



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLÁN**

**Síntesis y Propiedades Luminiscentes de los Sistemas  
 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$  y  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
Ingeniero Químico**

**P R E S E N T A N**

**Diana Carolina Andonaegui Vega  
Rodríguez Magaña Ricardo Daniel**

**DIRECTORA DE TESIS  
Dra. Ana Leticia Fernández Osorio**

**Cuautitlán Izcalli, Estado de México, 2018**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

PROFESORES DE EXÁMENES PROFESIONALES  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES  
CUAUTITLÁN

ASUNTO: VOTO APROBATORIO



M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE

ATN: I.A. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA  
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales  
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Síntesis y propiedades luminiscentes de los sistemas Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu y SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu.

Que presenta la pasante: Diana Carolina Andonaegui Vega  
Con número de cuenta: 308025255 para obtener el Título de la carrera: Ingeniería Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 08 de Noviembre de 2017.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
<b>PRESIDENTE</b>	Dra. Ana Leticia Fernández Osorio	
<b>VOCAL</b>	Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez	
<b>SECRETARIO</b>	M. en C. Gilberto Atilano Amaya Ventura	
<b>1er. SUPLENTE</b>	I.M.E. Angel Ruela Angeles	
<b>2do. SUPLENTE</b>	Dra. María Guillermina Rivera Martínez	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

ASUNTO: VOTO APROBATORIO



M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE

ATN: I.A. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA  
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales  
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Síntesis y propiedades luminiscentes de los sistemas Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu y SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu.

Que presenta el pasante: Ricardo Daniel Rodríguez Magaña  
Con número de cuenta: 309308340 para obtener el Título de la carrera: Ingeniería Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 08 de Noviembre de 2017.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
<b>PRESIDENTE</b>	Dra. Ana Leticia Fernández Osorio	
<b>VOCAL</b>	Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez	
<b>SECRETARIO</b>	M. en C. Gilberto Atilano Amaya Ventura	
<b>1er. SUPLENTE</b>	I.M.E. Angel Ruela Angeles	
<b>2do. SUPLENTE</b>	Dra. María Guillermina Rivera Martínez	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

Por habernos proporcionado las herramientas y el conocimiento que necesitamos para poder desarrollarnos profesionalmente, y por apoyar a la comunidad universitaria en todas las necesidades académicas.

Al proyecto PAPIIT IT101416 DGAPA-UNAM por el apoyo para la elaboración de este trabajo de tesis.

### ***Diana Carolina Andonaegui Vega***

Agradezco a Dios.

Por protegerme durante todo mi camino y darme fuerzas para superar obstáculos y dificultades a lo largo de mi vida.

A mi madre Guadalupe.

Por ser el pilar más importante, demostrarme su cariño y apoyo incondicional sin importar nuestras diferencias de opiniones. Por prepararme mis platillos favoritos y cocinar tan delicioso. Gracias por haber estado siempre conmigo en mi vida escolar.

A mi padre José Luis.

Por los ejemplos de perseverancia y constancia que te caracterizan y que me has infundado siempre, por tus consejos e inmenso apoyo sabiendo guiarme para culminar mi carrera profesional. Pero sobre todo por ser mi amigo.

A Rubi.

Porque te amo infinitamente hermanita.

A mi esposo Ricardo.

Que es el amor de mi vida y un gran hombre, también por acompañarme durante este camino y compartir conmigo alegrías y fracasos. Me has dado la fuerza para que pudiéramos alcanzar esta meta.

A la Dra. Leticia.

Por su amistad y por su asesoría siempre dispuesta aún en la distancia. Además de que ambos la admiramos muchísimo.

***Ricardo Daniel Rodríguez Magaña***

Esta tesis la dedico a mi madre Refugio Magaña V.

Por haberme apoyado toda mi vida, por haberme educado y dado las herramientas necesarias para seguir adelante, por estar siempre cuando te necesito y por todos los consejos que recibí de ti desde que tengo memoria.

A mi padre Raúl Rodríguez M.

Por estar cuando te necesito, y por apoyarme todos los años que estuve estudiando la carrera, te quiero papá.

A mi esposa Diana Andonaegui.

Por haber estado conmigo todos estos años, apoyándome en los momentos más difíciles tanto de mi carrera como personales, por ser un gran equipo, un gran apoyo, por ser tan amorosa, cariñosa, fiel e incondicional, y por último por ser también mi mejor amiga, te amo.

A mi hermano Raúl Rodríguez.

Por haberme aconsejado he inspirado para estudiar la carrera de Ingeniería Química.

A la Dra. Leticia Osorio

Por habernos apoyado desde el principio y hasta el fin de nuestra tesis, por aconsejarnos y por ser una gran persona.

# ÍNDICE

---

---

	<b>Contenido</b>	<b>No. Página</b>
	Resumen	II-III
	Objetivos	IV
	Hipótesis	V
	<b>Capítulo 1 Antecedentes</b>	
1	Luminiscencia	1-3
1.2	Aplicaciones de los luminiscentes	3-4
1.3	Conceptos básicos	4-5
1.3.1	Transiciones electrónicas	6
1.3.2	Principio de Franck-Condon	6-8
1.3.3	Bandas de absorción	8-10
1.3.4	Reglas de selección	10-11
1.3.5	Luminiscencia de lantánidos	11-12
1.3.6	Términos espectroscópicos de Russel-Saunders	12-15

---

1.3.7	Estructura del nivel de energía de la configuración [Xe]4f <sup>6</sup>	16-18
1.3.8	Espectro de luminiscencia del Eu <sup>3+</sup>	18-19
1.3.9	Tiempos de decaimiento	19
1.3.10	Relajación transversal o cruzada	20
1.4	Soluciones sólidas	20-22
1.5	Métodos de preparación	23-27
1.6	Técnicas de caracterización	27
1.6.1	Difracción de rayos X (método de polvos)	27-28
1.6.1.a	Generación de rayos X	28-29
1.6.1.b	Interferencia y difracción	29-30
1.6.1.c	Ley de Bragg	30-31
1.6.1.d	Arreglo experimental para difracción de rayos X	31-32
1.6.2	Espectroscopía de fluorescencia (muestras sólidas)	33
1.6.3	Teoría de la fluorescencia	33-35
1.6.4	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	35
1.6.4.a	Principio básico de Microscopía electrónica de barrido (MEB)	35-36



	<b>Capítulo 2 Trabajo experimental</b>	
2.1	Síntesis del sistema $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_4$ , para $x= 0, 0.03, 0.06$ y $0.09$ por el método de reacción en estado sólido.	37
2.2	Síntesis del sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ , para $x= 0, 0.03, 0.06$ y $0.09$ por el método de reacción en estado sólido.	37-38
2.3	Materiales y equipos	39
	<b>Capítulo 3 Resultados experimentales y discusión</b>	
3.1	Sistema $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_4$ , para $x=0, 0.03, 0.06$ y $0.09$ .	40
3.1.1	Patrones de difracción	40-42
3.1.2	Espectro de excitación	42-43
3.1.3	Espectros de emisión	43-44
3.1.4	Tiempos de decaimiento $\text{Sr}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{3+}$	44-45
3.1.5	Microscopía electrónica de barrido	46
3.2	Sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ , para $x= 0, 0.03, 0.06$ y $0.09$ .	47
3.2.1	Patrones de difracción	47-49
3.2.2	Espectro de excitación	49-50
3.2.3	Espectros de emisión	50-51

3.2.4	Tiempos de decaimiento SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Eu <sup>3+</sup>	51-52
3.2.5	Microscopía electrónica de barrido	52-53
4	<b>Conclusiones</b>	54-55
	<b>Bibliografía</b>	56-60
	<b>Anexo A1 Cálculos estequiométricos</b>	62-70
	<b>Anexo A2 Tarjetas de datos cristalográficos</b>	71-72
	<b>Anexo A3 Lantánidos</b>	73-76
	<b>Anexo A4 Tiempos de decaimiento promedio</b>	77-80

---

## RESUMEN

---

---

Los materiales luminiscentes también llamados fósforos, pueden ser de naturaleza orgánica, e inorgánica, estos últimos se caracterizan por ser en su mayoría compuestos inorgánicos que consisten de una estructura anfitriona dopada con impurezas que se conocen también como centros activadores de luminiscencia, los cuales son generalmente cationes transicionales y de tierras raras. El fenómeno de luminiscencia involucra absorción y emisión de energía.

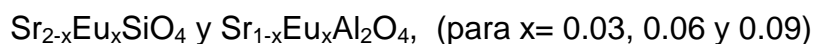
La energía de absorción la cual es requerida para producir luminiscencia toma lugar tanto en la estructura anfitriona como en las impurezas. La luminiscencia de fósforos puede ser observada excitando electrones a estados de mayor energía, que de acuerdo a las energías de excitación pueden ser: foto-luminiscencia, electro-luminiscencia, cátodo-luminiscencia, quimi-luminiscencia, bio-luminiscencia y termo-luminiscencia.

Cuando un material luminiscente absorbe radiación electromagnética, un electrón puede ser excitado a un estado cuántico de mayor energía, si este electrón excitado regresa (se relaja) a su estado de energía más bajo emitiendo un fotón, el proceso se llama fotoluminiscencia. Las transiciones electrónicas se rigen por las reglas de selección de la mecánica cuántica.

Muchos iones luminiscentes muestran emisión a diferentes longitudes de onda ( $\lambda$ ) en la región visible e infrarroja del espectro electromagnético, dependiendo de la estructura anfitriona. Los materiales luminiscentes se aplican como pigmentos en iluminación de señalamientos, pantallas LED, diodos emisores de luz, etc. En el área biomédica se utilizan en diagnósticos médicos, sensores biológicos, marcadores fluorescentes en pruebas biológicas y en obtención de imágenes. Como pigmentos se utilizan para certificar la autenticidad de documentos y billetes, así como para marcar salidas de emergencia y que éstas se vean en la oscuridad, en señalamientos de carreteras, en decoración y en juguetes.

La intensidad de emisión es una de las propiedades luminiscentes más importantes de los fósforos, y depende de ciertas variables como son: tipo de estructura anfitriona, tipo de iones activadores de luminiscencia, pureza y cristalinidad del sistema, tamaño y forma de las partículas.

En este trabajo de tesis se sintetizaron dos sistemas luminiscentes, el silicato de estroncio ( $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ ) y el aluminato de estroncio ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ), como estructuras cristalinas anfitrionas dopadas con iones  $\text{Eu}^{3+}$  a concentraciones de 3, 6 y 9 % en mol. Las soluciones sólidas formadas presentan la siguiente estequiometría:



El método de síntesis que se utilizó fue el método de reacción en estado sólido conocido también como método cerámico. Las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X (método de polvos), espectroscopía de fluorescencia y microscopía electrónica de barrido.

# OBJETIVOS

---

---

## Objetivo general

Sintetizar los sistemas luminiscentes de  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_4$  y  $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ , (para  $x= 0.03, 0.06$  y  $0.09$ ) para determinar sus propiedades luminiscentes y en función de estas establecer sus aplicaciones.

## Objetivos particulares

Sintetizar los sistemas luminiscentes  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_4$  y  $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ , (para  $x= 0.03, 0.06$  y  $0.09$ ) mediante el método de reacción en estado sólido.

Determinar la composición química y las estructuras cristalinas de las diferentes muestras mediante difracción de rayos X (método de polvos).

Determinar las propiedades luminiscentes de las diferentes muestras mediante espectroscopía de fluorescencia.

Estudiar la morfología de las muestras que presenten mayor intensidad de emisión de cada sistema, mediante microscopía electrónica de barrido.

Determinar el tamaño de partícula de los sistemas luminiscentes  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_4$  y  $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ , (para  $x= 0.03, 0.06$  y  $0.09$ ).

Determinar el tiempo de decaimiento de los sistemas luminiscentes  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_4$  y  $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ , (para  $x= 0.03, 0.06$  y  $0.09$ ).

## HIPÓTESIS

---

---

Se obtendrán compuestos luminiscentes de los sistemas  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  por medio del método de reacción en estado sólido, además de que la intensidad de emisión de los compuestos dependerá de la concentración del ion activador.

# CAPÍTULO 1 Antecedentes

---

## 1. Luminiscencia

El fenómeno de luminiscencia involucra dos etapas: absorción de energía y emisión de radiación electromagnética ubicada en la región visible e infrarroja del espectro electromagnético [1].

La etapa de absorción de energía también se conoce como energía de excitación. De acuerdo a las energías de excitación, la luminiscencia se clasifica en:

- Foto-luminiscencia, utiliza radiación electromagnética (visible o U.V.).
- Electro-luminiscencia, utiliza un campo eléctrico.
- Quimi-luminiscencia, utiliza energía derivada de una reacción química.
- Cátodo-luminiscencia, utiliza electrones para promover la energía.
- Bio-luminiscencia, utiliza energía derivada de reacciones bioquímicas.
- Triboluminiscencia, utiliza energía mecánica [2].



Figura 1.1. Bioluminiscencia del flagelado marino *Noctiluca scintillans*.



Figura 1.2. Bioluminiscencia de la medusa Jellyfish.



Figura 1.3. Estudio de catodoluminiscencia en cristales de zircón.



Figura 1.4. Luminol, fluido químico utilizado como quimiluminiscente.

El estudio de catodoluminiscencia de los cristales de zircón (fig. 1. 3), muestra las variaciones como halos más brillantes en las zonas con un enriquecimiento en U y Th, registrando cambios en la morfología externa del cristal durante su crecimiento. Apréciase la contrastante morfología, edad y composición del xenocristal con valores en negritas [3].

El luminol es un fluido químico (fig. 1.4) que permite descubrir trazas y manchas de sangre. Su mayor importancia reside en la reacción de quimiluminiscencia que da con peróxidos en presencia de complejos de hierro como catalizadores, con un brillo azul sorprendente y que reacciona con el hierro que se encuentra en la hemoglobina, ya que este sirve como agente oxidante [4].

Los materiales luminiscentes también llamados fósforos, pueden ser de naturaleza orgánica e inorgánica, siendo estos últimos, en su mayoría materiales sólidos que consisten de una estructura anfitriona dopada con impurezas de cationes de metales de transición o de tierras raras. De esta manera, los fósforos inorgánicos deben su propiedad de ser emisores de luz (luminiscencia) a la presencia de defectos, ya sean algunos propios del cristal (intrínsecos) y otros generados por la incorporación de iones ajenos a la red (extrínsecos). Un sitio cristalino,



conformado por el ion activador y sus ligantes, es llamado centro activador de luminiscencia [5].

## 1.2 Aplicaciones de los luminiscentes

Los materiales luminiscentes se utilizan en el área biomédica para diagnósticos médicos, sensores biológicos, marcadores fluorescentes en pruebas biológicas y en obtención de imágenes [6]. Como pigmentos se utilizan para certificar la autenticidad de documentos y billetes, así como para marcar salidas de emergencia y que éstas se vean en la oscuridad, señalamientos de carreteras, decoración, lámparas fluorescentes y juguetes [7]. Las figuras 1.5, 1.6 y 1.7 muestran algunas aplicaciones de los materiales luminiscentes.

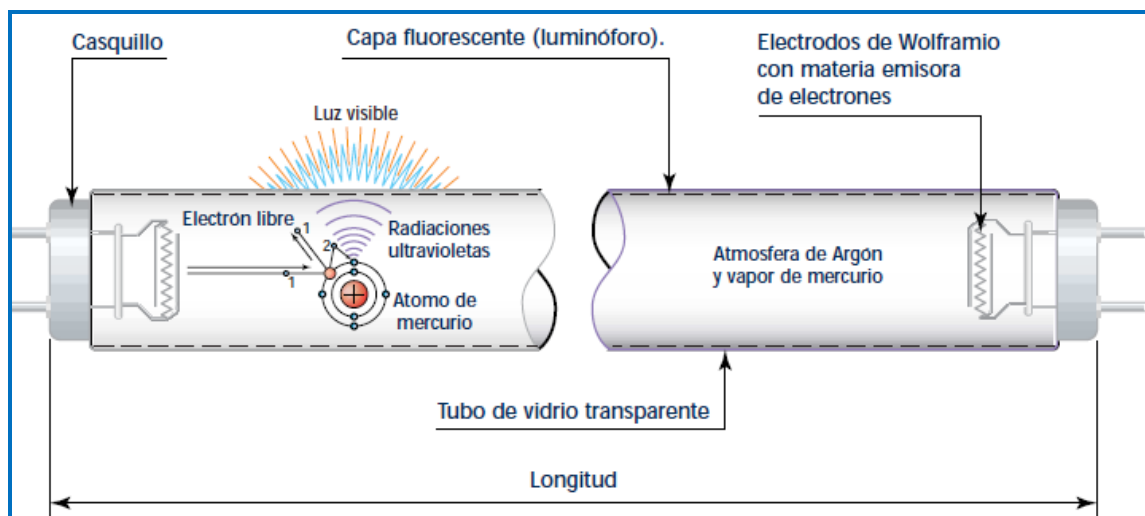


Figura 1.5. Partes de la lámpara fluorescente y funcionamiento.

Las lámparas fluorescentes son lámparas de descarga en vapor de mercurio a baja presión. Producen radiaciones ultravioletas por el efecto de descarga que activa los polvos fluorescentes que contiene y transforma la radiación ultravioleta en radiación visible [8].



Figura 1.6. Señalamientos fluorescentes.



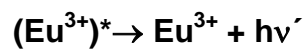
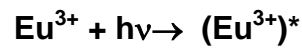
Figura 1.7. Pulseras fluorescentes.



Figura 1.8. Iluminación en avenidas con pantallas LED.

### 1.3 Conceptos básicos

El proceso de foto-luminiscencia puede resumirse de la siguiente manera, en donde  $h\nu$  y  $h\nu'$  representan la radiación electromagnética absorbida y emitida, respectivamente, el asterisco representa un estado excitado:



El modo de operación de los materiales luminiscentes, se basa en que la energía de la luz emitida es generalmente menor que la de excitación, y por lo tanto es de mayor longitud de onda. Este incremento efectivo en la longitud de onda se conoce como *corrimiento de Stokes*. La energía de emisión de fluorescencia es menor que la energía de absorción [9].

Las transiciones ópticas en el ion activador se dan gracias a que la capa de valencia se encuentra electrónicamente incompleta. Por excelencia los elementos que cumplen este requisito son los metales de transición y los elementos de tierras raras cuyas transiciones electrónicas están sujetas a la influencia electrostática que ejercen los átomos vecinos en la estructura cristalina, concepto mejor conocido como *teoría del campo cristalino*.

En particular, los activadores del grupo de los lantánidos ( $L_n$ ) tienen propiedades íntimamente relacionadas con los orbitales  $4f$ , pues la amplitud radial de su función es menor que la de los orbitales  $5s$  y  $5p$ ; por lo que la estabilización del campo cristalino no influye en gran medida con sus propiedades espectroscópicas, como en el caso de metales de transición, mostrando por lo general líneas espectrales definidas y prácticamente insensibles a la naturaleza de los ligantes [10].

Los fósforos como se mencionó anteriormente, requieren de una estructura anfitriona y un activador en bajas concentraciones ( $< 5\%$  mol) [11]. También hay casos donde se agrega un segundo ion a la estructura cristalina, el cual favorece la absorción de energía y después se realiza la transferencia al activador (fig. 1.9). Generalmente la radiación emitida es de menor energía que la absorbida y por tanto será de mayor longitud de onda [12].

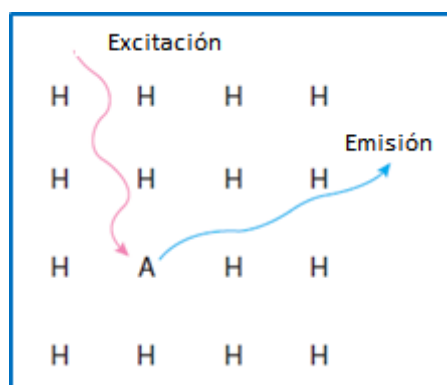


Figura 1.9. Absorción de energía por parte del activador y posterior emisión.

### 1.3.1 Transiciones electrónicas

Las transiciones electrónicas son saltos energéticos de los electrones de un estado a otro, lo que conduce a un cambio en el estado cuántico de éste. Sin embargo, no todas las transiciones electrónicas están permitidas debido a la estructura de las especies, así como de los niveles energéticos. Las transiciones electrónicas permitidas son aquellas que se dan con mayor probabilidad y las prohibidas son las que se dan con menor probabilidad.

Debido a esto, surgen ciertas reglas que permiten seleccionar aquellas condiciones para las transiciones electrónicas permitidas y no permitidas, conocidas como *reglas de selección* [13].

### 1.3.2 Principio de Franck-Condon

La absorción de luz es un proceso extremadamente rápido. Por ello, cuando una molécula absorbe luz, lo hace sin ningún cambio en su geometría instantánea. A esto se le conoce como principio de Franck-Condon [14]. Este principio es de mucha utilidad para entender la naturaleza de las transiciones ópticas de iones activadores en sólidos.

De acuerdo a este, la absorción de un fotón es un proceso instantáneo, el cual ocurre en intervalos de tiempo de  $10^{-15}$  a  $10^{-9}$  s, durante el cual la posición del núcleo; que es enormemente más pesado en contraste con los electrones, se mantiene fija. Las transiciones electrónicas ocurren en una escala de tiempo muy corta comparada con el movimiento nuclear, así que la probabilidad de las transiciones electrónicas se calcula con la posición nuclear fija [15]. Por lo tanto, una transición electrónica se considera una transición vertical.

Durante la fase de absorción, los electrones se pueden mover, pero el núcleo no tiene tiempo para ajustarse, se ajusta después del proceso de absorción, creando vibraciones. Esto se ilustra en la figura 1.10.

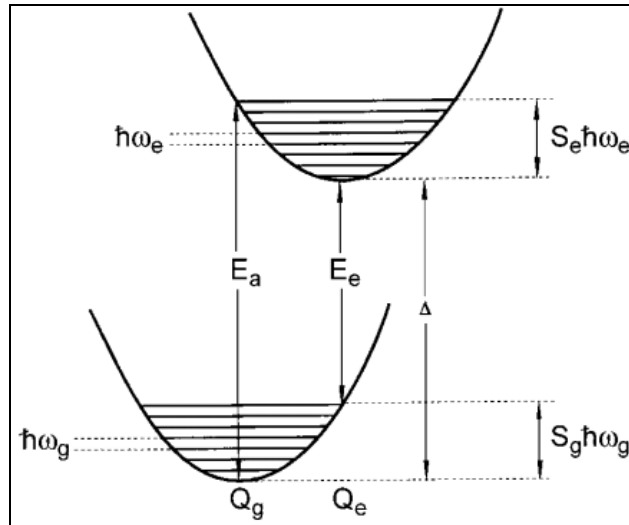


Figura 1.10. Diagrama de Franck-Condon para los estados fundamental y excitado de centros ópticos en sólidos.

En este diagrama, la abscisa representa la distancia entre núcleos,  $Q$ . Las dos curvas muestran la energía potencial del centro óptico como función de esta distancia, para los estados fundamental  $Q_g$  y excitado  $Q_e$ . La frecuencia de los fonones en el estado basal y el estado excitado se definen como  $\hbar\omega_g$  y  $\hbar\omega_e$  respectivamente. La excitación se representa por una línea vertical ( $E_a$ ), la cual atraviesa la curva superior más arriba del punto más bajo de la misma, en donde el centro luminiscente entra en una configuración de no equilibrio y necesita relajarse a un estado de baja energía.

Este proceso de relajación involucra vibraciones que transmite el centro activador a la red cristalina, a las frecuencias de estas vibraciones se les conoce como fonones. Las energías de relajación en el estado basal y excitado se pueden expresar como el producto de la energía del fonón y los llamados factores Huang Rhys, siendo  $S_g$  para el estado basal y  $S_e$  para el estado excitado, proporcionando el número de fonones involucrados en los procesos de absorción y emisión, respectivamente [15].

La relajación se denota con la flecha vertical hacia abajo ( $E_e$ ). Este proceso toma lugar en tiempos que van de  $10^{-15}$  a  $10^{-9}$  segundos. Durante este, casi toda la energía de vibración en el centro excitado se pierde por energía de intercambio con fonones, produciendo calor en el sistema. Después de la relajación, el centro

necesita relajarse aún más a través de una transición electrónica entre los niveles del estado excitado y del estado fundamental del electrón. Este proceso se llama luminiscencia. Comienza cerca del fondo de la curva de potencial superior, flecha vertical  $E_e$ , y atraviesa la curva de potencial inferior. Similar al proceso de absorción, la transición no llega hasta la parte más profunda del estado fundamental y parte de la energía se convierte en energía de vibración [15].

### 1.3.3 Bandas de absorción

La forma de una banda de absorción puede ser explicada usando el diagrama de coordenada configuracional [16]. El diagrama muestra las curvas de energía potencial del centro que absorbe como función de una coordenada configuracional la cual describe uno de los modos vibracionales de centro que absorbe.

En este diagrama, se considera exclusivamente el modo vibracional simétrico en el cual los ligantes se mueven en fase con respecto al ion metálico central (fig. 1.11).

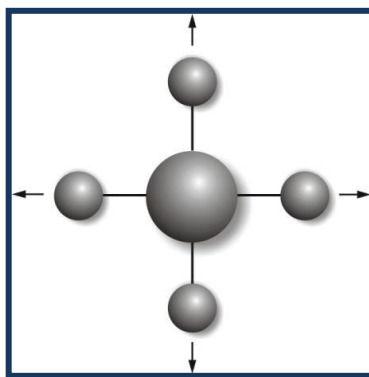


Figura 1.11. Movimiento simétrico de vibración de un complejo cuadrado.

Como se muestra en la fig. 1.12, el diagrama de coordenada configuracional para este modo consiste de una gráfica de energía ( $E$ ) vs la distancia metal-ligante ( $R$ ). La curva para el estado fundamental es una parábola con un mínimo en  $R_0$ . La forma parabólica se deriva del movimiento vibracional suponiendo un movimiento armónico. La fuerza restauradora  $F$  es proporcional al desplazamiento:  $F = -k(R - R_0)$  y la energía potencial que depende también de  $R$ , se describe por la siguiente

ecuación:

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

El mínimo de la parábola  $R_0$  corresponde a la distancia de equilibrio en el estado fundamental [16].

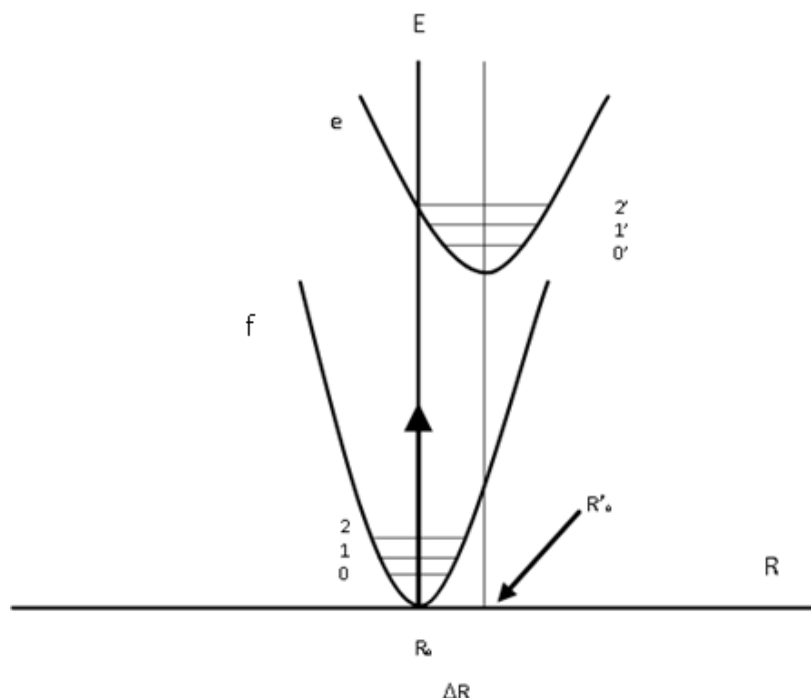


Figura 1.12. Diagrama de coordenada configuracional que ilustra la transición de absorción. El estado excitado tiene una distancia de equilibrio en  $R_0'$  y niveles vibracionales:  $v' = 0, 1, 2$ .  $\Delta R = R_0' - R_0$  [17].

La solución mecánico-cuántica es el oscilador armónico  $E_v = (v+1/2) h\nu$ , donde  $v$  es entero positivo y describen las energías de niveles vibracionales como se observa en la fig. 1.12. También el estado excitado tiene forma parabólica en este diagrama, pero con diferentes valores de la distancia de equilibrio ( $R_0'$ ) y de la constante de fuerza ( $k'$ ). Estas diferencias vienen del hecho de que en el estado fundamental (f) y en el excitado (e) el enlace químico es diferente y el valor de  $\Delta R = R_0' - R_0$  es una medida cualitativa de la diferencia en la interacción electrón-fotón en los dos estados.

Una transición de absorción implica la excitación de un centro activo de su estado fundamental a un estado excitado, siendo la más probable transición de absorción que parte del nivel vibracional más bajo ( $v=0$ ) en correspondencia de  $R_0$ , donde la función de onda vibracional tiene su valor máximo y termina en la arista de la parábola del estado excitado, donde los niveles vibracionales tienen su más alta amplitud.

Esta transición corresponde al máximo de la banda de absorción. Transiciones menos probables, empiezan a valores grandes de  $R$  o menores a  $R_0$ , también son posibles.

### 1.3.4 Reglas de selección

Las transiciones electrónicas son saltos energéticos que conducen a un cambio en el estado cuántico de un electrón. Este cambio puede verse reflejado en lo que se conoce como “términos espectroscópicos”. Sin embargo, no todas las transiciones electrónicas están permitidas. Debido a esto, surgen ciertas reglas que permiten seleccionar aquellas condiciones para las transiciones electrónicas permitidas y no permitidas, conocidas como reglas de selección [18,19].

Basados en la aproximación de *Russell-Saunders* para el acoplamiento electrónico, el símbolo del término espectroscópico puede ser representado como  $^{2S+1}L_J$ . Donde  $S$  representa el spin total,  $L$  especifica el momento angular de orbital total, y  $J$  se refiere al valor del acoplamiento spin órbita. A continuación se enuncian las reglas de selección:

**Reglas de selección de spin.** El campo electromagnético de la radiación incidente no puede modificar las orientaciones relativas de los spines de los electrones de un complejo. Por ejemplo, un par inicialmente antiparalelo,  $\uparrow\downarrow$ , no se puede convertir en  $\uparrow\uparrow$ , por lo que un singulete ( $S=0$ ) no puede sufrir una transición a un triplete ( $S=1$ ). Esta restricción queda expresada por la regla  $\Delta S=0$  para las **transiciones permitidas de spin**.



El acoplamiento de los momentos angulares de spin y orbital puede relajar la regla de selección de spin, pero las **transiciones prohibidas de spin** ( $\Delta S \neq 0$ ) son, generalmente, mucho más débiles que las transiciones permitidas de spin.

**Regla de selección de Laporte.** En una molécula o ion centro simétrico, las únicas transiciones permitidas son aquellas en las que hay cambio de paridad.

Es decir, las transiciones permitidas por esta regla implican que  $\Delta L = \pm 1$ .

### 1.3.5 Luminiscencia de lantánidos

Los elementos de lantánidos o tierras raras son muy similares en sus propiedades químicas, tomó más de 100 años para separarlos de manera eficiente [23, 24].

Los iones lantánidos se caracterizan por un llenado parcial de los orbitales 4f, los cuales están rodeados de los orbitales  $5s^2$  y  $5p^6$  [25, 26]. Los orbitales f son 7 y se ilustran en la figura 1.13.

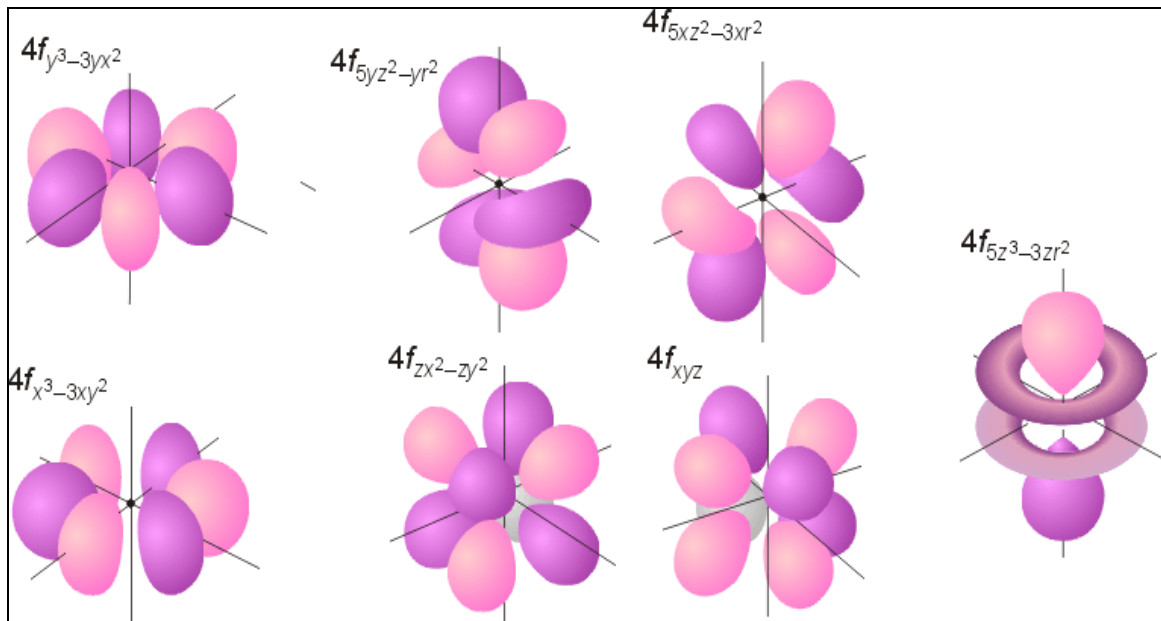


Figura 1.13. Orbitales f

Entonces los orbitales 4f no participan en enlaces y las propiedades ópticas de estos iones son relativamente insensitivas al medio que los rodea, por ejemplo: solventes, ligantes de coordinación, estructuras anfitrionas, etc. La ocupación

incompleta de los orbitales 4f es la razón de las interesantes propiedades de luminiscencia que ellos presentan. Las bandas de emisión se originan de transiciones electrónicas intraconfiguracionales  $[Xe]4f^n \rightarrow [Xe]4f^n$ , las cuales fueron extensivamente estudiadas en el último siglo. La investigación llevó a la invención de lámparas fluorescentes, TV de color, fósforos de rayos X, de luminiscencia persistente, amplificadores de fibra óptica tele-comunicaciones, láseres de estado sólido, etc. [27]. Además de las bandas de emisión mencionadas, algunos iones lantánidos también presentan bandas de emisión debidas a transiciones  $[Xe]4f^n \rightarrow [Xe]4f^{n-5}d^1$ , y transiciones de transferencia de carga.

### 1.3.6 Términos espectroscópicos de Russel-Saunders

Una órbita electrónica cargada produce campos magnéticos perpendiculares al plano de la órbita. Por lo que el momento angular de la órbita y el momento angular del spin tienen sus correspondientes vectores magnéticos. Como resultado, para ambos momentos el acoplamiento magnético da un crecimiento en el momento angular total de la órbita. A continuación se describe el esquema de acoplamiento de Russel-Saunders o acoplamiento L-S.

- a. El momento individual del spin de los electrones,  $m_{s_i}$ , cada uno de los cuales tiene un valor de  $\pm \frac{1}{2}$ , combinados para dar el resultante del valor del spin total (el momento angular de spin individual es representado por una minúscula, para el valor total resultante se representa por una mayúscula).

$$\sum m_{s_i} = S$$

Dos electrones con valores de spin de  $\pm \frac{1}{2}$  podrían dar un valor resultante de  $S=1$  o  $S=0$ . La resultante es expresada en unidades de  $h/2\pi$ . La multiplicidad del spin es dado por  $(2S+1)$ . Por lo que, si  $n$  es el número de electrones impares, la multiplicidad del spin es dado por  $n+1$ .

- b. El momento angular orbital de los electrones individuales,  $m_{l_i}$ , cada uno de los cuales podrían ser 0, 1, 2, 3, 4... en unidades de  $h/2\pi$  para los orbitales

s, p, d, f, g,..., respectivamente, se combinan para dar un momento angular orbital resultante, L en unidades de  $h/2\pi$ .

$$\sum m_{l_i} = L$$

La resultante L podría ser nuevamente 0, 1, 2, 3, 4... los cuales están referidos a S, P, D, F, G,... respectivamente en unidades de  $h/2\pi$ .

<b>L</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
<b>Notación</b>	S	P	D	F	G	H	I	J

- c. Ahora la resultante S y L se acoplan para dar el valor del acoplamiento spin orbita, J. Por lo que, no es sorprendente que J pueda ser cuantizada en unidades de  $h/2\pi$ . Los posibles valores de J (El valor del acoplamiento spin orbita) están dados como:

$$J = (L + S), (L + S - 1), (L + S - 2), (L + S - 3), \dots |L - S|$$

Por ejemplo, para  $L=2$  y  $S=1$ , los posibles estados de J son 3, 2 y 1 en unidades de  $h/2\pi$ .

El término de estado fundamental de los iones de acuerdo al esquema de acoplamiento L-S esta referenciado en [30].

Las energías de los términos son determinadas por una combinación de la repulsión inter-electrónica, el acoplamiento spin-órbita y en un ambiente de coordinación, por el campo ligando [31]. Estas interacciones que desdoblan los niveles de la configuración  $[Xe]4f^n$  ( $[Xe] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ ) se explican en la figura 1.14, donde el ion  $Eu^{3+}$  se toma como ejemplo.

La primera perturbación es causada por la repulsión electrónica (interacción de Coulomb) dentro de los orbitales 4f resultando en los términos con una energía de separación del orden de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  [32, 33].

Los términos espectroscópicos se desdoblan en algunos niveles  $J$  debido al acoplamiento spin-órbita (la segunda perturbación). El número de niveles  $J$  puede ser calculado de la siguiente manera:

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

El acoplamiento spin-orbita lleva a niveles  $J$  separados por la energía en el orden de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  (34,35). Los niveles  $J$  pueden desdoblarse a su vez en los llamados sub-niveles de Stark debido al efecto del campo ligando del poliedro de coordinación del ion lantánido. El desdoblamiento de los subniveles de Stark es en el orden de  $10^2 \text{ cm}^{-1}$  (36, 37). La máxima multiplicidad de los niveles  $J$  es  $(2J+1)$  y depende de la simetría del sitio del ion lantánido [38].

El número de subniveles de Stark como función del sitio de simetría puede encontrarse en la literatura [39,40].

Además, si el ion es afectado por un campo magnético externo, las líneas espectrales se desdoblan debido al efecto Zeeman [41]. Todas las interacciones mencionadas se explican en la figura.1.14 para mejor visualización.

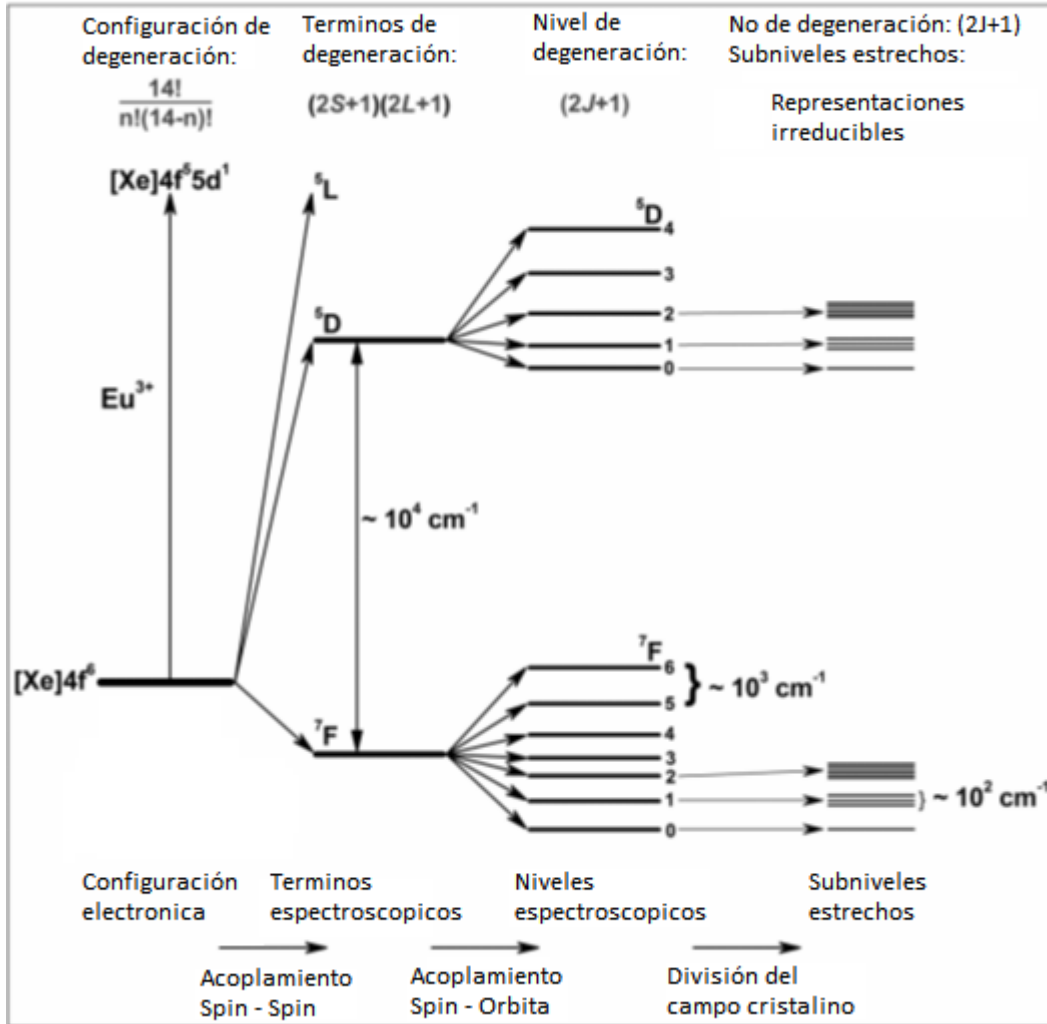


Figura 1.14 Desdoblamiento de los niveles de energía de la configuración electrónica  $[Xe] 4f^6$  ( $Eu^{3+}$ )

Las reglas de selección mencionadas (1.3.4) se aplican en las transiciones electrónicas de los iones lantánidos.

Las transiciones electrónicas de iones lantánidos ocurren debido a la interacción de sus electrones con las componentes eléctricas o magnéticas de la radiación electromagnética. Sin embargo no todas las transiciones son posibles, esto es porque además de la ley de conservación de energía, la ley de conservación de momento angular y algunas reglas de simetría deben cumplirse [42].

### 1.3.7 Estructura del nivel de energía de la configuración [Xe] 4f<sup>6</sup>

El ion Eu<sup>3+</sup> tiene 60 electrones: 54 en el mismo nivel de xenón y 6 electrones en el nivel 4f. Esta configuración electrónica puede escribirse como [Xe] 4f<sup>6</sup>; o 4f<sup>6</sup> en su versión reducida.

El nivel 4f está apantallado por los orbitales externos 5s<sup>2</sup> y 5p<sup>6</sup> [43].

Los 6 electrones en el nivel 4f pueden colocarse de 3003 formas diferentes dentro de los 7 orbitales 4f. La degeneración total de la configuración electrónica es 3003. La degeneración de una configuración electrónica 4f<sup>n</sup> está dada por el coeficiente binomial:

$$N = \frac{14!}{n!(14-n)!} \quad 0 \leq n \leq 14$$

Conociendo la cantidad de electrones (n) en el orbital 4f se puede calcular el número (N) de posibles configuraciones electrónicas que el ion lantánido puede adquirir [29].

El número N para los iones lantánidos se muestra en la tabla 1.2.

Tabla 1.2. Número de posibles configuraciones electrónicas de los iones lantánidos

Ln <sup>3+</sup>	La <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Pr <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Pm <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>
Lu <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>	Tm <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>	Ho <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>	Tb <sup>3+</sup>		
<b>n</b>	0/14	1/13	2/12	3/11	4/10	5/9	6/8	7
<b>N</b>	1	14	91	364	1001	2002	3003	3432

Cada diferente arreglo electrónico se llama un micro-estado. La degeneración de la configuración 4f<sup>6</sup> es parcialmente o totalmente causada por algunas perturbaciones actuando sobre el ion Eu<sup>3+</sup> tales como: repulsión electrónica, acoplamiento spin-orbita, perturbación de campo cristalino y eventualmente el efecto Zeeman. La repulsión electrónica es la interacción electrostática entre los

electrones del nivel 4f. El acoplamiento spin-órbita resulta de la interacción entre el momento magnético de spin del electrón y el campo magnético creado por el movimiento del electrón alrededor del núcleo. El efecto de campo cristalino es causado por las interacciones entre los electrones 4f y los electrones de los ligandos. El efecto Zeeman es el desdoblamiento de los niveles de energía por un campo magnético externo.

$(2S+1)$  es el término de multiplicidad de spin, la nomenclatura para multiplicidad de spin es singulete, doblete, triplete, cuartete, quintete, sextete, septete, para  $(2S+1) = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ , respectivamente. El término con el más alto valor de multiplicidad de spin para la configuración  $4f^6$  es un septete, el cual corresponde a 6 electrones desapareados:

$S = [\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}] = 3$  o  $2S + 1 = 7$ . El valor de L de este septete es 3 (o un término F), el cual corresponde a la suma de los valores de  $m_l$ :  $L = [(+3) + (+2) + (+1) + 0 + (-1) + (-2)] = 3$ . Para configuraciones con número par de electrones todos los términos tienen multiplicidad impar. Solo singuletes, tripletes, quintetes y sextetes ocurren en la configuración  $4f^6$  con 6 electrones, como en el caso de  $Eu^{3+}$ .

Los términos  $^{2S+1}L_J$  de la configuración  $4f^6$  son desdoblados por interacciones spin-orbita en  $295^{2S+1}L(\tau)_J$  niveles, la degeneración de cada termino es  $(2S+1)(2L+1)$ .  $\tau$  es un término cuántico adicional para diferenciar los términos S y L. Los posibles valores para J son  $L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, |L-S|$ . Para el término  $^7F$ ,  $L=3$  y  $S=3$ , así que los posibles valores de J son: 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0. La degeneración de cada nivel spin-orbita es  $2J + 1$  [44].

De esta forma, el término espectroscópico para  $Eu^{3+}$  estará dado por:  $^{2S+1}L_J$

Para $Eu^{3+}$ es $4f^6$	$\uparrow_{-}$ $\uparrow_{-}$ $\uparrow_{-}$ $\uparrow_{-}$ $\uparrow_{-}$ $\uparrow_{-}$ $_{-}$
	$m_l$ 3    2    1    0    -1    -2    -3
$S = 6(1/2) = 3;$	$\sum m_l = (3+2+1-1-2) = 3 \quad L=3;$

$$\text{Multiplicidad de spin} = 2S+1 = 2(3)+1 = 7;$$

Si  $n \leq 6$ , entonces  $\mathbf{J} = |\mathbf{L}-\mathbf{S}|$ ,  $|\mathbf{L}-\mathbf{S}| = 0$

Por tanto, el término fundamental es  ${}^7F_0$

A continuación se explica porque  ${}^7F_0$  es el estado fundamental de la configuración  $4f^6$ :

Regla 1. La multiplicidad de spin debe ser tan grande como sea posible (referente a la regla de Hund)

Regla 2. En caso de haber más de un término con la misma multiplicidad de spin, el término con el mayor momento angular orbital (o valor de L) es el estado fundamental.

Regla 3. Para niveles electrónicos a menos de la mitad llenos el estado fundamental tiene el valor más bajo posible de J. Para niveles electrónicos que están llenos a más de la mitad, el estado fundamental tiene el valor más alto posible de J.

Así que la más alta multiplicidad de spin de la configuración  $4f^6$  es un septete,  ${}^7F$  es el estado fundamental. El nivel  $4f^6$  está a menos de la mitad lleno, los posibles valores de J para el término  ${}^7F$  son 0, 1, 2, 3, 4, 5, y 6; así que el estado fundamental del  $\text{Eu}^{3+}$  es  ${}^7F_0$ . El orden de los niveles de energía dentro de  ${}^7F$  es por lo tanto:  ${}^7F_0 < {}^7F_1 < \dots < {}^7F_6$ .

Los niveles de energía y funciones de onda del ion  $\text{Eu}^{3+}$  pueden ser obtenidos por diagonalización de la matriz de energía [45].

### **1.3.8 Espectro de luminiscencia del $\text{Eu}^{3+}$**

Un espectro de luminiscencia o espectro de emisión, se obtiene con una longitud de onda de excitación fija, este es más informativo que el espectro de absorción. Muchos compuestos con  $\text{Eu}^{3+}$  muestran una intensa foto-luminiscencia debida a



transiciones  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  para ( $J=0-6$ ) del estado excitado  ${}^5D_0$  para los niveles J del término fundamental  ${}^7F$ .

Transiciones de los estados excitados ( ${}^5D_1, {}^5D_2, {}^5D_3$ ) son menos comunes.

Una observación de las diferentes transiciones  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  es que la distancia entre una línea J y la J+1 se incrementa con el valor de J, la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  está muy cerca de la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , pero la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$  se encuentra a más de 50 nm de la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$ . Esto se debe a que el desdoblamiento del multiplete  ${}^7F_J$  corresponde a la regla del intervalo de Landé, el intervalo entre niveles de energía sucesivos es proporcional al mayor momento angular de J. La mayoría de las transiciones observadas son de dipolo eléctrico, que son consecuencia de la interacción del ion lantánido con el vector de campo eléctrico a través de un dipolo eléctrico inducido, la creación de un dipolo eléctrico supone un movimiento lineal de carga. Esta transición tiene paridad impar [46].

### 1.3.9 Tiempos de decaimiento

Se define como el tiempo que transcurre después de quitar la fuente de excitación, en el que la intensidad máxima de luminiscencia disminuye a un valor de 1/e del valor máximo de la intensidad. Dos tipos de decaimiento se han encontrado, el de tipo exponencial y el logarítmico.

Las curvas de tipo exponencial se pueden representar por una ecuación mono-exponencial del tipo:

$$I = I_0 e^{(-t / \tau)}$$

donde I y  $I_0$  son las intensidades de luminiscencia en el tiempo t y en el tiempo 0 y  $\tau$  es el tiempo de decaimiento radiativo para las componentes exponenciales.

Las curvas de tipo exponencial también se pueden representar por una ecuación doble exponencial

$$I = A_1 e^{(-t1 / \tau1)} + A_2 e^{(-t2 / \tau2)}$$

donde I representa la intensidad de luminiscencia;  $A_1$  y  $A_2$  son constantes; t es el tiempo y  $\tau_1$  y  $\tau_2$  son tiempos de decaimiento de las componentes exponenciales.

De acuerdo a estos parámetros el tiempo de decaimiento ( $\tau$ ) se puede calcular de acuerdo a la siguiente ecuación [49]:

$$\tau = A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2 / A_1\tau_1 + A_2\tau_2$$

### 1.3.10 Relajación transversal o cruzada

Cuando la concentración del ion activador supera el valor de concentración de iones activadores, para el cual se obtuvo la mayor intensidad de emisión, la distancia entre iones adyacentes se vuelve más pequeña, y se presenta el fenómeno de relajación transversal entre ellos. La principal contribución a la extinción de emisión es el proceso de relajación cruzada entre las transiciones de mayor energía.

El proceso de relajación depende de una distancia crítica,  $R_c$ , entre iones activadores que se da por la ecuación:  $R_c = 2 \left( \frac{3V}{4\pi x_c N} \right)^{\frac{1}{3}}$

donde V es el volumen de la celda unitaria, N el número de cationes sustituidos en la celda unitaria,  $x_c$  es el valor de la concentración del ion activador [50].

### 1.4 Soluciones sólidas

Una solución sólida es una fase cristalina que tiene composición variable. Es una estructura anfitriona que acepta dentro de su celda unitaria átomos o iones extraños.

Como ejemplo se toma el  $Al_2O_3$  dopado con  $Cr^{3+}$  que se puede escribir como



Las soluciones sólidas pueden ser de dos tipos: sustitucionales e intersticiales.

Las soluciones sólidas sustitucionales, son aquellas en donde el ion que está siendo introducido, debe ser de preferencia del mismo estado de oxidación y de radios iónicos similares, con una diferencia del 15 % en radios.

En las soluciones sólidas intersticiales, las especies introducidas ocupan un sitio que esta normalmente vacío [5].

Las soluciones sólidas se conocen también como materiales dopados. La Figura 1.6 muestra las soluciones sólidas.

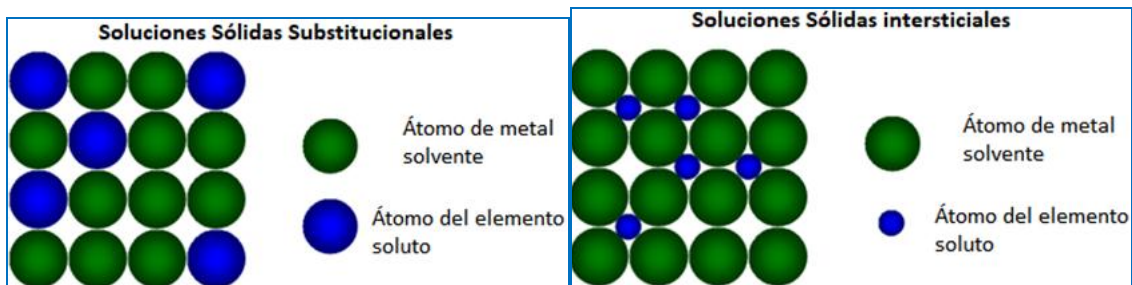


Figura 1.15. Soluciones sólidas sustitucionales e intersticiales.

Las soluciones sólidas que se trabajaron en este trabajo de tesis son  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  o sea  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_4$  y  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  o sea  $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ , para  $x= 0.03, 0.06$  y  $0.09$ .

En ambos sistemas formaron soluciones sólidas sustitucionales, ya que los radios iónicos del  $\text{Eu}^{3+}$  y del  $\text{Sr}^{2+}$  son de 112 y 131 pm respectivamente [51].

En ambos sistemas hay un desequilibrio de cargas eléctricas, para mantener la electroneutralidad 2 iones  $\text{Eu}^{3+}$  sustituyen a tres de  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $2\text{Eu}^{3+} \leftrightarrow 3\text{Sr}^{2+}$ .

La estructura cristalina del  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  muestra ser un sistema ortorrómbico primitivo como se muestra en la fig. 1.16.

El  $\text{Sr}^{2+}$  presenta dos sitios dentro de la estructura, uno con número de coordinación 9 y otro con 10 [51].

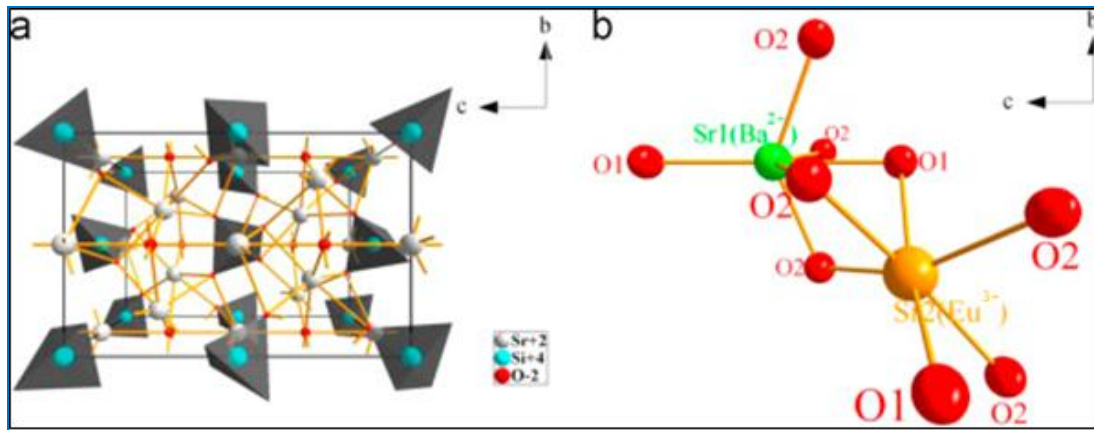


Figura 1.16. Estructura cristalina del  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ .

La estructura cristalina del sistema  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  es una estructura monoclinica como se aprecia en la fig. 1.17.

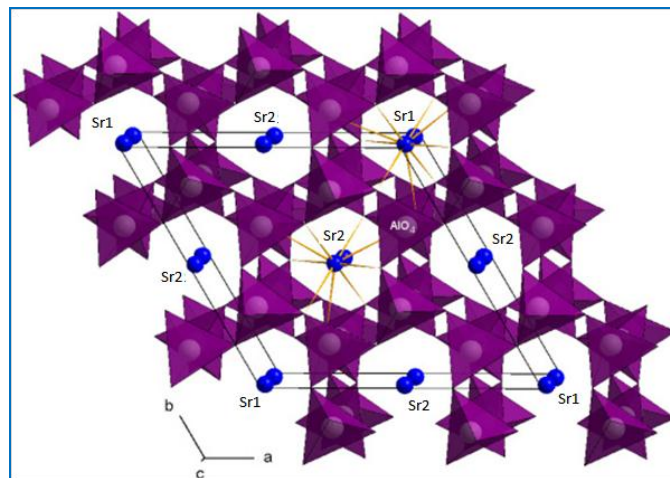


Figura 1.17. Estructura cristalina del sistema  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ .

## 1.5 Métodos de preparación

- Métodos de preparación para  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$

El conocimiento de las propiedades de los materiales, su estructura, composición, morfología, propiedades térmicas, etc., son importantes para su aplicación específica. En la síntesis de nuevos materiales las propiedades de éstos

dependen no sólo de los materiales de partida, sino también de su morfología y características interfaciales, por lo que es muy importante su caracterización.

También se tienen nuevas posibilidades del dopaje, la modificación de propiedades y la posibilidad de nuevas aplicaciones que hacen que el estudio de los luminiscentes sea una tarea importante para la ciencia.

- Método de reacción en estado sólido o método cerámico

Se trata de los métodos denominados “cerámicos”, por precisar de temperaturas relativamente elevadas, que son de gran utilidad para la preparación de materiales sólidos. Los reactivos tienen un acceso limitado entre sí comparado con reacciones en medios fluidos en los que el contacto entre átomos u otros elementos reaccionantes está muy facilitado. La transferencia de los reactivos se efectúa ya sea por difusión en la masa de los materiales, como también a lo largo de las zonas de contacto íntimo entre las partículas sólidas [52].

Los reactivos son sólidos finamente divididos (polvos). La síntesis se lleva a cabo a altas temperaturas ( $>1000^{\circ}\text{C}$ ), en el cual se pone en contacto los reactivos sólidos que previamente se mezclan en un mortero (2 g) o en un molino de bolas y luego se calientan a temperaturas suficientemente altas para permitir la interdifusión y que se lleven a cabo las reacciones en estado sólido.

El método cerámico tiene la ventaja de su extrema simplicidad, y su uso es esencial para preparar óxidos mixtos como es el caso de las perovskitas.

Entre los defectos del método están la falta de homogeneidad de los materiales preparados, ya que las reacciones en estado sólido entre los óxidos precursores ocurren a baja velocidad y se requieren temperaturas muy elevadas, ocasionando un gran consumo de energía [53].

Chung-Hsin Lu y Po-Chi Wu [54] de la Universidad Nacional de Taiwan, analizaron la formación de  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  vía reacción en estado sólido con el fin de encontrar las propiedades electro-ópticas en el laboratorio. Ópticamente encontraron que el fosforo  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  tiene una alta eficiencia luminosa en

aplicaciones de LED (luz emitida por diodos). Por lo tanto es una excelente red anfitriona para diferentes aplicaciones con fósforos. Usando las observaciones estructurales y cinéticas propusieron un modelo para la formación de  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ .

Experimentalmente, se mezclaron estequiometricamente, carbonado de estroncio ( $\text{SrCO}_3$ , Aldrich Chemicals, 99.9%) y dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ , Aldrich Chemicals, 99.6%). Por medio del análisis térmico diferencial (ADT) y termo gravimétrico (ATG) se trazó la reacción del proceso. El experimento se llevó a cabo con calentamiento isotérmico donde las fases y pureza del producto se determinaron por difracción de rayos X, adicionalmente la estructura se determinó por microscopía electrónica de barrido (MEB).

Lo que encontraron fue que al incrementar la temperatura y tiempo de calentamiento aumento también el grado de conversión de  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ . El modelo propuesto para la formación de silicato de estroncio es prometedor como estructura huésped para LED's.

- Método de solución en combustión

El método de solución por combustión ofrece un alto grado de ventajas en una alta pureza de los productos, menores tiempos de reacción y una gran variedad de combustibles. Además este método hace uso de la energía térmica liberada por la reacción exotérmica redox a una temperatura de ignición relativamente baja entre el oxidante y el combustible.

Nagabhushana H.; Sunitha D. V.; Sharma S.C.; Daruka Prasad B.; Nagabhushana B. M.; Chakradhar R. P. S. [55] apoyados por los laboratorios nacionales aeroespaciales de la India sintetizaron  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  con iones de metales alcalinos para estudiar las propiedades luminiscentes. Los materiales iniciales fueron nitratos de estroncio [ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ], europio [ $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ], sodio [ $\text{NaNO}_3$ ], potasio [ $\text{KNO}_3$ ] y litio [ $\text{LiNO}_3$ ]. El combustible preparado en laboratorio fue Oxalildihidrazida [ $\text{ODH}:\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$ ]. Los materiales se incorporaron en agua desionizada posteriormente se calentó la mezcla ( $500 \pm 10$ ) °C. Todo el proceso

se llevó a cabo en 5 minutos. Adicionalmente, el producto final fue calentado a 900°C por 2 horas y utilizado para los estudios de caracterización y luminiscencia.

El  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}:\text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Li}$ ) fue caracterizado por difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET). Se observó la formación de alta cristalinidad del nanofósforo  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  confirmados por DRX. Las imágenes de MEB mostraron alta porosidad. Por lo tanto, el nanofósforo puede ser usado en UV LED.

- Método de secado por aspersión

Hao Feng, Yang Yang, Xiuguo Zhang, Yongchun Xu & Jinyu Guan [56] sintetizaron micro esferas del fosforo  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  por el método de secado por aspersión en diferentes instituciones de China. Caracterizaron las muestras obtenidas por DRX, MEB y espectrofotometría. En DRX encontraron una muy buena cristalinidad (el calentamiento previo fue a 1150°C). En MEB observaron que el tamaño promedio de las micro esferas estaba entre 0.8-2.1  $\mu\text{m}$  cuando el calentamiento era entre 1050°C y 1150°C. Mientras que los espectros de emisión y excitación indicaron que a 1150°C se tenía la máxima intensidad de emisión y los tiempos de decaimiento más largos. Por lo tanto concluyeron que la mejor temperatura de calentamiento en este método debería de ser a 1150°C, que fue en donde se optimizaban las características finales del compuesto.

- Método de sinterización asistida por microondas

Ru-Yuan Yang, Huang-Yu Chen, Shoou-Jinn Chang y Yu-Kai Yang [57] de diferentes instituciones en Taiwán investigaron el efecto que tiene la variación de  $\text{Eu}^{3+}$  en la estructura huésped de silicato de estroncio ( $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ) como un compuesto foto luminiscente preparado por el método de sinterización asistida por microondas. En su investigación, el  $\text{Sr}_{2-x}\text{SiO}_4:x\text{Eu}^{3+}$  donde  $x = 0.05, 0.1, 0.2$  y  $0.3$  se sinterizó a 1200°C por 1 hora. La caracterización por rayos X confirmó la fase pura de la estructura huésped y por imágenes de microscopía electrónica de barrido se encontró que no había una diferencia significativa en la forma de las partículas. Sin embargo, el tamaño de esta decrecía significativamente (de 1 a 2

$\mu\text{m}$  cuando  $x=0.05$  y hasta a menos de  $500\text{ nm}$  cuando  $x=0.3$ ). Finalmente concluyeron que el método daba una forma uniforme en las partículas y que al dopar con  $\text{Eu}^{3+}$  el tamaño de partícula decrecía significativamente. También encontraron que la máxima intensidad foto luminiscente se dio cuando  $x=0.1$ .

- Métodos de preparación para  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$

A lo largo de estas últimas décadas los aluminatos de estroncio se han preparado por diferentes métodos de procesamiento con el fin de optimizar los parámetros de síntesis y conseguir mejores propiedades ópticas.

Dentro de los métodos se han seguido rutas convencionales como la síntesis por estado sólido, rutas químicas como el sol-gel, la síntesis hidrotérmica y la micro emulsión, y rutas no convencionales como la síntesis por combustión, entre otras.

De acuerdo con Chang Y. L., Hsiang H.I. y Liang M.T. [58] se requieren temperaturas del orden de hasta  $1900^\circ\text{C}$  para la formación mayoritariamente de la fase monoclinica de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ . Además estos tratamientos se deben llevar a cabo en atmósfera reductora para reducir el estado de oxidación del dopante y conseguir un material fosforescente. Habitualmente se emplea  $\text{N}_2\text{-H}_2$  para conseguir las condiciones reductoras.

El uso de  $\text{B}_2\text{O}_3$  como fundente o agente mineralizador ha sido ampliamente empleado, consiguiendo reducir las temperaturas de síntesis a rangos de  $1300\text{-}1400^\circ\text{C}$ . Se atribuye como facilitador de la difusión durante la reacción. También se atribuye a su incorporación como  $\text{BO}_4$  en la matriz y la creación de defectos sustitucionales con el  $\text{Dy}^{3+}$ .

- Método de reacción en estado sólido

Qiu Guanming, Chen Yongjie, Cui Jingqiang, Geng Xiujuan, Wang Hui y Song B. [59] realizaron la síntesis de fósforos tipo B  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  y sus propiedades luminiscentes en el Instituto de Tecnología Química de Shenyang, China. El fosforo B dopado fue caracterizado por espectro de excitación, espectro de emisión y difracción de rayos-X. Encontraron que la luminiscencia de los fósforos



preparados bajo las condiciones de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  5% y relación molar de  $\text{Eu}/\text{DY}=1/7$  ( $\text{Eu}=0.02$  mol) presenta una mejor propiedad luminiscente. También que la adición de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  reduce la temperatura de síntesis, promueve la reducción de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  a  $\text{Eu}^{2+}$ , los fósforos con mayor brillo luminiscente y tiempo de posluminiscencia más largo y el pico máximo de los espectros de emisión no cambian con esta variación.

- Método de solución en combustión

Rojas Hernández Rocío Estefanía [60] con el objetivo de optimizar la síntesis mediante el control de variables como la temperatura, el contenido de combustible, el empleo de un agente oxidante y la evaluación de tratamientos térmicos posteriores se hizo variar la concentración de urea en la formación de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ . Se observó que la intensidad de la emisión es mayor cuanto mayor es el contenido de urea. Posteriormente para mejorar las propiedades luminiscentes, el material fue tratado térmicamente en atmósfera de argón a  $99^\circ\text{C}$  durante 1 hora, aumentando la intensidad de emisión. Con el fin de conseguir que la reacción mediante combustión fuera completa se incluyó ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) como agente oxidante interno, en donde un exceso de urea supone un mayor consumo de oxígeno para completar la reacción.

Todo esto le hizo concluir que la optimización de los parámetros de síntesis por combustión, con un agente oxidante como  $\text{HNO}_3$ , permite la incorporación de un mayor contenido de combustible (urea) en la reacción para la obtención de partículas de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$  de elevada pureza.

Dichos materiales están caracterizados por presentar una morfología laminar que se encuentra nano estructurada y posee elevada cristalinidad. Se obtuvo el material en una sola etapa a  $900^\circ\text{C}$ , en atmósfera de argón.

## 1.6 Técnicas de caracterización

El conocimiento de las propiedades de los materiales, su estructura, composición, morfología, propiedades térmicas, etc., son importantes para su aplicación

específica. En la síntesis de nuevos materiales las propiedades de éstos dependen no sólo de las propiedades de los materiales de partida, sino también de su morfología y características interfaciales, por lo que es muy importante su caracterización [61].

### 1.6.1 Difracción de rayos X (método de polvos)

Los rayos X son radiación electromagnética cuya longitud de onda  $\approx 1 \text{ \AA}$ ,  $10^{-10} \text{ m}$ , es del mismo orden de magnitud que los espacios interatómicos de un sólido. En el espectro electromagnético los rayos X se localizan entre los rayos  $\gamma$  y la radiación ultravioleta (fig. 1.18). Es importante mencionar que aun cuando existe radiación alternativa, como neutrones o electrones, los rayos X son ampliamente utilizados como fuente de información estructural para materiales sólidos [62].

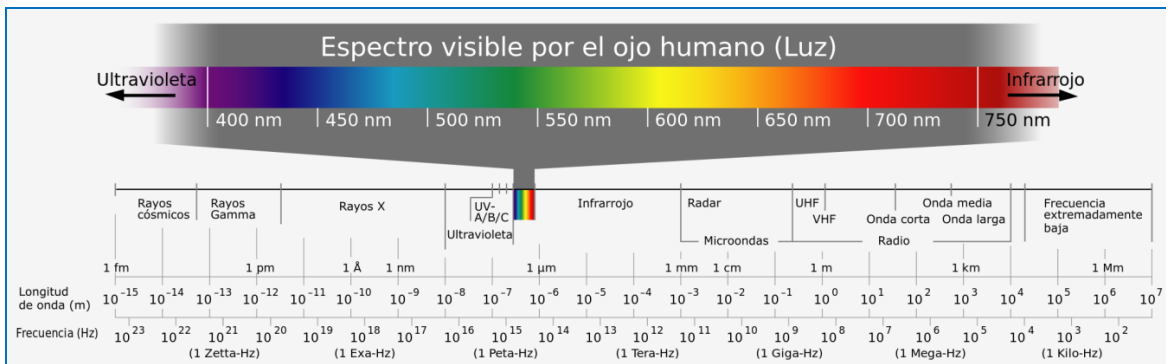


Figura 1. 18. Espectro electromagnético.

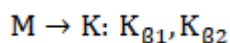
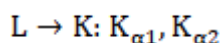
#### 1.6.1. a. Generación de rayos X

Los rayos X se producen por una rápida deceleración de partículas cargadas. Después de generar electrones térmicamente (generalmente por medio de un filamento de tungsteno) éstos se aceleran mediante la aplicación de una intensa diferencia de potencial del orden de algunos kv (por ejemplo, 30-40 kv) [63]. Posteriormente estos electrones se hacen incidir sobre un blanco metálico continuamente enfriado, comúnmente de cobre (o bien de Mo, Ni, Cr o Fe entre otros elementos) de manera que parte de su energía ioniza algunos de los átomos del blanco dejando huecos en niveles de baja energía. Otra parte de su energía se

transmite a electrones de orbitales de baja energía que pasan a un estado de excitación (2p o 3p) durante un corto tiempo,  $t \approx 10^8$  segundos, después del cual llenan los huecos de los orbitales de baja energía (1s). Debido a la energía excedente del electrón, ocurre la emisión de un fotón, radiación X.

Ya que las transiciones de energía tienen valores fijos, la longitud de onda de los rayos X generados es característica del elemento que conforma el blanco metálico utilizado (tabla 1.3).

A los rayos X producidos por las transiciones  $2p \rightarrow 1s$  y  $3p \rightarrow 1s$  se les llama radiación  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$ , respectivamente (tabla 1), es decir:



Ya que la transición  $K_{\alpha}$  es más intensa que la transición  $K_{\beta}$ , la radiación  $K_{\alpha}$  se utiliza en los experimentos de DRX. En realidad, la transición  $K_{\alpha}$  es un doblete debido a la pequeña diferencia de energía para los dos posibles estados de spin del electrón 2p causante de la transición que tiene los valores  $K_{\alpha 1} = 1.54051 \text{ \AA}$  y  $K_{\alpha 2} = 1.54433 \text{ \AA}$  para el cobre. Al aumentar el número atómico del elemento del blanco, la energía característica de los fotones emitidos aumenta, mientras que la longitud de onda disminuye.

Tabla 1.3. Longitud de onda de rayos X producidos por diferentes blancos.

Blanco	$K_{\alpha 1} [\text{A}^{\circ}]$	$K_{\alpha 2} [\text{A}^{\circ}]$	Filtro
Cr	2.2896	2.2935	V
Fe	1.93597	1.93991	Mn
Co	1.78890	1.79279	Fe
Cu	1.54050	1.54434	Ni
Mo	0.70926	0.71354	Zr

Al incidir rayos X sobre una muestra, el momento electromagnético de los fotones interactúa con los electrones del compuesto, por lo que los rayos incidentes pueden ser atenuados, absorbidos, dispersados incoherentemente, dispersados coherentemente, refractados, reflejados y difractados.

### 1.6.1. b. Interferencia y difracción

Cuando un haz de rayos X monocromático incide sobre un arreglo periódico de átomos en una muestra, éstos actúan como fuentes que reemiten la radiación electromagnética incidente en todas direcciones. Si las ondas provenientes de ambas fuentes están en fase, ocurre interferencia constructiva, provocando un haz difractado en esa dirección. En caso contrario, se tiene interferencia destructiva. De esta manera los rayos X que interfieren entre sí, constructiva o destructivamente, conducen al fenómeno de difracción [61].

En la fig. 1.19 se esquematiza un haz de rayos X que incide sobre un cristal y en el que los átomos superiores reemiten la radiación tras ser alcanzados por ella. Los puntos en los que la radiación se superpone constructivamente se muestran como al zona de intersección de los anillos. Puede apreciarse que existen direcciones o ángulos privilegiados en los cuales la interferencia es constructiva.

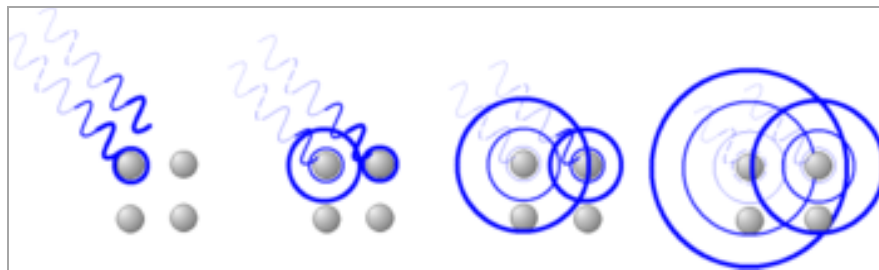


Figura 1.19. Interferencia entre los rayos X que inciden sobre un cristal.

### 1.6.1. c. Ley de Bragg

Debido a su arreglo atómico estructural, un cristal debe ser capaz de difractar aquella radiación cuya longitud de onda sea del orden de su distancia interatómica. Hipotéticamente, una columna de átomos puede considerarse como un cristal unidimensional capaz de difractar radiación de la misma manera que una

rejilla óptica. Así, un sólido real puede dar lugar al fenómeno de difracción solamente si existe en él una disposición ordenada de átomos, es decir, la DRX y en consecuencia la determinación de la estructura de un sólido depende de su periodicidad atómica (fig. 1.20).

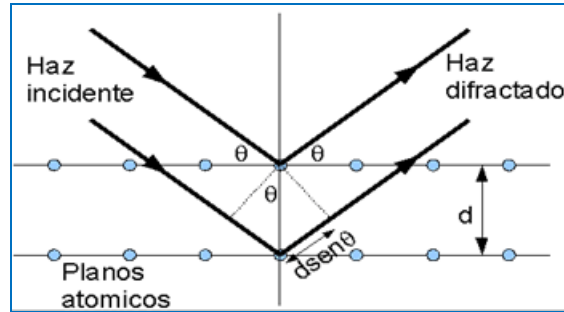


Figura 1.20. DRX una red cristalina.

Para que la difracción tenga lugar en una estructura cristalina, debe cumplirse la Ley de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

donde:

**d** = Distancia entre pares de planos hkl adyacentes de la red

**θ** = Ángulo del haz difractado

**n** = Un número entero

**λ** = Longitud de onda monocromática de los rayos X incidentes

Debido a los diferentes planos cristalinos que posee, un sólido cristalino generará un patrón de difracción característico que constará de una serie de picos con posiciones (**ángulos  $2\theta$** ) e intensidades propias. Cada pico corresponderá a los diferentes conjuntos de planos cristalinos con índices de Miller (hkl) propios. Pequeños desordenes locales como defectos, impurezas, amorficidad, etc., aparecerán en el patrón de difracción como una dispersión difusa de fondo.

#### 1.6.1. d. Arreglo experimental para difracción de rayos X

El arreglo básico de un difractómetro contiene una fuente monocromática de rayos X, un porta-muestras y un detector colocados sobre un goniómetro, y el conjunto

ubicado sobre una circunferencia. Contiene también un monocromador, rejillas y colimadores [61].

El equipo cuenta con una base de datos para la identificación de compuestos y es controlado por una computadora. En la fig. 1.21 se muestra un Difractómetro con geometría Bragg-Brentano utilizado para el análisis estructural de sólidos cristalinos.



Figura 1.21. Equipo de difracción de rayos X.

Para este método las muestras policristalinas deben ser sólidas (bulto, láminas o películas) o bien polvos finamente molidos, con el propósito de que contengan cristales en todas las orientaciones posibles. Para su medición, las muestras suelen prepararse espolvoreándolas sobre una placa de vidrio o comprimiendo el polvo sobre un porta muestras ya sea de vidrio o plástico horadado.

A continuación se coloca la muestra en el equipo sobre un portamuestras giratorio para minimizar los efectos de orientación preferencial y favorecer una distribución aleatoria de los cristales. Luego se hace incidir un haz monocromático de rayos X y se programa el equipo para que el detector barra un ángulo  $2\theta$ . Como resultado de esta medición se obtiene un patrón de difracción que corresponde a una gráfica de intensidad (número de cuentas: número de veces que se repite la medición programada) en función del ángulo  $2\theta$ .

Las posiciones (ángulos  $2\theta$ ) en las que se observan los picos, corresponden a las distancias de separación entre los diversos planos atómicos del material y están asociados a la estructura del material, de modo que al conocer los índices de

Miller del plano y su distancia interplanar pueden determinarse los parámetros de red de la muestra, y de esta forma, la estructura del material.

Las intensidades observadas en un patrón de DRX dependen de diversos parámetros como: factor de estructura, factor de polarización, factor de Lorentz, factor de temperatura, factor de absorción, orientaciones preferenciales, multiplicidades y extinciones.

### 1.6.2 Espectroscopía de fluorescencia (muestras sólidas)

La espectrometría de fluorescencia (también llamada fluorimetría o espectrofluorimetría) es un tipo de espectroscopía electromagnética que analiza la fluorescencia de una muestra. Se trata de utilizar un haz de luz, por lo general luz ultravioleta, que excita los electrones de ciertos compuestos y provoca que emitan luz de una menor energía, generalmente luz visible (figura 1.22). Los dispositivos que miden la fluorescencia se llaman espectrofotómetros o espectrómetros de fluorescencia [64].

Luz visible		
Color	Frecuencia	Longitud de onda
Violeta	668–789 THz	380–450 nm
Azul	631–668 THz	450–475 nm
Ciano	606–630 THz	476–495 nm
Verde	526–606 THz	495–570 nm
Amarillo	508–526 THz	570–590 nm
Naranja	484–508 THz	590–620 nm
Rojo	400–484 THz	620–750 nm

Figura 1.22. Región Visible del espectro electromagnético

### 1.6.3 Teoría de la fluorescencia

Las moléculas tienen diferentes estados llamados niveles de energía. La espectrometría de fluorescencia se refiere principalmente a estados vibracionales

y electrónicos. En general, las especies objeto de examen tendrán un estado electrónico basal (un estado de baja energía) de interés, y un estado electrónico excitado de mayor energía. Dentro de cada uno de estos estados electrónicos hay diferentes niveles vibracionales.

En la espectroscopía de fluorescencia, primero se excita la muestra mediante la absorción de un fotón de luz, desde su estado electrónico basal a uno de los distintos estados vibracionales del estado electrónico excitado. Las colisiones con otras moléculas causan que la molécula excitada pierda energía vibracional hasta que alcanza el estado vibracional más bajo del estado electrónico excitado.

La molécula desciende luego a uno de los distintos niveles de vibración del estado electrónico basal, emitiendo un fotón en el proceso. Como las moléculas pueden caer a cualquiera de los diferentes niveles de vibración en el estado basal, los fotones emitidos tendrán diferentes energías y, por lo tanto, frecuencias. Así pues, mediante el análisis de las diferentes frecuencias de luz emitida por espectrometría de fluorescencia, junto con sus intensidades relativas, se puede determinar la estructura de los diferentes niveles de vibración.

En espectroscopía de fluorescencia se registran espectros de excitación y de emisión. El espectro de excitación se corresponde con el espectro de absorbancia. Ambos espectros son una representación de la intensidad de fluorescencia en unidades arbitrarias en función de la longitud de onda en nm. En la fig.1.23, se presenta el esquema típico de un aparato para la medición de la fluorescencia. Un rayo de luz de elevada intensidad atraviesa un monocromador para seleccionar la longitud de onda de excitación (es decir, una longitud de onda 51 eficientemente absorbida por el compuesto fluorescente). El haz de luz excitadora atraviesa, a continuación, una cámara que contiene la muestra. Para evitar la detección del rayo incidente se aprovecha el hecho de que la fluorescencia se emite en todas direcciones, y se mide ésta únicamente desde un ángulo recto respecto al rayo incidente. La fluorescencia se hace pasar por un monocromador para analizar las longitudes de ondas y finalmente pasa por un detector [64].



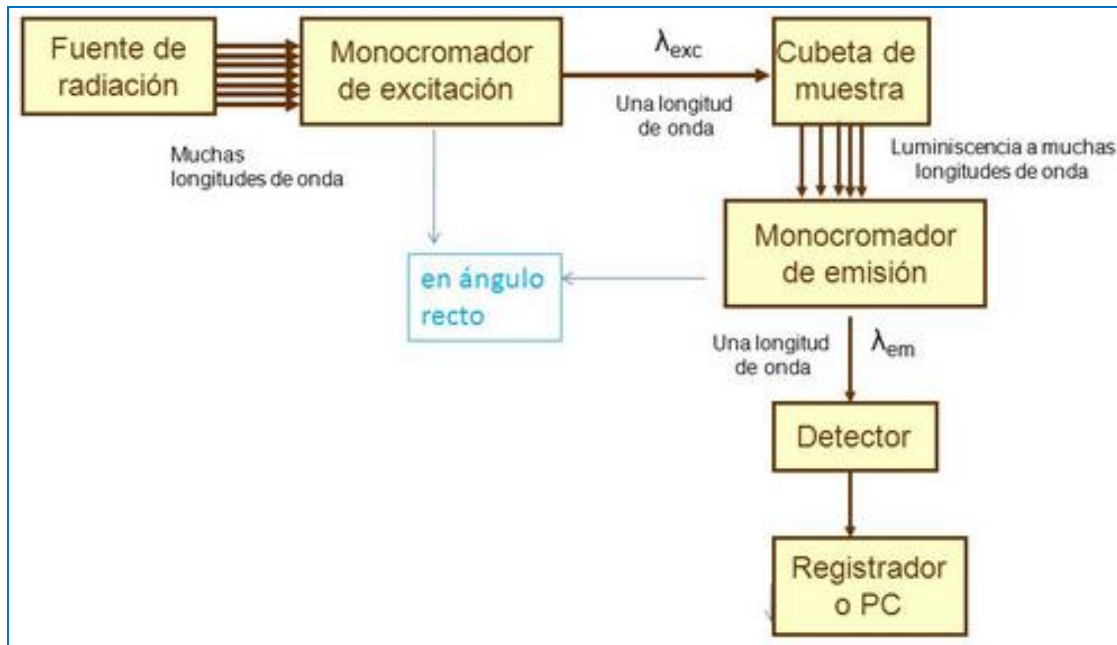


Figura 1.23. Diagrama de flujo del funcionamiento de un espectrofluorímetro.

#### 1.6.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Entre las técnicas de microscopía se encuentran la microscopía electrónica de barrido (MEB) proporciona información detallada de un material, alcanzando incluso niveles atómicos [65].

Información que puede obtenerse:

- Morfología de la superficie
- Simulación 3D empleando la escala de grises
- Composición de elementos, acoplado un espectrómetro de dispersión de energía (EDXS) o de longitud de onda (WDXS) de rayos X
- Cristalografía superficial, acoplado un detector de electrones retro dispersados (EBSD)

##### 1.6.4. a Principio básico de Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La técnica se basa en la incidencia de un haz de electrones sobre la muestra a estudiar y las señales que surgen son captadas por detectores especializados para después proyectarse sobre una pantalla digital en los microscopios modernos o sobre un negativo en los más antiguos.

Los electrones del haz interactúan con los átomos de la muestra y van perdiendo su energía conforme penetran en ella. Al volumen de interacción se reconoce como zona de interacción primaria (fig.1.24). De esta zona pueden emitirse varios tipos de señales: electrones retro dispersados, electrones secundarios, electrones Auger, luminiscencia, rayos X, electrones dispersados elásticamente.

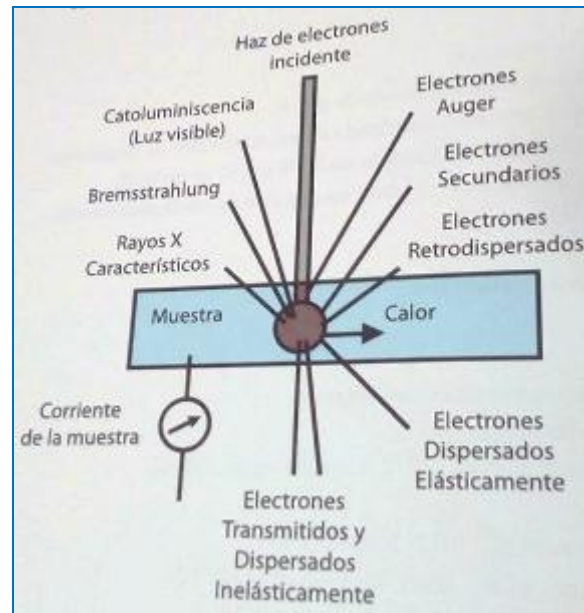


Figura 1. 24. Principio básico en Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Información obtenida:

- Morfología, tamaño y distribución de nanopartículas
- Cristalinidad por difracción de electrones
- Nanoanálisis de composición elemental acoplado un EDXS
- Resolución atómica
- Tomografía.

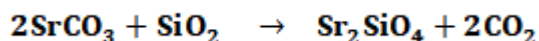
## **CAPÍTULO 2 Trabajo experimental**

---

En este capítulo se describe la síntesis de las soluciones sólidas en estudio mediante el método de reacción en estado sólido así como la caracterización de las mismas.

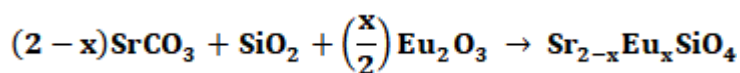
### **2.1 Síntesis del sistema $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_4$ , para $x= 0, 0.03, 0.06$ y $0.09$ por el método de reacción en estado sólido.**

Para la muestra sin dopar,  $x=0$ , la reacción química propuesta es:



La temperatura para que se realice la reacción química sin dopar es de  $1100^\circ\text{C}$  por un tiempo de 2 horas.

Para las muestras dopadas la reacción es:



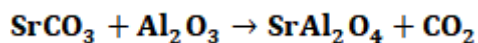
Esta reacción se lleva acabo a  $1100^\circ\text{C}$  por 2h.

En todos los casos se hicieron cálculos estequiométricos para obtener 2 g de producto.

Los cálculos estequiométricos para las concentraciones  $x=0, x = 0.03, x = 0.06$  y  $x = 0.09$  en el sistema luminiscente  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_4$  se muestran en el *Anexo A1*.

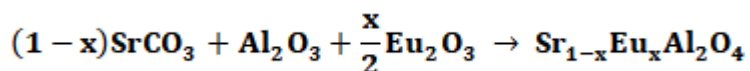
### **2.2 Síntesis del sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ , para $x= 0, 0.03, 0.06$ y $0.09$ por el método de reacción en estado sólido.**

Para la muestra sin dopar,  $x=0$ , la reacción química propuesta es:



La temperatura para que se realice la reacción química sin dopar es de 1200°C por un tiempo de 2 horas.

Para las muestras dopadas la reacción es:



Esta reacción se lleva a cabo a 1200°C por 2h.

En todos los casos se hicieron cálculos estequiométricos para obtener 2 g de producto.

Los cálculos estequiométricos para las concentraciones  $x = 0$ ,  $x = 0.03$ ,  $x = 0.06$  y  $x = 0.09$  en el sistema luminiscente  $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  se muestran en el Anexo A1

La fig. 2.1 presenta el diagrama de bloques de la síntesis de estos sistemas.

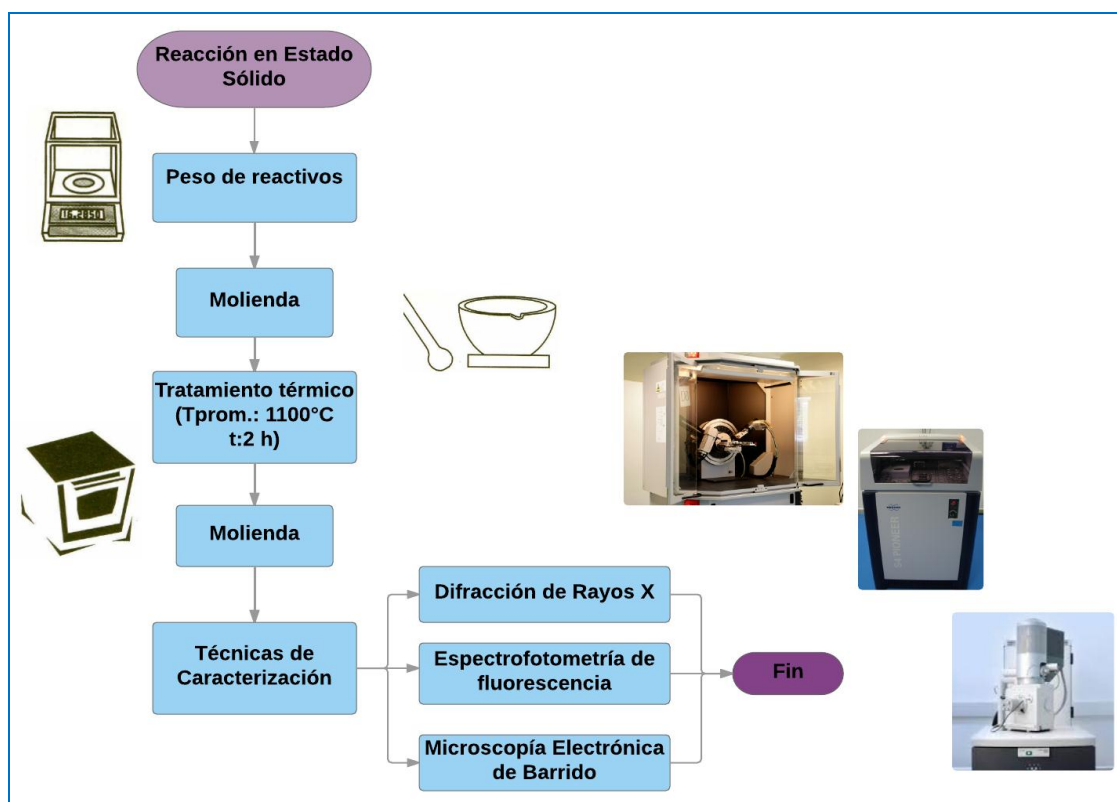


Figura 2.1. Diagrama de bloques.

## 2.3 Materiales y equipos

Los materiales y equipos empleados se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 2.1. Materiales y equipos

<b>Materiales</b>	<b>Equipos</b>	<b>Reactivos</b>	<b>PM:</b>	<b>E%</b>
<b>Mortero de ágata con pistilo</b>	Difractómetro de Rayos X -Siemens modelo D5000	$SrCO_3$	147.63 g/mol	99.99%
<b>Espátula</b>	Microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM – 7800F	$Eu_2O_3$	351.89 g/mol	99.99%
<b>Vidrio de reloj</b>	Espectrómetro de fluorescencia marca Hitachi modelo F7000	$Al_2O_3$	101.96 g/mol	99.99%
<b>Crisol de platino</b>	Microscopio Electrónico de Barrido JEOL Modelo JSM - 7800F	$SiO_2$	60.08 g/mol	99.99%
	Mufla eléctrica			
	Balanza analítica (+/- 0.0001)			

Todos los equipos y materiales se encuentran en el Laboratorio de Materiales Cerámicos de la FESC en Campo1, con excepción del microscopio electrónico de barrido, al cual se tuvo acceso en el Laboratorio Central de Microscopía (Instituto de Física, UNAM) mediante el pago correspondiente.

# CAPÍTULO 3 Resultados experimentales y discusión

## 3.1 Sistema $\text{Sr}_2\text{xEu}_x\text{SiO}_4$ , para $x=0, 0.03, 0.06$ y $0.09$ .

### 3.1.1 Patrones de difracción

Las figuras 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4 muestran los patrones de difracción de las muestras  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Sr}_{1.97}\text{Eu}_{0.03}\text{SiO}_4$ ,  $\text{Sr}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{SiO}_4$ ,  $\text{Sr}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{SiO}_4$ , respectivamente.

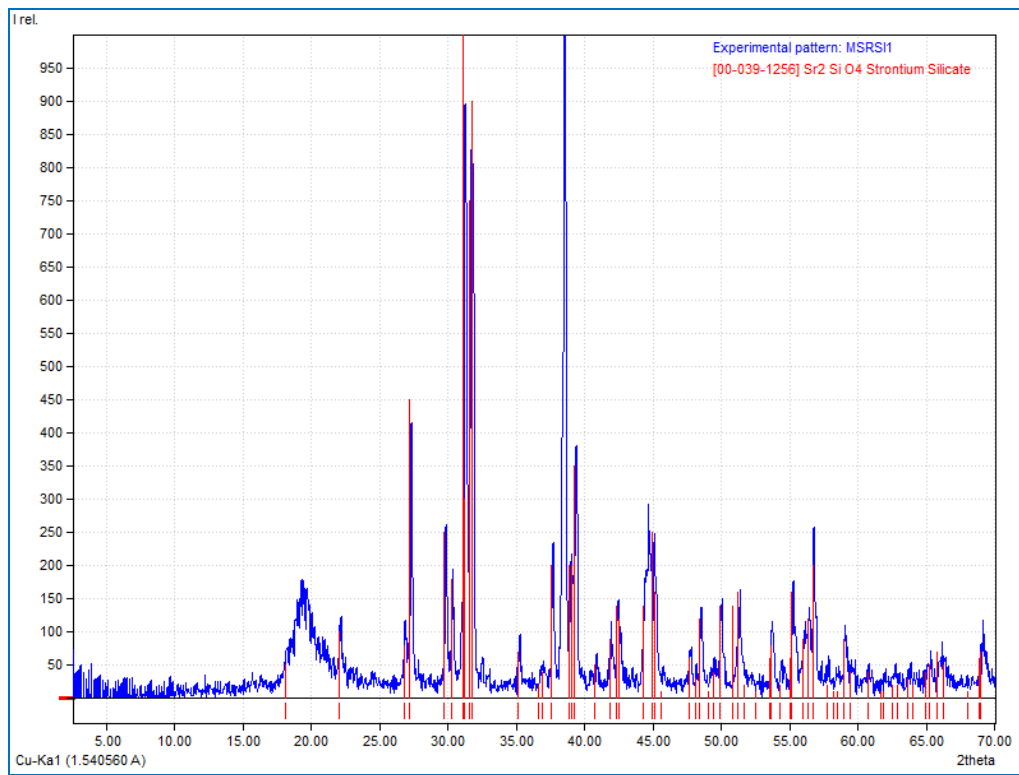


Figura 3.1. Patrón de difracción de  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  sin dopar llevado a  $1100^\circ\text{C}$ .

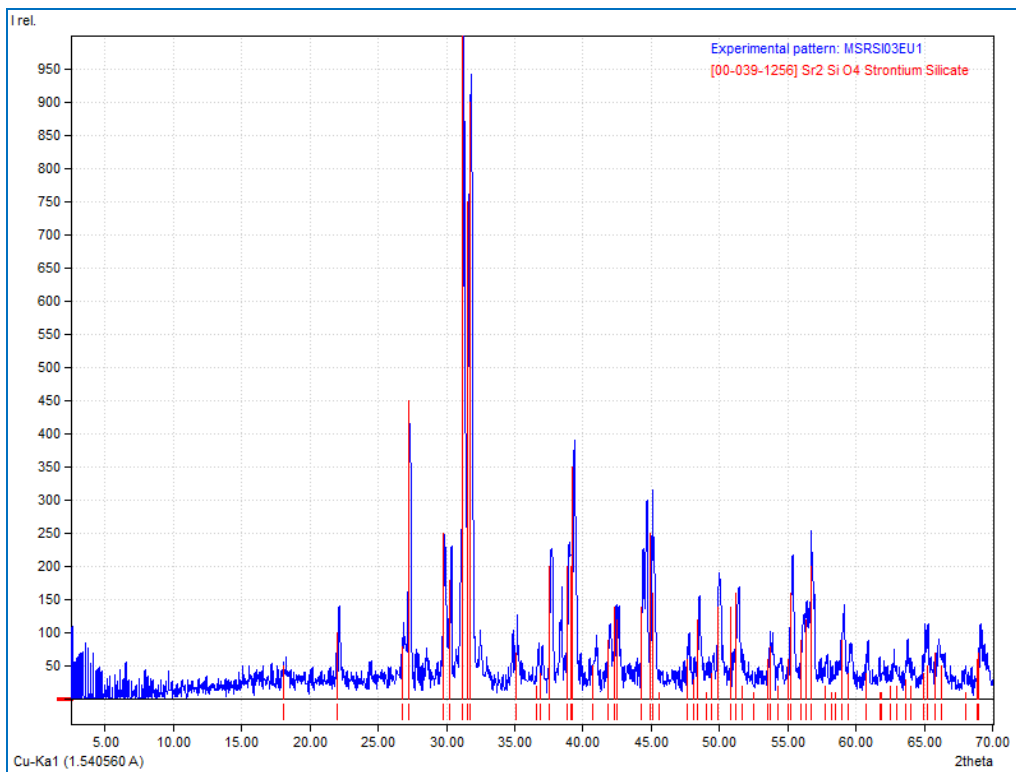


Figura 3.2. Patrón de difracción de  $Sr_{1.97}Eu_{0.03}SiO_4$ , llevado a 1300°C.

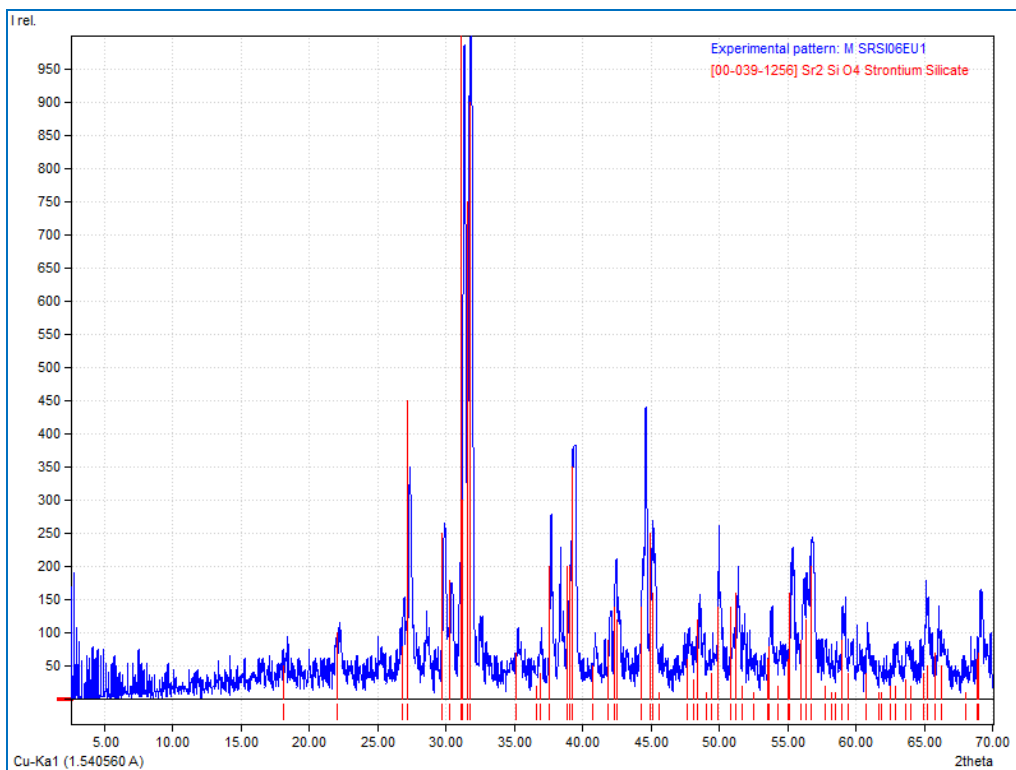


Figura 3.3. Patrón de difracción de  $Sr_{1.94}Eu_{0.06}SiO_4$ , llevado a 1300°C.

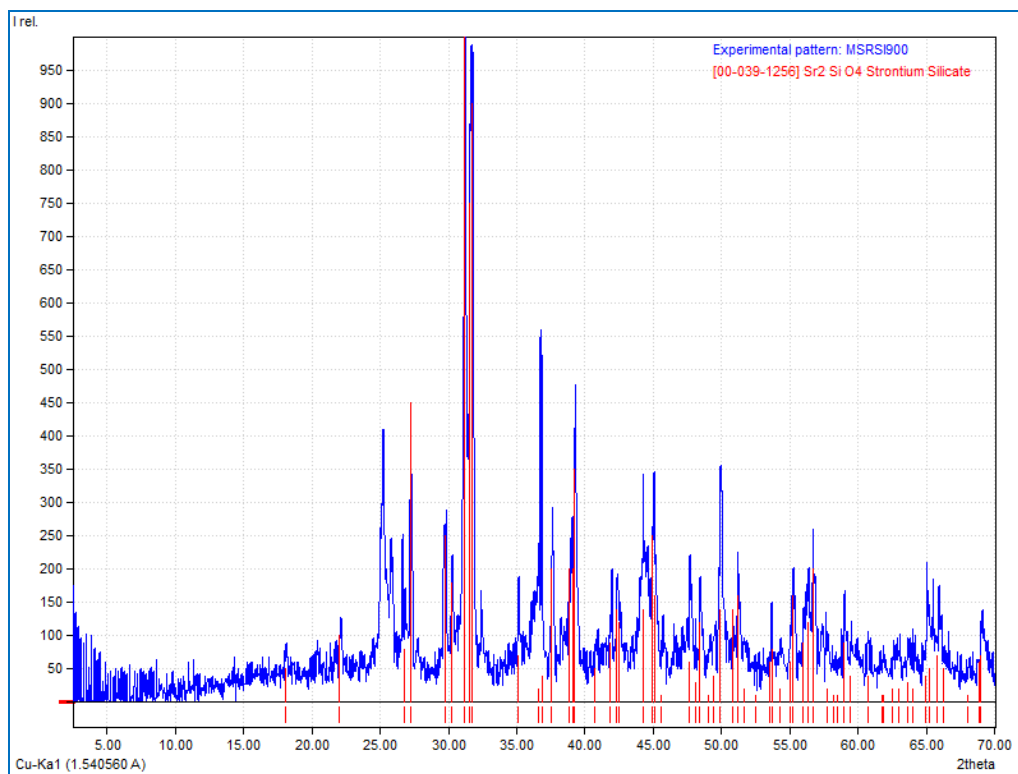


Figura 3.4. Patrón de difracción de  $Sr_{1.91}Eu_{0.09}SiO_4$ , llevado a 1300°C.

Los 4 patrones de difracción son muy similares, se identificaron con la tarjeta número 00-039-1256 del ICDD [66] como  $Sr_2SiO_4$  con estructura cristalina ortorrómbica. El grupo espacial que la representa es el Pnma con parámetros de red:  $a= 7.079 \text{ \AA}$ ,  $b= 5.672 \text{ \AA}$ ,  $c= 9.743 \text{ \AA}$ .

### 3.1.2 Espectro de excitación

La fig. 3.5 muestra el espectro de excitación del sistema  $Sr_{1.97}Eu_{0.03}SiO_4$



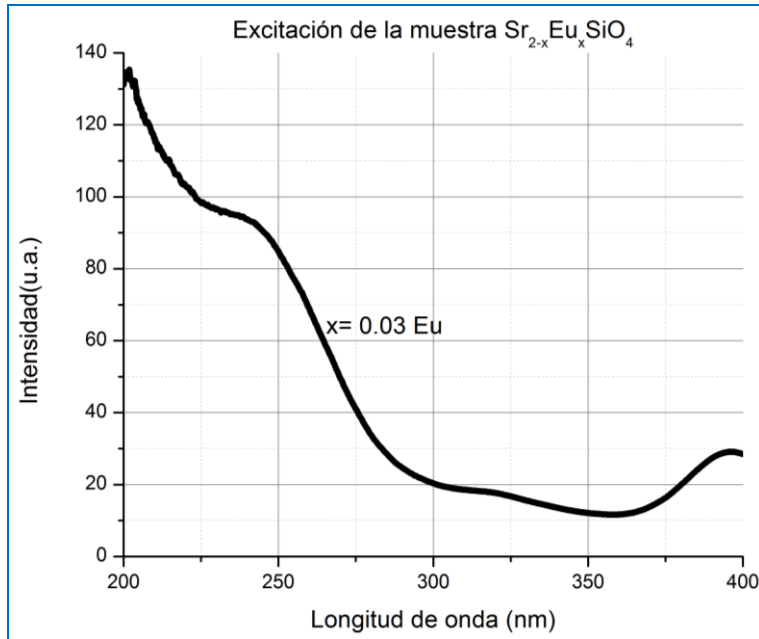


Figura 3.5. Espectro de excitación de la muestra  $Sr_{1.97}Eu_{0.03}SiO_4$ .

Se observa una banda de absorción ubicada en 240 nm que corresponde a una transición de transferencia de carga del ligante al metal, es decir del  $O^{2-}$  al  $Eu^{3+}$ .

### 3.1.3 Espectros de emisión

La fig. 3.6 muestra el espectro de emisión del sistema  $Sr_{2-x}Eu_xSiO_4$  para  $x= 0.03$ , 0.06, 0.09 bajo una longitud de onda de excitación de 240 nm.

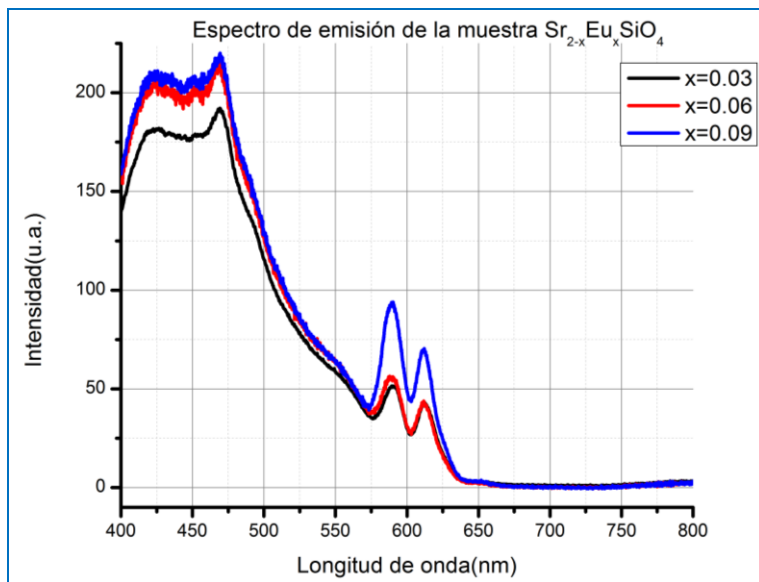


Figura 3.6. Espectros de emisión de las muestras  $Sr_{2-x}Eu_xSiO_4$ , para  $x= 0.03$ , 0.06 y 0.09.

Los tres espectros son muy similares, presentan 4 bandas de emisión, centradas en 423, 469, 590 y 612 nm. Las dos primeras bandas son de gran intensidad y corresponden a transición  $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$  del ion  $\text{Eu}^{2+}$  ubicado en las dos posiciones que ocupa el  $\text{Sr}^{2+}$  dentro de la celda unitaria.

Las bandas de emisión de menor intensidad ubicadas en 590 y 612 nm corresponden a las transiciones  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  y  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  respectivamente, del ion  $\text{Eu}^{3+}$ .

La banda de mayor intensidad es la ubicada en 469 nm es una emisión de color azul.

La formación del ion  $\text{Eu}^{2+}$  durante la síntesis del sistema se explica en función de la manera en que el sistema mantiene su electro neutralidad cuando se dopa con  $\text{Eu}^{3+}$ .

El ion  $\text{Eu}^{3+}$  sustituye al ion  $\text{Sr}^{2+}$ , el proceso de sustitución requiere que dos iones  $\text{Eu}^{3+}$  sustituyan a tres iones  $\text{Sr}^{2+}$ , creando una vacancia de  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $V_{\text{Sr}}$ , con dos cargas negativas y dos defectos positivos de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $[\text{Eu}^{3+}]_{\text{Sr}}$

En la vacancia de  $\text{Sr}^{2+}$  existen electrones atrapados los cuales pueden pasar a la estructura anfitriona a temperaturas altas y cuando un electrón encuentra un defecto positivo de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $[\text{Eu}^{3+}]_{\text{Sr}}$ , es atrapado por este y el electrón se ubica en los orbitales 4f del  $\text{Eu}^{3+}$  y consecuentemente los iones  $\text{Eu}^{3+}$  en ese sitio son reducidos a  $\text{Eu}^{2+}$

La muestra que presenta mayor intensidad de emisión es la que tiene un 9 % en mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .

### 3.1.4 Tiempos de decaimiento $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$

La fig. 3.7 muestra los tiempos de decaimiento de las muestras

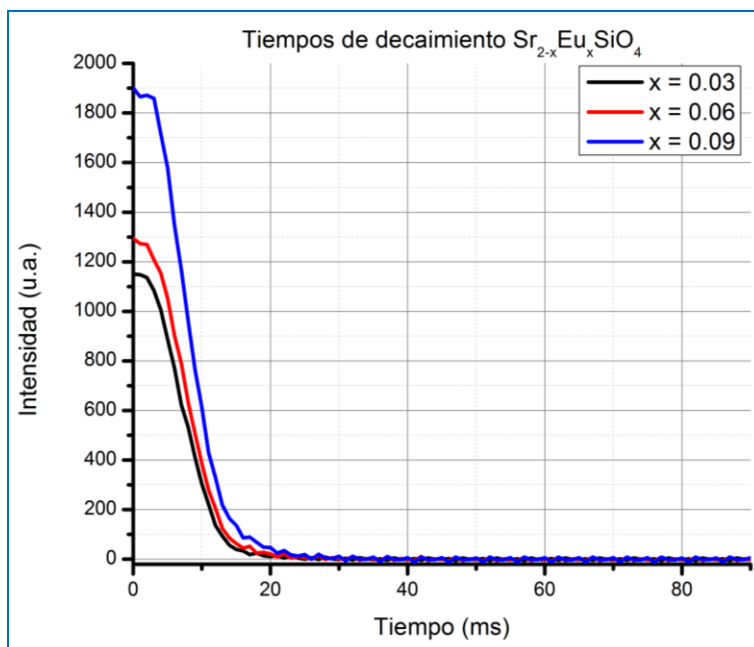


Figura 3.7. Tiempos de decaimiento del sistema  $Sr_{2-x}Eu_xSiO_4$ , para  $x=0.03, 0.06$  y  $0.09$ .

La tabla 3.1 muestra los tiempos de decaimiento promedio calculados por un ajuste a la curva de una función biexponencial en el programa OriginPro los cuales están en el anexo 4 [67].

Tabla 3.1. Tiempos de decaimiento promedio

Compuesto	Concentración % mol	tiempo promedio (ms)
$Sr_{2-x}Eu_xSiO_4$	0.03	7.189
	0.06	7.582
	0.09	7.789

Las muestras  $Sr_{1.97}Eu_{0.03}SiO_4$ ,  $Sr_{1.94}Eu_{0.06}SiO_4$ ,  $Sr_{1.91}Eu_{0.09}SiO_4$  mostraron tiempos de decaimiento promedio de 7.189, 7.582 y 7.789 ms, respectivamente. En general se puede afirmar que los tiempos de decaimiento dependen de la concentración del ion activador, así como de la intensidad de emisión máxima que en este sistema la presenta la muestra  $Sr_{1.91}Eu_{0.09}SiO_4$ , y es esta muestra la que presenta el mayor tiempo de decaimiento.

### 3.1.5 Microscopía electrónica de barrido

La fig. 3.8 muestra dos imágenes de la muestra  $\text{Sr}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{SiO}_4$

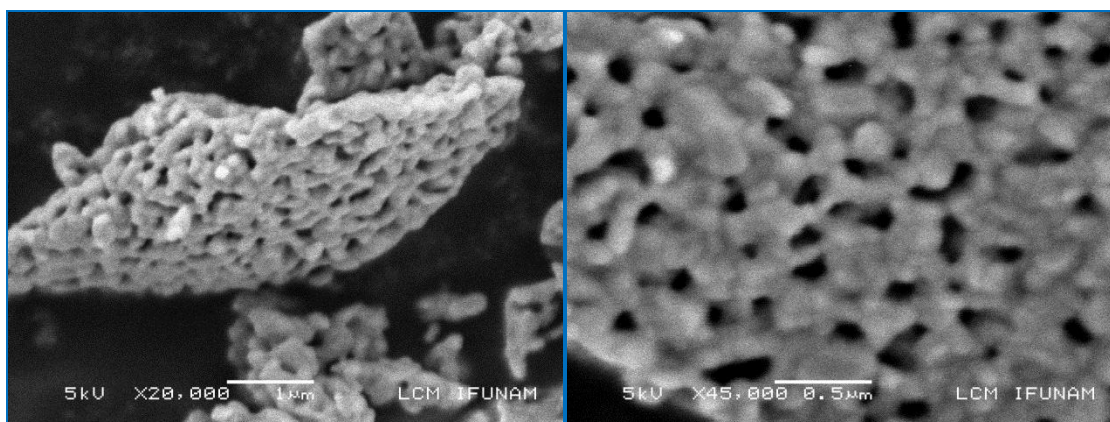


Figura 3.8. Microscopía electrónica de barrido de la muestra  $\text{Sr}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{SiO}_4$ .

Se observan partículas alargadas de aproximadamente  $0.3 \mu\text{m}$  unidas por sus extremos, presentando aglomeración.

Por medio de la ecuación de Scherrer y utilizando el software Xpovder se calcularon los tamaños de cristalito a partir de los patrones de difracción de rayos-x de las muestras [68]. Los resultados se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Tamaño de cristalito  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_4$

$\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_4$	Tamaño de cristalito (nm)
Sin dopar	33.83
0.03	38.33
0.06	36.5
0.09	24.66

Se observa a menor concentración el tamaño de cristalito es mayor, a medida que aumenta la concentración el tamaño del cristalito decrece. Cabe mencionar que por SEM se obtiene el tamaño de partícula que es la aglomeración de cristalitos.

## 3.2 Sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ para $x= 0, 0.03, 0.06$ y $0.09$ .

### 3.2.1 Patrones de difracción

Las figuras 3.9, 3.10, 3.11 y 3.12 muestran los patrones de difracción de las muestras  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}\text{Al}_2\text{O}_4$ , respectivamente.

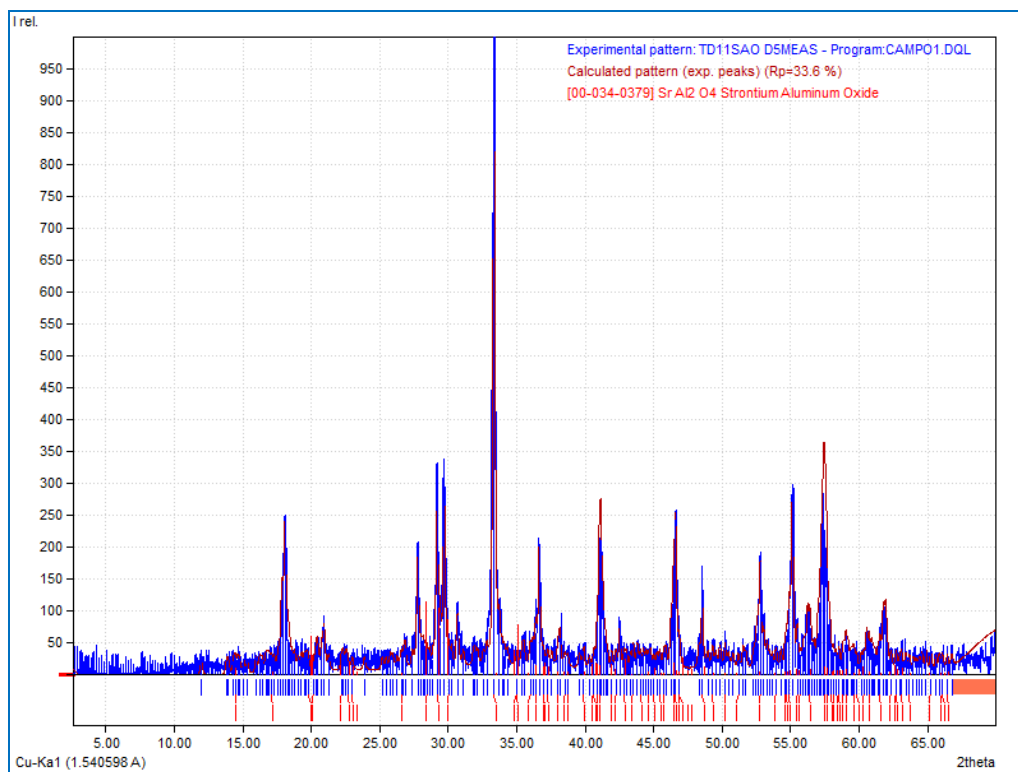


Figura 3.9. Patrón de difracción de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  sin dopar llevado a  $1200^\circ\text{C}$

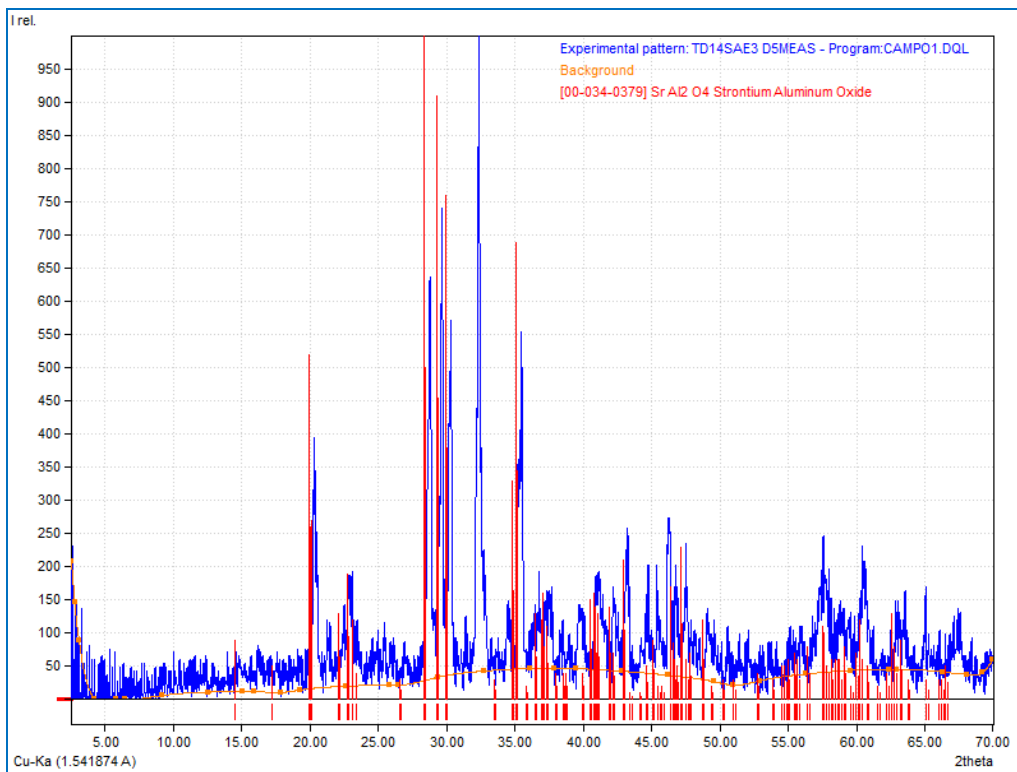


Figura 3.10. Patrón de difracción de  $Sr_{0.97}Eu_{0.03}Al_2O_4$ , llevado a 1400°C.

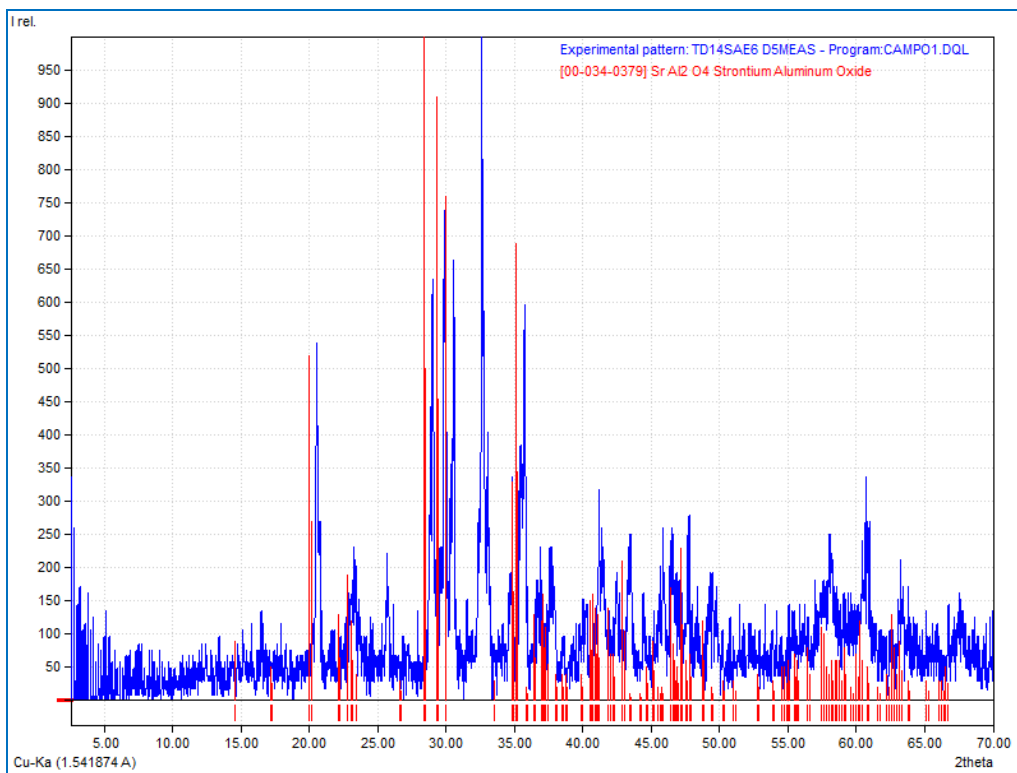


Figura 3.11. Patrón de difracción de  $Sr_{0.94}Eu_{0.06}Al_2O_4$ , llevado a 1400°C.

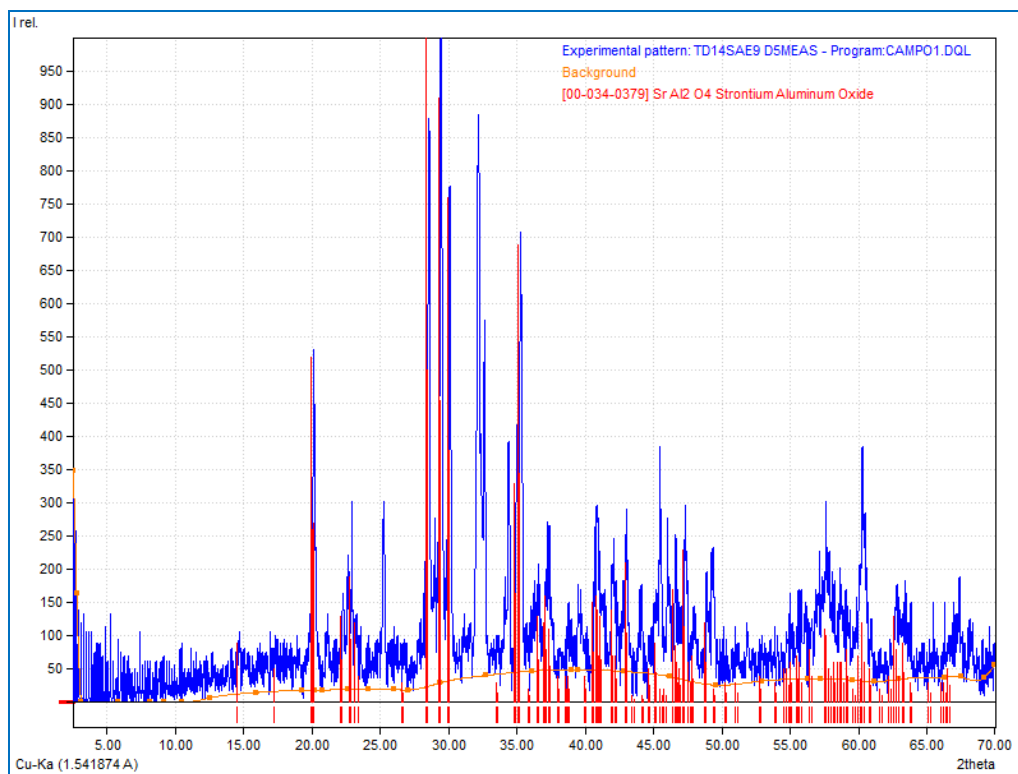


Figura 3.12. Patrón de difracción de  $Sr_{0.91}Eu_{0.09}Al_2O_4$ , llevado a  $1400^{\circ}C$ .

Los cuatro patrones de difracción son muy similares, y se identifican con la tarjeta número 00-034-0379 que corresponde al  $SrAl_2O_4$  con estructura cristalina monoclinica primitiva, el grupo espacial que la representa es el P con parámetros de red  $a=8.442 \text{ \AA}$ ,  $b= 8.822 \text{ \AA}$ ,  $c= 5.160 \text{ \AA}$ ;  $\alpha=\beta= 90^{\circ}$ ,  $\gamma= 93.42^{\circ}$  [66].

En las muestras dopadas, aparece un pico de difracción ubicado en  $2\theta=33^{\circ}$  que no corresponde a la fase cristalina, el cual no fue posible identificar.

### 3.2.2 Espectro de excitación

La figura 3.13 muestra el espectro de excitación de la muestra  $Sr_{0.97}Eu_{0.03}Al_2O_4$

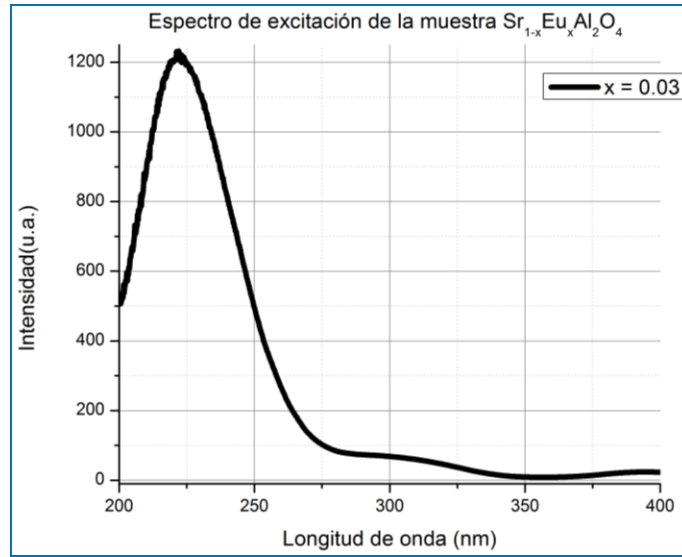


Figura 3.13. Espectro de excitación de la muestra  $Sr_{0.97}Eu_{0.03}Al_2O_4$ .

Se observa una banda de absorción centrada en 222 nm que corresponde a una transición de transferencia de carga de los orbitales 3p del  $O^{2-}$  a los orbitales 3d  $Sr^{2+}$ .

### 3.2.3 Espectros de emisión

La figura 3.14 muestra los espectros de emisión del sistema  $Sr_{1-x}Eu_xAl_2O_4$  dopadas bajo una longitud de onda de excitación de 222 nm.

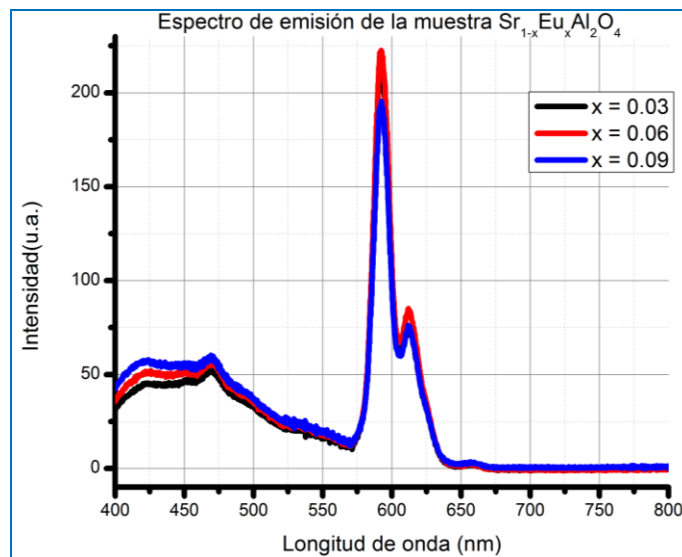


Figura 3.14. Espectros de emisión del sistema  $Sr_{1-x}Eu_xAl_2O_4$ , para  $x=0.03$ ,  $0.06$  y  $0.09$ .



Los tres espectros de emisión son muy similares, presentan 4 bandas de emisión centradas en 420, 470, 592 y 613 nm que corresponden a transiciones electrónicas de los iones  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ .

Las bandas de mínima intensidad ubicadas en 420 y 470 nm corresponden a la transición  $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$  del ion  $\text{Eu}^{2+}$  ubicado en las dos posiciones que ocupa el  $\text{Sr}^{2+}$  dentro de la celda unitaria. Las bandas de gran intensidad, centradas en 592 y 613 nm las transiciones  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  y  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , respectivamente, del ion  $\text{Eu}^{3+}$ .

La muestra que presenta mayor intensidad de emisión es la muestra que contiene el 6% en mol de  $\text{Eu}^{3+}$ , y presenta una emisión de color naranja.

La aparición del  $\text{Eu}^{2+}$  se explica de la misma manera que en 3.1.3. Las bandas de emisión del  $\text{Eu}^{2+}$  en esta estructura anfitriona son de menor intensidad que las bandas de emisión del  $\text{Eu}^{3+}$ , esto se debe a que en la estructura monoclinica los sitios que ocupan los iones  $\text{Sr}^{2+}$  presentan diferente ambiente de coordinación que los sitios que ocupan en la estructura ortorrómbica [54].

### 3.2.4 Tiempos de decaimiento $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$

La Figura 3.15 muestra los tiempos de decaimiento del sistema  $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$

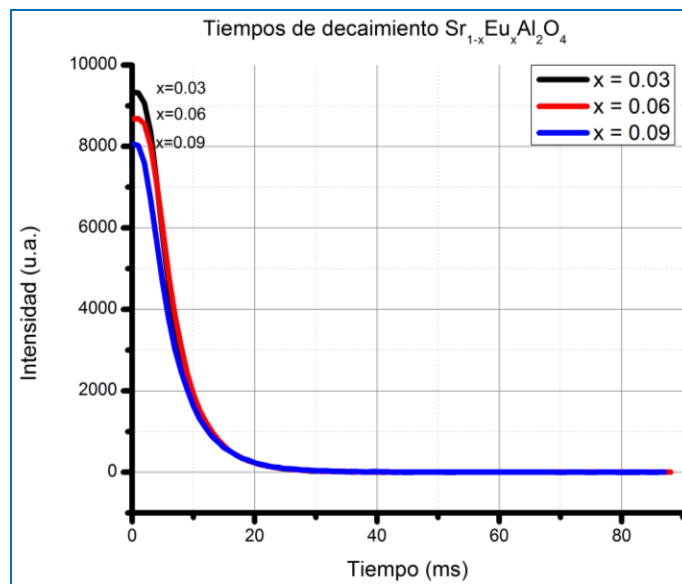


Figura 3.15. Tiempos de decaimiento del sistema  $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ , para  $x=0.03$ ,  $0.06$  y  $0.09$

La tabla 3.3 muestra los tiempos de decaimiento promedio calculados por un ajuste a la curva de una función biexponencial en el programa OriginPro los cuales están en el anexo 4 [67].

Tabla 3.3. Tiempos de decaimiento promedio

Compuesto	Concentración % mol	Tiempo promedio (ms)
$Sr_{1-x}Eu_xAl_2O_4$	0.03	6.43
	0.06	6.56
	0.09	6.90

Las muestras  $Sr_{0.97}Eu_{0.03}Al_2O_4$ ,  $Sr_{0.94}Eu_{0.06}Al_2O_4$ ,  $Sr_{0.91}Eu_{0.09}Al_2O_4$  mostraron tiempos de decaimiento promedio de 6.43, 6.56 y 6.90 ms, respectivamente. En general se puede afirmar que los tiempos de decaimiento dependen de la concentración del ion activador, así como de la intensidad de emisión máxima que en este sistema la presenta la muestra  $Sr_{0.91}Eu_{0.09}Al_2O_4$ , y es esta muestra la que presenta el mayor tiempo de decaimiento.

### 3.1.6 Microscopía electrónica de barrido

La figura 3.16 muestra dos imágenes de la muestra  $Sr_{0.94}Eu_{0.06}Al_2O_4$ . Se observan partículas sin aglomeración en forma de octaedros de tamaño aproximado a los 0.5  $\mu m$ .

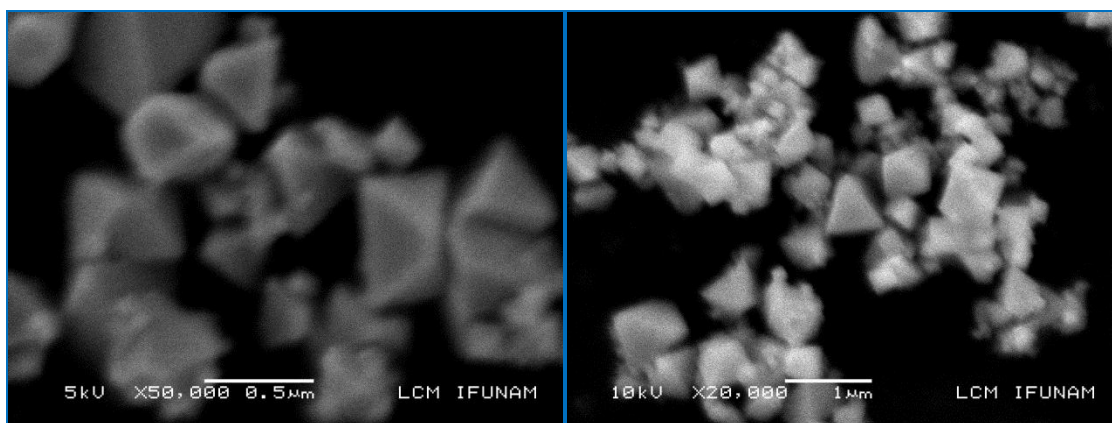


Figura 3.16. Microscopía electrónica de barrido del sistema  $Sr_{0.94}Eu_{0.06}Al_2O_4$ .

Por medio de la ecuación de Scherrer y utilizando el software Xpowder se calcularon los tamaños de cristalito a partir de los patrones de difracción de rayos-x de las muestras [68]. Los resultados se muestran en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Tamaño de partícula  $Sr_{1-x}Eu_xAl_2O_4$

$Sr_{1-x}Eu_xAl_2O_4$	Tamaño de cristalito (nm)
Sin dopar	32.5
0.03	44.83
0.06	42.5
0.09	44.83

En la tabla 3.5 se muestran los resultados obtenidos de la longitud de onda de excitación y emisión, el color de la emisión, la concentración de máxima emisión y el tiempo de decaimiento por sistema.

Tabla 3.5. Tabla final de resultados

Sistema	SC*	$\lambda$ Excitación (nm)	$\lambda$ Emisión (nm)	Color	T Decaimiento (ms)
$Sr_{1.97}Eu_{0.03}SiO_4$	Ortorrómico	235	590	Naranja	7.19
$Sr_{1.94}Eu_{0.06}SiO_4$	Ortorrómico	235	590	Naranja	7.58
$Sr_{1.91}Eu_{0.09}SiO_4$	Ortorrómico	235	590	Naranja	7.79
$Sr_{0.97}Eu_{0.03}Al_2O_4$	Monoclínico	222	592	Naranja	6.43
$Sr_{0.94}Eu_{0.06}Al_2O_4$	Monoclínico	222	592	Naranja	6.56
$Sr_{0.91}Eu_{0.09}Al_2O_4$	Monoclínico	222	592	Naranja	6.90

## CONCLUSIONES

---

---

Mediante el método de reacción en estado sólido fue posible obtener los sistemas luminiscentes  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  en fases cristalinas únicas, con tamaños de cristalito de 33.16 y 43.87 nm, respectivamente.

A partir de los espectros de excitación obtenidos de ambos sistemas, de las muestras sin dopar y de las dopadas, se determinó que es en el ion activador ( $\text{Eu}^{3+}$ ) en donde se da el proceso de absorción de energía.

A partir de los espectros de emisión del sistema  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , se determina que el sistema es luminiscente, presentando una banda de emisión de color azul que corresponde a la transición electrónica  $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$  del ion  $\text{Eu}^{2+}$  ubicado en dos sitios dentro de la celda unitaria, un sitio de coordinación 8 y otro de coordinación 9. Se observa que la muestra que presentó mayor intensidad de emisión fue la muestra con 9% en mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .

Los tiempos de decaimiento para este sistema son del orden de 7.19 a 7.79 ms.

De los espectros de emisión del sistema  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  se concluye que el sistema es luminiscente, presentando una banda de emisión intensa de color naranja que se asocia a la transición electrónica  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  del ion  $\text{Eu}^{3+}$ .

La muestra que presentó mayor intensidad de emisión fue la muestra dopada con el 9 % en mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .

Los tiempos de decaimiento para este sistema fueron de 6.43 a 6.90 ms.

La morfología que se aprecia de las imágenes de microscopia electrónica de barrido de las partículas en el sistema  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  es de forma alargada, de tamaño aproximado a los  $0.3\mu\text{m}$  unidas por sus extremos, presentando aglomeración.

La morfología de las partículas del sistema  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  es de partículas en forma de octaedros, con tamaños aproximados de  $0.4\mu\text{m}$ , que no presentan aglomeración.

Los sistemas  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  presentan tiempos de decaimiento muy pequeños por lo que se pueden aplicar en todas las aplicaciones mencionadas de fósforos inorgánicos, con excepción de las aplicaciones biomédicas, como la técnicas de bio-imágenes las cuales requieren tiempos largos de decaimiento, mayores a 5 minutos.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] Callister, D. W. (2007). Ciencia e Ingeniería de los Materiales 2. Barcelona: Ed. Reverté. Pág.: 734
- [2] Correcher, V. y García G. Javier. (2015). Análisis Químico Mediante Técnicas Espectroscópicas Moleculares. Moncloa: Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas. Pág.: 58.
- [3] Acevedo Sandoval Otilio. (2007). XVII Congreso Nacional de Geoquímica. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pág.: 41.
- [4] Robinson M. Edward. (2007). Crime Scene Photography. Londres: Ed. Elsevier. Pg.: 7.
- [5] West A. R. (1998). Solid State Chemistry and its Applications (Student edition). (2 ed.). Wiltshire, Great Britain: Ed. John Wiley and sons. Pp.: 95-96.
- [6] Leverenz, H. W. (1950). An Introduction to Luminescence of Solids. New York: Ed. John Wiley and Sons. Pg.: 38
- [7] A. Kitai. (2008). Luminescent Materials and Applications. Ontario: Ed. John Wiley and Sons. Pp.: 34.
- [8] Morente, Cristina. Elaboración del material docente actualizado para curso on-line de iluminación. Recuperado el 11 de septiembre de 2017, de: <http://grlum.dpe.upc.edu/manual/sistemasIluminacion-fuentesDeLuz-LamparasDeDescarga.php>
- [9] Skoog, D. A., West, D. M. y Holler, F. J. (1997). Fundamentos de Química Analítica. España: Reverté. Págs.: 605, 606.
- [10] Sharpe, A. G. (1993). Química inorgánica. (2 ed.). España: Reverté. Págs.: 66, 300-301, 739.
- [11] Cortés, H. F., Martínez, Y.P.N. y Valencia, H. A. (2006). Fundamentos de Cristalografía. Colombia: Elizcom. Págs.: 28-30.
- [12] Blasse G. (1994). Luminescence and energy transfer. Springer-Verlag, Utrecht: Ed. Utrecht University. Pg.: 115.
- [13] Bottani, Eduardo y Odetti, Héctor. (2006). Introducción a la Química

- 
- Inorgánica. (3 ed). Santa Fe: Universidad Nacional del Litoral. Pág.: 280.
- [14] Dewar, M. J. S. y Dougherty, R. C. (1980). Teoría de las perturbaciones de los orbitales moleculares (PMO) en Química Orgánica. Barcelona: Reverté. Pág. 466.
- [15] Atkins, Peter y De Paula, Julio. (2008). Química Física. (8 ed). Buenos Aires: Médica Panamericana. Pág. 481, 482.
- [16] G. Blasse, B.C. Grabmaier. (1994). Luminiscent Materials. Springer-Verlag: Ed. Utrecht University. Pp.: 30,31.
- [17] Dieke G. (1968). Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. Nueva York: Ed. Interscience Publishers. Pg.: 126.
- [18] Henderson B. and Imbusch G.F. (1989). Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. Press, Oxford: Clarendon. Pp.: 35-37.
- [19] Shriver D.F., Atkins P. W., Laangford C. H. (2004). Química Inorgánica Vol. 2. Reverté: Barcelona. Págs.: 635, 640.
- [20] Henderson B., Imbusch G.F. (1989). Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. Oxford: Ed. Clarendon. Pg.: 71.
- [21] Beata, G., Beata, L., and Klonkowski, A. M. (2005). Energy transfer in calcium tungstate doped with Eu (III) or Tb (III) ions incorporated into silica xerogel. Journal of Alloys and compounds, 419, 191-196.
- [22] Shriver, D. F., Atkins, P. W., y Langford, C. H. (2004). Química Inorgánica, Reino Unido: Reverté. Pag.: 93.
- [23] F. Szabadvary, K.A. Gschneidner and L. Eyring. (1988). Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam: Elsevier Science Publishers. Pp.: 33-80.
- [24] S. Cotton, Lanthanide and Wiley, Chichester. (2006). Actinide Chemistry. New York: Ed. John Wiley and Sons. Pp.: 14-16.
- [25] H.G. Friedman, G.R. Choppin and D.G. Feuerbacher. (1964). Physical Inorganic Chemistry. Ontario: Spectrum Academic Publishers. Pp.: 354,355.
- [26] D. Uhlich. (2012). 1 st Rare Earth Elements and Compounds Conference. Germany. Pg.:16.
- [27] J.-C. Bünzli. (2012). 1st Rare Earth Elements and Compounds Conference.
-

---

Germany: Pg.: 7.

**[28]** M. Haase. (2012). 1st Rare Earth Elements and Compounds Conference. Germany: Pg.: 10.

**[29]** A.A. Kaminskiĭ. (1990). Laser Crystals: Their Physics and Properties. (2nd ed.). Berlin: Springer-Verlag. Pg.: 5-7.

**[30]** J.P. Lowe, K.A. Peterson. (2006). Quantum Chemistry. (3rd ed.). Burlington: Elsevier Academic Press. Pg.: 23

**[31]** Figgis, B. N. (1966). Introduction to ligand fields. New York: Interscience Publishers. Pg.:47

**[32]** W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto. (2007). Fundamentals of Phosphors. Boca Raton: CRC Press. Pg.:38

**[33]** N.Sabbatini, M. Guardigli, J.-M. Lehn. (1993 Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. Coordination Chemistry Reviews, 123, 201-228.

**[34]** W.T. Carnall, K.A. Gschneidner, L. Eyring. (1979). The Absorption and Fluorescence Spectra of Rare Earth Ions in Solution. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam: North-Holland Publishing Company. Pp.: 171-208.

**[35]** B.G. Wybourne, L. Smentek. (2007). Optical Spectroscopy of Lanthanides: Magnetic and Hyperfine Interactions. Boca Raton: CRC Press. Pp.: 34

**[36]** C. Görller-Walrand, K. Binnemans, K.A. Gschneidner, L. Eyring. (1998). Spectral Intensities of f-f Transitions. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Amsterdam: Elsevier Science B.V. Pp.: 115-116.

**[37]** E. U. Condon and G. H. Shortley. (1959). The Theory of Atomic Spectra. London: Cambridge University Press. Pg.: 29.

**[38]** B. G. Wybourne. (1965). Spectroscopic Properties of Rare Earths. New York: Interscience. Pg.: 31.

**[39]** S. Hufner. (1978). Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds. New York: Academic Press. Pg.: 86.

**[40]** J. S. Griffith. (1961). The Theory of Transition-Metal Ions. London: Cambridge University Press. Pag.: 72,75.,

---



- 
- [41] I. I. Sobelman. (1996). Atomic Spectra and Radiative Transitions. Berlin: Springer. Pp.: 45,48.
- [42] H. B. Gray. (1964). Electrons and Chemical Bonding. New York: Benjamin. Pag.: 32.
- [43] C. Görller-Walrand, K. Binnemans, Gschneidner Jr., L. Eyring. (1998). Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 25, Elsevier. Pg.: 103.
- [44] C. Görller-Walrand, K. Binnemans, Gschneidner Jr., L. Eyring. (1996). Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 23, Elsevier, Pg.: 39,41.
- [45] M.F. Reid. (2013). Electronic Structure and Transition Intensities in Rare-Earth Materials, obtenido de:  
<http://www2.phys.canterbury.ac.nz/~mfr24/electronicstructure/00electronic.pdf>
- [46] K. Binnemans. (2015). Interpretation of europium (III) spectra. Coordination Chemistry Reviews, 295, Elsevier, pp. 1–45.
- [47] G.S. Ofelt. (1962). Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. Journal Physic Chemistry, 37, 511–520.
- [48] B.R. Judd. (1962). Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. Physic. Reviews, 127, 750.
- [49] Eva Fiserova, Martin Kubala, Mean. (2012). Fluorescence lifetime and its error. Journal of Luminescence. 132, 2059–2064.
- [50] G. Blasse. (1986). Energy transfer between inequivalent  $\text{Eu}^{2+}$  ions. Journal of Solid State Chemistry. 62, 207-211.
- [51] Recuperado el 18 de agosto de 2017, de:  
[http://www.knowledgedoor.com/2/elements\\_handbook/shannon-prewitt\\_effective\\_ionic\\_radius.html](http://www.knowledgedoor.com/2/elements_handbook/shannon-prewitt_effective_ionic_radius.html)
- [52] Albella, J.M. y Cintas A.M. (1993). Técnicas de preparación y caracterización. Madrid: Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Pág. 192.
- [53] Palacio, S. (2004). Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición. México; Ed. Facultad de Ingeniería UNAM. Págs.: 32 y 55.
-

- [54] Chung-Hsin Lu and Po-Chi Wu. (2008). Reaction mechanism and kinetic analysis of the Formation of  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  via solid-state reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 466, 457-462.
- [55] Nagabhushana H., Sunitha D.V., Daruka Prasad B., Nagabhushana B.M. and Chakradhar R.P.S. (2014). Enhanced luminescence by monovalent alkali metal ions in  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanophosphor prepared by low temperature solution combustion method. *Journal of Alloys and Compounds*, 595, 192-199.
- [56] Hao Feng, Yang Yang, Xiuguo Zhang, Yongchun Xu and Jinyu Guan. (2015). Synthesis and luminescence of  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  micro spherical phosphors by a spray-drying process. *Elsevier Superlattices and Microstructures*, 78, 150-155.
- [57] Ru-Yuan Yang, Huang-Yu Chen, Shouu-Jinn Chang y Yu-Kai Yang. (2012). Effect of  $\text{Eu}^{3+}$  concentration on microstructure and photoluminescence of  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  phosphors prepared by microwave assisted sintering," *Journal of Luminescence*, vol. 132, 780-783.
- [58] Chang Y. L., Hsiang H.I. and Liang M.T. (2008). Characterizations of Eu, Dy co-doped  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  phosphors prepared by the solid-state reaction with  $\text{B}_2\text{O}_3$  addition. *Journal of Alloys and Compounds*, 461, 598-603.
- [59] Qiu Guanming, Chen Yongjie, Cui Jingqiang, Geng Xiujian, Wang Hui and Song Bo. (2007). Synthesis of Long Afterglow Phosphors Doped B  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  and Its Luminescent Properties. *Journal of Rare Earths*, 25, 86-89.
- [60] Rojas Hernández Rocío Estefanía, (2015). Diseño y Síntesis de Materiales Nano estructurados Basados en Aluminatos de Estroncio con Propiedades Fotoluminiscentes, *Universidad Politécnica de Madrid*, págs.: 73-74 y 212.
- [61] Yolanda Marina Vargas Rodríguez, Adolfo Eduardo Obaya Valdivia, Guadalupe Iveth Vargas Rodríguez, Virginia Gómez Vidales, José Álvaro Chávez Carvayar, Hulme Ríos Guerra, Arturo García Bórquez y Suemi Rodríguez Romo. (2014). *Caracterización de Materiales, Nanomateriales y Catalizadores*. México: Ed. Universidad Nacional Autónoma de México.

---

Págs.: 51-72, 201-205.

[62] Valenzuela, Cristóbal C. (1995). Química General, Introducción a la Química Teórica. España: Ed. Universidad de Salamanca. Pág. 96.

[63] Rayner Canham Geoff. (2000). Química inorgánica descriptiva. (2 ed). México: Ed. Pearson Educación. Págs.: 518-520.

[64] Ávila, C. (2011). La espectroscopía de fluorescencia en el análisis estructural de proteínas y de agregados amiloides. Recuperado el 10 de septiembre de 2017, de: <http://www.qbiologica2.ecaths.com/ver-trabajos-practicos/14658/la-espectroscopia-de-fluorescencia-en-el-analisis-estructural-de-proteinas-y-de-agregados-amiloides/>

[65] Egerton, R. F. (2005). Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AFM, Springer. Pp.: 46-48.

[66] International Centre for Difraccion Data. 12 Campus Boulevard. Newton Square, PA 19073-3273 U.S.A <http://www.icdd.com>

[67] OriginPro (8.5 SR1) [Software]. (1992). Obtenido de: <https://www.originlab.com/Origin>

[68] Xpowder [Software]. (2000). Obtenido de: <http://xpowder.com/>

## Anexo A1 Cálculos estequiométricos

---

- A continuación se presentan los datos necesarios para realizar los cálculos estequiométricos de las reacciones químicas de **aluminato de estroncio**.

Tabla A.1 Pesos atómicos de los elementos que participaran en las reacciones químicas.	
Elemento	Peso atómico (g/mol)
Sr	87.62
Al	26.981
Eu	151.96
O	15.999
C	12.011

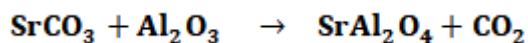
Tabla A.2 Pesos moleculares de los compuestos (reactivos Sigma Aldrich con pureza del 99.9%) que participaran en las reacciones químicas cuando $x = 0.03$ , $x = 0.06$ y $x = 0.09$ en el sistema fosforescente $Sr_{1-x}Eu_xAl_2O_4$				
Compuesto	PM (g/mol)	X=0.03	X=0.06	X=0.09
<b>SrCO<sub>3</sub></b>	147.628	143.12	138.77	134.34
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	101.96	101.96	101.96	101.96
<b>Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	351.917	5.28	10.56	15.84

Tabla A.3 Peso atómico de aluminato de estroncio dopado con europio ( $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ , $x = 0.03$ )			
Elemento	Peso atómico (g/mol)	No. de átomos	Total (g/mol)
Sr	87.62	0.97	84.9914
Eu	151.96	0.03	4.5588
Al	26.981	2	53.962
O	15.999	4	63.996

Tabla A.4 Peso atómico de aluminato de estroncio dopado con europio ( $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ , $x = 0.06$ )			
Elemento	Peso atómico (g/mol)	No. de átomos	Total (g/mol)
Sr	87.62	0.94	82.3628
Eu	151.96	0.06	9.1176
Al	26.981	2	53.962
O	15.999	4	63.996

Tabla A.5 Peso atómico de aluminato de estroncio dopado con europio ( $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ , $x = 0.09$ )			
Elemento	Peso atómico (g/mol)	No. de átomos	Total (g/mol)
Sr	87.62	0.91	79.7342
Eu	151.96	0.09	13.6764
Al	26.981	2	53.962
O	15.999	4	63.996

Para  $x=0$ , es decir, que el aluminato de estroncio ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ) no está dopado.

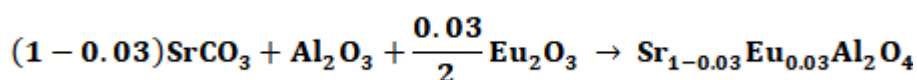


Acorde con la tabla A.1, el aluminato de estroncio ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ) tiene un peso molecular de 205.578 g/mol. Para el cual se sintetizaron 2 g, realizando los siguientes cálculos estequiométricos.

$$2\text{g SrAl}_2\text{O}_4 \left[ \frac{1 \text{ mol SrAl}_2\text{O}_4}{205.578 \text{ g SrAl}_2\text{O}_4} \right] \left[ \frac{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol SrAl}_2\text{O}_4} \right] \left[ \frac{101.959\text{g Al}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3} \right] \left[ \frac{100 \text{ g RA Al}_2\text{O}_3}{99.9 \text{ g Al}_2\text{O}_3} \right] \\ = 0.0029 \text{ g RA Al}_2\text{O}_3$$

$$2\text{g SrAl}_2\text{O}_4 \left[ \frac{1 \text{ mol SrAl}_2\text{O}_4}{205.578 \text{ g SrAl}_2\text{O}_4} \right] \left[ \frac{1 \text{ mol SrCO}_3}{1 \text{ mol SrAl}_2\text{O}_4} \right] \left[ \frac{147.628\text{g SrCO}_3}{1 \text{ mol SrCO}_3} \right] \left[ \frac{100 \text{ g RA SrCO}_3}{99.9 \text{ g SrCO}_3} \right] \\ = 1.4376 \text{ g RA SrCO}_3$$

Para  $x=0.03$



Acorde con la tabla A.3 el compuesto  $\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_2\text{O}_4$  tiene un peso molecular de 207.51 g/mol. Para el cual se sintetizaron 2 g, realizando los siguientes cálculos estequiométricos:

$$2\text{g Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_2\text{O}_4 \left[ \frac{1 \text{ mol Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_2\text{O}_4}{207.51 \text{ g Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_2\text{O}_4} \right] \left[ \frac{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_2\text{O}_4} \right]$$

$$\left[ \frac{101.96\text{g Al}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3} \right] \left[ \frac{100 \text{ g RA Al}_2\text{O}_3}{99.9 \text{ g Al}_2\text{O}_3} \right] = 0.984 \text{ g RA Al}_2\text{O}_3$$

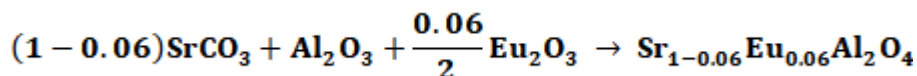
$$2\text{g Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_2\text{O}_4 \left[ \frac{1 \text{ mol Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_2\text{O}_4}{207.51 \text{ g Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_2\text{O}_4} \right] \left[ \frac{0.97 \text{ mol SrCO}_3}{1 \text{ mol Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_2\text{O}_4} \right]$$

$$\left[ \frac{143.12\text{g SrCO}_3}{0.97 \text{ mol SrCO}_3} \right] \left[ \frac{100 \text{ g RA SrCO}_3}{99.9 \text{ g SrCO}_3} \right] = 1.381 \text{ g RA SrCO}_3$$

$$2\text{g Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_2\text{O}_4 \left[ \frac{1 \text{ mol Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_2\text{O}_4}{207.51 \text{ g Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_2\text{O}_4} \right] \left[ \frac{0.015 \text{ mol Eu}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_2\text{O}_4} \right]$$

$$\left[ \frac{5.28 \text{ g Eu}_2\text{O}_3}{0.015 \text{ mol Eu}_2\text{O}_3} \right] \left[ \frac{100 \text{ g RA Eu}_2\text{O}_3}{99.9 \text{ g Eu}_2\text{O}_3} \right] = 0.051 \text{ g RA Eu}_2\text{O}_3$$

Para  $x=0.06$



Acorde con la tabla A.4 el compuesto  $\text{Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_2\text{O}_4$  tiene un peso molecular de 209.4384 g/mol. Para el cual se sintetizaron 2 g, realizando los siguientes cálculos estequiométricos:

$$2 \text{ g Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_2\text{O}_4 \left[ \frac{1 \text{ mol Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_2\text{O}_4}{209.44 \text{ g Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_2\text{O}_4} \right] \left[ \frac{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_2\text{O}_4} \right]$$

$$\left[ \frac{101.96 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3} \right] \left[ \frac{100 \text{ g RA Al}_2\text{O}_3}{99.9 \text{ g Al}_2\text{O}_3} \right] = 0.975 \text{ g RA Al}_2\text{O}_3$$

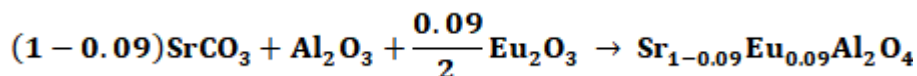
$$2 \text{ g Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_2\text{O}_4 \left[ \frac{1 \text{ mol Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_2\text{O}_4}{209.44 \text{ g Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_2\text{O}_4} \right] \left[ \frac{0.94 \text{ mol SrCO}_3}{1 \text{ mol Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_2\text{O}_4} \right]$$

$$\left[ \frac{138.77 \text{ g SrCO}_3}{0.94 \text{ mol SrCO}_3} \right] \left[ \frac{100 \text{ g RA SrCO}_3}{99.9 \text{ g SrCO}_3} \right] = 1.33 \text{ g RA SrCO}_3$$

$$2 \text{ g Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_2\text{O}_4 \left[ \frac{1 \text{ mol Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_2\text{O}_4}{209.44 \text{ g Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_2\text{O}_4} \right] \left[ \frac{0.03 \text{ mol Eu}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_2\text{O}_4} \right]$$

$$\left[ \frac{10.56 \text{ g Eu}_2\text{O}_3}{0.03 \text{ mol Eu}_2\text{O}_3} \right] \left[ \frac{100 \text{ g RA Eu}_2\text{O}_3}{99.9 \text{ g Eu}_2\text{O}_3} \right] = 0.101 \text{ g RA Eu}_2\text{O}_3$$

Para  $x=0.09$



Acorde con la tabla A.5 el compuesto  $\text{Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_2\text{O}_4$  tiene un peso molecular de 211.37 g/mol. Para el cual se sintetizaron 2 g, realizando los siguientes cálculos estequiométricos:

$$2\text{g Sr}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}\text{Al}_2\text{O}_4 \left[ \frac{1 \text{ mol Sr}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}\text{Al}_2\text{O}_4}{211.37 \text{ g Sr}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}\text{Al}_2\text{O}_4} \right] \left[ \frac{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Sr}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}\text{Al}_2\text{O}_4} \right]$$

$$\left[ \frac{101.96\text{g Al}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3} \right] \left[ \frac{100 \text{ g RA Al}_2\text{O}_3}{99.9 \text{ g Al}_2\text{O}_3} \right] = 0.966 \text{ g RA Al}_2\text{O}_3$$

$$2\text{g Sr}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}\text{Al}_2\text{O}_4 \left[ \frac{1 \text{ mol Sr}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}\text{Al}_2\text{O}_4}{211.37 \text{ g Sr}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}\text{Al}_2\text{O}_4} \right] \left[ \frac{0.91 \text{ mol SrCO}_3}{1 \text{ mol Sr}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}\text{Al}_2\text{O}_4} \right]$$

$$\left[ \frac{134.34\text{g SrCO}_3}{0.91 \text{ mol SrCO}_3} \right] \left[ \frac{100 \text{ g RA SrCO}_3}{99.9 \text{ g SrCO}_3} \right] = 1.272 \text{ g RA SrCO}_3$$

$$2\text{g Sr}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}\text{Al}_2\text{O}_4 \left[ \frac{1 \text{ mol Sr}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}\text{Al}_2\text{O}_4}{211.37 \text{ g Sr}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}\text{Al}_2\text{O}_4} \right] \left[ \frac{0.045 \text{ mol Eu}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Sr}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}\text{Al}_2\text{O}_4} \right]$$

$$\left[ \frac{15.84\text{g Eu}_2\text{O}_3}{0.045 \text{ mol Eu}_2\text{O}_3} \right] \left[ \frac{100 \text{ g RA Eu}_2\text{O}_3}{99.9 \text{ g Eu}_2\text{O}_3} \right] = 0.15 \text{ g RA Eu}_2\text{O}_3$$

- A continuación se presentan los datos necesarios para realizar los cálculos estequiométricos de las reacciones químicas de **silicato de estroncio**.

Tabla A.6 Peso atómico de los elementos que participaran en las reacciones químicas.	
Elemento	Peso atómico (g/mol)
Sr	87.62
Si	28.086
Eu	151.96
O	15.999
C	12.011



Tabla A.7 Pesos moleculares de los compuestos (reactivos Sigma Aldrich con pureza del 99.9%) que participaran en las reacciones químicas cuando  $x = 0.03$ ,  $x = 0.06$  y  $x = 0.09$  en el sistema fosforescente ( $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_4$ )

Compuesto	PM (g/mol)	X=0.03	X=0.06	X=0.09
<b>SrCO<sub>3</sub></b>	147.628	290.83	286.4	281.97
<b>SiO<sub>2</sub></b>	60.084	60.084	60.084	60.084
<b>Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	351.917	5.28	10.56	15.84

Tabla A.8 Peso molecular de silicato de estroncio dopado con europio ( $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_4$ ,  $x = 0.03$ )

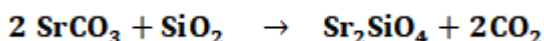
Elemento	Peso atómico (g/mol)	No. de átomos	Total (g/mol)
Sr	87.62	1.97	172.611
Eu	151.96	0.03	4.56
Si	28.086	1	28.086
O	15.999	4	63.996

Tabla A.9 Peso molecular de silicato de estroncio dopado con europio ( $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_4$ ,  $x = 0.06$ )

Elemento	Peso atómico (g/mol)	No. de átomos	Total (g/mol)
Sr	87.62	1.94	169.98
Eu	151.96	0.06	9.12
Si	28.086	1	28.086
O	15.999	4	63.996

Tabla A.10 Peso molecular de silicato de estroncio dopado con europio ( $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_4$ , $x = 0.09$ )			
Elemento	Peso atómico (g/mol)	No. de átomos	Total (g/mol)
Sr	87.62	1.91	167.354
Eu	151.96	0.09	13.6764
Si	28.086	2	28.086
O	15.999	4	63.996

Para  $x=0$ , es decir, que el silicato de estroncio ( $\text{SrSiO}_4$ ) no está dopado.

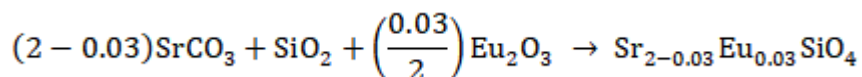


Acorde con la tabla A.6, el silicato de estroncio ( $\text{SrSiO}_4$ ) tiene un peso molecular de 267.32 g/mol. Para el cual se sintetizaron 2 g, realizando los siguientes cálculos estequiométricos.

$$2 \text{g Sr}_2\text{SiO}_4 \left[ \frac{1 \text{ mol Sr}_2\text{SiO}_4}{267.32 \text{ g Sr}_2\text{SiO}_4} \right] \left[ \frac{1 \text{ mol SrCO}_3}{1 \text{ mol Sr}_2\text{SiO}_4} \right] \left[ \frac{147.628 \text{ g SrCO}_3}{1 \text{ mol SrCO}_3} \right] \left[ \frac{100 \text{ g RA Al}_2\text{O}_3}{99.9 \text{ g Al}_2\text{O}_3} \right] \\ = 1.11 \text{ SrCO}_3 \text{ g RA Al}_2\text{O}_3$$

$$2 \text{g Sr}_2\text{SiO}_4 \left[ \frac{1 \text{ mol Sr}_2\text{SiO}_4}{267.32 \text{ g Sr}_2\text{SiO}_4} \right] \left[ \frac{1 \text{ mol SiO}_2}{1 \text{ mol Sr}_2\text{SiO}_4} \right] \left[ \frac{60.084 \text{ g SiO}_2}{1 \text{ mol SiO}_2} \right] \left[ \frac{100 \text{ g RA SiO}_2}{99.9 \text{ g SiO}_2} \right] \\ = 1.4376 \text{ g RA SrCO}_3$$

Para  $x=0.03$



Acorde con la tabla A.8 el compuesto  $\text{Sr}_{2-0.03}\text{Eu}_{0.03}\text{SiO}_4$  tiene un peso molecular de 269.253 g/mol. Para el cual se sintetizaron 2 g, realizando los siguientes cálculos estequiométricos:

$$2 \text{ g Sr}_{1.97} \text{Eu}_{0.03} \text{SiO}_4 \left[ \frac{1 \text{ mol Sr}_{1.97} \text{Eu}_{0.03} \text{SiO}_4}{269.253 \text{ g Sr}_{1.97} \text{Eu}_{0.03} \text{SiO}_4} \right] \left[ \frac{1 \text{ mol SiO}_2}{1 \text{ mol Sr}_{1.97} \text{Eu}_{0.03} \text{SiO}_4} \right]$$

$$\left[ \frac{60.084 \text{ g SiO}_2}{1 \text{ mol SiO}_2} \right] \left[ \frac{100 \text{ g RA SiO}_2}{99.9 \text{ g SiO}_2} \right] = 0.447 \text{ g RA SiO}_2$$

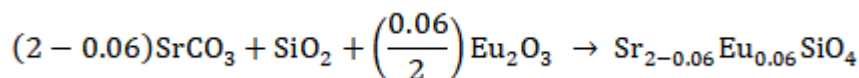
$$2 \text{ g Sr}_{1.97} \text{Eu}_{0.03} \text{SiO}_4 \left[ \frac{1 \text{ mol Sr}_{1.97} \text{Eu}_{0.03} \text{SiO}_4}{269.253 \text{ g Sr}_{1.97} \text{Eu}_{0.03} \text{SiO}_4} \right] \left[ \frac{1.97 \text{ mol SrCO}_3}{1 \text{ mol Sr}_{1.97} \text{Eu}_{0.03} \text{SiO}_4} \right]$$

$$\left[ \frac{290.83 \text{ g SrCO}_3}{1.97 \text{ mol SrCO}_3} \right] \left[ \frac{100 \text{ g RA SrCO}_3}{99.9 \text{ g SrCO}_3} \right] = 2.1624 \text{ g RA SrCO}_3$$

$$2 \text{ g Sr}_{1.97} \text{Eu}_{0.03} \text{SiO}_4 \left[ \frac{1 \text{ mol Sr}_{1.97} \text{Eu}_{0.03} \text{SiO}_4}{269.253 \text{ g Sr}_{1.97} \text{Eu}_{0.03} \text{SiO}_4} \right] \left[ \frac{0.015 \text{ mol Eu}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Sr}_{1.97} \text{Eu}_{0.03} \text{SiO}_4} \right]$$

$$\left[ \frac{5.28 \text{ g Eu}_2\text{O}_3}{0.015 \text{ mol Eu}_2\text{O}_3} \right] \left[ \frac{100 \text{ g RA Eu}_2\text{O}_3}{99.9 \text{ g Eu}_2\text{O}_3} \right] = 0.04 \text{ g RA Eu}_2\text{O}_3$$

Para **x=0.06**



Acorde con la tabla A.9 el compuesto  $\text{Sr}_{1.94} \text{Eu}_{0.06} \text{SiO}_4$  tiene un peso molecular de 271.182 g/mol. Para el cual se sintetizaron 2 g, realizando los siguientes cálculos estequiométricos:

$$2 \text{ g Sr}_{1.94} \text{Eu}_{0.06} \text{SiO}_4 \left[ \frac{1 \text{ mol Sr}_{1.94} \text{Eu}_{0.06} \text{SiO}_4}{271.182 \text{ g Sr}_{1.94} \text{Eu}_{0.06} \text{SiO}_4} \right] \left[ \frac{1 \text{ mol SiO}_2}{1 \text{ mol Sr}_{1.94} \text{Eu}_{0.06} \text{SiO}_4} \right]$$

$$\left[ \frac{60.084 \text{ g SiO}_2}{1 \text{ mol SiO}_2} \right] \left[ \frac{100 \text{ g RA SiO}_2}{99.9 \text{ g SiO}_2} \right] = 0.446 \text{ g RA Al}_2\text{O}_3$$

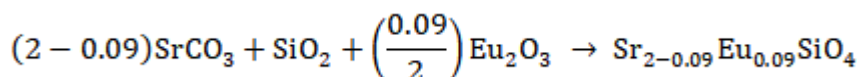
$$2 \text{ g Sr}_{1.94} \text{Eu}_{0.06} \text{SiO}_4 \left[ \frac{1 \text{ mol Sr}_{1.94} \text{Eu}_{0.06} \text{SiO}_4}{271.182 \text{ g Sr}_{1.94} \text{Eu}_{0.06} \text{SiO}_4} \right] \left[ \frac{1.94 \text{ mol SrCO}_3}{1 \text{ mol Sr}_{1.94} \text{Eu}_{0.06} \text{SiO}_4} \right]$$

$$\left[ \frac{286.4 \text{ g SrCO}_3}{1.94 \text{ mol SrCO}_3} \right] \left[ \frac{100 \text{ g RA SrCO}_3}{99.9 \text{ g SrCO}_3} \right] = 2.114 \text{ g RA SrCO}_3$$

$$2\text{g Sr}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{SiO}_4 \left[ \frac{1 \text{ mol Sr}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{SiO}_4}{271.182 \text{ g Sr}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{SiO}_4} \right] \left[ \frac{0.03 \text{ mol Eu}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Sr}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{SiO}_4} \right]$$

$$\left[ \frac{10.56\text{g Eu}_2\text{O}_3}{0.03 \text{ mol Eu}_2\text{O}_3} \right] \left[ \frac{100 \text{ g RA Eu}_2\text{O}_3}{99.9 \text{ g Eu}_2\text{O}_3} \right] = 0.08 \text{ g RA Eu}_2\text{O}_3$$

Para  $x=0.09$



Acorde con la tabla A.10 el compuesto  $\text{Sr}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{SiO}_4$  tiene un peso molecular de 273.112 g/mol. Para el cual se sintetizaron 2 g, realizando los siguientes cálculos estequiométricos:

$$2\text{g Sr}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{SiO}_4 \left[ \frac{1 \text{ mol Sr}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{SiO}_4}{273.112 \text{ g Sr}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{SiO}_4} \right] \left[ \frac{1 \text{ mol SiO}_2}{1 \text{ mol Sr}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{SiO}_4} \right]$$

$$\left[ \frac{60.084\text{g SiO}_2}{1 \text{ mol SiO}_2} \right] \left[ \frac{100 \text{ g RA SiO}_2}{99.9 \text{ g SiO}_2} \right] = 0.44 \text{ g RA SiO}_2$$

$$2\text{g Sr}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{SiO}_4 \left[ \frac{1 \text{ mol Sr}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{SiO}_4}{273.112 \text{ g Sr}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{SiO}_4} \right] \left[ \frac{1.91 \text{ mol SrCO}_3}{1 \text{ mol Sr}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{SiO}_4} \right]$$

$$\left[ \frac{281.97\text{g SrCO}_3}{1.91 \text{ mol SrCO}_3} \right] \left[ \frac{100 \text{ g RA SrCO}_3}{99.9 \text{ g SrCO}_3} \right] = 2.067 \text{ g RA SrCO}_3$$

$$2\text{g Sr}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{SiO}_4 \left[ \frac{1 \text{ mol Sr}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{SiO}_4}{273.112 \text{ g Sr}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{SiO}_4} \right] \left[ \frac{0.045 \text{ mol Eu}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Sr}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{SiO}_4} \right]$$

$$\left[ \frac{15.84\text{g Eu}_2\text{O}_3}{0.045 \text{ mol Eu}_2\text{O}_3} \right] \left[ \frac{100 \text{ g RA Eu}_2\text{O}_3}{99.9 \text{ g Eu}_2\text{O}_3} \right] = 0.12 \text{ g RA Eu}_2\text{O}_3$$

## Anexo A2 Tarjetas de datos cristalográficos

### Tarjeta de datos cristalográficos del Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>

00-039-1256 Sep 25, 2017 5:39 PM (ma)

---

Status Primary QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>  
 Empirical Formula: O<sub>4</sub>SiSr<sub>2</sub> Weight %: O23.94 Si10.51 Sr65.55 Atomic %: O57.14 Si14.29 Sr28.57  
 Compound Name: Strontium Silicate Common Name: a'-Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>

---

Radiation: CuKα : 1.5406Å Filter: Quartz Mono d-Spacing: Guinier Intensity: Diffractometer  $\lambda$ /c: 2.2

---

SYS: Orthorhombic SPGR: Pnma (62)  
 Author's Cell [ AuthCell a: 7.079(1)Å AuthCell b: 5.672(1)Å AuthCell c: 9.743(1)Å AuthCell Vol: 391.20Å<sup>3</sup>  
 AuthCell Z: 4,00 AuthCell MolVol: 97,80 ] Author's Cell Axial Ratio [ c/a: 1.376 a/b: 1.248 c/b: 1.718 ]  
 Density [ Dcalc: 4.539g/cm<sup>3</sup> ] SS/FOM: F(30) = 94.6(0.0081, 39)  
 Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor)

---

Space Group: Pnma (62) Molecular Weight: 267.32  
 Crystal Data [ XtlCell a: 7.079Å XtlCell b: 9.743Å XtlCell c: 5.672Å XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°  
 XtlCell : 90.00° XtlCell Vol: 391.20Å<sup>3</sup> XtlCell Z: 4,00 ]  
 Crystal Data Axial Ratio [ c/a: 0.801 a/b: 0.727 c/b: 0.582 ]  
 Reduced Cell [ RedCell a: 5.672Å RedCell b: 7.079Å RedCell c: 9.743Å RedCell : 90.00°  
 RedCell : 90.00° RedCell : 90.00° RedCell Vol: 391.20Å<sup>3</sup> ]

---

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

---

Pearson: oP28.00 Prototype Structure: K2 S O4 Prototype Structure (Alpha Order): K2 O4 S  
 LPF Prototype Structure: K2 [S O4 ],oP28.62 LPF Prototype Structure (Alpha Order): K2 O4 S,oP28.62  
 Subfile(s): Primary Pattern, Inorganic Entry Date: 07/21/1988 Last Modification Date: 01/11/2013  
 Cross-Ref PDF #s: 00-024-1231 (Deleted), 01-076-1493 (Alternate), 04-012-8463

---

**References:**

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Klockow, Eysel, W., Mineral-Petro. Institut, Univ. Heidelberg, Heidelberg, West Germany. ICDD Grant-in-Aid (1988).
Unit Cell		Catt, M. et al. Acta Crystallogr., Sec. B Struct. Sci. 39, 674 (1983).

---

Database Comments: Additional Patterns: To replace 00-024-1231. See PDF 01-076-1493. Color: White. Sample Preparation: Synthesized by sintering stoichiometric mixtures of "Sr C O3" (selectipure, Merck) and "Si O2" gel (aerosil, Degussa) at 1100 C for 2 weeks.

---

**d-Spacings (69) - 00-039-1256 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å**

2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*
18.0702	4.905000	5	0	1	1		45.1357	2.007100	16	2	0	4		56.6593	1.623200	m	3	1	4	
22.0327	4.031000	10	1	1	1		45.6058	1.987500	1	3	1	2		57.7188	1.595900	2	4	1	2	
26.7572	3.329000	8	2	0	1		47.6048	1.908600	6	3	0	3		58.2300	1.583100	1	3	2	3	
27.1984	3.276000	45	1	1	2		48.0596	1.891600	3	2	1	4		58.4486	1.577700	1	2	3	2	
29.7355	3.002000	25	2	1	0		48.4133	1.878600	12	1	0	5		58.9405	1.566700	9	1	2	5	
30.2406	2.953000	18	1	0	3		49.0216	1.856700	1	0	3	1		59.4286	1.554000	4	4	0	3	
31.1370	2.870000	100	2	1	1		49.4390	1.842000	4	0	1	5		60.7070	1.524300	4	1	1	6	
31.2039	2.864000	30	2	0	2		49.8491	1.827800	14	2	2	3		61.7013	1.502100	1	4	2	0	
31.5199	2.836000	75	0	2	0		50.8241	1.795000	14	1	3	1		61.8750	1.498300	1	4	1	3	
31.7381	2.817000	90	0	1	3		51.1908	1.783000	16m	1	1	5		62.5380	1.484000	2m	2	3	3	
35.0788	2.556000	7	2	1	2		51.1908	1.783000	m	3	2	1		62.5380	1.484000	m	4	2	1	
36.6337	2.451000	2	0	2	2		51.6100	1.769500	2	4	0	0		62.9155	1.476000	2	2	0	6	
36.8831	2.435000	4	0	0	4		52.5090	1.741300	1	4	0	1		63.6026	1.461700	3m	1	3	4	
37.5544	2.393000	20	2	0	3		53.5594	1.709600	6	1	3	2		63.6026	1.461700	m	2	2	5	
38.8504	2.316100	20	1	2	2		53.6577	1.706700	8	2	0	5		63.9547	1.454500	2	3	2	4	
39.0769	2.303200	20	1	0	4		54.2624	1.689100	2	4	1	0		64.9193	1.435200	4	4	2	2	
39.2489	2.293500	35	3	0	1		55.0458	1.666900	6	2	3	0		65.2461	1.428800	5	2	1	6	
40.7464	2.212600	5	2	2	0		55.1571	1.663800	16m	4	0	2		65.7795	1.418500	7	0	4	0	
41.8270	2.157900	9	2	2	1		55.1571	1.663800	m	4	1	1		66.2480	1.409600	5	0	2	6	
42.3199	2.133900	14	1	1	4		55.9124	1.643100	9	2	3	1		68.0497	1.376600	1m	1	4	1	
42.4974	2.125400	12	3	1	1		56.2814	1.633200	12m	0	3	3		68.0497	1.376600	m	2	3	4	
44.2522	2.045100	14	1	2	3		56.2814	1.633200	m	2	1	5		68.8119	1.363200	6	4	2	3	
44.9538	2.014800	25	2	2	2		56.6593	1.623200	20m	0	0	6		68.9620	1.360600	7	5	1	1	

---

© 2017 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved. Page 1 / 1

### alográficos de SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Status Primary QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Sr Al<sub>2</sub> O<sub>4</sub>  
 Empirical Formula: Al<sub>2</sub> O<sub>4</sub> Sr Weight %: Al26.25 O31.13 Sr42.62 Atomic %: Al28.57 O57.14 Sr14.29  
 Compound Name: Strontium Aluminum Oxide

Radiation: CuK $\alpha$  : 1.5406 $\text{\AA}$  Filter: Graph Mono d-Spacing: Diff. Cutoff: 22.10 Intensity: Diffractometer

SYS: Monoclinic Aspect: P $2_1$  (10)  
 Author's Cell [ AuthCell a: 8.4424(8) $\text{\AA}$  AuthCell b: 8.822(1) $\text{\AA}$  AuthCell c: 5.1607(6) $\text{\AA}$  AuthCell : 93.415(6) $^\circ$   
 AuthCell Vol: 383.68 $\text{\AA}^3$  AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 95.92 ]  
 Author's Cell Axial Ratio [ c/a: 0.611 a/b: 0.957 c/b: 0.585 ] Density [ Dcalc: 3.559g/cm $^3$  ]  
 SS/FOM: F(30) = 84.4(0.0070, 51) Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor)

Space Group: P $2_1$  Molecular Weight: 205.58  
 Crystal Data [ XtdCell a: 8.442 $\text{\AA}$  XtdCell b: 8.822 $\text{\AA}$  XtdCell c: 5.161 $\text{\AA}$  XtdCell : 90.00 $^\circ$  XtdCell : 93.42 $^\circ$   
 XtdCell : 90.00 $^\circ$  XtdCell Vol: 383.68 $\text{\AA}^3$  XtdCell Z: 4.00 ]  
 Crystal Data Axial Ratio [ c/a: 0.611 a/b: 0.957 c/b: 0.585 ]  
 Reduced Cell [ RedCell a: 5.161 $\text{\AA}$  RedCell b: 8.442 $\text{\AA}$  RedCell c: 8.822 $\text{\AA}$  RedCell : 90.00 $^\circ$   
 RedCell : 90.00 $^\circ$  RedCell : 93.42 $^\circ$  RedCell Vol: 383.68 $\text{\AA}^3$  ]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

CAS: 12004-37-4 Pearson: mP28.00

Subfile(s): Superconducting Material (Superconductor Reaction Product), Common Phase, Inorganic, NBS Pattern, Primary Pattern

Entry Date: 08/09/1982 Last Modification Date: 01/11/2013 Cross-Ref PDF #'s: 00-009-0039 (Deleted)

#### References

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Natl. Bur. Stand. (U. S. ) Monogr. 25 20, 91 (1984).

Database Comments: Additional Patterns: To replace 00-009-0039. Color: Colorless. General Comments: Pattern at 26(1) C. There is a hexagonal phase formed above 650 C (Ito et al., 1977). Sample Preparation: One mole of "Sr CO<sub>3</sub>" was reacted with two moles of "Al (OH)<sub>3</sub>" by heating from 500 to 1000 C, where it was held for 3 hours, then at 1500 C for 40 hours. The sample was sieved and heated at 550 C for 7 hours. Structures: The cell was found by use of the Visser program (1969). A unit cell given by Ito et al., (1977) was that of a supercell with four times the volume of the Visser cell. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

#### d-Spacings (77) - 00-034-0379 (Fixed Silt Intensity) - Cu K $\alpha$ 1.54056 $\text{\AA}$

2	d( $\text{\AA}$ )	I	h	k	l	*	2	d( $\text{\AA}$ )	I	h	k	l	*	2	d( $\text{\AA}$ )	I	h	k	l	*	
14.5226	6.094230	9	1	1	0		40.8699	2.206200	14	0	4	0		55.4487	1.655740	7	5	1	0		
17.1946	5.152770	5	0	0	1		41.0749	2.195660	13	-3	2	1		55.6385	1.650540	6	-4	1	2		
19.9515	4.446540	52	0	1	1		41.8599	2.156280	14	2	3	1		56.4267	1.629340	8	-3	3	2		
20.1035	4.413260	27	0	2	0		42.1630	2.141480	7	2	0	2		57.4753	1.602080	11	4	3	1		
22.1014	4.018620	13	-1	1	1		42.8919	2.106760	21	4	0	0		57.6555	1.597500	10	-2	1	3		
22.7404	3.907120	19	1	2	0		43.4310	2.081850	-1	2	1	2		58.0164	1.588420	4	-1	2	3		
23.0684	3.852310	12	1	1	1		44.1409	2.050000	-1	4	1	0		58.1503	1.585080	6	4	0	2		
23.3764	3.802240	4	2	1	0		44.5828	2.030700	5	3	3	0		58.4376	1.577970	6	-2	4	2		
26.5793	3.350880	3	0	2	1		45.0618	2.010270	9	-2	2	2		58.5932	1.574150	6	5	0	1		
28.3863	3.141550	100	-2	1	1		45.4929	1.992170	2	-4	0	1		58.7456	1.570430	6	-4	2	2		
29.2753	3.048140	91	2	2	0		45.7617	1.981090	2	-1	4	1		59.0802	1.562330	8	-2	5	1		
29.9222	2.983690	76	2	1	1		46.4308	1.954090	17	2	4	0		59.6136	1.549620	2	5	1	1		
33.4651	2.675470	3	3	1	0		46.6878	1.943930	6	-4	1	1		59.9624	1.541670	7	2	5	1		
34.8061	2.575400	33	0	0	2		46.8389	1.938010	5	0	3	2		60.2684	1.534340	12	2	1	3		
35.1131	2.553580	69	0	3	1		47.1447	1.926150	23	2	2	2		60.7484	1.523360	5	4	4	0		
35.8061	2.505730	2	-1	0	2		47.5376	1.911140	6	-3	1	2		61.5482	1.505470	2	-3	0	3		
36.4440	2.463320	13	-1	3	1		47.7968	1.907380	7	4	2	0		62.1953	1.491350	4	4	2	2		
36.9241	2.432390	12	-3	1	1		48.7166	1.867610	12	4	1	1		62.6084	1.482500	13	5	2	1		
37.0470	2.424600	16	1	3	1		49.3546	1.844950	2	3	0	2		62.7701	1.479070	8	-4	4	1		
37.2901	2.409350	11	-1	1	2		50.2096	1.815520	3	-4	2	1		63.1751	1.470560	9	0	6	0		
37.9580	2.368480	4	3	2	0		51.0025	1.789140	3	-3	2	2		63.7400	1.458880	3	-4	3	2		
38.4961	2.336600	4	1	1	2		52.7346	1.734380	4	3	4	0		65.1083	1.431490	3	-5	1	2		
38.7580	2.321410	4	3	1	1		53.8435	1.701250	3	3	2	2		65.9981	1.414330	3	0	6	1		
39.8969	2.257730	4	-2	0	2		54.5656	1.680430	5	-4	0	2		66.2284	1.409970	3	3	1	3		
40.5260	2.224120	15	0	2	2		54.7325	1.675700	5	0	4	2		66.5229	1.404440	5	6	0	0		
40.7379	2.213040	16	-2	3	1		54.9764	1.668840	6	0	5	1									

## Anexo A3 Lantánidos

---

Los lantánidos son conocidos por sus aplicaciones como materiales de alta tecnología. Estos elementos se utilizan en forma metálica o en forma de óxido debido a sus propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas y mecánicas. Han demostrado también ser muy útiles como catalizadores de una gran variedad de reacciones. Sin embargo, solo después de los años ochenta los químicos han mostrado su interés en estos elementos (ver tabla 3.1).

Los lantánidos, indicados como Ln, son los 14 elementos que siguen al lantano en la tabla periódica y corresponden al llenado progresivo de la sub-capa 4f que contiene siete orbitales (Xe 4fn, n=0-14). Los actínidos son los 14 elementos que siguen al actinio en la tabla periódica y corresponden al llenado progresivo de la capa 5f (Kr 5fn, n=0-14). Los lantánidos tienen propiedades químicas similares a las de los elementos de grupo del escandio, es decir, escandio, itrio y lantano, y por esta razón, estos 17 elementos pueden tratarse conjuntamente. De la misma manera, el actinio se trata con los otros actínidos. En el aspecto estérico, la diferencia está basada en el hecho de que los iones de los lantánidos y de los actínidos son más voluminosos de los iones de los metales de transición. Como resultado, la coordinación es claramente más elevada para los lantánidos y actínidos que para los metales de transición. Generalmente el número de coordinación es del orden de 8 a 10 y puede llegar hasta 12.



Figura. 3.1. Minerales de donde se obtienen algunos lantánidos, tales como: Bastnaesita, Monacita, Xenotima, Allanita, entre los más comunes.

La contracción lantánida, va apareciendo a medida de que introducen electrones f, esto se explica por el hecho de que los orbitales f no se apantallan entre ellos, es decir que no se protegen mutuamente de la atracción del núcleo. Se puede constatar en los valores indicados (véase tabla 3.A.1) a continuación que el tamaño de los iones disminuye a medida que se avanza en cada una de las dos series 4f y 5f.

Tabla 3.1 Parámetros estructurales de los lantánidos.

Elemento	Z	A	Configuración Electrónica	Radio/pm		Estruct. Cristal.	Parámetros de Red		
				Ión	Metal		a/pm	c/pm	c/a
Escandio	Sc	21	(3d4s) <sup>3</sup>	78.5	164.1	hcp	330.9	526.8	1.592
Itrio	Y	39	(4d5s) <sup>3</sup>	88.0	180.1	hcp	364.8	573.2	1.571
Lantano	La	57	4f <sup>0</sup> (3d4s) <sup>3</sup>	106.1	187.9	dhcp	377.4	1217.1	3.225
Cerio	Ce	58	4f <sup>1</sup> (4d5s) <sup>3</sup>	103.4	182.5	fcc	516.1	-	-
Praseodimio	Pr	59	4f <sup>2</sup> (5d6s) <sup>3</sup>	101.3	182.8	dhcp	367.2	1183.3	3.222
Neodimio	Nd	60	4f <sup>3</sup> (5d6s) <sup>3</sup>	99.5	182.1	dhcp	365.8	1179.7	3.225
Prometio	Pm	61	4f <sup>4</sup> (5d6s) <sup>3</sup>	97.9	181.1	dhcp	365	1165	3.19
Samario	Sm	62	4f <sup>5</sup> (5d6s) <sup>3</sup>	96.4	180.4	rhomb	362.9	2620.7	7.222
Europio	Eu	63	4f <sup>7</sup> (5d6s) <sup>2</sup>	95.0	204.2	bcc	458.3	-	-
Gadolinio	Gd	64	4f <sup>7</sup> (5d6s) <sup>3</sup>	93.8	180.1	hcp	363.4	578.1	1.591
Terbio	Tb	65	4f <sup>8</sup> (5d6s) <sup>3</sup>	92.3	178.3	hcp	360.6	569.7	1.580
Disproseo	Dy	66	4f <sup>9</sup> (5d6s) <sup>3</sup>	80.8	177.4	hcp	359.2	565.0	1.573
Holmio	Ho	67	4f <sup>10</sup> (5d6s) <sup>3</sup>	89.4	176.6	hcp	357.8	561.8	1.570
Erbio	Er	68	4f <sup>11</sup> (5d6s) <sup>3</sup>	88.1	175.7	hcp	355.9	558.5	1.569
Tulio	Tm	69	4f <sup>12</sup> (5d6s) <sup>3</sup>	86.9	174.6	hcp	353.8	555.4	1.570
Iterbio	Yb	70	4f <sup>14</sup> (5d6s) <sup>2</sup>	85.8	193.9	fcc	548.5	-	-
Lutecio	Lu	71	4f <sup>14</sup> (5d6s) <sup>3</sup>	84.8	173.5	hcp	350.5	554.9	1.583

Esquema de la tabla periódica con la serie lantánida (Z= 21, 39, 57 a 71) resaltada en amarillo. El diagrama muestra los elementos de hidrógeno (H) a oganeson (Og) con sus respectivos números atómicos. La serie lantánida se muestra en una fila separada debajo de la tabla principal, con elementos de Cerio (Ce) a Lutecio (Lu).

Figura 3. 2. Esquema de la tabla periódica en el cual se resalta la serie lantánida (Z= 21, 39, 57 a 71)



## Aplicación de los lantánidos

Su aplicación se encuentra presente en muchos sectores industriales, siendo las cantidades usadas muy pequeñas en comparación con otros elementos.

- Propiedades ópticas. Componentes que presentan fenómenos de interacciones como absorción, emisión y refracción de luz. Lentes de sol, al desviar la luz ultravioleta e infrarroja.

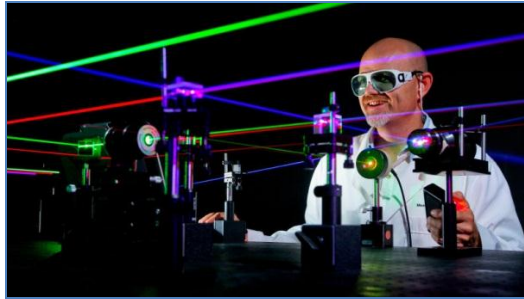


Figura 3. 3. Láseres de colores

- Láseres
- Proyectores de rayos X, o como repetidores en los enlaces de transmisión de fibra óptica terrestres y submarinos.

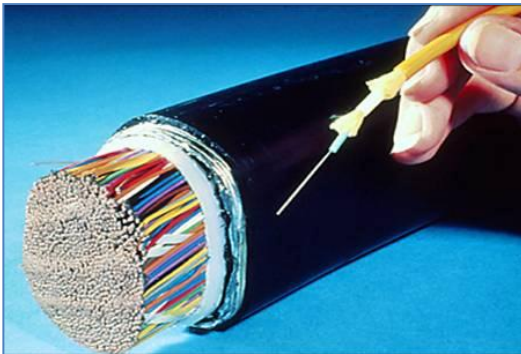


Figura 3. 4. Enlaces de transmisión de fibra óptica submarinos.



Figura 3. 5. Cristal de didimio en gafas protectoras para soldadores.

- Los óxidos de lantano y de cerio se emplean para fabricación y pulido de vidrios ópticos brindando mayor resistencia.
- Cerca de 15,000 ton/año de los lantanoides se consumen como catalizadores en la producción de gafas.
- El praseodimio es utilizado para dar a los vidrios esmaltes un color amarillo.

- El cristal de didimio (mezcla de neodimio y praseodimio). Gafas protectoras para soldadores y sopladores de vidrio.
- El lantano es utilizado como componente de las pantallas intensificadoras de las unidades de rayos X.
- Como catalizadores. Europio y Holmio.
- El óxido de samario (III) se añade al cristal para absorber radiación infrarroja y actúa como un catalizador de la deshidratación y deshidrogenación del etanol.
- Óxido de Cerio (II) en craqueo catalítico como parte de la zeolita.
- Europio, utilizado para focos de bajo consumo.
- En la industria farmacéutica el oxalato de cerio es un anti vomitivo, el carbonato de lantano es un quelante de fósforo en medicamentos como el fosrenol. En los que el lantano ayuda a eliminar el exceso de fósforo en la sangre de pacientes con insuficiencia renal.

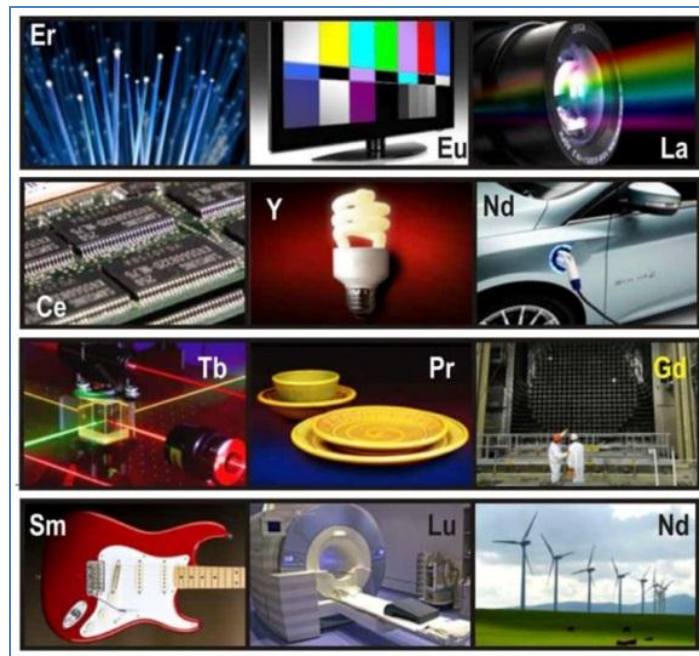


Figura 3. 6. Los lantánidos se usan en pantallas de TV, pantallas táctiles, turbinas eólicas, materiales ópticos, entre otros muchos objetos. Sus propiedades ópticas y magnéticas los han convertido en indispensables para la producción de casi todos los equipos modernos.

## Anexo A4 Tiempos de decaimiento promedio

A continuación se muestran las gráficas de tiempos de decaimiento donde se calculan los valores de la curva de tipo exponencial ( $I=A_1 e^{(-t_1 / \tau_1)}+A_2 e^{(-t_2 / \tau_2)}$ ) A1, A2, t1, t2, a partir del programa OriginPro.

Para el compuesto de Silicato de estroncio:

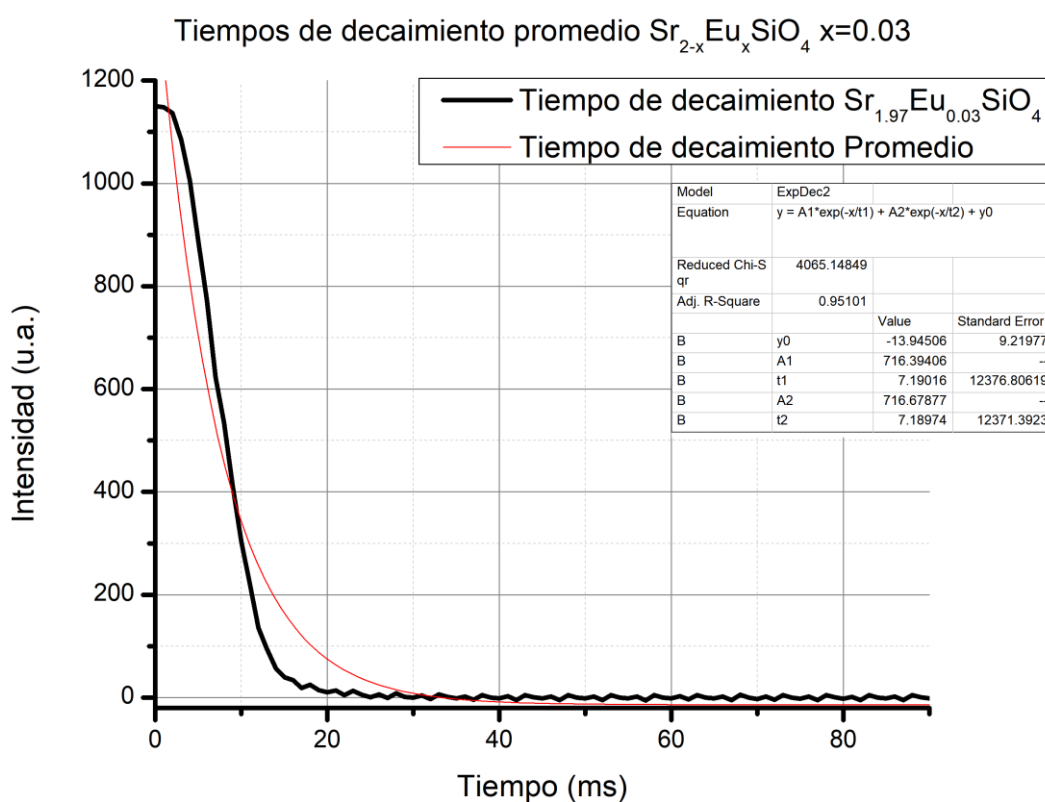


Figura 4.1 Tiempos de decaimiento promedio  $Sr_{1.97}Eu_{0.03}SiO_4$

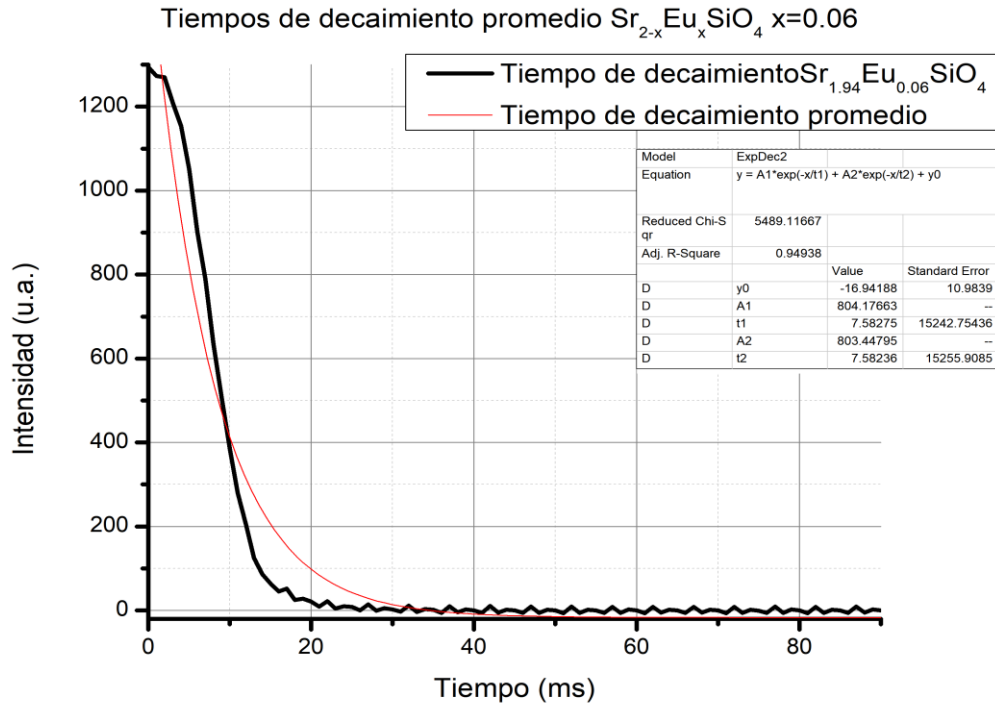


Figura 4.2 Tiempos de decaimiento promedio  $\text{Sr}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{SiO}_4$

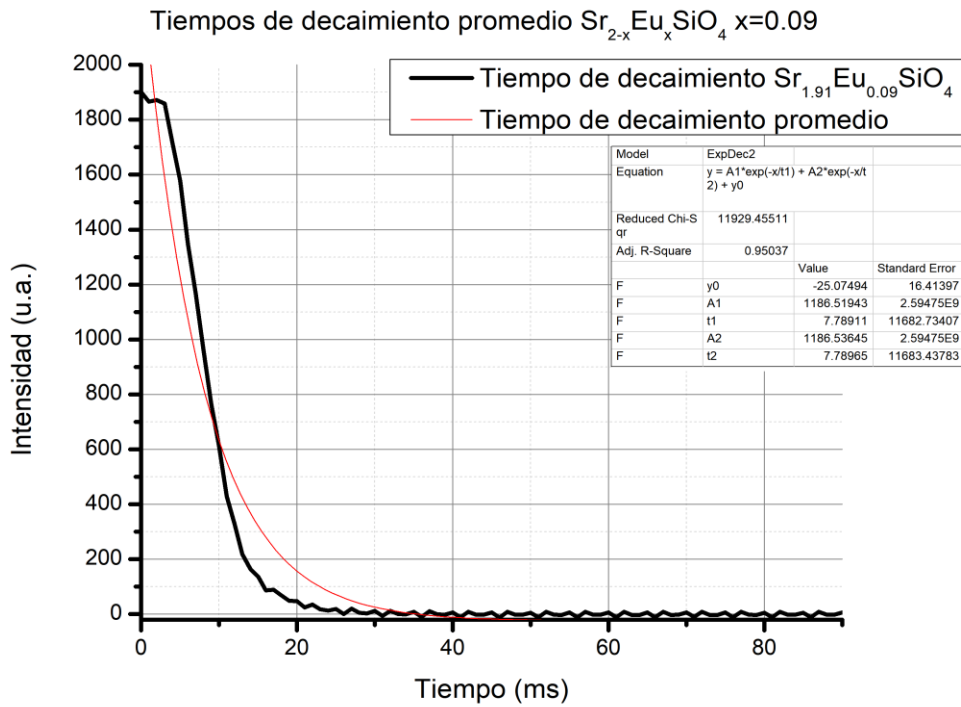


Figura 4.3 Tiempos de decaimiento promedio  $\text{Sr}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{SiO}_4$

Para el compuesto de Aluminato de Estroncio:

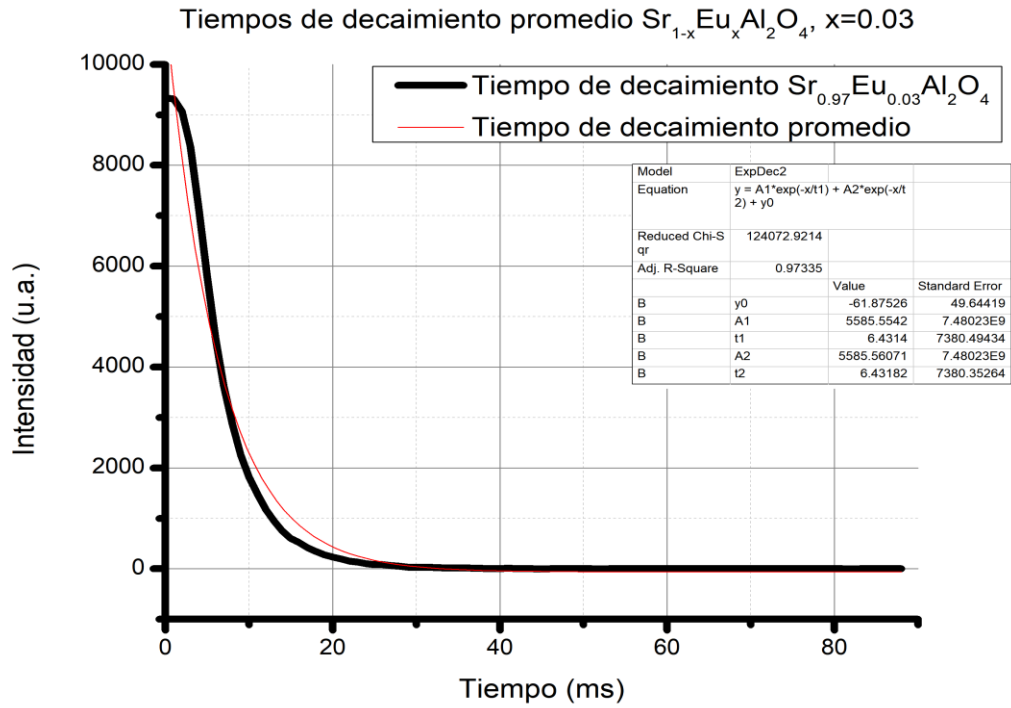


Figura 4.4 Tiempos de decaimiento promedio  $\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_2\text{O}_4$

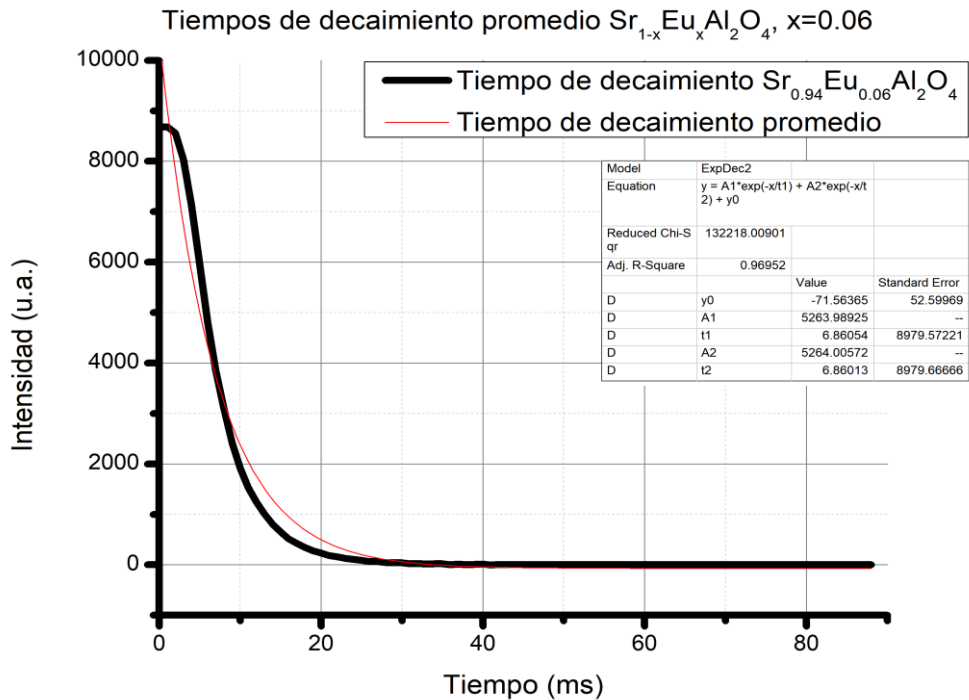


Figura 4.5 Tiempos de decaimiento promedio  $\text{Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_2\text{O}_4$

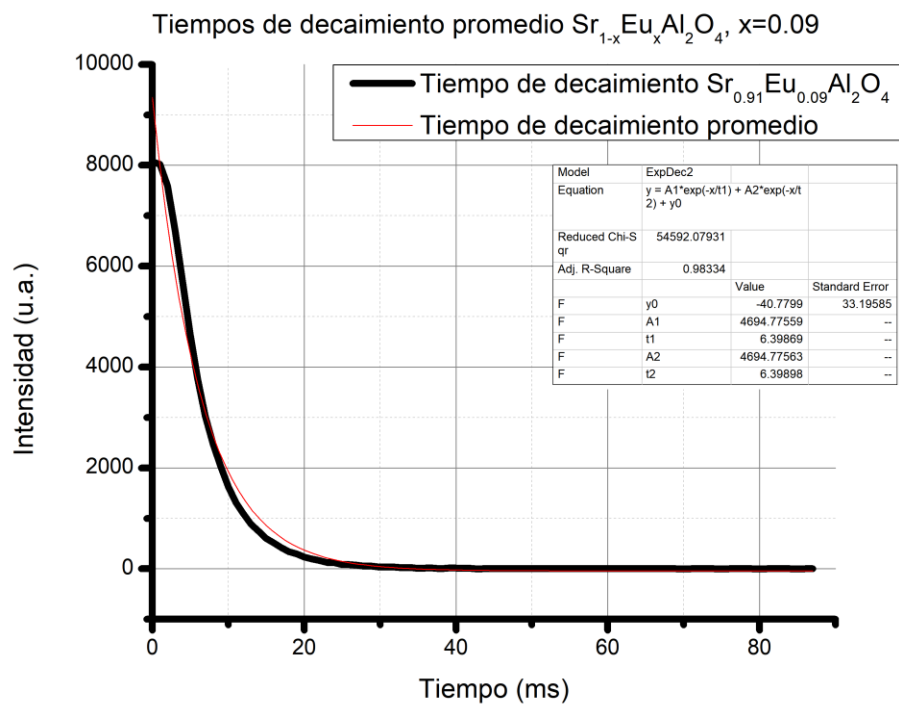


Figura 4.6 Tiempos de decaimiento promedio  $\text{Sr}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}\text{Al}_2\text{O}_4$

Una vez obtenidos los valores, se calculó el tiempo de decaimiento promedio a partir de la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}$$

Compuesto	Concentración	A1	A2	t1	t2	t promedio (ms)
$\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_4$	0.03	716.39	716.68	7.19	7.19	7.19
	0.06	804.18	803.45	7.58	7.58	7.58
	0.09	1186.52	1186.54	7.79	7.79	7.79
$\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$	0.03	5585.55	5585.56	6.43	6.43	6.43
	0.06	5263.99	5264.01	6.56	6.56	6.56
	0.09	4694.78	4694.78	6.90	6.90	6.90