

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Nanociencias**

**Síntesis y caracterización fisicoquímica de $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb$ para su
aplicación en lámparas de estado sólido de luz blanca**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:
Mónica Mayté Vásquez Alfaro

Ensenada, Baja California, México
2019

Tesis defendida por
Mónica Mayté Vásquez Alfaro

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores
Co-Director de tesis

Dr. David Cervantes Vásquez
Co-Director de tesis

Miembros del comité

Dr. Heriberto Márquez Becerra

Dr. Bonifacio Alejandro Can Uc



Dr. Sergio Fuentes Moyado
Coordinador del Posgrado en Nanociencias

Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

Mónica Mayté Vásquez Alfaro © 2019

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.

Resumen de la tesis que presenta **Mónica Mayté Vásquez Alfaro** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Síntesis y caracterización físicoquímica del $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb$ para su aplicación en lámparas de estado sólido de luz blanca

Resumen aprobado por:

Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores
Director de tesis

Dr. David Cervantes Vásquez
Co-director de tesis

Este trabajo consistió en la síntesis y caracterización físicoquímica del material luminiscente $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb$ (YSO:Ce,Tb), el cual consta en una red cristalina de pirosilicato de itrio con incorporación de iones de dos tierras raras (Ce^{3+} y Tb^{3+}), para su aplicación en generación de luz blanca en lámparas de estado sólido. Cabe mencionar que las propiedades luminiscentes de este material han sido poco reportadas, por lo que resulta interesante su estudio. El material fue sintetizado por el método de síntesis por combustión. Además, fue sometido a diversos tratamientos térmicos a $1200^\circ C$ por intervalos de tiempo de 2h y 4h, y a $1400^\circ C$ por 2 h, en tres series de materiales diferentes. Las fases cristalinas obtenidas para el tratamiento térmico de $1200^\circ C$ fueron una combinación de al menos dos silicatos de itrio que están asociados a fases cristalinas $X_2-Y_2SiO_5$ y $\alpha-Y_2Si_2O_7$. Estas fases cristalinas corresponden a las tarjetas cristalográficas JCPDS 036-1476 y JCPDS 038-0223, respectivamente. En el caso de los materiales sometidos a un tratamiento térmico a $1400^\circ C$ por 2 horas, aparece la fase β del $Y_2Si_2O_7$ asociada a la tarjeta cristalográfica JCPDS 00-038-044. Los espectros de emisión de fotoluminiscencia mostraron una banda ancha de emisión azul (340-440 nm) correspondiente a los iones de Ce y una emisión verde (550 nm) bien definida debida a los iones de Tb, ambas emisiones provenientes del YSO:Ce,Tb de manera simultánea al ser excitadas con una radiación de longitud de onda de 305 nm o de 360 nm. Es importante resaltar que se logró el aumento en la intensidad luminiscente del YSO:Ce,Tb a través de un recubrimiento de sílice sobre las partículas de YSO:Ce,Tb. Esta mejora se pudo verificar por medio de mediciones de eficiencia cuántica de fluorescencia, las cuales mostraron un aumento de 30 puntos porcentuales, yendo de un valor de 11.98 para el material sin recubierta hasta 41.74 para el material con cubierta de SiO_2 .

Palabras clave: Pirosilicato de Itrio, luminiscencia, tierras raras, luz blanca, eficiencia cuántica.

Abstract of the thesis presented by **Mónica Mayté Vásquez Alfaro** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanosciences.

Synthesis and physical-chemical characterization of $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb$ for its application in solid state white light lamps

Abstract approved by:

Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores
Thesis Director

Dr. David Cervantes Vásquez
Thesis Director

This work consisted in the synthesis and physical-chemical characterization of the luminescent material $Y_2Si_2O_7: Ce, Tb$ (YSO: Ce, Tb), which is a crystalline network of yttrium silicate with the incorporation of two rare earths (Ce^{3+} and Tb^{3+} ions), for its application in generation of white light in solid state lamps. It should be mentioned that the luminescent properties of this material have been little studied, so its study is interesting. The material was synthesized by the combustion synthesis method and it was annealed at 1200°C for 2h and 4 h time intervals, and 1400°C for 2 h, for three different material series. The crystalline phases obtained, for the annealed of 1200°C were a combination of at least two yttrium silicates that are associated with the crystallographic phases of the $X_2-Y_2SiO_5$ and the $\alpha-Y_2Si_2O_7$. These crystalline phases corresponds to the JCPDS 036-1476 and the JCPDS 038-0223 cards, respectively. The β phase of $Y_2Si_2O_7$ associated with crystallographic card JCPDS 00-038-044 appears when the material was annealed at 1400°C for 2 hours. The photoluminescence emission spectra showed a broad band of blue emission (340-440 nm) corresponding to the Ce ions and a well-defined green emission (550 nm) due to the Tb ions, both simultaneous emissions from the YSO: Ce, Tb when it was excited with radiation wavelength of 305 nm or 360 nm. It is important to note that the increase in the luminescent intensity of the YSO:Ce,Tb was achieved with silica-type coating on the particles of YSO:Ce,Tb. This improvement was observed by fluorescence quantum efficiency measurements, which showed an increase of 30 percentage points, going for a value of 11.98 for the uncoated material to 41.74 for the material with SiO_2 cover.

Keywords: Itrium pyrosilicate, luminescence, rare earth, white light, quantum efficiency.

Dedicatoria

...a mi familia, por su infinito apoyo en todo momento.

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica de Educación Superior de Ensenada (CICESE) y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México por darme la oportunidad de estudiar un posgrado y crecer profesionalmente.

A la Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño (FIAD) de la Universidad Autónoma de Baja California (UABC) por facilitarme el acceso a laboratorios de síntesis de materiales y de caracterización por difracción de rayos X.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca recibida para realizar mi maestría.

A mi director de tesis Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores por darme la oportunidad de ser parte de su equipo de trabajo y estar siempre en disposición de brindarme su apoyo.

Al Dr. David Cervantes Vásquez por sus consejos y comentarios que me fueron de gran utilidad en mi trabajo de investigación y por todo el apoyo brindado como Co-director de tesis.

Al Dr. Heriberto Márquez Becerra por ser parte de mi comité de tesis y por el apoyo brindado para la realización de este trabajo.

Al Dr. Bonifacio Alejandro Can Uc por sus consejos y disponibilidad en revisión de este trabajo.

Al Dr. Leonel Cota Araiza, anterior coordinador del posgrado en Nanociencias, por sus consejos y apoyo durante el comienzo de mi formación.

Al Dr. Sergio Fuentes Moyado, actual Coordinador del posgrado en Nanociencias, por contribuir en mi formación profesional.

A la Psic. Laura Rosales Vásquez por su amistad, sus consejos y apoyo durante toda mi formación profesional.

A Francisco Ruiz Medina por el apoyo técnico en la adquisición de las imágenes por microscopía electrónica de transmisión.

A la Dra. Eunice Vargas viveros por el apoyo técnico en la adquisición de los difractogramas de rayos-X.

Al ing, Israel Gradilla por el apoyo técnico en la toma de imágenes de microscopía electrónica de barrido.

A la Dra. Rufina Hernández Martínez, M. en C. Dolores Sarracino, Citlali Romero, Norma Fuentes e Ivonne Best, de la dirección de estudios de posgrado del CICESE, por su apoyo y disponibilidad en todos los trámites académicos durante mi estancia en el CICESE.

A mi madre, María Teresa Alfaro Cázarez, por brindarme su apoyo en todo momento y no dejarme olvidar quién soy y de dónde vengo.

A mis padres, Tomas Vásquez Palacios, por siempre escucharme y ser un fuerte apoyo en mi vida.

A mi hermano Daniel Alejandro Villegas Alfaro por sus palabras de aliento para seguir siempre adelante.

A Rafael Quiroz por darme ánimos día a día y acompañarme a lo largo de este posgrado.

A Moisés Chávez, Alberto Riesgo, María Riesgo, Karen Peraza, Alan Navarrete, Mónica Blanco, Carolina Montaña, Alejandra Chacón y Andrea Rodríguez quienes han sido mi familia en Ensenada, siempre dándome ánimos para levantarme y seguir adelante ante cualquier obstáculo.

A Leonardo Báez, Juan Burruel, Bianca Meneses, Alejandro Vejar y Alejandra Monroy, porque a pesar de que nos separa la distancia siempre he contado con sus buenos consejos y por ser mis confidentes.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	iii
Resumen en inglés.....	iv
Dedicatorias.....	v
Agradecimientos.....	vi
Lista de figuras.....	x
Lista de tablas.....	xiii
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1. Algunos parámetros importantes para dispositivos de generación de luz blanca.....	1
1.2. Evolución de los sistemas de iluminación.....	2
1.3. Optimización en lámparas de estado sólido.....	4
1.3.1. Beneficios económicos.....	7
Capítulo 2. Antecedentes.....	9
2.1. Redes cristalinas de silicatos en el desarrollo de materiales luminiscentes.....	10
2.2 Pirosilicato de Itrio.....	11
2.3 Incorporación de sílice en la mejora de las propiedades luminiscentes.....	21
Capítulo 3. Hipótesis y objetivos del trabajo de investigación.....	23
3.1 Hipótesis.....	23
3.2 Objetivos.....	23
3.2.1 Objetivo general.....	23
3.2.2 Objetivos específicos.....	23
Capítulo 4. Metodología.....	24
4.1 Reactivos.....	24
4.2 Síntesis de $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb$ por el método de combustión.....	24
4.3 Recubrimiento con Sílice.....	25
Capítulo 5. Resultados y discusión.....	26
5.1 Estructura cristalina.....	26

5.2 Propiedades fotoluminiscentes.....	30
5.2.1 Espectros de excitación.....	30
5.2.2 Espectros de emisión.....	33
5.3 Eficiencia cuántica.....	38
5.4 Morfología.....	39
Capítulo 6. Conclusiones.....	44
Literatura citada.....	45

Lista de figuras

Figura 1 Representación aproximada de la temperatura con el color de emisión (Fillipo-Rugeles, Cano-Garzón, & Chavez- Osorio, 2010).....	1
Figura 2 Diagrama de las tecnologías de fuentes de iluminación artificial a través del tiempo.....	3
Figura 3 Características de diferentes sistemas de iluminación.	4
Figura 4 Esquemas de dispositivos de emisión de luz blanca basados en la emisión combinada de LEDs y materiales luminiscentes (George et al., 2013).....	5
Figura 5 Esquema de la transferencia de energía del Ce^{3+} , que actúa como sensibilizador hacia el Tb^{3+} ..	10
Figura 6 Patrón de XRD donde se muestra que en su mayoría el material consiste de α - $Y_2Si_2O_7$ (JCPDS 38-0223) (Lu, Zhang, & Zhang, 2010).....	12
Figura 7 Imagen de SEM. Aglomerados de $Y_2Si_2O_7:Eu^{3+}$ (Lu et al., 2010).	12
Figura 8 a) Espectro de excitación del $Y_2Si_2O_7:Eu^{3+}$ b) Espectro de emisión del $Y_2Si_2O_7:Eu^{3+}$ (Lu et al., 2010).....	13
Figura 9 Patrón de XRD del silicato de itrio con diferentes tratamientos térmicos (Karar & Chander, 2005).....	14
Figura 10 Imagen de TEM del silicato de Itrio encapsulado con sílicetérmicos (Karar & Chander, 2005). 14	
Figura 11 Espectros de emisión del silicato de Itrio dopado con cerio con diferentes tratamientos térmicos (Karar & Chander, 2005)	15
Figura 12 Patrones de difracción de rayos X del $Y_2Si_2O_7:Ce$ (1%) con diferentes tratamientos térmicos (Marciniak et al., 2010).....	16
Figura 13 Espectros de a) emisión y b) excitación del $Y_2Si_2O_7:Ce$ (1%) con diferentes tratamientos térmicos (Marciniak et al., 2010).....	16
Figura 14 Patrón de XRD de los polvos horneados a 900, 950, 1100 y 1400°C (Hreniak et al., 2004).	17
Figura 15 Imágenes de SEM de los polvos de $Y_2Si_2O_7:Tb^{3+}-SiO_2$ con tratamiento térmico de a) 950°C, b) 1100°C y c) 1400°C (Hreniak et al., 2004).....	18
Figura 16 Espectros de excitación y emisión del $Y_2Si_2O_7:Tb^{3+}-SiO_2$, respectivamente, con diferentes tratamientos térmicos (Hreniak et al., 2004).	18
Figura 17 Patrón de XRD del material preparado (Akino et al., 2015).	19
Figura 18 Imagen de SEM del material preparado (Akino et al., 2015).....	19
Figura 19 Espectro de emisión con cada una de las concentraciones de Tb^{3+} (Akino et al., 2015).....	20
Figura 20 Espectro de excitación con cada una de las concentraciones de Ce^{3+} con 2% de Tb^{3+} (Akino et al., 2015).	21

Figura 21 Ejemplo de estructura “Core Shell” que consiste en un núcleo interior y una coraza externa...	21
Figura 22 Patrones de XRD de las muestras con tratamiento térmico de 1200°C por 4 horas.	27
Figura 23 Patrones de XRD de las muestras con tratamiento térmico de 1400°C por 2 horas.	27
Figura 24 Comparación de los patrones de XRD con la misma concentración de tierras raras pero con diferente tratamiento térmico.	28
Figura 25 Patrones de XRD de las muestras de $Y_2Si_2O_7:Ce(0.75\%),Tb(3\%)$ con tratamiento térmico de 1400°C por 2 horas con cubierta de Sílice a diferentes concentraciones (0.005 M-0.5 M).	29
Figura 26 Patrones de XRD de las muestras de $Y_2Si_2O_7:Ce(0.75\%),Tb(4\%)$ con tratamiento térmico de 1400°C por 2 horas con cubierta de SiO_2 a diferentes concentraciones (0.005 M - 0.5 M).	30
Figura 27 Espectros de excitación a longitud de emisión de a) 400 nm y b) 430 nm del $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb$ al variar las concentraciones de Tb(3% y 4%) y el tratamiento térmico(1200°C 2h, 1200°C 4h y 1400°C 2h).	31
Figura 28 Espectros de excitación a longitud de onda de emisión de a) 400 nm y b) 430 nm del $Y_2Si_2O_7:Ce(0.75\%),Tb(3\%)$ con tratamiento térmico de 1400°C por 2 horas con las diferentes concentraciones de SiO_2	32
Figura 29 Espectros de excitación a longitud de onda de emisión de a) 400 nm y b) 430 nm del $Y_2Si_2O_7:Ce(0.75\%),Tb(4\%)$ con tratamiento térmico de 1400°C por 2 horas con las diferentes concentraciones de SiO_2	33
Figura 30 Espectros de emisión con una longitud de excitación de a) 305 nm y b) 360 nm del $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb$ al variar las concentraciones de Tb(3% y 4%) y el tratamiento térmico(1200°C 2h, 1200°C 4h y 1400°C 2h).	34
Figura 31 Espectros de emisión a longitud de excitación de a) 305 nm y b) 360 nm del $Y_2Si_2O_7:Ce(0.75\%),Tb(3\%)$ con tratamiento térmico de 1400°C por 2 horas con las diferentes concentraciones de SiO_2	35
Figura 32 Espectros de emisión al excitar con una radiación con una longitud de onda de a) 305 nm y b) 360 nm del $Y_2Si_2O_7:Ce(0.75\%),Tb(4\%)$ con tratamiento térmico de 1400°C por 2 horas.	36
Figura 33 Espectros de emisión del $Y_2Si_2O_7:Ce(0.75\%),Tb(3\%)$ y del $Y_2Si_2O_7:Ce(0.75\%),Tb(4\%)$ sometidas a las diferentes concentraciones de sílice utilizando radiaciones de excitación con una longitud de onda de 305 nm y de 360 nm.	37
Figura 34 Comparación de valores de eficiencia cuántica de las muestras con diferentes concentración de iones de Tb (3% y 4%) en función de la concentración molar de sílice incorporada durante el proceso de recubrimiento, en comparación con las muestras sin recubrimiento.	39
Figura 35 Imágenes de SEM con x5000 a) $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb(0.75\%,3\%)$ y b) $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb(0.75\%,4\%)$, ambas muestras con tratamiento térmico de 1400°C por 2 horas.	40
Figura 36 Imagen de SEM con x5000 de la muestra de a) $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb(0.75\%,3\%)$ y b) $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb(0.75\%,3\%)$ con recubierta de sílice a 0.5M.	41

Figura 37 Espectros EDS a) $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb(0.75\%,3\%)$ con tratamiento térmico de $1400^\circ C$ por 2 horas y b) el mismo material con recubierta de SiO_2	41
Figura 38 Imágenes de TEM de la muestra de $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb(0.75\%,3\%)$ con tratamiento térmico de $1400^\circ C$ por 2 horas.	42
Figura 39 Imagen de TEM de la muestra de $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb(0.75\%,3\%)$ con tratamiento térmico de $1400^\circ C$ por 2 horas con recubierta de SiO_2 a 0.5M.....	43
Figura 40 Imágenes de TEM de la muestra de $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb(0.75\%,3\%)$ con tratamiento térmico de $1400^\circ C$ por 2 horas con recubierta de SiO_2 a 0.5M.	43

Lista de tablas

Tabla 1 Análisis de las tecnologías de iluminación (Hidalgo M., 2013).....	7
--	---

Capítulo 1. Introducción

Comúnmente la iluminación artificial es algo tan cotidiano en la vida de las personas que suele pasar desapercibida su importancia. Es tan importante que se utiliza como un parámetro fundamental que ayuda a medir el estado y el modo de funcionamiento de una sociedad, como la economía, el modelo energético e incluso el estado de bienestar de sus habitantes (Gago & Fraile, 2012). Es difícil concebir nuestra vida y nuestra sociedad sin tecnología de iluminación artificial.

1.1. Algunos parámetros importantes para dispositivos de generación de luz blanca

En la actualidad los dispositivos de generación de luz aún pueden ser mejorados a través de su análisis y estudio. Para esto es necesario diseñar sistemas de iluminación artificial que emitan radiación luminosa con características específicas para ser considerada luz de buena calidad. Por lo general, la luz generada por un sistema de iluminación se caracteriza por tres parámetros (Alvarez Bayona et al., 2014; Chamorro-Posada, Martín-Gil, Martín-Ramos, & Navas-Gracia, 2009; George, Denault, & Seshadri, 2013):

- 1) Eficiencia luminosa (lúmenes/Watts): Flujo luminoso o luz visible por unidad de potencia eléctrica.
- 2) Índice del rendimiento del color (llamado CRI por sus siglas en inglés): Medida de la capacidad de una fuente luminosa para reproducir el color “verdadero” de los objetos iluminados por la misma. Una bombilla incandescente, tiene valores de CRI próximos a 100. Para aplicaciones de iluminación en interiores se requiere que la fuente de iluminación tenga un valor mínimo de CRI de 70.
- 3) Temperatura de color correlacionada (llamada CCT por sus siglas en inglés): Temperatura de un cuerpo negro ideal correspondiente a la tonalidad de la fuente de luz. Para una lámpara incandescente el CCT es de aproximadamente 2700 K, lo que se conoce como un “blanco cálido” y suele ser el valor deseado para la iluminación de interiores aunque puede variar según la aplicación deseada. En la figura 1 se muestra el valor aproximado de CCT a la correspondiente tonalidad de un cuerpo negro ideal.



Figura 1 Representación aproximada de la temperatura con el color de emisión (Fillipo-Rugeles, Cano-Garzón, & Chavez- Osorio, 2010).

Las lámparas de colores "blanco cálido" (2700 K a 3000 K) proporcionan un color similar al de las lámparas incandescentes, algo amarilla en apariencia. Las lámparas "blanca", "blanca neutra" o "blanco medio" (3500 K a 4400 K) producen una luz blanca pura, más blanca que la de una lámpara incandescente. Las lámparas blanco frío, llamadas también "luz día" (hasta 6500 K) emiten un blanco con tendencia notable hacia el azul.

1.2. Evolución de los sistemas de iluminación

Los seres humanos dependen de la luz para el desarrollo de prácticamente todas sus actividades. Con ello, el uso de luz artificial ha brindado la oportunidad de realizar dichas actividades en ambientes cerrados con poca iluminación o en el transcurso de la noche donde la iluminación natural es casi nula (Padilla G., 2015).

Por otra parte, se puede definir una lámpara como un convertidor de energía. Aunque pueda realizar funciones secundarias, su principal propósito es la transformación de energía eléctrica en radiación electromagnética con longitudes de onda correspondientes al visible. En este sentido, existen muchas maneras de crear luz, pero el método normalmente utilizado en la iluminación general es la conversión de energía eléctrica en luz visible (Alvarez Bayona et al., 2014).

El desarrollo de los sistemas de iluminación artificial comenzó en 1879 con la lámpara incandescente, sin embargo, este tipo de lámparas transforman aproximadamente el 85% de la energía eléctrica en calor, mientras que solo el 15% se aprovecha como luz visible. A mediados del siglo XX se introdujo la lámpara de fluorescencia de manera comercial. Después se desarrolló la lámpara de descarga de alta intensidad (HID, por sus siglas en inglés) como una variante de las lámparas de fluorescencia (Cervantes-Vásquez, 2014). A finales del siglo XX, aumenta la conciencia de los problemas ambientales en la población a nivel global.

Debido a lo anterior, factores como el mejor aprovechamiento de las materias primas escasas, el reciclaje y la continua preocupación por el consumo de energía (sobre todo de la generada a partir de combustibles fósiles) influyen en el diseño de las lámparas actuales. La iluminación eléctrica ofrece muchas ventajas en comparación con la luz generada por gas o aceite (sistemas típicos de iluminación anterior a la lámpara incandescente) como la estabilidad de la luz, el escaso mantenimiento, la mayor seguridad que supone

tener encendida una fuente sin flama y la ausencia de subproductos de combustión (Alvarez Bayona et al., 2014).

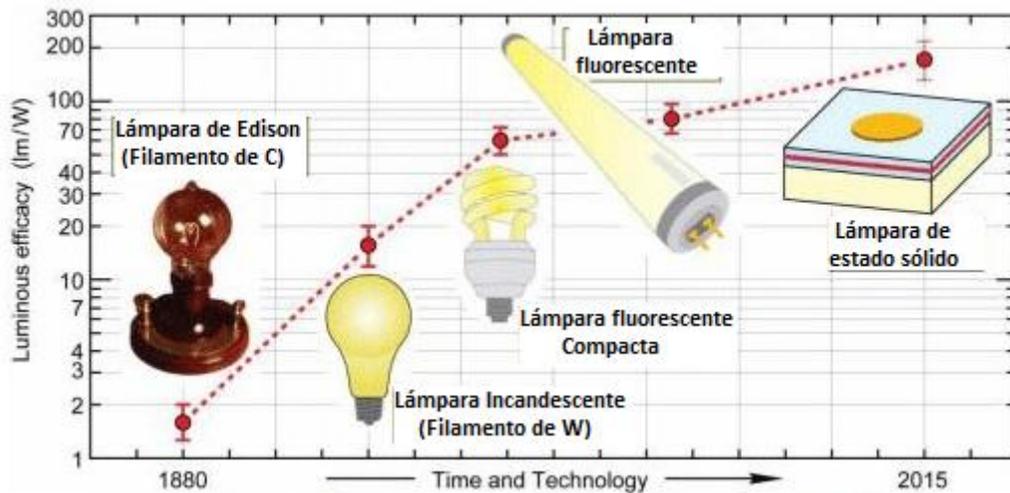


Figura 2 Diagrama de las tecnologías de fuentes de iluminación artificial a través del tiempo.

Desde diciembre de 1879, mes en el que Thomas Alba Edison presentó ante la sociedad neoyorquina el primer modelo de lámpara incandescente comerciable (basado en un filamento de carbono), ha surgido un gran interés en la optimización de la iluminación artificial. Es a partir de ese momento que la iluminación eléctrica empieza a ganar importancia ya que hasta ese entonces la iluminación se basaba principalmente en la combustión.

A partir de entonces, se han propuesto distintas tecnologías para llevar a cabo el alumbrado artificial tanto de interiores como de exteriores, como se puede ver en la figura 2. Entre ellas, además de la tecnología impulsada por Edison que está basada en el fenómeno de termorradiación y cuya mejora posterior a nivel de eficacia luminosa ha sido muy moderada debido a las limitaciones técnicas de su principio de funcionamiento. Por otra parte, cabe destacar dos saltos tecnológicos acontecidos a lo largo del siglo XX. El primero, es la aparición de distintas versiones de lámparas basadas en el fenómeno de electroluminiscencia, cuya tecnología no ha cesado de ser mejorada desde sus inicios durante las dos primeras décadas de dicho siglo. El segundo salto tecnológico es el reciente desarrollo de la tecnología LED para su aplicación en sistemas de iluminación, con valores de eficiencia luminosa que ha pasado en pocos años de apenas unos lúmenes por watt a alcanzar niveles, en algunos modelos de lámparas comerciales,

cercanos a los 110 lm/W, y de hasta 300 lm/W en prototipo de laboratorio. Otro punto importante que esta tecnología es considerada una alternativa mucho más duradera (figura 3).

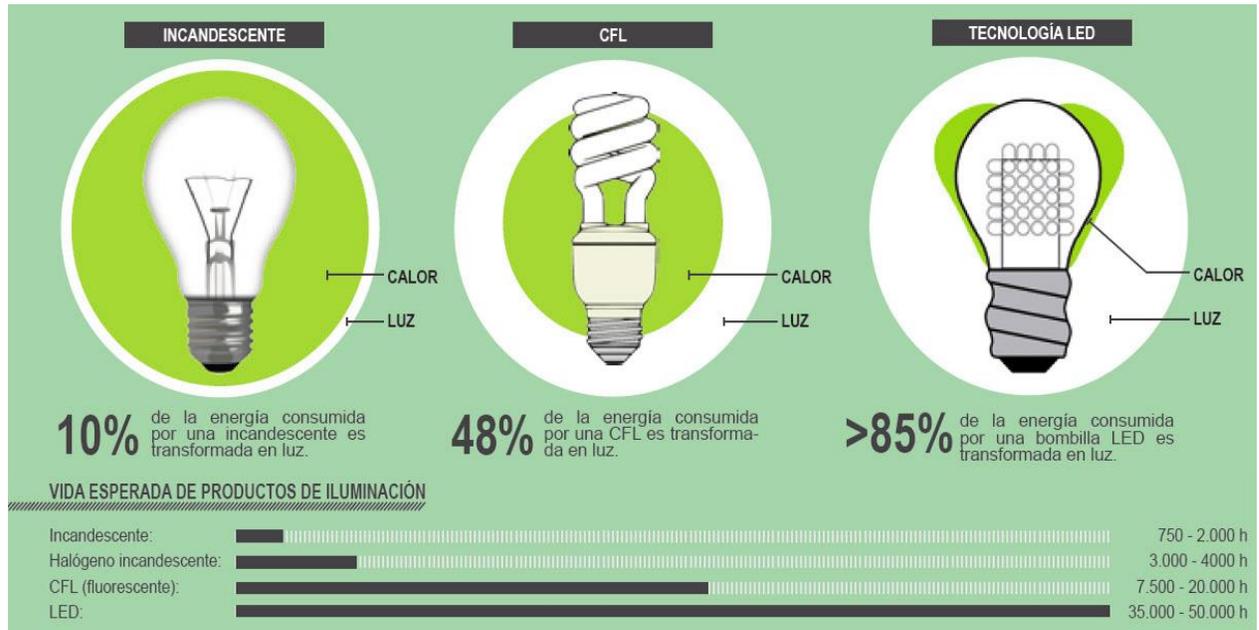


Figura 3 Características de diferentes sistemas de iluminación.

1.3. Optimización en lámparas de estado sólido

La electroluminiscencia es la conversión directa de energía eléctrica en luz, sin necesidad de un paso intermedio como la descarga en un gas o como el calentamiento de un material. Los dos mecanismos a través de los cuales ocurre la excitación en este proceso son: la recombinación de portadores de carga en ciertos semiconductores y mediante la excitación de materiales luminiscentes. Los LEDs y los paneles electroluminiscentes son ejemplos de fuentes de luz basadas respectivamente en estos fenómenos (Costa M., 2010).

El LED, "light emitting diode" ó diodo emisor de luz, es un componente eléctrico semiconductor que pertenece a la familia de los diodos. El tipo de semiconductor es p-n. La adición de impurezas selectivas a un cristal semiconductor puede producir un exceso de electrones libres en la banda de conducción (Costa M., 2010). Los LEDs ofrecen grandes ventajas, al convertir de manera eficiente y directa la energía eléctrica en luz (George et al., 2013). La tecnología de LEDs, aplicada a la iluminación artificial ofrece ventajas como:

sistemas de iluminación que ocupan menos espacio, mejor calidad de luz y colores más nítidos al poder controlar la luminosidad por zonas, además de bajar los costos del consumo de energía alrededor de un 40% (Fillipo-Rugeles et al., 2010).

En la década de 1970 ya se habían desarrollado nuevos materiales luminiscentes que irradiaban luz roja, azul y verde por separado y en combinación simultánea producían luz blanca. El ajuste de las proporciones dio lugar a toda una gama de coloraciones diferentes, todas ellas con similares y excelentes propiedades de reproducción del color (Alvarez Bayona et al., 2014). Mediante el uso de materiales luminiscentes y el desarrollo de LEDs que emiten en longitudes de onda correspondientes al azul con emisión intensa se ha logrado comercializar las lámparas de estado sólido que generan luz blanca (George et al., 2013). Por lo que los LEDs de alta luminosidad están permitiendo crear un sin número de aplicaciones de iluminación comercial (Fillipo-Rugeles et al., 2010). Estos dispositivos están proliferando en todo el mundo y cada vez reemplazan en mayor medida a las lámparas incandescentes y fuentes de luz fluorescente (George et al., 2013). Un LED difiere tanto de una lámpara incandescente como la de una de descarga. Además, no incluye ningún filamento como las incandescentes, que pueden romperse o quemarse, ni electrodos como la mayoría de las lámparas de descarga. (Costa M., 2010).

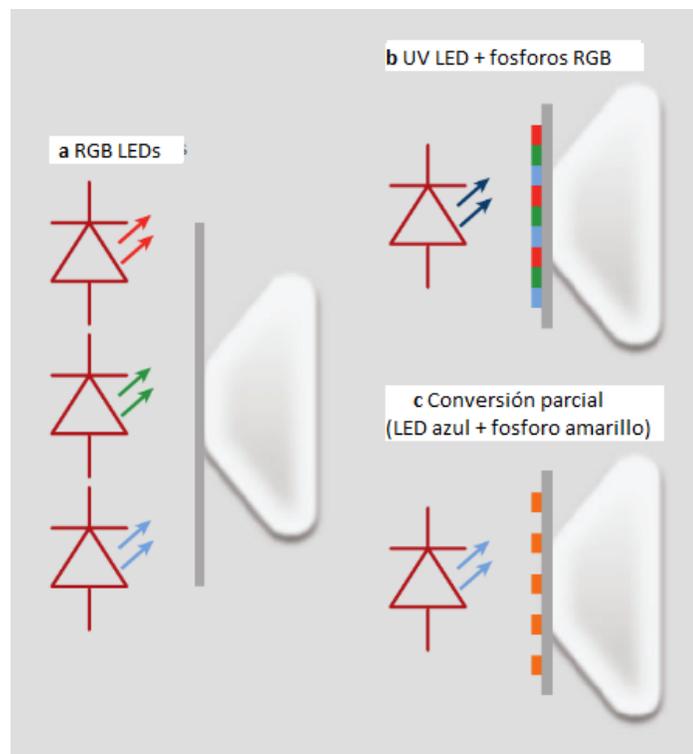


Figura 4 Esquemas de dispositivos de emisión de luz blanca basados en la emisión combinada de LEDs y materiales luminiscentes (George et al., 2013).

De acuerdo con la teoría tricromática, cualquier color se origina de la combinación de los colores primarios rojo, verde y azul (Pridmore, 2011), Este principio también es aplicable a las emisiones luminiscentes. Entre los esquemas propuestos para el diseño de lámparas de estado sólido de emisión de luz blanca, se tienen los mostrados en la figura 4. Estos consisten en diferentes arreglos donde se combinan LEDs y materiales luminiscentes. También, en la figura 4a, se muestra el arreglo llamado RGB que consiste en el arreglo de tres LEDs, los cuales emiten en azul, verde y rojo. La combinación de éstas tres emisiones genera luz blanca (George et al., 2013). En la figura 4b, se muestra el sistema de iluminación que consiste de un LED que emite en el UV, y éste excita a uno, dos o tres materiales luminiscentes, los cuales al combinar su emisión generan luz blanca; este arreglo presenta una mayor eficiencia que el caso anterior, representando una solución de iluminación más económica. Sin embargo, actualmente las lámparas tienen un costo elevado. En el último caso, figura 4c, se muestra el arreglo llamado de conversión parcial, donde se utiliza un LED que emite en el azul el cual excita a un material luminiscente que emite longitudes de onda correspondientes al amarillo (570-590 nm) de este modo su combinación resulta en luz blanca; este arreglo presenta un valor bajo del parámetro CRI, sin embargo, también presenta mayor eficiencia comparado con los dos arreglos descritos anteriormente. (Alvarez Bayona et al., 2014).

En el caso de las lámparas de estado sólido, conseguir luz blanca con un CRI alto, generalmente requiere el uso de dos o más materiales luminiscentes con emisión a diferentes longitudes de onda. Otra alternativa es co-dopando una única estructura cristalina huésped, o apiladas en múltiples capas emisoras. Por la naturaleza de estos arreglos se tiene la flexibilidad de ajustar la temperatura de color controlando las intensidades relativas de los emisores utilizados (Chamorro-Posada et al., 2009). Las mezclas de dos o tres colores permiten producir una amplia variedad de tonalidades (Fillipo-Rugeles et al., 2010). Además, se obtiene un buen balance entre el rendimiento de color y la eficiencia luminosa (~300 lm/W) (Cervantes-Vásquez, 2014).

En general, las lámparas de estado sólido ofrecen una mayor eficiencia, vidas laborales más largas y elimina elementos tóxicos en sus partes constituyentes. Estas son ventajas enormes sobre las lámparas fluorescentes, que contienen mercurio como parte de sus constituyentes, y a su vez representa una gran ventaja ambiental (George et al., 2013).

1.3.1. Beneficios económicos

Actualmente, se destina una enorme cantidad de recursos tanto económicos como humanos desde los sectores público y privado al desarrollo, implementación y mantenimiento de nuevos equipos e instalaciones de iluminación, así como en la renovación de las ya existentes (Gago & Fraile, 2012). En la década de 1970 aumentó el precio del petróleo y los costos energéticos se convirtieron en una parte importante de los costos de explotación. El mercado demandaba sistemas de iluminación que produjesen la misma cantidad de luz con un menor consumo eléctrico, por lo que se buscó el perfeccionamiento del diseño de lámparas para la iluminación (Alvarez Bayona et al., 2014). Es por esto que la introducción de una nueva tecnología en sistemas de iluminación artificial se justifica, fundamentalmente, en la obtención de valores más altos de eficiencia energética que los sistemas actuales de iluminación. O bien, se puede justificar la introducción de un nuevo modelo de iluminación al conservar la calidad de los dispositivos de iluminación actuales, pero reduciendo el gasto económico (Gago & Fraile, 2012).

Tipo de Luminaria	Eficiencia (Lm/W)	Vida útil (h)	Costo (pesos)
Halógeno	14.00	1,000	30
Fluorescente compacta	60.00	8,000	47
LED	61.76	50,000	116

Tabla 1 Análisis de las tecnologías de iluminación (Hidalgo M., 2013).

En la tabla 1 se muestra la comparación entre diferentes sistemas de iluminación a través de la eficiencia (Lm/W), la vida útil (h) y el costo (pesos mexicanos) entre las lámparas de halógeno, fluorescentes compactas y de LEDs. Se puede observar que la tecnología LED presenta una mayor eficiencia y una vida útil notablemente más larga, sin embargo, el costo para adquisición de una lámpara LED es mayor que los otros dos tipos de tecnologías de iluminación. Entonces, de manera general se puede decir que las lámparas de estado sólido presentan una mayor eficiencia reduciendo los costes de consumo energético, instalación y mantenimiento (Alvarez Bayona et al., 2014; Hidalgo M., 2013).

Las investigaciones se han enfocado en el desarrollo de materiales luminiscentes o en la combinación de ellos para generar luz blanca (Akino, Gubarevich, Kitamoto, Odawara, & Wada, 2015), en donde se ha encaminado hacia materiales que puedan ser activados con radiación UV de longitud de onda larga. Por lo

tanto, es aquí donde la investigación en materiales toma gran importancia ya sea para el desarrollo de nuevos materiales luminiscentes que cumplan con las propiedades y necesidades requeridas en la actualidad o para la mejora de los materiales ya existentes (Cervantes-Vásquez, 2014; Marciniak, Hreniak, Dobrowolska, & Zych, 2010).

En resumen, de acuerdo a los costos, la eficiencia energética, el control y las características amigables con el medio ambiente de los sistemas de iluminación artificial de estado sólido (Flores, Gutierrez, Cervantes, Chacon, & Hirata, 2017), se puede afirmar que la tecnología de lámparas de estado sólido será la fuente de iluminación que ocupe la mayor parte del mercado a nivel mundial (Akino et al., 2015).

En éste trabajo se estudiará las propiedades luminiscentes del $Y_2Si_2O_7$ co-dopado con Ce^{3+} y Tb^{3+} , además de realizar una cubierta con SiO_2 y estudiar cómo se modifican las propiedades luminiscentes mediante el estudio de la eficiencia cuántica.

Capítulo 2. Antecedentes

El fenómeno de fotoluminiscencia se produce cuando la radiación de excitación correspondiente al UV (100 - 400 nm) es absorbida por un sólido y reemitida a una longitud de onda diferente. Cuando la radiación reemitida está dentro del espectro visible, el proceso se denomina fluorescencia o fosforescencia (Alvarez Bayona et al., 2014).

El estudio y desarrollo de materiales fotoluminiscentes, también llamados fósforos, representa una industria de rápido crecimiento debido a que estos tienen una amplia gama de aplicaciones (Cervantes-Vásquez, Contreras, & Hirata, 2013; Chamorro-Posada et al., 2009; Tsao, 2004). El desarrollo de los LEDs de color azul (450 -500 nm) con alta intensidad luminosa fue posible gracias al trabajo de Nakamura y colaboradores a mediados de la década de 1990, desarrollando LEDs de clase candela de alto brillo azul. Los LEDs a base de (In,Ga)N de doble heteroestructura fueron un gran avance en la iluminación de estado sólido (George et al., 2013).

En la actualidad, la generación de fuentes de estado sólido que emiten luz blanca es un área de investigación de gran importancia. Los diodos emisores de luz (LED) se consideran la fuente de la próxima generación de luz e iluminación general. Además, el desarrollo iluminación artificial de luz blanca ha tenido un gran avance debido al desarrollo de la tecnología de semiconductores basada en nitruro de galio (Flores et al., 2017).

Los diodos emisores de luz blanca ofrecen la posibilidad de una iluminación de estado sólido eficiente, segura y confiable (Flores et al., 2017). Los dispositivos con éstas longitudes de onda de activación en el intervalo de longitud de onda del UV largo (300-400 nm) y / o radiación azul prometen ser la nueva generación de sistemas de iluminación artificial (Cervantes-Vásquez et al., 2013).

Entre los materiales que se han estudiado, y tienen estas longitudes de onda de activación, se encuentran óxidos, silicatos, aluminatos y nitruros que al incorporarles iones metálicos, en particular iones de tierras raras, presentan propiedades luminiscentes (Akino et al., 2015; Cervantes-Vásquez, 2014; Chen, Zhu, Guo, Li, & Ge, 2018).

2.1. Redes cristalinas de silicatos en el desarrollo de materiales luminiscentes

Los sistemas de silicatos dopados con tierras raras son de gran importancia en la ciencia y la tecnología moderna. Originalmente se estudiaron debido a un interés en materiales para la aplicación en láseres y en materiales luminiscentes de alta energía (Akino et al., 2015; Nikl, Niž, Ruzicka, Cannas, & Yanagida, 2011). Para el caso particular de los silicatos de itrio, resultan ser muy buenas redes anfitrionas para ser dopadas con tierras raras, en sustitución de los iones Y^{3+} , que emitan longitudes de ondas en el intervalo del visible al tener transiciones de electrones en las bandas f-f, como para d-f. (Marciniak, Hreniak, Dobrowolska, & Zych, 2010)

Los silicatos de itrio dopados con iones de Ce y de Tb se usan ampliamente como materiales luminiscentes por su emisión en longitudes de onda correspondientes al azul (340-440 nm) y al verde (543 nm), respectivamente. La emisión verde se atribuye a la transición del estado electrónico 5D_4 al estado $^7F_j(j=6,5,4,3)$ en el ion Tb^{3+} . Al co-dopar con Ce^{3+} y Tb^{3+} , el Ce^{3+} actúa como un sensibilizador debido a la transferencia de energía desde el estado 5d del ion Ce^{3+} al estado 5D_4 del ion Tb^{3+} (Akino et al., 2015; Cervantes-Vásquez, 2014). De esta manera al exponer un material co-dopado con iones de Ce y de Tb a la radiación de excitación del Ce ocurre una transferencia de energía del Ce hacia el Tb provocando que emitan simultáneamente (Figura 5).

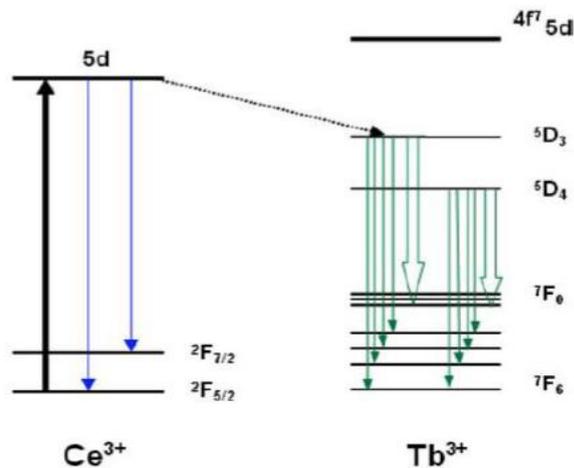


Figura 5 Esquema de la transferencia de energía del Ce^{3+} , que actúa como sensibilizador hacia el Tb^{3+} .

Las propiedades luminiscentes de los ortosilicatos dopados con tierras raras se mencionaron por primera vez a principios de los ochenta en el estudio que trata con el $Gd_2SiO_5:Ce$ (Nikl et al., 2011). A partir de ese

momento empezó una carrera por mejorar los sistemas de iluminación artificiales logrando mejorar de manera exponencial la eficiencia de las lámparas de estado sólido. Esta carrera continúa hasta la actualidad con un panorama favorable a futuro.

2.2 Pirosilicato de Itrio

Los compuestos de silicato de itrio muestran un polimorfismo extenso y constituyen ejemplos claros de transiciones de fase reconstructiva (Becerro & Escudero, 2004), por lo cual es necesario continuar con el estudio de estos materiales. De los sistemas de silicatos, el ortosilicato de itrio dopado con tierras raras, $Y_2SiO_5:RE$, es el más estudiado (Leonyuk et al., 1999). Por otro lado, el pirosilicato de itrio ha sido poco estudiado, sin embargo se han encontrado que presenta buenas propiedades luminiscentes (Akino et al., 2015). Desafortunadamente, el desarrollo de este material se ha visto entorpecido por las variedades de polimorfos que presenta. El punto de fusión del pirosilicato de itrio ($Y_2Si_2O_7$) es de hasta $1775^\circ C$ y puede tener potenciales aplicaciones estructurales de alta temperatura. Las fases cristalinas para este material presentan una gran variedad de polimorfos con el aumento de la temperatura en el intervalo de $1225^\circ C$ a los $1535^\circ C$ (γ , α , β , γ , y δ , posiblemente z) y la estricta relación estequiométrica para las materias primas (Sun, Zhou, Wang, & Li, 2007). Estas estructuras polimorfas conducen naturalmente a emisiones policromáticas originadas por iones colocados en diferentes sitios de simetría. Por lo tanto, el principal desafío es la preparación de ésta composición como material de una sola fase (Marciniak et al., 2010).

Las partículas de $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb$ se pueden utilizar para diversas aplicaciones, especialmente por sus propiedades luminiscentes. La transferencia de energía desde el ion Ce^{3+} al ion Tb^{3+} se observa debido a que el co-dopaje con Ce^{3+} aumentó la emisión verde típica del ion Tb^{3+} , generadas debido a las transiciones de 5D_4 a 7F_j (Akino et al., 2015).

A continuación, se mencionan algunos trabajos que reportan las propiedades luminiscentes del pirosilicato de itrio dopado con tierras raras.

2.2.1 Pirosilicato de Itrio dopado con Eu^{3+} .

En el trabajo de Shaozhe, Lu et al, en 2010, se sintetizó pirosilicato de itrio dopado con Eu^{3+} por el método de sol-gel. El material obtenido fue llevado a un tratamiento térmico de 1300°C por 2.5 h. El patrón de difracción de rayos X (Figura 6) muestra que en su mayoría se obtuvo una estructura cristalina correspondiente a la fase α de pirosilicato de itrio (JCPDS 38-0223).

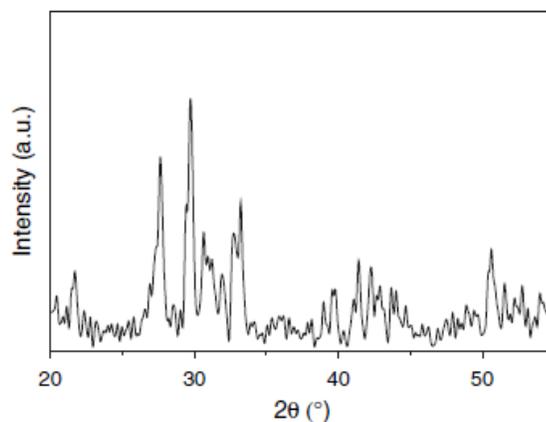


Figura 6 Patrón de XRD donde se muestra que en su mayoría el material consiste de $\alpha\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (JCPDS 38-0223) (Lu, Zhang, & Zhang, 2010).

Para analizar la morfología del material obtenido, se obtuvieron imágenes por SEM. En la figura 7 es posible observar que se obtuvieron aglomerados con un tamaño aproximado de 60 nm.

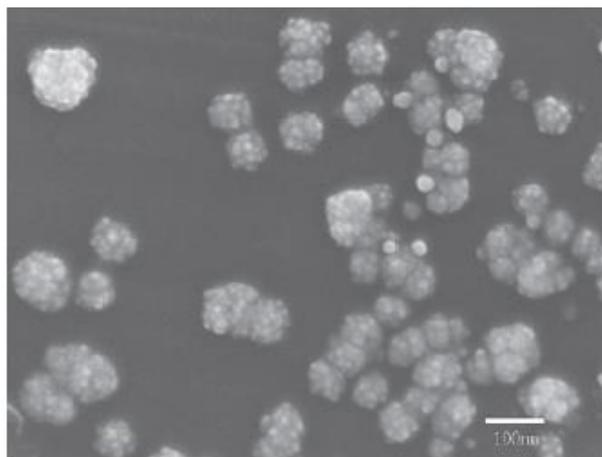


Figura 7 Imagen de SEM. Aglomerados de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ (Lu et al., 2010).

Los resultados del análisis de los espectros de emisión y excitación (Fig. 8) indicaron que el Eu^{3+} es excitado con radiación ultravioleta de longitud de onda corta (225-265 nm), mostrando una señal luminiscente correspondiente al rojo, con un pico de emisión de intensidad máxima situado alrededor de 615 nm. Se monitorearon los picos de emisión de las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ y se obtuvieron los espectros de excitación.

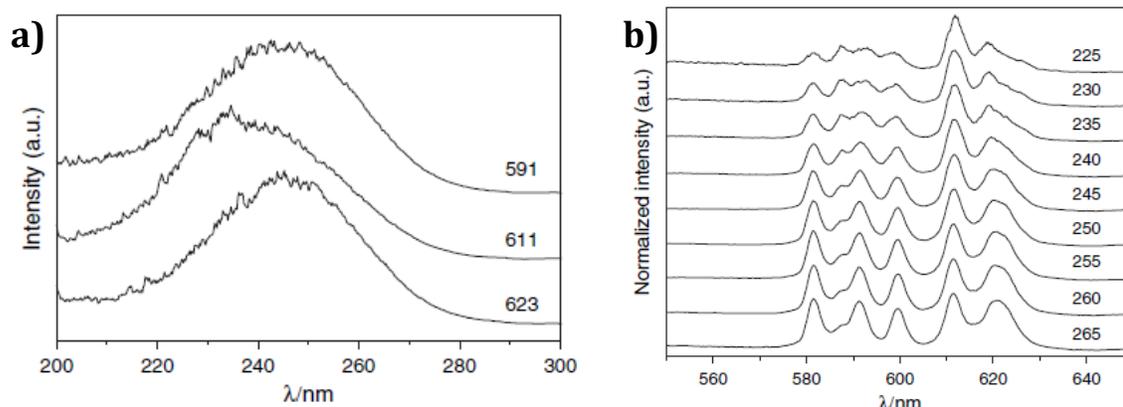


Figura 8 a) Espectro de excitación del $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ **b)** Espectro de emisión del $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ (Lu et al., 2010).

2.2.2 Pirosilicato de Itrio dopado con Ce^{3+} .

En este apartado se presentan dos trabajos que utilizan pirosilicato de itrio como red cristalina huésped para depositar impurezas de Ce^{3+} .

En el primer trabajo (Karar & Chander, 2005) se sintetizó pirosilicato de Itrio dopado con 1% de Cerio con recubrimiento de nanocristales de sílice, y aplicando diferentes tratamientos térmicos: 700°C por 1 hora, 850°C por 1 hora y 850°C por 2 horas. Se caracterizó la estructura cristalina, la morfología y las propiedades luminiscentes del material sintetizado.

La estructura cristalina del material sintetizado fue caracterizada mediante un estudio de XRD, donde al comparar los patrones de difracción obtenidos, véase figura 9, es posible observar que en la muestra con tratamiento térmico de 700°C por 1 hora se obtiene un material amorfo. Mientras que al aumentar la temperatura a 850°C (en ambos casos, 1 y 2 horas) se puede observar que el material adopta una estructura cristalina que corresponde a una mezcla de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (JCPDS 20-1416), Y_2SiO_5 (JCPDS 21-1461) y SiO_2 (JCPDS 12-708).

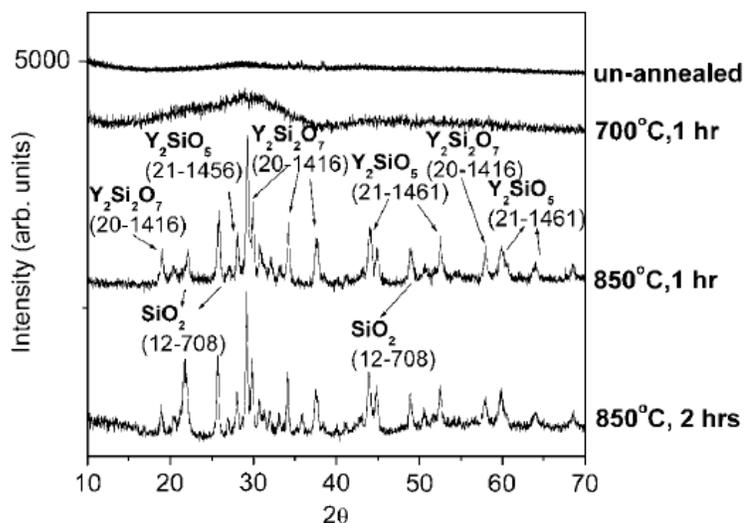


Figura 9 Patrón de XRD del silicato de itrio con diferentes tratamientos térmicos (Karar & Chander, 2005).

La figura 10 muestra una imagen tomada mediante TEM donde se puede observar que se tienen partículas de aproximadamente 100 nm y se aprecia por contraste la recubierta con SiO_2 .

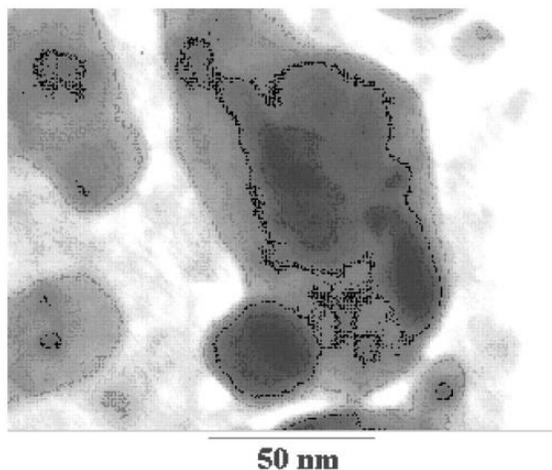


Figura 10 Imagen de TEM del silicato de Itrio encapsulado con sílicetérmicos (Karar & Chander, 2005).

Uno de los principales propósitos de esta investigación fue caracterizar las propiedades luminiscentes del material, para esto el material sintetizado fue caracterizado por fotoluminiscencia a través de la toma de su espectro de emisión para relacionar los efectos luminiscentes que se obtienen al variar la temperatura y tiempo del tratamiento térmico. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 11 donde es posible

observar que al aumentar la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico se obtienen señales con mayor intensidad.

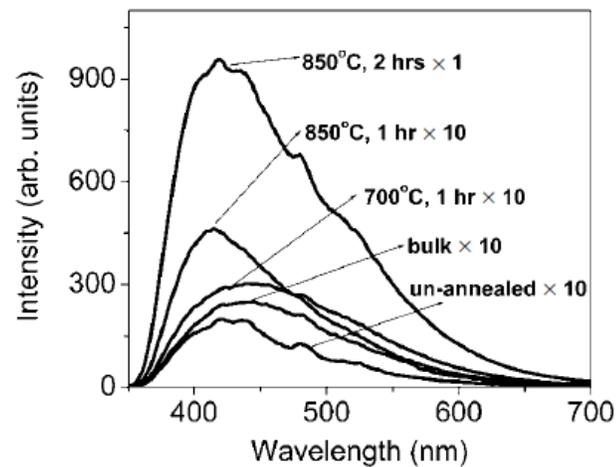


Figura 11 Espectros de emisión del silicato de Itrio dopado con cerio con diferentes tratamientos térmicos (Karar & Chander, 2005)

En el segundo trabajo de investigación (Marciniak et al., 2010) el equipo de Marciniak sintetizó pirosilicato de Itrio dopado con 1% de Cerio mediante el método de sol-gel usando los siguientes tratamientos térmicos durante 4 horas: 800°C, 900°C, 950°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C y 1400°C.

La estructura cristalina del material sintetizado fue analizada mediante la técnica de XRD. En la figura 12 es posible observar que a 950°C y temperaturas menores de tratamiento térmico el material obtenido es amorfo. A partir de los 1000°C es apreciable una estructura cristalina que corresponde a la fase α - $Y_2Si_2O_7$ (JCPDS 38-0223) y conforme se va aumentando la temperatura van apareciendo nuevos picos y al llegar a la temperatura de 1400°C es posible observar que la mayoría de los picos corresponden a la fase β - $Y_2Si_2O_7$ (JCPDS 38-0440).

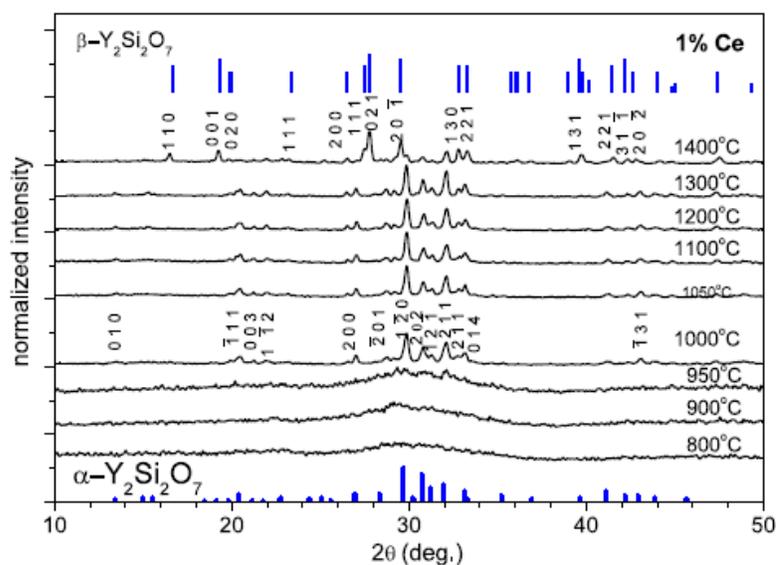


Figura 12 Patrones de difracción de rayos X del $Y_2Si_2O_7:Ce$ (1%) con diferentes tratamientos térmicos (Marciniak et al., 2010)

En la figura 13a se puede observar que en los espectros de emisión que se tiene un ligero corrimiento hacia el azul en las señales obtenidas aumentar la temperatura del tratamiento térmico. Mientras que en los espectros de excitación es posible observar que hay dos picos importantes de excitación alrededor de 305nm y 350nm los cuales van variando según el tratamiento térmico aplicado.

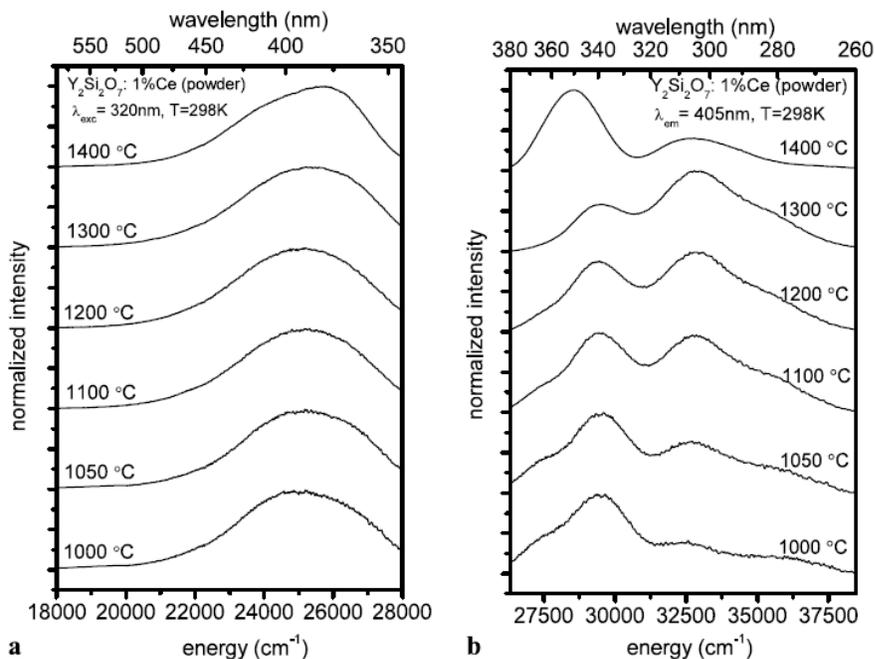


Figura 13 Espectros de a) emisión y b) excitación del $Y_2Si_2O_7:Ce$ (1%) con diferentes tratamientos térmicos (Marciniak et al., 2010)

Los espectros observados se pueden asignar a la emisión de Ce^{3+} que ocupa los sitios cristalográficos en el $\alpha\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (muestra preparada a las temperaturas de 1000–1200°C) y en $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (muestra preparada a 1400°C) (Marciniak et al., 2010).

2.2.3 Pirosilicato de Itrio dopado con Tb^{3+} .

En 2004 un equipo de investigación de Polonia (Hreniak et al., 2004) realizaron un estudio del $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ dopado con 1% de Tb^{3+} sintetizándolo mediante el método sol-gel y posteriormente se hizo el depósito de este material en un cerámico de sílice. Se utilizaron los siguientes tratamientos térmicos: 900°C, 950°C, 1100°C y 1400°C, cada uno durante 4 horas.

De igual modo, para analizar la estructura cristalina del material obtenido se caracterizó mediante XRD, donde es posible observar que en el material con un tratamiento térmico de 900°C es amorfo. Por el contrario, los materiales con un tratamiento térmico de 950°C, o con mayor temperatura, presentan estructura cristalina. Las muestras con tratamiento térmico de 950°C, así como las de 1100°C corresponden a la fase $\alpha\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (JCPDS 38-0223), mientras que la muestra con el tratamiento térmico de 1400°C corresponden a una mezcla de silicatos de itrio: $\text{X2-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (JCPDS 36-1476) y $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (JCPDS 38-0440).

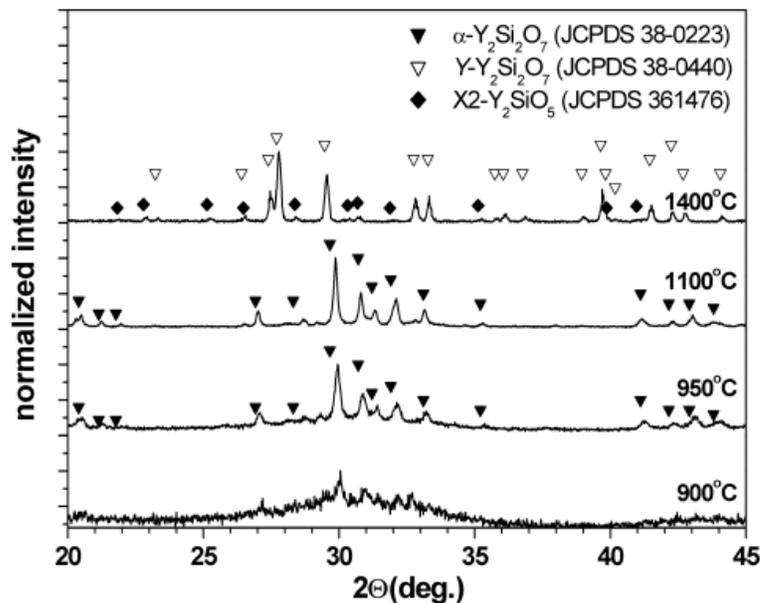


Figura 14 Patrón de XRD de los polvos horneados a 900, 950, 1100 y 1400°C (Hreniak et al., 2004).

Se tomaron imágenes de SEM del material sintetizado a los diferentes tratamientos térmicos y posteriormente fueron depositados en cerámicos de sílice (ver figura 15), es posible observar que conforme aumenta la temperatura del tratamiento térmico la superficie granular se vuelve más robusta.

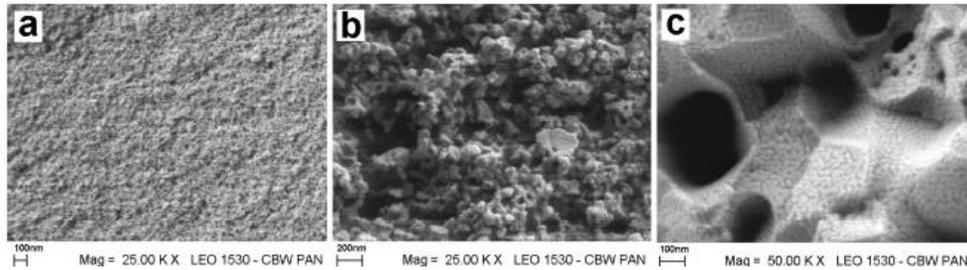


Figura 15 Imágenes de SEM de los polvos de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}\text{-SiO}_2$ con tratamiento térmico de a) 950°C, b) 1100°C y c) 1400°C (Hreniak et al., 2004).

A continuación se analizan las propiedades luminiscentes. En la figura 16 es posible observar los espectros de emisión y de excitación obtenidos, según los diferentes tratamientos térmicos aplicados. Se observa que al aumentar la temperatura del tratamiento térmico el espectro de excitación presenta un corrimiento al rojo al tener una longitud de emisión en 542.4 nm. Por otra parte, el espectro de emisión fue obtenido al utilizar una longitud de onda de excitación de 266 nm y es posible observar que la posición de los picos de emisión aparecen sin corrimientos y solo varían en intensidad.

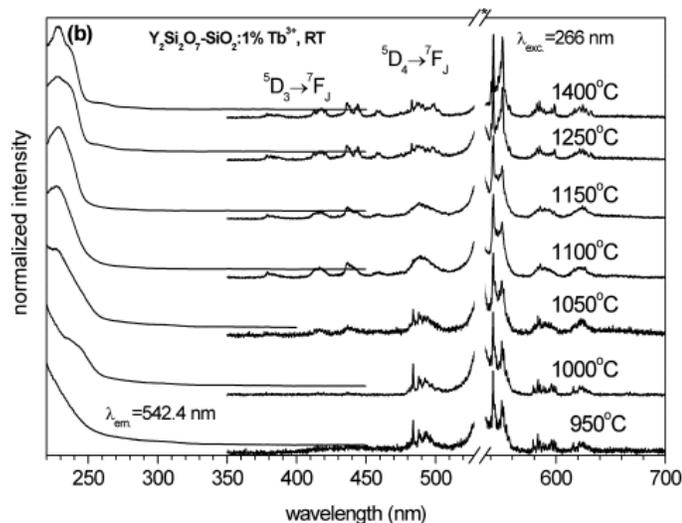


Figura 16 Espectros de excitación y emisión del $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}\text{-SiO}_2$, respectivamente, con diferentes tratamientos térmicos (Hreniak et al., 2004).

2.2.4 Pirosilicato de Itrio co-dopado con Ce^{3+} y Tb^{3+} .

En 2015 Akino y sus colaboradores sintetizaron $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb$ mediante el método de micelado inverso y se reportó solo un tratamiento térmico de $1000^\circ C$ por 1 hora. En cuanto a estructura cristalina se obtuvo una mezcla de $Y_2Si_2O_7$ (JCPDS 48-1623) y como sub-producto se encontró una fase de Y_2SiO_5 . Esto se muestra en la figura 17.

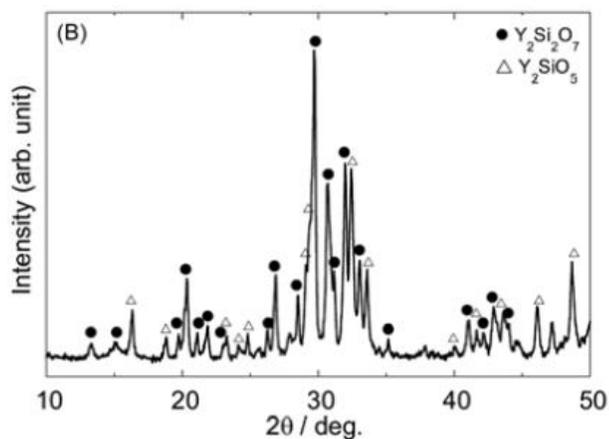


Figura 17 Patrón de XRD del material preparado (Akino et al., 2015).

En la figura 18 se muestra una imagen obtenida mediante SEM donde es posible ver que se tienen aglomerados de aproximadamente 500nm.

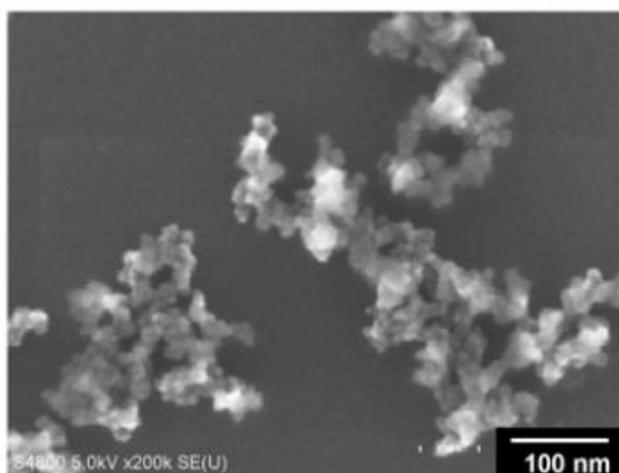


Figura 18 Imagen de SEM del material preparado (Akino et al., 2015).

Para estudiar las propiedades luminiscentes del $Y_2Si_2O_7$ se comenzó dopando solo con Tb variando la concentración de 1% a 3%. En la figura 19 se puede ver el espectro de emisión con las diferentes concentraciones de Terbio. En todos los casos se observa que los picos permanecen en las mismas posiciones, siendo la muestra con una concentración de 2% de Tb la que presenta una señal de mayor intensidad.

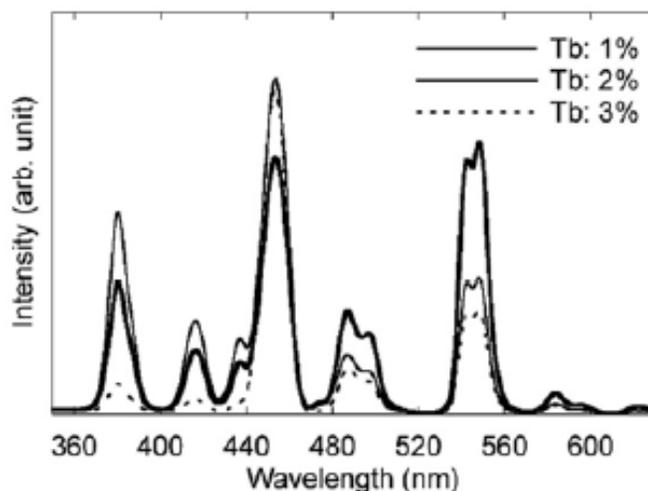


Figura 19 Espectro de emisión con cada una de las concentraciones de Tb^{3+} (Akino et al., 2015).

Posteriormente, se le agregaron impurezas de Cerio variando la concentración de 0% a 15%. Estos resultados se pueden ver en la figura 20. Al analizar dicha figura vemos que aparecen los picos característicos del Tb, ubicados en 487, 543, 584 y 622nm (Akino et al., 2015). Además de ahora mostrar el pico correspondiente al Ce. De nueva cuenta vemos que los picos de emisión correspondientes al terbio se mantienen en la misma posición solo variando la intensidad según aumenta la concentración de Ce. El pico correspondiente al Ce además de aumentar su intensidad al aumentar la concentración de Ce, también se observa un ligero corrimiento al rojo.

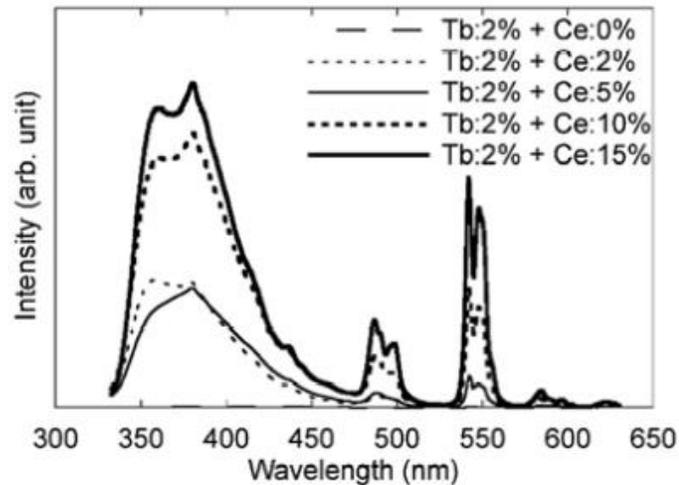


Figura 20 Espectro de excitación con cada una de las concentraciones de Ce^{3+} con 2% de Tb^{3+} (Akino et al., 2015).

2.3 Incorporación de sílice en la mejora de las propiedades luminiscentes

La sílice es una de las sustancias más abundantes de la corteza terrestre cuyas propiedades fisicoquímicas la han convertido desde tiempos remotos en un material de gran importancia tecnológica (García, Paje, Llopis, & Villegas, 2000). En la literatura se han reportado trabajos en donde se han desarrollado recubrimientos a base de sílice, con el propósito de mejorar las propiedades luminiscentes (Akino et al., 2015; Cervantes-Vásquez et al., 2013; Chen et al., 2018).

Se ha tratado de mejorar las propiedades ópticas, como el índice de refracción y el coeficiente de extinción, incorporando otro tipo de materiales (óxido de titanio, óxido de estaño, óxido de zirconio) en conjunto con la sílice a través del crecimiento de bicapas o de multicapas de estos materiales (Li, Huang, & Ding, 2011).

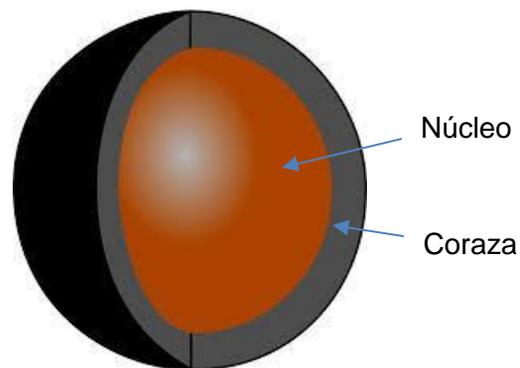


Figura 21 Ejemplo de estructura “Core Shell” que consiste en un núcleo interior y una coraza externa.

Otra aplicación de la sílice es en la mejora de las propiedades luminiscentes a través del desarrollo de las denominadas estructuras “core-shell” que consisten en un núcleo recubierto con un material distinto al del núcleo. Donde la configuración más común está compuesta por un núcleo de un material luminiscente recubierto por sílice (Chen et al., 2018). Entonces, se ha reportado que el papel que juega el recubrimiento de sílice es el de estabilizar la superficie del material luminiscente, lo que conlleva a la mejora de las propiedades luminiscentes (Cervantes-Vásquez, 2014; Li et al., 2011).

Es fundamental llevar a cabo una buena caracterización óptica de los recubrimientos de sílice pura, tanto para analizar sus posibles efectos sobre las propiedades ópticas finales del material compuesto, como para estudiar la relación de la microestructura con dichas propiedades ópticas (García et al., 2000).

Capítulo 3. Hipótesis y objetivos del trabajo de investigación

3.1 Hipótesis

El $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ con incorporación de iones de tierras raras y recubiertas con sílice, presenta alta eficiencia cuántica al ser excitado con radiación UV de longitud de onda larga.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo general

Obtención de partículas de pirosilicato de itrio con propiedades luminiscentes que sean excitadas con luz ultravioleta de longitud de onda larga para su aplicación en lámparas de estado sólido de generación de luz blanca.

3.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar partículas de pirosilicato de itrio con la incorporación de iones de Ce^{3+} y Tb^{3+} .
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas y luminiscentes del material sintetizado.
- Recubrir las partículas de pirosilicato de itrio con sílice.
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas y luminiscentes del material sintetizado y recubierto con sílice.
- Determinar los valores de eficiencia cuántica.

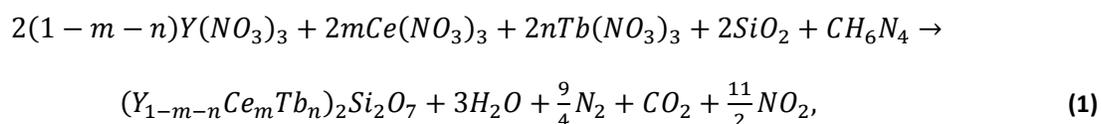
Capítulo 4. Metodología

4.1 Reactivos

Los reactivos que se utilizaron para la síntesis del $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb$ fueron los siguientes: $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.9%, Alfa Aesar), $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.99%, Alfa Aesar), $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (99.9%, Aldrich), fumed SiO_2 (99.8%, Aldrich), y carbohidracida como combustible (98+%, Alfa Aesar). Además para el recubrimiento se utilizó sílice coloidal LUDOX® AM-30 (suspensión de SiO_2 en agua al 30%, Aldrich).

4.2 Síntesis de $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb$ por el método de combustión

La síntesis por combustión es de gran interés, ya que es un método sencillo, rápido y económico. Este método de síntesis consiste en una reacción exotérmica violenta entre los reactivos y un combustible (Hirata, Perea, Tejeda, Gonzalez-Ortega, & McKittrick, 2005; Sánchez García, 2017). La estequiometría de la reacción efectuada fue la siguiente:



donde m corresponde a la concentración deseada de Ce, mientras que n corresponde a la concentración deseada de Tb. Una vez pesadas las cantidades estequiométricas de los reactivos, de acuerdo con la ecuación química anterior, los reactivos se disuelven en 25 ml de agua desionizada. La mezcla se mantiene en agitación constante por 15 minutos a temperatura ambiente. Una vez que se obtiene una mezcla homogénea, el recipiente que contiene el material es introducido a una mufla precalentada a 600°C, esto con el fin de asegurar que la carbohidracida haga combustión. Después de la síntesis por combustión las muestras son polvos de color naranja pálido. Posteriormente, las muestras son sometidas a un tratamiento térmico entre 1200 y 1400°C. Después del tratamiento térmico las muestras son polvos blancos, lo cual nos indica que hubo un cambio en la estructura del material.

En esta serie de materiales sintetizado, se dejó fija la concentración de impurezas de Ce en 0.75%, mientras que se varió la concentración de impurezas de Tb en 3% y 4%. Por otro lado, también se varió la

temperatura y tiempo del tratamiento térmico: 1200°C por 2 horas, 1200°C por 4 horas y 1400°C por 2 horas.

4.3 Recubrimiento con Sílice

Las partículas de YSO:Ce,Tb fueron sometidas a un proceso de recubrimiento con sílice con el fin de evaluar el impacto en las propiedades luminiscentes. Este proceso consistió en depositar nanopartículas de sílice sobre la superficie del material luminiscente a partir de una suspensión coloidal de sílice (Cervantes-Vásquez, 2014).

Debido a que el $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb$ con tratamiento térmico de 1400°C por 2 horas resultó con mayor intensidad luminiscente, estas fueron las muestras sometidas al proceso de cubierta con sílice. El recubrimiento se logró al dispersar 0.3 g de la muestra en 100ml de agua desionizada y enseguida se agregó la sílice coloidal. Para tener un control del contenido de sílice en la dispersión se utilizaron diferentes concentraciones molares de sílice en la disolución en un intervalo de 0.005M a 0.5M. La mezcla se mantuvo en agitación por 12 horas. Como paso siguiente, la muestra se centrifugó a 6000 RPM por 10 minutos; para, posteriormente retirar el sobrenadante y realizar tres lavados con etanol. Después el sólido recuperado fue secado a 210°C por 12 horas. Finalmente el material obtenido fue sometido a un tratamiento térmico a 1400°C por 2 horas.

Capítulo 5. Resultados y discusión

El propósito de este trabajo fue obtener un material luminiscente que pueda ser utilizado en lámparas de estado sólido para la generación de luz blanca de alto índice de rendimiento de color. La red cristalina base fue el $Y_2Si_2O_7$ con incorporación de iones de Ce^{3+} y iones de Tb^{3+} en sustitución de iones de Y^{3+} . Además, se buscó mejorar la eficiencia cuántica de este material a través de un recubrimiento de sílice.

5.1 Estructura cristalina

La estructura cristalina de la serie de materiales obtenidos fue determinada en un difractómetro de rayos X (XRD por sus siglas en inglés). Los patrones de difracción de rayos-X se obtuvieron utilizando un difractómetro de polvos marca Bruker, modelo D2 Phaser, aplicando un potencial para la radiación correspondiente a un ánodo de cobre con $\lambda=1,54 \text{ \AA}$; el intervalo 2θ medido comprendió de 10 a 80° . Para el análisis, el procesamiento y la comparación de los datos obtenidos se utilizó el software DRXWin 2.2 en conjunto con la Base de Datos CreaFit 2.2.

El primer análisis consistió en verificar el impacto en los diferentes tratamientos térmicos en la estructura cristalina de los materiales. En la figura 22 se muestra los patrones de difracción obtenidos de las muestras con un tratamiento térmico de 1200°C por 4 horas. Al analizar estas muestras se encontró que en su mayoría este material consiste en las fases $X_2-Y_2SiO_5$ (JCPDS 036-1476) y $\alpha-Y_2Si_2O_7$ (JCPDS 038-0223). En la figura 23 se muestran los patrones de difracción de los materiales con un tratamiento térmico de 1400°C por 2 horas. En esta figura se puede observar que el material también presenta las fases $X_2-Y_2SiO_5$ (JCPDS 036-1476), $\alpha-Y_2Si_2O_7$ (JCPDS 038-0223), además de aparecer la fase β del $Y_2Si_2O_7$ (JCPDS 00-038-044). En las figuras 22 y 23 se puede ver que al variar la concentración de impurezas de Terbio los picos de los patrones de difracción no varían su posición, lo que indica que la estructura cristalina no se ve afectada por la concentración de las impurezas.

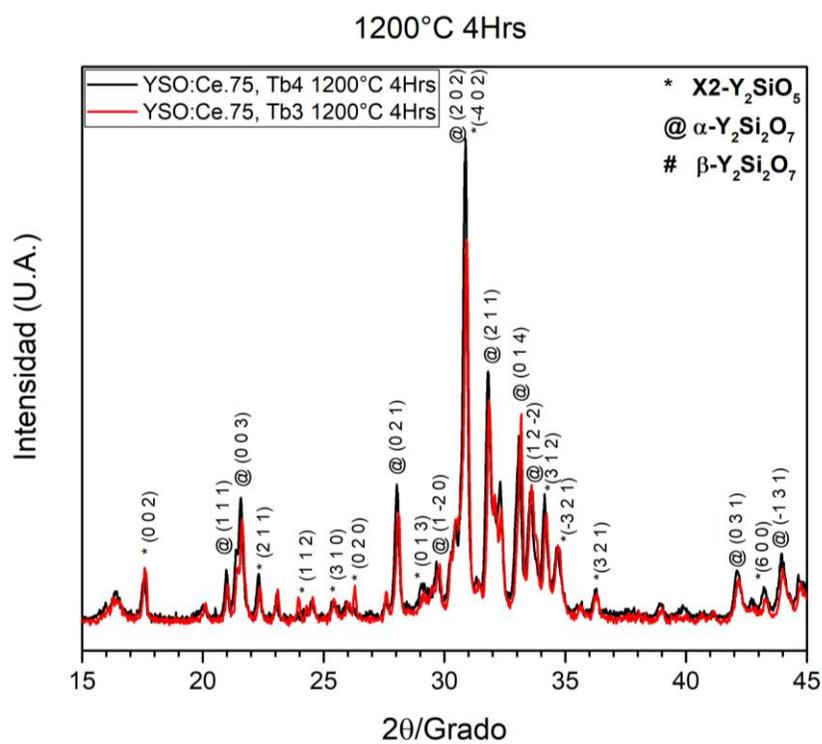


Figura 22 Patrones de XRD de las muestras con tratamiento térmico de 1200°C por 4 horas.

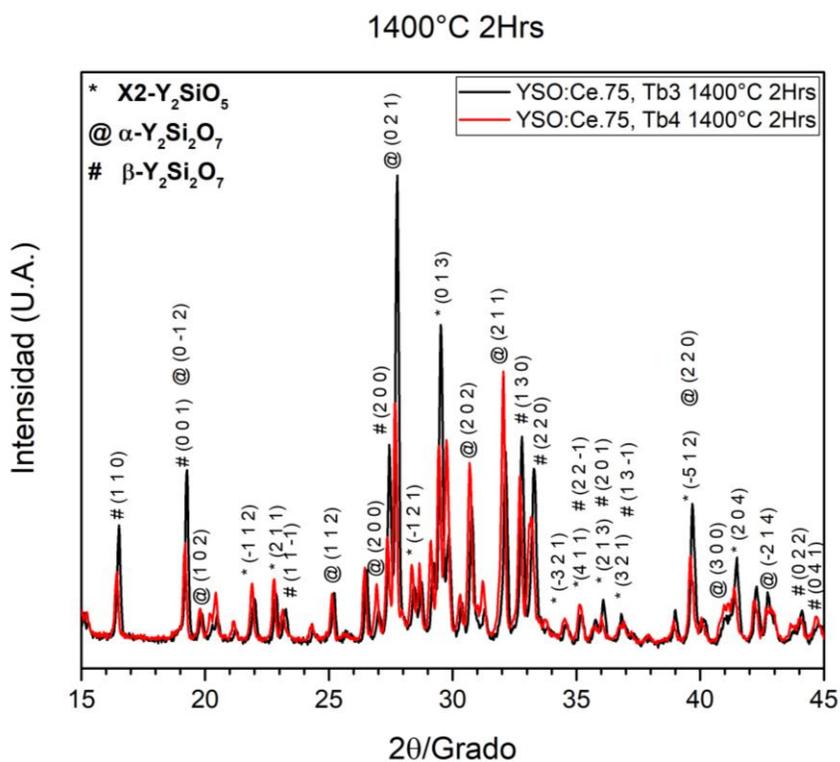


Figura 23 Patrones de XRD de las muestras con tratamiento térmico de 1400°C por 2 horas.

Adicionalmente, en la figura 24 se presentan las comparaciones de las muestras con las mismas concentraciones de impurezas pero con diferentes tratamientos térmicos. En estas gráficas se puede observar que al variar el tratamiento térmico la estructura cristalina del material se modifica, esto tiene como consecuencia variaciones en las propiedades luminiscentes del material debido a que los centros de simetría de la estructura cristalina se desplazan (Marciniak et al., 2010), esto se detallará en la siguiente sección de este trabajo.

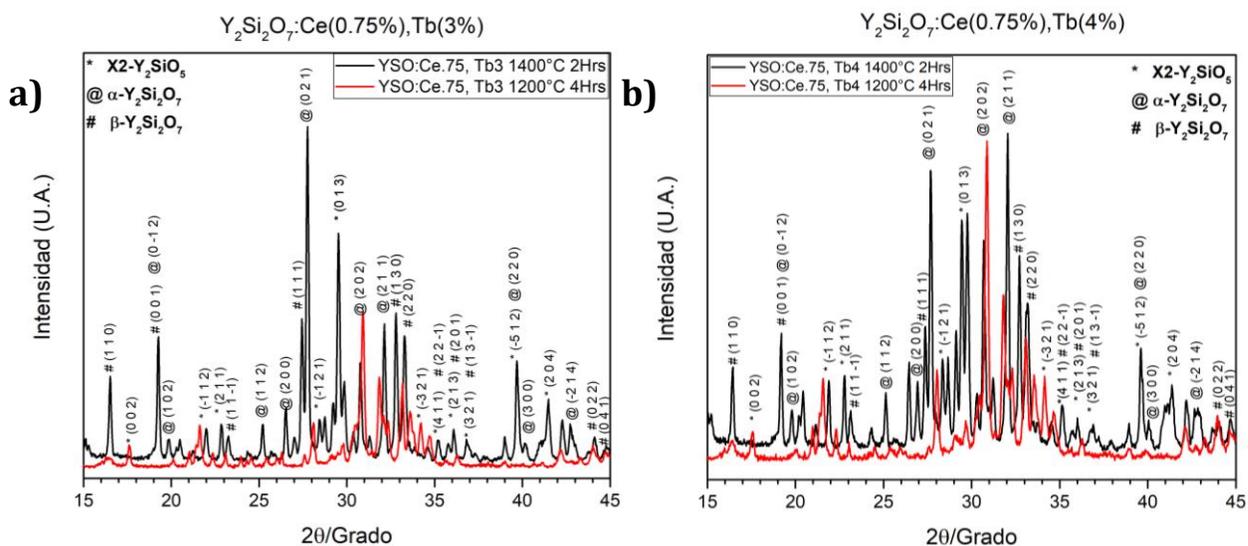


Figura 24 Comparación de los patrones de XRD con la misma concentración de tierras raras pero con diferente tratamiento térmico.

También, se analizaron las muestras que fueron sometidas a un tratamiento térmico de 1400°C por 2 horas y, que además, fueron recubiertas con SiO₂. En la figura 25 se muestran los patrones de XRD del sistema Y₂Si₂O₇:Ce(0.75%),Tb(3%) con cubierta de sílice donde se puede observar que la estructura cristalina del material sintetizado no varía según la concentración de sílice que le fue agregada. En general se puede observar que la posición de los picos de los patrones de difracción no cambian, sin embargo, respecto al material que no tiene cubierta se observa que los patrones del material con cubierta de sílice presentan una mayor intensidad en los picos correspondientes a las fases α-Y₂Si₂O₇ (JCPDS 038-0223) y β-Y₂Si₂O₇ (JCPDS 00-038-044).

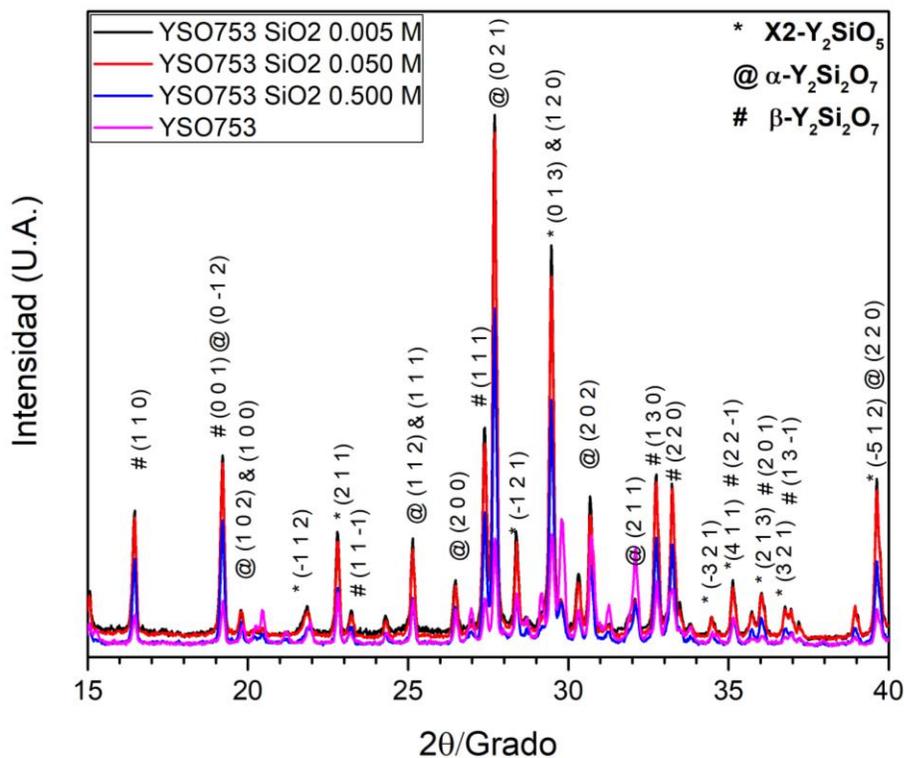


Figura 25 Patrones de XRD de las muestras de Y₂Si₂O₇:Ce(0.75%),Tb(3%) con tratamiento térmico de 1400°C por 2 horas con cubierta de Sílice a diferentes concentraciones (0.005 M-0.5 M).

En la figura 26 se muestran los patrones de XRD de Y₂Si₂O₇:Ce(0.75%),Tb(4%) con cubierta de sílice donde se puede observar el mismo comportamiento mostrado en la figura 25. De nuevo, en general, la posición de los picos de los patrones de difracción no cambian, sin embargo se observa que los patrones con cubierta de sílice presentan una mayor intensidad en los picos correspondientes a las fases α-Y₂Si₂O₇ (JCPDS 038-0223) y β-Y₂Si₂O₇ (JCPDS 00-038-044).

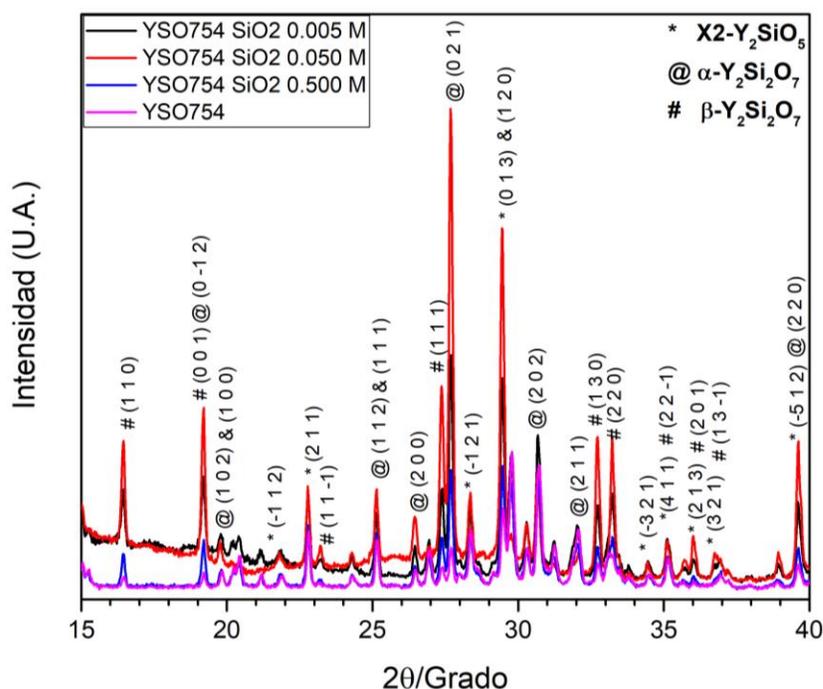


Figura 26 Patrones de XRD de las muestras de $Y_2Si_2O_7:Ce(0.75\%),Tb(4\%)$ con tratamiento térmico de $1400^\circ C$ por 2 horas con cubierta de SiO_2 a diferentes concentraciones (0.005 M - 0.5 M).

5.2 Propiedades fotoluminiscentes

El análisis de las propiedades fotoluminiscentes de los materiales sintetizados se analizaron en un espectrofluorómetro Hitachi f-7000. Los datos obtenidos fueron graficados y analizados con el programa OriginPro (2015). En los resultados se observaron las emisiones típicas azul y verde correspondientes a los iones de Ce^{3+} y de Tb^{3+} , respectivamente. La intensidad relativa de estas dos emisiones varió de acuerdo con la concentración atómica de los iones de Ce y Tb en la red cristalina huésped.

A continuación, se describe la información obtenida de los espectros de excitación y de emisión.

5.2.1 Espectros de excitación

En la gráfica de la figura 27 se muestran los espectros de excitación de las muestras con porcentajes molares de los iones de tierras raras de 0.75% en iones de Ce y para el caso de los iones Tb de 3% y 4%.

Estas muestras fueron sintetizadas por el método de combustión con tres diferentes tratamientos térmicos: 1200°C por 2, 1200°C por 4 horas, y 1400°C por 2 horas. Los espectros de excitación mostrados en la figura 27 fueron obtenidos a longitud de onda de emisión de 400 nm y 430 nm, correspondientes a las figuras 27a y 27b, respectivamente.

Al observar la figura 27 podemos notar que las longitudes de onda de excitación que favorecen la emisión luminiscente de estos materiales son de 305 y 360 nm y, de esta manera, obtener una señal de emisión más intensa. Comparando estos resultados con los resultados obtenidos del análisis por XRD, se puede relacionar los cambios de estructura cristalina con los cambios que se observan en las propiedades luminiscentes al variar los tratamientos térmicos. Esto se debe a que al ser modificada la estructura cristalina, los centros de simetría cambian de una estructura cristalina a otra. Esto tiene como efecto que las impurezas tengan un acomodo distinto en cada estructura cristalina obtenida y como consecuencia, se modifiquen las propiedades luminiscentes (Marciniak et al., 2010). En general, se observó que según el tratamiento térmico al que fue sometido el material las propiedades luminiscentes aumentan su intensidad al aumentar la temperatura de dicho tratamiento térmico. Con lo mencionado anteriormente, es evidente que las muestras que tienen un tratamiento térmico de 1400°C por 2 horas muestran una mayor intensidad en las señales en los espectros de excitación.

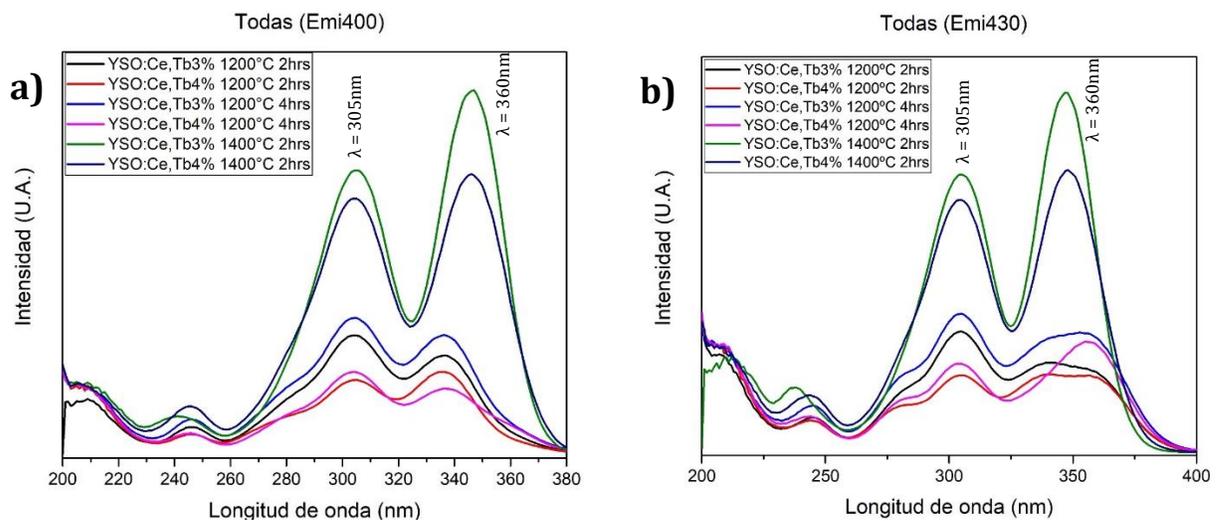


Figura 27 Espectros de excitación a longitud de emisión de **a)** 400 nm y **b)** 430 nm del Y₂Si₂O₇:Ce,Tb al variar las concentraciones de Tb(3% y 4%) y el tratamiento térmico(1200°C 2h, 1200°C 4h y 1400°C 2h).

En la figura 28, se muestra la comparación entre los espectros de excitación del $Y_2Si_2O_7:Ce(0.75\%),Tb(3\%)$ sin cubierta y las muestras recubiertas con diferentes concentraciones de sílice (0.005M-0.5M). Las longitudes de onda de emisión monitoreadas fueron de a) 400 nm y b) 430 nm. En ambas gráficas podemos ver el mismo comportamiento donde, en general, el material que tiene la cubierta de óxido de silicio presenta una mayor intensidad en la señal de excitación en comparación al material sin cubierta siendo, en ambos casos, el material de mayor intensidad aquel con una concentración de sílice de 0.005 M.

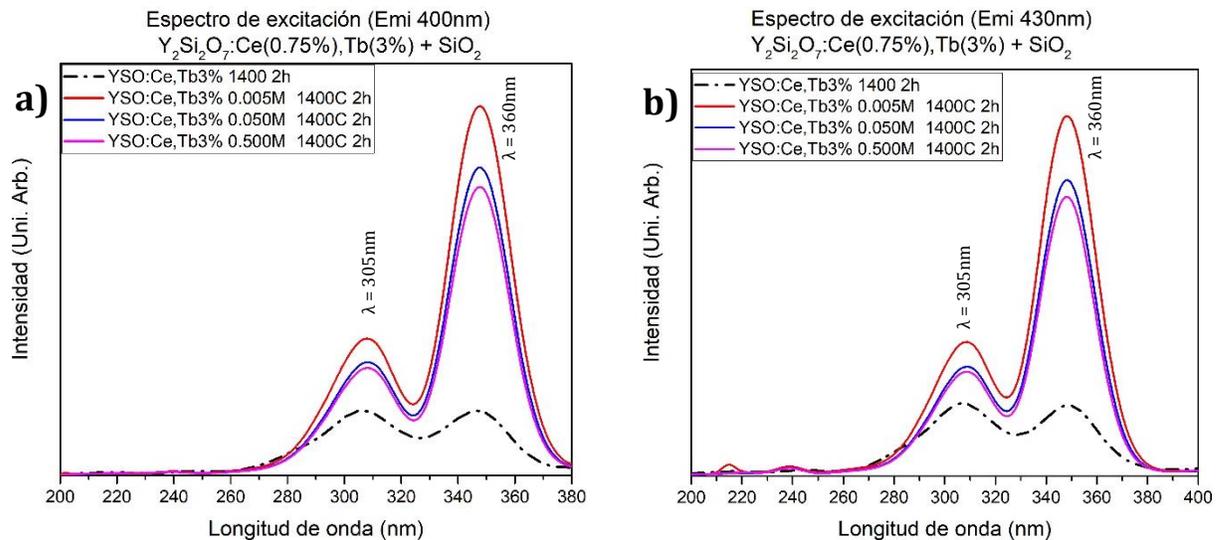


Figura 28 Espectros de excitación a longitud de onda de emisión de a) 400 nm y b) 430 nm del $Y_2Si_2O_7:Ce(0.75\%),Tb(3\%)$ con tratamiento térmico de 1400°C por 2 horas con las diferentes concentraciones de SiO_2 .

En la figura 29 se observan los espectros de excitación de la muestra $Y_2Si_2O_7:Ce(0.75\%),Tb(4\%)$. En la gráfica 29a se monitoreó una longitud de onda de emisión de 400nm, mientras que en la gráfica 5.8b se monitoreó una longitud de onda de emisión de 430 nm. De igual modo que en la figura 28 podemos ver que al realizar una cubierta de sílice la intensidad de la señal luminiscente aumenta. En la gráfica 5.8b se observa un comportamiento similar a la figura anterior, donde la señal más intensa proviene de la muestra tratada con una concentración de sílice de 0.005 M. Sin embargo, cuando se utiliza una longitud de onda de emisión de 400 nm se puede notar un comportamiento un poco diferente donde la señal más intensa corresponde al material con 0.5 M.

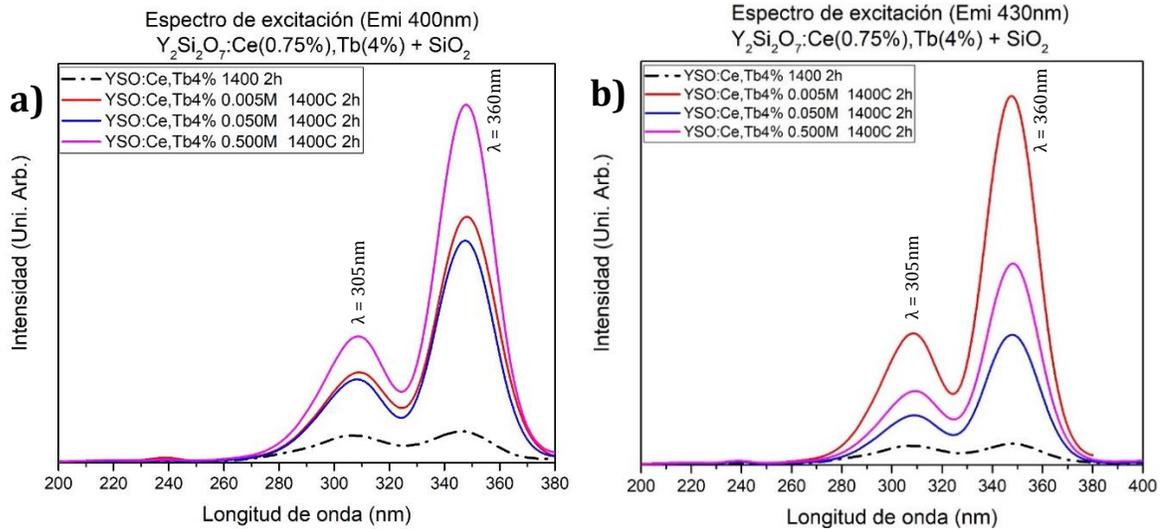


Figura 29 Espectros de excitación a longitud de onda de emisión de **a)** 400 nm y **b)** 430 nm del $Y_2Si_2O_7:Ce(0.75\%),Tb(4\%)$ con tratamiento térmico de 1400°C por 2 horas con las diferentes concentraciones de SiO_2 .

5.2.2 Espectros de emisión

En la figura 30 se muestran los espectros de emisión de las muestras sintetizadas a los diferentes tratamientos térmicos con longitudes de onda de excitación en a) 305 nm y b) 360 nm. Los espectros de emisión mostrados presentan una banda ancha de emisión en el intervalo de longitudes de onda desde 350 nm hasta 475 nm, originada por las transiciones electrónicas $5d \rightarrow 2F_{j/2}$ ($j=5,7$) en los iones de Ce^{3+} (Marciniak et al., 2010). El hecho de que los iones de Ce presenten una banda ancha de emisión se debe al desdoblamiento del estado base en los subniveles $2F_{5/2}$ y $2F_{7/2}$, quienes presentan una diferencia en energía entre ellos de 0.25 eV. Por lo tanto, existe un decaimiento de electrones hacia estos dos subniveles, lo que origina dos señales de emisión siendo la envolvente una banda ancha debido al traslape de estas dos señales (Cervantes-Vásquez, 2014). Además de la emisión de los iones de Ce, se muestra un pico intenso y bien definido en la longitud de onda de 550 nm debido a las transiciones electrónicas $5D_4 \rightarrow 7F_5$ originadas en los iones de Tb^{3+} , acompañado de otros tres picos menos intensos en las longitudes de onda 488, 590 y 625 nm debidas a las transiciones electrónicas $5D_4 \rightarrow 7F_6$, $5D_4 \rightarrow 7F_4$ y $5D_4 \rightarrow 7F_3$ en los iones de Tb^{3+} , respectivamente (Hreniak et al., 2004).

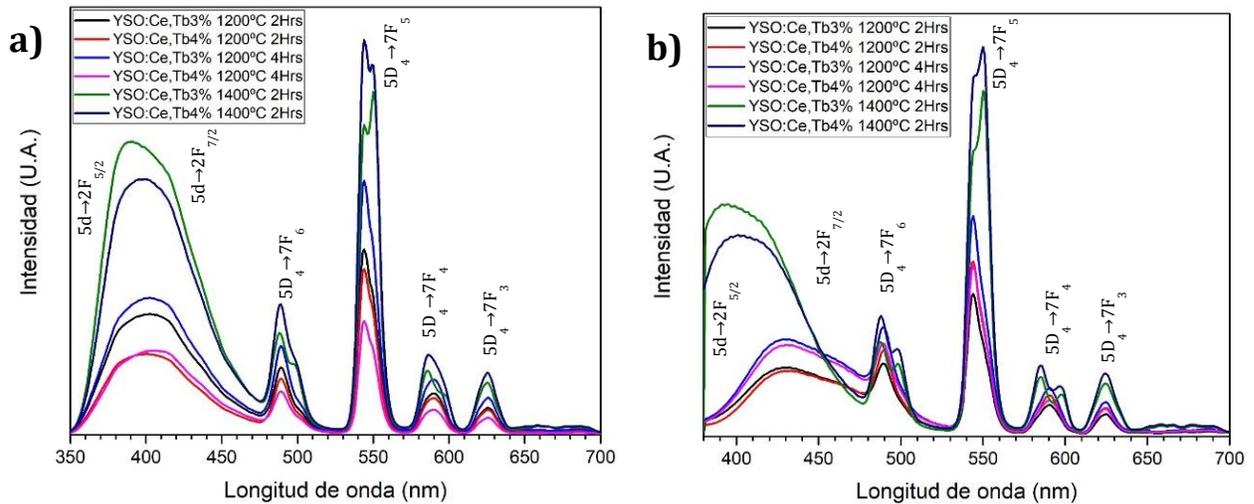


Figura 30 Espectros de emisión con una longitud de excitación de a) 305 nm y b) 360 nm del $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb$ al variar las concentraciones de Tb(3% y 4%) y el tratamiento térmico(1200°C 2h, 1200°C 4h y 1400°C 2h).

Por otra parte, en la misma figura 30, en general se puede observar que las muestras con tratamiento térmico a 1400°C por 2 horas presentan señales más intensas respecto a las muestras con tratamiento térmico a 1200°C. Al excitar con radiación a una longitud de onda de 360 nm (gráfica 5.9b) se observa un comportamiento un poco diferente, ya que las muestras con un tratamiento térmico de mayor temperatura, además de tener señal más intensa muestran un corrimiento al azul en las señales correspondientes a los iones de Ce^{3+} respecto a las muestras horneadas a 1200°C. Esta variación sugiere un cambio en la simetría del campo cristalino local en los iones de Cerio, debido a la variación del tratamiento térmico, lo que ocasiona una perturbación evidente en la función de onda del nivel excitado 5d. Este comportamiento ha sido observado en otros trabajos de investigación (Akino et al., 2015; Cervantes-Vásquez, 2014); mientras que, las emisiones correspondientes a los iones de Tb no presentan variaciones en la posición de la longitud de onda por efectos de la temperatura del tratamiento térmico ni por el cambio en la concentración de Tb^{3+} . Esto se debe a que las transiciones electrónicas $5D_4 \rightarrow 7F_j$ en los iones de Tb^{3+} que ocurren en los orbitales 4f, son apantalladas del campo externo de la red por los orbitales 5s y 5p. De esta manera, las emisiones de los iones de Tb^{3+} no se ven afectadas.

También se obtuvieron los espectros de emisión de las muestras recubiertas con diferentes concentraciones de sílice. En la figura 31 se muestra la comparación entre los espectros de emisión de la muestra $Y_2Si_2O_7:Ce(0.75\%),Tb(3\%)$, con tratamiento térmico de 1400°C por 2 horas, sin cubierta y las muestras recubiertas con las diferentes concentraciones de sílice (0.005 M-0.5 M). La radiación de excitación utilizada fue a longitudes de onda de a) 305 nm y b) 360 nm. Se puede observar que la cubierta

no afecta la forma ni la posición de los picos de emisión, sin embargo, si afecta la intensidad de estos. En ambas gráficas podemos ver el mismo comportamiento donde, en general, el material que tiene la cubierta de óxido de silicio presenta una mayor intensidad en la señal luminiscente en comparación al material sin cubierta, siendo más evidente este comportamiento en los espectros de emisión al excitar con longitud de onda de 360 nm. En ambas gráficas se observa que el material con cubierta sometido a una concentración de sílice de 0.005 M presenta las señales con mayor intensidad.

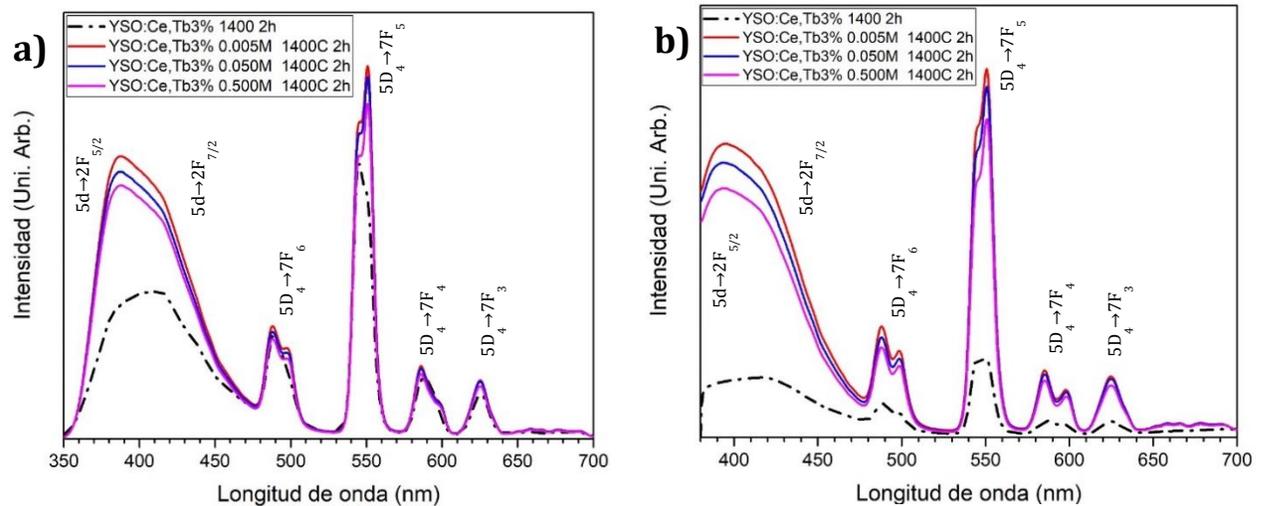


Figura 31 Espectros de emisión a longitud de excitación de a) 305 nm y b) 360 nm del $Y_2Si_2O_7:Ce(0.75\%),Tb(3\%)$ con tratamiento térmico de $1400^\circ C$ por 2 horas con las diferentes concentraciones de SiO_2 .

En la figura 32 se muestra la comparación de los espectros de emisión de las muestras de $Y_2Si_2O_7:Ce(0.75\%),Tb(4\%)$ con tratamiento térmico de $1400^\circ C$ por 2 horas sin cubierta y los espectros de emisión del mismo material pero con cubierta con diferentes concentraciones de sílice (0.005 M-0.5 M). Las longitudes de onda de la radiación de excitación fueron de a) 305 nm y b) 360 nm. Se observa un comportamiento similar al de la figura 31, donde las muestras con cubierta de sílice presentan una mayor intensidad en la señal de emisión en comparación al material sin cubierta, siendo la señal más intensa la correspondiente al material con cubierta con una concentración de sílice de 0.005 M. Este efecto se hace más evidente al excitar con una radiación con longitud de onda de 360 nm.

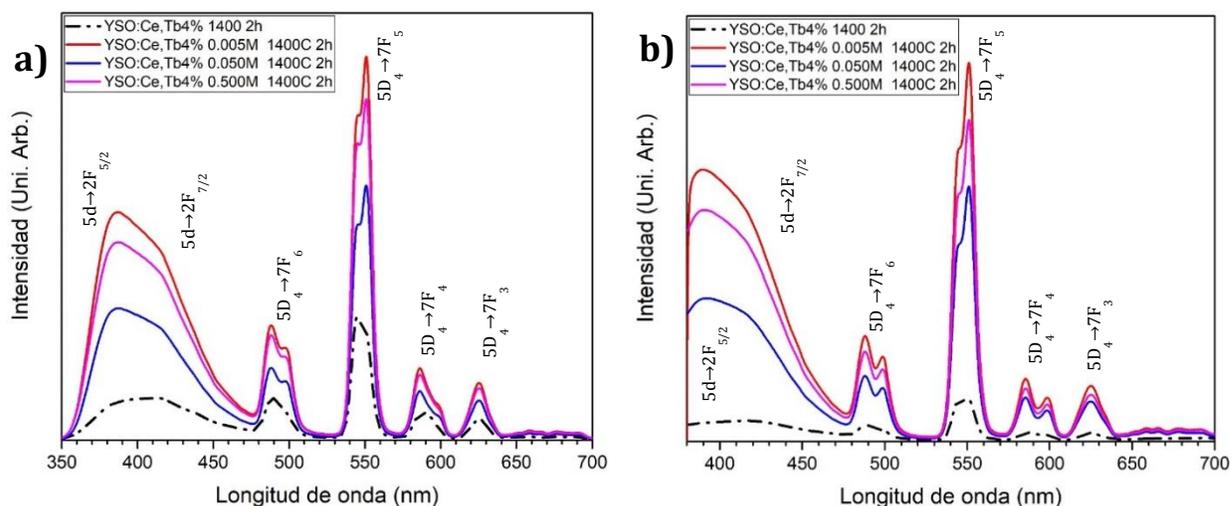


Figura 32 Espectros de emisión al excitar con una radiación con una longitud de onda de a) 305 nm y b) 360 nm del $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}(0.75\%),\text{Tb}(4\%)$ con tratamiento térmico de 1400°C por 2 horas.

También se hizo un análisis en los espectros de emisión donde se comparan las muestras según su concentración de terbio y con las diferentes concentraciones de sílice, tanto con longitud de onda de excitación de 305 nm como con 360 nm. En general, se observa que las muestras a una concentración de 4% de terbio y con cubierta de sílice presentan una señal con mayor intensidad en comparación con las muestras con una concentración de 3% de Terbio con cubierta de sílice.

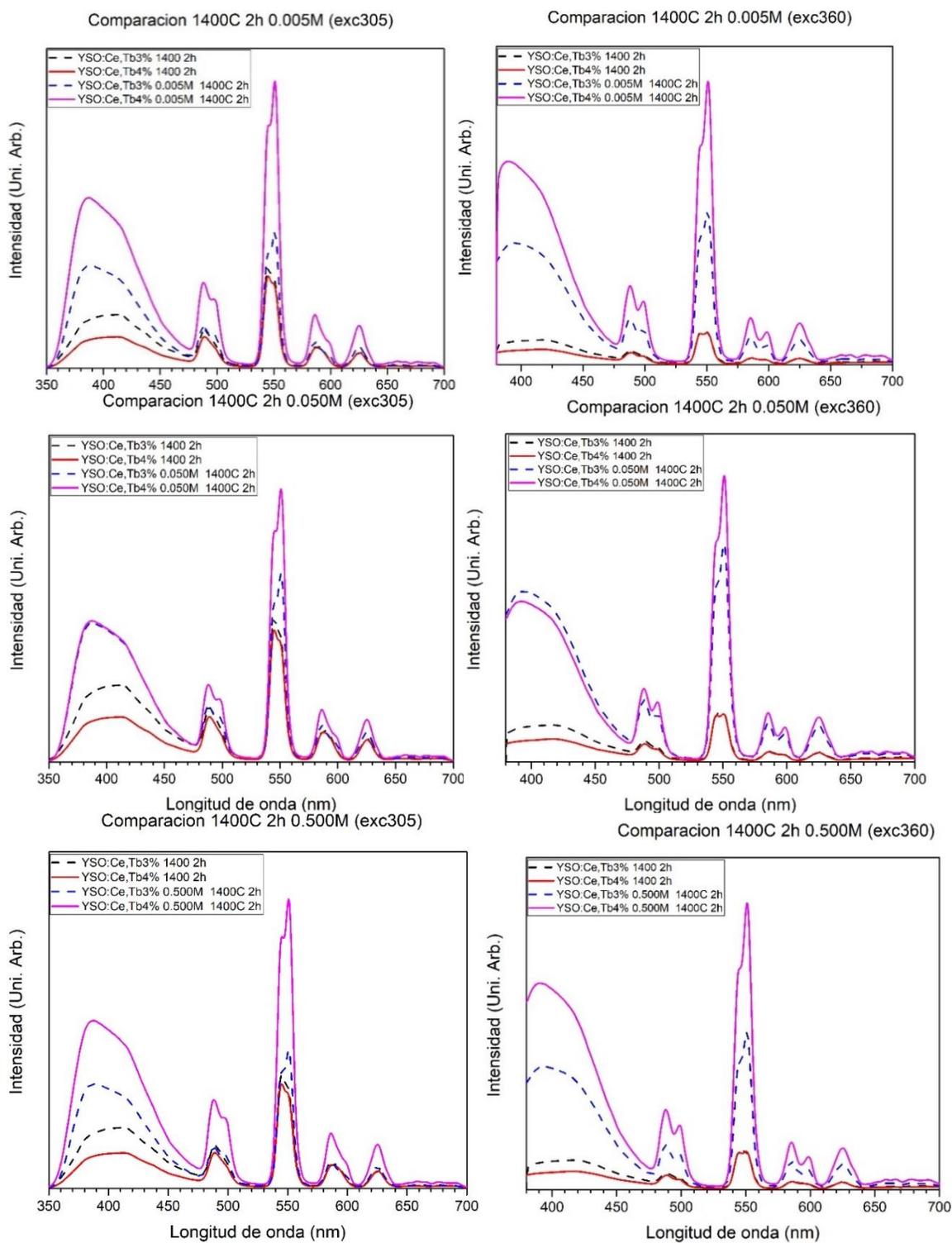


Figura 33 Espectros de emisión del $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}(0.75\%),\text{Tb}(3\%)$ y del $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}(0.75\%),\text{Tb}(4\%)$ sometidas a las diferentes concentraciones de sílice utilizando radiaciones de excitación con una longitud de onda de 305 nm y de 360 nm.

5.3 Eficiencia cuántica

Es importante resaltar la incorporación de la cubierta de sílice en el material luminiscente YSO:Ce,Tb, ya que, se ha reportado que este tipo de recubrimientos mejoran las propiedades luminiscentes. Cabe mencionar que la intensidad relativa de emisión puede variar considerablemente dependiendo de las condiciones en que se realice la medición, razón por la cual, una forma más acertada para analizar la influencia de una cubierta de sílice en las propiedades luminiscentes es a través de los valores de eficiencia cuántica. Por lo que, en este trabajo se reportan los valores de eficiencia cuántica para los materiales YSO:Ce,Tb sin cubierta y con recubrimiento de sílice. Este parámetro de la eficiencia cuántica (η) puede definirse como la razón entre el número de fotones emitidos (en la región visible del espectro electromagnético) y los fotones absorbidos por la muestra (en la región del UV) durante el proceso de excitación.

Los datos de eficiencia cuántica de este trabajo fueron determinados en un espectrofluorómetro Hitachi F-7000 con la ayuda de una esfera de integración por medio de la siguiente ecuación:

$$\eta = \eta_d - (1 - A_d)\eta_i, \quad (2)$$

donde η_d y η_i son las razones entre las intensidades de la fluorescencia y la absorción bajo excitación directa e indirecta, respectivamente. Mientras que A_d es la absorbancia bajo excitación directa. Entonces, la eficiencia cuántica puede considerarse como la razón entre el número de fotones emitido y el número de fotones absorbidos por el material luminiscente.

La figura 34 muestra los valores de η obtenidos para la serie de materiales YSO:Ce,Tb con concentraciones de iones de terbio de 3 y 4% sin recubierta y con recubierta de sílice al someter las muestras de YSO:Ce,Tb a diferentes concentraciones molares de sílice. En el caso de la serie de materiales YSO:Ce,Tb sin la cubierta de sílice, el mayor valor de eficiencia cuántica obtenido fue para la muestra con porcentajes atómicos de 0.75 y 3% para los iones de Ce y de Tb, respectivamente. El valor de η de esta muestra fue de 11.98%, Por otra parte la muestra correspondientes a una concentración de 0.75% y 4% de Ce y Tb, respectivamente, tuvo un valor de η de 11.51%. De esta gráfica se puede observar que la η incrementa tan pronto como se tiene un depósito de sílice sobre la superficie del YSO:Ce(0.75%),Tb(3%) llegando a un máximo de 41.74% para la concentración 0.05 M de sílice.

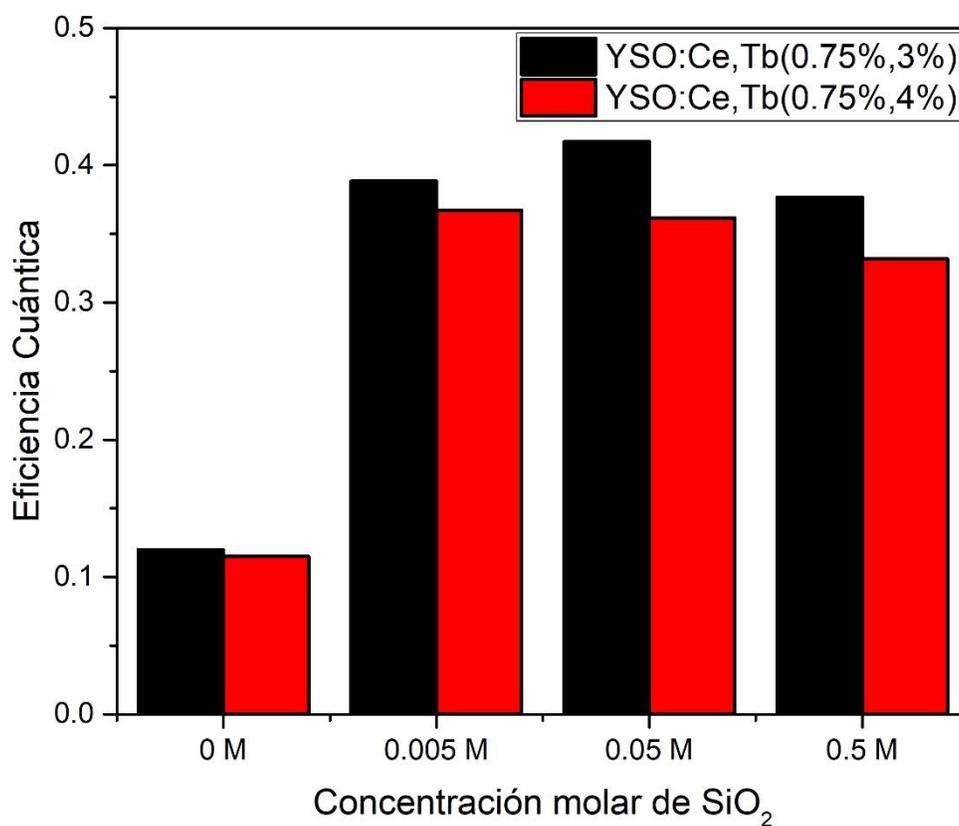


Figura 34 Comparación de valores de eficiencia cuántica de las muestras con diferentes concentración de iones de Tb (3% y 4%) en función de la concentración molar de sílice incorporada durante el proceso de recubrimiento, en comparación con las muestras sin recubrimiento.

De acuerdo, a los resultados mostrados, es evidente que al recubrir el YSO:Ce,Tb con sílice aumenta la eficiencia cuántica hasta 30 puntos porcentuales. Con estos resultados se puede asegurar que al recubrir el material luminiscente con sílice se mejoran las propiedades luminiscentes del YSO:Ce,Tb.

Los resultados anteriores son congruentes con las mediciones de los espectros de emisión, donde al recubrir el material con SiO₂ se observa un aumento en la intensidad de las propiedades luminiscentes.

5.4 Morfología

Con el fin de observar la morfología, la estructura cristalina y la composición química del material sintetizado las muestras fueron caracterizadas en un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus

siglas en inglés), modelo JEOL JSM-5300, y en un microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés), modelo JEOL JEM-2010.

Las muestras fueron sometidas a dos tipos de análisis. En el SEM se realizó la captura de imágenes con una amplificación de x5,000 donde se pudo observar la morfología del material. La composición elemental de los materiales obtenidos se analizó por medio de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).

En la figura 35 se muestra una imagen de SEM donde se puede observar que el material tiene morfología de aglomerados, este tipo de estructura es característica de materiales sintetizados por el método de combustión. En general, todas las muestras mostraron el mismo tipo de morfología independientemente de la concentración de los iones de tierras raras y de la temperatura del tratamiento térmico.

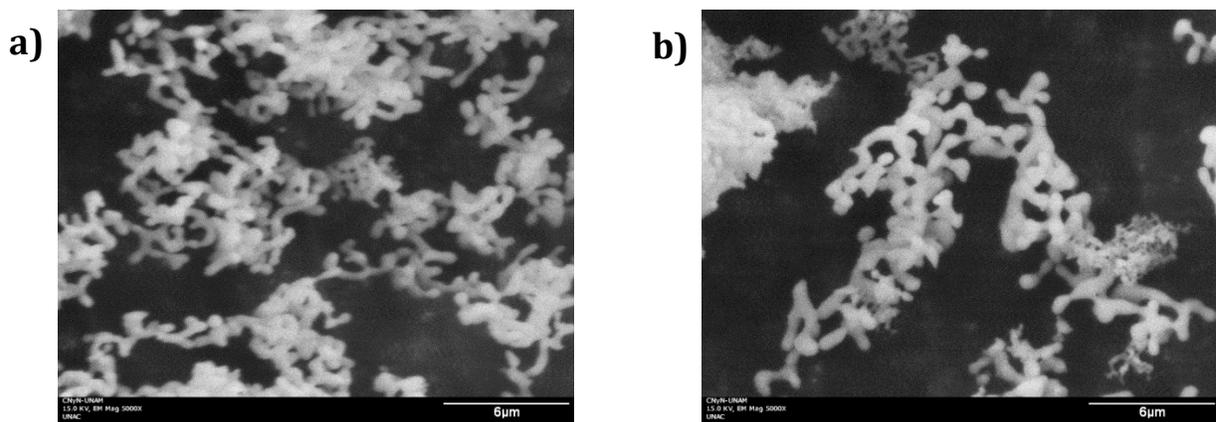


Figura 35 Imágenes de SEM con x5000 **a)** $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb(0.75\%,3\%)$ y **b)** $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb(0.75\%,4\%)$, ambas muestras con tratamiento térmico de $1400^\circ C$ por 2 horas.

En la figura 36 se muestran las imágenes de SEM de materiales con la misma composición de los materiales de la figura 35 pero con cubierta de sílice al someter el $YSO:Ce,Tb$ a una concentración de 0.5M. Se seleccionaron estas imágenes debido a que son las muestras que presentan una mayor concentración de sílice y se puede observar que la morfología no varía significativamente respecto a las muestras sin cubierta de sílice, presentando de nueva cuenta estructuras aglomeradas características de los materiales sintetizados por síntesis de combustión.

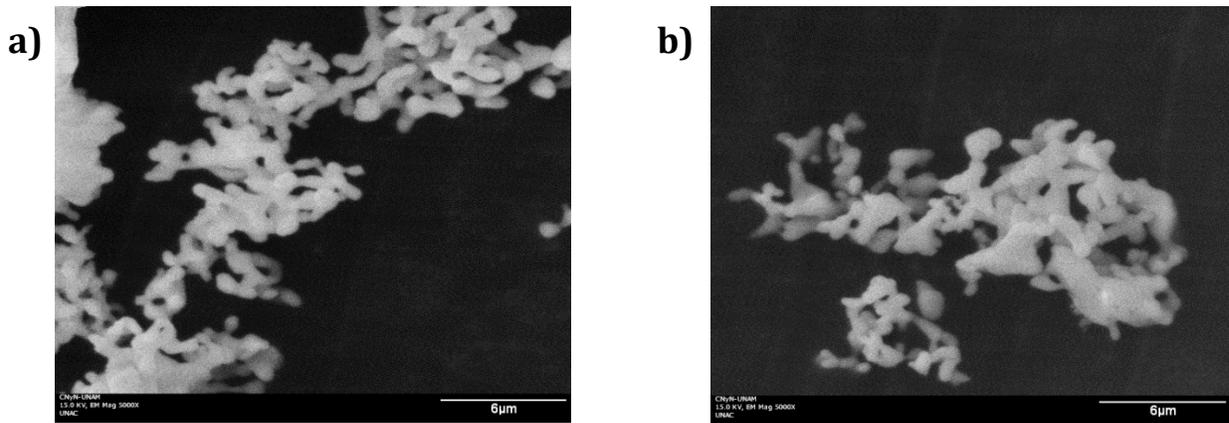


Figura 36 Imagen de SEM con x5000 de la muestra de **a)** $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb(0.75\%,3\%)$ y **b)** $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb(0.75\%,3\%)$ con recubierta de sílice a 0.5M.

En la figura 37a se puede observar la composición elemental de las muestras $Y_2Si_2O_7:Ce(0.75\%),Tb(3\%)$ donde se observan las señales correspondientes a los elementos Y, O, Si, y en menor cantidad el Tb. Cabe mencionar que no se observa la presencia del Cerio en la muestra debido a la baja concentración de este elemento (0.75% atómico). La figura 37b también presenta una gráfica de EDS del mismo material pero recubierto con sílice; se pueden observar los mismos picos característicos de cada elemento, sin embargo los picos correspondientes al oxígeno y al silicio presentan una señal más intensa. Estos resultados nos permiten confirmar que el material sintetizado tiene la composición química esperada y que se está incorporando una mayor cantidad de silicio y oxígeno al material sintetizado al someterlo al recubrimiento con sílice.

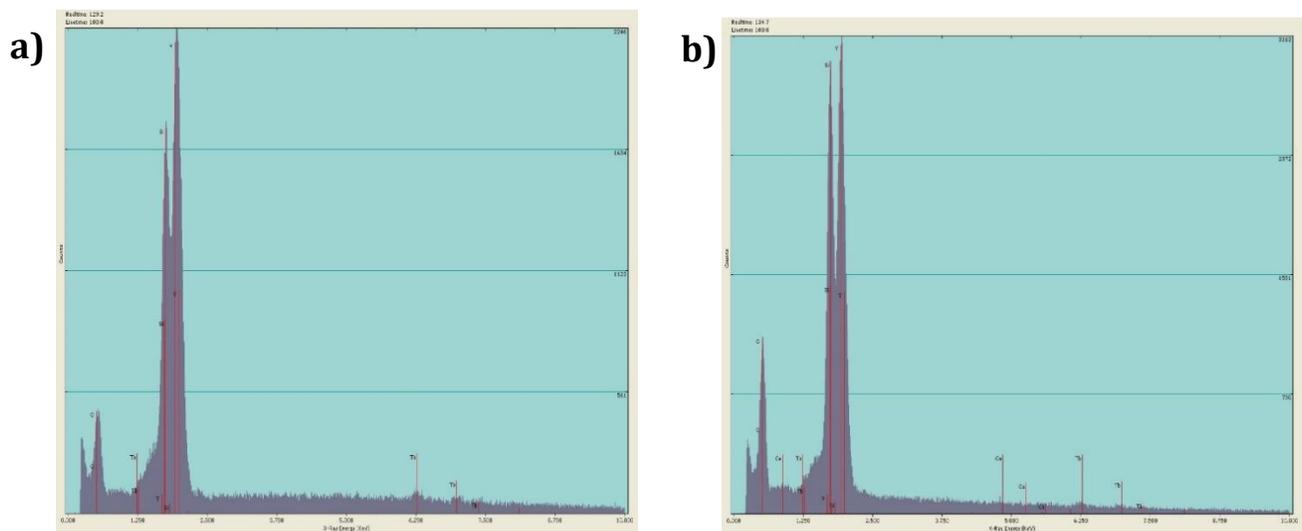


Figura 37 Espectros EDS a) $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb(0.75\%,3\%)$ con tratamiento térmico de 1400°C por 2 horas y b) el mismo material con recubierta de SiO_2 .

En la figura 38 se muestran las imágenes obtenidas por TEM del material $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}(0.75\%),\text{Tb}(3\%)$ con un tratamiento térmico de 1400°C y sin cubierta. En esta imagen es posible observar la morfología del material, además de la estructura cristalina del material.

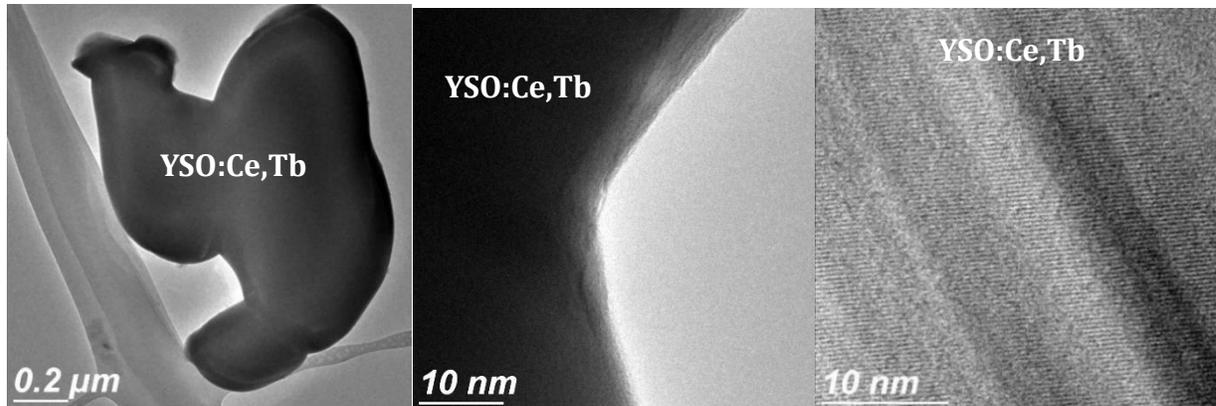


Figura 38 Imágenes de TEM de la muestra de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce},\text{Tb}(0.75\%,3\%)$ con tratamiento térmico de 1400°C por 2 horas.

Por otro lado, las figuras 39 y 40 muestran las etapas de la formación del recubrimiento de sílice antes y después del tratamiento térmico a 1400°C . En la figura 39 se observa el depósito de nanopartículas de sílice, de tamaño aproximado de 20 nm de diámetro, distribuidas sobre la superficie de las partículas de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}(0.75\%),\text{Tb}(3\%)$ las cuales fueron depositadas a partir de una suspensión coloidal de sílice con una concentración de 0.5 M; cabe mencionar que hasta esta etapa el material no se había sometido al tratamiento térmico de 1400°C .

En la figura 40 se muestra la forma final del recubrimiento con sílice. En este caso es posible observar la formación de una cubierta continua y homogénea. Ésta cubierta se formó en la última etapa del proceso, donde el material ya con un depósito de las nanopartículas de sílice fue sometido a un último horneado a 1400°C por 2 horas. Además, es posible observar que la recubierta de sílice tiene un grosor aproximado de 3 nm de un material amorfo. A esto se le atribuye que en los patrones de XRD no se afectara la estructura cristalina al recubrir el material con SiO_2 .

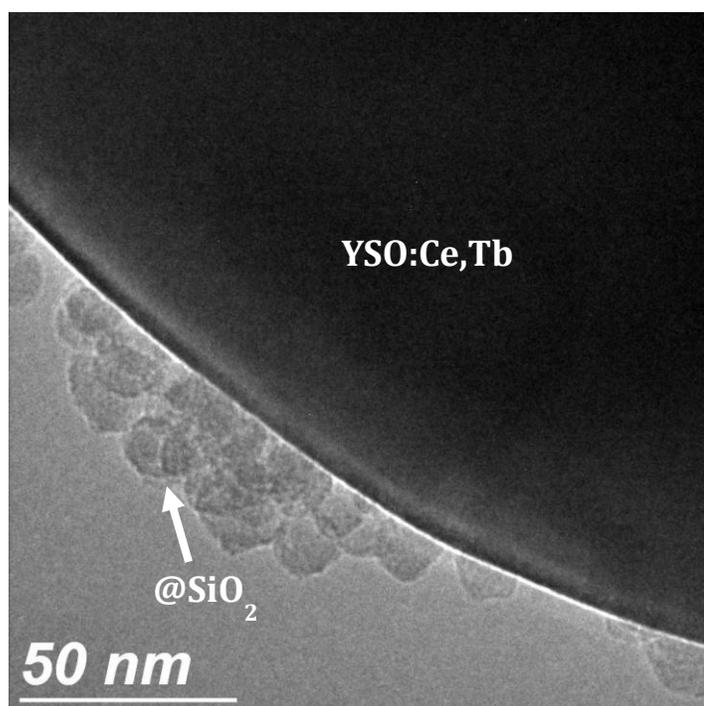


Figura 39 Imagen de TEM de la muestra de $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb(0.75\%,3\%)$ con tratamiento térmico de $1400^\circ C$ por 2 horas con recubierta de SiO_2 a 0.5M.

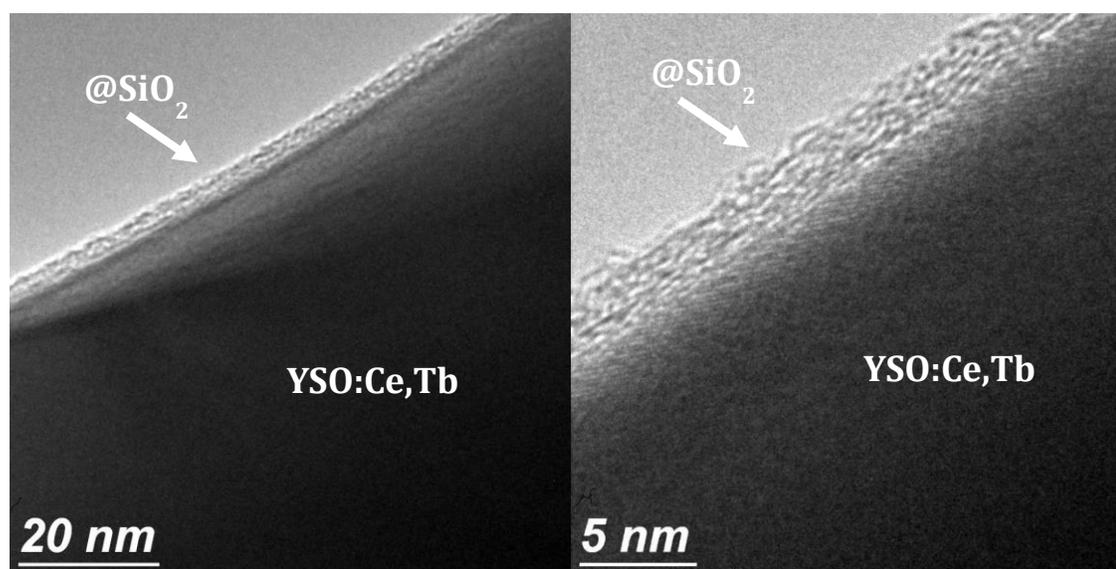


Figura 40 Imágenes de TEM de la muestra de $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb(0.75\%,3\%)$ con tratamiento térmico de $1400^\circ C$ por 2 horas con recubierta de SiO_2 a 0.5M.

Capítulo 6. Conclusiones

- Se lograron las condiciones de síntesis por combustión para obtener un material con propiedades luminiscentes con composición química $Y_2Si_2O_7$ al incorporarle iones de tierras raras de cerio y de terbio en su estructura en sustitución de iones de itrio.
- Las estructuras cristalinas obtenidas corresponden principalmente a las fases α - $Y_2Si_2O_7$ (JCPDS 038-0223) y β del $Y_2Si_2O_7$ (JCPDS 00-038-044). Sin embargo, también se identificaron algunos picos de XRD menos intensos asociados a la fase $X_2-Y_2SiO_5$ (JCPDS 036-1476), lo que representa un área de mejora en el proceso de síntesis hasta lograr que todo el material tenga una composición $Y_2Si_2O_7$.
- Se obtuvo un sistema $YSO:Ce,Tb@SiO_2$ al incorporar el material $YSO:Ce,Tb$ a suspensiones con diferentes concentraciones molares de sílice coloidal y sometiendo a estos materiales a tratamientos térmicos a $1400^\circ C$. De esta manera se logra incrementar las propiedades luminiscentes de los materiales en comparación con los materiales sin el recubrimiento de sílice. Esto fue verificado con datos de eficiencia cuántica donde se observó un incremento de 30 puntos porcentuales, yendo de un valor de 11.98 para el material sin cubierta hasta un valor de 41.74 para el material con cubierta de SiO_2 .
- De manera general, se obtuvo un material luminiscente a base de pirosilicato de itrio ($Y_2Si_2O_7$) y de iones de iones de Ce^{3+} y Tb^{3+} con una cubierta de óxido de silicio. Este material es excitado en la región del UV de longitudes de onda larga a 360 nm con lo que se genera la emisión simultánea de los iones de Ce y Tb en las regiones del azul y del verde, respectivamente. Además de resaltar una considerable eficiencia cuántica con valores alrededor del 40%. Todas estas características dirigidas hacia aplicaciones potenciales en lámparas de estado sólido de generación de luz blanca.

Literatura citada

- Akino, T., Gubarevich, A. V., Kitamoto, Y., Odawara, O., & Wada, H. (2015). Optical properties of $Y_2Si_2O_7:Ce,Tb$ nanoparticles prepared by reverse micelle method Takashi. *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 40(3), 287-290
- Alvarez Bayona, T., Barrau, B., Edición, E., Ganslandt, R., Hofmann Vieweg, H., Eduardo, M., ... Luz, L. (2014). Iluminación natural: la luz, confort, métrica y diseño. *Laboratorio de condiciones de trabajo*, 1, 40–67. Retrieved from https://confortvision.com/blog/terapia-visual-2/la-higiene-visual-es-la-limpieza-de-los-ojos-es-un-concepto-mas-amplio/%0Ahttps://www.engineeringtoolbox.com/light-material-reflecting-factor-d_1842.html
- Becerro, A. I., & Escudero, A. (2004). Revision of the crystallographic data of polymorphic $Y_2Si_2O_7$ and Y_2SiO_5 compounds. *Phase Transitions*, 77(12), 1093–1102. <https://doi.org/10.1080/01411590412331282814>
- Cervantes-Vásquez, D. (2014). *Propiedades fisicoquímicas y luminiscentes de $Y_2SiO_5:Ce,Tb$ y su aplicación en dispositivos de iluminación de estado sólido*. CICESE.
- Cervantes-Vásquez, D., Contreras, O. E., & Hirata, G. A. (2013). Quantum efficiency of silica-coated rare-earth doped yttrium silicate. *Journal of Luminescence*, 143, 226–232. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.05.006>
- Chamorro-Posada, P., Martín-Gil, J., Martín-Ramos, P., & Navas-Gracia, L. M. (2009). Diodos orgánicos emisores de luz (OLED) para la iluminación de estado sólido. *Universidad de Valladolid*, 1, 1–13.
- Chen, Z., Zhu, Y., Guo, X., Li, M., & Ge, M. (2018). Comparison of the luminescent properties of warm-toned long-lasting phosphorescent composites: $SiO_2/red-emitting\ color\ converter@SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ and $PMMA/red-emitting\ color\ converter@SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$. *Journal of Luminescence*, 199(1800), 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.03.010>
- Costa M., D. (2010). *Diseño de un sistema de iluminación con tecnología LED*. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona. Retrieved from <http://hdl.handle.net/2099.1/11193>
- Fillipo-Rugeles, V.-H., Cano-Garzón, H.-B., & Chavez- Osorio, J.-A. (2010). Aplicaciones de iluminación con LEDs, 12(1), 7. Retrieved from <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=84917249003%0ACómo>
- Flores, D.-L., Gutierrez, E., Cervantes, D., Chacon, M., & Hirata, G. (2017). White-light emission from $Y_2SiO_5:Ce^{3+},Tb^{3+}$ and $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ phosphor blends: A predictive model. *Micro and Nano Letters*, 12(7), 500–504. <https://doi.org/10.1049/mnl.2017.0154>
- Gago, A., & Fraile, J. (2012). *Iluminación con tecnología LED*. (Paraninfo, Ed.) (1st ed.). España.
- García, M. A., Paje, S. E., Llopis, J., & Villegas, M. A. (2000). Influencia de las condiciones de preparación en la luminiscencia de recubrimientos de sílice pura. *BOLETIN D E L A SOCIEDAD E S PAÑOLA DE A R T I C U L O Cerámica y Vidrio*, 641(c), 0–5.
- George, N. C., Denault, K. A., & Seshadri, R. (2013). Phosphors for solid-state white lighting. *Annual Review of Materials Research*, 43, 481–501.

- Hidalgo M., E. (2013). *Análisis y tendencias de las tecnologías actuales en iluminación aplicadas en el ahorro de energía eléctrica*. Centro de investigación en materiales avanzados, S. C. Retrieved from [https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/162/1/Tesis Erick Hidalgo Martínez.pdf](https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/162/1/Tesis%20Erick%20Hidalgo%20Martínez.pdf)
- Hirata, G., Perea, N., Tejeda, M., Gonzalez-Ortega, J. A., & McKittrick, J. (2005). Luminescence study in Eu-doped aluminum oxide phosphors. *Optical Materials*, 27(7), 1311–1315. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.11.029>
- Hreniak, D., Strek, W., Opalińska, A., Nyk, M., Wołczyr, M., Lojkowski, W., & Misiewicz, J. (2004). Luminescence properties of Tb-doped yttrium disilicate prepared by the sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 32(1–3), 195–200. <https://doi.org/10.1007/s10971-004-5788-2>
- Karar, N., & Chander, H. (2005). Luminescence properties of cerium doped nanocrystalline yttrium silicate. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(19), 3580–3583. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/19/006>
- Leonyuk, N. I., Belokoneva, E. L., Bocelli, G., Righi, L., Shvanskii, E. V., Henrykhson, R. V., ... Kozhbahteeva, D. E. (1999). Crystal growth and structural refinements of the Y_2SiO_5 , Y_2SiO_7 and $LaBSiO_5$ Single Crystals. *Cryst. Res. Technol.*, 1175–1182.
- Lu, S., Zhang, J., & Zhang, J. (2010). The luminescence of nanoscale $Y_2Si_2O_7:Eu^{3+}$ materials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10(3), 2152–2155. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2104>
- Marciniak, L., Hreniak, D., Dobrowolska, A., & Zych, E. (2010). Size-dependent luminescence in $Y_2Si_2O_7$ nanoparticles doped with Ce^{3+} ions. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 99(4), 871–877. <https://doi.org/10.1007/s00339-010-5622-3>
- Nikl, M., Niž, D., Ruzicka, J., Cannas, C., & Yanagida, T. (2011). *Silicate glass-based nanocomposite scintillators*. (A. Hashim, Ed.). InTech. Retrieved from <https://www.intechopen.com/books/advances-in-nanocomposite-technology/silicate-glass-based-nanocomposite-scintillators>
- Padilla G., J. (2015). *Ahorro energético en casas de interés social a base de luz LED, CASO: "Las Moras" Coquimatlán, Colima*.
- Pridmore, R. W. (2011). Complementary colors theory of color vision: Physiology, color mixture, color constancy and color perception. *Color Research and Application*, 36(6), 394–412. <https://doi.org/10.1002/col.20611>
- Sánchez García, C. R. (2017). *Síntesis y caracterización de óxidos lantánidos nanoestructurados, dopados con lantánidos por un nuevo método en estado sólido y sus propiedades luminiscentes*. Universidad de Chile.
- Sun, Z., Zhou, Y., Wang, J., & Li, M. (2007). γ - $Y_2Si_2O_7$, a machinable silicate ceramic: mechanical properties and machinability. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(8), 2535–2541. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01803.x>
- Tsao, J. Y. (2004). Solid-state lighting. *IEEE Circuits and Devices Magazine*, 20(3), 28–37. <https://doi.org/10.1109/MCD.2004.1304539>