR obtenidos de los polvos de los fósforos de $\text{Gd}(\text{OH})_3$, $\text{Gd}(\text{OH})_3:\text{Tb}^{3+}$ y $\text{Gd}(\text{OH})_3:\text{Tb}^{3+}$ funcionalizados, fabricados por la técnica solvo-hidrotermal asistido por microondas. En el caso del $\text{Gd}(\text{OH})_3$, al igual que en el $\text{Gd}(\text{OH})_3:\text{Tb}^{3+}$ sus espectros presentaron una banda entre 500 a 750 cm^{-1} , otra alrededor de 1400 cm^{-1} y finalmente una alrededor de 3600 cm^{-1} . Para el $\text{Gd}(\text{OH})_3:\text{Tb}^{3+}$ funcionalizado se presentaron las mismas bandas que en el caso sin funcionalizar, pero adicionalmente se observaron varios picos entre 700 y 1100 cm^{-1} , así como bandas alrededor de 1400 y 1590 cm^{-1} . La banda entre 500 a 750 cm^{-1} está asociada con vibración de doblamiento de Metal-O-H [56]. La banda alrededor de 1400 cm^{-1} está asociada con la absorción de humedad del medio ambiente. La banda alrededor de 3600 cm^{-1} se asocia con vibraciones de estiramiento y doblamiento de O-H del hidróxido de gadolinio [57]. Las bandas entre 700 a 1100 , de 1397 a 1400 , y de 1588 a 1616 cm^{-1} se relacionan con la presencia del BDC y están asociadas con vibraciones de doblamiento del enlace C-H en dirección paralela al anillo aromático [54], vibraciones de estiramiento simétrico $\nu_{sim}(\text{COO-})$

y vibraciones de estiramiento asimétrico $\nu_{asim}(\text{COO-})$, respectivamente [53].

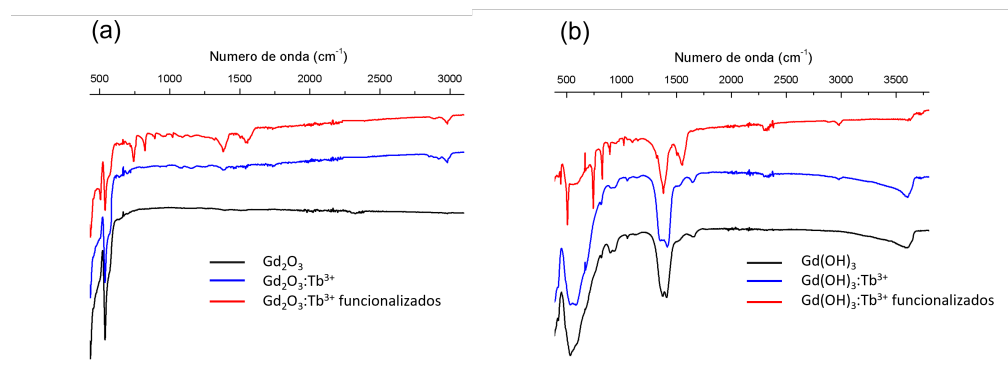


Figura 4.9: Espectros de espectroscopia FTIR de los fósforos de (a) Gd_2O_3 sintetizados por la técnica de evaporación de solventes y de (b) $\text{Gd}(\text{OH})_3$ sintetizados por la técnica solvo- hidrotermal asistido por microondas.

Mediante la técnica de evaporación de solventes se sintetizaron polvos de óxido de gadolinio, mientras que por el método solvo-hidrotermal asistido por microondas se sintetizaron polvos de hidróxido de gadolinio. Una de las principales diferencias que permite discernir la obtención de dichos compuestos, es la presencia de una banda profunda y angosta alrededor de 550 cm^{-1} para el caso de evaporación de solventes y una banda amplia en el rango de $500\text{ a }750\text{ cm}^{-1}$ para el método solvo-hidrotermal asistido por microondas, la primera banda está asociada con vibración de estiramiento de Gd-O mientras que la segunda está asociada con vibración de doblamiento de Metal-O-H. Además, el espectro de hidróxido de gadolinio presenta una banda alrededor de 3600 cm^{-1} que se asocia con vibraciones de estiramiento y doblamiento de O-H del hidróxido de gadolinio y para el caso del óxido de gadolinio esa banda no se presenta.

4.4. Espectroscopía Fotoluminiscente (FL)

Fósforos de Gadolinio

Para los polvos de los fósforos basados en el sistema de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$, en la figura 4.10 se presentan los espectros de emisión fotoluminiscentes variando la concentración de ion dopante Terbio de 0.25 a 1.5 % at. En la figura 4.11 se puede observar el comportamiento de la intensidad con respecto a la variación de la concentración del ion dopante Tb^{3+}

en la solución precursora, donde la máxima intensidad se presenta para la concentración de 0.25 % at., después de la cual se puede apreciar un descenso de la intensidad fotoluminiscente debido al exceso de ion dopante, este efecto se conoce como “*concentración quenching*”. El quenching empieza a ocurrir a una cierta concentración, para la cual hay una suficiente reducción en la distancia promedio entre centros luminiscentes para favorecer la transferencia de energía. Generalmente, dos mecanismos son utilizados para explicar la *concentración quenching*:

- I. Debido a una transferencia de energía muy eficiente, la energía de excitación puede migrar alrededor de un gran número de centros luminiscentes antes de ser emitida. Estos centros pueden relajarse a su estado base por emisión multi-fonón o por emisión infrarroja. De modo tal que actúan como un sumidero de energía dentro de la cadena de transferencia y así la luminiscencia es extinguida. Estos tipos de centros son llamados trampas quenching.

- II. Cuando la energía de excitación se pierde del estado emisor vía un mecanismo de relajación cruzada. Este tipo de mecanismo ocurre por transferencia de energía resonante entre dos centros adyacentes idénticos, debido a la particular estructura de niveles de energía de estos centros. Para dos centros similares cercanos un mecanismo de transferencia de energía resonante puede ocurrir en el cual uno de los centros transfiere parte de su energía de excitación (donador) al otro centro (aceptador). Esta transferencia resonante es posible debido a la disposición particular de los niveles de energía, en el cual la energía para la transición de un nivel mayor a uno menor (ej. $3 \rightarrow 2$) es igual a la de una transición de un nivel menor a uno mayor (ej. $0 \rightarrow 1$). Como un resultado de la relajación cruzada, el centro donador cambiara a un estado excitado menor mientras que el aceptador alcanzara un estado excitado mayor. Entonces, de estos estados ocurrirá una relajación no radiativa o emisión de fotones de energía diferente a la emisión radiativa dominante (ej. $3 \rightarrow 0$), de modo tal que la emisión dominante será extinguida [58].

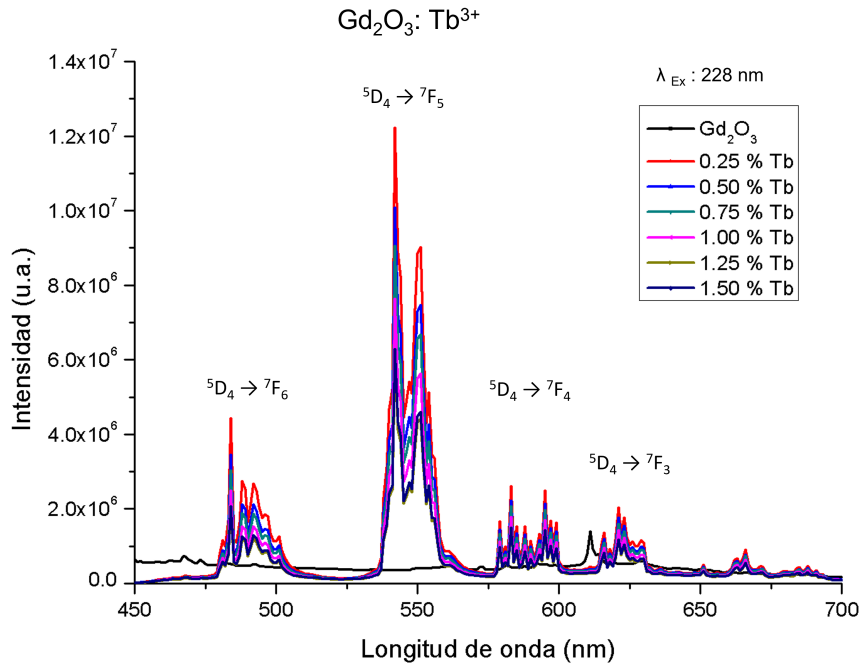


Figura 4.10: Espectros fotoluminiscentes obtenidos de los polvos de los fósforos de $Gd_2O_3: Tb^{3+}$, variando la concentración del ion dopante Terbio.

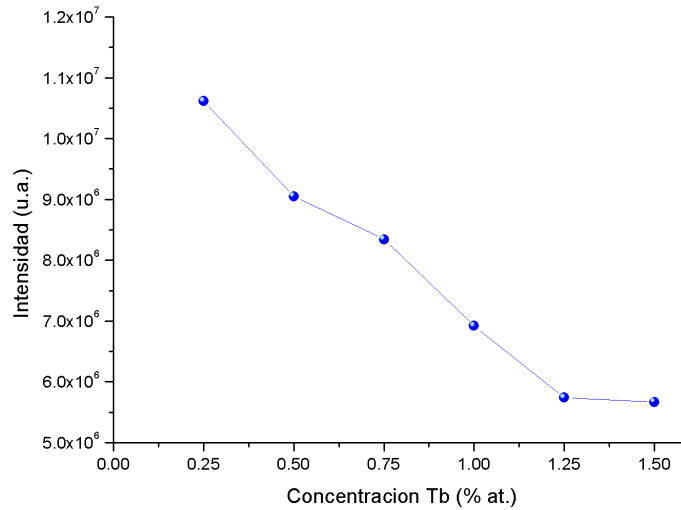


Figura 4.11: Comportamiento de la intensidad fotoluminiscente de la banda centrada en 542 nm en función de la concentración del ion dopante Terbio en los polvos de los fósforos de $Gd_2O_3: Tb^{3+}$.

En la figura 4.12 se presenta el espectro de excitación de los fósforos de $Gd_2O_3: Tb^{3+}$ (0.25 % at.) a una emisión de 543 nm; la máxima intensidad obtenida fue alrededor de

229 nm que corresponde a la transición de transferencia de carga (TC) entre el ligando oxígeno-metal, $O^{2-} (2p) \rightarrow Tb^{3+} (4f)$. También se encuentra la presencia de dos bandas centradas en 275 y 308 nm, las cuales son asociadas con las transiciones del ion Terbio ${}^7F_6 \rightarrow ({}^5H_4, {}^5H_5, {}^5H_6)$ y ${}^7F_6 \rightarrow ({}^5I_8, {}^5F_4, {}^5F_5, {}^5H_4)$ respectivamente. El espectro de emisión luminiscente del sistema $Gd_2O_3: Tb^{3+}$ (0.25 % at.) bajo excitación de 229 nm se muestra en la figura 4.13, las bandas de emisión observadas son atribuidas a transiciones internivel de los estados energéticos de los iones Tb^{3+} , las bandas centradas en 484, 542, 583 y 621 nm son asociadas a las transiciones ${}^5D_4 \rightarrow ({}^7F_6, {}^7F_5, {}^7F_4, {}^7F_3)$ respectivamente. La mayor emisión es observada alrededor de 542 nm, la cual produce la característica luz verde de los iones Tb^{3+} . Es posible observar la presencia de varios picos agudos dentro de las bandas antes mencionadas como los reportados previamente por Valiev y cols. [59], este comportamiento se debe al efecto stark, el cual es un fenómeno en el que los niveles energéticos atómicos se dividen y se desplazan en la presencia de un campo eléctrico externo [60]. En los fósforos sintetizados el campo externo es producido por el campo del cristal que rodea a los iones Tb^{3+} dentro de la estructura cristalina del Gd_2O_3 .

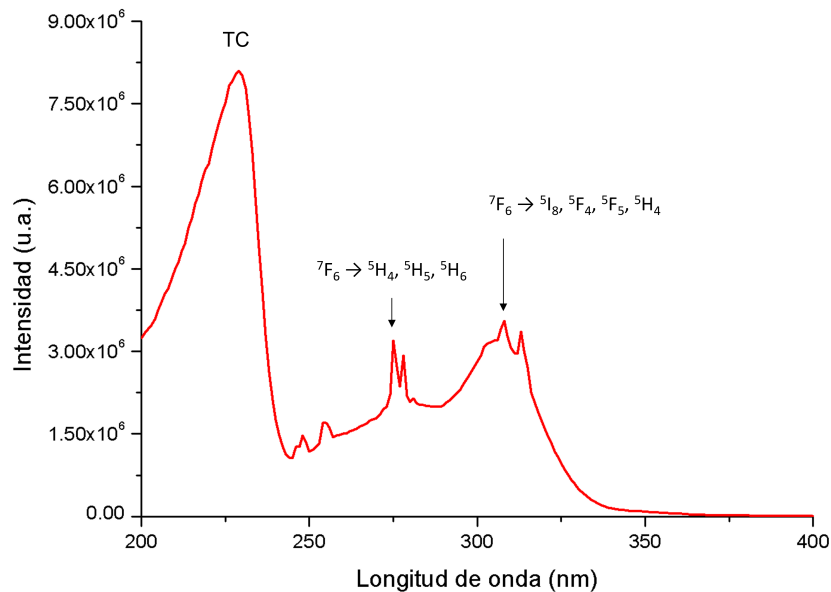


Figura 4.12: Espectro de excitación fotoluminiscente obtenido de los polvos de los fósforos del sistema $Gd_2O_3: Tb^{3+}$ (0.25 % at.).

El proceso de emisión luminiscente es debido a que algunos iones en su estado base

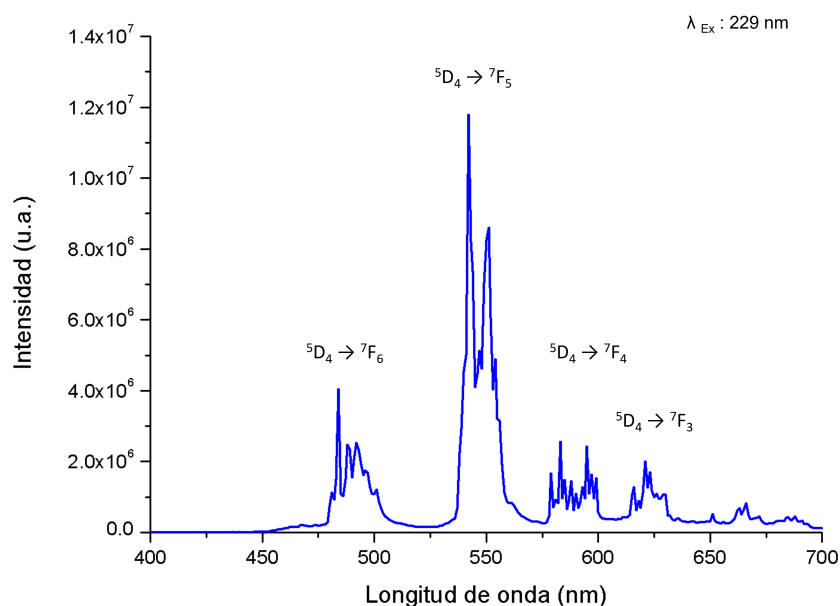


Figura 4.13: Espectro de emisión fotoluminiscente obtenido de los polvos de los fósforos del sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ (0.25 % at.).

son excitados a la banda de TC debido a la excitación de 229 nm, después de ello pueden ocurrir dos casos: transición no radiativa de iones O^{2-} o una transferencia de energía directa asistida por fonón que representa las transiciones relacionadas con $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$. Cuando algunos de los iones Tb^{3+} son excitados a su nivel L, una rápida relajación no radiativa sucede del nivel superior L de Tb^{3+} , al nivel energético más bajo $^5\text{D}_4$. Este proceso se representa en el diagrama de la figura 4.14.

Dentro de los objetivos principales de este trabajo de tesis se encuentra el proceso de funcionalización de los fósforos para su posterior incorporación a una matriz polimérica, así como una posible mejora en su intensidad luminiscente debido al efecto antena. La funcionalización es un proceso que permite ligar una estructura orgánica a los óxidos metálicos impurificados con tierras raras, y estas estructuras servirán como “puente” entre el óxido y el polímero al que se le desea brindar actividad luminiscente, procurando una distribución homogénea del óxido en el polímero. De acuerdo con la naturaleza prohibida de las transiciones f-f, para muchas aplicaciones no es deseable la excitación directa de los iones lantánidos, ya que requiere el uso de fuentes de alta intensidad. De modo que, es más eficiente promover la emisión por medio de una excitación indirecta, llamada sensibi-

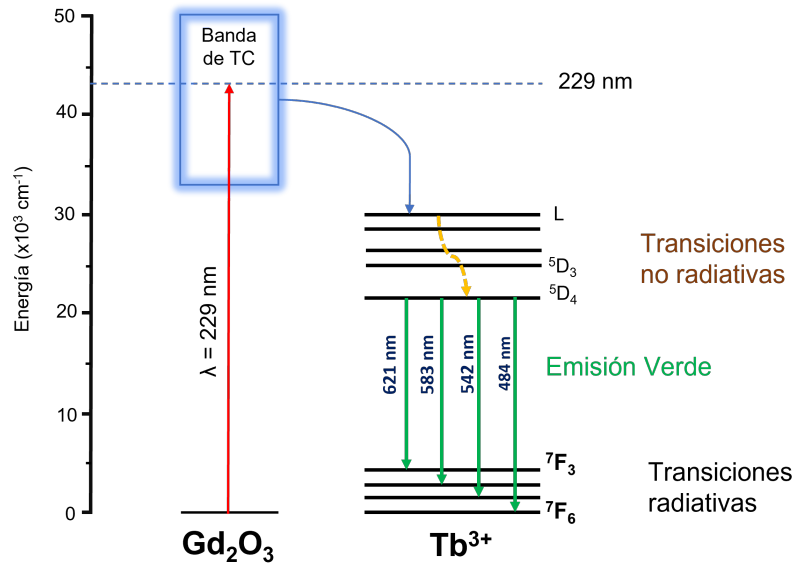


Figura 4.14: Diagrama del mecanismo de transferencia de energía en el sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$.

lización o efecto antena. Este efecto se desarrolla en tres etapas, la luz es absorbida por el ambiente inmediato del ion lantánido a través de los ligandos orgánicos adjuntos, después la energía es transferida a uno o varios estados excitados del ion metálico y finalmente el ion metálico emite luz. Frecuentemente este proceso es modelado mediante el siguiente flujo de energía: los fotones son absorbidos por el ligando llevándolo a la población de un estado excitado singlete (S_1); después un cruce intersistema (CIS) conduce a la población de un estado excitado triplete (T_1), el cual es usualmente de larga vida y por lo tanto es capaz de transferir energía (TE) al estado emisor f^* del ion lantánido como se muestra en el diagrama de la figura 4.15 [61]. En este caso, el compuesto ácido Tereftálico (BDC) fue utilizado como sensibilizador de los fósforos sintetizados. El BDC es un enlazador orgánico y fue escogido porque gracias a su excelente emparejamiento entre nivel energético triplete (T_1) y los niveles energéticos excitados (5D_4) del terbio es posible obtener una sensibilización eficiente del Tb via efecto antena [69], esto es, gracias a los procesos de absorción y transferencia de energía de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ del BDC a los iones Tb^{3+} . En la figura 4.16 se muestra el diagrama de energía del mecanismo de luminiscencia más probable de los fósforos funcionalizados.

En la figura 4.17 se presenta el espectro de excitación de los polvos de los fósforos de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ (0.25 % at.) funcionalizados y no funcionalizados para una emisión en 543

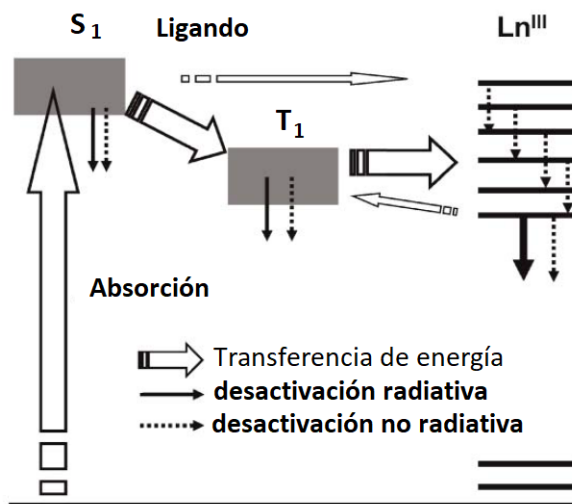


Figura 4.15: Diagrama simplificado que muestra las principales rutas de flujo de energía durante la sensibilización de la luminiscencia de los lantánidos a través de su entorno (ligandos) (Modificado de [61]).

nm y en la figura 4.18 se muestran los espectros de emisión obtenidos con una excitación de 265 nm. El espectro de excitación para los fósforos funcionalizados presenta tres bandas; una situada en 229 nm asociada a transición de TC (O^{2-} a Tb^{3+}), otra en 265 nm asociada a transiciones intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$, y una más en 308 nm asociada a transiciones intraligando $n \rightarrow \pi^*$. Cabe mencionar que la intensidad de la banda alrededor de 229 nm es aproximadamente igual para los fósforos funcionalizados y no funcionalizados. Por otro lado, las bandas de 265 y 308 nm son más anchas e intensas para los fósforos funcionalizados en comparación con los no funcionalizados, esto debido a que los fósforos funcionalizados tienen una contribución adicional en la emisión de luminiscencia como resultado de las transiciones intraligando del compuesto BDC antes mencionadas.

Dentro de la literatura describen al compuesto BDC como una opción favorable para la funcionalización de fósforos activados con Tb^{3+} . Mediante cálculos numéricos basados en la teoría del funcional de la densidad, los estados de energía singlete (S_1) y triplete (T_1) del BDC son $33,226$ y $25,500$ cm^{-1} , respectivamente. Para conseguir una sensibilidad eficiente del Tb^{3+} , se deben cumplir dos condiciones, (a) la energía del gap del BDC ($E_{S_1} - E_{T_1}$) deberá ser al menos 5000 cm^{-1} y (b) la diferencia de energía entre el estado S_1 del BDC y el estado excitado del Tb^{3+} ($E_{T_1} - E_{T_b}$) debería ser más grande que 2000 cm^{-1} [62, 63]. En este caso, la energía del gap del BDC es $E_{S_1} - E_{T_1} = 33,553 - 25,500 = 8053$ cm^{-1} , este resultado es mayor a 5000 cm^{-1} . Entonces $E_{T_1} - E_{T_b} = 25,500 - 20,500$

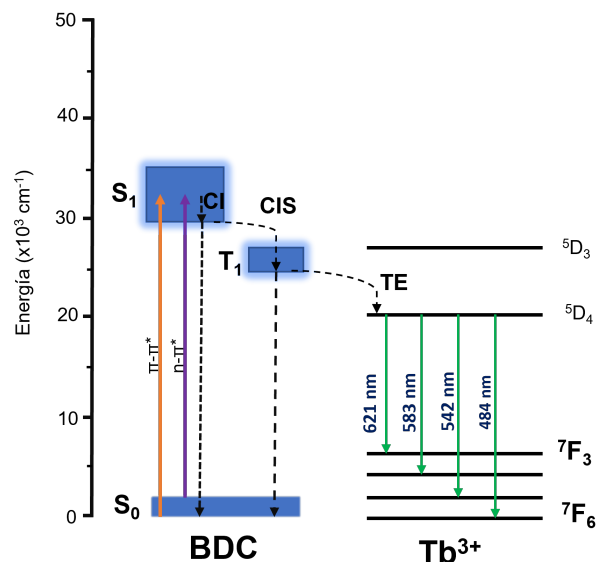


Figura 4.16: Representación esquemática del proceso fotofísico más probable del mecanismo de relajación para emisión luminiscente de los fósforos funcionalizados debido al efecto antena.

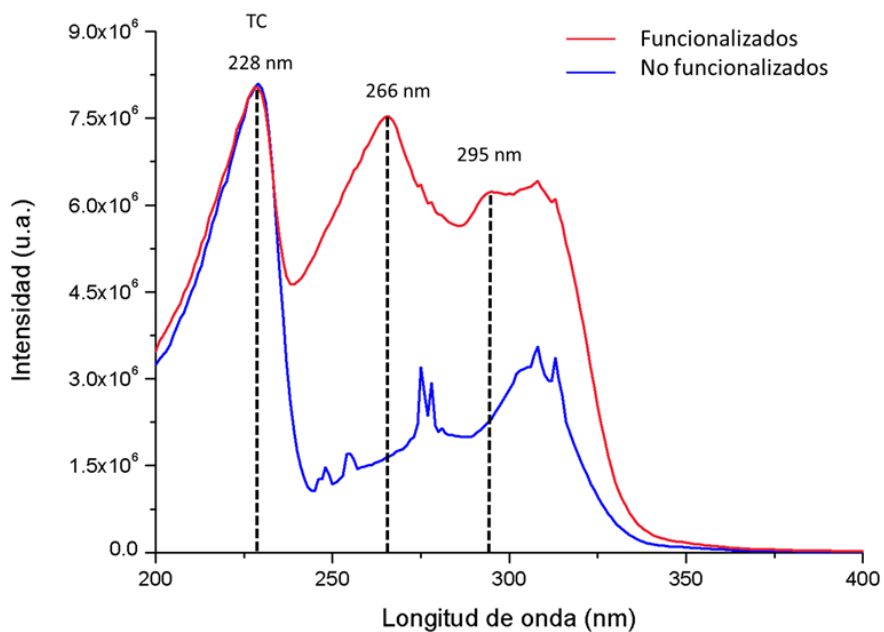


Figura 4.17: Espectro de excitación fotoluminiscente obtenido de los polvos de los fósforos del sistema $Gd_2O_3: Tb^{3+}$ (0.25 % at.) funcionalizados y no funcionalizados.

= 5000 cm^{-1} , este valor es superior a 2000 cm^{-1} . De modo que el BDC puede sensibilizar al Tb^{3+} para obtener una fuerte luminiscencia, y los resultados obtenidos son consistentes

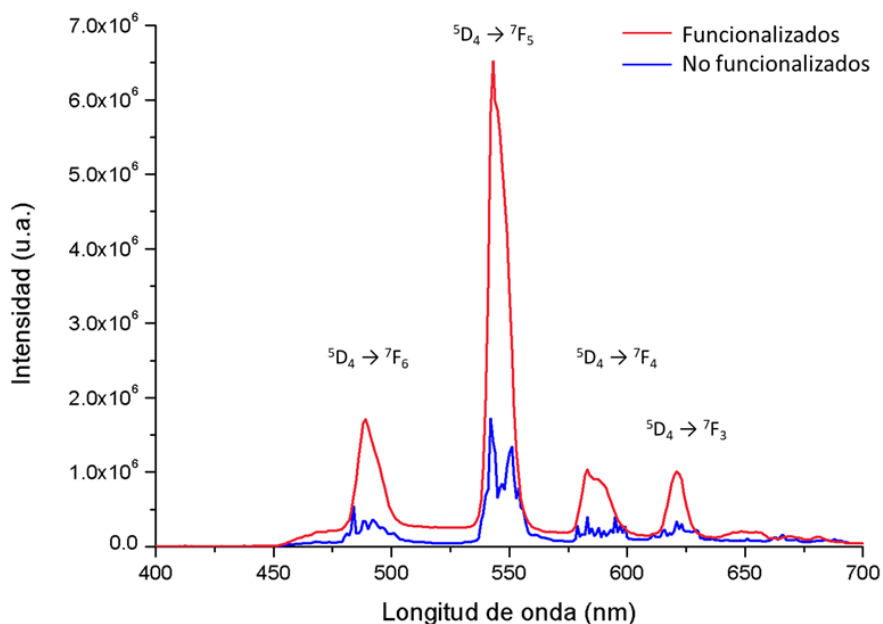


Figura 4.18: Espectro de emisión fotoluminiscente obtenido de los polvos de los fósforos del sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ (0.25 % at.) funcionalizados y no funcionalizados.

con este hecho.

En la figura 4.19 se muestra el diagrama de cromaticidad de la Commission International de l'éclairage (CIE) donde el color puede ser expresado en términos de dos coordenadas (x,y). Los fósforos del sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ (0.25 % at.) funcionalizados y no funcionalizados que fueron excitados con 229, 261 y 308 nm, tuvieron coordenadas que oscilaron alrededor de los valores de $x = 0.33$, $y = 0.52$. La presencia del BDC no afectó la coloración verde del Terbio, sin embargo, sí su tonalidad.

Por el método Solvo-hidrotermal asistido por microondas para la síntesis de fósforos de gadolinio dopados con Terbio, el desarrollo de los experimentos se llevó a cabo en tres etapas, 1) Determinación de la concentración del ion dopante, 2) Establecimiento del tiempo óptimo de reacción y 3) Selección de la temperatura de reacción. Todo esto con el objetivo de mejorar sus propiedades luminiscentes. En la figura 4.20 (a) se muestra la gráfica de intensidad luminiscente de la transición ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ en función del contenido de Terbio, en donde se distingue que la concentración de 2.5 % at. produce la emisión de mayor intensidad, y el efecto de *concentración quenching* se presenta en concentraciones

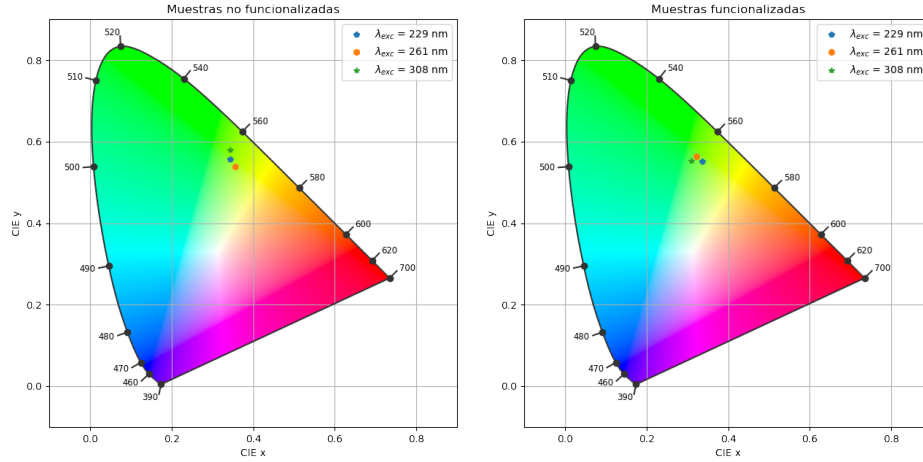


Figura 4.19: Diagramas de coordenadas CIE de los fósforos basados en el sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ (0.25 % at.) no funcionalizados y funcionalizados.

de mayor valor de contenido de Terbio. Dentro de las principales ventajas del método solvo-hidrotermal asistido por microondas se encuentra el empleo de tiempos cortos para la síntesis de compuestos en comparación con el método solvotermal tradicional. En este caso, en la determinación del tiempo óptimo de reacción se obtuvo como resultado que la muestra con mayor intensidad fue de 20 min como se presenta en la figura 4.20 (b). La selección de la temperatura de reacción en base a la muestra con mayor intensidad fue de 195°C como se observa en la figura 4.20 (c), cabe señalar que el valor de la temperatura está ligado a la presión del sistema.

El espectro de excitación de los fósforos de $\text{Gd}(\text{OH})_3:\text{Tb}^{3+}$ se presenta en la figura 4.21 con las condiciones de síntesis de 2.5 % at. de contenido de Terbio, tiempo de reacción de 20 min y temperatura de 195°C ; se distingue una banda a lo largo de 210 a 300 nm aproximadamente, con un pico máximo a 262 nm que corresponde al estado de TC del O^{2-} a Tb^{3+} , lo que indica transferencia de energía del orbital 2p del oxígeno al orbital 4f del Tb^{3+} dentro de los fósforos $\text{Gd}(\text{OH})_3:\text{Tb}^{3+}$ (2.5 % at.) [64]. Las bandas de excitación características del Tb^{3+} están presentes y son atribuidas a transiciones del estado fundamental $^7\text{F}_6$ a estados de mayor energía, asociadas a las transiciones interconfiguracional f-f (configuración $4f^7 5d^1$), centradas en 291 nm $^7\text{F}_6 \rightarrow (^5\text{H}_4, ^5\text{H}_5, \text{y } ^5\text{H}_6)$, 301 nm $^7\text{F}_6 \rightarrow (^5\text{I}_8, ^5\text{F}_4, ^5\text{F}_5, \text{y } ^5\text{H}_4)$, 325 nm $^7\text{F}_6 \rightarrow (^5\text{H}_5 \text{ y } ^5\text{H}_6)$, 339 nm $^7\text{F}_6 \rightarrow (^5\text{H}_7 \text{ y } ^5\text{D}_1)$, 351 nm $^7\text{F}_6 \rightarrow (^5\text{L}_{7,8} \text{ y } ^5\text{G}_3)$, 366 nm $^7\text{F}_6 \rightarrow (^5\text{L}_9, ^5\text{D}_2, ^5\text{G}_5)$ y 377 nm $^7\text{F}_6 \rightarrow (^5\text{L}_{10}, ^5\text{G}_6, ^5\text{D}_3)$.

En la figura 4.22 se muestra el espectro de emisión de los fósforos $\text{Gd}(\text{OH})_3:\text{Tb}^{3+}$

4.4. ESPECTROSCOPIA FOTOLUMINISCENTE (FL)

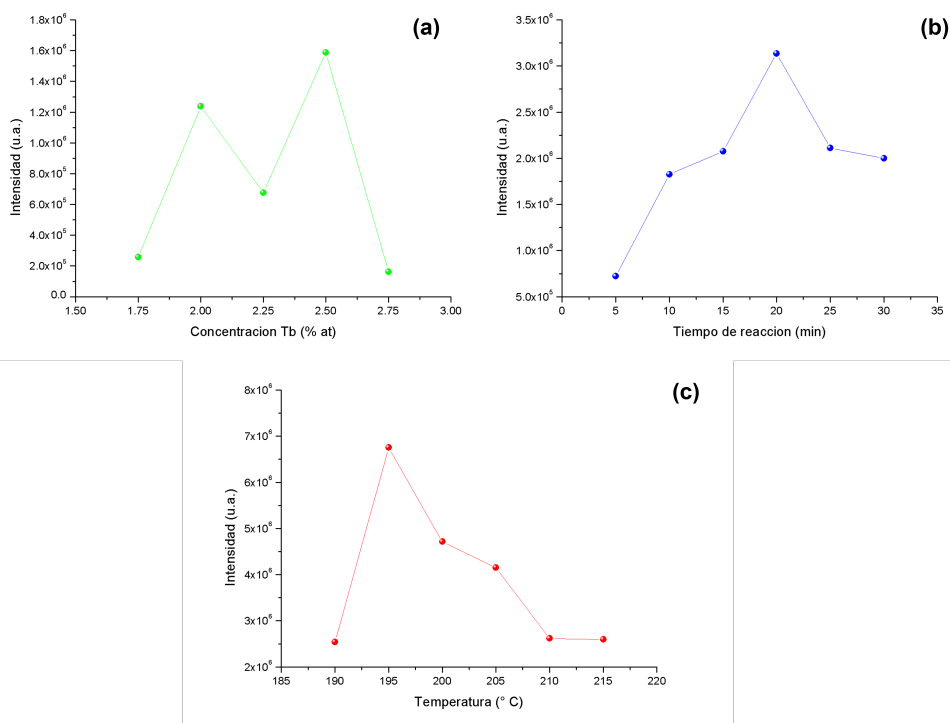


Figura 4.20: Efecto de quenching para las diferentes etapas de síntesis de fósforos $\text{Gd}(\text{OH})_3 : \text{Tb}^{3+}$ por el método Solvo-hidrotermal asistido por microondas. (a) Intensidad vs Contenido de Terbio, (b) Intensidad vs Tiempo de reacción y (c) Intensidad vs Temperatura.

(2.5 % at.) al ser excitados con una longitud de onda de 262 nm, obteniendo una fuerte emisión verde correspondiente a la transición $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (545 nm), además se presentan tres bandas adicionales debidas a las transiciones $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (490 nm), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (586 nm) y $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (622 nm). La comparación de los espectros de excitación y de emisión de los fósforos $\text{Gd}(\text{OH})_3 : \text{Tb}^{3+}$ (2.5 % at.) no funcionalizados y funcionalizados se muestran en las figuras 4.23 y 4.24 respectivamente. De dichas figuras es posible observar que los fósforos funcionalizados presentan un efecto antena, pues las muestras emiten una intensidad luminiscente alrededor de 2.6 veces más grande que las no funcionalizadas. Este efecto está presente tanto en los espectros de excitación como de emisión. Cabe mencionar que para el espectro de excitación de los fósforos funcionalizados no se observan las transiciones intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ del BDC debido al traslape con el hombro antes de 300 nm.

La figura 4.25 muestra los diagramas CIE de los fósforos de fósforos $\text{Gd}(\text{OH})_3 : \text{Tb}^{3+}$ (2.5 % at.) no funcionalizados y funcionalizados sintetizados por el método solvo-hidrotermal

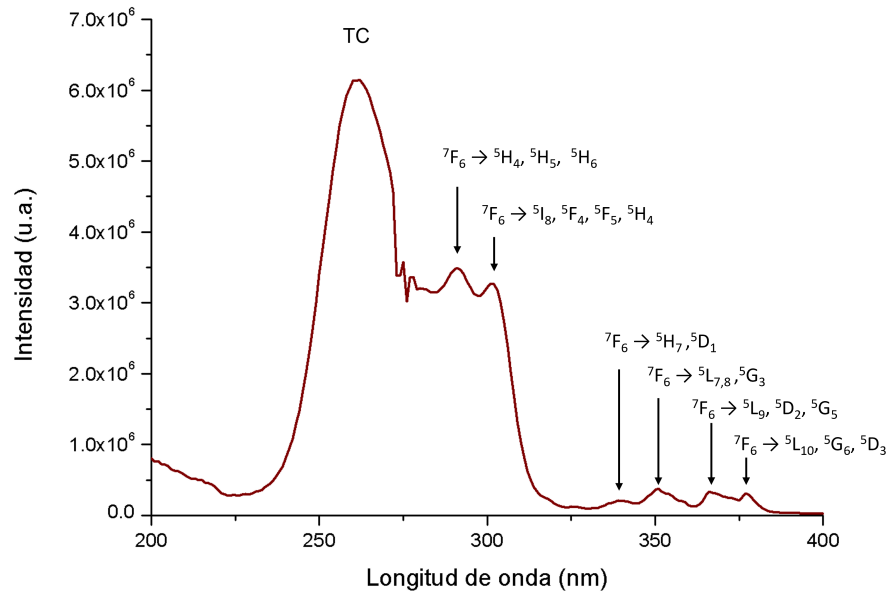


Figura 4.21: Espectro de excitación fotoluminiscente obtenido de los polvos de los fósforos $\text{Gd}(\text{OH})_3: \text{Tb}^{3+}$ (2.5% at.), con tiempo de reacción de 20 min y temperatura de 195°C .

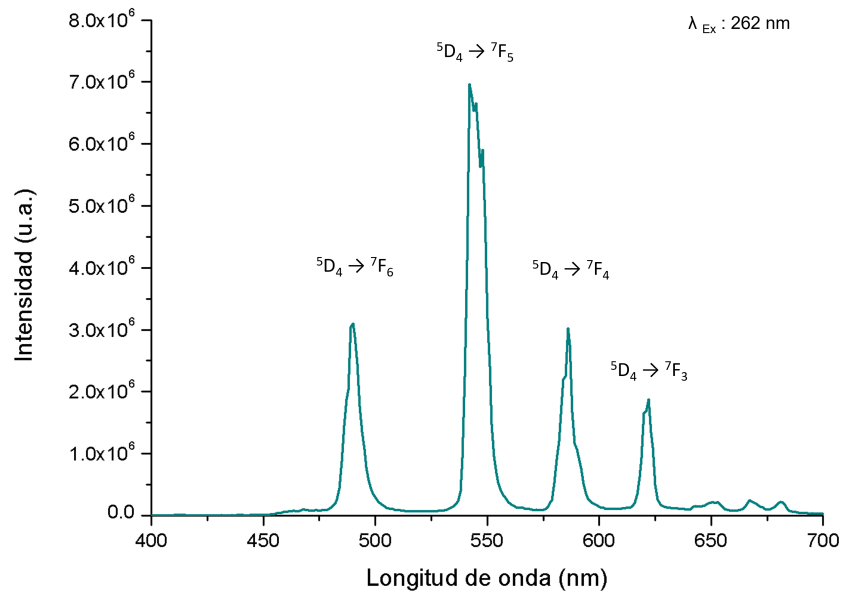


Figura 4.22: Espectro de emisión fotoluminiscente obtenido de los polvos de los fósforos $\text{Gd}(\text{OH})_3: \text{Tb}^{3+}$ (2.5% at.), con tiempo de reacción de 20 min y temperatura de 195°C .

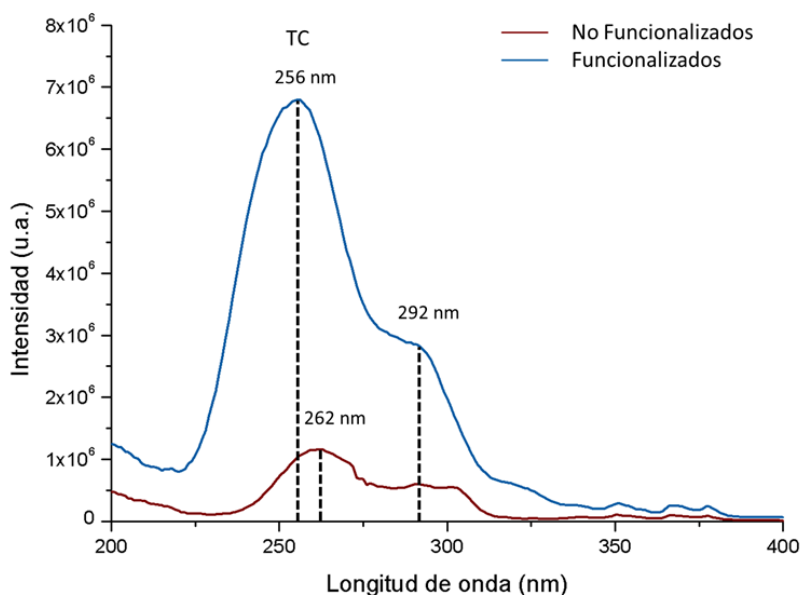


Figura 4.23: Espectro de excitación fotoluminiscente obtenido de los polvos de los fósforos del sistema $\text{Gd}(\text{OH})_3: \text{Tb}^{3+}$ (2.5 % at.) no funcionalizados y funcionalizados.

asistido por microondas. En ambos casos los fósforos muestran una coloración verde, característica de los iones Tb^{3+} . Este tipo de comportamiento refleja que la presencia del BDC no afecta la coloración verde del terbio, sino que simplemente desplaza su tonalidad de un verde ligeramente amarillo a un tono más verde.

El estudio comparativo de la síntesis y caracterización de fósforos basados en Gadolinio, sintetizados por los dos métodos presentados previamente, fue reportado en un artículo de investigación [65]. En dicho trabajo, se expusieron las diferentes vías de síntesis, las morfologías obtenidas, así como sus propiedades luminiscentes. También se presentaron los resultados de las propiedades ópticas adquiridas por películas poliméricas con los fósforos embebidas, lo cual será discutido en la sección 4.4.

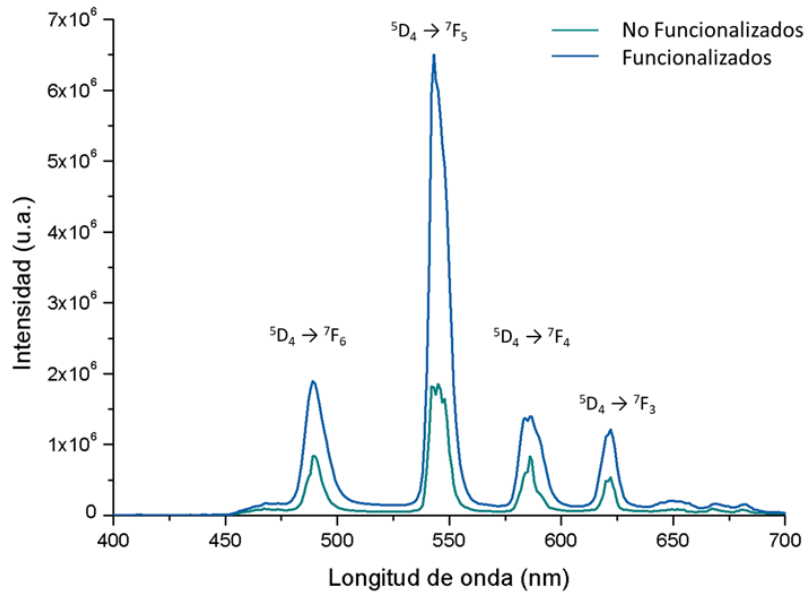


Figura 4.24: Espectro de emisión fotoluminiscente obtenido de los polvos de los fósforos $\text{Gd}(\text{OH})_3: \text{Tb}^{3+}$ (2.5% at.) no funcionalizados y funcionalizados.

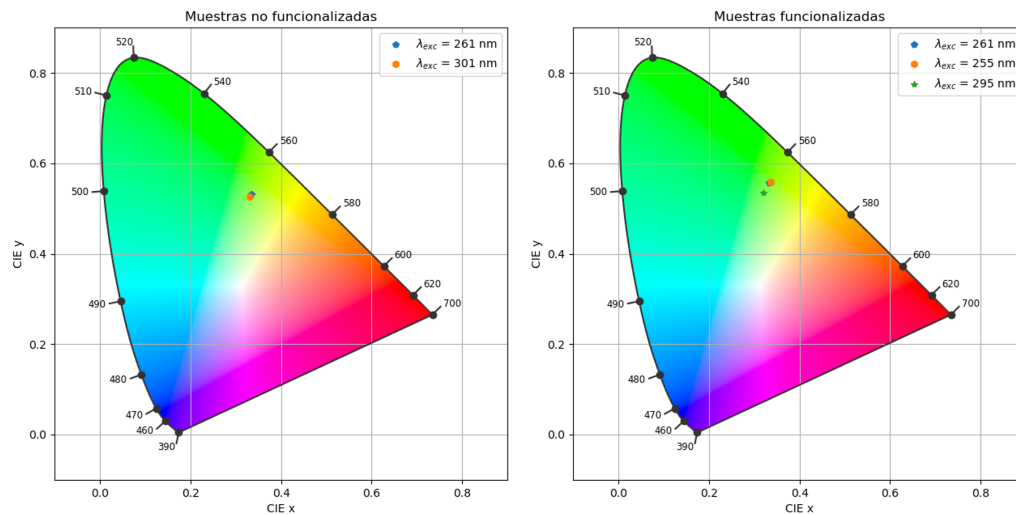


Figura 4.25: Diagramas de coordenadas CIE de los fósforos basados en el sistema fósforos $\text{Gd}(\text{OH})_3: \text{Tb}^{3+}$ (2.5% at.) no funcionalizados y funcionalizados.

Fósforos de Hafnio

Para los polvos de los fósforos basados en el sistema $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$, en la figura 4.26 se presentan los espectros de emisión fotoluminiscentes variando la concentración del Tb^{3+} de 5.0 a 9.0% at. En la figura 4.27 se muestra el comportamiento de la intensidad con la

variación de la concentración de Tb^{3+} de 5.0 a 9.0 % at., donde la máxima intensidad fue para la concentración de 8.0 % at., esto es debido a que, para concentraciones mayores, ocurre una atenuación en la luminiscencia.

En la figura 4.28 se muestra el espectro de excitación de los polvos de los fósforos $HfO_2:Tb^{3+}$ (8.0 % at.), donde se puede observar una banda angosta con un máximo centrado en 268 nm, la cual está asociada a TC del tipo ligando-metal desde iones de oxígeno a los iones de Terbio [50], la longitud de onda de dicho máximo fue utilizada para generar el espectro de emisión de la figura 4.29, donde la máxima emisión luminiscente se ubica en 543 nm. La presencia de una pequeña banda alrededor de 218 nm es asociada a la absorción fundamental del HfO_2 reportada en trabajos anteriores [66, 67].

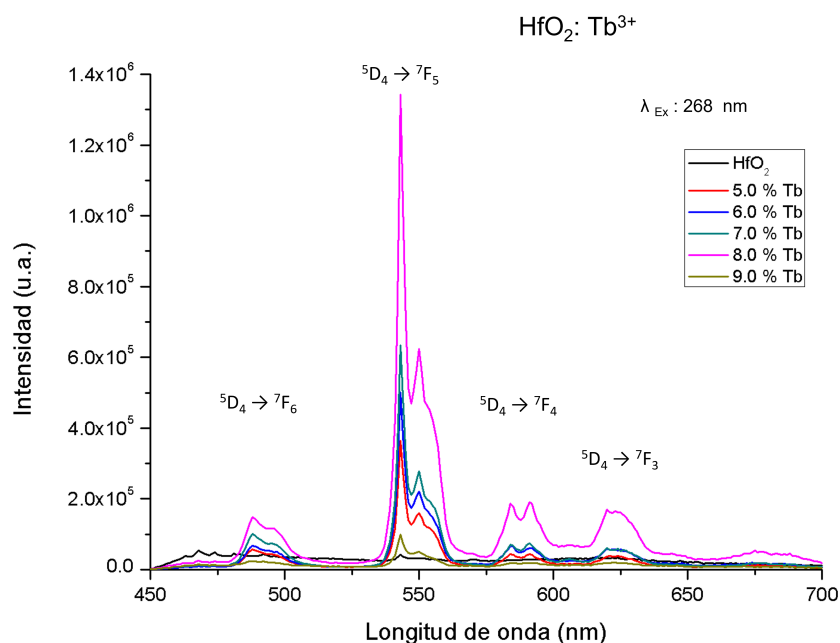


Figura 4.26: Espectros fotoluminiscentes obtenidos de los polvos de los fósforos de $HfO_2:Tb^{3+}$, variando la concentración del ion dopante Terbio.

En la figura 4.29 se presenta el espectro de emisión luminiscente de los polvos de los fósforos de $HfO_2:Tb^{3+}$ (8.0 % at.) bajo la excitación de 268 nm. En este espectro, se observan bandas asociadas a transiciones internivel dentro de los estados energéticos electrónicos de los iones Tb^{3+} , particularmente aquellas que corresponden a las transiciones entre niveles ${}^5D_4 \rightarrow \{{}^7F_6, {}^7F_5, {}^7F_4 \text{ y } {}^7F_3\}$; localizados a $\{488, 543, 591 \text{ y } 620$ nm}, respectivamente. La banda dominante para este espectro es la asociada con la transición

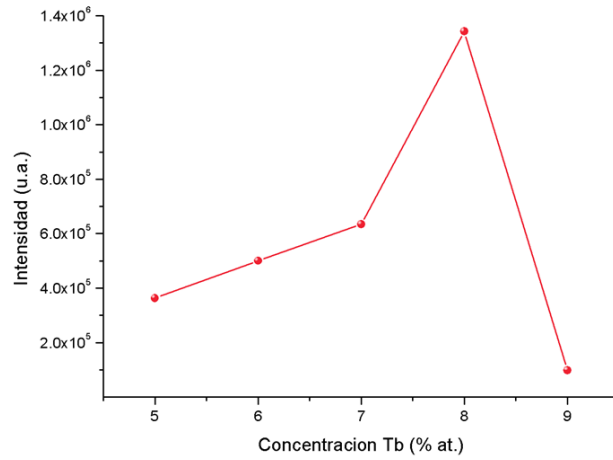


Figura 4.27: Comportamiento de la intensidad fotoluminiscente de la banda centrada en 543 nm en función de la concentración del ion Terbio en los polvos de fósforos de HfO_2 : Tb^{3+} sintetizados por la técnica de evaporación de solventes.

$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ situada a 543 nm, la cual da una emisión de luz verde característica debido a la presencia de iones Tb^{3+} [68].

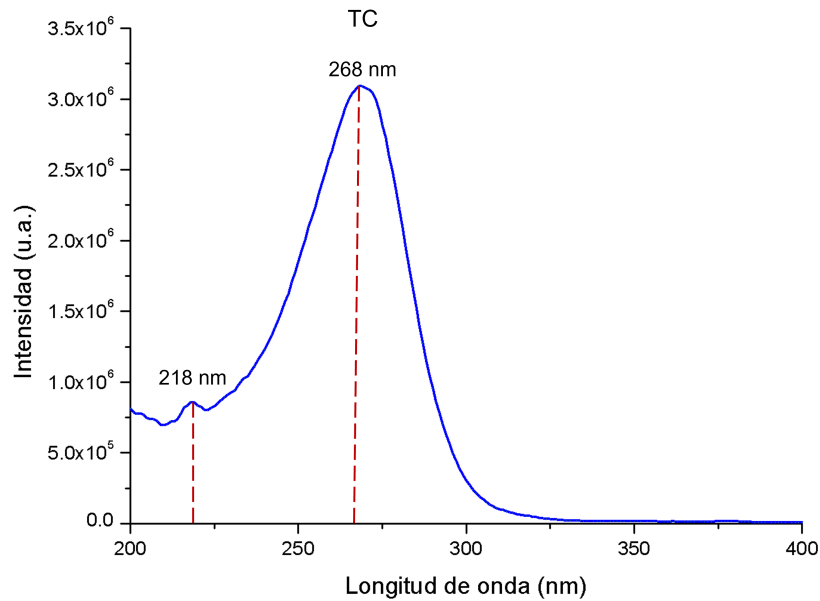


Figura 4.28: Espectro de excitación fotoluminiscente obtenido de los polvos de los fósforos del sistema HfO_2 : Tb^{3+} (8.0 % at.).

La comparación de los espectros de excitación y emisión de los fósforos funcionalizados

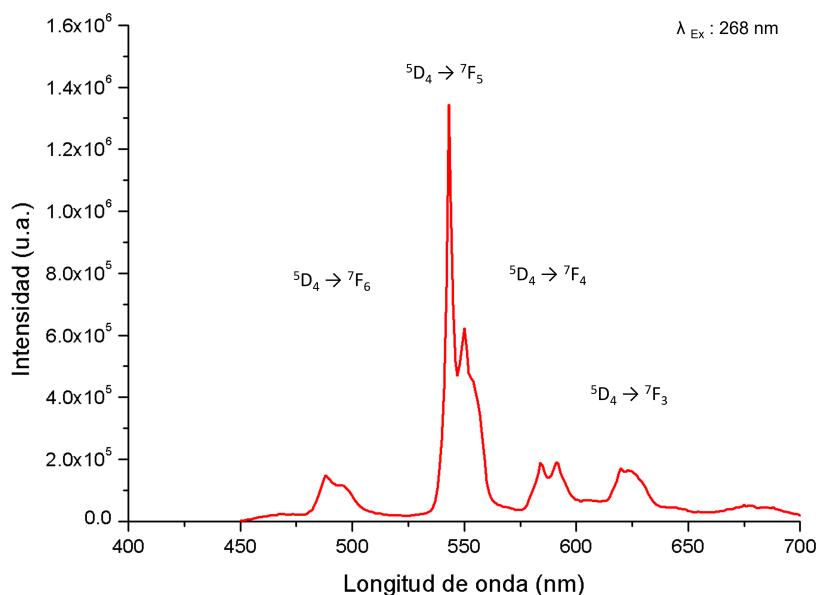


Figura 4.29: Espectro de emisión fotoluminiscente obtenido de los polvos de los fósforos del sistema $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (8.0% at.).

y no funcionalizados se muestran en las figuras 4.30 y 4.31. El espectro de excitación de los fósforos $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (8.0% at.) funcionalizados presenta varias bandas, picos perceptibles en: (249, 284 y 297 nm), las cuales pueden ser clasificadas en dos grupos, aquellas con longitud de onda \leq a 280 nm, bandas con longitud de onda mayor a 280 nm. Las bandas localizadas antes de 280 nm son asociadas a las transiciones intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$ del BDC, mientras que las bandas localizadas a partir de 280 nm son asociadas a las transiciones intraligando $n \rightarrow \pi^*$ del BDC [69], las cuales no se observan en el espectro de excitación de los no funcionalizados. Cabe mencionar que la banda de TC que se presenta en los fósforos no funcionalizados no se distingue para los fósforos funcionalizados debido a que se encuentra en una región entre las transiciones intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ del BDC, lo que genera un apantallamiento entre ellas. De las figuras 4.30 y 4.31 se puede apreciar que los fósforos funcionalizados presentan un efecto antena, pues su intensidad luminiscente aumento en todo el espectro aproximadamente 7 veces en comparación con los no funcionalizados.

En la figura 4.32 se muestran los diagramas CIE de los fósforos de $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (8.0% at.) no funcionalizados y funcionalizados sintetizados por evaporación simple. De donde

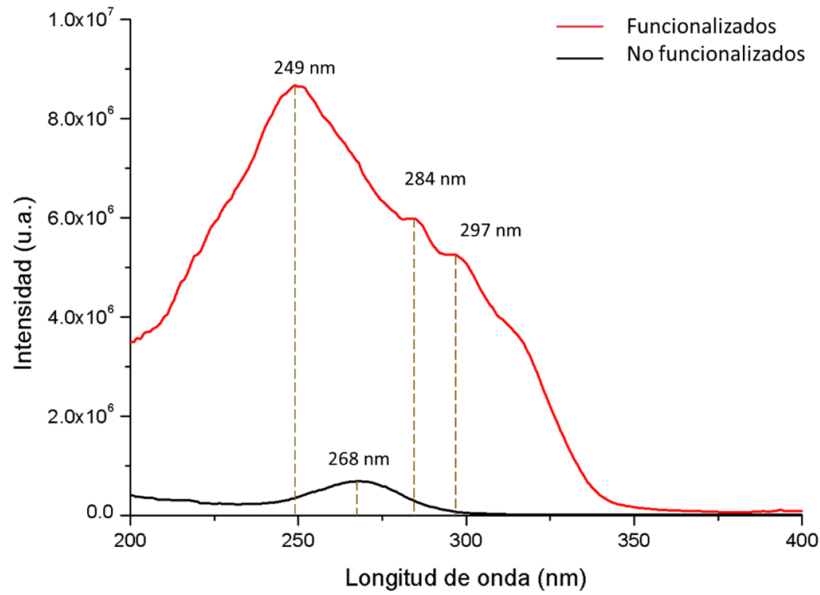


Figura 4.30: Espectros de excitación fotoluminiscente obtenidos de los polvos de los fósforos del sistema $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (8.0% at.) funcionalizados y no funcionalizados.

se puede apreciar que los fósforos no funcionalizados presentan una coloración verde con una tonalidad amarilla, posteriormente al ser funcionalizados con BDC la tonalidad se vuelve más verde y a medida que se incrementa la longitud de onda de excitación, hay un desplazamiento hacia una tonalidad más azulada.

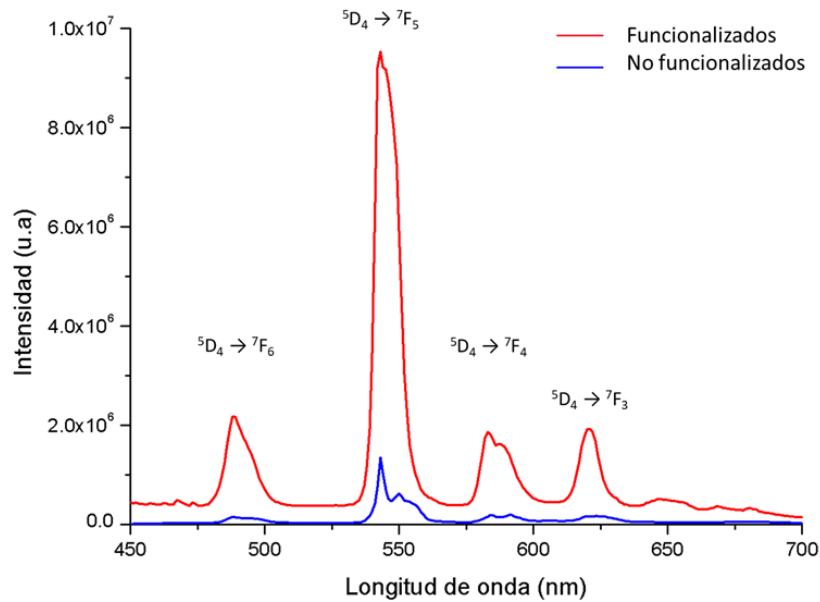


Figura 4.31: Espectros de emisión fotoluminiscente obtenidos de los polvos de los fósforos del sistema $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (8.0 % at.) funcionalizados y no funcionalizados.

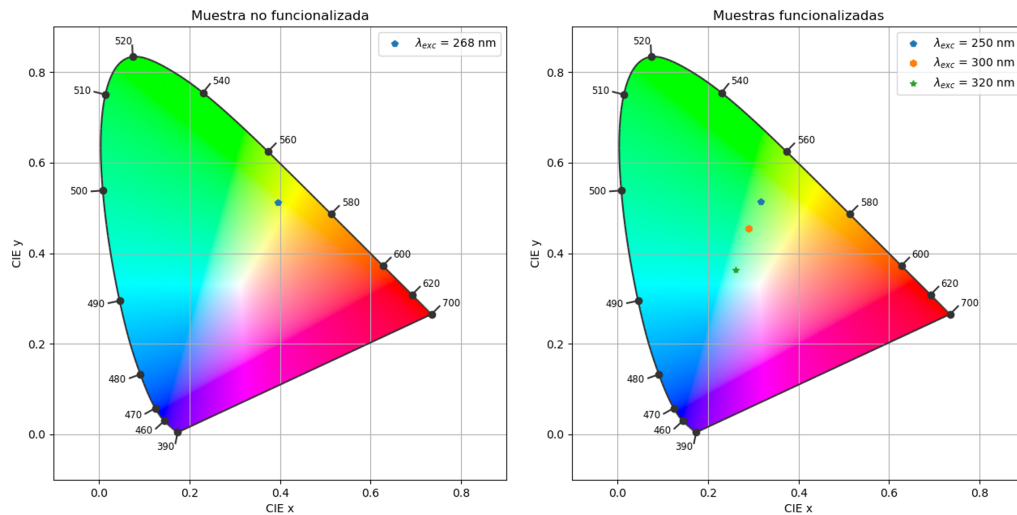


Figura 4.32: Diagramas de coordenadas CIE de los fósforos basados en el sistema fósforos sistema $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (8.0 % at.) funcionalizados y no funcionalizados.

Por el método Solvo-hidrotermal asistido por microondas, para la síntesis de fósforos de hafnio dopados con terbio, el desarrollo de los experimentos se llevó a cabo de manera análoga al apartado de síntesis de fósforos de gadolinio descrito anteriormente. En la figura 4.33 (a) se muestra la gráfica de intensidad luminiscente de la transición ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$, en

función del contenido de terbio, en donde se distingue que la concentración de 4.0 % at. produce la emisión de mayor intensidad, luego se presenta un efecto de disminución en la intensidad luminiscente causado por el incremento del contenido de terbio. Posteriormente, en la determinación del tiempo óptimo de reacción, se obtuvo como resultado que, la muestra con mayor intensidad fue la muestra con tiempo de reacción de 10 min, como se presenta en la figura 4.33 (b). Finalmente, en la selección de la temperatura de reacción, se halló que la muestra con mayor intensidad fue la obtenida a 215°C, como se observa en la figura 4.33 (c).

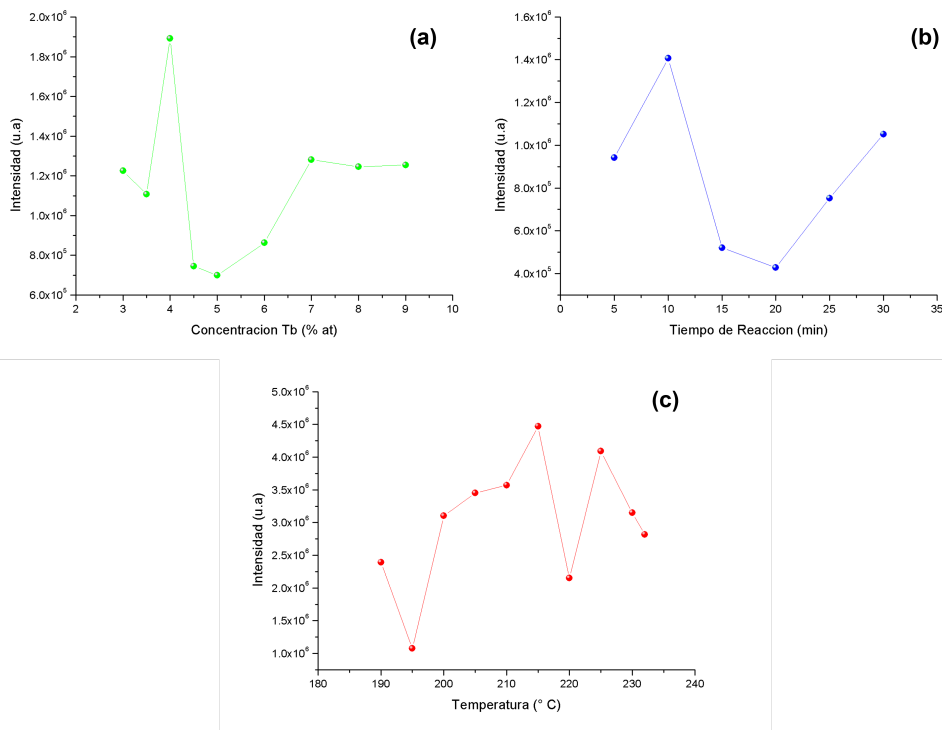


Figura 4.33: Efecto de *quenching* para las diferentes etapas de síntesis de fósforos $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ por el método Solvo-hidrotermal asistido por microondas. (a) Intensidad vs Contenido de Terbio, (b) Intensidad vs Tiempo de reacción y (c) Intensidad vs Temperatura.

El espectro de excitación de los polvos de los fósforos de $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$, se presenta en la figura 4.34, y corresponde a la muestra con condiciones de síntesis de 4.0 % at. de contenido de terbio, tiempo de reacción de 10 min y temperatura de 215°C. Aquí, se distingue una banda en el intervalo de 210 a 300 nm aproximadamente, con un máximo a 251 nm. Esta emisión es originada por TC del O^{2-} a Tb^{3+} dentro de los fósforos. El ion Tb^{3+} emite en la longitud de onda de la región verde del espectro electromagnético, debido a las

transiciones 5D_0 a 7F_J ($J = 1, 2, 3$ y 4). Sin embargo, las intensidades de las bandas de absorción del Tb^{3+} en la región del UV cercano son débiles y angostas, como resultado de sus transiciones prohibidas $4f - 4f$. En el recuadro de la figura 4.34 se muestra una ampliación del intervalo 350-400 nm, en donde se presentan las transiciones electrónicas ${}^7F_6 \rightarrow \{{}^5L_8, {}^5L_{10} \text{ y } {}^5D_3\}$; localizadas a $\{353, 376 \text{ y } 394 \text{ nm}\}$, respectivamente, con una $\lambda_{em} = 543 \text{ nm}$ [50].

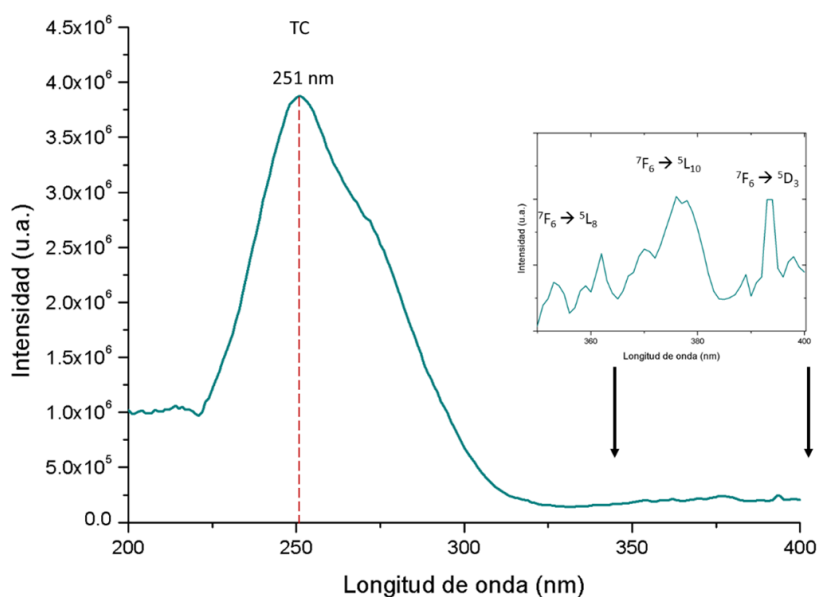


Figura 4.34: Espectro de excitación fotoluminiscente obtenido de los polvos de los fósforos del sistema $HfO_2: Tb^{3+}$ (4.0 % at.). Inserción: Amplificación del intervalo 350-400 nm.

En la figura 4.35 se presenta el espectro de emisión luminiscente de los polvos de los fósforos de $HfO_2: Tb^{3+}$ (4.0 % at.), donde se observan bandas asociadas a transiciones internivel dentro de los estados electrónicos de los iones Tb^{3+} , particularmente aquellas que corresponden a las transiciones electrónicas ${}^5D_4 \rightarrow \{{}^7F_6, {}^7F_5, {}^7F_4 \text{ y } {}^7F_3\}$; localizados a $\{486, 543, 585 \text{ y } 622 \text{ nm}\}$; respectivamente; al ser excitados con una $\lambda_{ex} = 265 \text{ nm}$. La banda dominante para este espectro es la asociada con la transición ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ a 543 nm , la cual da una emisión de luz verde, característica de iones Tb^{3+}

La comparación de los espectros de excitación y emisión de los fósforos no funcionalizados y funcionalizados se muestra en las figuras 4.36 y 4.37. El espectro de excitación de los fósforos $HfO_2: Tb^{3+}$ (4.0 % at.) funcionalizados presenta un par de bandas ubicadas en

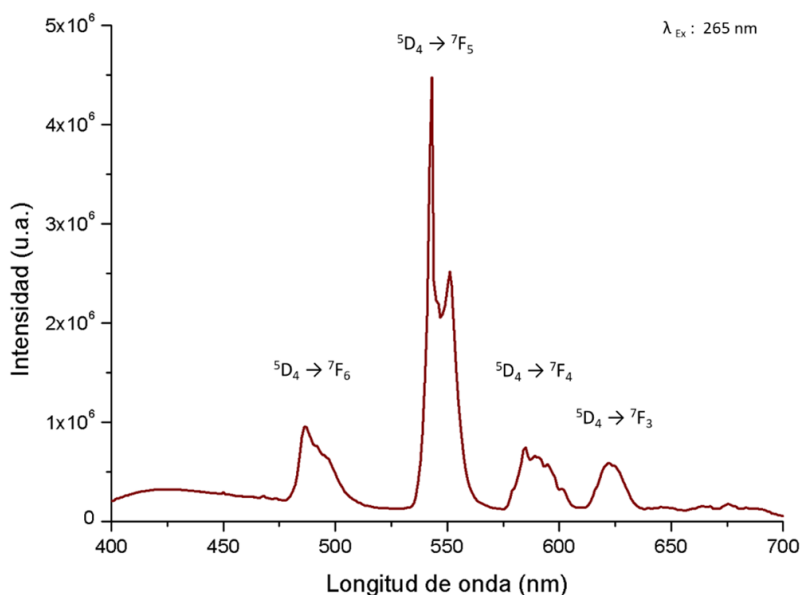


Figura 4.35: Espectro de emisión fotoluminiscente obtenido de los polvos de los fósforos del sistema $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (4.0% at.).

263 y 297 nm, la primera banda ancha está asociada con transiciones intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$, mientras que la otra más angosta está asociada con transiciones $n \rightarrow \pi^*$ del BDC [69], dichas bandas no se observan en el espectro de excitación de los fósforos no funcionalizados. Por otro lado, la banda de TC que se presenta en los fósforos no funcionalizados no se distingue para los fósforos funcionalizados debido a que se encuentra en una región dentro de las transiciones intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$ del BDC, lo cual genera un apantallamiento entre ellas y la hace imperceptible. De las figuras 4.36 y 4.37 se puede apreciar que los fósforos funcionalizados presentan un efecto antena, pues su máxima intensidad luminiscente incremento ligeramente en comparación con los no funcionalizados.

En la figura 4.38 se muestran los diagramas CIE de los fósforos de $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (4.0% at.) no funcionalizados y funcionalizados sintetizados por el método solvo-hidrotermal asistido por microondas. Los fósforos no funcionalizados presentan una coloración verde con una tonalidad ligeramente amarilla, posteriormente al ser funcionalizados con BDC y variar la longitud de onda de excitación, la tonalidad oscila entre un tono verde ligeramente amarillo y uno azul cian.

4.4. ESPECTROSCOPIA FOTOLUMINISCENTE (FL)

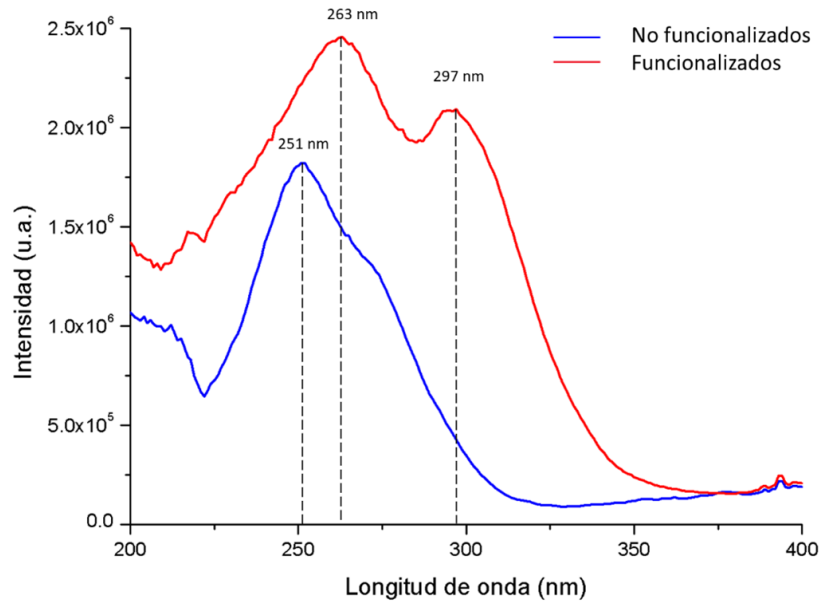


Figura 4.36: Espectros de excitación fotoluminiscente obtenidos de los polvos de los fósforos del sistema $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (4.0% at.) no funcionalizados y funcionalizados.

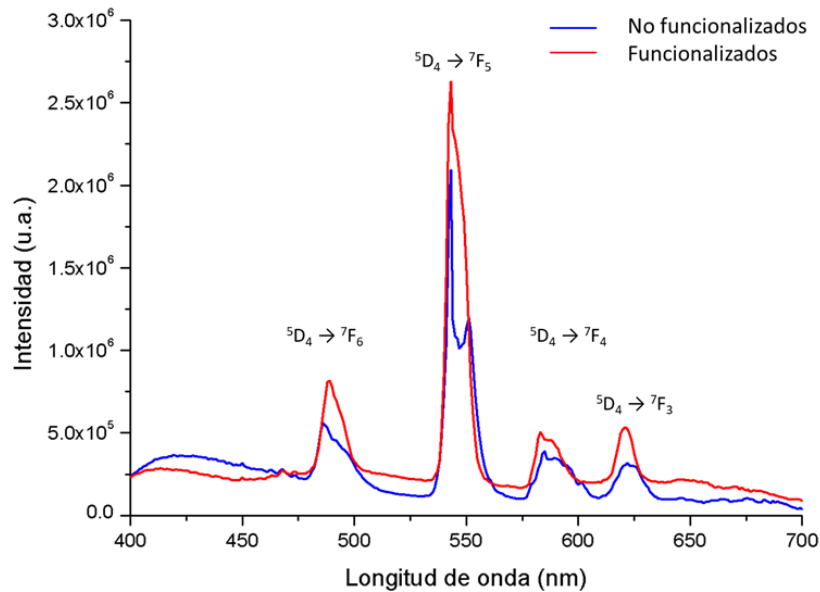


Figura 4.37: Espectros de emisión fotoluminiscente obtenidos de los polvos de los fósforos del sistema $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (4.0% at.) no funcionalizados y funcionalizados.

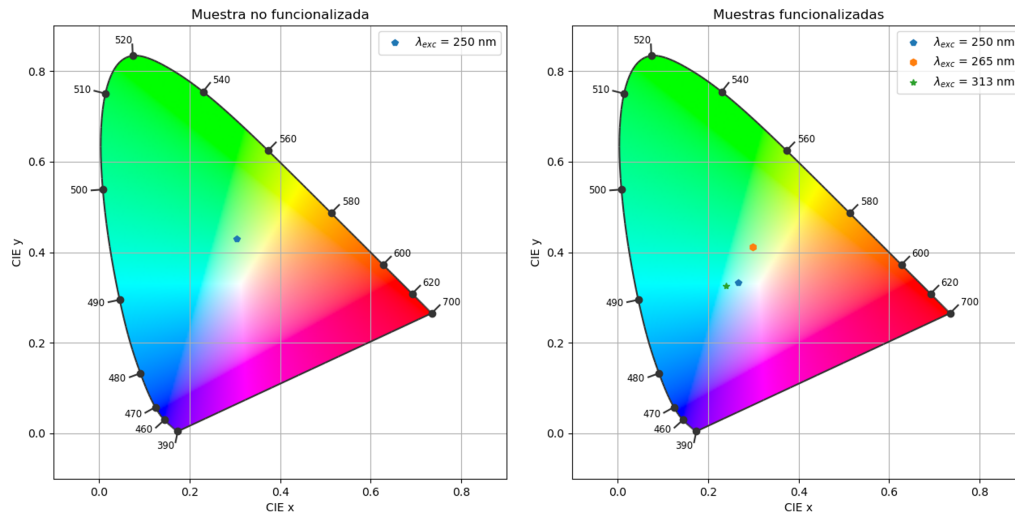


Figura 4.38: Diagramas de coordenadas CIE de los fósforos basados en el sistema fósforos sistema $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (4.0 % at.) funcionalizados y no funcionalizados.

Para los fósforos basados en Gd sintetizados mediante la técnica de evaporación de solventes, se empleó una concentración más pequeña que la utilizada por medio de la técnica solvo-hidrotermal asistida por microondas, en ambos casos su espectro de emisión luminiscente mostró bandas de emisión características del Terbio, mientras que su espectro de excitación mostro la presencia de la banda de transferencia de carga (TC), así como bandas debidas al Tb en la región del UV. Después del proceso de funcionalización, los fósforos sintetizados mediante la técnica de evaporación de solventes mostraron una mayor emisión que los no funcionalizados, así como la presencia de bandas en el espectro de excitación debidas al BDC, por otro lado, en el caso de los fósforos sintetizados por medio de la técnica solvo-hidrotermal asistida por microondas, los fósforos también presentaron una mayor emisión que en el caso de los no funcionalizados, pero no se halló la presencia de bandas debidas al BDC en su espectro de excitación. Por medio de ambas técnicas de síntesis, los fósforos funcionalizados presentan un ligero cambio en la tonalidad del color verde, además fue posible excitarlos por medio de longitudes de onda mayores a la de TC y obtener resultados de coloración similar. En el caso de los fósforos basados en Hf mediante la técnica de evaporación de solventes, se empleó una concentración más grande que la utilizada por medio de la técnica solvo-hidrotermal asistida por microondas, en ambos casos su espectro de emisión luminiscente mostró bandas de emisión características del Terbio, mientras que su espectro de excitación mostro la presencia de la banda de transferencia de carga (TC), y para la técnica solvo-hidrotermal asistida por microondas

se halló la presencia de bandas debidas al Tb en la región del UV. Después del proceso de funcionalización hubo un incremento en la intensidad luminiscente para su espectro de emisión en los fósforos sintetizados por ambas técnicas y la presencia de bandas debidas al BDC en su espectro de excitación. Al incrementar la longitud de onda de excitación hay un corrimiento en la coloración del verde amarillento hacia el azul.

Comparando las técnicas y matrices utilizadas, en todos los casos se obtuvo la adecuada incorporación de los iones Tb^{3+} , mostrando sus bandas de emisión luminiscentes características; en sus espectros de excitación fue posible hallar la banda de TC y en algunos casos bandas de emisión características del Terbio. En todos los casos al funcionalizar los fósforos, se presentó un incremento en la intensidad luminiscente en comparación con los no funcionalizados, para el caso de la técnica solvo-hidrotermal asistida por microondas y fósforos basados en Gd, el espectro de excitación no presentó bandas debidas al BDC mientras que para el caso de los fósforos basados en Hf su espectro de excitación presento un apantallamiento de la banda de TC debida a las bandas del BDC. En el caso de los fósforos basados en Gd al incrementar la longitud de onda es posible obtener tonalidades similares, mientras que para los fósforos basados en Hf al incrementar la longitud de onda hay un cambio de coloración. En todos los casos es posible obtener emisiones luminiscentes mayores o iguales a las de las muestras no funcionalizadas mediante el uso de menor energía.

Películas poliméricas y fósforos

Como se mencionó anteriormente, dentro de los objetivos de este trabajo es la selección de los fósforos que obtuvieron la máxima intensidad de emisión de luz para su incorporación en películas poliméricas de poliestireno (PS) y polimetilmetacrilato (PMMA) depositadas mediante la técnica de sping coating. En la figura 4.39 se muestra el espectro de absorbanza IR de las películas poliméricas no dopadas. Se identifican las bandas reportadas del espectro infrarrojo del PMMA y PS, los valores del número de onda en relación con el tipo de vibración de enlace se presentan en la tabla de la figura 4.40 [3, 14, 30].

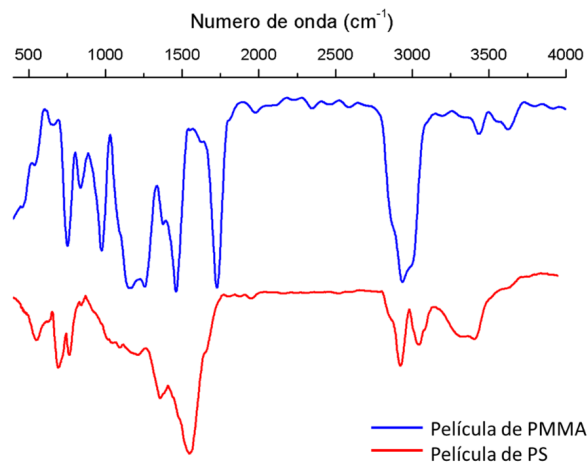


Figura 4.39: Espectros IR de las películas poliméricas de PMMA y PS no dopadas.

En la figura 4.41 se muestran los resultados obtenidos de las mediciones UV-vis de las películas no dopadas de PMMA y PS, donde se observa que la transmitancia promedio se encuentra por encima del 85 % en ambos casos. Para las películas poliméricas dopadas con fósforos, la transmitancia depende de la velocidad de giro de deposición usada en el equipo de spin coating; la transmitancia promedio se reduce con respecto a las películas poliméricas sin dopar en función del incremento de la velocidad de giro. En la figura 4.42 se presenta el comportamiento del porcentaje de la transmitancia promediada en el rango de 300 a 1000 nm, en función de la velocidad de giro de 800 a 1300 rpm para las películas de PMMA y de PS dopadas con fósforos de $Gd_2O_3: Tb^{3+}$ (0.25 % at.) sintetizados por la técnica de evaporación de solventes. Se puede observar que la transmitancia se reduce para las películas poliméricas de PMMA del 95 % al 75 % aproximadamente y para las

4.4. ESPECTROSCOPIA FOTOLUMINISCENTE (FL)

PMMA		PS	
Descripción de vibración	Numero de onda (cm ⁻¹)	Descripción de vibración	Numero de onda (cm ⁻¹)
Grupo α-metil	754 y 1388	Enlaces de anillo de fenilo fuera del plano	700
Absorción	843, 987 y 1062	Enlaces hidrogeno fuera del plano	760
Estiramiento C-O-C	1050 a 1300	Enlace en el plano-estiramiento de anillo de fenilo	1450 a 1600
Flexión de los enlaces C-H del grupo -CH ₃	1444	Estiramiento C-H alifático	2850 a 2925
Grupo carboxilo acrilato	1732	Estiramiento C-H aromático	3025 a 3060
Estiramiento C-H de los grupos -CH ₃ y -CH ₂	2810 a 3090	Estiramiento de grupo -OH	3450
Estiramiento y flexión del grupo -OH	1641 y 3437		

Figura 4.40: Tabla con modos vibracionales identificados en las películas poliméricas de PMMA y PS no dopadas.

películas poliméricas de PS del 85 % al 70 %. Por otro lado, para las películas poliméricas de PMMA y PS dopadas con fósforos de Gd(OH)₃: Tb³⁺ (2.5 % at.) sintetizados por la técnica solvo-hidrotermal asistida por microondas, se muestra en la figura 4.43 el comportamiento del porcentaje de la transmitancia promediada en el rango de 300 a 1000 nm, en función de la velocidad de giro de 800 a 1300 rpm, donde se observa una disminución de la transmitancia para las películas poliméricas de PMMA del 90 al 80 % aproximadamente y para las películas poliméricas de PS del 85 % al 80 %. La reducción en la transmitancia al incrementar la velocidad de giro es probablemente debido a que las partículas de los fósforos tienden a aglomerarse, provocando que la luz se disperse entre las partículas de los fósforos y la matriz polimérica, lo cual provoca un efecto de *haziness* o turbiedad [30, 69].

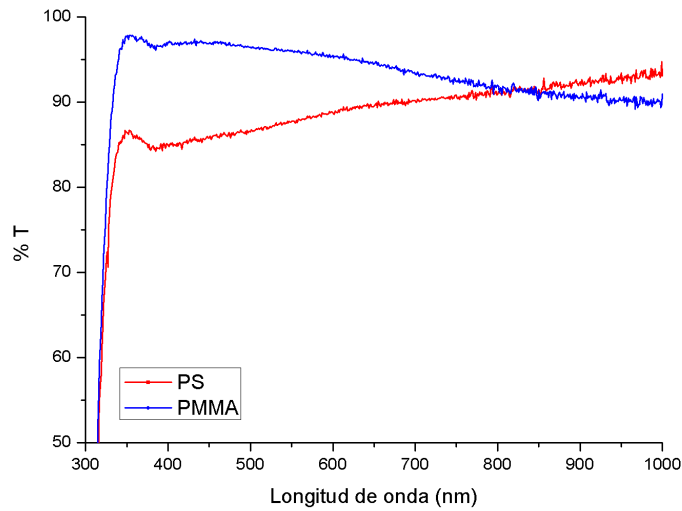


Figura 4.41: Mediciones UV-vis de las películas poliméricas de PMMA y PS sin dopar.

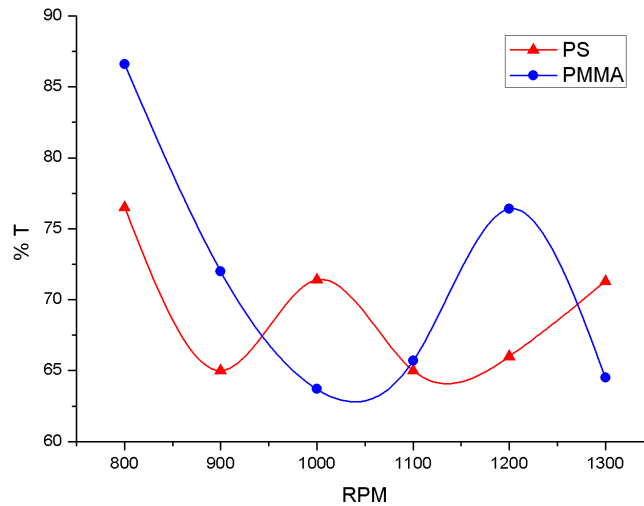


Figura 4.42: Porcentaje de transmitancia al variar la velocidad de giro en las películas poliméricas de PMMA y PS dopadas con fósforos $Gd_2O_3: Tb^{3+}$ (0.25 % at.) sintetizados por la técnica de evaporación de solventes.

De las películas poliméricas de PMMA y PS dopadas con fósforos de $HfO_2: Tb^{3+}$ (8.0 % at.) sintetizados por la técnica de evaporación de solventes, se puede observar que al variar las revoluciones del sistema spin coating la transmitancia es mayor al 80 % en ambos casos y también se presenta una disminución de la transmitancia como se observa en la figura 4.44. Para las películas poliméricas de PMMA dopadas hay una reducción al 88 %

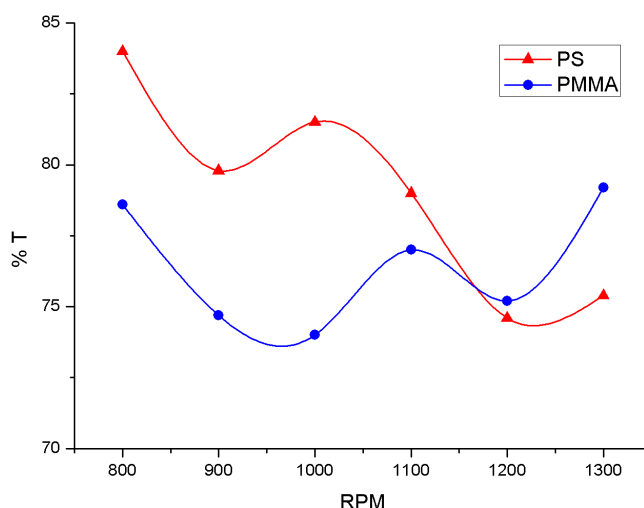


Figura 4.43: Porcentaje de transmitancia al variar la velocidad de giro en las películas poliméricas de PMMA y PS dopadas con fósforos de $\text{Gd}(\text{OH})_3: \text{Tb}^{3+}$ (2.5 % at.) sintetizados por la técnica solvo-hidrotermal asistida por microondas.

en la transmitancia promedio con respecto a las películas poliméricas sin dopar, mientras que para las películas poliméricas de PS hay una reducción al 95 % con respecto a las películas sin dopar. Por otra parte, el comportamiento de la transmitancia en las películas poliméricas de PMMA y PS dopadas con fósforos de $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (4.0 % at.) sintetizados por la técnica solvo-hidrotermal asistida por microondas al variar las revoluciones del sistema spin coating, se presenta en la figura 4.45. Donde se muestra una reducción al 88 % en la transmitancia promedio para las películas poliméricas de PMMA y una reducción al 92 % para las películas poliméricas de PS. Este tipo de comportamiento es probablemente debido al efecto de *haziness* o turbiedad antes mencionada.

De acuerdo con las propiedades fotoluminiscentes de los polímeros, el PMMA presenta una banda ancha de emisión centrada en 417 nm, la cual corresponde a una emisión azul; en el caso del PS, éste muestra una banda ancha de emisión centrada en 412 nm que también corresponde a una emisión azul [27, 71], en ambos casos estas emisiones no interfieren en las regiones de transiciones electrónicas de emisión del ion Tb^{3+} .

El comportamiento fotoluminiscente obtenido de las películas poliméricas de PMMA y PS dopadas con fósforos $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Tb}^{3+}$ (0.25 % at.) se muestra en la figura 4.46. En el espectro de excitación del PMMA dopado de la figura 4.46 (a) se observa que la banda

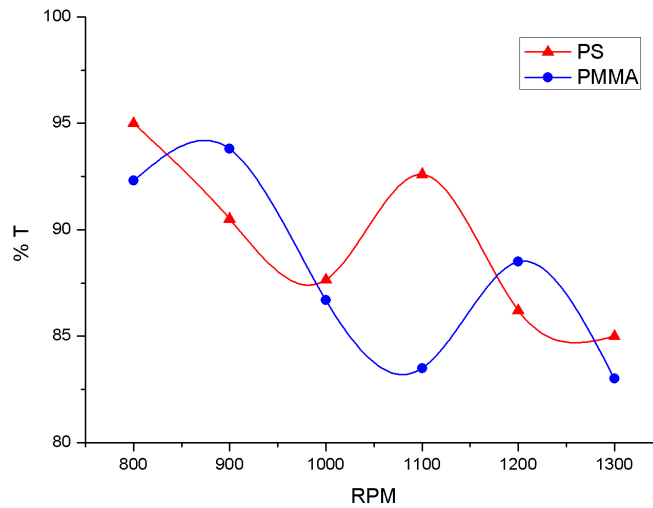


Figura 4.44: Porcentaje de transmitancia al variar la velocidad de giro en las películas poliméricas de PMMA y PS dopadas con fósforos de $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (8.0 % at.) sintetizados por la técnica de evaporación de solventes.

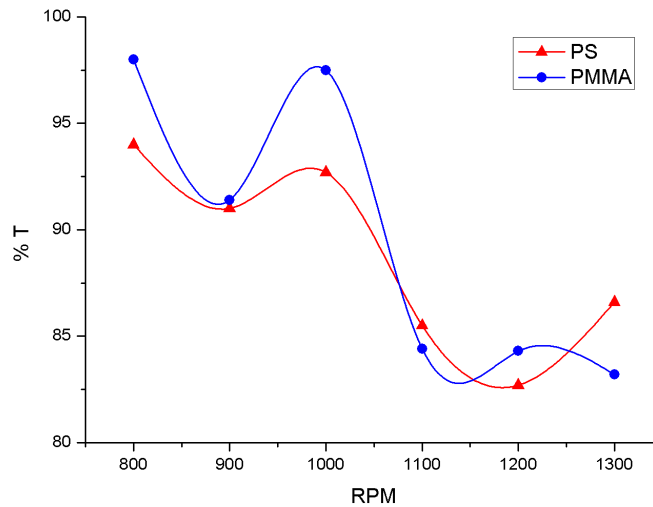


Figura 4.45: Porcentaje de transmitancia al variar la velocidad de giro en las películas poliméricas de PMMA y PS dopadas con fósforos de $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (4.0 % at.) sintetizados por la técnica solvo-hidrotermal asistida por microondas.

ubicada en 317 nm es más intensa en comparación con la banda de TC ubicada en 275 nm, esta banda es debida a procesos de transferencia de energía de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ del BDC a los iones Tb^{3+} . En la figura 4.46 (b) el espectro de emisión del PMMA dopado presenta cuatro bandas de emisión características del Tb^{3+} asociadas con

4.4. ESPECTROSCOPIA FOTOLUMINISCENTE (FL)

las transiciones electrónicas entre niveles ${}^5D_4 \rightarrow \{{}^7F_6, {}^7F_5, {}^7F_4 \text{ y } {}^7F_3\}$; localizados a $\{484, 542, 583 \text{ y } 621 \text{ nm}\}$, respectivamente. En la figura 4.46 (c) se muestra el espectro de excitación obtenido del PS dopado, donde se observa la banda de TC ubicada en 276 nm y la presencia de otra banda en 315 nm, asociada a la transferencia de energía desde el BDC a los iones Tb^{3+} . En el espectro de emisión de la figura 4.46 (d) se encuentra la presencia de bandas de emisión correspondientes a las transiciones características de iones Tb^{3+} a $\{487, 545, 587 \text{ y } 622 \text{ nm}\}$. Una banda de 400 a 430 nm (región azul) asociada con la emisión del polímero, se presenta para ambos espectros de emisión del PMMA y PS dopados.

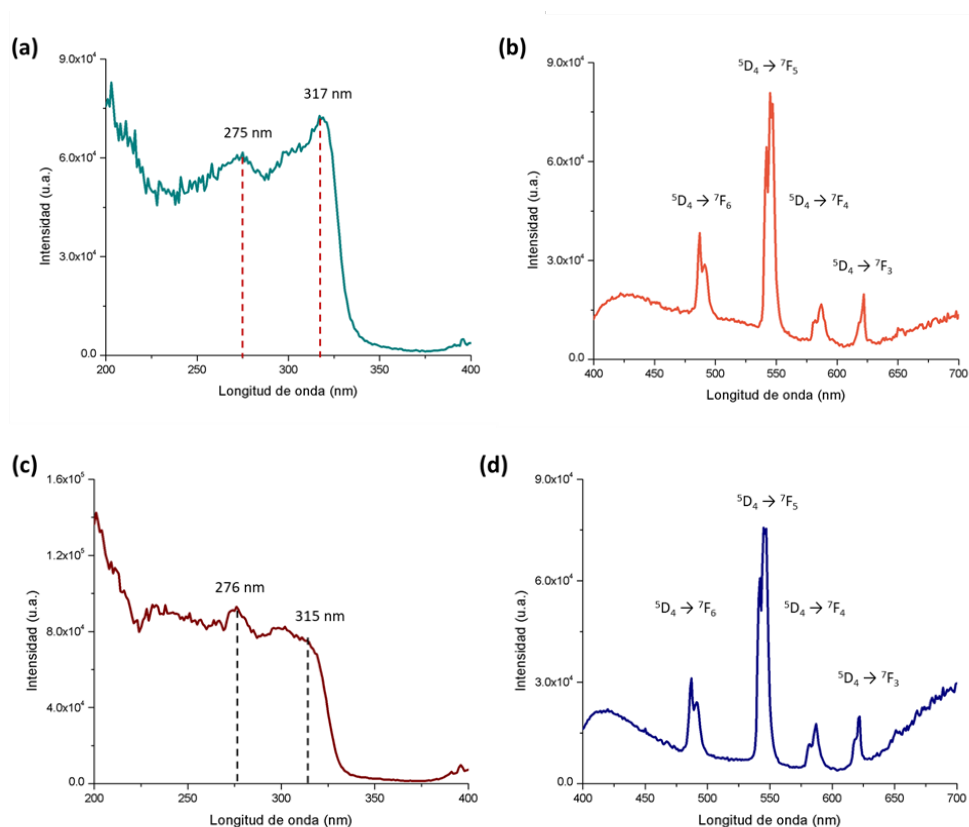


Figura 4.46: Espectros fotoluminiscentes de excitación y emisión de películas poliméricas de (a) y (b) PMMA y de PS (c) y (d) dopadas con fósforos de $Gd_2O_3: Tb^{3+}$ (0.25 % at.).

Para las películas poliméricas de PMMA y PS dopadas con fósforos de $Gd(OH)_3: Tb^{3+}$ (2.5% at.) sintetizados por la técnica de solvo-hidrotermal asistida por microondas en la figura 4.47 (a) y (c) se presentan los espectros de excitación, donde se observan varias bandas registradas, en ambos casos, picos perceptibles en: (248, 257, 275 y 297 nm), que

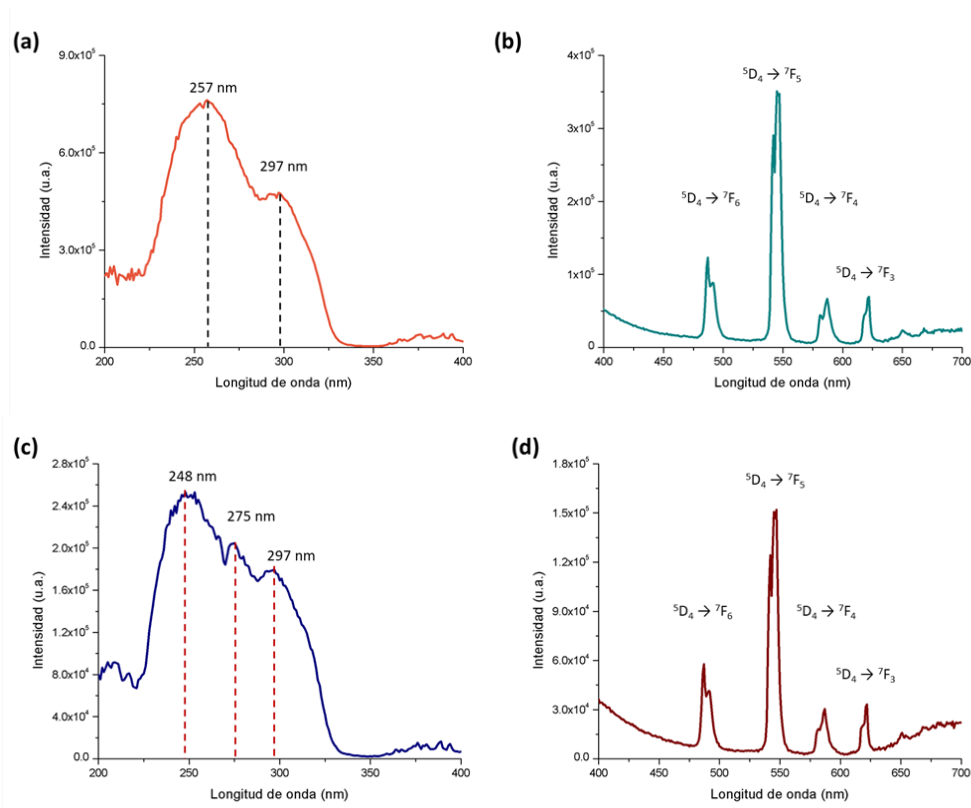


Figura 4.47: Espectros fotoluminiscentes de excitación y emisión de películas poliméricas de (a) y (b) PMMA y de PS (c) y (d) dopadas con fósforos de $\text{Gd}(\text{OH})_3:\text{Tb}^{3+}$ (2.5 % at.).

son asociadas a las transiciones intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ del BDC a los iones Tb^{3+} . La banda de transferencia de carga no se distingue para ambos casos debido a que se sitúa en una región entre las transiciones intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ del BDC, lo que genera un apantallamiento entre ellas. En la figura 4.47 (b) y (d) se muestran los espectros de emisión, para ambos casos se observan bandas de emisión características del Tb^{3+} asociadas a las transiciones entre niveles ${}^5\text{D}_4 \rightarrow \{{}^7\text{F}_6, {}^7\text{F}_5, {}^7\text{F}_4 \text{ y } {}^7\text{F}_3\}$; localizados a $\{487, 545, 587 \text{ y } 622 \text{ nm}\}$ para el PMMA y a $\{487, 547, 587 \text{ y } 622 \text{ nm}\}$ para el PS; respectivamente.

La figura 4.48 muestra los diagramas CIE obtenidos para las películas poliméricas de PMMA y PS dopadas con fósforos de $\text{Gd}(\text{OH})_3:\text{Tb}^{3+}$ (2.5 % at.) sintetizados por el método solvo-hidrotermal asistido por microondas. En ambos casos se puede ver que el comportamiento en la tonalidad al variar las revoluciones de giro es una transición entre verde y azul con una ligera tendencia violeta. Este tipo de comportamiento se debe probablemente a la contribución de la emisión azul característica de los polímeros, y que

al variar las revoluciones de giro el grosor de los polímeros se reduce, exponiendo más a los fósforos cuya emisión es de color verde.

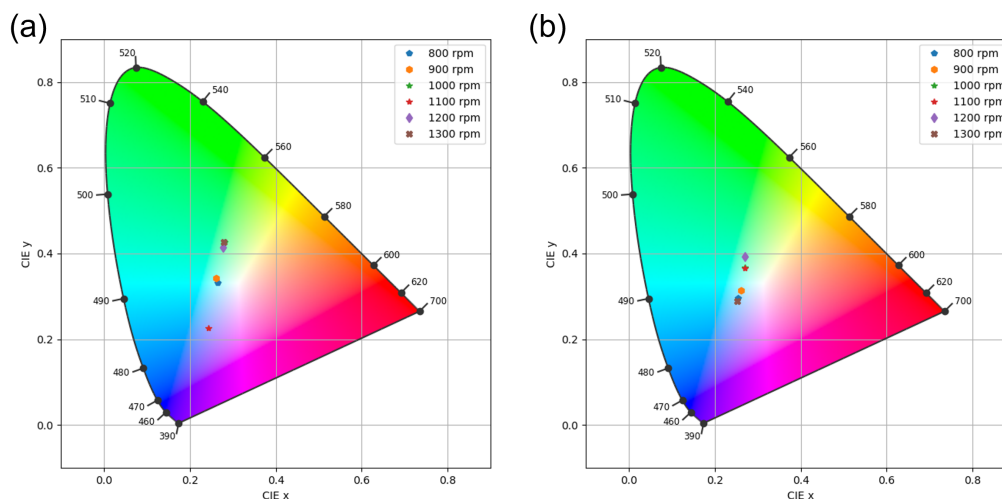


Figura 4.48: Diagramas de coordenadas CIE de películas poliméricas de (a) PMMA y (b) PS dopadas con fósforos de $\text{Gd}(\text{OH})_3: \text{Tb}^{3+}$ (2.5 % at.).

En la figura 4.49 se muestran los espectros de excitación y emisión obtenidos para las películas poliméricas de PMMA y PS dopadas con fósforos de $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (8.0 % at.) sintetizados por medio del método de evaporación de solventes. En la figura 4.49 (a) se muestra el espectro de excitación ($\lambda_{em} = 543$ nm) de las películas de PMMA dopadas, donde se pueden distinguir tres bandas ubicadas en 218, 246 y 297 nm, la primera es asignada a absorción fundamental del HfO_2 , mientras que la segunda y tercera son asociadas a transiciones intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ del BDC, respectivamente; las primeras dos bandas presentan una intensidad aproximadamente igual y la tercera es menor a estas. La figura 4.49 (b) muestra el espectro de emisión obtenido al excitar las películas de PMMA dopadas con $\lambda_{ex} = 317$ nm, cuatro bandas angostas son asociadas con las transiciones internivel del ion $\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 3,4,5,6$) ubicadas a {488, 543, 583, 619 nm}; el espectro también muestra dos bandas amplias ubicadas en 416 y 716 nm, la primera banda es asociada a una contribución debida al polímero y otra contribución debida al HfO_2 , la segunda banda amplia también es asociada a emisión del HfO_2 . Dichas emisiones del HfO_2 en la región azul han sido reportadas en trabajos previos [72, 51], mientras que la emisión de una banda amplia se ha reportado para regiones de hasta 690 nm [51, 67], siendo la aquí obtenida un poco más extendida en comparación con dichos trabajos. En la figura 4.49 (c) se muestra el espectro de excitación ($\lambda_{em} = 543$ nm) de las

películas de PS dopadas, dicho espectro presenta las mismas bandas que en el caso de las películas de PMMA dopadas, pero con ligeras diferencias en las intensidades entre ellas, siendo la banda de absorción fundamental del HfO_2 la menos intensa, la segunda y tercera con intensidad más cercana entre ellas. En la figura 4.49 (d) se presenta el espectro de emisión ($\lambda_{ex} = 317 \text{ nm}$) de las películas de PS dopadas, dicho espectro es muy similar al obtenido para las películas de PMMA dopadas (figura 4.49 b) y no presentan diferencias perceptibles entre ellos, cabe mencionar que el PS también tiene una banda de emisión en la región azul como se mencionó en secciones previas, por lo cual la explicación de las emisiones de las películas de PS dopadas es igual que en el caso de PMMA.

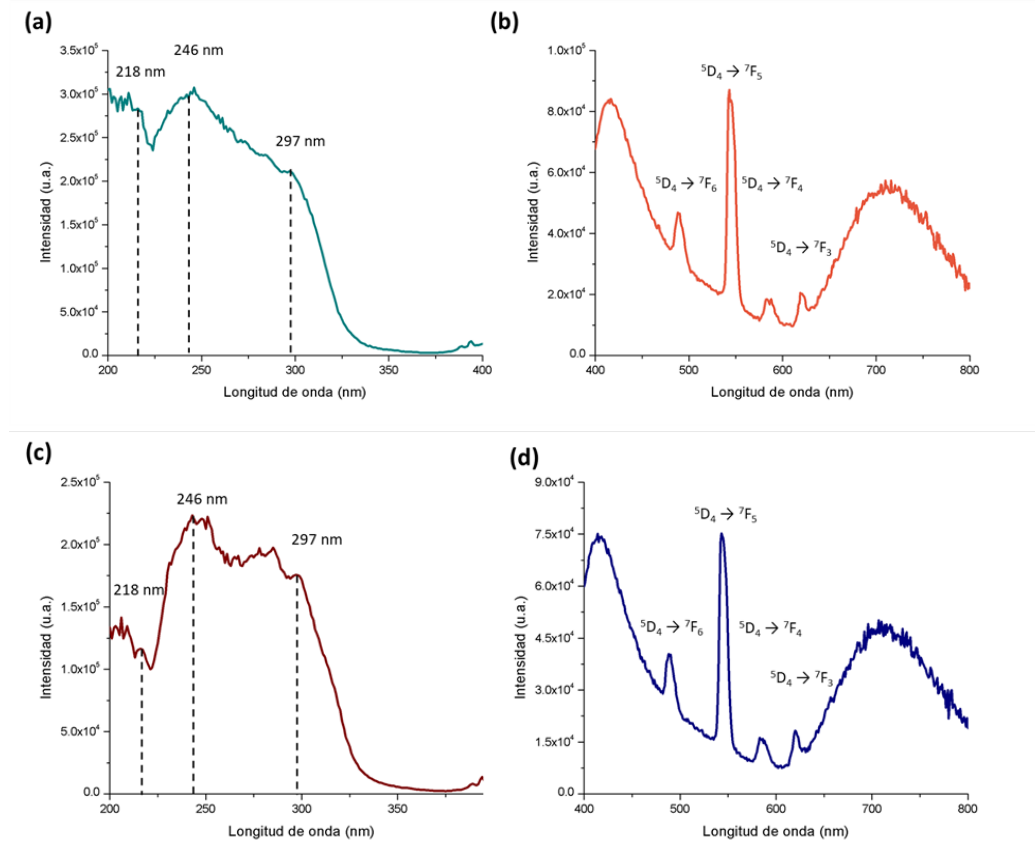


Figura 4.49: Espectros fotoluminiscentes de excitación y emisión de películas poliméricas de (a) y (b) PMMA y de PS (c) y (d) dopadas con fósforos de $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (8.0 % at.).

La figura 4.50 muestra los diagramas CIE obtenidos para las películas poliméricas de PMMA y PS dopadas con fósforos de $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (8.0 % at.) sintetizados por el método de evaporación de solventes. En ambos casos las películas muestran una coloración azul con una tonalidad violeta y al variar las revoluciones de giro, la tonalidad oscila entre

tonos más azulados y otros más violáceos, sin embargo, en ningún caso se presenta la coloración verde característica de los iones Tb^{3+} . Este tipo de comportamiento puede deberse a la emisión azul característica de los polímeros y que el Hf presenta una emisión en la región del azul y otra en la región del color rojo, de modo que estas contribuciones son lo suficientemente intensas como para generar un efecto de apantallamiento ante la emisión verde del terbio y así ocultar la presencia de este.

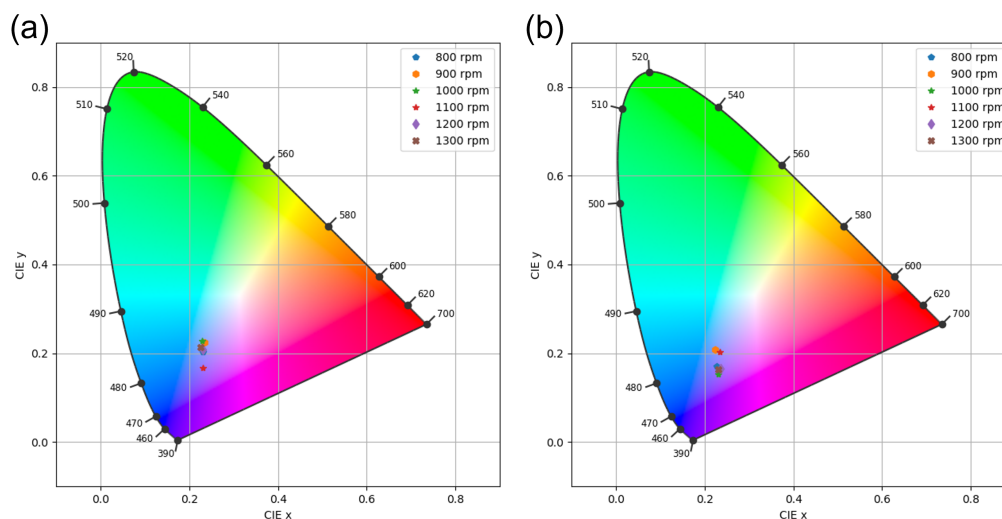


Figura 4.50: Diagramas de coordenadas CIE de películas poliméricas de (a) PMMA y (b) PS dopadas con fósforos de $HfO_2:Tb^{3+}$ (8.0% at.).

En la figura 4.51 se muestran los espectros de excitación y emisión obtenidos para las películas poliméricas de PMMA y PS dopadas con fósforos de HfO_2 sintetizados por medio del método solvo-hidrotermal asistido por microondas. En la figura 4.51 (a) se muestra el espectro de excitación ($\lambda_{em} = 543$ nm) de las películas de PMMA dopadas, donde se pueden distinguir tres bandas ubicadas en 218, 246 y 295 nm, la primera es asignada a absorción fundamental del HfO_2 , mientras que la segunda y tercera son asociadas a transiciones intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ del BDC, respectivamente; la primera banda es la más intensa, seguida por la segunda y la menos intensa es la tercera banda. La figura 4.51 (b) muestra el espectro de emisión obtenido al excitar las películas de PMMA dopadas con $\lambda_{ex} = 317$ nm, una banda angosta es asociada a la transición internivel del ion Tb^{3+} $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ubicada en 543 nm, cabe mencionar que las emisiones debidas a las transiciones internivel del ion Tb^{3+} $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 3,4,6$) ubicadas en: {488, 582, 623 nm} presentan una intensidad muy baja que las hace casi imperceptibles; el espectro también muestra dos bandas amplias ubicadas en 416 y 721 nm, la primera banda es asociada a una contribución

debida al polímero y otra contribución debida al HfO_2 , la segunda banda amplia también es asociada a emisión del HfO_2 . La banda más intensa es la ubicada en la región de emisión azul. En la figura 4.51 (c) se muestra el espectro de excitación ($\lambda_{em} = 543 \text{ nm}$) de las películas de PS dopadas, dicho espectro presenta las mismas bandas que en el caso de las películas de PMMA dopadas, pero con una considerable diferencia en las intensidades entre ellas, pues la banda de absorción fundamental del HfO_2 es mucho más intensa que las otras dos. En la figura 4.51 (d) se presenta el espectro de emisión ($\lambda_{ex} = 317 \text{ nm}$) de las películas de PS dopadas, dicho espectro es muy similar al obtenido para las películas de PMMA dopadas (figura 4.51 b), pero en este caso las emisiones debidas a transiciones internivel del ion Tb^{3+} son aún menos intensas que en el caso del PMMA, cabe mencionar que las dos bandas amplias son mucho más intensas y entre ellas la de la región roja es ligeramente más intensa que la de la región azul.

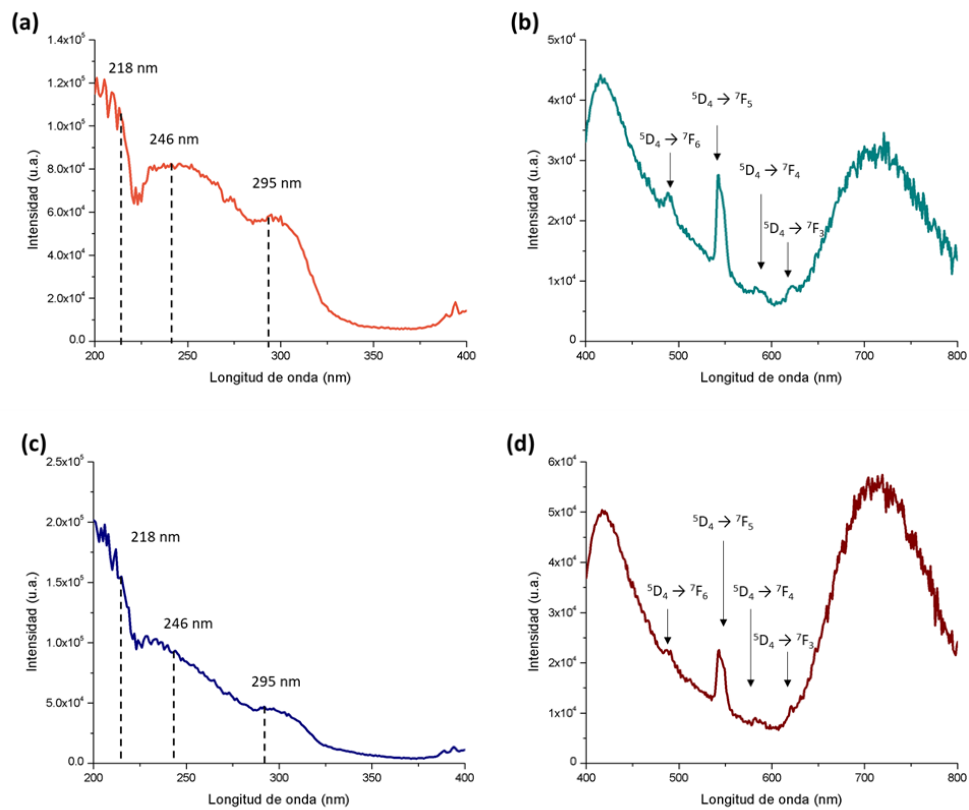


Figura 4.51: Espectros fotoluminiscentes de excitación y emisión de películas poliméricas de (a) y (b) PMMA y de PS (c) y (d) dopadas con fósforos de HfO_2 : Tb^{3+} (4.0% at.).

La figura 4.52 muestra los diagramas CIE obtenidos para las películas poliméricas de

PMMA y PS dopadas con fósforos de $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (4.0% at.), sintetizados por el método solvo-hidrotermal asistido por microondas. En ambos casos las películas muestran una coloración similar a la obtenida para las películas dopadas con fósforos sintetizados por evaporación de solventes, y de igual forma al variar las revoluciones de giro, la tonalidad oscila entre tonos más azulados y otros más violáceos, sin haber una coloración verde característica de los iones Tb^{3+} . La explicación de este tipo de comportamiento es similar al expuesto para las películas dopadas con fósforos sintetizados por evaporación de solventes.

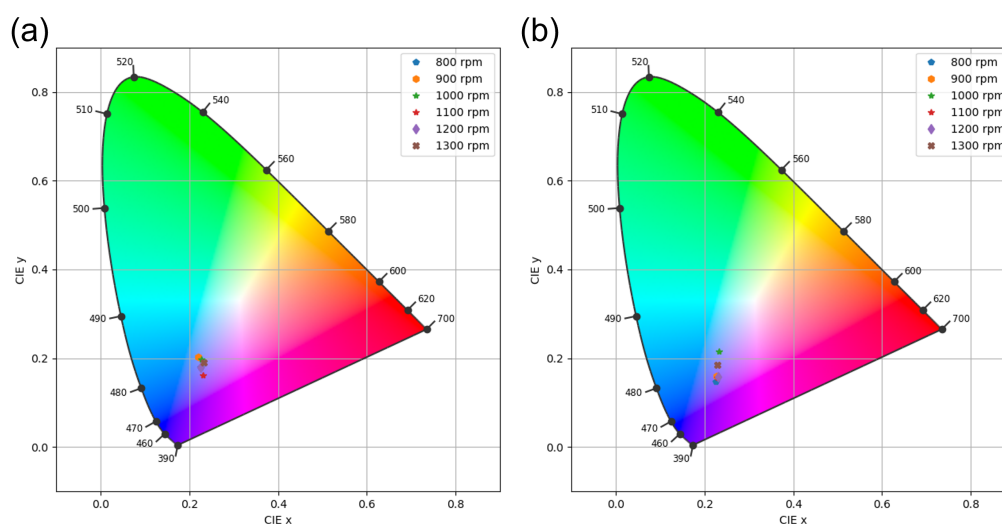


Figura 4.52: Diagramas de coordenadas CIE de películas poliméricas de (a) PMMA y (b) PS dopadas con fósforos de $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ (4.0% at.).

En las películas con fósforos basados en Gd, independiente de la técnica de síntesis empleada se halló la emisión característica del Terbio. En el caso de los fósforos sintetizados por la técnica de evaporación de solventes, se presentó una banda de emisión bien definida en la región del azul debida a los polímeros, mientras que en el caso de los sintetizados por la técnica solvo-hidrotermal asistida por microondas la emisión azul está presente, pero la banda no está bien definida. Al variar las revoluciones de giro para la síntesis de las películas, se genera un corrimiento de la coloración entre el verde y el azul, debido a las contribuciones de los fósforos y los polímeros. Para las películas con fósforos basados en Hf, independiente de la técnica de síntesis o matriz polimérica empleada, las emisiones del Terbio se encuentran presentes, sin embargo, existen dos bandas anchas e intensas en la región del azul y del rojo, la primera debida a la contribución de los polímeros y del Hf; la segunda debida al Hf. Para el caso de los fósforos sintetizados por evaporación de

solventes, la intensidad de las bandas de la región azul es comparable con la emisión verde del Tb y la intensidad de la banda de la región roja es poco más de la mitad de la emisión de la región verde. En el caso de los fósforos sintetizados por la técnica solvo-hidrotermal asistida por microondas, la contribución de la emisión en la región verde debida al Tb es muy baja, pues su intensidad es alrededor de tres veces menor que la de la región del azul, a su vez la banda de la región roja es poco más intensa que la del azul. Debido a la presencia de estas bandas, al variar las revoluciones de giro para la síntesis de las películas, la emisión luminiscente oscila en su mayoría entre la región del azul y el violeta.

Al comparar las técnicas de síntesis, así como las matrices empleadas para las películas poliméricas de PMMA y PS, es posible encontrar la incorporación de los iones de Tb^{3+} en todos los casos, al identificar las bandas de emisión características de estos. Considerando las películas poliméricas con fósforos basados en Gd, la emisión luminiscente en la región del verde está bien definida y la contribución de los polímeros es débil, mientras que para los polímeros con fósforos basados en Hf la contribución en la región azul se incrementa debida a los polímeros y al Hf y la emisión en la región verde se debilita. El método de síntesis empleado no parece tener una relación directa en la contribución de luminiscencia debida a los polímeros, pues al emplear la técnica solvo-hidrotermal asistida por microondas en el caso de los fósforos basados en Gd, las bandas en la región del azul no están bien definidas mientras que en el caso de los fósforos basados en Hf las bandas en la región del azul están bien definidas y fueron más intensas que las presentes al ser sintetizados por la técnica de evaporación de solventes. Para ambas matrices, la técnica de evaporación de solventes derivó en la presencia de bandas de emisión bien definidas en la región del azul debidas a los polímeros. De lo anterior es posible inferir que las emisiones en la región azul pueden estar ligadas a la “afinidad” entre el Gd o el Hf con los polímeros, pues en el caso de los fósforos basados en Gd la emisión debida a los polímeros fue menor que para los basados en Hf, es decir, pareciera haber una menor afinidad entre el Gd y los polímeros, sin embargo, es importante considerar que en el caso de los fósforos basados en Hf parte de la emisión en la región azul es debida al Hf. Al variar las revoluciones de giro para la síntesis de las películas, es posible controlar la coloración de la emisión de estas, para el caso de los fósforos basados en Gd del verde al azul, mientras que en el caso de los fósforos basados en Hf del azul al violeta.

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron fósforos basados en Gadolinio y Hafnio activados con iones de Tb^{3+} , cada uno por dos diferentes técnicas, evaporación de solventes e hidrotermal asistido por microondas. Por medio de la técnica de evaporación de solventes es posible obtener microfósforos, para los basados en Gd o Hf, los cuales poseen alta cristalinidad y adquieren algunas trazas amorfas al ser impurificados con Terbio. La morfología predominante es de forma de placa y después del proceso de funcionalización existe una reducción de tamaño. Las emisiones luminiscentes de los fósforos son debidas a los iones Tb^{3+} y después del proceso de funcionalización existe la presencia de un efecto antena, el cual permite excitar a la matriz con una energía menor a la empleada para los fósforos sin funcionalizar e incrementar su intensidad luminiscente. Al incorporar estos fósforos en las películas poliméricas, existe una leve contribución en la emisión luminiscente debida a los polímeros, sin embargo, existe un control sobre el tipo de coloración emitido por las placas al variar las revoluciones de giro para sintetizar las películas, dicha coloración va de una región verde al azul para el caso de los fósforos basados en Gd y del azul al violeta para los basados en Hf. Para el caso de la técnica solvo-hidrotermal asistida por microondas, los fósforos basados en Gd y Hf presentan trazas amorfas, así como diferente morfología, la cual puede estar relacionada con la fase cristalina sintetizada del compuesto. En ambos casos, el producto obtenido son nanofósforos. El proceso de funcionalización promueve una reducción del tamaño, así como un efecto antena para la emisión luminiscente. Las emisiones luminiscentes de los fósforos basados en Gd como en Hf son debidas a los iones

Tb^{3+} , sin embargo, al incorporarlos a las matrices poliméricas existe una contribución en la región azul debida a los polímeros; en el caso de los fósforos basados en Hf existe una contribución de la intensidad luminiscente en la región del azul, mayor a la de los iones Tb^{3+} , esto quizá debido a una afinidad entre el Hf y los polímeros. Al variar las revoluciones de giro para sintetizar las películas, se presenta un desplazamiento en la coloración desde la región verde al azul para el caso de los fósforos basados en Gd y del azul al violeta para los basados en Hf. Ambas técnicas promueven propiedades similares para los fósforos sintetizados, la principal diferencia radica en el tamaño y morfología obtenida, en donde también influye la fase de la matriz empleada, en términos de luminiscencia no parece haber diferencia substancial hasta incorporarlos en las matrices poliméricas. La morfología y tamaño parece desempeñar un papel importante en como los fósforos se incorporan a las matrices poliméricas, esto a su vez se ve reflejado en la contribución de la emisión luminiscente en la región del azul. Es posible controlar la coloración de la emisión luminiscente de las películas por medio de las revoluciones de giro para sintetizar las películas, lo cual genera un abanico de posibilidades para estos materiales como potencial aplicación en despliegues visuales, películas sensibles de sensores o recubrimiento en sistemas fotovoltaicos, representando una alternativa para el uso de materiales plásticos, agregando valor de una manera ecológicamente sustentable, sin embargo, la viabilidad de su uso requiere de nuevos estudios. Dependiendo de la aplicación final es posible ajustar parámetros como el grosor de las películas, así como la coloración de la emisión luminiscente favorable, todo esto con el beneficio de un menor costo energético para excitar a las películas poliméricas y una intensidad luminiscente razonable debido al efecto antena obtenido por el proceso de funcionalización.

5.1. Perspectivas y Trabajo futuro

La síntesis de fósforos a escala micro y nanométrica constituye un área de investigación aún en crecimiento donde la ruta de fabricación deriva una adaptabilidad en morfología, composición y tamaño de estos materiales.

El método de síntesis solvo-hidrotermal asistido por microondas es relativamente nuevo en las áreas de investigación y representa un proceso que optimiza los tiempos de reacción,

así como la cantidad de reactivos a utilizar. En este sentido, esta técnica tiene mucho que ofrecer y con su ayuda es posible estudiar las propiedades que pueden adquirir fósforos en comparación con los ya reportados en la literatura.

También el poder incorporarlos a matrices poliméricas nos permite implementar nuevos materiales en diseño racional y sustentable para evaluar su potencial en aplicaciones como dispositivos luminiscentes, componentes ópticos, imágenes biológicas, detección, catalizadores, sistemas de administración de fármacos, entre otros. Sin embargo, es un campo de estudio que queda por explorar.

Como trabajo futuro se propone redactar un artículo de investigación donde se reporten los resultados obtenidos en este trabajo, referente a los fósforos basados en Hafnio. Estudiar la síntesis de fósforos basados en ZnO, por medio de las técnicas de evaporación simple y solvo-hidrotermal asistido por microondas. Finalmente, se propone estudiar la viabilidad en el proceso de recolección y tratamiento de materiales poliméricos expuestos a la interperie para incorporación de fósforos.

Apéndice A

Trabajos derivados de la investigación

Gadolinium-based micro and nanophosphors: a comparative study of properties and synthesis methods

Angelica Gutiérrez Franco,^a Abraham Nehemías Meza Rocha,^b
Rosendo Lozada Morales,^a Andrea Guadalupe Martínez López,^c
Julio César Tinoco,^c Gilberto Alarcón Flores,^d and
Salvador Carmona Téllez^{b,*}

^aBenemérita Universidad Autónoma de Puebla, Posgrado en Física Aplicada,
Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Puebla, México

^bCátedras CONACyT-Benemérita Universidad Autónoma de Puebla,
Posgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Puebla, México

^cUniversidad Veracruzana, Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología,
Boca del Río Veracruz, México

^dInstituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología
Avanzada Unidad Legaria, Ciudad de México, México

Abstract. The synthesis and characterization of gadolinium-based micro- and nanophosphors are reported. These materials were synthesized by solvent evaporation technique and microwave-assisted solvothermal method, respectively. According to scanning electron microscopy measurements, Gd_2O_3 and $Gd(OH)_3$ phosphors have lamellar and nanorods structures, respectively. Their luminescent properties are generated by the presence of Tb^{3+} ions, which produced light emission at 484, 542, 583, and 621 nm due to the $^5D_4 \rightarrow ^7F_6, ^7F_5, ^7F_4,$ and 7F_3 interlevel transitions within Tb^{3+} electronic energy states. These phosphors were embedded into two polymers, polymethyl methacrylate and polystyrene, and their luminescent properties were transferred to polymeric films. In addition, in this case, films can be activated under lower excitation energy than powder phosphors because an energy transfer from polymers to Tb^{3+} ions exists. The obtained results reveal that gadolinium-based micro- and nanophosphors are candidates for manufacturing luminescent materials in industrial and biological applications as well. © 2022 Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) [DOI: 10.1117/JNP.16.016002]

Keywords: microwave-assisted solvothermal method; gadolinium-based micro- and nanophosphors; polymethyl methacrylate and polystyrene films.

Paper 21114G received Nov. 6, 2021; accepted for publication Dec. 21, 2021; published online Jan. 7, 2022.

1 Introduction

Luminescent materials or phosphors have several classic and novel applications in display development, illumination, medical imaging, fingerprint detection, anticounterfeiting, and art painting, among others.^{1–6} Luminescence applications are evolving in response to the emergence of new challenges; for example, in recent years, a massification of green and renewable energy sources has happened, and some phosphors have been used to enhance photovoltaic devices' efficiency⁷ in pursuit of the improvement of the solar cell industry. To choose an adequate kind of phosphor for a specific application, different properties must be considered, such as chemical nature (organic, inorganic, or hybrid), chemical and thermal stability, degradation resistance, and particle size, among others. For instance, the illumination industry usually uses inorganic phosphors based on metallic oxides, fluorides, or sulfides that have high thermal stability, micrometric sizes, and high degradation resistance.^{2,3,7} Contrarily, biomarker developments prefer hybrid

*Address all correspondence Salvador Carmona-Téllez, scarmonat81@gmail.com

1934-2608/2022/\$28.00 © 2022 SPIE



**SOCIEDAD MEXICANA
DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA
DE SUPERFICIES Y MATERIALES**

The Conference Organizing Committee certifies that:

**Angélica Gutiérrez Franco, Salvador Carmona Téllez, Rosendo
Leovigildo Lozada Morales**

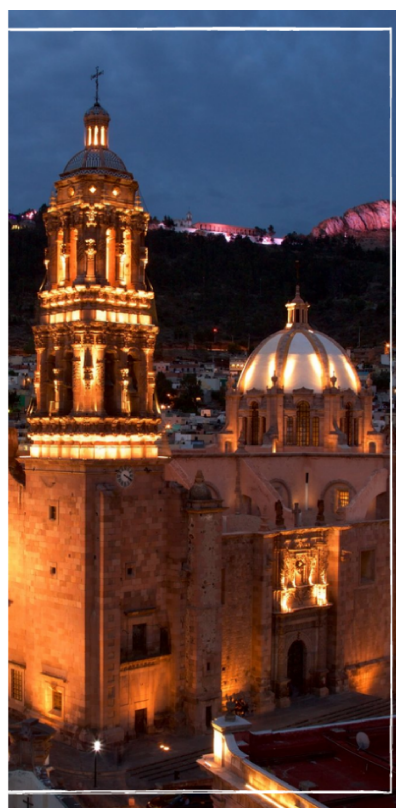
Presented the following poster contribution:

***"Luminescent study of HfO₂:Tb³⁺ synthesized by two
different techniques "***

At the XIV International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum.
The present certificated is issued on October 26th 2021.

Emmanuel Haro Poniatowski
SMCTSM-PRESIDENT

Zacatecas, Zac
October 17th to 21st, 2021/Virtual Event





SOCIEDAD MEXICANA
DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA
DE SUPERFICIES Y MATERIALES

The Conference Organizing Committee certifies that:

**Salvador Carmona Téllez, Angélica Gutiérrez Franco,
Abraham Nehemías Meza Rocha, Rosendo Lozada Morales,
Gilberto Alarcón Flores, Omar Soriano Romero**

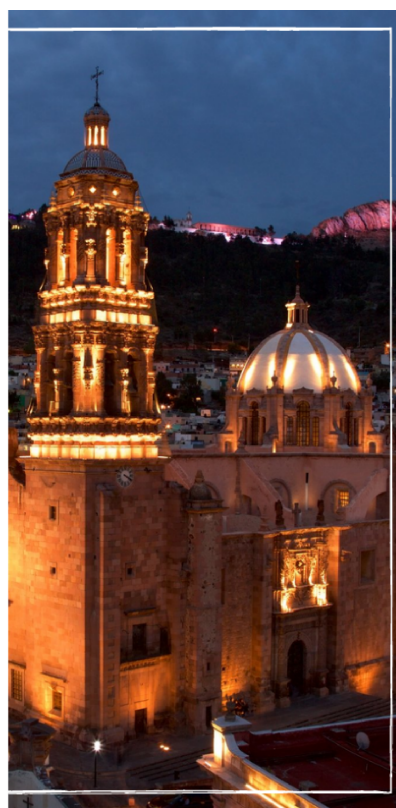
Presented the following poster contribution:

***"Gadolinium-based phosphors; a comparative study of
properties and synthesis methods"***

At the XIV International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum.
The present certificated is issued on October 26th 2021.

Emmanuel Haro Poniatowski
SMCTSM-PRESIDENT

Zacatecas, Zac
October 17th to 21st, 2021/Virtual Event



Bibliografía

- [1] Aldana Aranda D., Enríquez Díaz M., y Castillo Escalante V. (2022). El Caribe y su contaminación por microplásticos. *Ciencia Revista de la Academia Mexicana de Ciencias*, Volumen 73 (2), Páginas 8-11.
- [2] Acosta González G., Carrillo Rosales D. V., y Caballero Vázquez J. A. (2022). Microplásticos en agua y en organismos. *Ciencia Revista de la Academia Mexicana de Ciencias*, Volumen 73 (2), Páginas 14-20.
- [3] K. J. Martínez Ávila, S. Carmona Téllez, J. U. Balderas Aguilar, et al., Luminescent polymethyl methacrylate composite films activated under infrared radiation, useful for engineering applications. *J. Photon. Energy* 8(1), 014001 (2018), DOI: 10.1117/1.JPE.8.014001.
- [4] Meza, O., Villabona-Leal, E. G., Diaz-Torres, L. A., Desirena, H., Rodríguez-López, J. L., & Pérez, E. (2014). Luminescence concentration quenching mechanism in Gd₂O₃:Eu³⁺. *Journal of Physical Chemistry A*, 118(8), 1390-1396. <https://doi.org/10.1021/jp4119502>
- [5] S. Carmona Téllez, R. I. Sánchez Alarcón, M. A. Aguilar Frutis, et al., Polyethylene/phosphors composites, a novel treatment for LDPE plastic. *Optical Materials* 96 (2019) 109336. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109336>.
- [6] Tyagi A. K., Ningthoujam Raghmani S., *Handbook on Synthesis Strategies for Advanced Materials, Volume-III: Materials Specific Synthesis Strategies*, Springer Nature Singapore, 2021, pp 159-170.

-
- [7] Alarcón Flores G. (2011) SÍNTESIS DE PELICULAS Y POLVOS LUMINISCENTES DE ÓXIDO DE ITRIO IMPURIFICADO CON TIERRAS RARAS. Tesis doctoral. México, D.F.: CICATA-IPN.
- [8] Peláez Rodríguez A. (2010) SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS LUMINISCENTES DE ÓXIDO DE HAFNIO IMPURIFICADO CON DISPROSIO (HfO_2 : Dy^{3+}). Tesis de maestría. México, D.F.: CICATA-IPN.
- [9] Ana de Bettencourt-Dias, Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials, John Wiley and Sons, Ltd., 2014, pp 1-48.
- [10] Montes Ramírez E. (2011) SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HAFNIO IMPURIFICADO CON EUROPIO ESTABILIZADAS CON L-HISTIDINA. Tesis de maestría. México, D.F.: CICATA-IPN.
- [11] M. Fox. Optical properties of solids. Oxford University & Co LTD. 1970.
- [12] Moore, E. G., Samuel, A. P. S., & Raymond, K. N. (2009). From antenna to assay: lessons learned in lanthanide luminescence. *Accounts of Chemical Research*, 42(4), 542-552. <https://doi.org/10.1021/ar800211j>
- [13] Priya, R., Pandey, O. P., & Dhoble, S. J. (2021). Review on the synthesis, structural and photo-physical properties of Gd_2O_3 phosphors for various luminescent applications. *Optics and Laser Technology*, 135(October 2020), 106663. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106663>.
- [14] Prakash, J., Kumar, V., Erasmus, L. J. B., Duvenhage, M. M., Sathiyam, G., Bellucci, S., Sun, S., & Swart, H. C. (2018). Phosphor Polymer Nanocomposite: ZnO : Tb^{3+} Embedded Polystyrene Nanocomposite Thin Films for Solid-State Lighting Applications. *ACS Applied Nano Materials*, 1(2), 977-988. <https://doi.org/10.1021/acsanm.7b00387>
- [15] M. Balog, M. Schieber, M. Michman and S. Patai, *Thin Solid Films* 41, 247 (1977).
- [16] M. Villanueva-Ibañez, C. Le Luyer, O. Marty, J. Mugnier, *Optical Materials* 24, 51 (2003).
-

-
- [17] Štefanić, G., Musić, S., & Molčanov, K. (2005). The crystallization process of HfO₂ and ZrO₂ under hydrothermal conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, 387(1-2), 300-307. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.06.064>
- [18] Jiang, C. L.; Wang, F.; Wu, N. Q.; Liu, X. G. Up- and DownConversion Cubic Zirconia and Hafnia Nanobelts. *Adv. Mater.* 2008, 20 (24), 4826-4829.
- [19] Rauwel, P.; Rauwel, E.; Persson, C.; Sunding, M. F.; Galeckas, A. One Step Synthesis of Pure Cubic and Monoclinic HfO₂ Nanoparticles: Correlating the Structure to the Electronic Properties of the Two Polymorphs. *J. Appl. Phys.* 2012, 112 (10), 104107.
- [20] Lu, C.-H.; Raitano, J. M.; Khalid, S.; Zhang, L.; Chan, S.-W. Cubic Phase Stabilization in Nanoparticles of Hafnia-Zirconia Oxides: Particle-Size and Annealing Environment Effects. *J. Appl. Phys.* 2008, 103 (12), 124303.
- [21] Kumar, N.; George, B. P. A.; Abrahamse, H.; Parashar, V.; Ray, S. S.; Ngila, J. C. A Novel Approach to Low-Temperature Synthesis of Cubic HfO₂ Nanostructures and Their Cytotoxicity. *Sci. Rep.* 2017, 7(1), 9351
- [22] Eliziário, S. A., Cavalcante, L. S., Sczancoski, J. C., Pizani, P. S., Varela, J. A., Espinosa, J. W. M., & Longo, E. (2009). Morphology and photoluminescence of HfO₂ obtained by microwave-hydrothermal. *Nanoscale Research Letters*, 4(11), 1371-1379. <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9407-6>
- [23] LeLuyer, C., Villanueva-Ibañez, M., Pillonnet, A., & Dujardin, C. (2008). HfO₂:X (X = Eu³⁺, Ce³⁺, Y³⁺) sol gel powders for ultradense scintillating materials. *Journal of Physical Chemistry A*, 112(41), 10152-10155. <https://doi.org/10.1021/jp803339n>
- [24] Kumar, S., Rai, S. B., & Rath, C. (2019). Latent Fingerprint Imaging Using Dy and Sm Codoped HfO₂ Nanophosphors: Structure and Luminescence Properties. *Particle and Particle Systems Characterization*, 36(6), 1-11. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201900048>
- [25] Raichev, R., Veleva, L., Valdez, B., & California, U. A. de B. (2009). Corrosión de metales y degradación de materiales: principios y prácticas de laboratorio. CINVESTAV.
-

-
- [26] Krishna, V. V., Bindu, S. H., Raju, D. S., & Raju, C. L. (2021). Judd-Ofelt, radiative properties of Sm³⁺ ions doped PVA+PEG complex polymer films from spectral analysis. *Journal of Physics: Conference Series*, 1913(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1913/1/012010>.
- [27] Molard, Y., Dorson, F., Brylev, K. A., Shestopalov, M. A., Gal, Y. Le, Cordier, S., Mironov, Y. V., Kitamura, N., & Perrin, C. (2010). Red-NIR luminescent hybrid Poly (methyl methacrylate) containing covalently linked octahedral rhenium metallic clusters. *Chemistry - A European Journal*, 16(19), 5613-5619. <https://doi.org/10.1002/chem.200902131>.
- [28] Callister, W. D. (1996). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. II (Issue v. 2). Reverté. pp. 500.
- [29] Radical Chain Polymerization. (2004). In *Principles of Polymerization* (pp. 303). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/047147875X.ch3>
- [30] Carro-Gastélum, A., Carmona-Téllez, S., Loera-Serna, S., Mariscal-Becerra, L., Murría S, H., Alarcón-Flores, G., & Falcony, C. (2021). Upconversion properties of Gd-based ceramics, attached into polystyrene films. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 57(1), 21-27. <https://doi.org/10.1007/s41779-019-00378-8>
- [31] Huerta, E. F., Carmona-Téllez, S., Gallardo-Hernández, S., Cabañas-Moreno, J. G., & Falcony, C. (2016). Up and Down Conversion Photoluminescence from Er, Yb and Li Doped Y₂O₃ Phosphors and Composites Films with PMMA. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 5(7), R129. <https://doi.org/10.1149/2.0261607jss>
- [32] Stock, N., & Biswas, S. (2012). Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chemical Reviews*, 112(2), 933-969. <https://doi.org/10.1021/cr200304e>
- [33] Kappe, C. O., Dallinger, D., & Murphree, S. S. (2009). Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols. In *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols*. pp. 11-14. <https://doi.org/10.1002/9783527623907>
-

-
- [34] Zou, H., Wang, L., Zeng, C., Gao, X., Wang, Q., Zhong, S. (2018). Rare-earth coordination polymer micro/nanomaterials: Preparation, properties and applications. *Frontiers of Materials Science*, 12(4), 327-347. <https://doi.org/10.1007/s11706-018-0444-x>
- [35] Mishra, A., Bhatt, N., & Bajpai, A. K. (2019). Chapter 12 - Nanostructured superhydrophobic coatings for solar panel applications. In P. Nguyen Tri, S. Rtimi, & C. M. B. T.-N.-B. C. Ouellet Plamondon (Eds.), *Micro and Nano Technologies* (pp. 397-424). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815884-5.00012-0>
- [36] Skoog, D.A, Holler, F.J., Nieman, T. A., & Gómez, M. C. M. (2000). *Principios de análisis instrumental*. España: McGraw-Hill. pp. 297-298.
- [37] Callister, W. D. (2020). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Volumen I. Reverte. pp. 57-59.
- [38] Gerardo Vázquez Nin. (2000). *Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada a Las Ciencias Biológicas*. USA: Fondo De Cultura Económica.
- [39] Spence, H. (2019). *Handbook Microscopy*. In Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-00069-1>. pp 231-232.
- [40] Sengupta, A., Kumar, C., & Editors, S. (n.d.). *Engineering Materials Introduction to Nano*. <http://www.springer.com/series/4288>. pp. 139-140.
- [41] Larkin, P. (2011). *Infrared and Raman Spectroscopy* (P. B. T.-I. and R. S. Larkin (ed.); pp. 1-54). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2010-0-68479-3>
- [42] Lakowicz, J. R. (2006). General features of protein fluorescence. In *Principles of Fluorescence Spectroscopy*.
- [43] Downs, R.T. and Hall-Wallace, M. (2003) The American Mineralogist Crystal Structure Database. *American Mineralogist* 88, 247-250.
- [44] Johnson, B., & Jones, J. L. (2019). Structures, phase equilibria, and properties of HfO₂. In *Ferroelectricity in Doped Hafnium Oxide: Materials, Properties and Devices*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102430-0.00002-4>
- [45] Wen, C.-K., Cho, E., Lee, H.-S., Hwang, C. S., & Han, S. (2008). First-principles study on doping and phase stability of HfO₂. *Physical Review B*, 78(1), 1-4. <https://doi.org/10.1103/physrevb.78.012102>
-

-
- [46] Carmona-Télez, S., Mariscal B., L., Hernández, J. M., Alarcón-Flores, G., Medina-Velazquez, D. Y., Meza-Rocha, A. N., Murrieta S., H., & Falcony, C. (2015). Red-orange to green tunable upconversion emission from HfO₂ ceramics embedded in polyester films. *Ceramics International*, 41(9), 12331-12339. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.062>
- [47] Montes, E., Ceron, P., Guzmán-Mendoza, J., Falcony, C., Vallejo, M. A., & Sosa, M. A. (2018). Effect of europium concentration on the photoluminescent and thermoluminescent properties of HfO₂:Eu³⁺ nanocrystals. *Ceramics International*, 44(7), 8081-8086. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.250>
- [48] Kang, J.-G., Min, B.-K., & Sohn, Y. (2015). Synthesis and characterization of Gd(OH)₃ and Gd₂O₃ nanorods. *Ceramics International*, 41(1, Part B), 1243-1248. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.053>
- [49] Chen, F., Zhang, X. H., Hu, X. D., Zhang, W., Zeng, R., Liu, P. D., & Zhang, H. Q. (2016). Synthesis and characteristics of nanorods of gadolinium hydroxide and gadolinium oxide. *Journal of Alloys and Compounds*, 664, 311-316. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.225>
- [50] Mariscal-Becerra, L., Flores-Jiménez, M. C., Hernández-Álcantara, J. M., Camarillo, E., Falcony-Guajardo, C., Vázquez-Arreguín, R., & Murrieta Sanchez, H. (2018). Structural and luminescent analysis of hafnium-doped yttrium oxide and yttrium-doped hafnium oxide powders and doped with trivalent europium and terbium ions. *Journal of Nanophotonics*, 12(03), 1. <https://doi.org/10.1117/1.jnp.12.036013>
- [51] Soares, A. de F., Tatumi, S. H., Rocca, R. R., & Courrol, L. C. (2020). Morphological and luminescent properties of HfO₂ nanoparticles synthesized by precipitation method. *Journal of Luminescence*, 219(October 2019), 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116866>
- [52] Aashima, Pandey, S. K., Singh, S., & Mehta, S. K. (2018). Biocompatible gadolinium oxide nanoparticles as efficient agent against pathogenic bacteria. *Journal of colloid and interface science*, 529, 496-504. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.06.030>
- [53] WANG, L. E. I., LI, W.-X., GU, X.-M., ZHANG, W.-L., & NI, L. (2017). Structure Variation from One-Dimensional Chain to Three-Dimensional Architecture: Effect of
-

-
- Ligand on Construction of Lanthanide Coordination Polymers. *Journal of Chemical Sciences*, 129(2), 271-280. <https://doi.org/10.1007/s12039-017-1225-2>
- [54] Garduño-Wilches, I. A., Alarcón-Flores, G., Carro-Gastélum, A., Carmona-Téllez, S., Aguilar-Frutis, M. A., & Loera-Serna, S. (2021). Enhanced photoluminescence quantum yield of terbium nano-MOFs synthesized by microwave assisted solvothermal method. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 26, 100736. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2021.100736>
- [55] Hemmer, E., Kohl, Y., Colquhoun, V., Thielecke, H., Soga, K., & Mathur, S. (2010). Probing Cytotoxicity of Gadolinium Hydroxide Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(12), 4358-4365. <https://doi.org/10.1021/jp911607h>
- [56] Mu, Q., & Wang, Y. (2011). A simple method to prepare Ln(OH)₃ (Ln=La, Sm, Tb, Eu, and Gd) nanorods using CTAB micelle solution and their room temperature photoluminescence properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(5), 2060-2065. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.141>
- [57] GL, Z., Liu, R., WX, C., & ZD, X. (2007). Preparation and characterization of lamellar-like Mg (OH) (2) nanostructures via natural oxidation of Mg metal in formamide/water mixture. *Materials Research Bulletin*, 42(6), 1153-1158. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.09.008>
- [58] Optically Active Centers. (2005). In *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (pp. 151-197). <https://doi.org/10.1002/0470016043.ch5>
- [59] Valiev, U. V, Gruber, J. B., Zandi, B., Rustamov, U. R., Rakhmatov, A. S., Dzhuraev, D. R., & Narzullaev, N. M. (2005). Magneto-optics of quintet states of Tb³⁺ ion in terbium-yttrium aluminum garnet. *Physica Status Solidi (B)*, 242(4), 933-946. <https://doi.org/10.1002/pssb.200402116>
- [60] Agnihotri, S., Rastogi, P., Chauhan, Y. S., Agarwal, A., & Bhowmick, S. (2018). Significant Enhancement of the Stark Effect in Rippled Monolayer Blue Phosphorus. *Journal of Physical Chemistry C*, 122(9), 5171-5177. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00022>
-

-
- [61] Bünzli, J.-C. G., & Piguet, C. (2005). Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chemical Society Reviews*, 34(12), 1048-1077. <https://doi.org/10.1039/B406082M>
- [62] Li, Y., Jiang, Z. W., Xiao, S. Y., Huang, C. Z., & Li, Y. F. (2018). Terbium (III) Organic Gels: Novel Antenna Effect-Induced Enhanced Electrochemiluminescence Emitters. *Analytical Chemistry*, 90(20), 12191-12197. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b03383>
- [63] Ward, M. D. (2010). Mechanisms of sensitization of lanthanide (III)-based luminescence in transition metal/lanthanide and anthracene/lanthanide dyads. *Coordination Chemistry Reviews*, 254(21-22), 2634-2642. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.12.001>
- [64] Zhang, F., Wang, Y., & Tao, Y. (2012). Photoluminescence Properties of $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$ under VUV/UV excitation. *Physics Procedia*, 29, 55-61.
- [65] Gutiérrez Franco, A., Meza Rocha, A. N., Lozada Morales, R., Martínez López, A. G., Tinoco, J. C., Alarcón Flores, G., & Carmona Téllez, S. (2022). Gadolinium-based micro and nanophosphors: a comparative study of properties and synthesis methods. *Journal of Nanophotonics*, 16(01), 1-16. <https://doi.org/10.1117/1.JNP.16.016002>
- [66] Lange, S., Kiisk, V., Reedo, V., Kirm, M., Aarik, J., & Sildos, I. (2006). Luminescence of RE-ions in HfO_2 thin films and some possible applications. *Optical Materials*, 28(11), 1238-1242. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.02.011>
- [67] Kiisk, V., Lange, S., Utt, K., Tätte, T., Mändar, H., & Sildos, I. (2010). Photoluminescence of sol-gel-prepared hafnia. *Physica B: Condensed Matter*, 405(2), 758-762. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.09.101>
- [68] Mariscal-Becerra, L., Carmona-Téllez, S., Vázquez-Arreguín, R., García-Rosas, C. M., Falcony, C., Murrieta, H., & Sánchez-Alejob, M. A. (2016). Green light emission in aluminum oxide powders doped with different terbium concentrations. *Revista Mexicana de Física*, 62(4), 285-289. <https://doi.org/10.13189/ujms.2016.040301>
- [69] Balderas, J. U., Navarro, D., Vargas, V., Tellez-Cruz, M. M., Carmona, S., & Falcony, C. (2019). Ultrasonic spray deposition as a new route to luminescent MOF film synthesis. *Journal of Luminescence*, 212(January), 322-327. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.04.051>
-

- [70] Wu, T., & Ke, Y. (2007). Melting, crystallization and optical behaviors of poly (ethylene terephthalate)-silica/polystyrene nanocomposite films. *Thin Solid Films*, 515(13), 5220-5226. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.029>
- [71] Lee, H. M., & Cho, S. O. (2006). Photoluminescence of the electron irradiated Polystyrene. *Proceedings of the KNS Spring Meeting*, 1CD-ROM. http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:37098942
- [72] Wen, R. T., Wang, L. Sen, Guo, H. Z., Chen, Y., Yue, G. H., Peng, D. L., Hihara, T., & Sumiyama, K. (2011). Blue-luminescent hafnia nanoclusters synthesized by plasma gas-phase method. *Materials Chemistry and Physics*, 130(3), 823-826. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.08.006>