

**SÍNTESIS Y PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS MATERIALES La_3PO_7 Y
 $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$ DOPADOS CON Sm^{3+} , Yb^{3+} Y Er^{3+}**

MARÍA ALEJANDRA GÓMEZ TORRES

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2016**

**SÍNTESIS Y PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS MATERIALES La_3PO_7 Y
 $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$ DOPADOS CON Sm^{3+} , Yb^{3+} Y Er^{3+}**

MARÍA ALEJANDRA GÓMEZ TORRES

**Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniera Química**

**Director
Ph.D. GILLES HENRI GAUTHIER**

**Co-directora
Ph.D. MARIE COLMONT**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2016**

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar el más grande de los agradecimientos a Dios y a mis padres por su incansable labor, por su perseverancia y esforzado trabajo de formación, por el apoyo moral y económico; a mi hermana por la compañía y también por la paciencia.

Agradezco de manera muy especial al Dr. Gilles Henri Gauthier por su incansable y dedicada dirección, orientación y acompañamiento; por la motivación que imprime siempre con humor y cariño en sus estudiantes; además por su impecable trabajo de gestión, el cual hace posible que proyectos como este tengan un aporte Internacional, una participación de componentes altamente experimentados y reconocidos en el presente campo de investigación.

A la Dra. Marie Colmont de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL) por su dirección siempre amable y su apoyo incondicional, por los conocimientos brindados, por su paciencia, comprensión y en especial por las buenas experiencias de aprendizaje y el buen ambiente de trabajo ofrecidos.

A todo el equipo de trabajo que conforma l'Unité de catalyse et Chimie du Solide (UCCS) por su incansable colaboración siempre oportuna, gracias a la cual fue posible desarrollar esta investigación satisfactoriamente.

A los compañeros de trabajo en l'Unité de catalyse et Chimie du Solide (UCCS), estudiantes de doctorado, Maestría y pasantes que sin importar el idioma o la cultura siempre ofrecieron un trato cordial, una dirección oportuna y buena compañía, factores vitales para el buen desarrollo de un trabajo como este, gracias sinceras a todos ellos.

A l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL) por el oportuno apoyo financiero ofrecido al presente proyecto.

A la Universidad Industrial de Santander (UIS), en especial a la Escuela de Ingeniería Química y a su directora, la Dra. María Paola Maradei García por la formación prestada y por sus componentes Integrales de investigación que favorecen el desarrollo de proyectos con un componente altamente experimental como este.

Al personal técnico del Parque Tecnológico Guatiguará, en especial a los laboratorios de Difracción de Rayos X (DRX) y de Microscopía por su impecable y oportuno trabajo.

Al grupo de Investigación INTERFASE de la Universidad Industrial de Santander por su gestión y apoyo financiero.

A los estudiantes de pregrado y postgrado de la Universidad Industrial de Santander (UIS) que hacen parte del grupo de investigación INTERFASE, por su colaboración durante las primeras etapas del trabajo experimental, por su amabilidad y carisma siempre motivador.

A los seis integrantes de mi grupo de estudio, quienes por casi nueve semestres compartieron conmigo grandes experiencias y un maravilloso proceso de aprendizaje.

María Alejandra Gómez Torres.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	14
1. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	22
1.1 METODOLOGÍA GENERAL.....	22
1.2 PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES FOSFATO HT Y BT.....	22
1.3 TÉCNICA DE CARACTERIZACIÓN.....	25
1.3.1 Difracción de Rayos X en polvo.....	25
1.4 TÉCNICAS DE MEDICIÓN DE PROPIEDADES ÓPTICAS.....	25
1.4.1 Espectroscopía UV-VIS de Reflectancia Difusa.....	26
1.4.2 Espectrometría de Fluorescencia o Espectrofluorimetría.....	27
2. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	28
2.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL MATERIAL A TEMPERATURA AMBIENTE.....	28

2.1.1 Matrices FL-HT y FL-BT.....	28
2.1.2 Materiales FL-HT dopados con tierras raras.....	30
2.1.3 Materiales FL-BT dopados con tierras raras.....	33
2.2 ANÁLISIS MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA UV/VIS DE REFLECTANCIA DIFUSA.....	34
2.2.1 Matrices FL-HT y FL-BT.....	34
2.2.2 Materiales FL-HT dopados con tierras raras.....	35
2.3 ANÁLISIS MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA.....	39
3. CONCLUSIONES.....	44
4. RECOMENDACIONES.....	45
CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46
BIBLIOGRAFIA.....	50
ANEXOS.....	52

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. LED, ÍNDICE DE REPRODUCCIÓN CROMÁTICA Y TEMPERATURA DE COLOR.....	52
ANEXO B. CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS.....	54
ANEXO C. FUNDAMENTO TEORÍCO DE LAS TÉCNICAS DE ANÁLISIS EMPLEADAS.....	57
ANEXO D. GENERALIDADES DEL PROGRAMA JANA2006 Y EL MÉTODO RIETVELD/LeBail.....	64
ANEXO E. RESULTADO GRÁFICO DEL REFINAMIENTO ESTRUCTURAL POR EL MÉTODO RIETVIELD/LEBAIL DE LOS MATERIALES FL-HT DOPADOS....	71
ANEXO F. FOTOLUMINESCENCIA - ESPECTROS DE EMISIÓN Y EXCITACIÓN.....	77

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Aplicaciones más comunes de los fósforos.....	16
Figura 2. Diagrama de fases del sistema $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ a) Kreidler en 1984 y b) Hatada en 2012.....	17
Figura 3. Representación gráfica de la Estructura Cristalina a) $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$ y b) La_3PO_7	18
Figura 4. Diagrama de metodología experimental.....	22
Figura 5. Refinamiento de los parámetros de red de las matrices a) FL-HT y b) FL-BT.....	29
Figura 6. Comparación realizada con el software DIFFRAC.EVA de los difractogramas obtenidos para el material sin dopar FL-HT y los materiales FL-HT dopados con de Samario ($x= 0.02, 0.05$ y 0.1).....	31
Figura 7. Evolución de los parámetros de red y el volumen en función de la composición (x) del material FL-HT dopado.....	32
Figura 8. Comparación realizada con el software DIFFRAC.EVA entre los difractogramas de los materiales FL-BT dopados y los materiales La_3PO_7 y $\text{La}(\text{OH})_3$ de la base de datos del ICDD.....	33
Figura 9. Espectro de reflectancia difusa luego del tratamiento con la transformación de Kubelka-Munk para las matrices a) FL-HT y b) FL-BT.....	35
Figura 10. Espectros de Reflectancia difusa luego de ser tratados con la transformación de Kubelka-Munk de los materiales FL-HT dopados con a) Sm^{3+} b) Yb^{3+} y c) Er^{3+}	36
Figura 11. Comparación de los espectros de Absorción de los materiales FL-HT dopados con los espectros reportados en la literatura a) Sm_2O_3 , b) Yb_2O_3 y c) Er_2O_3	38
Figura 12. Comparación de los espectros de Emisión obtenidos para la matriz FL-HT y los materiales $\text{La}_{7(1-x)}\text{Sm}_{7x}\text{P}_3\text{O}_{18}$ ($X= 0.02, 0.05$ y 0.1).....	41
Figura 13. Intensidad en función de la concentración de dopante para las longitudes de onda características de las tres transiciones principales del espectro de emisión.....	41
Figura 14. Comparación de los espectros de Emisión a). $\text{La}_3\text{P}_7\text{O}_{18}:\text{Sm}^{3+}$ y b). Material $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$	42
Figura 15. Comparación con la literatura de los espectros de Excitación a). $\text{La}_3\text{P}_7\text{O}_{18}:\text{Sm}^{3+}$ y b). Material $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$	43

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Tratamiento térmico de los precursores empleados en la investigación.....	23
Tabla 2. Tratamiento térmico empleados para los materiales sintetizados.....	24
Tabla 3. Tabla de parámetros de red obtenidos a partir del refinamiento Rietveld realizado sobre el resultado de DRX de las 2 matrices sintetizadas.....	30
Tabla 4. Valores del ancho de banda (BG) determinados mediante la función de Kubelka-Munk y el modelo de Tauc para los materiales FL-HT dopados.....	37

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS MATERIALES La_3PO_7 Y $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$ DOPADOS CON Sm^{3+} , Yb^{3+} Y Er^{3+}

AUTOR: MARÍA ALEJANDRA GÓMEZ TORRES**

PALABRAS CLAVES: Materiales, fosfatos, tierras raras, dopante, luminiscencia, propiedades ópticas, ancho de banda prohibido, espectroscopía.

DESCRIPCIÓN:

Fosfatos de Lantano fueron sintetizados satisfactoriamente en la presente investigación por el método del estado sólido, 2 fases fueron ensayadas, un fosfato sintetizado a alta temperatura $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$ (FL-HT) y un fosfato sintetizado a baja temperatura La_3PO_7 (FL-BT). Luego de confirmar su pureza, los fosfatos de Lantano fueron dopados con 2, 5 y 10% de los óxidos de tierras raras nombrados a continuación: Sm_2O_3 , Yb_2O_3 , Er_2O_3 . Estos óxidos de tierras raras fueron escogidos con base en resultados reportados en investigaciones precedentes y por disponibilidad de precursores. La fase alta temperatura (FL-HT) presenta una estructura monoclinica y grupo espacial P21/n, mientras que la fase de baja temperatura (FL-BT) presenta la misma estructura y grupo espacial Cm. Las muestras fueron estudiadas utilizando diferentes técnicas analíticas, en primera instancia, la técnica de Difracción de Rayos X, para confirmar la presencia de la fase deseada; las matrices sin dopar y los FL-HT dopados fueron encontrados puros.

De otro lado, con el fin de analizar si existe o no una evolución en las propiedades ópticas del material, las muestras sintetizadas fueron sometidas a pruebas de Espectroscopía UV-visible de reflectancia difusa. Los resultados fueron tratados mediante el método de Kubelka-Munk y el modelo de Tauc para la posterior determinación del ancho de banda prohibida. Espectros de emisión y excitación se obtuvieron como resultado de una prueba de Espectrometría de fluorescencia, los resultados muestran bandas interesantes en los espectros de emisión de los materiales FL-HT dopados con óxido de Samario, se observó que este dopante emite rojo bajo excitación UV. Los picos fueron indexados y se vislumbran potenciales aplicaciones como material luminiscente.

*Proyecto de Grado

**Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Química.

Director: Dr. Gilles Henri Gauthier. Co-directora: Dra. Marie Colmont.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF La_3PO_7 AND $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$ MATERIALS DOPED WITH Sm^{3+} , Yb^{3+} AND Er^{3+}

AUTHOR: MARÍA ALEJANDRA GÓMEZ TORRES**

KEY WORDS: Materials, phosphates, rare earths, dopant, luminescence, optical properties, Band Gap, Spectroscopy.

DESCRIPTION:

Lanthanum phosphates were successfully synthesized in this investigation by a solid state reaction. 2 phases were tested, a high temperature phosphate $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$ (FL-HT) and a low temperature phosphate La_3PO_7 (FL-BT). After confirming its purity, the Lanthanum phosphates were doped with 2, 5 and 10% of rare earth oxides named below: Sm_2O_3 , Yb_2O_3 , Er_2O_3 . These rare earth oxides were chosen based on results reported in previous researches and precursors availability. The high temperature phase has a monoclinic structure and space group P21/n while the low temperature phase has the same structure and Cm space group. The samples were studied using different analytical techniques, primarily, by X-ray diffraction (DRX) to confirm the presence of the desired phases; the undoped matrices and the doped FL-HT materials were found pure.

On the other hand, in order to analyze whether there is an evolution in the material optical properties, the synthesized samples were tested by UV-visible diffuse reflectance Spectroscopy. The results were dealt with the Kubelka-Munk method and the Tauc's model for subsequent determination of the bandgap. A reduction in the bandgap value was observed in samples doped with samarium oxide based on the increase in the dopant percentage. Emission and Excitation specters were observed as a result of the fluorescence Spectrometry, the results show interesting bands in the samarium oxide doped samples spectra (FL-HT), it was observed that this dopant emits red under UV excitation. The peaks were indexed and potential applications as luminescent material were glimpsed.

*Degree project

**Physical and Chemical engineering faculty. Chemical engineering.
Director: Dr. Gilles Henri Gauthier. Co-directora: Dra. Marie Colmont.

INTRODUCCIÓN

Una de las principales necesidades que recibe atención e inversión en investigación en la actualidad es el tema energético. En particular, el ser humano ha estado buscando fuentes de iluminación fiables con el fin de reducir el consumo de energía. Actualmente, la iluminación representa cerca del 20% del consumo eléctrico mundial [1]. No en vano, la eficiencia energética es hoy en día una característica fundamental a tener en cuenta cuando se considera un dispositivo de iluminación.

Desde hace algunos años, se viene constatando una creciente penetración de las nuevas tecnologías de iluminación basadas en la incorporación de los Diodos Emisores de Luz (LED) como fuentes de luz [2]; en consecuencia, la eliminación progresiva de las bombillas incandescentes es un hecho en muchos países del mundo [3].

Características muy atractivas hacen a los LED objeto de intensa investigación. Al no poseer un frágil filamento, los LED tienen una elevada vida útil que varía entre 50.000 y 100.000 horas [3], además, son muy resistentes a los golpes debido a su disposición dentro del recubrimiento plástico. Son un 80% más eficientes que las lámparas incandescentes y presentan numerosas ventajas sobre los dispositivos luminiscentes tradicionales, siendo las principales: mayor eficiencia, longevidad, control superior de la distribución de la luz y baja generación de calor, lo cual se traduce en una menor pérdida de eficiencia [4].

En la década de los sesenta los diodos rojos y verdes ya habían sido creados; desde su invención, la potencia de la luz de estos dispositivos se multiplicó por veinte cada diez años y al mismo tiempo la disminución del costo de la luz LED (por lumen) fue de 10 veces [4]. Pero no fue hasta la década de los noventa que tres científicos japoneses Isamu Akasaki, Hiroshi Amano y Shuji Nakamura, lograron con éxito la elaboración de diodos emisores de luz azul eficientes desde el punto de vista energético, y amigables con el medio ambiente [5].

Este hallazgo resulta importante porque la agrupación de LED de color rojo, verde y azul fundamenta la primitiva y costosa técnica de fabricación de LED blancos, de esta forma, la invención de los LED azules, abrió las puertas a las bombillas LED de luz blanca y de larga duración, a la iluminación de pantallas de celulares y faroles de automóviles, entre otros [6]. Este gran hallazgo les otorgó a los tres científicos el premio Nobel de Física en el año 2014 [5]. En el caso de los nuevos LED blancos, la potencia del lumen (por dispositivo) se multiplicó por seis entre 2002 y fines de 2006 mientras que el costo por lumen disminuyó siete veces su valor [4].

La investigación y desarrollo de los LED para cualquier uso (pero especialmente para iluminación general) está progresando rápidamente y es objeto de numerosas iniciativas e inversiones gubernamentales e industriales. Como resultado de estos esfuerzos, hace algunos años que se apuesta por otra tecnología en la cual se usa la conversión mediante fósforos [7].

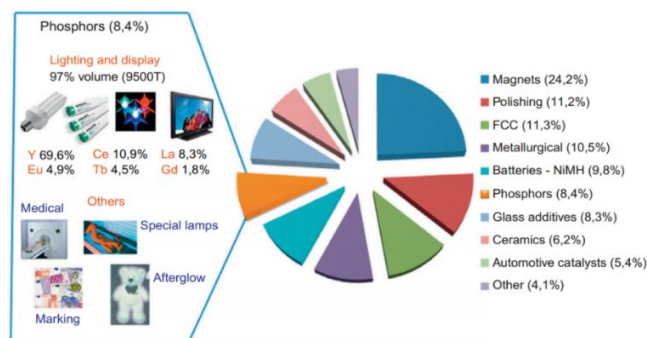
En el proceso de obtención de luz mediante conversión de fósforos, un chip de luz azul como los inventados por los científicos japoneses, es recubierto con una capa de sustancias fluorescentes o fosforescentes, comúnmente fósforos de tierras raras, que al ser excitados por la luz del LED absorben una porción de esa luz y emiten luz amarilla, verde o luz amarilla y roja de amplio ancho de banda [5]; la luz emitida por los fósforos mezclada con la luz azul del LED, da como resultado una luz de apariencia blanca. Es así como los LED blancos más utilizados actualmente usan un LED azul de InGaN, que emite con una longitud de onda de 460 nm y excita a un “fósforo amarillo” de YAG: Ce³⁺ [7].

La luz emitida por el fósforo excitado tiene siempre longitudes de onda más largas y, por tanto, energías menores que la luz excitadora; este desplazamiento hacia longitudes de onda mayores se llama desplazamiento de Stokes e implica necesariamente una pérdida de energía, que limita la eficiencia de este tipo de fuentes luminosas [8]. Investigaciones desarrolladas recientemente han logrado mejorar la calidad y el color de la luz generada por este método añadiendo un

segundo fósforo de color rojo que mejora el índice de reproducción cromática y la eficiencia [7].

Los fósforos representan cerca del 9% del mercado mundial de tierras raras y cerca del 97% de estos fósforos son destinados a aplicaciones de iluminación y visualización (ver Figura 1) [9]. En general, se pueden combinar fósforos para producir luz de mejor calidad, ya sea luz blanca cálida, como la empleada en ambientes de descanso, con una temperatura de color más baja entorno a los 2700-3000K y con un Índice de Reproducción Cromática (IRC) más alto; o luz blanca fría con temperatura de color de 6500K [7], ideal para entornos de estudio y trabajo. Algunos conceptos de LED, índice de reproducción y temperatura de color se complementan en el Anexo A.

Figura 1. Aplicaciones más comunes de los fósforos [9].



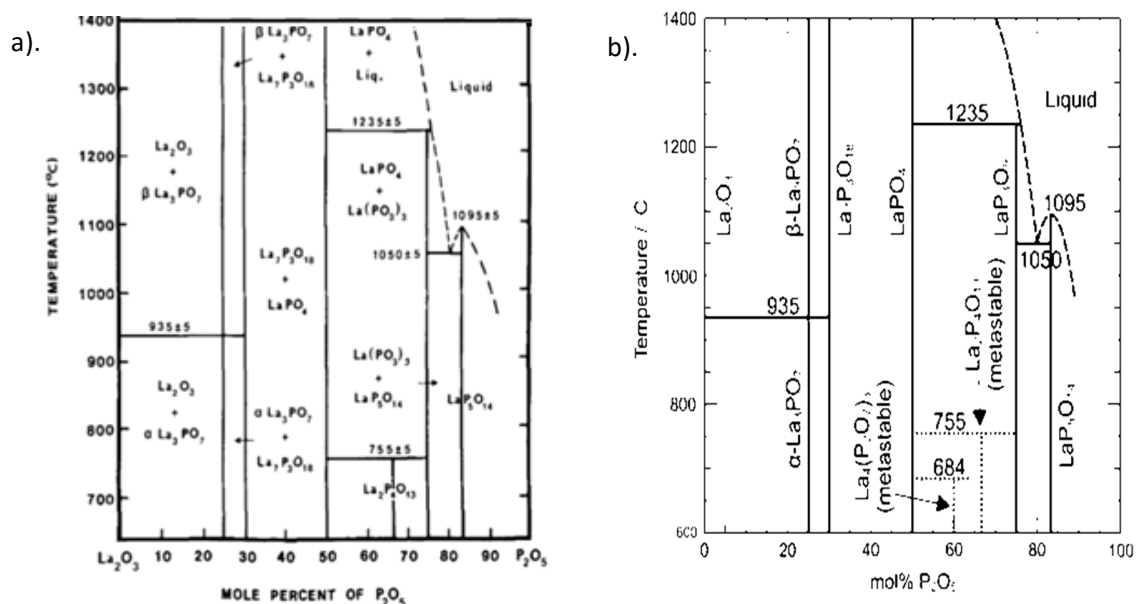
Algunas propiedades macroscópicas de los fósforos como el espectro de emisión y la eficiencia luminosa son determinantes en la identificación de las potenciales aplicaciones de los mismos. Los fósforos dopados con tierras raras atraen la atención gracias a sus excelentes características de luminiscencia provenientes de las transiciones electrónicas entre los niveles de energía $4f$ [10], que les permiten combinar la emisión de ancho de banda en el amarillo, naranja o rojo con alta eficiencia energética y buena estabilidad térmica y química [3]. Un gran número de ellos ha sido estudiado, debido a que las mencionadas propiedades son

susceptibles a pequeños cambios en la composición del material y de su estructura cristalina [10].

En las últimas décadas, muchas investigaciones se han llevado a cabo en todo el mundo para encontrar nuevos compuestos de tierras raras y desarrollar métodos industrialmente convenientes para sintetizarlos, principalmente por sus múltiples aplicaciones que van más allá de la luminiscencia. Uno de los sistemas lantánidos más estudiados es el sistema $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$, el cual contiene ocho compuestos: La_3PO_7 , $\text{La}_5\text{PO}_{10}$, $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$, LaPO_4 , $\text{La}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$, $\text{La}(\text{PO}_3)_3$, $\text{La}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$; varios de los cuales son empleados como conductores protónicos, catalizadores y materiales luminiscentes [11].

Como se observa en la Figura 2, dos diagramas de fase han sido reportados hasta el momento en la literatura para este sistema [11,12]. Dentro de este sistema, se encuentra el subsistema $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{LaPO}_4$ que contiene las fases de mayor interés académico, a saber, $\text{La}_5\text{PO}_{10}$, La_3PO_7 y $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$ [11].

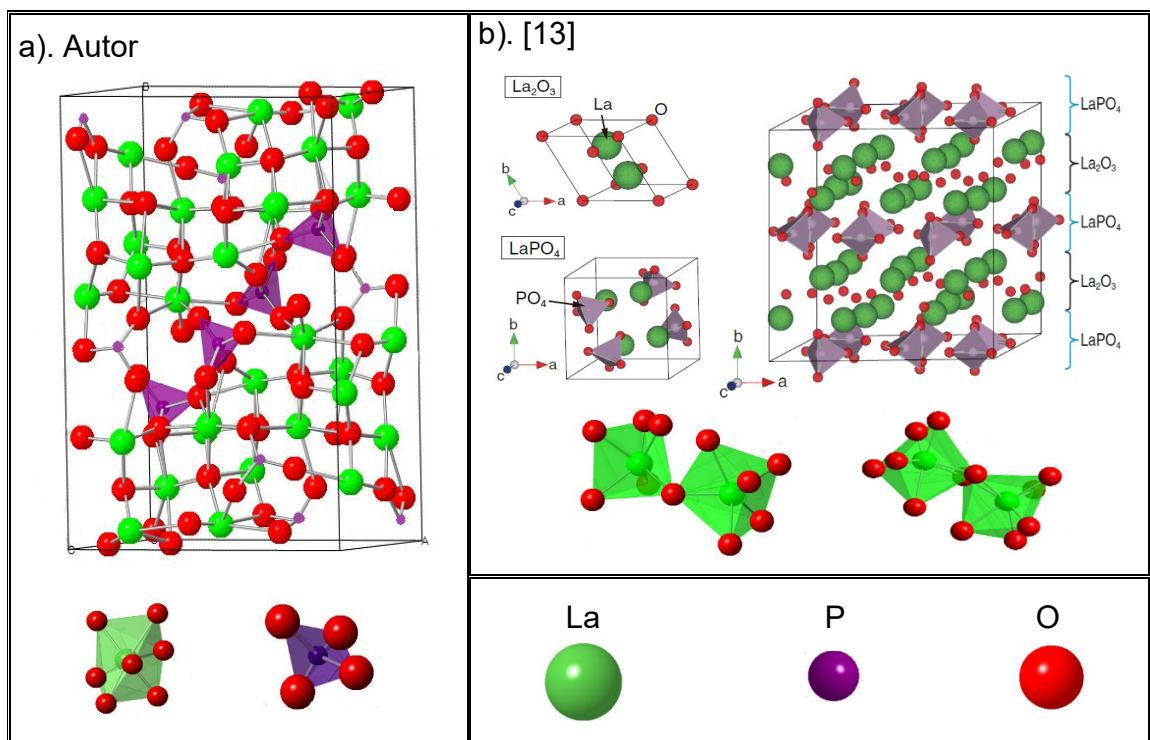
Figura 2. Diagrama de fases del sistema $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ a) Kreidler en 1984. Fuente [12], b) Hatada en 2012. Fuente [11].



En la presente investigación se estudian específicamente los fosfatos de tierras raras $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$ y La_3PO_7 porque, aunque existen referencias que reportan la síntesis exitosa de estos materiales, la investigación de sus propiedades ópticas es escasa, principalmente para el material $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$ del cual se desconoce hasta información estructural y no existen reportes de dopamiento. Este material sólo ha sido estudiado como conductor protónico.

La estructura del material $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$ puede describirse como una celda monoclinica de grupo espacial $P2_1/n$. La estructura consiste de una red de bipirámides pentagonales distorsionadas $[\text{LaO}_7]$ que se vinculan entre sí por aristas a lo largo del cristal, donde el catión lantano se ubica en el centro del poliedro teniendo número de coordinación 7. Mientras que el catión fósforo tiene número de coordinación 4 con un tetraedro como poliedro de coordinación conformado por átomos de oxígeno en los extremos; estos tetraedros se conectan a través de sus vértices con las bipirámides pentagonales (ver Figura 3(a)).

Figura 3. Representación gráfica de la Estructura Cristalina a) $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$, b) La_3PO_7 .



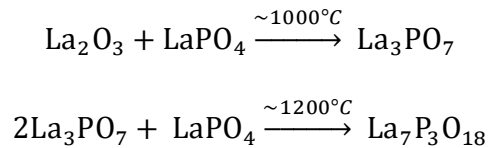
En las referencias encontradas para este material, se han empleado el método del estado sólido y los precursores La_2O_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ en el proceso de síntesis; básicamente, se prepara de manera preliminar el ortofosfato de lantano LaPO_4 a temperaturas entre 1100°C y 1200°C . El material $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$ (denominado también FL-HT) se obtiene por la descomposición a presión atmosférica y alta temperatura del ortofosfato; temperaturas de aproximadamente 1300°C son necesarias para su obtención; mientras que a temperaturas inferiores a 1200°C es imposible obtenerlo puro, y se observa la coexistencia de otros oxofosfatos, específicamente La_3PO_7 y LaPO_4 , que inhiben la formación del oxofosfato de interés [14].

Las investigaciones antes mencionadas fueron pioneras para el desarrollo de estudios posteriores sobre los compuestos pertenecientes al sistema $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$, el más representativo de esos estudios recientes fue realizado por Hatada [11] y constituye una reinvestigación de las fases antes reportadas para este sistema. Este autor trabajó muestras con seis diferentes razones molares y dos temperaturas diferentes, 1000°C y 1300°C , durante un período de 100 horas cada muestra, para demostrar la influencia de la concentración y la temperatura respectivamente, en la formación de la fase deseada.

Los resultados de las síntesis de las muestras con seis diferentes razones molares ($\text{RM} = \text{P}/(\text{La}+\text{P})$) llevadas a 1000°C no evidenciaron formación del material FL-HT; sin embargo, cuando las mismas muestras fueron llevadas a 1300°C el material FL-HT se formó en coexistencia con otra fase para dos de las seis razones molares empleadas. Las fases secundarias fueron $\beta\text{-La}_3\text{PO}_7$ en el caso de una razón molar de 0.275, o LaPO_4 cuando la razón molar empleada fue de 0.4.

A partir de los resultados obtenidos, el autor decidió estudiar la evolución de una nueva muestra con $\text{RM}=0.3$ en el rango de temperaturas de 1000°C a 1300°C . Finalmente, el material FL-HT fue sintetizado como único producto luego de un

tratamiento a 1200°C durante 100 horas. Las reacciones que tuvieron lugar durante el proceso de calcinación de la muestra según el autor se expresan así:



Lo anterior indica que el material FL-HT puede ser sintetizado solamente a temperaturas iguales o superiores a 1200°C, si la razón molar es la adecuada; No obstante, el material es cinéticamente estable a temperaturas inferiores a 1200°C.

Investigaciones precedentes han mostrado un dopamiento exitoso de otras matrices con los tres iones escogidos Sm^{3+} , Yb^{3+} y Er^{3+} ; encontrando que los materiales resultantes poseen emisiones en el visible con potencial aplicación en materiales de iluminación [17, 22].

Por otra parte, la estructura del material La_3PO_7 puede describirse como una celda monoclinica de grupo espacial Cm conformada por capas, una capa de La_2O_3 seguida de una capa de LaPO_4 , como se ve en la Figura 3(b). El catión lantano tiene dos números de coordinación en esta estructura; los átomos que toman el número de coordinación 6, se encuentran al interior de un prisma triangular distorsionado conformado por átomos de oxígeno, mientras que los átomos que toman el número de coordinación 7 se rodean de una bipirámide pentagonal como sucede en el material $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$. El catión fósforo tiene número de coordinación 4 con un tetraedro como poliedro de coordinación conformado por átomos de oxígeno en los extremos, tal como sucede en el material $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$.

Trabajos realizados por Wang & Wang [8] reportaron la síntesis exitosa del material La_3PO_7 dopado con Dy^{3+} , Tm^{3+} o una mezcla de los dos dopantes; los materiales dopados con los iones Dy^{3+} presentan dos bandas de emisión dominantes en la región del azul y del amarillo. La intensidad de la luminiscencia de estos fósforos dopados alcanza un valor máximo y luego comienza a decrecer en respuesta a un aumento en la concentración del ion dopante Dy^{3+} . Los resultados indican que estos

fósforos exhiben un gran potencial para su uso en componentes unitarios en la elaboración de LED blancos [8]. Otras investigaciones han estudiado el material FL-BT dopado con el ion Eu^{3+} debido a las propiedades ópticas asociadas a este ion y a su uso en los materiales de dispositivos de iluminación. Los resultados evidencian características fluorescentes correspondientes a una fuerte emisión roja a 610 nm y un incremento en la intensidad de la emisión con el aumento de la temperatura de calcinación [10].

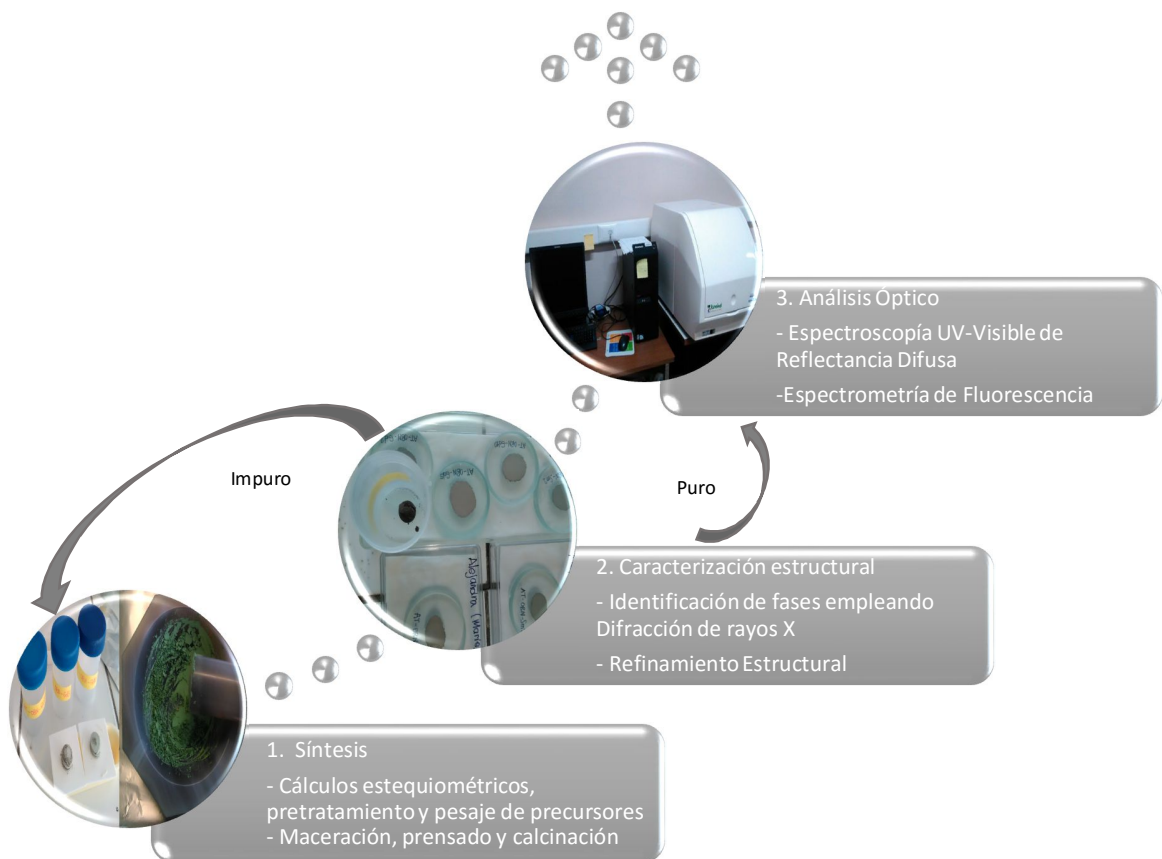
Luego de entender la importancia de estudiar los fósforos de tierras raras y sus propiedades luminiscentes, en la presente investigación se propuso realizar la síntesis y el análisis de las propiedades ópticas de las matrices puras $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$ y La_3PO_7 , y de las mismas matrices dopadas en el sitio del lantano con 2, 5 y 10% de las tierras raras Sm^{3+} , Yb^{3+} y Er^{3+} . Sabiendo que el fosfato La_3PO_7 dopado con los iones Dy^{3+} y Eu^{3+} ya reporta características fluorescentes, el objetivo es comparar al caso el fosfato sintetizado a alta temperatura e identificar si esta familia de materiales presenta un potencial como material luminiscente.

1. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

1.1 METODOLOGÍA GENERAL

La secuencia de pasos empleada durante el proceso de investigación se muestra en la Figura 4. La misma metodología fue empleada para matrices puras y matrices dopadas al 2, 5 y 10% con los óxidos Sm_2O_3 (99.9%), Yb_2O_3 (99.9%) y Er_2O_3 (99.9%).

Figura 4. Diagrama de metodología experimental.



1.2 PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES FOSFATO HT Y BT

Para sintetizar las fases de interés se empleó el método de reacción del estado sólido.

Las cantidades utilizadas fueron determinadas estequiométricamente de acuerdo a la reacción química y el procedimiento presentados en el anexo B.

Se realizó un pre-tratamiento a los precursores para garantizar que los mismos no estuvieran hidratados al momento de pesar las cantidades necesarias (ver Tabla 1), principalmente el óxido de Lantano, el cual en muchos casos se encuentra hidratado en forma de hidróxido de Lantano, como lo muestra la ecuación (1), o se carbonata.

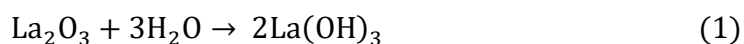


Tabla 1. Tratamiento térmico para los precursores empleados en la investigación.

Nombre del precursor	Fórmula química	Distribuidor	Pureza	Punto de fusión	Pre-tratamiento
Óxido de Lantano	La_2O_3	Alfa Aesar	$\geq 99.9\%$	2315°C	1000°C durante 1 hora
Hidróxido de Lantano	$\text{La}(\text{OH})_3$	Sigma Aldrich	99.9%	N/A	1000°C durante 1 hora
DAP	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Alfa Aesar	$\geq 99.9\%$	155°C	60°C durante 1 hora

La temperatura y la duración de los pre-tratamientos se adoptaron con base en la literatura y en trabajos realizados anteriormente por otros miembros del mismo grupo de investigación (INTERFASE UIS). En la literatura, los autores Amezawa *et al.* [15] pre-calcan el óxido de Lantano a 1000°C durante 5 horas, mientras que Hatada [11] sugiere 800°C durante 8 horas.

Las cantidades estequiométricas antes calculadas fueron pesadas y maceradas durante un período de una hora en un mortero de ágata con el fin de garantizar la correcta incorporación de los precursores. Posteriormente, con un proceso de prensado (550 - 690 bares) fueron elaboradas pastillas cilíndricas de un diámetro

igual a 13 mm y un grosor variable con un valor medio de 3 mm; en el proceso se empleó una prensa hidráulica Carver para favorecer la conversión de la reacción. Finalmente, las pastillas fueron tratadas térmicamente sobre placas de alúmina con una rampa de 5°C/min; las temperaturas de tratamiento fueron escogidas en función de la fase a sintetizar (ver Tabla 2).

Aunque el tratamiento térmico de síntesis consta de seis calcinaciones para los fosfatos de alta temperatura y cuatro calcinaciones para los fosfatos de baja temperatura, las primeras pastillas fueron previamente llevadas desde 25°C hasta 500°C en un proceso lento que tardó ocho horas (ascenso de aproximadamente 1°C/min), permaneciendo a esta temperatura durante una hora antes de ser enfriadas gradualmente. Este pretratamiento de la muestra se realizó con el fin de eliminar los subproductos más volátiles de la reacción, principalmente amoniaco y agua, y dar inicio a la reacción del estado sólido. Algunos autores recomiendan hacer más extenso este pretratamiento de la muestra para garantizar la completa eliminación de subproductos, por ejemplo, Park & Kreidler [12] calcinan el polvo a 550°C durante aproximadamente 20 horas para la síntesis del material FL-HT y Wang & Wang [9] calcinan el polvo a 300°C durante 2 horas para la síntesis del material FL-BT. Luego de este pre-tratamiento, se puede comenzar el tratamiento térmico establecido para cada fase (ver Tabla 2).

Tabla 2. Tratamiento térmico empleado para los materiales sintetizados

Fase	Temperaturas [°C]	Horas de tratamiento a cada temperatura
FL-HT	1050, 1150, 1250 (2 veces cada temperatura)	12
FL-BT	950 (4 veces)	12

La selección de las temperaturas de síntesis se realizó con base en la literatura. Como se puede observar, con los mismos precursores se obtienen tanto la matriz FL-HT como la matriz FL-BT, por lo que es importante escoger adecuadamente la

temperatura de síntesis para evitar una transición indeseada y una mezcla de fases. Para la síntesis de los materiales FL-BT dopados, $\text{La}_{2,94}\text{M}_{0,06}\text{PO}_7$, $\text{La}_{2,85}\text{M}_{0,15}\text{PO}_7$ y $\text{La}_{2,7}\text{M}_{0,3}\text{PO}_7$ (M = Sm, Yb, Er) se reemplazó el precursor La_2O_3 por el precursor $\text{La}(\text{OH})_3$ por motivos de disponibilidad del compuesto, los cálculos fueron adaptados a esta modificación y se presentan en el anexo B.

1.3 TÉCNICA DE CARACTERIZACIÓN

En el aspecto experimental y metodológico, se empleó la técnica de Difracción de Rayos X para analizar la pureza del material. La teoría que fundamenta esta técnica se detalla en el anexo C.

1.3.1 Difracción de Rayos X en polvo: Este análisis fue realizado a temperatura ambiente con un Difractómetro D8 Advance Bruker con anticátodo de cobre, configurado en geometría Bragg Brentano (0-2 θ) utilizando las radiaciones $\text{K}_{\alpha 1, \alpha 2}$ de cobre ($\lambda_1 = 1.54056 \text{ \AA}$ y $\lambda_2 = 1.54439 \text{ \AA}$ con intensidades $\frac{I_{\lambda_1}}{I_{\lambda_2}} = 0,5$). Las muestras fueron estudiadas en el rango $2\theta = 10^\circ\text{-}70^\circ$, con un tiempo de integración de 0.5s y un paso de medida de 0.02° .

La estructura de los materiales preparados fue refinada a través del método Rietveld/LeBail, e cual da acceso a información como parámetros de la celda unitaria, posiciones atómicas, ocupación de los sitios y desplazamientos atómicos (isotrópicos o anisotrópicos). Los refinamientos se desarrollaron empleando el software JANA2006 (ver anexo D).

1.4 TÉCNICAS DE MEDICIÓN DE PROPIEDADES ÓPTICAS

La Espectroscopía de reflectancia difusa en la región espectral del UV-VIS (Ultravioleta - visible) se empleó para determinar el límite de absorbancia del material y la función de Kubelka – Munk junto al modelo de Tauc permitieron la determinación del valor del ancho de banda óptico (Bandgap = BG). Finalmente, la posición y forma de las bandas de emisión y excitación se obtuvieron mediante

espectrometría de fluorescencia. La teoría detrás de cada técnica empleada se detalla en el anexo C.

1.4.1 Espectroscopía UV-Visible de Reflectancia difusa: Los estudios de espectroscopía fueron desarrollados a temperatura ambiente en un Espectrómetro Perkin Elmer LAMBDA 650 UV/Vis/NIR, en un rango de 200-900 nm usando una esfera de integración de 150 mm diseñada para la caracterización de las propiedades ópticas de los sólidos. Antes de cada medición sobre los materiales de estudio fue realizada una medición preliminar con el blanco BaSO₄ (muestra de referencia). Este material en particular, no absorbe la luz en el rango espectral utilizado ($\approx 0\%$ absorbancia o $\approx 100\%$ reflectancia, ver Anexo C-2).

Básicamente, dos espectros son recolectados para cada muestra analizada, un espectro básico de absorbancia que permite conocer el rango de valores de longitud de onda en el cual el material absorbe y un espectro de reflectancia que se usa para determinar el ancho de banda óptico (Band gap).

1.4.2 Espectrometría de fluorescencia o Espectrofluorimetría: Una importante característica del comportamiento óptico de los materiales preparados es la fluorescencia o luminiscencia asociada a la presencia de ciertos iones lantánidos. El origen de esa fluorescencia es la existencia de transiciones $4f-4f$, las cuales no son muy intensas pero si son muy finas y características de una gran parte de los iones de tierras raras.

Las mediciones de fotoluminiscencia fueron desarrolladas a temperatura ambiente, usando un Espectrofluorímetro SAFAS Xenius XC. Este equipo realiza espectros de emisión y excitación con una velocidad de barrido de hasta 7000 nm/min, en un rango de excitación de 200 a 1000 nm; mediante el ajuste del ancho de rendija del monocromador de excitación, es posible obtener espectros de mayor resolución. El conteo de fotones constituye el principio de funcionamiento; concentrándose en las señales que se originan a partir de la fluorescencia de los fotones, el

espectrofluorímetro es capaz de detectar fotones individuales (a través de un tubo fotomultiplicador) y de convertirlos en una señal eléctrica.

El espectro de emisión se obtiene midiendo las diferentes frecuencias de luz fluorescente emitidas por la muestra al tiempo que se mantiene la luz de excitación en una longitud de onda constante. Por otra parte, el espectro de excitación se mide mediante el registro de una serie de espectros de emisión utilizando luz de diferentes longitudes de onda. Solamente los materiales puros fueron analizados con esta técnica; por razón de tiempo, no fue posible repetir la síntesis de los materiales BT dopados que fueron hallados impuros, para su posterior análisis mediante esta técnica.

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Esta investigación se centra en 3 partes fundamentales: (i) síntesis y determinación de fases presentes en los materiales sintetizados, (ii) dopamiento con óxidos de tierras raras de los materiales puros sintetizados, (iii) análisis de las propiedades ópticas de los materiales. Se presentan los resultados para las dos matrices (FL-HT y FL-BT) y para los 9 materiales FL-HT dopados.

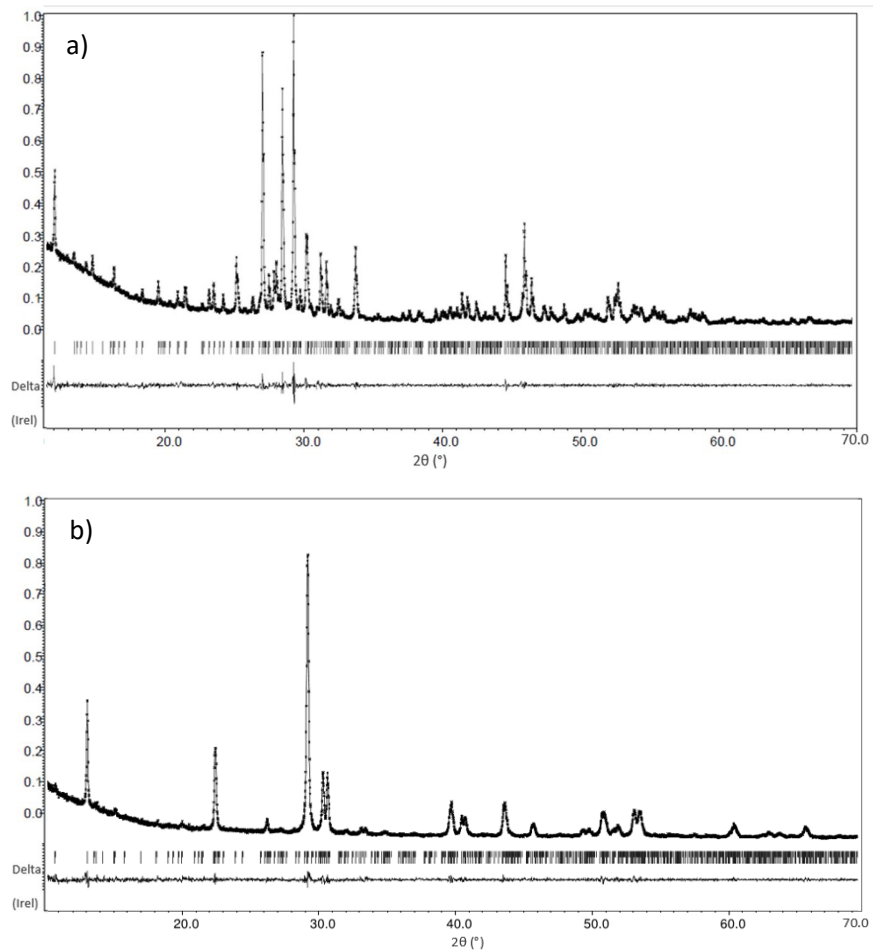
2.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL MATERIAL A TEMPERATURA AMBIENTE

2.1.1 Matrices FL-HT y FL-BT: Para cada uno de los materiales sintetizados se obtuvieron resultados de DRX, los que confirmaron la formación exclusiva de las fases deseadas. Para corroborar la pureza de los materiales sintetizados, se utilizó el Software DIFFRAC.EVA, el cual permite comparar el difractograma de cada material sintetizado con el difractograma reportado en la base de datos del ICDD (International Centre for Diffraction Data) que corresponde al mismo compuesto. Comparaciones realizadas con este Software se pueden observar en las Figuras 6 y 8.

Posteriormente, un refinamiento Rietveld fue realizado a cada material usando los datos de difracción; este tratamiento permite entre otras funciones, determinar los parámetros de red de la celda cristalina. El programa JANA2006 fue empleado para calcular el perfil que mejor se ajusta al difractograma de cada material. Para la matriz de baja temperatura, los parámetros de red, el sistema cristalino y el grupo espacial son datos que han sido reportados con anterioridad [8, 10, 13]. En cambio, no existían parámetros de red de referencia reportados en la literatura para la matriz de alta temperatura; por tal razón, en la presente investigación se resolvió completamente la estructura de este material. Con la ayuda del paquete FP Suite (Programas específicos Dicvol y Treor) fueron determinados el sistema cristalino y los parámetros de red de referencia; el grupo espacial de referencia fue tomado de

una investigación simultánea que desarrolla la co-directora del presente proyecto para el material $\text{La}_7\text{V}_3\text{O}_{18}$. Cabe resaltar que previamente, los parámetros de red encontrados para ambas fases (fosfato y vanadato) fueron comparados evidenciando proximidad entre ellos. Este grupo espacial, los parámetros de red y el sistema cristalino hallados fueron usados como datos de referencia en el refinamiento estructural del material FL-HT y constituyen un nuevo aporte en la presente investigación.

Figura 5. Refinamiento de los parámetros de red de las matrices a) FL-HT y b) FL-BT.



En la Figura 5 es posible observar los resultados de los refinamientos; en cada caso, la parte inferior de la figura indica la diferencia (delta) entre el diagrama experimental y el calculado. En nuestro caso, la ausencia de residuos importantes en cada parte angular indica buenos ajustes. La calidad del refinamiento se puede evaluar mejor mediante los factores de ajuste R_p y R_w (ver Anexo D). Los bajos valores porcentuales de R_p y R_w , inferiores al 10%, confirman la calidad de los refinamientos.

Los parámetros de red de las matrices puras (HT y BT) obtenidos después del refinamiento mediante el método Rietveld/LeBail se registran en la Tabla 3. Al observar la Tabla 3 se evidencia similitud entre los parámetros de red obtenidos experimentalmente en esta investigación y los encontrados en la literatura.

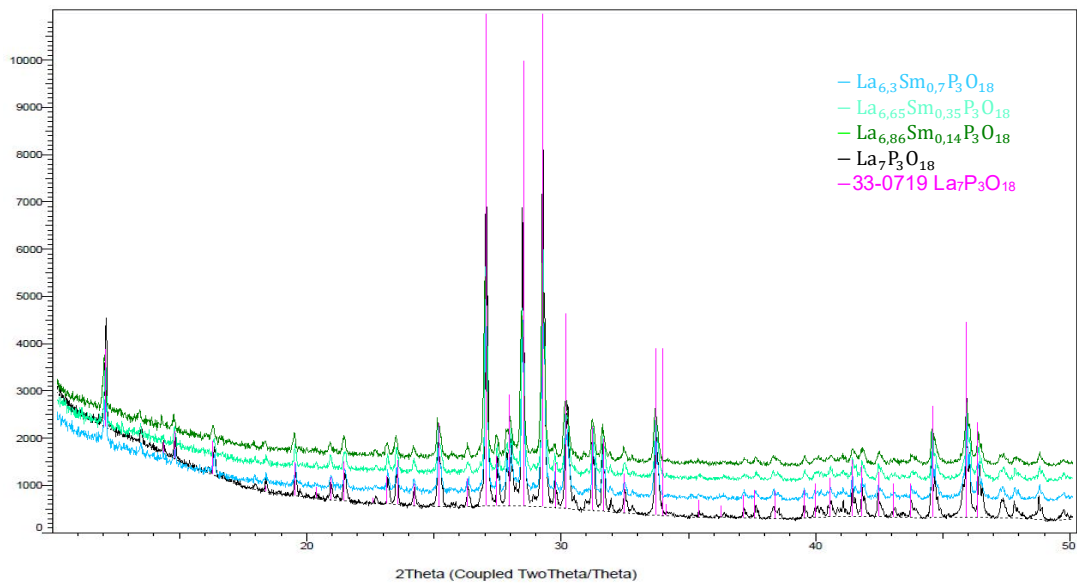
Tabla 3. Parámetros de red obtenidos a partir del refinamiento Rietveld realizado sobre el resultado de DRX de las 2 muestras sintetizadas.

	La₇P₃O₁₈ (FL-HT)	La₃PO₇ (FL-BT)	La₃PO₇ (FL-BT) [8, 10]	La₃PO₇ (FL-BT) [13]
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2₁/n</i>	<i>Cm</i>	<i>Cm</i>	<i>Cm</i>
a (Å)	12.9327(2)	13.2200(11)	13.085	13.26
b (Å)	18.0500(3)	13.5465(11)	13.585	13.71
c (Å)	7.08187(9)	12.4696(9)	12.429	12.51
β (°)	99.5827(8)	108.964(52)	109.98	108.6
Volumen (Å³)	1630.15(6)	2111.9(2)	2076	---
R_p (%)	3.50	5.53	---	---
R_{wp} (%)	4.71	7.48	---	---

2.1.2 Materiales FL-HT dopados con tierras raras: La pureza de los materiales fosfato de lantano dopados sintetizados a alta temperatura (La_{7(1-X)}M_{7X}P₃O₁₈, X= 0.02, 0.05, 0.1 y M= Sm, Yb y Er) se confirmó mediante la comparación de los difractogramas obtenidos con el difractograma del material FL-HT encontrado en la base de datos del ICDD (ver comparación con los materiales dopados con el ion

Sm³⁺ en la Figura 6). Las nueve estructuras obtenidas fueron refinadas usando los datos de DRX con un ajuste adecuado (ver Anexo E).

Figura 6. Comparación realizada con el software DIFFRAC.EVA de los difractogramas obtenidos para el material sin dopar FL-HT y los materiales FL-HT dopados con de Samario (x= 0.02, 0.05 y 0.1).

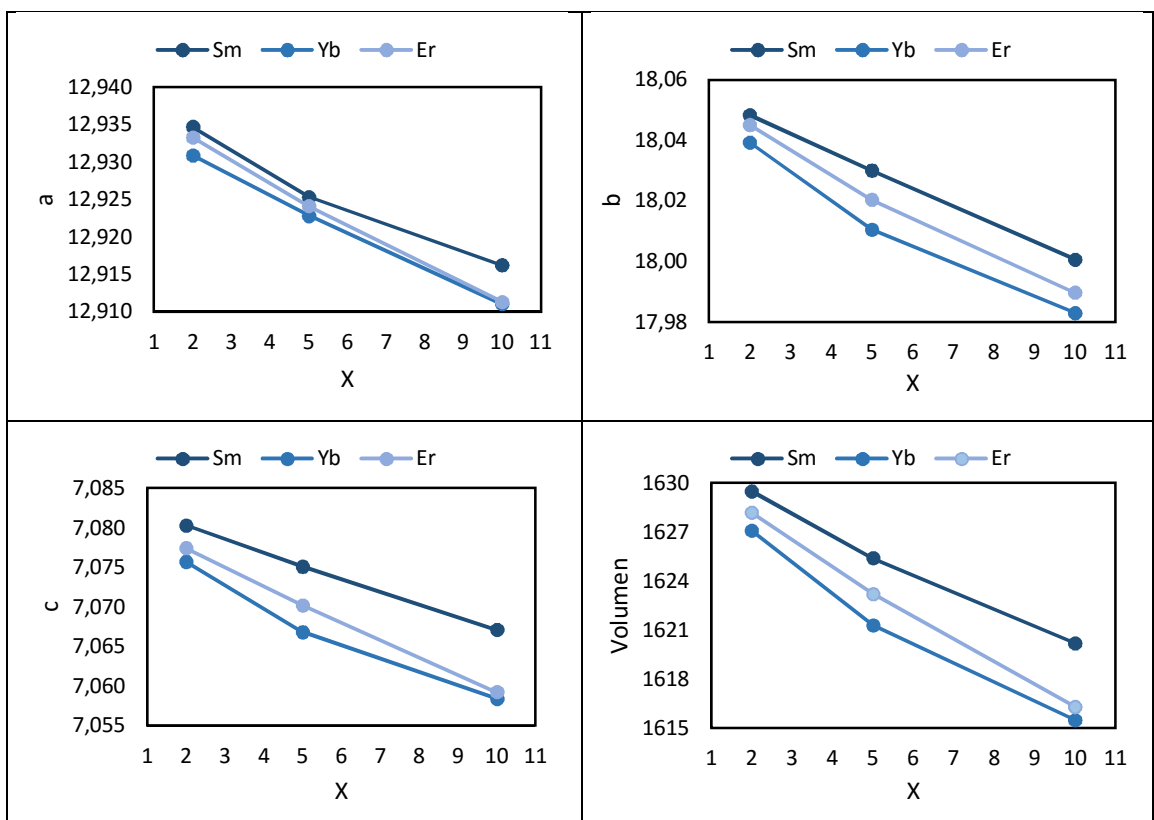


En la Figura 7 se registra gráficamente la evolución de los parámetros de red en función de la concentración del ion dopante M³⁺ (M= Sm, Yb, Er); se puede observar una disminución de los parámetros de red *a*, *b*, *c* y del volumen a medida que aumenta la concentración del óxido dopante. Este comportamiento se debe a la diferencia de tamaño de los cationes ($R_{La^{3+}}^{Z=VI} = 1,17 \text{ \AA}$, $R_{Sm^{3+}}^{Z=VI} = 1,1 \text{ \AA}$, $R_{Er^{3+}}^{Z=VI} = 1,03 \text{ \AA}$ y $R_{Yb^{3+}}^{Z=VI} = 1,01 \text{ \AA}$) y confirma la presencia, en diferentes composiciones, del ion dopante de tierra rara en la estructura de la matriz de interés.

En el difractograma del material dopado con óxido de iterbio al 10% (La_{2,7}Yb_{0,3}P₃O₁₈) se observaron algunos picos adicionales; el programa DIFFRAC.EVA permitió la identificación de una fase secundaria en el material, la fase LaPO₄. La presencia de esta fase secundaria afecta el refinamiento de la

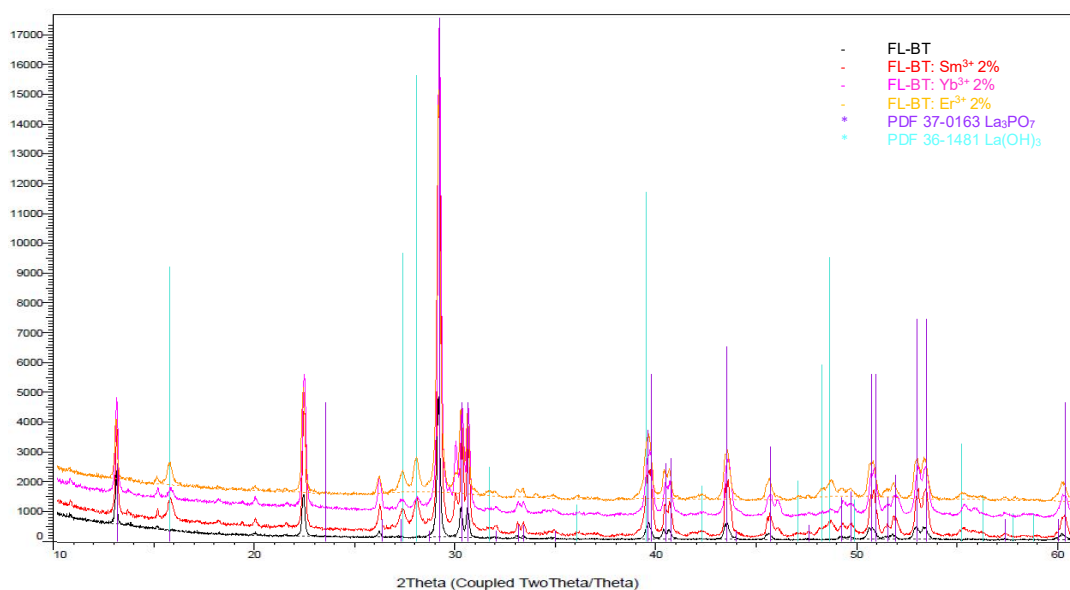
estructura, pero no afecta las propiedades ópticas del material debido a que los cationes del dopante siguen introduciéndose en la matriz deseada y no en la matriz de la nueva fase; el decrecimiento lineal de los parámetros de red en función del aumento del porcentaje de dopamiento lo confirma (ver Figura 7). Para apoyar la anterior afirmación, se realizó el refinamiento del material $\text{La}_{2,7}\text{Yb}_{0,3}\text{P}_3\text{O}_{18}$ teniendo en cuenta la fase secundaria y sus parámetros de red reportados por el ICDD ($a=6.825$, $b=7.057$, $c=6.482$ y $\beta=103.21$); se encontró que los mismos no varían significativamente luego del refinamiento, lo que permite concluir que la fase secundaria, aunque presente, no recibe cationes Yb^{3+} .

Figura 7. Evolución de los parámetros de red y el volumen en función de la composición (x) del material FL-HT dopado.



2.1.3 Materiales FL-BT dopados con tierras raras: Nueve muestras dopadas con Sm_2O_3 , Yb_2O_3 y Er_2O_3 (2, 5 y 10%) y sintetizadas a baja temperatura fueron también analizadas con Difracción de Rayos X. Sin embargo, los resultados no fueron satisfactorios ya que el precursor empleado fue $\text{La}(\text{OH})_3$ en reemplazo de La_2O_3 debido a la falta de disponibilidad del óxido. La comparación de difractogramas evidenció la coexistencia de la fase deseada $\text{La}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{PO}_7$ ($X= 0.02, 0.05, 0.1$ y $M= \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Er}$) con la impureza $\text{La}(\text{OH})_3$, como se indica en la Figura 8. En esta figura, para mayor claridad solo se presentan los difractogramas medidos para los materiales dopados con los tres iones dopantes (Sm^{3+} , Yb^{3+} y Er^{3+}) y $x=0.02$; por semejanza los resultados de los otros dos porcentajes de dopamiento no se presentan.

Figura 8. Comparación realizada con el software DIFFRAC.EVA entre los difractogramas de los materiales FL-BT dopados y los materiales La_3PO_7 y $\text{La}(\text{OH})_3$ de la base de datos del ICDD.



A causa de los resultados, las muestras dopadas de FL-BT no fueron sometidas a análisis ópticos.

2.2 ANÁLISIS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA UV/VIS DE REFLECTANCIA DIFUSA

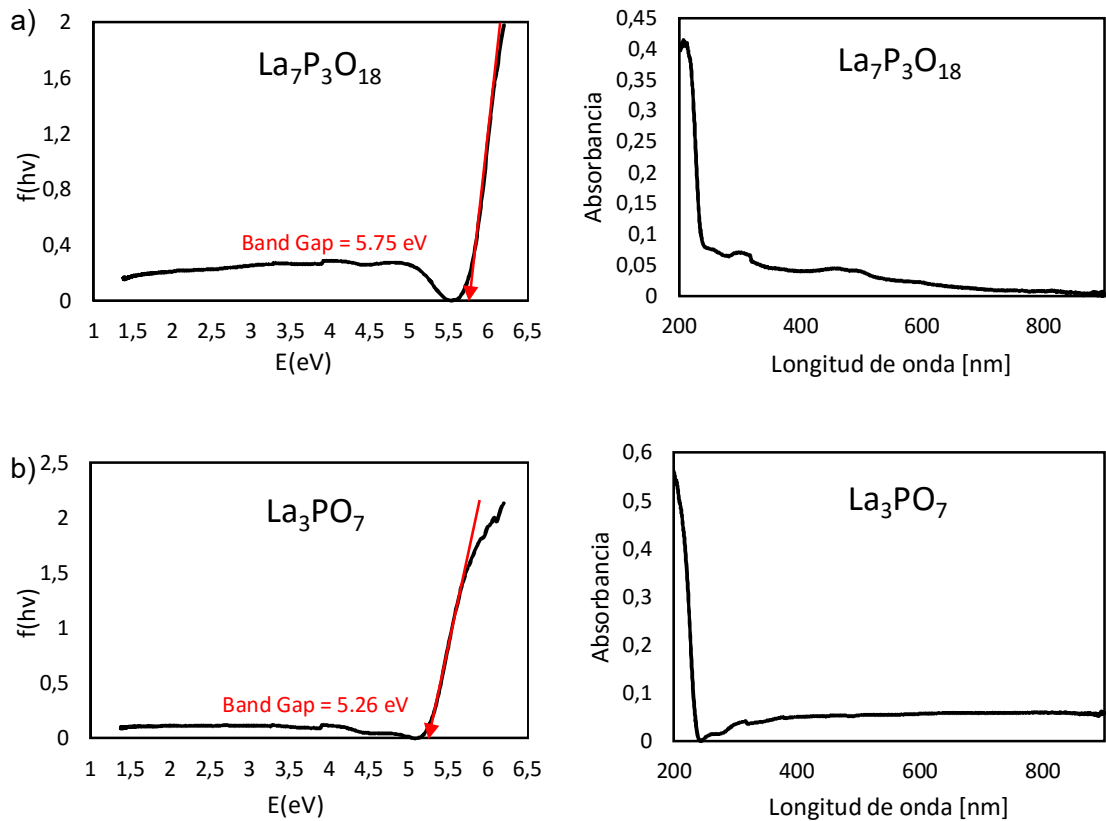
2.2.1 Matrices FL-HT y FL-BT: Un porcentaje de reflectancia correspondiente para cada valor de longitud de onda examinado, constituyen los resultados arrojados por el espectrómetro. Sobre estos resultados es necesario hacer un tratamiento de datos a través de la transformación de Kubelka-Munk con el fin de obtener datos más adecuados, es decir; datos de absorción óptica que permitan realizar un análisis de las propiedades ópticas del material. El paso a paso para la aplicación de la transformación de Kubelka Munk y la evaluación del modelo de Tauc se puede apreciar en el Anexo C-2.1. Los datos finales, se reportan a través de los espectros de reflectancia difusa expresados en las coordenadas de Tauc $f(h\nu)$ en función de la energía $h\nu$.

En la Figura 9, se muestran las curvas de reflexión difusa de las matrices después de aplicar la transformación de Kubelka-Munk. Al trazar una línea recta tangente al borde de absorción (sección recta de la curva), hasta cortar la abscisa se puede leer el valor del ancho de banda prohibida (Band Gap BG).

El valor del ancho de banda es relevante porque representa la cantidad mínima de energía a la que se debe excitar el material para conseguir un efecto de luminiscencia, si existe; conociendo este requerimiento energético, se procede a excitar el material y a analizar su emisión porque es en realidad la emisión la propiedad de interés en el proceso de determinación de la capacidad luminiscente de un material.

Al comparar los valores de BG determinados para ambas matrices se observa que son significativamente diferentes, la justificación para esta diferencia radica en los arreglos de las matrices (FL-HT y FL-BT). En general, el ancho de banda óptico es un parámetro muy sensible, la distancia entre átomos (parámetros de red), la distorsión de la red (falta de simetría) y la composición del material afectan significativamente el valor de este parámetro.

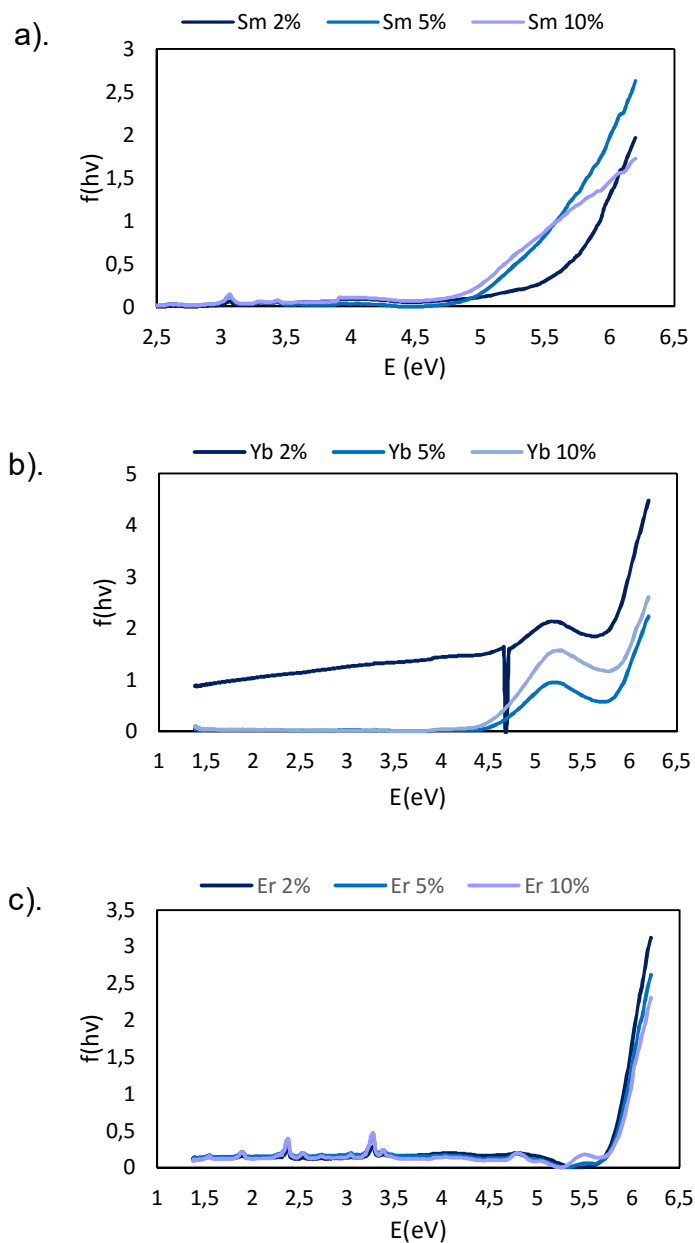
Figura 9. Espectros de reflectancia difusa luego del tratamiento con la transformación de Kubelka-Munk para las matrices a) FL-HT y b) FL-BT.



2.2.2 Materiales FL-HT dopados con tierras raras: Los espectros de reflexión difusa de los materiales dopados se muestran en la Figura 10. Para los materiales $\text{La}_{7(1-x)}\text{Sm}_{7x}\text{P}_3\text{O}_{18}$ ($x = 0.02, 0.05$ y 0.1), se observa una reducción constante en el valor del ancho de banda óptico en función del aumento del porcentaje de dopamiento (Figura 10(a) y Tabla 4). En la literatura, se encuentran valores de ancho de banda óptico (para otros materiales dopados con Samario) similares a los obtenidos en esta investigación [17]. Una confrontación del espectro de absorción (medido simultáneamente con el espectro de reflectancia difusa) de los materiales $\text{La}_{7(1-x)}\text{Sm}_{7x}\text{P}_3\text{O}_{18}$ con el espectro de absorción del compuesto Sm_2O_3 (ver Figura 11(a)), permite identificar pequeñas transiciones alrededor de los 400 nm que

también se observan en el espectro de reflectancia difusa a energías de alrededor de 3,1 eV, como se observa en la Figura 10.

Figura 10. Espectros de Reflectancia difusa luego de ser tratados con la transformación de Kubelka-Munk de los materiales FL-HT dopados con a) Sm^{3+} b) Yb^{3+} y c) Er^{3+} .



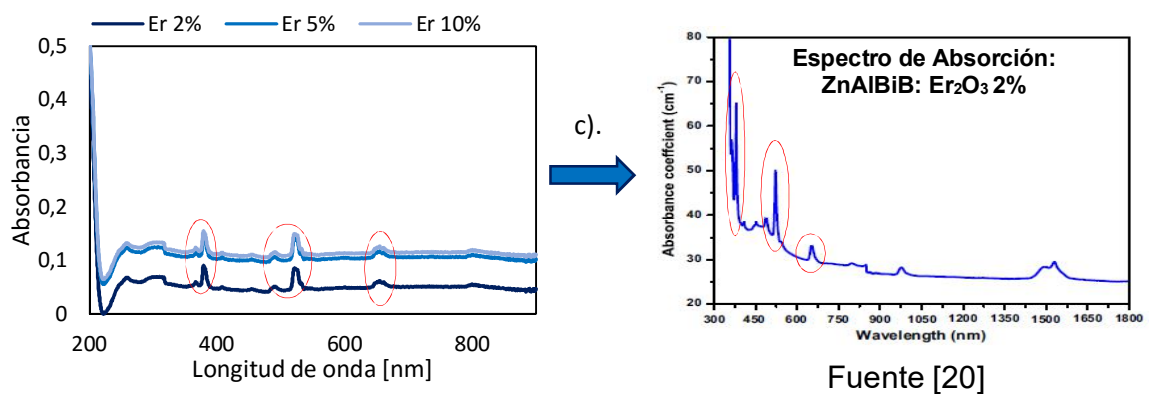
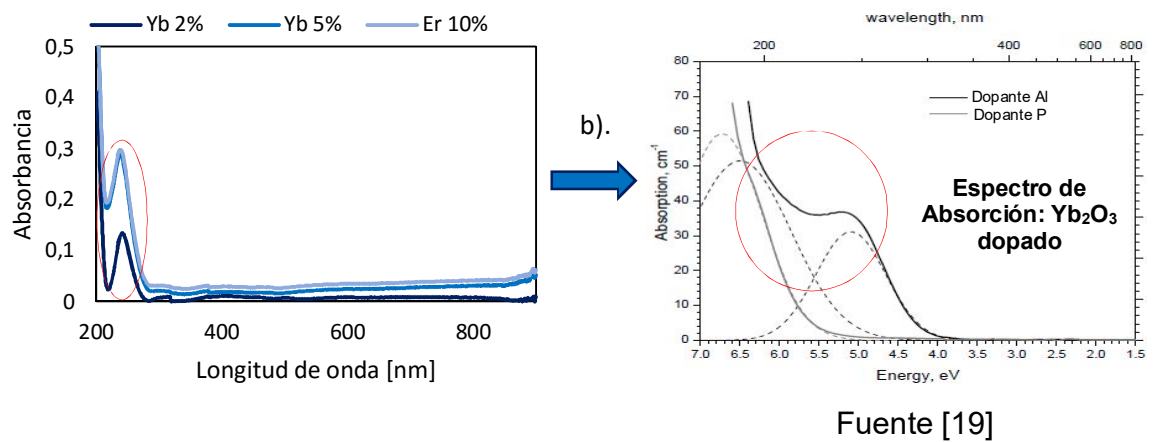
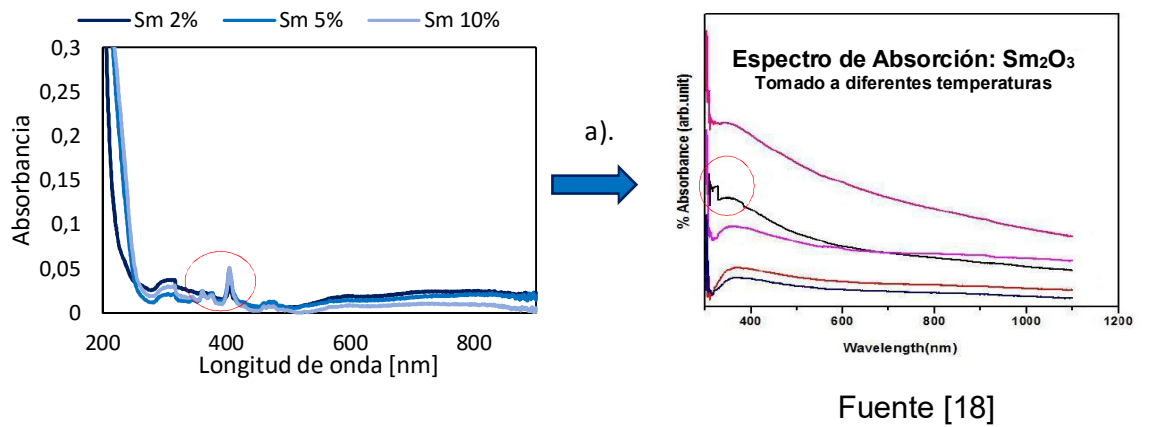
Al ser el ion Sm^{3+} el ion en común entre los compuestos comparados, se concluye que las pequeñas transiciones observadas son propias del ion dopante Sm^{3+} y no de la matriz. De ahí se deduce que la disminución del Band Gap está probablemente relacionada a transiciones asociadas al samario en el pie de la absorción del Band Gap de la matriz.

En los espectros de Reflectancia difusa de los materiales $\text{La}_{7(1-X)}\text{Yb}_{7X}\text{P}_3\text{O}_{18}$ ($X= 0.02, 0.05$ y 0.1), presentados en la Figura 10(b), se identifica la aparición de una banda (entre 5 y 6 eV) cuya intensidad crece a medida que el porcentaje de dopamiento aumenta. La misma banda fue identificada en el espectro de absorbancia del compuesto Yb_2O_3 , presentado en la Figura 11(b); esta banda representa una transición propia del ion Yb^{3+} y permite identificar dos valores de ancho de banda óptico (Band Gap); el valor inferior representa un salto en la banda de valencia y el valor más alto representa el verdadero valor de Band gap (ver Figura 10(b)), el cual es reportado en función del porcentaje de dopamiento en la Tabla 4. Se observa la escasa influencia que tiene el porcentaje de dopamiento sobre el valor del ancho de banda óptico determinado para el iterbio.

Tabla 4. Valores de ancho de banda (BG) determinados mediante la función de Kubelka-Munk y el modelo de Tauc para los materiales FL-HT dopados.

Material	Band gap [eV]
$\text{La}_{6.86}\text{Sm}_{0.14}\text{P}_3\text{O}_{18}$	5,6
$\text{La}_{6.65}\text{Sm}_{0.35}\text{P}_3\text{O}_{18}$	5,2
$\text{La}_{6.3}\text{Sm}_{0.7}\text{P}_3\text{O}_{18}$	4,8
$\text{La}_{6.86}\text{Yb}_{0.14}\text{P}_3\text{O}_{18}$	5,6
$\text{La}_{6.65}\text{Yb}_{0.35}\text{P}_3\text{O}_{18}$	5,7
$\text{La}_{6.3}\text{Yb}_{0.7}\text{P}_3\text{O}_{18}$	5,6
$\text{La}_{6.86}\text{Er}_{0.14}\text{P}_3\text{O}_{18}$	5,8
$\text{La}_{6.65}\text{Er}_{0.35}\text{P}_3\text{O}_{18}$	5,8
$\text{La}_{6.3}\text{Er}_{0.7}\text{P}_3\text{O}_{18}$	5,8

Figura 11. Comparación de los espectros de Absorción de los materiales FL-HT dopados con los espectros reportados en la literatura a) Sm_2O_3 , b) Yb_2O_3 , c) Er_2O_3



Una observación de los espectros de reflectancia difusa y de absorbancia medidos para los materiales $\text{La}_{7(1-x)}\text{Er}_{7x}\text{P}_3\text{O}_{18}$ ($X= 0.02, 0.05$ y 0.1) principalmente en el rango entre 1.8 y 3.5 eV (ver Figura 10(c)) o 350 y 700 nm (ver Figura 11(c)) permite identificar múltiples pequeñas bandas que representan transiciones propias del ion Er^{3+} ; se llega a la anterior conclusión a partir de una comparación con el espectro de absorción del material ZnAlBiB:Er^{3+} [20], el cual tiene una matriz muy diferente a la sintetizada en la presente investigación, pero es dopado con el mismo ion Er^{3+} y presenta las mismas transiciones observadas en los resultados aquí reportados. Como en el caso del iterbio, a cada porcentaje de dopamiento estudiado, no existe cambio alguno en el valor de Band Gap (ver Tabla 4).

A partir de estos resultados es posible afirmar que el ancho de banda óptico no cambia significativamente en función del tipo o la cantidad de dopante, exceptuando el particular caso del ion Sm^{3+} . Para el material $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$ dopado o sin dopaje se puede establecer un valor de Band Gap promedio de $5,7$ eV.

2.3 ANÁLISIS MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA

Como no se logró obtener materiales dopados puros en el caso de la matriz FL-BT, se midieron espectros de emisión y posteriormente de excitación para los materiales FL-HT puro y dopados. Los valores fijos de emisión y excitación empleados para realizar las pruebas fueron escogidos inicialmente a partir de la información bibliográfica encontrada y varían en función del ion dopante [21, 22]. El procedimiento consistió en registrar el espectro de emisión fijando una longitud de onda de excitación en el valor previamente encontrado en la literatura; este primer espectro de emisión mostró una o varias bandas en algunos valores de longitud de onda, los cuales fueron adoptados en segunda instancia como emisiones fijas para medir un primer espectro de excitación, que de igual forma exhibió bandas de absorción a ciertos valores de longitud de onda, con los cuales se repetía la medición del espectro de emisión; de esta manera el proceso seguía repitiéndose.

La intensidad de las bandas cuyos valores de longitud de onda serán fijados en la siguiente medición, constituye el criterio de selección de las mismas; solo las bandas más intensas son escogidas. El objetivo de este sistema de permanente ajuste es lograr el mejor espectro tanto de emisión como de excitación para identificar las verdaderas transiciones del material y descubrir si las mismas representan potenciales aplicaciones.

A continuación, se analizan los resultados obtenidos para los materiales dopados con el ion Sm^{3+} ; los espectros de los materiales dopados con Iterbio y Erblio se presentan en el anexo F. La anterior decisión responde a los objetivos del proyecto, solo los materiales dopados con samario presentan resultados con potenciales aplicaciones; se cree que esto se debe principalmente a que las transiciones identificadas se dan entre los niveles de energía $^4\text{G}_{5/2}$ y ^6H , los cuales constituyen respectivamente el nivel de mayor luminiscencia y el estado fundamental del ion samario, optimizando así los resultados. El diagrama de Dieke mostrado en la Figura 3 del Anexo C muestra los niveles de energía propios de cada Lantánido.

Para el dopante iterbio no se observan emisiones significativas en el rango de longitudes de onda estudiado; según la literatura [19] este material emite en longitudes de onda que superan los 1000 nm, sin embargo, el equipo usado en la presente investigación no poseía tal capacidad.

En la figura 12 se presenta el espectro de emisión de la matriz FL-HT, la cual exhibe bandas anchas y poco definidas que no representan una verdadera emisión y por tanto no constituyen un interés para la aplicación, lo anterior se debe al hecho de que el ion La^{3+} no presenta electrones 4f.

La emisión visible obtenida bajo excitación de $\lambda_{\text{Exc}} = 408 \text{ nm}$ y observada en la Figura 12 para los materiales dopados con Samario, es producida por las tres transiciones del ion Sm^{3+} , las cuales corresponden a los mecanismos: $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ a 568 nm, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ a 608 nm y $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ a 656 nm.

Figura 12. Comparación de los espectros de Emisión ($\lambda_{Exc} = 408 \text{ nm}$) obtenidos para la matriz FL-HT y los materiales $\text{La}_{7(1-X)}\text{Sm}_{7X}\text{P}_3\text{O}_{18}$ ($X = 0.02, 0.05 \text{ y } 0.1$).

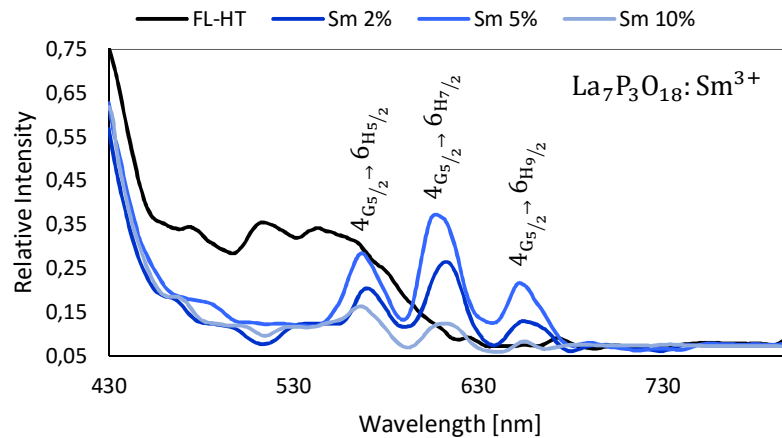
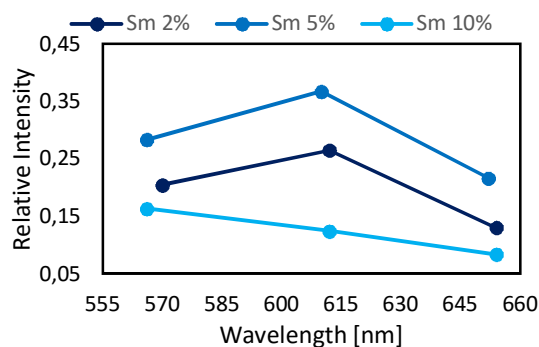


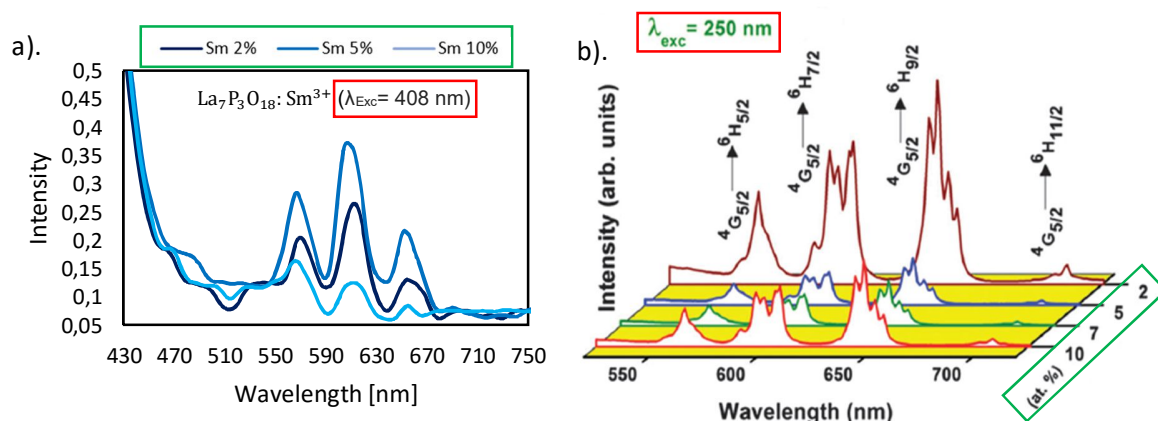
Figura 13. Intensidad en función de la concentración de dopante para las longitudes de onda características de las tres transiciones principales del espectro de emisión.



A partir de la Figura 13, la cual muestra la evolución de la intensidad de cada banda en función de la concentración de Sm, se observa que la concentración del ion dopante afecta la intensidad de la señal emitida sin afectar la estructura de la señal. Se puede observar que al usar 10% de Sm empieza a aparecer el fenómeno de “quenching” de concentración, es decir una re-absorción de la señal de emisión por presencia de centros luminiscentes muy cercanos. Los resultados permiten afirmar que esta emisión rojo-anaranjada puede ser empleada en materiales de iluminación

y visualización pero que debe existir un óptimo de concentración entre 2 y 10% de Sm.

Figura 14. Comparación de los espectros de Emisión a). $\text{La}_3\text{P}_7\text{O}_{18}:\text{Sm}^{3+}$ y b). Material $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$. Fuente [17]



Luego de una revisión bibliográfica se encontró información que respalda los resultados de la presente investigación; en la Figura 14(b) se presentan los espectros de emisión de la matriz CaWO_4 dopada con 2, 5, 7 y 10% del ion Sm^{3+} y en ella se observan las mismas 3 transiciones. Sin embargo, en este caso predomina la emisión de la transición $4\text{G}_{5/2} \rightarrow 6\text{H}_{9/2}$ (roja), y la aparición del quenching de concentración se observa encima de 2% de Sm en el sitio del calcio. Es de observar también que, en ambos casos, aunque se empleó una excitación de longitud de onda diferente, las bandas de emisión aparecieron en valores similares de longitud de onda, características del ion Sm^{3+} .

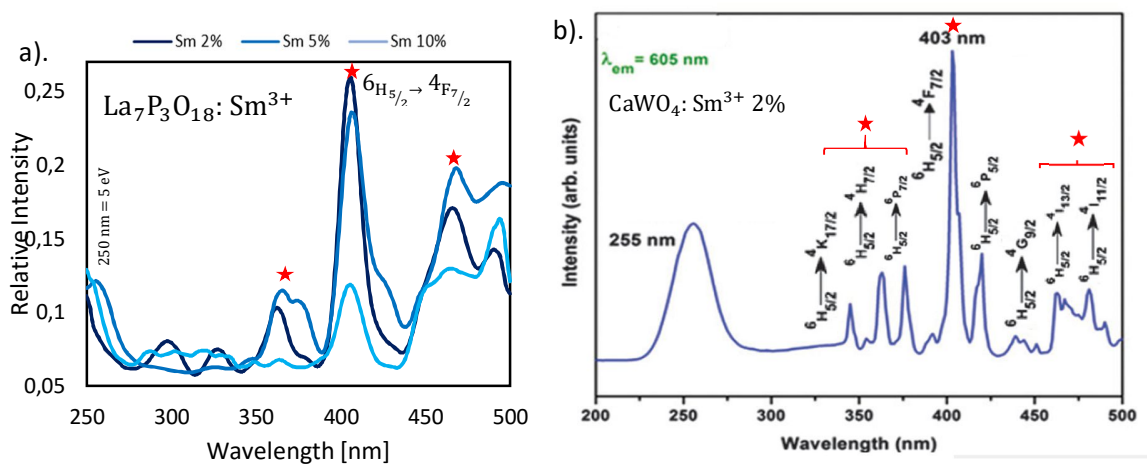
Con respecto al espectro de excitación, este fue medido con una longitud de onda de emisión de 608 nm, longitud a la cual se identificó la banda de emisión anaranjada, la más representativa en esta investigación. En el espectro se identificaron tres anchas bandas ubicadas (i) entre 350 y 380 nm (ii) entre 400 y 430 nm y (iii) entre 460 y 500 nm. Una comparación realizada con la literatura y presentada en la Figura 15, permite concluir que las tres bandas identificadas

constituyen bloques de finas transiciones; es posible que la razón de la falta de detalle en el espectro sea la resolución del equipo utilizado en esta investigación.

Este espectro de excitación mide la eficiencia del proceso de absorción sobre una emisión de 608 nm, y permite confirmar que está emisión se debe en gran parte a los dos macizos encontrados entre (i) 400 y 430 nm y (ii) entre 460 y 500 nm. No se puede afirmar si la absorción directa de la matriz aporta en este proceso pero es probable que la aparición de una señal debajo de 300 nm corresponda a ella, lo que se podría confirmar con la medición de un espectro a valores más bajos de lambda.

Finalmente, se confirma que la emisión es más fuerte a bajas concentraciones de dopante; específicamente, el espectro de excitación medido exhibe mayor emisión para la banda entre 400 y 430 nm cuando el porcentaje de dopante es del 2%, lo cual se traduce en una mayor eficiencia en el proceso de emisión. Este resultado es comparable a la literatura; para el caso del material $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$, se observa el mismo comportamiento [17].

Figura 15. Comparación de los espectros de Excitación a). $\text{La}_3\text{P}_7\text{O}_{18}:\text{Sm}^{3+}$ y b). Material $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$. Fuente [17]



3. CONCLUSIONES

- Los materiales fosfatos de tierras raras $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$, La_3PO_7 y $\text{La}_{7(1-X)}\text{M}_{7X}\text{P}_3\text{O}_{18}$ ($X= 0.02, 0.05, 0.1$ y $M= \text{Sm}, \text{Yb}$ y Er) se pueden obtener puros mediante el método síntesis del estado sólido.
- El refinamiento estructural de los difractogramas permitió el desarrollo de la estructura, hasta ahora desconocida, del material $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$.
- Las diversas concentraciones de los iones dopantes Yb^{3+} y Er^{3+} no afectan significativamente el ancho de banda óptico de la matriz $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$. Por su parte, el ion dopante Sm^{3+} presenta diferentes transiciones que afectan este resultado.
- Al estudiar los materiales $\text{La}_{7(1-X)}\text{Sm}_{7X}\text{P}_3\text{O}_{18}$ ($X= 0.02, 0.05, 0.1$) bajo una excitación de 350 nm, se identificaron 3 bandas con una intensidad de emisión importante. Las 3 bandas corresponden a las transiciones $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ y $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ del ion Sm^{3+} y son las responsables de la intensidad de emisión identificada en los espectros de emisión.
- Los materiales de samario presentan propiedades luminiscentes con potencial para su aplicación en la elaboración de materiales de iluminación LED.

4. RECOMENDACIONES

- Sintetizar el material $\text{La}_{7(1-x)}\text{Sm}_{7x}\text{P}_3\text{O}_{18}$ con múltiples valores de X entre 2 y 10 para determinar si existe una concentración intermedia óptima con la cual se alcanzan las máximas intensidades de emisión.
- Dopar la matriz $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$ con otros compuestos lantánidos que puedan mejorar las propiedades ópticas del mismo; a partir del estudio bibliográfico se aconsejan los iones trivalentes Eu^{3+} , Dy^{3+} y Tm^{3+} .
- Determinar en las futuras investigaciones el rendimiento cuántico porque este parámetro sirve como una medida de la eficacia del proceso de absorción-emisión y actúa como criterio para comparar los resultados obtenidos en una investigación con otros compuestos o matrices.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Pradal, N. (2013). Synthèses, mise en forme et caractérisations de luminophores nanostructurés pour une nouvelle génération de dispositifs d'éclairage sans mercure. Tesis Doctoral. Université Blaise Pascal-U.F.R. Sciences et Technologies.
- [2] Herranz, C., Ollé, J., & Jáuregui, F. (2011). La iluminación con LED y el problema de la contaminación lumínica. *CelFosc. II Época* (144), 36-43.
- [3] Thomas, S. (2012). Synthesis by Ammonolysis and Luminescence Properties of Cerium or Europium-doped Oxynitrides with the Apatite Structure. Tesis Doctoral. Université Bordeaux I - École Doctorale des Sciences Chimiques.
- [4] Greenpeace Argentina. (2008). LED: Diodos Emisores de Luz - Información de la tecnología. Iluminación Eficiente: primer paso hacia una revolución energética. Buenos Aires.
- [5] Jewell, C. (2014). Los pioneros del LED azul deslumbran al comité del Nobel. En: Revista de la OMPI Organización Mundial de la Propiedad Intelectual (6), 2-7.
- [6] Rius, J., & Barbado, T. (2015). Premios Nobel 2014. En: [Blog] madridmasd.
- [7] Ruiz de la torre, J. (2014). Iluminación con LEDs. Tesis. Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial - Universidad de Zaragoza, 13-44.
- [8] Wang, J., Wang, J., & Duan, P. (2013). Luminescent properties of Dy³⁺ or/and Tm³⁺ co-doped in La₃PO₇ for white LEDs. En: *Optical Materials*, 36, 572-574.
- [9] Lucas, J. et al. (2015). Chapter 16. Applications of Rare Earth Luminescent Materials. En: *Rare Earths - Science, Technology, Production and Use*, 281-318.
- [10] Yan, B., & Gu, J. (2009). Controlled chemical co-precipitation and solid phase synthesis, microstructure and photoluminescence of La₃PO₇:Eu³⁺ phosphors. En: *Journal of Non-Crystalline solids*, 355, 826-829.
- [11] Hatada, N. et al. (2013). Reinvestigation of the phase Equilibria in the La₂O₃-P₂O₅ System. En: *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 34(3), 196-201.

- [12] Dong Park, H., & Kreidler, E. R. (1984). Phase Equilibria in the System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. En: Journal of the American Ceramic Society, 67(1), 23-26.
- [13] Toyoura, K. et al. (2001). First-principles thermodynamics of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ pseudobinary system. En: Physical Review B, 84(18), 1-6.
- [14] Hatada, N. (2012). Low Temperature Synthesis, Thermodynamic Properties, and Electrical Conduction Properties of Lanthanum Phosphates. Tesis de grado. Kyoto University.
- [15] Amezawa, K., Tomii, Y., & Yamamoto, N. (2004). High-temperature protonic conduction in $\text{La}_3\text{P}_7\text{O}_{18}$. En: Solid State Ionics, 175, 569-573.
- [16] Wahab, H. (2016). Effect of A-Site disorder on the bonding mechanism and optical properties of $\text{Sm}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ system. En: Journal of Physica B: Condensed Matter, 481, 24-31.
- [17] Maheshwary, Singh, B., & Singh, R. (2015). Color tuning in thermally stable Sm^{3+} activated CaWO_4 nanophosphors. En: NJC New Journal of Chemistry, 4494-4507.
- [18] Martel, J. et al. (1998). Optical crystal field study of Sm_2O_3 (C- and B-type). En: Journal of Alloys and Compounds, 353-355.
- [19] Kamenskikh, I. et al. (2011). UV-absorption and UV-induced Luminescence of Ytterbium-Doped Optical Fiber Preforms. En: DESY photon science.
- [20] Swapna, K. et al. (2015). Visible, Up-conversion and NIR ($\approx 1.5 \mu\text{m}$) luminescence studies of Er^{3+} doped Zinc Alumino Bismuth Borate glasses. En: Journal of Luminescence, 163, 55-63.
- [21] Jin, Y. et al. (2008). $\text{La}_3\text{PO}_7\text{:Eu}^{3+}$ nanoparticles - A novel red Phosphor. En: Materials Letters, 62, 3146-3148.

- [22] Orsi, V. et al. (2015). Visible to infrared low temperature luminescence of Er³⁺, Nd³⁺ and Sm³⁺ in CaSnO₃ phosphors. En: Applied Radiation and Isotopes, 99, 69-76.
- [23] Mottier, P., Cea-Leti, & Grenoble, M. (2009). Les LEDs dans l'éclairage. Nouvelles technologies de l'éclairage: Une revolution en ordre de marche. (10), 29-34.
- [24] VP Ingenieros electrónicos S.L. (s.f.). Obtenido de <http://www.vpingenieros.es/luz-blanca.html#top>.
- [25] FENERCOM Fundación de la Energía de la Comunidad de Madrid. (2006). Guía Técnica de Iluminación Eficiente - Sector Residencial y Terciario, 13-19.
- [26] International Commission of Illumination. CIE 177:2007. (2007). Colour Rendering of White LED Light Sources. Viena. ISBN 978-3-901906-57-2.
- [27] Gómez Cerezo, N. (2013). Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Síntesis, caracterización y análisis de propiedades fotocatalisis de compuestos basados en CeO₂/TiO₂. Madrid.
- [28] Delgado, A., M.C. (2008). Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO₂ y Fe-TiO₂ para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, 46-50.
- [29] Olchowka, J. (2015). Structural versus optical properties in selected Bismuth based oxo-salts and compounds. Tesis Doctoral. The University of Siegen and The University of Lille 1.
- [30] Faraldos, M., & Goberna, C. (2011). Técnicas de análisis y caracterización de materiales. (Segunda ed.). Madrid, CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

[31] Mestre, S. et al. (2002). Utilización de la teoría de Kubelka Munk para optimizar el reciclado de residuos crudos de gres porcelánico. En: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y vidrio, 41(4), 429-435.

[32] Perkin Elmer. (2012). Application Note UV/Vis/NIR Spectrometer: Simple Method of Measuring the Band Gap Energy Value of TiO₂ in the Powder Form using a UV/Vis/NIR Spectrometer. Shelton, USA.

[33] Liu, Y. et al. (2013). Lanthanide-doped luminescent nanoprobos: controlled synthesis, optical spectroscopy and bioapplications. En: The Royal Society of Chemistry, 42, 6924-6958.

[34] Visser, A., & Rolinski, O. (2015). Basic Photophysics. Obtenido de American Society for Photobiology: <http://photobiology.info/Visser-Rolinski.html>.

BIBLIOGRAFÍA

- Amalirroselin, A. et al. (2014). Growth and characterization of Sm_2O_3 thin films by spin coating technique. En: International Journal of ChemTech Research, 6(13), 5315-5320.
- Bedyal, A. et al. (2014). A promising orange-red emitting nanocrystalline $\text{NaCaBO}_3:\text{Sm}^{+3}$ phosphor for solid state lightning. En: Materials Research Express, 1(1).
- Calatayud, D. et al. (2012). Preparación de Materiales Fotocatalizadores Basados en $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Dopados con Metales de Transición. En: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 51(1), 55-60.
- De La Rosa, E. et al. (2005). Visible light emission under UV and IR excitation of rare earth doped ZrO_2 nanophosphor, 27, 1320-1325.
- G. Bunzli, J.-C., & Piguet, C. (2005). Taking advantage of luminescent lanthanide ions. En: The Royal Society of Chemistry, 34, 1048-1077.
- Glorieux, B. et al. (2004). Study of lanthanum orthophosphates polymorphism, in view of actinide conditioning. En: Journal of Nuclear Materials, 326, 156-162.
- Horrocks, W. D. et al. (1997). Photosensitized Near Infrared Luminescence of Ytterbium (III) in Proteins and Complexes Occurs via an Internal Redox Process. En: Journal of American Chemical Society, 119, 5972-5973.
- Litterscheid, C. et al. (2016). Solid solution between lithium-rich yttrium and europium molybdate as new efficient red-emitting phosphors. En: Journal of Materials Chemistry C, 4, 596-602.
- Lorente, C. (2003). Quenching Fluorescencia. En: Repositorio Universidad de la Plata. Argentina.

- Maheshwary, Singh, B., & Singh, R. (2015). Color turning in thermally stable Sm^{3+} activated CaWO_4 nanophosphors. En: New Journal of Chemistry (NJC) - Royal Society of Chemistry, 39, 4494-4507.
- Malavasi, L., Fisher, C. A., & Islam, M. (2010). Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials applications: structural and mechanistic features. En: The Royal Society of Chemistry, 39, 4370-4387.
- Muralidharan, M. et al. (2015). Band gap tailoring and enhanced ferromagnetism in Yb doped SrWO_4 scheelite structured system. En: Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 26, 6875-6886.
- Strehlow, W. & Cook, E. (1973). Compilation of Energy Band Gaps in Elemental and Binary Compound Semiconductors and Insulators. En: The Journal of Physical Chemistry, 2(1), 163-199.
- Tamrakar, R. K. et al. (2015). Infrared spectroscopy and luminescence spectra of Yb^{3+} doped ZrO_2 nanophosphor. En: Journal of Radiation Research and Applied Sciences, 8, 399-403.
- Tamrakar, R. et al. (2014). Ytterbium Doped Gadolinium Oxide ($\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$) Phosphor: Topology, Morphology, and Luminescence Behavior. En: Indian Journal of Materials Science, 1-7.
- Tselebrovskaya, E., Dzhurinskii, B., & Lyamina, O. (1997). Oxyphosphates Ln_3PO_7 ($\text{Ln}=\text{La-Er}$). En: Inorganic Materials, 33(1), 52-59.
- United States Environmental Protection Agency. (2012). Rare Earth Elements: A Review of Production Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues.
- Warshaw, I. & Roy, R. (1961). Polymorphism of the rare earth sesquioxides. En: The Journal of Physical Chemistry, 65(11), 2048-2051.

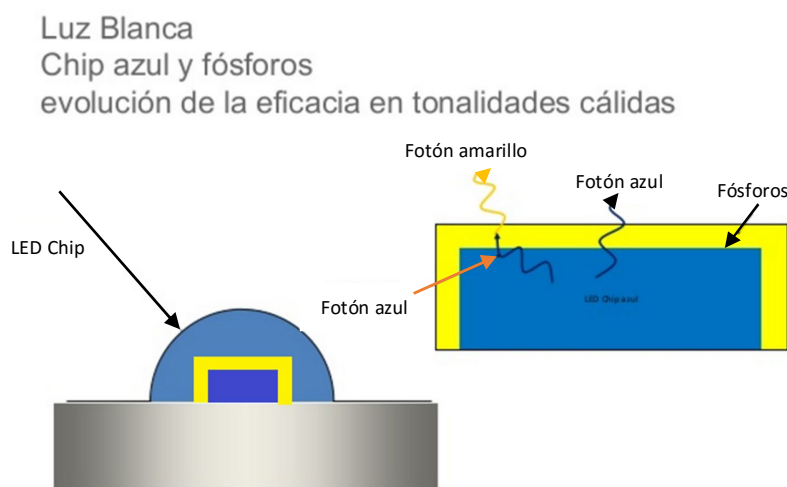
ANEXOS

ANEXO A. LED, ÍNDICE DE REPRODUCCIÓN CROMÁTICA Y TEMPERATURA DE COLOR

Un diodo electroluminiscente o LED (Light Emitting Diode) es un compuesto opto-electrónico pasivo capaz de transformar directamente la corriente eléctrica en luz; los LEDs son dispositivos en estado sólido que generan luz de una manera radicalmente diferente a otras fuentes de luz [23].

En los LEDs, un bajo voltaje de corriente continua (CC) circula a través de dos capas de material semiconductor (P y N). Esto resulta en la generación de fotones de luz de un reducido rango de frecuencias. El color de la luz emitida depende del material semiconductor utilizado, del tipo de dopante (impureza) que se le agregue [4] y del fósforo fluorescente que se deposita sobre el chip LED. El semiconductor se aloja en una caja epoxi que contiene un lente que enfoca la luz producida; entre el semiconductor y el lente, se dispone un material encapsulante que puede ser una resina, una silicona dura o en algunos casos una cerámica especial; su función es proteger el semiconductor, prolongar su vida útil y actuar como sistema primario de óptica para la emisión de luz.

Figura A.1. Producción de luz blanca a partir de un LED y un fósforo de tierra rara.
Fuente [24].



Las propiedades de color de un sistema de iluminación son muy importantes debido a que las personas responden a los estímulos provocados por los colores que ven a su alrededor. Estas propiedades de color de una fuente de luz están definidas básicamente por dos conceptos, la apariencia de color o Temperatura de Color (T_c) y el índice de reproducción cromática (IRC) [25].

El índice de reproducción cromática, caracteriza la capacidad de reproducción cromática de los objetos iluminados con una fuente de luz. El IRC ofrece una indicación de la capacidad de la fuente de la luz para reproducir colores normalizados, en comparación con la reproducción proporcionada por una luz de referencia [25].

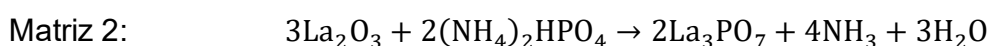
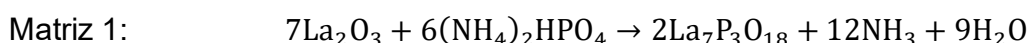
La temperatura de color de una fuente de luz se define comparando su color dentro del espectro luminoso con el de la luz que emitiría un cuerpo negro calentado a una temperatura determinada. Por este motivo esta temperatura de color se expresa en kelvin, a pesar de no reflejar expresamente una medida de temperatura, por ser la misma solo una medida relativa [26]. Un valor bajo de T_c representa una luz amarilla y cálida mientras que valores superiores a 5000K representan las luces frías.

Un IRC bajo representa una luz blanca fría; para conseguir esta luz, se emplea una capa de fósforo más fina lo cual contribuye a una buena eficacia luminosa. Si por el contrario se desea obtener luz con una temperatura de color más cálida cercana a los 3.000 K debe incrementarse el grosor de la capa de fósforos, con lo que la eficacia disminuye considerablemente. Esto explica porque una lámpara fluorescente tiene un IRC de 80 con una eficacia de entre 60 y 100 (lm/W) mientras que un LED normal presenta IRC de 75 con eficacia de entre 90 y 120 (lm/W) [2].

ANEXO B. CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS

Cálculo de las cantidades estequiométricas de precursores empleadas para sintetizar los materiales FL-HT y FL-BT por el método del estado sólido

Las reacciones químicas que se desarrollan para obtener los materiales deseados son las siguientes:



Para determinar las cantidades a pesar de cada precursor se procede a multiplicar el peso molecular (PM) por el coeficiente estequiométrico (CE) correspondiente a cada precursor según las reacciones mostradas, el resultado se multiplica por la cantidad en gramos (g) que se desea preparar de la fase de interés. Finalmente el producto $\text{CE} \cdot \text{PM} \cdot \text{g}$ se divide por el peso total del producto deseado; este peso total se puede calcular como la suma de los productos ($\text{CE} \cdot \text{PM}$) propios de cada precursor, menos los productos ($\text{CE} \cdot \text{PM}$) de los productos de reacción no deseados, en este caso, agua (H_2O) y amoníaco (NH_3). Un ejemplo de cálculo se muestra a continuación para el precursor La_2O_3 en la síntesis de la matriz 1:

	La_2O_3	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
Coeficiente Estequiométrico (CE)	7	6
P.M [g/mol]	325,8092	132,0563

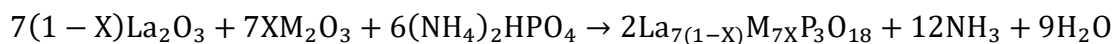
$$\begin{aligned} \text{PM}_{\text{total}} &= 7 * 325,8092 + 6 * 132,0563 - (2 * 17,0305) - (9 * 18,0153) \\ &= 2876,8035 \left[\frac{\text{g}_{\text{totales}}}{\text{mol}_{\text{producto}}} \right] \end{aligned}$$

Gramos deseados de producto (g) = 3

$$M_{\text{La}_2\text{O}_3} = \frac{7 * 325,8092 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] * 3[\text{g}]}{2876,8035 \left[\frac{\text{g}_{\text{totales}}}{\text{mol}_{\text{producto}}} \right]} = 2,3783 [\text{g}_{\text{La}_2\text{O}_3}]$$

Matriz 1	La₂O₃	(NH₄)₂HPO₄
Cantidad total a pesar [g]	2,3783	0,8263
Matriz 2	La₂O₃	(NH₄)₂HPO₄
Cantidad total a pesar [g]	2,6196	0,7078

Cálculo de las cantidades estequiométricas de precursores empleadas para sintetizar los materiales FL-HT dopados con óxidos de tierras raras - Método del estado sólido



X → Cantidad de dopante empleada (0.02, 0.05, 0.1).

M → Tierra rara empleada para dopar (Sm, Yb, Er).

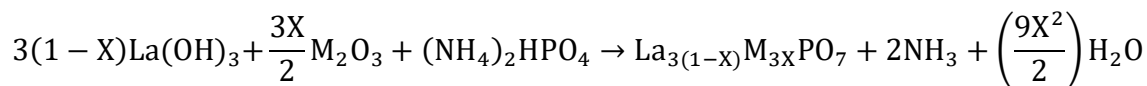
	La ₂ O ₃	(NH ₄) ₂ HPO ₄	M ₂ O ₃
CEs para un dopamiento al 2%	6,86	6	0,14
CEs para un dopamiento al 5%	6,65	6	0,35
CEs para un dopamiento al 10%	6,3	6	0,7

Precursor	Peso Molecular (PM) [g/mol]
La ₂ O ₃	325,8092
Sm ₂ O ₃	348,7182
Yb ₂ O ₃	394,0782
Er ₂ O ₃	382,5182
(NH ₄) ₂ HPO ₄	132,0563

Para determinar las cantidades estequiométricas a pesar se empleó la misma metodología anteriormente descrita, teniendo en cuenta las variaciones de los coeficientes estequiométricos en función del porcentaje de dopamiento, los valores determinados se presentan a continuación:

Porcentaje de dopamiento [%]	Dopante [g]	La ₂ O ₃ [g]	(NH ₄) ₂ HPO ₄ [g]
	Sm ₂ O ₃		
2	0,0360	1,6497	0,5848
5	0,0899	1,5963	0,5838
10	0,1793	1,5079	0,5821
	Yb ₂ O ₃		
2	0,0406	1,6458	0,5834
5	0,1010	1,5870	0,5804
10	0,2003	1,4905	0,5753
	Er ₂ O ₃		
2	0,0395	1,6468	0,5838
5	0,0982	1,5894	0,5812
10	0,1950	1,4949	0,5770

Cálculo de las cantidades estequiométricas de precursores empleadas para sintetizar los materiales FL-BT dopados con óxidos de tierras raras - Método del estado sólido



X → Cantidad de dopante empleada (0.02, 0.05, 0.1).

M → Tierra rara empleada para dopar (Sm, Yb, Er).

	La(OH) ₃	(NH ₄) ₂ HPO ₄	M ₂ O ₃
CEs para un dopamiento al 2%	2,94	1	0,06
CEs para un dopamiento al 5%	2,85	1	0,15
CEs para un dopamiento al 10%	2,7	1	0,3

Para determinar las cantidades estequiométricas a pesar se empleó la misma metodología anteriormente descrita, teniendo en cuenta las variaciones de los coeficientes estequiométricos en función del porcentaje de dopamiento, los valores determinados se presentan a continuación:

Porcentaje de dopamiento [%]	Dopante [g]	La(OH) ₃ [g]	(NH ₄) ₂ HPO ₄ [g]
	Sm ₂ O ₃		
2	0,0373	1,9929	0,4713
5	0,0932	1,9284	0,4704
10	0,1858	1,8213	0,4690
	Yb ₂ O ₃		
2	0,0421	1,9881	0,4702
5	0,0848	1,5535	0,7580
10	0,1684	1,4610	0,7525
	Er ₂ O ₃		
2	0,0409	1,9893	0,4705
5	0,1017	1,9197	0,4683
10	0,2020	1,8050	0,4648

ANEXO C. FUNDAMENTO TEORÍCO DE LAS TÉCNICAS DE ANALISIS EMPLEADAS

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la interacción entre un haz monocromático de Rayos X y un material cristalino, se aplica porque permite obtener información cualitativa y cuantitativa de la muestra en forma de polvo cristalino [27]. La información que esta técnica aporta sobre las fases cristalinas presentes en la muestra, se interpreta a partir de la siguiente ecuación, llamada Ley de Bragg:

$$2d * \sin \theta = n\lambda$$

Los términos de la ecuación corresponden a: d: distancia interplanar, n: numero entero que representa el orden de difracción, y λ : longitud de onda de la fuente de rayos X.

Cada sólido se organiza de una forma diferente en el espacio, ya que la distancia entre los diferentes planos que definen la red cristalina, determinan el valor del

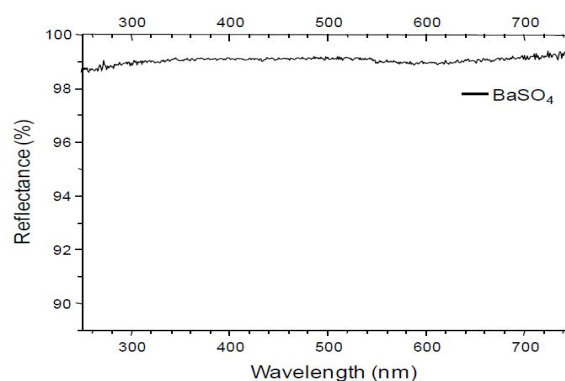
ángulo de Bragg (θ). Este ángulo de Bragg, se considera la “huella de identidad” y permite que cada sólido ordenado tenga su propio difractograma de rayos X. Esta técnica permite conocer gran cantidad de parámetros, como el tamaño de partícula, los parámetros de red de la celda unidad de la estructura cristalina y las tensiones que existen dentro de ellas [27].

ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE DE REFLECTANCIA DIFUSA

La espectroscopía UV-visible se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando esta interacciona con la materia en el rango de longitudes de onda entre 200nm y 900nm. Como en este caso, el catalizador es una muestra sólida, se utiliza la medida de reflectancia difusa, especialmente útil para esta condición.

La reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra. Para ello, se emplea un dispositivo llamado esfera integradora, consistente en una esfera hueca recubierta en su interior de un material altamente reflectante, que envía la luz reflejada por la muestra al detector [28]. El espectro resultante se suele obtener como un porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como 100% de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado, generalmente y para el presente caso BaSO_4 (ver Figura C.1).

Figura C.1 Espectro UV de reflectancia del material BaSO_4 . Fuente [29].



El espectro obtenido para el material estudiado tiene una serie de bandas cuya intensidad no tiene una relación directa con la concentración, como sucede en los espectros de absorción en muestras líquidas. Esto sucede por las distorsiones espectrales, pues la longitud de onda efectiva va cambiando constantemente durante la medida. La intensidad depende de la absorptividad de la muestra a una longitud de onda concreta. Por lo que en estos casos con distorsiones espectrales se puede aplicar la corrección de Kubelka-Munk para linealizar los datos $f(x)$ y establecer una relación entre la intensidad y la concentración si la muestra no está diluida [29].

La importancia del uso de esta técnica para este caso concreto, radica en el hecho de que a partir de la obtención de los espectros UV-visible se puede determinar el límite de absorbancia; parámetro útil en el análisis de la capacidad de emisión de un material [30].

El método de Kubelba y Munk es el más utilizado de los métodos existentes para predecir el comportamiento de la radiación al interaccionar con una muestra dispersora de luz donde el tamaño de partícula es menor que o comparable a la longitud de onda de la radiación incidente, permitiendo así, describir la intensidad de la radiación reflejada de forma difusa en términos cuantitativos [31].

La teoría de Kubelka-Munk está basada en el supuesto de que el comportamiento óptico de un material que absorbe y dispersa la radiación visible de una longitud de onda determinada, puede ser descrito por dos constantes, el coeficiente de absorción molar K , y el coeficiente de dispersión S . En el caso de que el material esté formado por varios componentes, sus coeficientes de absorción y dispersión vendrán dados por los respectivos coeficientes de cada componente, multiplicados por las proporciones de los mismos en la mezcla [29].

$$k = \sum_{i=1}^n w_i k_i ; s = \sum_{i=1}^n w_i m_i$$

Siendo n el número de componentes en la mezcla y w las fracciones másicas de los mismos. Para hacer uso de esta teoría es necesario conocer los valores de los coeficientes k y s . Mediante la relación entre dichos coeficientes se puede demostrar que la intensidad de la reflectancia relativa para una potencia de $f(R'_{\infty})$ viene dada por:

$$f(R'_{\infty}) = \frac{(1 - R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (C.1)$$

Donde $f(R'_{\infty})$ es la función de Kubelka Munk y R'_{∞} es el cociente entre la intensidad reflejada por la muestra y la intensidad de un patrón no absorbente (BaSO_4 para el presente caso). Si la dispersión se considera homogénea, la gráfica se construye a partir de la siguiente expresión:

$$(f(R'_{\infty}) * hv)^{1/n} = f(hv) \quad (C.2)$$

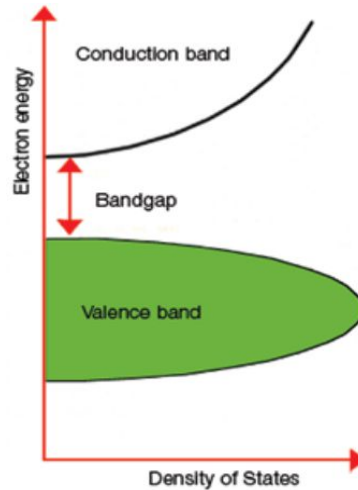
$$hv = \frac{1239,84}{\lambda} \quad (C.3)$$

Donde hv es la energía del fotón en eV, n representa la naturaleza de la transición ($n=1/2$ si la transición es directa, $n=2$ si la transición es indirecta) y $f(hv)$ representa la función modelo de Tauc.

Finalmente, se grafica en el eje de las ordenadas la función modelo de Tauc y en el eje de las abscisas el valor de hv . El valor de hv que se obtiene al trazar una línea tangente a la curva graficada, representa la brecha de bandas o el band gap óptico.

El ancho de banda prohibida está definido como la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción de un material, conocer su valor es importante en la determinación de la conductividad eléctrica del material, ya que, solo los electrones o portadores de carga con la energía térmica suficiente para superar la brecha energética son útiles para conducir (ver Figura C.2).

Figura C.2 a) Explicación esquemática del Band Gap o ancho de banda óptico.
Fuente [32].



El ancho de banda prohibida óptica (BG) está normalmente relacionado con factores como el proceso de síntesis, los niveles intermedios de energía, la repartición catiónica y la morfología de la superficie de las partículas (la cual varía en función del mecanismo de crecimiento), es por esto que la determinación de los factores exactos que afectan en mayor o menor medida el valor obtenido del BG es una tarea compleja.

DEMOSTRACIÓN ECUACIÓN ENERGÍA DEL FOTÓN

$$E_{\gamma} = h\nu \rightarrow \text{Energía del fotón}$$

$$h = 6,626 * 10^{-34} \left[\frac{\text{J}}{\text{s}} \right] \rightarrow \text{Constante de Planck}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \rightarrow \text{Frecuencia de radiación}$$

$$c = 3 * 10^8 \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right] \rightarrow \text{Velocidad de la luz}$$

$$E_{\gamma} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 * 10^{-34} \left[\frac{\text{J}}{\text{s}} \right] * 3 * 10^8 \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right] * 1,60 * 10^{19} \left[\frac{\text{eV}}{\text{J}} \right] * 10^9 \left[\frac{\text{nm}}{\text{m}} \right]}{\lambda}$$

$$E_{\gamma} = h\nu = \frac{1239,84}{\lambda}$$

$$\lambda [=] \text{ eV} * \text{ nm}$$

ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA O ESPECTROFLUORIMETRÍA

Las especies químicas tienen un estado electrónico basal (estado de más baja energía) y un estado electrónico excitado o de mayor energía, dentro de cada uno de los cuales existen diferentes estados vibracionales.

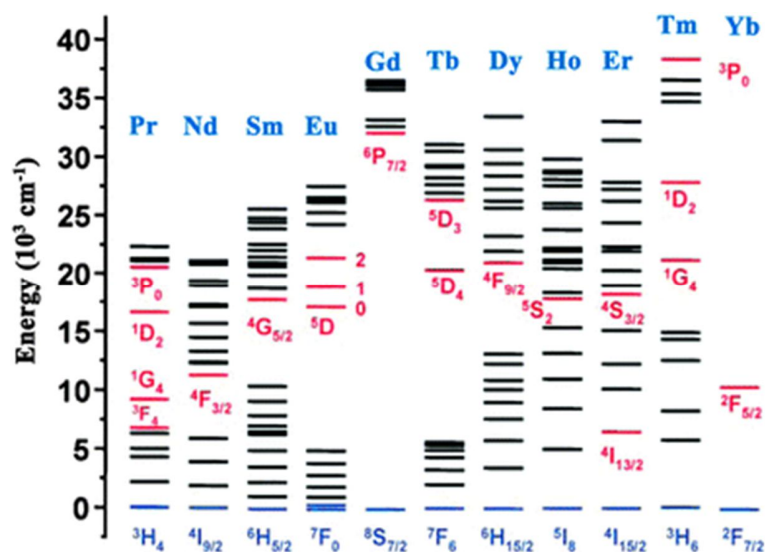
La técnica de espectrometría es un tipo de espectroscopia electromagnética que analiza la fluorescencia de una muestra, consiste básicamente en hacer incidir en la especie química un haz de luz ultravioleta o visible; los electrones de la muestra se excitan al absorber la radiación pasando de su estado basal a uno de los distintos estados vibracionales del estado electrónico excitado (Ver diagrama de Dieke, figura C.3).

El proceso de excitación es seguido por el proceso de relajación vibracional, que conduce al estado excitado relajado. Dichos estados son inestables y el sistema tiende a volver a su estado fundamental emitiendo un fotón, por lo tanto, se produce una transición electrónica en la que un electrón vuelve al estado fundamental del estado de energía más alto, este proceso recibe el nombre de emisión [29].

El retorno al estado fundamental puede ser radiativo o no radiativo; en el primer caso, un fotón es emitido y el fenómeno de la luminiscencia se observa a energías particulares; los fotones emitidos tienen diferentes energías y frecuencias en función del estado vibracional al que caen. En el segundo caso, el electrón excitado decae al estado fundamental sin emitir fotones; la energía absorbida se transforma principalmente en calor y se disipa en el sistema, por lo que no se observa emisión; este fenómeno recibe el nombre de efecto Quenching y es indeseado en luminiscencia porque causa una reducción en la intensidad de la emisión [29]. Un fósforo eficiente debe ser capaz de convertir la mayor parte de la energía absorbida en fotones emitidos.

En muchos casos, la emisión aparece a valores de longitud de onda más altos (menor energía) que la excitación. Esta diferencia de energía entre las posiciones de la banda máxima de excitación y emisión es llamada desplazamiento de Stokes y corresponde a la energía perdida por el sistema.

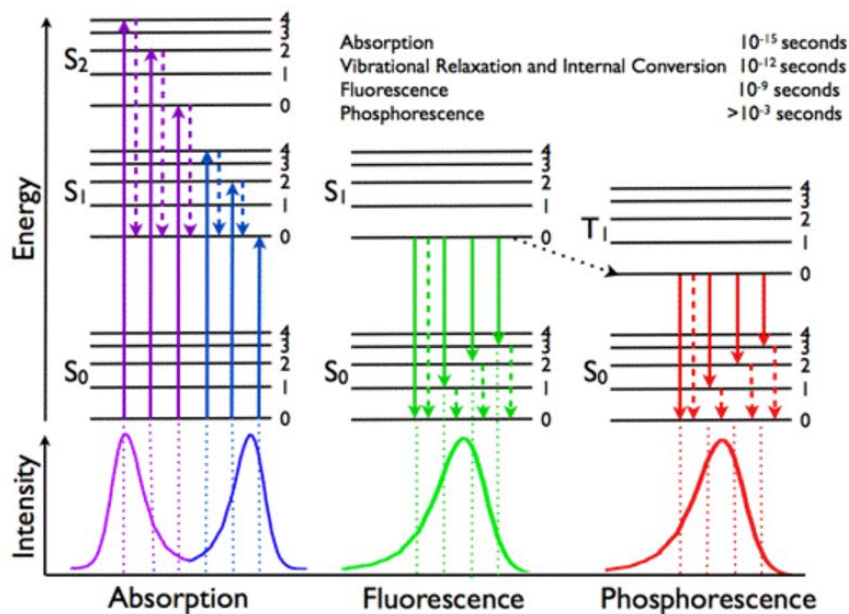
Figura C.3 Diagrama parcial de los niveles de energía de los electrones $4f^N$ de las tierras raras Ln^{+3} , los niveles más luminiscentes se encuentran subrayados en rojo y los estados fundamentales en azul. Fuente [33].



La fotoluminiscencia recoge dos diferentes fenómenos, fluorescencia y fosforescencia; la diferencia entre ellos radica en los diferentes mecanismos de retorno al estado fundamental que emplean. En el caso de la fluorescencia, el estado excitado alcanzado durante el proceso de absorción es el mismo estado electrónico donde comienza la emisión radiativa, mientras que en el caso de la fosforescencia, existe una transferencia de carga de un estado excitado simple (S_1) a un estado excitado triple (T_1), desde el cual, se regresa al estado fundamental (S_0), como se muestra en la Figura C.4. La fluorescencia tiene lugar únicamente mientras dura el estímulo que la provoca; al desaparecer la irradiación, el material deja de emitir, el proceso es extremadamente rápido y no da lugar al

almacenamiento de energía para una posterior emisión, este es el fenómeno que se emplea para producir luz por medio de LEDs [29].

Figura C.4 Diagrama de Jablonski, Ilustración de los estados electrónicos de una molécula y las transiciones que ocurren entre estos estados. Fuente [34].



ANEXO D. GENERALIDADES DEL PROGRAMA JANA2006 Y EL MÉTODO RIETVELD/LeBail

JANA2006 es un programa enfocado a la solución cristalográfica, el refinamiento y la interpretación de estructuras difíciles, sean estas regulares, moduladas o estructuras de materiales compuestos, trabaja a partir de los datos de difracción de neutrones en polvo o de rayos X recolectados a pasos constantes o variables en el ángulo de dispersión 2θ o usando la técnica de tiempo-de-vuelo de neutrones (TOF).

Su interface permite realizar las tareas básicas de análisis estructural, reducción de datos, análisis del perfil del polvo, determinación de las fases y la estructura del material, refinamiento y presentación de los resultados. Su utilidad radica además

en la capacidad de tratar cristales de tres o más dimensiones en un único sistema independientemente de si se trabaja con un monocristal o un polvo.

Los datos de difracción de entrada se pueden combinar ilimitadamente, la combinación de datos de neutrones (polvo) con los datos de rayos X (monocristal) son un ejemplo típico.

EL MÉTODO DE RIETVELD

El método de Rietveld es un procedimiento de minimización complejo que permite modificar ligeramente un modelo estructural preconcebido, con el fin de ajustarlo a un patrón experimental. Los parámetros de partida para éste modelo deben ser similares a los valores finales, teniendo en cuenta que la secuencia en la que los diferentes parámetros son refinados influye notoriamente en el resultado final. Éste método es un proceso de refinamiento estructural que utiliza cada punto del patrón como un dato de observación.

El ajuste de los perfiles de difracción es llevado a cabo punto a punto en el difractograma, permitiendo realizar un proceso de ajuste iterativo hasta alcanzar una convergencia entre lo teórico y lo experimental. Los programas que desarrollan éste método son Fullprof, DBWS, GSAS, Rietan, MAUD, RIQAS, JANA, etc.

Los algoritmos implementados al método de Rietveld usan toda la información contenida en el difractograma, incluida la que se encuentra fuera de los picos de difracción. Algunas de éstas variables son:

- Las características del instrumento (la curva de resolución del difractómetro, parámetros de desplazamiento concernientes a los desajustes del goniómetro, geometría experimental, características del detector).
- Parámetros estructurales (parámetros de celda unidad, posiciones atómicas, ocupaciones atómicas, parámetros de desplazamiento atómico).

- Parámetros microestructurales (tamaño cristalino promedio y microtensiones, defectos estructurales).
- Parámetros de la muestra (orientación preferencial, estrés residual, excentricidad, grosor, transparencia, absorción, fracciones de fase).

El método de Rietveld se fundamenta en una función de mínimos cuadrados, que busca encontrar el menor valor posible del residuo S , el cual se define como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2 \quad \text{Ec. (D. 1)}$$

Donde $w_i = \frac{1}{y_i}$, siendo y_i la intensidad experimental observada en el paso i -ésimo del difractograma y y_{cal} la intensidad calculada para el paso i -ésimo.

La definición matemática de y_{cal} se muestra en la Ec B.2, la cual incluye todos los datos que determinan la intensidad de una señal y que dependen de los parámetros refinados.

$$y_{cal} = s \sum_i L_{hkl} |F_{(hkl)}|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)}) P_{(hkl)} A + y_{bi} \quad \text{Ec. (D. 2)}$$

Donde:

(hkl) representa los índices de Miller hkl correspondientes al vector de dispersión s .
 y_{bi} , La intensidad del background en el punto $2\theta_i$

s representa el factor de escala.

L_{hkl} Contiene los factores de corrección de Lorentz, Polarización y Multiplicidad.

$(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)})$ Es la función que representa la forma del pico.

$P_{(hkl)}$ Es la función de orientación preferencial de la muestra.

A es el factor de absorción y fenómenos asociados.

$F_{(hkl)}$ Es el factor de estructura correspondiente al pico con vector de dispersión s .

Parámetros de pico

La forma del pico es un factor importante a la hora de estudiar una muestra por difracción de polvo. El refinamiento correcto de la forma del pico es fundamental no solo para un ajuste visual razonable entre la intensidad calculada y la observada, sino para que los valores de los parámetros estructurales de la muestra, dependientes de la intensidad integrada, tengan sentido físico. Si bien, en un perfil de difracción se observa que H (el ancho máximo a la altura media del pico) es función del módulo del vector de dispersión, en ausencia de anisotropía por tamaño de cristales o tensiones reticulares, la función H puede modelarse empíricamente. Esto hace que el parámetro H de cada pico no sea una de las variables en el ajuste. En lugar se ajustan los coeficientes de las ecuaciones que describen la variación del ancho máximo a la altura media del pico con 2θ . Por ejemplo el caso de la ecuación de Cagliotti, Pauletti y Ricci que describe la variación de H con θ para perfiles Gaussianos:

$$(FWHM)_G = H_k^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W \quad \text{Ec. (D.3)}$$

El refinamiento de Rietveld emplea una función de perfil que modela los picos de difracción, por medio del ancho a la altura media, la asimetría, la orientación preferencial, el fondo, etc. Las funciones más utilizadas son la Gaussiana (G), Lorentziana (L), Pseudo-Voigt y Pearson VII.

Generalmente, el procedimiento práctico utilizado para ajustar el modelo a los datos y evitar falsos mínimos exige trabajar con modelos parciales cada vez más complejos donde una serie de valores razonables $(x_1, \dots, x_{m-n})_0$ de los parámetros iniciales se dejan fijos, permitiendo al subconjunto (x_{m-n+1}, \dots, x_m) variar hasta alcanzar el mínimo. El modelo se va ampliando a medida que el ajuste va mejorando y la función de minimización se va acercando al mínimo absoluto hasta lograr, en forma razonable, que todos los parámetros del modelo puedan ser libres de variar simultáneamente de forma estable. La selección de los distintos modelos estructurales de las respectivas fases a refinar por el método de Rietveld, pueden

ser tomados a partir de las diferentes bases de datos de estructuras cristalinas, tales como la ICSD (International Centre Structural Database) (ver <http://barns.ill.fr/dif/icsd/>) o la base de datos del Sistema Estructural de la Cambridge (The Cambridge Structural Database System) (ver www.ccdc.cam.ac.uk). También existe una base datos estructurales en línea para minerales (ver http://www.minsocam.org/MSA/Crystal_Database.html).

Criterios de ajuste

Para lograr un ajuste preciso de las intensidades medidas es necesario que el modelo utilizado tenga en cuenta la totalidad de factores que intervienen en la formación del perfil de difracción. La utilización de un modelo incompleto llevará inevitablemente a obtener parámetros (x_1, \dots, x_{m-n}) incorrectos. Sin embargo, aun contando con un modelo adecuado, los errores experimentales en la medida producen desajustes que no pueden ser evitados. Para asesorarse sobre el grado de ajuste del modelo a los datos, es necesario utilizar una serie de números que indican distintas relaciones entre las intensidades observadas (y_i) y las calculadas (y_{cal}). Esta serie de números reciben el nombre de criterios de ajuste del refinamiento, y se calculan a partir de los valores residuales R_p (R-patrón), R_{wp} (R-patrón pesado), R_e (R-experimental), y el χ^2 (goodness of fit) cuyas expresiones se muestran a continuación:

$$R_p = \frac{\sum |y_i - y_{cal}|}{\sum |y_i|} \quad \text{Ec. (D. 4)}$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_{cal})^2}{\sum w_i y_i^2}} \quad \text{Ec. (IV. 5) } \rightarrow \text{Weighted R profile}$$

$$R_e = \sqrt{\frac{N-P}{\sum w_i y_i^2}} \quad \text{Ec. (D. 6)}$$

$$\chi^2 = \text{GOF} = \sqrt{\frac{S_y}{N-P}} = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad \text{Ec. (D. 7)}$$

R_p : representa la relación directa entre las intensidades calculadas y las experimentales sin ninguna clase de peso entre ellas. Es un parámetro muy fiable

de observar durante el proceso de minimización ya que responde a pequeños cambios en el grado de ajuste tanto en el background como en los máximos. Sin embargo su valor es siempre bajo ya que al no estar pesado suele representar más al background (la mayor parte de los puntos en un perfil de difracción) que a los máximos de difracción. Es suficiente que un perfil de difracción tenga un background alto y esté bien ajustado para que éste parámetro sea muy bajo, ya que la diferencia relativa entre intensidades se vuelve muy baja si y_i es siempre alto.

R_{wp} : es el principal parámetro de ajuste a observar ya que en su numerador se encuentra la función que es minimizada por el método de mínimos cuadrados. A diferencia del R_p incluye una función de peso sobre las intensidades que da mayor importancia a los desajustes en las intensidades altas (los picos de difracción) que en las bajas (el background). Es el parámetro más significativo que suele informarse al publicar los resultados, ya que nos da un indicio de que tan bueno es el refinamiento del patrón de difracción en su conjunto.

R_{exp} : es el llamado R esperado, es el cociente entre los grados de libertad del sistema y la suma de las desviaciones estándar de las intensidades. Es una cota inferior de R_{wp} cuando la calidad de los datos de difracción es buena.

χ^2 : es el parámetro utilizado para realizar el test de bondad de ajuste (GOF: goodness of fit). Numéricamente igual a la raíz cuadrada de S_y dividido entre la diferencia del número de observaciones (N) y el número de parámetros ajustados (P). Su expresión está relacionada con los parámetros R_{wp} y R_e . Éste valor tiende a 1 cuando el ajuste es perfecto, pero cuando toma valores inferiores a 1 se puede concluir que la calidad de los datos (estadística de conteo en cada punto, número de puntos, etc.) es insuficiente para describir el número de parámetros que se está intentando ajustar. Debe optarse por un modelo más sencillo u obtener un conjunto de datos más adecuado al modelo. Además de los parámetros de ajuste mencionados anteriormente existen otros, como son el R_B (Factor R - Bragg) y el

R_F (Factor R –estructura) que se calculan para asesorar al experimentador sobre el ajuste de las intensidades calculadas I_c (mediante integración de la curva ajustada a los máximos experimentales) a las intensidades observadas I_o (determinadas mediante la integración numérica de los picos en la región determinada por el modelo).

$$R_B = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} \quad \text{Ec. (D. 8)}$$

$$R_F = \frac{\sum |I_o^{0.5} - I_c^{0.5}|}{\sum I_o^{0.5}} \quad \text{Ec. (D. 9)}$$

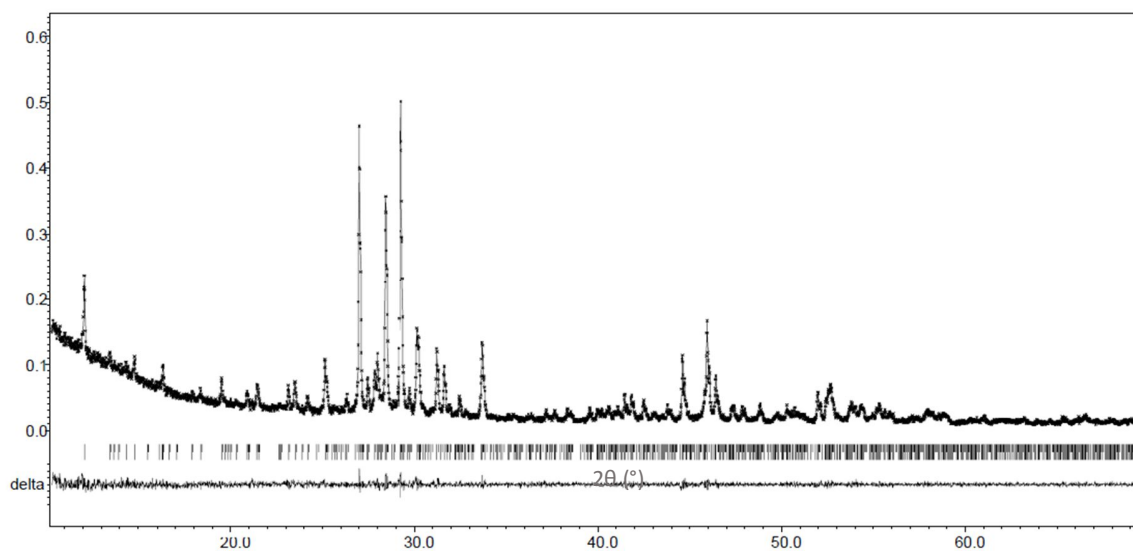
Estos dos parámetros de ajuste no tienen en cuenta las intensidades de las zonas del difractograma donde no hay máximos de difracción, por lo tanto están sesgados a favor de la estructura, es decir, da un indicio de si el modelo escogido ha sido el correcto. Cuando el ajuste de los máximos es malo; pero las intensidades medidas y calculadas coinciden, el valor de estos parámetros es bajo, sin embargo, los demás parámetros de ajuste del perfil de difracción son altos. Por lo tanto, éstos últimos sólo pueden utilizarse para comparar calidades de ajuste de una estructura a un conjunto de datos si los parámetros de ajuste del perfil completo son comparables.

Aunque se han mencionado 6 parámetros numéricos que asesoran sobre la calidad del ajuste, la mejor indicación de éste puede obtenerse durante el experimento, es decir, mediante la inspección visual de la curva y_i vs. 2θ cuando es representada junto con la curva y_{cal} vs. 2θ , lo que permite además analizar detalles del mismo en regiones específicas del difractograma. Adicionalmente, es muy útil representar además en la misma figura, la curva de diferencia de intensidades ($y_i - y_{cal}$) vs. 2θ , en ésta última, es muy sencillo detectar errores en el ajuste de la intensidad, la forma del pico, el background, etc. En regiones puntuales del perfil de difracción que poco afectan a los parámetros globales del ajuste. Por lo tanto, todos los programas de refinamiento de Rietveld cuentan con un programa gráfico que actualiza el resultado de cada ciclo de refinamiento en forma automática¹.

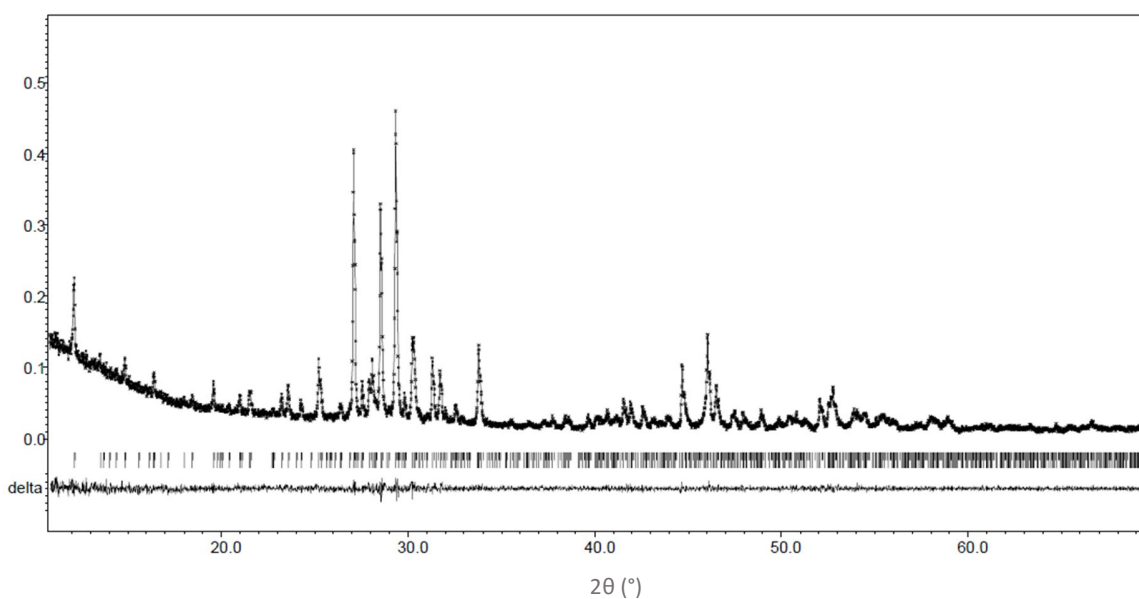
¹ SANDOVAL, Mónica V., Notas Personales (UIS, 2012).

ANEXO E. RESULTADO GRAFICO DE REFINAMIENTO ESTRUCTURAL POR EL METODO RIETVELD/LEBAIL DE LOS MATERIALES FL-HT DOPADOS

Resultado del refinamiento Rietveld realizado a la estructura del material dopado con 2% de óxido de Samario $La_{6.86}Sm_{0.14}P_3O_{18}$



Resultado del refinamiento Rietveld realizado a la estructura del material dopado con 5% de óxido de Samario $La_{6.65}Sm_{0.35}P_3O_{18}$



Resultado del refinamiento Rietveld realizado a la estructura del material dopado con 10% de óxido de Samario $La_{6.3}Sm_{0.7}P_3O_{18}$

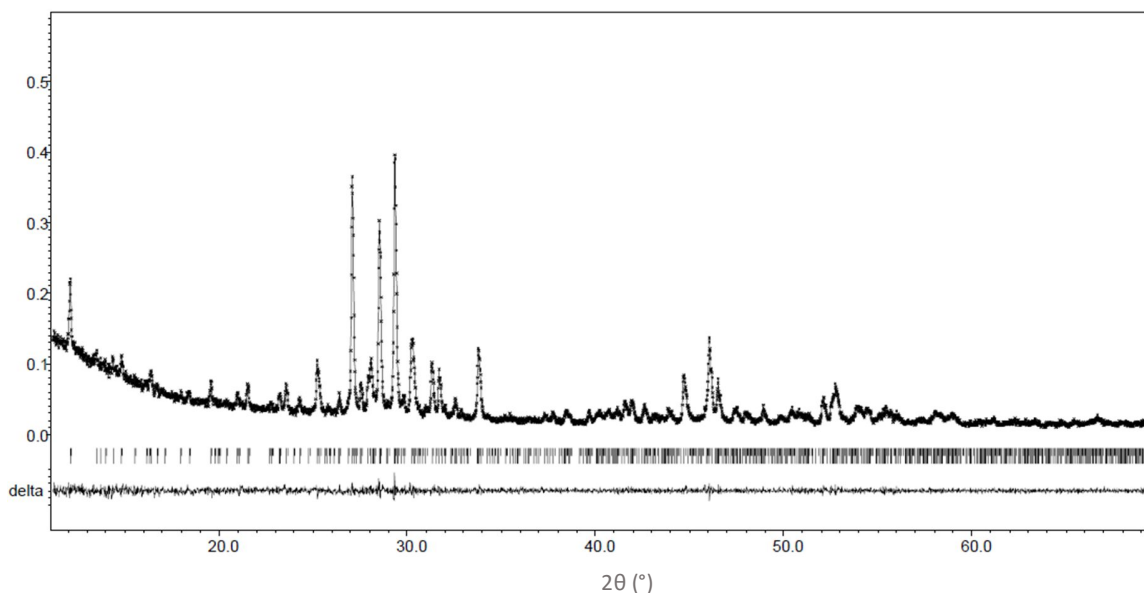
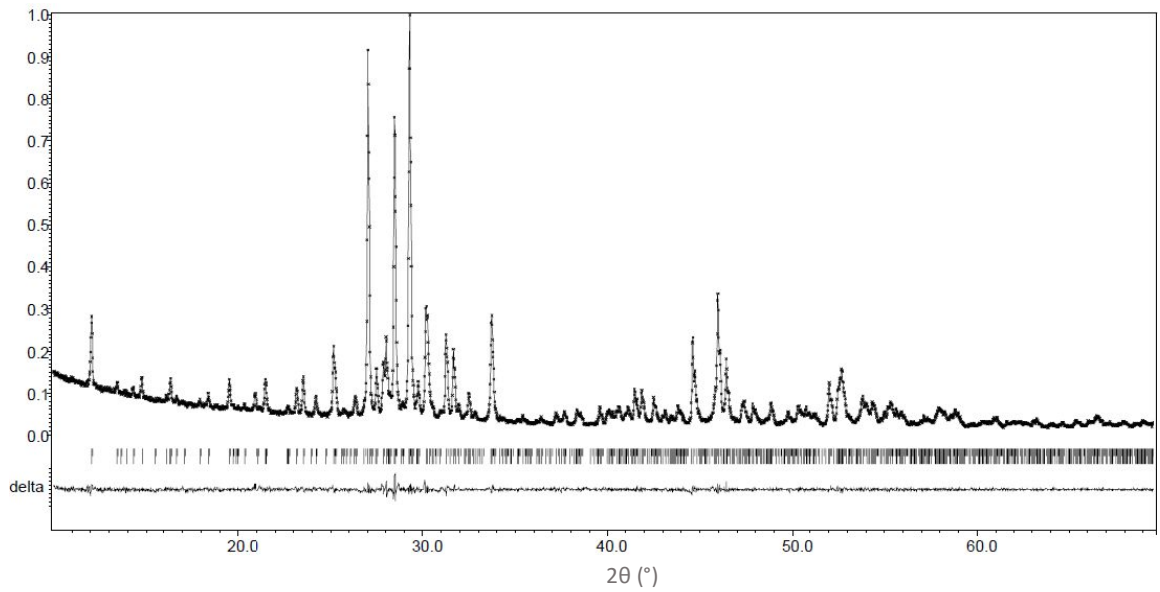


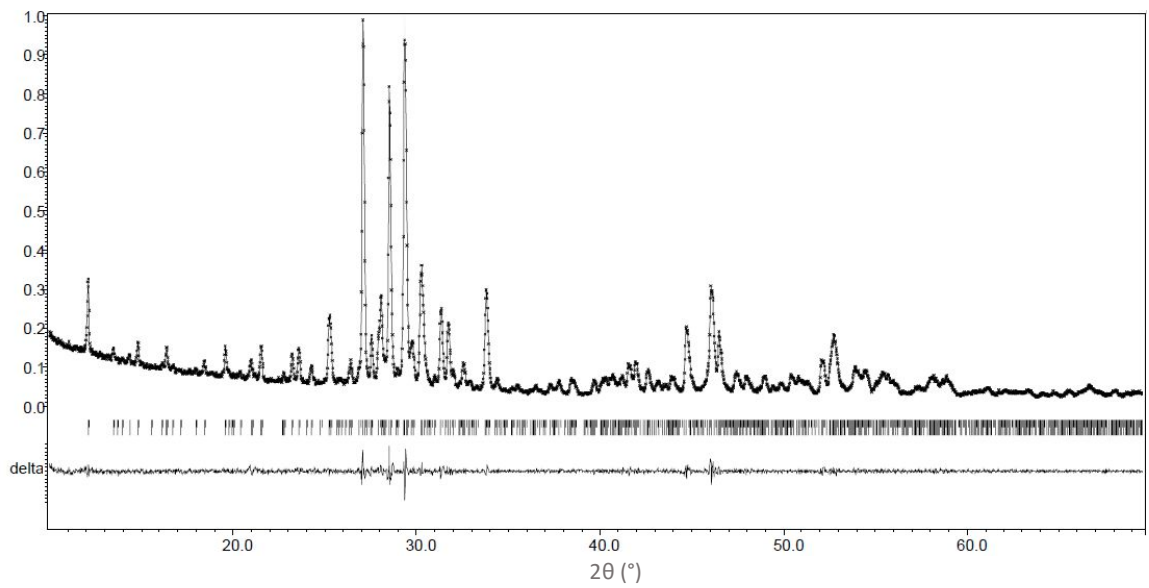
Tabla de parámetros de red obtenidos a partir del refinamiento Rietveld realizado a la estructura de los materiales dopados con óxido de Samario

	$La_{6.86}Sm_{0.14}P_3O_{18}$	$La_{6.65}Sm_{0.35}P_3O_{18}$	$La_{6.3}Sm_{0.7}P_3O_{18}$
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P21/n	P21/n	P21/n
a (Å)	12.9347(3)	12.9253(4)	12.9162(6)
b (Å)	18.0482(5)	18.0299(6)	18.0056(8)
c (Å)	7.0803(2)	7.0751(2)	7.0671(3)
β (°)	99.661(1)	99.655(2)	99.678(2)
Volumen (Å ³)	1631.15(11)	1625.4(1)	1620.2(2)
R_p	5.19	4.95	5.10
R_{wp}	6.88	6.57	6.75

Resultado del refinamiento Rietveld realizado a la estructura del material dopado con 2% de óxido de Iterbio $La_{6.86}Yb_{0.14}P_3O_{18}$



Resultado del refinamiento Rietveld realizado a la estructura del material dopado con 5% de óxido de Iterbio $La_{6.65}Yb_{0.35}P_3O_{18}$



Resultado del refinamiento Rietveld realizado a la estructura del material dopado con 10% de óxido de Iterbio $La_{6.3}Yb_{0.7}P_3O_{18}$

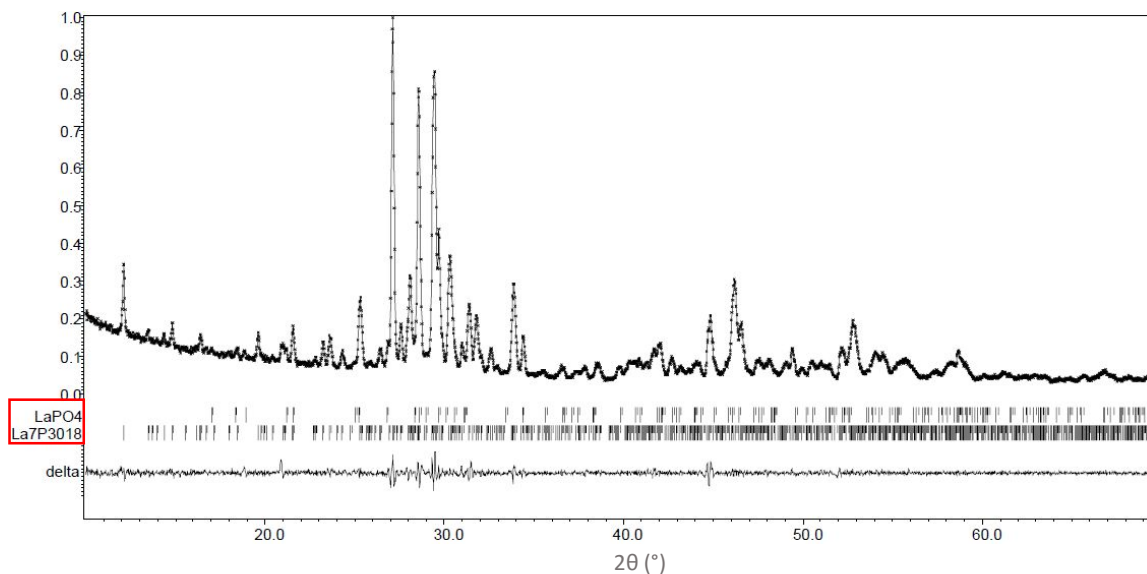
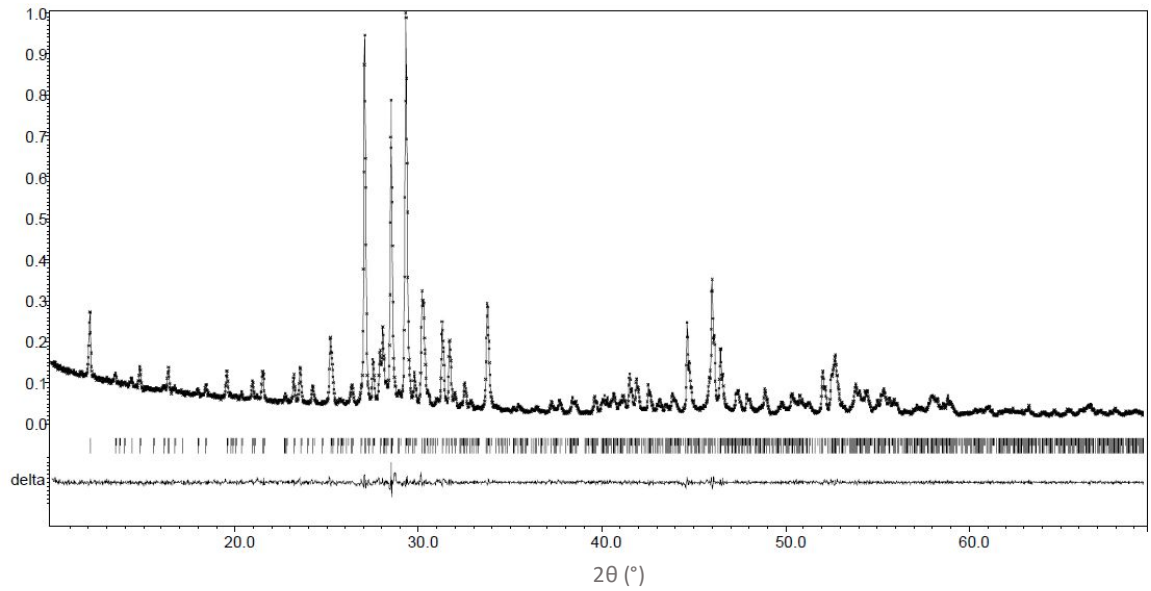


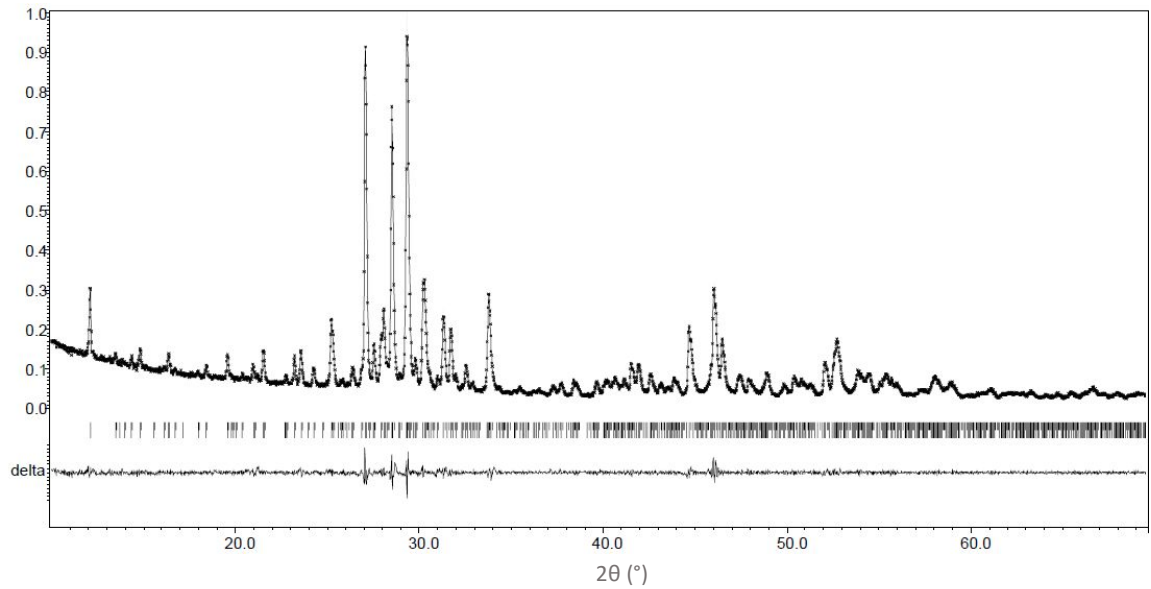
Tabla de parámetros de red obtenidos a partir del refinamiento Rietveld realizado a la estructura de los materiales dopados con óxido de Iterbio

	$La_{6.86}Yb_{0.14}P_3O_{18}$	$La_{6.65}Yb_{0.35}P_3O_{18}$	$La_{6.3}Yb_{0.7}P_3O_{18}$	$LaPO_4$
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P21/n	P21/n	P21/n	P21/n
a (Å)	12.9309(3)	12.9228(5)	12.9110(3)	6.8493
b (Å)	18.0392(4)	18.0105(7)	17.9830(4)	7.0692
c (Å)	7.0757(1)	7.0668(3)	7.0584(1)	6.4820
β (°)	99.668(1)	99.694(1)	99.679(21)	103.448
Vol. (Å ³)	1627.18(8)	1621.3(2)	1615.48(4)	305.246(17)
R_p	3.27	3.62	3.74	3.74
R_{wp}	4.34	4.60	4.92	4.92

Resultado del refinamiento Rietveld realizado a la estructura del material dopado con 2% de óxido de Erbio $La_{6.86}Er_{0.14}P_3O_{18}$



Resultado del refinamiento Rietveld realizado a la estructura del material dopado con 5% de óxido de Erbio $La_{6.65}Er_{0.35}P_3O_{18}$



Resultado del refinamiento Rietveld realizado a la estructura del material dopado con 10% de óxido de Erblio $La_{6.3}Er_{0.7}P_3O_{18}$

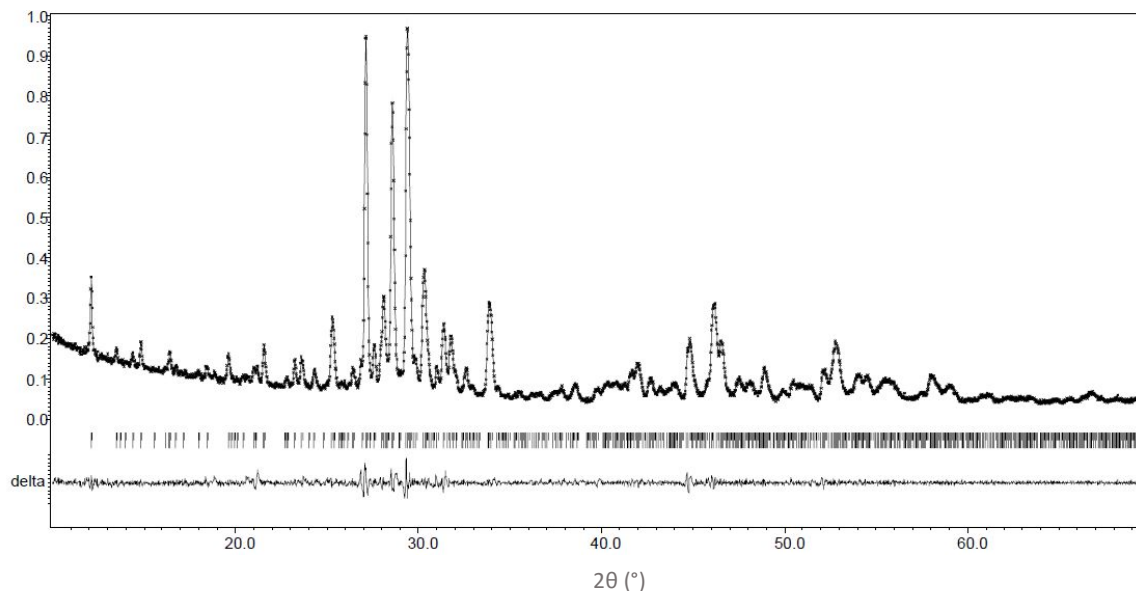
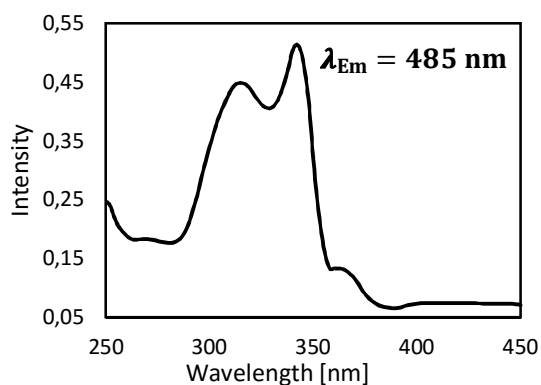
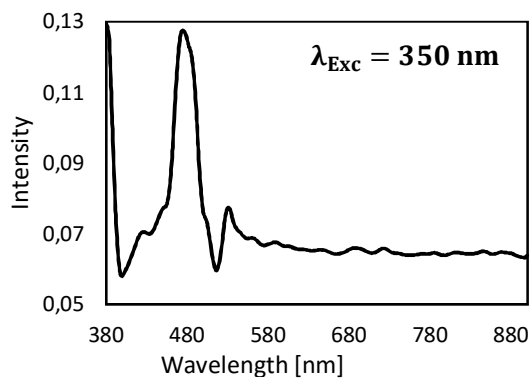
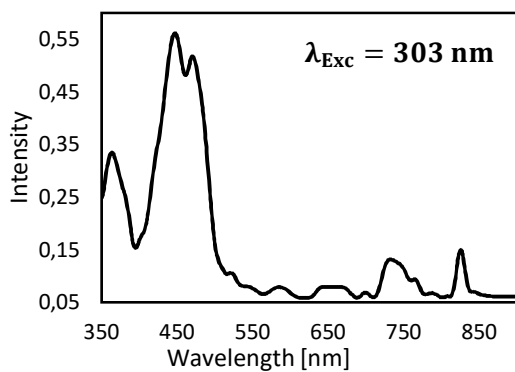


Tabla de parámetros de red obtenidos a partir del refinamiento Rietveld realizado a la estructura de los materiales dopados con óxido de Erblio

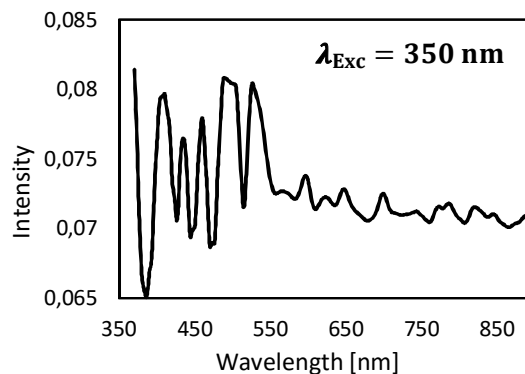
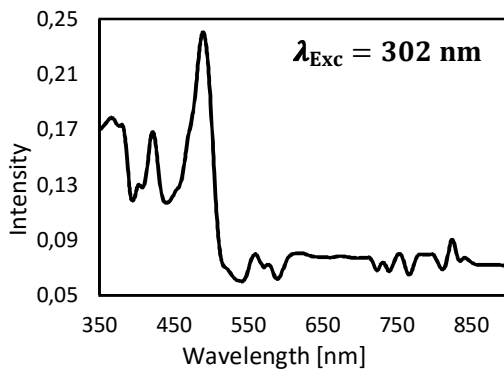
	$La_{6.86}Er_{0.14}P_3O_{18}$	$La_{6.65}Er_{0.35}P_3O_{18}$	$La_{6.3}Er_{0.7}P_3O_{18}$
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P21/n	P21/n	P21/n
a (Å)	12.9333(3)	12.9241(5)	12.9113(9)
b (Å)	18.0450(4)	18.0203(7)	17.9896(12)
c (Å)	7.0774(1)	7.0702(3)	7.0592(5)
β (°)	99.678(1)	99.684(1)	99.677(2)
Volumen (Å ³)	1628.2(8)	1623.2(2)	1616.3(3)
R_p	3.33	3.69	3.65
R_{wp}	4.48	4.74	4.83

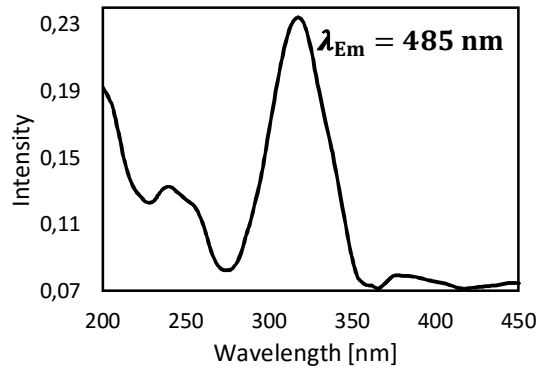
ANEXO F. FOTOLUMINESCENCIA - ESPECTROS DE EMISIÓN Y EXCITACIÓN
ESPECTROS DE EMISIÓN Y EXCITACIÓN DE LAS MATRICES FL-HT Y FL-BT

La₃P₇O₁₈



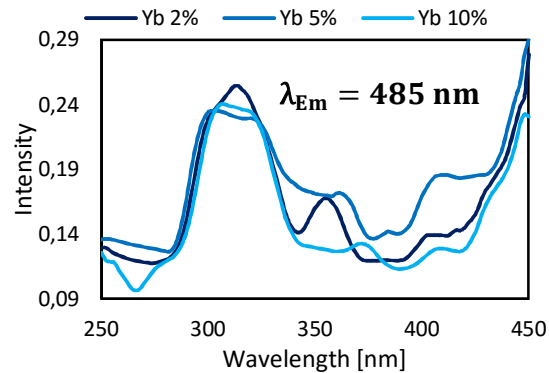
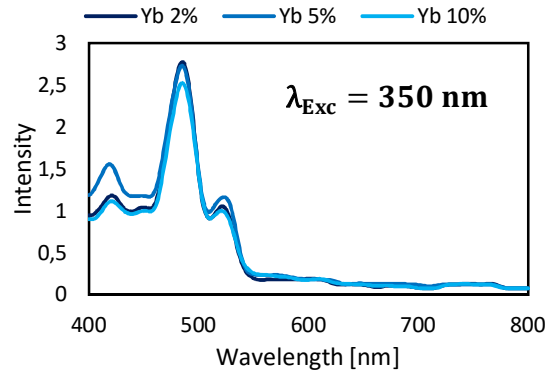
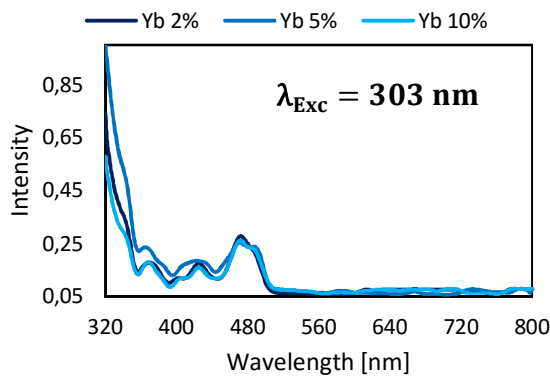
La₃PO₇





ESPECTROS DE EMISIÓN Y EXCITACIÓN DE LOS MATERIALES FL-HT DOPADOS

$\text{La}_{7(1-x)}\text{Yb}_{7x}\text{P}_3\text{O}_{18}$ ($X = 0.02, 0.05$ y 0.1)



$\text{La}_{7(1-x)}\text{Er}_{7x}\text{P}_3\text{O}_{18}$ (X= 0.02, 0.05 y 0.1)

