

Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales

“Síntesis sol-gel de $\text{GdVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{X}^{3+}$ ($\text{X}=\text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}$) con propiedades de “up-conversion”.

TESIS

Que presenta

Ing. Lenin Ramírez García

Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias e Ingeniería de Materiales

Asesora

Dra. Dulce Yolotzin Medina Velázquez

UAM-Azc

Asesor Externo

Dr. Angel de Jesús Morales Ramirez

ESIQIE-IPN

Agradecimientos

A mi madre, Roble García Berlanga, su espíritu de amabilidad me enseña día tras día.

A mi padre, Juan Ramírez Berman, su ejemplo de perseverancia me guía para no claudicar.

A mi hermana, que su felicidad contagia hasta las personas más amargas.

A mis tíos

A mis tías

A mis tíos, Rubén y Noé que se adelantaron en esta época de incertidumbre.

Al Dr. Joan Reyes Miranda, su apoyo desinteresado hizo posible la culminación de este trabajo.

Al Dr. Angel de Jesús Morales Ramírez, por otorgarme su valioso tiempo y permitirme utilizar los laboratorios a los que pertenece.

A la Dra. Dulce Medina Velázquez, por atraerme a este mundo de investigación y luminiscencia.

A la Ing. Mariana Álvarez Torres, por su preciado apoyo con los servicios de difracción de rayos X.

Al Dr. Jorge Oliva, por su apoyo en la obtención de los resultados luminiscentes.

A mis compañeros, Daniel, Ricardo, Olivia, Aldo, Itzel.

A mi amiga Paulina Martínez Falcón, que me ayudó a ver que los problemas complicados son en realidad simples.

ÍNDICE	4
ÍNDICE DE FIGURAS	5
ÍNDICE DE TABLAS.....	7
RESUMEN.....	8
INTRODUCCIÓN.....	10
DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	14
Cristales.....	14
MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO	15
Espectroscopia infraroja (FTIR)	16
Discos de KBr.....	18
ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE	19
METODOLOGÍA.....	23
RESULTADOS	26
Resultados de difracción de rayos X	26
Resultados FTIR.....	43
Resultados Microscopia electrónica de barrido	48
Resultados Fotoluminiscencia	50
Conclusiones.....	56
REFERENCIAS	57

FIGURA 1. ESTADO DE EXCITACIÓN, ABSORCIÓN Y EMISIÓN.....	11
FIGURA 2. PROCESO DE FOSFORESCENCIA	12
FIGURA 3. MATERIAL LUMINISCENTE CON IONES ACTIVADORES A E IONES SENSIBILIZADORES S... 13	13
FIGURA 4. EMISIÓN ANTI-STOKES RAMAN	20
FIGURA 5. PROCESOS DE "UP-CONVERSION" A) ESA, B) ETU, C) ETSU	20
FIGURA 6. PROCESOS BÁSICOS EN EL PROCESO DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA	21
FIGURA 7. ESPECTRO DE RAYOS X DE GdVO ₄ , MOSTRANDO LA COMPARACIÓN CON LA TARJETA 17-0260 (GADOLIMIUM VANADIUM OXIDE, GdVO ₄)	24
FIGURA 8. COMPARACIÓN DEL SISTEMA GdVO ₄ : YB ³⁺ , TM ³⁺ CON DIFERENTES PORCENTAJES DEL DOPANTE TM A 600° C	27
FIGURA 9. DIFRACTOGRAMAS DEL SISTEMA DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , TM ³⁺ 1, 3, 5 % AT, A 700° C.....	28
FIGURA 10. COMPARACIÓN DE PATRONES DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , TM ³⁺ (1, 3, 5 %) A 800° C	29
FIGURA 11. COMPARACIÓN DE LOS TRES SISTEMAS DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , TM ³⁺ (1, 3, 5 % AT) A 900 °C.	30
FIGURA 12. COMPARACIÓN DE LOS TRES SISTEMAS DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , TM ³⁺ (1, 3, 5%) A 1000 °C.	31
FIGURA 13. COMPARACIÓN DEL SISTEMA GdVO ₄ : YB ³⁺ , TM ³⁺ A UNA CONCENTRACIÓN DE 3% AT A DIFERENTES TEMPERATURAS	32
FIGURA 14. COMPARACIÓN DE LOS TRES SISTEMAS DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , ER ³⁺ (1, 3, 5%) A 600 °C. 33	33
FIGURA 15. COMPARACIÓN DE LOS TRES SISTEMAS DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , ER ³⁺ (1, 3, 5%) A 700 °C. 34	34
FIGURA 16. COMPARACIÓN DE LOS TRES SISTEMAS DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , ER ³⁺ (1, 3, 5%) A 800 °C.	35
FIGURA 17. COMPARACIÓN DE LOS TRES SISTEMAS DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , ER ³⁺ (1, 3, 5%) A 900 °C.	36
FIGURA 18. COMPARACIÓN DE LOS TRES SISTEMAS DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , ER ³⁺ (1, 3, 5%) A 1000 °C.	37
FIGURA 19. COMPARACIÓN DE LOS TRES SISTEMAS DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , HO ³⁺ (1, 3, 5%) A 600 °C. 38	38
FIGURA 20. COMPARACIÓN DE LOS TRES SISTEMAS DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , HO ³⁺ (1, 3, 5%) A 700 °C. 39	39
FIGURA 21. COMPARACIÓN DE LOS TRES SISTEMAS DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , HO ³⁺ (1, 3, 5%) A 800 °C. 40	40
FIGURA 22. COMPARACIÓN DE LOS TRES SISTEMAS DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , HO ³⁺ (1, 3, 5%) A 900 °C. 41	41
FIGURA 23 . COMPARACIÓN DE LOS TRES SISTEMAS DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , HO ³⁺ (1, 3, 5%) A 1000 °C.	42
FIGURA 24. FTIR DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , TM ³⁺ , TM= 1% AT.	43
FIGURA 26. FTIR DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , TM ³⁺ , TM= 3% AT.	44
FIGURA 27. FTIR DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , TM ³⁺ , TM= 5% AT.	44
FIGURA 28. FTIR DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , ER ³⁺ , ER=1% AT.	45
FIGURA 29. FTIR DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , ER ³⁺ , ER=3% AT.	45
FIGURA 30. FTIR DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , ER ³⁺ , ER=5% AT.	46

FIGURA 31. FTIR DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , Ho ³⁺ , Ho= 1% AT.....	46
FIGURA 32. FTIR DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , Ho ³⁺ , Ho=3% AT.....	47
FIGURA 33. FTIR DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , Ho ³⁺ , Ho=5% AT.....	47
FIGURA 34. MORFOLOGÍA DE LOS POLVOS DE GdVO ₄ CON UN TRATAMIENTO TÉRMICO DE 900 °C.	49
FIGURA 35. MORFOLOGÍA DE LOS POLVOS DE GdVO ₄ :TM ³⁺ CON UN TRATAMIENTO TÉRMICO DE 900 °C.....	50
FIGURA 36. RESULTADOS DE LUMINISCENCIA DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , TM ³⁺ (1, 3, 5 % AT) A 800° C.....	50
FIGURA 37. ESPECTRO DE LUMINISCENCIA DEL SISTEMA GdVO ₄ : YB ³⁺ , TM ³⁺ (1% ABAJO, 3% EN MEDIO, 5 % ARRIBA) A 1000 °C.....	51
FIGURA 38.RESULTADOS DE LUMINISCENCIA PARA EL SISTEMA GdVO ₄ : YB ³⁺ , Ho ³⁺ (1, 3, 5 %) A 800 °C.....	52
FIGURA 39.RESULTADO DE LUMINISCENCIA DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , Ho ³⁺ (1, 3, 5% AT) A 1000 °C.....	52
FIGURA 40.RESULTADO DE LUMINISCENCIA DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , ER ³⁺ (1, 3, 5% AT) A 800 °C.....	53
FIGURA 41.RESULTADO DE LUMINISCENCIA DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , ER ³⁺ (1, 3, 5 % AT) A 1000 °C.	54
FIGURA 42. RESULTADO DE LUMINISCENCIA DE GdVO ₄	54
FIGURA 43. RESULTADO DE LUMINISCENCIA DE GdVO ₄ : YB ³⁺	55

TABLA 1. VALORES DEL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO.....	16
TABLA 2. CANTIDADES ESTEQUIOMÉTRICAS DE LOS ELEMENTOS UTILIZADOS EN LA MATRIZ CON ITERBIO	25
TABLA 3. SISTEMAS SINTETIZADOS DEL ION TULIO	25
TABLA 4. PORCENTAJE DE DOPANTE ERBIO, A DIFERENTES TRATAMIENTOS TÉRMICOS.	26
TABLA 5. PORCENTAJE DE DOPANTE HOLMIO, A DIFERENTES TRATAMIENTOS TÉRMICOS.....	26
TABLA 6. TAMAÑO DE CRISTALITA GdVO ₄ : YB ³⁺ , TM ³⁺ A 600° C	27
TABLA 7. TAMAÑO DE CRISTALITA DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , TM ³⁺ (1%, 3%, 5% AT) A 700 C.....	28
TABLA 8. TAMAÑO DE CRISTALITA DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , TM ³⁺ (1%, 3%, 5% AT) A 800 C.....	29
TABLA 9. TAMAÑO DE CRISTALITA DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , TM ³⁺ (1%, 3%, 5% AT) A 900 °C.	30
TABLA 10. TAMAÑO DE CRISTALITA DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , TM ³⁺ (1%, 3%, 5% AT) A 1000 °C.	31
TABLA 11. TAMAÑO DE CRISTALITA DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , TM ³⁺ (TM = 3% AT) A DIFERENTES TEMPERATURAS.	32
TABLA 12. TAMAÑO DE CRISTALITA DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , ER ³⁺ (1%, 3%, 5% AT) A 600 °C.....	33
TABLA 13. TAMAÑO DE CRISTALITA DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , ER ³⁺ (1%, 3%, 5% AT) A 700 °C.....	34
TABLA 14. TAMAÑO DE CRISTALITA DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , ER ³⁺ (1%, 3%, 5% AT) A 800 °C.....	35
TABLA 15. TAMAÑO DE CRISTALITA DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , ER ³⁺ (1%, 3%, 5% AT) A 900 °C.	36
TABLA 16. TAMAÑO DE CRISTALITA DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , ER ³⁺ (1%, 3%, 5% AT) A 1000 °C.	37
TABLA 17. TAMAÑO DE CRISTALITA DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , ER ³⁺ (ER = 3% AT) A DIFERENTES TEMPERATURAS	38
TABLA 18. TAMAÑO DE CRISTALITA DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , HO ³⁺ (1%, 3%, 5% AT) A 600 °C.....	39
TABLA 19. TAMAÑO DE CRISTALITA DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , HO ³⁺ (1%, 3%, 5% AT) A 700 °C.....	39
TABLA 20. TAMAÑO DE CRISTALITA DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , HO ³⁺ (1%, 3%, 5% AT) A 800 °C.....	40
TABLA 21. TAMAÑO DE CRISTALITA DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , HO ³⁺ (1%, 3%, 5% AT) A 900 °C.....	41
TABLA 22. TAMAÑO DE CRISTALITA DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , HO ³⁺ (1%, 3%, 5% AT) A 1000 °C.....	42
TABLA 23. TAMAÑO DE CRISTALITA DE GdVO ₄ : YB ³⁺ , HO ³⁺ (HO = 3% AT) A DIFERENTES TEMPERATURAS	43

En el presente trabajo se sintetizaron polvos luminiscentes con propiedades de conversión hacia arriba o como comúnmente se le conoce por su anglicismo: “upconversion” por el método sol-gel, se llevaron a cabo caracterizaciones por difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja, microscopia electrónica de barrido y espectroluminiscencia. Los polvos fueron sintetizados a diferentes temperaturas, desde 600°C hasta 1000°C, con aumentos de temperatura en intervalos de 100°C.

Los resultados de difracción por rayos X (DRX) muestran que los polvos sintetizados alcanzaron la fase cristalina desde los 600°C, se observa un aumento de la cristalinidad de los polvos sintetizados debido al incremento de temperatura.

La espectroscopia infrarroja (FTIR) muestra los enlaces inorgánicos característicos de los compuestos V-O y Gd-O.

La microscopia electrónica de barrido (MEB) mostró que los polvos sintetizados contenían mayormente partículas semiesféricas, siendo congruente con el proceso de síntesis de los polvos.

La espectroluminiscencia arrojó pruebas de que el iterbio trabaja como sensibilizador, ya que cede su energía para que el otro dopante aumente su emisión, esto puede observarse en los tres sistemas sintetizados.

El término luminiscencia se puede traducir del latín como “resplandor débil”, este resplandor o luminiscencia puede darse en ciertos insectos, minerales y microorganismos. La luminiscencia puede definirse como una radiación lumínica de no equilibrio que tiene un exceso de emisión por encima del fondo de radiación térmica y que surge en presencia de procesos intermedios de transformación energética entre absorción y emisión. La duración de la luminiscencia y la posibilidad de quenching están relacionados con estos procesos intermedios. [1]

Quenching en términos de luminiscencia significa un apagamiento, esto es, la disminución de la emisión luminiscente.

En general el término luminiscencia incluye la emisión luminosa que no tiene origen térmico. Dependiendo del tipo de excitación se pueden definir diferentes tipos: [2]

- Fotoluminiscencia: Esta emisión se obtiene debido a la absorción de luz; generalmente radiación ultravioleta.
- Cátodoluminiscencia: Cuando existe absorción de partículas aceleradas a alta energía de radiación rayos X, rayos γ .
- Radioluminiscencia: Cuando se absorben partículas α y partículas β . Estas dos últimas emisiones son debido a la excitación de los electrones secundarios producidos.
- Electroluminiscencia: Producida por la aplicación de un campo eléctrico.
- Triboluminiscencia: La radiación emitida por una sustancia sujeta a fuerzas mecánicas.
- Quimioluminiscencia: La radiación emitida se da por una reacción química.
- Bioluminiscencia: Luminiscencia que se obtiene en ciertos procesos biológicos.

El proceso que se utiliza en este trabajo será fotoluminiscente, en particular con cristales de metavanadato de gadolinio dopados con tierras raras.

La fotoluminiscencia es causada por la ganancia de energía en un material debido a la absorción de un fotón de determinada longitud de onda; un electrón que es excitado y es

movido de su órbita original a una de mayor energía. En estas circunstancias se habla de un par electrón-hueco.[3]

El electrón que ahora se encuentra en la banda de conducción interactúa con los modos vibraciones y rotacionales de la molécula y es sometido a una relajación obligando al electrón a moverse a un nivel metaestable y posteriormente relajarse hasta el estado base ya sea en forma no radiativa, donde la energía liberada se transforma en calor, o emitiendo un fotón con una frecuencia menor a la del fotón que produjo la excitación; esto se conoce como relajación hacia abajo o “down conversión”.

Normalmente la luminiscencia se produce cuando un fotón de baja energía se emite después de la absorción de fotones de alta energía; es decir, cuando estos emiten energía previamente absorbida, en forma de luz, el fenómeno está presente en cualquier estado de la materia.

La emisión de un material luminiscente puede clasificarse en fluorescencia o fosforescencia y depende del tiempo que tarda en des-excitar un átomo previamente excitado (τ). Fluorescencia (Figura 1) es cuando el proceso luminiscente continúa solo si persiste la fuente de excitación ($\tau \leq 10^{-8}$ s). La fosforescencia (Figura 2) existe cuando la emisión de luz se puede observar después de remover la fuente de excitación ($\tau \geq 10^{-8}$ s).

En la siguiente figura se muestra el esquema típico usado en luminiscencia; una partícula es excitada con radiación electromagnética, ésta absorbe energía lo que lleva al sistema a un estado de excitación (e), después regresa al estado fundamental (f) cuando la emisión de luz haya ocurrido[2, 4].

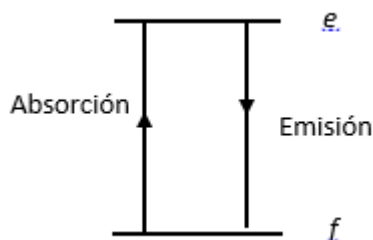


Figura 1. Estado de excitación, absorción y emisión

La Figura 1, que hace referencia a la fluorescencia, donde el electrón regresa a su estado fundamental después de ocurrir una emisión. La Figura 2 incluye un nivel metaestable m (estado de captura), estos casos son representados por la fosforescencia. El sistema en estado excitado e puede hacer una transición al estado m y por definición de metaestable no permite la transición al estado f ($m \rightarrow f$).

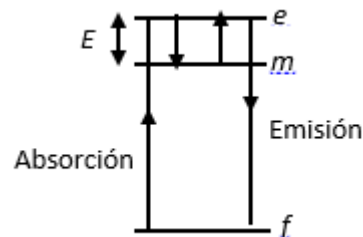


Figura 2. Proceso de fosforescencia

Este sistema no cambiara del estado m a menos que reciba una energía E que lo suba al estado excitado e . La energía necesaria para volver al estado excitado e normalmente es proporcionada por la agitación térmica del ambiente o de la red huésped.

Los materiales luminiscentes, son normalmente materiales sólidos inorgánicos constituidos en una red huésped (red matricial), usualmente dopados con impurezas. Las concentraciones de las impurezas generalmente son bajas, ya que a concentraciones altas de impurezas la eficiencia en el proceso de luminiscencia decae (concentración de apagamiento o quenching). La absorción de energía, la cual es usada para excitar la luminiscencia en los materiales puede ser transferida por la red huésped o intencionalmente por las impurezas. En la mayoría de los casos, la emisión se produce en los iones impurificadores, cuando ellos producen esta emisión son llamados iones activadores. Cuando los iones activadores muestran una absorción o emisión muy débil, una segunda clase de impurificantes se pueden añadir, llamados sensibilizadores, los cuales absorben energía y subsecuentemente transfieren la energía a los activadores (Figura 3). **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** Este proceso involucra transporte de energía a través de los materiales luminiscentes.

elementos se encuentran unidos a otros elementos en ciertos minerales de los cuales es muy difícil su extracción por los métodos tradicionales, además de ser esta extracción costosa [9].

Todas las emisiones de luz fluorescente siguen el principio de la ley de Stokes, la cual menciona que; la salida de energía fotónica es más débil que la energía de entrada fotónica [10].

La luminiscencia por “up-conversion” es un proceso anti-Stokes, el cual tiene lugar cuando una longitud de onda grande, regularmente en infrarrojo o cercano al infrarrojo, es transformada a una longitud de onda más corta, como la ultravioleta o luz visible, por medio de dos fotones o más [11], es decir, en este caso debe existir un fenómeno cooperativo que permita que dos fotones de baja energía produzcan uno mayor.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los rayos X fueron descubiertos por el físico alemán Röntgen en 1895, y fueron llamados así por su naturaleza desconocida en aquel tiempo. A diferencia de la luz, los rayos X son invisibles, pero mucho más penetrantes que la luz. La naturaleza de los rayos X se mantuvo desconocida hasta 1912 cuando Max Von Laue descubrió su origen. El fenómeno de difracción de rayos X fue descrito en ese mismo año y la naturaleza ondulatoria de los rayos; estos avances proporcionan un método para la investigación de la estructura de la materia. La difracción puede revelar detalles de la estructura interna del orden de 10^{-7} mm.

Cristales

Un cristal puede ser definido como un sólido compuesto por átomos, iones o moléculas dispuestos en un patrón periódico en tres dimensiones. Tienen un orden estructural a corto y largo alcance. En los gases y en los líquidos no hay orden a largo alcance por lo que se dice que no tienen una estructura cristalina [12].

La capacidad de buscar respuestas a los fenómenos de la naturaleza o al comportamiento de los materiales en situaciones normales y especiales, ha generado que la humanidad busque la posibilidad de desarrollar artefactos para escudriñar la materia y así comprender los materiales o los fenómenos que ocurren a nuestro alrededor, uno de estos equipos que ayudan a observar y describir los materiales es el microscopio electrónico de barrido MEB (o SEM por sus siglas en inglés).

Para hablar del MEB se tiene que introducir un concepto simple pero que conlleva una gran importancia; el principio de la dualidad onda-partícula que se encuentra presente en la naturaleza. Este concepto fue acuñado por Louis de Broglie en 1924 en su ecuación que permite calcular la longitud de onda esperada para una partícula de cierta masa.

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Donde λ es la longitud de onda asociada a una partícula en movimiento y es inversamente proporcional a su momentum. La constante de proporcionalidad es la constante de Planck ($h = 6.6 \times 10^{-34}$ J s).

Esta característica ondulatoria fue aprovechada por investigadores para el desarrollo de microscopios basados en electrones en lugar de luz. Como los electrones son partículas cargadas, los lentes magnéticos son los usados para enfocar un haz electrónico en lugar de lentes de vidrio como se usaría en un microscopio óptico.

Los lentes usados para dirigir y enfocar los haces de partículas cargadas se componen de un conjunto de placas mantenidas a diferente potencial; esta diferencia de potencial acelerará cualquier partícula cargada de un lado a otro dependiendo del signo de la carga eléctrica. Para permitir el paso de las partículas cargadas existe un orificio en el centro de las placas y para provocar una acción de enfoque se utiliza la curvatura del campo eléctrico.

Los lentes también aprovechan que la partícula cargada viajando dentro de un campo magnético experimenta una fuerza perpendicular al plano formado por la dirección de movimiento y la dirección del campo magnético. Así cuando el electrón alcanza la región del campo, siente un impulso hacia el eje óptico más una rotación alrededor del mismo.

ESPECTROSCOPIA INFRAROJA (FTIR)

La energía de una molécula tiene muchas contribuciones: energía traslacional, energía rotacional, energía vibracional y energía electrónica. Las contribuciones de estas energías pueden considerarse por separado. La energía electrónica normalmente produce absorción en las regiones ultravioleta y visible del espectro electromagnético. La energía rotacional produce absorción en la región de microondas o en el infrarrojo lejano. Las vibraciones moleculares producen absorción de bandas en la parte de la región infrarroja del espectro electromagnético.

La radiación electromagnética se caracteriza por su longitud de onda λ , su frecuencia ν , y su número de onda $\bar{\nu}$, donde $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$. La longitud de onda expresa el número de ondas en una longitud de un centímetro. La frecuencia ν es independiente del medio y se expresa en ciclos por segundo, o sea hertz (Hz), y la longitud de onda en cm. En términos de estas unidades, las regiones ultravioleta, visible, infrarroja y de microondas del espectro electromagnético son caracterizados por los valores de la Tabla 1.

Se definen cercano, medio y lejano por ser la regiones en longitud de onda a la radiación detectable por el ojo humano, de esta forma cercano es la región más cercana a la región detectable por el ojo humano y así progresivamente.

Tabla 1. Valores del espectro electromagnético

Región	$\lambda(\text{cm})$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{Hz})$
Ultravioleta			
Lejano	$1 \cdot 10^{-6}$ a $2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^6$ a 50000	$3 \cdot 10^{16}$ a $1.5 \cdot 10^{15}$
Cercano	$2 \cdot 10^{-5}$ a $3.8 \cdot 10^{-5}$	50000 a 26300	$1.5 \cdot 10^{15}$ a $7.9 \cdot 10^{14}$
Visible	$3.8 \cdot 10^{-5}$ a $7.8 \cdot 10^{-5}$	26300 a 12800	$7.9 \cdot 10^{14}$ a $3.8 \cdot 10^{14}$
Infrarrojo			
Cercano	$7.8 \cdot 10^{-5}$ a $2.5 \cdot 10^{-4}$	12800 a 4000	$3.8 \cdot 10^{14}$ a $1.2 \cdot 10^{14}$
Medio	$2.5 \cdot 10^{-4}$ a $5 \cdot 10^{-3}$	4000 a 200	$1.2 \cdot 10^{14}$ a $6 \cdot 10^{12}$
Lejano	$5 \cdot 10^{-3}$ a $1 \cdot 10^{-1}$	200 a 10	$6 \cdot 10^{12}$ a $3 \cdot 10^{11}$
Microonda	$1 \cdot 10^{-1}$ a $1 \cdot 10^{-2}$	10 a 0.01	$1 \cdot 10^{12}$ a $3 \cdot 10^8$

Las propiedades que comparten la radiación y las moléculas son la energía y la frecuencia. Las frecuencias vibracional y rotacional de las moléculas pueden ser estudiadas por la espectroscopia infrarroja.[13]

La espectroscopia infrarroja es una técnica basada en la vibración de los átomos de una molécula. Cuando una radiación infrarroja pasa a través de una muestra y se determina que fracción de la radiación incidente es absorbida en una energía particular, se puede obtener un espectro infrarrojo.

La energía a la cual aparecen los picos en el espectro de absorción, corresponde a la frecuencia de vibración de una parte de la molécula.

De acuerdo con la teoría cuántica, la energía de un fotón está dada por:

$$E_p = h\nu \quad \text{ó} \quad E_p = hc\bar{\nu}$$

Donde h es la constante de Planck, 6.6256×10^{-34} J-s y c = velocidad de la luz. Esta energía fotónica puede ser absorbida o emitida por una molécula en cuyo caso la energía rotacional, vibracional o electrónica de la molécula cambiará por una cantidad ΔE_m .

$$\Delta E_m = E_p = h\nu = hc\bar{\nu}$$

Si la molécula gana energía, ΔE_m es positivo y un fotón es absorbido. Si la molécula pierde energía, ΔE_m es negativo y un fotón es emitido. Una forma común de usar la ecuación anterior es:

$$\bar{\nu} = \frac{\Delta E_m}{hc}$$

lo cual significa, el número de onda de un fotón absorbido o emitido es igual al cambio en la energía molecular expresado en cm^{-1} .

La espectroscopia infrarroja es comúnmente usada en muestras líquidas, gaseosas y sólidas; para la caracterización de los polvos de $\text{GdVO}_4:\text{Yb}^{3+}$, X^{3+} ($\text{X} = \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}$), se usará el método de muestras sólidas.

Existen tres métodos generales usados para examinar muestras sólidas; discos de haluro alcalino, pastas y películas de NaCl y KBr . En nuestro caso se utilizarán los discos de haluro. El uso de estos discos involucra el mezclado de la muestra con polvo de haluro alcalino. La mezcla se realiza normalmente en un mortero de ágata, se muele hasta que quede perfectamente homogeneizado y esta mezcla se comprime en una pastilladora a suficiente presión para obtener el disco. El más común haluro alcalino usado es el bromuro de potasio (KBr), que es completamente transparente en la región media-infrarroja. [14]

Discos de KBr

En este método (discos de haluro alcalino), una cantidad muy pequeña de muestra sólida finamente molida se mezcla con bromuro de potasio en polvo y luego se coloca en un dado de compresión unilateral. El disco resultante es transparente; ya que se comprime lo suficiente para lograr este resultado y da buenos espectros. La absorción de infrarrojo por la matriz de bromuro de potasio es debida a pequeñas cantidades de agua adsorbida en el polvo. Sin embargo, esto puede ser confundido con la impureza OH en la muestra. La muestra se muele por separado y luego se mezcla con el bromuro de potasio, después de lo cual se muele lo suficiente para lograr un buen mezclado. La concentración óptima de la muestra por lo general varía de 0,1% a 3% en algunos compuestos. La concentración apropiada se determina mejor por ensayo y 0,5% es un buen punto de partida.

Las ventajas del método de disco de KBr comparado con otros métodos incluyen los siguientes: los discos de KBr no tienen bandas de absorción por encima de 400 cm^{-1} , las preparaciones son más fáciles de manejar como discos. Sin embargo, estos discos tienen algunas desventajas, que incluyen: por lo general tienen un poco de agua absorbida, casi siempre como una banda débil en 3440 cm^{-1} , y una aún más débil banda en 1630 cm^{-1} ; la intensidad varía con el procedimiento utilizado y no se sabe con seguridad si se trata de la impureza del agua en la muestra o el KBr ; y los discos de KBr de materiales cristalinos son

a veces menos reproducibles debido a cambios en la cristalinidad o polimorfismo de la muestra, o el estado de hidratación, o incluso a veces a causa de la reactividad de KBr [13].

ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE

Por lo general todos los materiales luminiscentes siguen el principio de la ley de Stokes, que indica que los fotones de excitación, los que llegan, tienen una energía superior a los emitidos; es decir, los fotones emitidos son más débiles que los fotones de entrada. De cierta manera, esto dice que la eficiencia no puede ser mayor a 1 [10], y es válido cuando se considera un sistema de iones excitados.

Los fósforos UC son capaces de absorber fotones a una cierta energía E_1 y emitir fotones con otra energía E_2 , tal que $E_2 > E_1$. Así estos materiales son capaces de convertir la radiación infrarroja a longitudes de onda visible.

El descubrimiento del efecto “up-conversion” (UC) en los fósforos luminiscentes en la década de los 60's, provocó un intenso estudio de las tierras raras, en particular los materiales con lantánidos dopados atrajo la atención para diferentes aplicaciones, como láseres, pantallas, etc.

En la actualidad el estudio de los materiales dopados con tierras raras con propiedades de UC, ha generado una gran expectación debido a sus propiedades luminiscentes UC a temperatura ambiente [7]. Los materiales UC generalmente comprenden el anfitrión inorgánico, el sensibilizador y el activador.

Existen diferentes procesos que llevan a la conversión de fotones con una cierta longitud de onda en unos con una longitud de onda más corta, es decir, de mayor energía. Sin embargo, podemos distinguir dos mecanismos físicos: proceso de un solo fotón o de multi-fotones. El proceso de un fotón; el proceso de emisión anti-Stokes, es donde un fotón es absorbido y subsecuentemente emitido a una energía más alta; la energía adicional es usualmente suministrada por la red huésped, en la forma de la aniquilación de uno o más fonones. Las bandas de emisión son investigadas con la espectroscopia Raman, ya que ocurren en energías específicas que son relacionadas con el espectro del fonon de la red huésped.

Los procesos que involucran múltiples fotones, dos o más fotones incidentes son convertidos en un fotón emitido de mucha mayor energía. En la siguiente figura se muestra un proceso muy frecuente, aunque ineficiente: emisión anti-Stokes Raman; en este proceso, un estado excitado vibracional del estado fundamental es el estado inicial. Después de la absorción de un fotón excitado, la emisión ocurre desde un estado excitado virtual hacia el estado fundamental real. Como resultado, la energía de emisión es un poco más elevada que la energía de excitación, la diferencia de energía es provista por el espectro fonónico de la matriz. Material típico que promueve esta emisión es en el silicón.

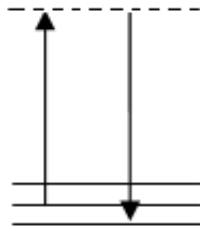


Figura 4. Emisión anti-Stokes Raman

La Figura 5 muestra diversos procesos donde existe conversión de una longitud de onda larga a una longitud de onda más corta; estado excitado de absorción (ESA), energía de transferencia upconversion (ETU) y energía de transferencia sensibilizada upconversion (ETSU). Algo muy importante en estos procesos UC es que dependen de un estado intermedio real. Este estado debe tener un tiempo de vida limitado que sea suficiente para que una excitación sea almacenada allí durante un tiempo tal que permita a una segunda excitación fotonica para excitar aún más el electrón a los niveles superiores de estados excitados. Típicamente el estado intermedio excitado debe tener al menos un microsegundo de tiempo de vida para permitir la UC. Debido al hecho que en estos procesos UC todos los niveles de energía son reales, no se requiere de una alta excitación para observar el efecto [15].

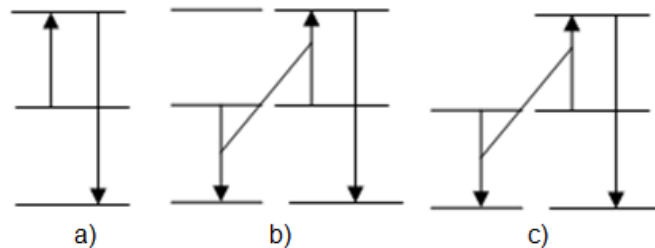


Figura 5. Procesos de "up-conversion" a) ESA, b) ETU, c) ETSU

La transferencia de energía upconversion (ETU) en un sistema ocurre cuando la absorción y la emisión no tienen lugar en el mismo centro luminiscente, puede ocurrir sin transporte; entonces se puede distinguir entre lo radiativo y no-radiativo, resonante y transferencia de energía asistida por fonones.

La ETU se presenta en la siguiente figura; (a) el primer ion directamente excitado es llamado sensibilizador (S), el ion al cual la energía es transferida y emite un fotón es llamado activador (A).

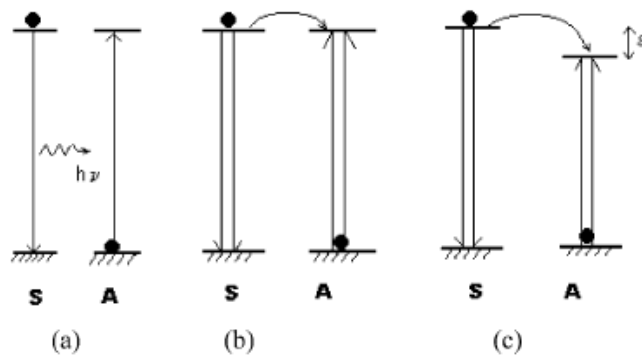


Figura 6. Procesos básicos en el proceso de transferencia de energía

Cuando la transferencia de energía es radiativa, como en el proceso (a), se emiten fotones reales por los iones sensibilizadores y son absorbidos por los iones activadores, por lo cual la transferencia depende de la forma de la muestra, esto es, por su red cristalográfica. Además, de acuerdo con el grado de superposición entre el espectro de emisión del sensibilizador y el espectro de absorción del activador, el espectro de emisión del sensibilizador cambiará con la concentración del activador.

El proceso (b) es el caso de transferencia de energía no radiativa, la excitación viaja de un ion a otro justo antes de que esté preparado para emitir un quantum de fluorescencia, esto es, existe una interacción Coulombica que considera una interacción dipolo-dipolo, por lo que asume una fuerte interacción eléctrica. En este proceso se consideran dos iones a la misma energía.

En el proceso (c), la transferencia de energía se lleva a cabo por multi-fonones, donde los iones tienen diferentes energías.

La energía de los fotones de la red huésped es uno de los factores importantes para los materiales UC. De hecho existen diferentes factores que afectan la naturaleza de los UC, tales como diferentes distancias entre átomos, tamaños de los átomos, la simetría de los materiales huéspedes, constantes de red, la concentración de dopaje del activador y sensibilizador. Por ejemplo, en diferentes huéspedes, la excitación de las secciones transversales de los iones Yb^{3+} a 980nm tiene una amplia variación debido al campo cristalino [16]. Sin embargo, los conocimientos relacionados con la influencia de la estructura cristalina de la UC de los iones de tierras raras son todavía desconocidos.

Es esencial escoger una matriz para el proceso UC, donde la energía de transferencia dependa del sensibilizador y activador. La selección de la matriz para incorporar los lantánidos puede clasificarse en dos grandes categorías: amorfas y cristalinas. Las redes huéspedes amorfas, pueden incorporar al lantánido en el proceso de fundición.[17]

Los requerimientos de las matrices cristalinas para ser usadas en los procesos UC llegan a ser mayores que en los de materiales amorfos. Requiere similar tamaño de red y similar distancia entre los átomos, así como cargas eléctricas similares. Unos de los sistemas más estudiados para UC son los óxidos cristalinos.

Los compuestos que contienen gadolinio en su matriz, son comúnmente usados en materiales luminiscentes debido a que su radio iónico, estructura electrónica y estados de valencia son similares con los elementos lantánidos, lo que permite una fácil sustitución por otro lantánido [18]. Además se ha observado que los ortovanadatos de gadolinio tienen una fuerte absorción de radiación ultravioleta (UV); esto debido a los grupos VO_4^{3-} , y ostentan una eficiente transferencia de energía desde la matriz hacia los iones lantánidos.[19] El ortovanadato de gadolinio ha sido ampliamente usado en diferentes materiales luminiscentes, ya sea como catalizador o como material huésped para iones de tierras raras, esto debido a su estabilidad química y su alta conductividad termal. [20]

Guixia Liu et al. [21] lograron sintetizar nanopartículas de $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ en nanoesferas de sílice por el método sol-gel demostrando que la matriz de GdVO_4 presenta buena transferencia de energía de él ion Gd^{3+} con el ion dopante; en este caso el ion Eu^{3+} ; y demuestra que el método sol-gel, es un método sencillo de baja temperatura donde las partículas obtenidas son esféricas.

Para llevar a cabo la síntesis de los polvos luminiscentes de $\text{GdVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{X}^{3+}$ ($\text{X} = \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}$), se utilizaron como precursores, óxido de gadolinio (Gd_2O_3 , Sigma-Aldrich, 99.9 %), metavanadato de amonio (NH_4VO_3 , Sigma-Aldrich, 99.9%), nitrato de iterbio ($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, Sigma-Aldrich, 99.999%), óxido de tulio (Tm_2O_3 , Sigma-Aldrich, 99.9%), óxido de erbio (Er_2O_3 , Sigma-Aldrich, 99.99%), cloruro de holmio (HoCl_3 , Sigma-Aldrich, 99.9%). Para obtener sales metálicas, se procedió a convertir a los óxidos en nitratos[22].

Se disolvieron los óxidos de gadolinio, tulio y erbio en ácido nítrico respectivamente, se mantuvieron en agitación y a temperatura cercana a 80°C , después de aproximadamente una hora de agitación, cuando las soluciones se hicieron transparentes, se dejaron enfriar a temperatura ambiente, enseguida se colocaron a secar en una estufa a 100°C durante 24 horas. Después del secado se introdujeron a un horno a 200°C durante 20 minutos para obtener polvos de nitratos de gadolinio, tulio y erbio respectivamente. Para verificar que se obtuvieron los nitratos se llevaron a cabo caracterizaciones con difracción de rayos X.

Para garantizar la obtención de la matriz de GdVO_4 , se procedió a realizar el método sol-gel para obtener polvos de GdVO_4 . Se disolvió el nitrato de gadolinio en agua-etanol (relación 1:1), se agitó la solución durante 30 minutos a 60°C , una vez disuelto el nitrato, se agregó ácido cítrico como agente quelante y metavanadato de amonio, por último se agregó etilenglicol como estabilizador; todo en cantidades estequiométricas y en agitación constante. [20, 23] Se dejó en agitación hasta que la solución adquirió un tono azul fuerte. Para obtener el polvo, la solución se sometió a un proceso de secado, para deshacerse de los excesos de agua y alcohol. Después del secado se sometió a un tratamiento térmico, en este caso a 600°C , 700°C , 800°C , 900°C y 1000°C . Se llevó a cabo la difracción de rayos X de los polvos obtenidos para verificar que se tenía el GdVO_4 . En la Figura 7 se muestra la comparación entre la tarjeta 17-0260 y el polvo obtenido.

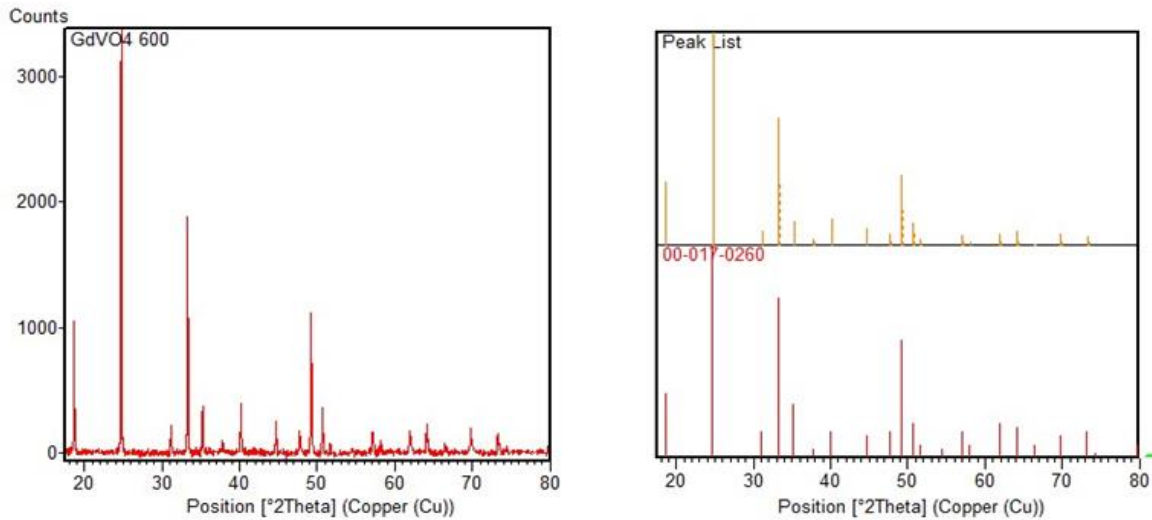


Figura 7. Espectro de rayos x de $GdVO_4$, mostrando la comparación con la tarjeta 17-0260 (Gadolinium Vanadium Oxide, $GdVO_4$)

Al asegurar una buena coincidencia de la fase cristalina de $GdVO_4$ con la tarjeta 17-0260 por el método sol-gel, se procedió a generar la matriz, pero ahora impurificada con las tierras raras.

Para esto se inicia con nitrato de gadolinio, nitrato de iterbio y nitrato de tulio disueltos en cantidades estequiométricas en etanol, en agitación constante y a $60^\circ C$. Una vez disueltos los nitratos, se agrega ácido cítrico y a continuación se agrega H_2O , tiempo después se agrega el metavanadato de amonio y se agrega una gota de etilenglicol como modificador. Se deja agitando la disolución durante aproximadamente 1 hora a $80^\circ C$ y a 800 rpm, la solución adquiere un color azul fuerte. La disolución obtenida se deja secando durante 24 horas en una estufa a $100^\circ C$. Después del secado se realiza un tratamiento térmico a $600^\circ C$, $700^\circ C$, $800^\circ C$, $900^\circ C$ y $1000^\circ C$. [16, 20] Este tratamiento se realizó para que la fase cristalina se generara en los polvos sintetizados. En la tabla 2 se aprecian las cantidades en gramos de la matriz con el dopante iterbio, en la tabla 3 se observan las cantidades para el tulio.

Tabla 2. Cantidades estequiométricas de los elementos utilizados en la matriz con iterbio

Disolvente		0.1 Molar	Iones de tierras raras		Agente quelante		Modificador	
Etanol	H ₂ O		0.343	gramos de Gd(NO ₃) ₃	0.384	gramos de ácido cítrico	0.027	ml de etilenglicol
Relación 1:1			0.116	gramos de NHVO ₃				
5 ml	5 ml	0.022	gramos de Yb(NO ₃) ₃ *					

* 3% atm

En la tabla anterior se colocan los gramos utilizados de agente quelante y los mililitros de etilenglicol, el ion iterbio se ha dejado fijo a una concentración de 3% at, ya que se observará su función como sensibilizador. El ion tulio, que se había agregado disuelto en etanol como nitrato de tulio, se ha integrado a la matriz en diferentes concentraciones, 1%, 3% y 5% at. En la siguiente tabla (Tabla 3) se observan los sistemas sintetizados.

Tabla 3. Sistemas sintetizados del ion tulio

Sistema con dopante tulio			} Tratamiento térmico (diferentes temperaturas)	T.T.
				600 °C
	Yb	Tm		700 °C
GdVO ₄ :	3 % 0.022g	1 % 0.007 g		800 °C
		3 % 0.022 g	900 °C	
		5 % 0.038 g	1000 °C	

Una vez sintetizado los sistemas de tulio, se procedió a sintetizar los sistemas de erbio y holmio respectivamente, en las siguientes tablas se puede apreciar las concentraciones utilizadas de los dopantes mencionados. La

Tabla 4 muestra las concentraciones de Erbio en la matriz de GdVO₄, la Tabla 5 muestra las concentraciones de Holmio en la matriz.

Tabla 4. Porcentaje de dopante erbio, a diferentes tratamientos térmicos.

Sistema con dopante erbio			} Tratamiento térmico (diferentes temperaturas)	T.T.
GdVO ₄ :	Yb 3 % 0.022g	Er		600 °C
		1 % 0.007 g		700 °C
		3 % 0.022 g		800 °C
		5 % 0.038 g		900 °C
			1000 °C	

Tabla 5. Porcentaje de dopante holmio, a diferentes tratamientos térmicos.

Sistema con dopante holmio			} Tratamiento térmico (diferentes temperaturas)	T.T.
GdVO ₄ :	Yb 3 % 0.022g	Ho		600 °C
		1 % 0.005 g		700 °C
		3 % 0.017 g		800 °C
		5 % 0.029 g		900 °C
			1000 °C	

RESULTADOS

Resultados de difracción de rayos X

A continuación, se muestran los difractogramas que se obtuvieron para los polvos de GdVO₄: Yb³⁺, X³⁺ (X = Tm, Ho, Er) con tratamiento térmico de 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C y 1000 °C. La Figura 8 muestra los resultados de difracción de rayos X de los polvos sintetizados de GdVO₄:Yb³⁺ (3%), Tm³⁺ (1, 3 y 5 % at.) tratados térmicamente a 600 °C. De los difractogramas se observa que todos los picos pueden ser indexados a la fase a medida que incrementa la concentración de iones Tm³⁺, el ancho de cada uno de los picos incrementa notablemente. Lo anterior, se puede atribuir a que los iones de Tm³⁺ retardan la cristalización de la fase tetragonal, esto permite, además, inferir que el tamaño de cristalita

disminuye de 25 nm a 10 nm de acuerdo a los cálculos realizados empleando la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

En las siguientes imágenes se muestran las gráficas de los difractogramas obtenidos de los diferentes sistemas sintetizados a diferentes temperaturas y a diferentes concentraciones de dopantes. A continuación se muestra el sistema $\text{GdVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ a 600°C .

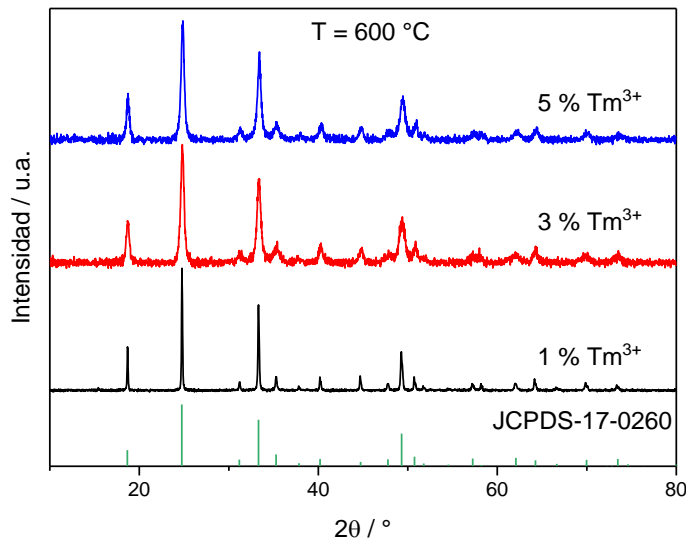


Figura 8. Comparación del sistema $\text{GdVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ con diferentes porcentajes del dopante Tm a 600°C

Tabla 6. Tamaño de cristalita $\text{GdVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ a 600°C

Muestra $\text{GdVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$	Tamaño de cristalita / nm
1 % Tm	26.83
3 % Tm	10.38
5 % Tm	10.63
Promedio	15.94

Una vez sintetizados los tres sistemas de $\text{GdVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ a 600°C , se procedió a sintetizar los polvos a 700°C , los difractogramas obtenidos se muestran a continuación. En Figura 9, los difractogramas muestran la caracterización del sistema $\text{GdVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ (1, 3, 5 % at.).

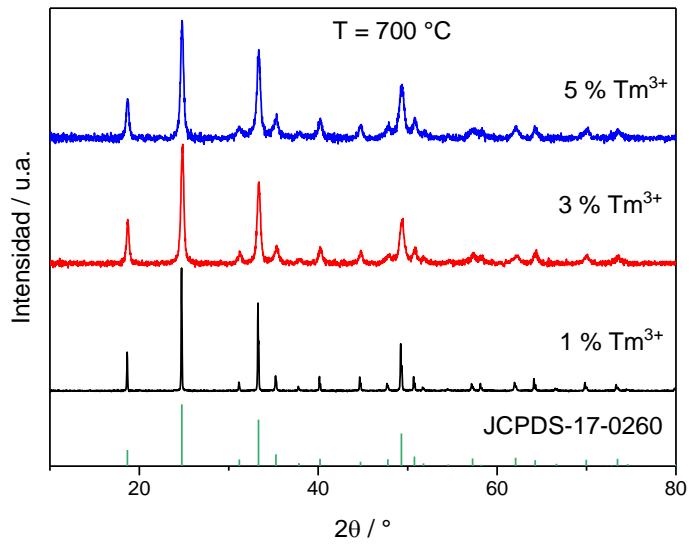


Figura 9. Difractogramas del sistema de GdVO₄: Yb³⁺, Tm³⁺ 1, 3, 5 % at, a 700° C

Tabla 7. Tamaño de cristalita de GdVO₄: Yb³⁺, Tm³⁺ (1%, 3%, 5% at) a 700 C.

Muestra GdVO ₄ : Yb ³⁺ , Tm ³⁺	Tamaño de cristalita / nm
1 % Tm	30.64
3 % Tm	11.31
5 % Tm	11.07
Promedio	17.67

A continuación, se muestran los difractogramas a 800°C; a ésta temperatura también se realizaron caracterizaciones por espectrofotometría de luminiscencia, con una excitación en infrarrojo a 980nm.

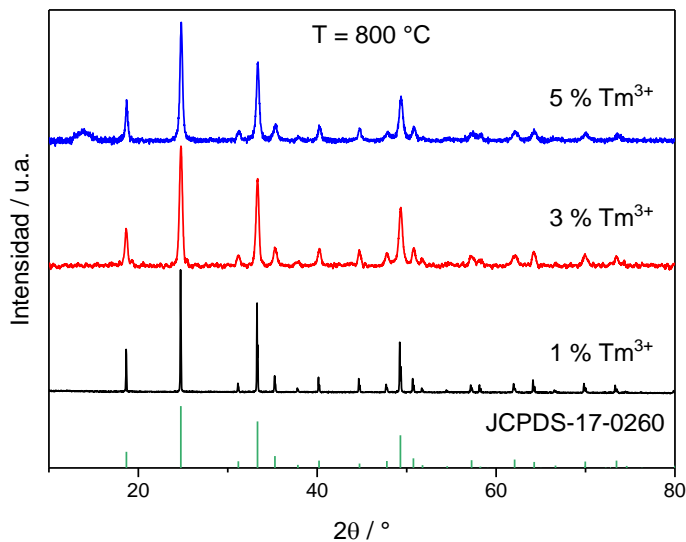


Figura 10. Comparación de patrones de $\text{GdVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ (1, 3, 5 %) a 800° C

Tabla 8. Tamaño de cristalita de $\text{GdVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ (1%, 3%, 5% at) a 800 C.

Muestra $\text{GdVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$	Tamaño de cristalita / nm
1 % Tm	43.43
3 % Tm	13.89
5 % Tm	13.36
Promedio	23.56

A continuación, se muestran los difractogramas obtenidos del sistema $\text{GdVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ (1, 3, 5 % at.) a 900 °C. El grado de cristalinidad es similar en las tres concentraciones, lo que sugiere una estructura tetragonal en los tres sistemas.

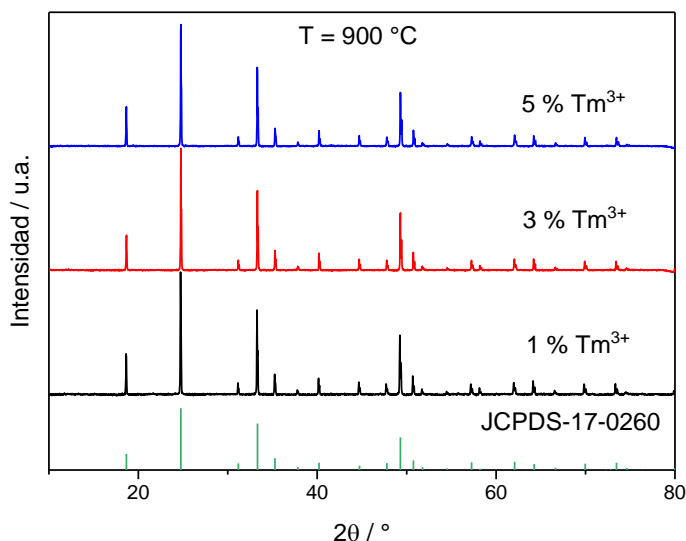


Figura 11. Comparación de los tres sistemas de $\text{GdVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ (1, 3, 5 % at) a 900 °C.

Tabla 9. Tamaño de cristalita de $\text{GdVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ (1%, 3%, 5% at) a 900 °C.

Muestra $\text{GdVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$	Tamaño de cristalita / nm
1 % Tm	34.32
3 % Tm	38.17
5 % Tm	34.29
Promedio	35.59

A continuación, se muestran los difractogramas del sistema $\text{GdVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ (1, 3, 5 % at) a 1000 °C.

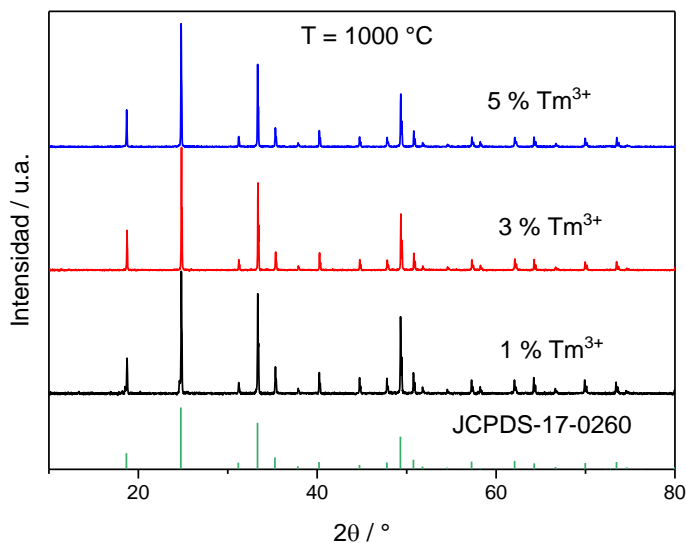


Figura 12. Comparación de los tres sistemas de $\text{GdVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ (1, 3, 5%) a 1000 °C.

Tabla 10. Tamaño de cristalita de $\text{GdVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ (1%, 3%, 5% at) a 1000 °C.

Muestra $\text{GdVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$	Tamaño de cristalita / nm
1 % Tm	34.12
3 % Tm	38.33
5 % Tm	37.08
Promedio	36.51

A continuación, se presenta el efecto de la temperatura de tratamiento térmico sobre la cristalinidad de los polvos de GdVO_4 a partir de una temperatura de 600 °C hasta 1000 °C.

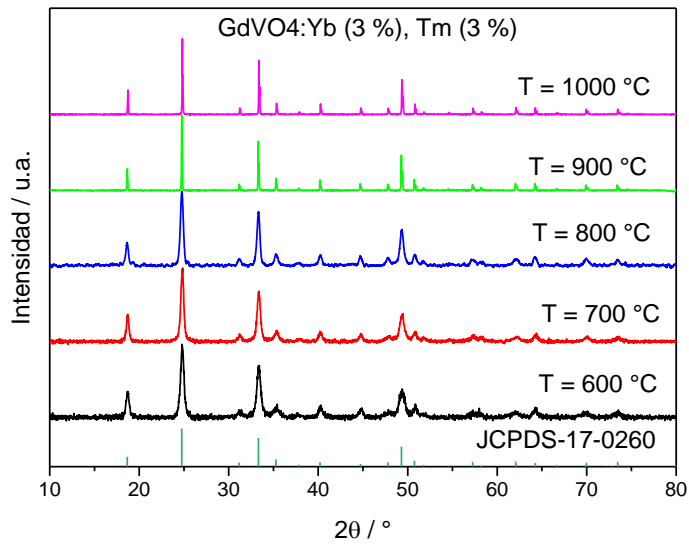


Figura 13. Comparación del sistema $\text{GdVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ a una concentración de 3% a diferentes temperaturas

Tabla 11. Tamaño de cristalita de $\text{GdVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ($\text{Tm} = 3\%$ at) a diferentes temperaturas.

Muestra	Tamaño de cristalita / nm
$\text{GdVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ($\text{Tm} = 3\%$) a 600 °C	10.38
$\text{GdVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ($\text{Tm} = 3\%$) a 700 °C	11.31
$\text{GdVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ($\text{Tm} = 3\%$) a 800 °C	13.89
$\text{GdVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ($\text{Tm} = 3\%$) a 900 °C	38.17
$\text{GdVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ($\text{Tm} = 3\%$) a 1000 °C	38.33

A continuación en las siguientes graficas se muestran los sistemas $GdVO_4: Yb^{3+}, Er^{3+}$ (Er= 1%, 3%, 5%) a diferentes temperaturas.

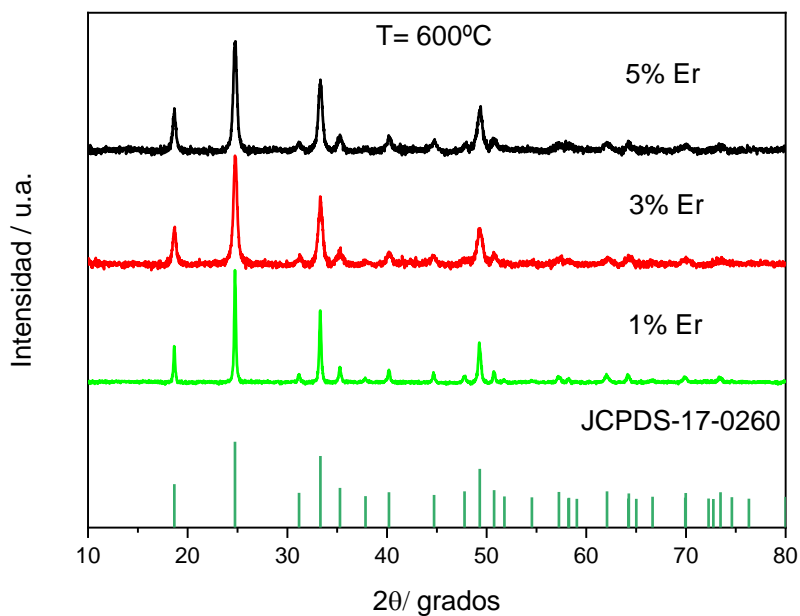


Figura 14. Comparación de los tres sistemas de $GdVO_4: Yb^{3+}, Er^{3+}$ (1, 3, 5%) a $600^\circ C$.

Tabla 12. Tamaño de cristalita de $GdVO_4: Yb^{3+}, Er^{3+}$ (1%, 3%, 5% at) a $600^\circ C$.

Muestra $GdVO_4: Yb^{3+}, Er^{3+}$	Tamaño de cristalita / nm
1 % Er	20.28
3 % Er	10.43
5% Er	10.64
Promedio	13.78

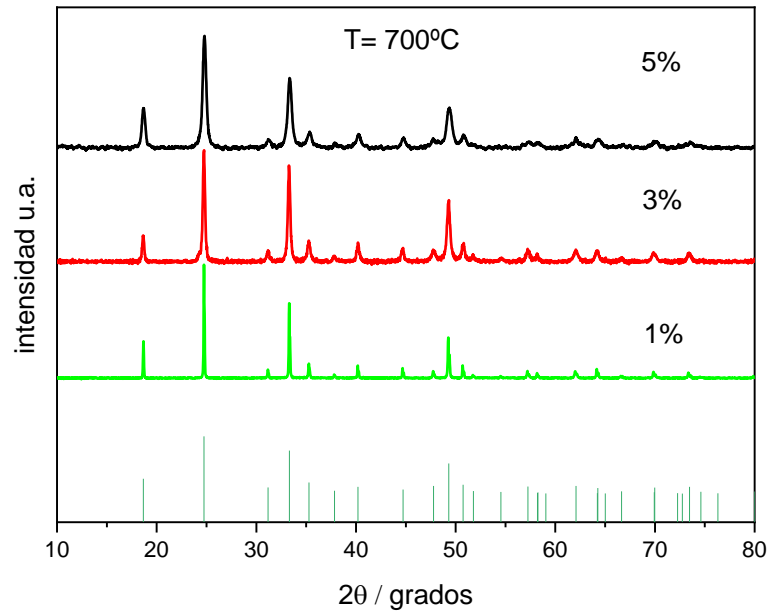


Figura 15. Comparación de los tres sistemas de GdVO_4 : Yb^{3+} , Er^{3+} (1, 3, 5%) a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 13. Tamaño de cristalita de GdVO_4 : Yb^{3+} , Er^{3+} (1%, 3%, 5% at) a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Muestra GdVO_4 : Yb^{3+} , Er^{3+}	Tamaño de cristalita / nm
1 % Er	32.6
3 % Er	16.57
5% Er	9.86
Promedio	19.68

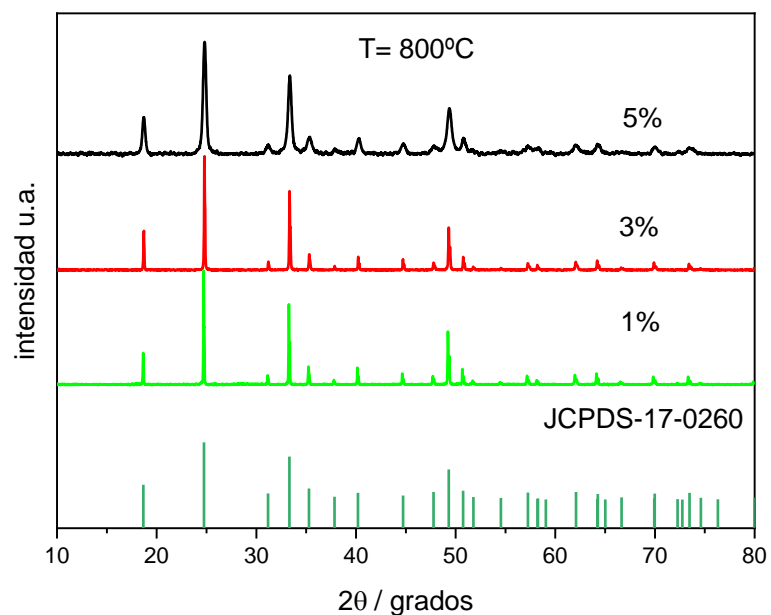


Figura 16. Comparación de los tres sistemas de GdVO₄: Yb³⁺, Er³⁺ (1, 3, 5%) a 800 °C.

Tabla 14. Tamaño de cristalita de GdVO₄: Yb³⁺, Er³⁺ (1%, 3%, 5% at) a 800 °C.

Muestra GdVO ₄ : Yb ³⁺ , Er ³⁺	Tamaño de cristalita / nm
1 % Er	33.07
3 % Er	30.53
5% Er	12.19
Promedio	25.26

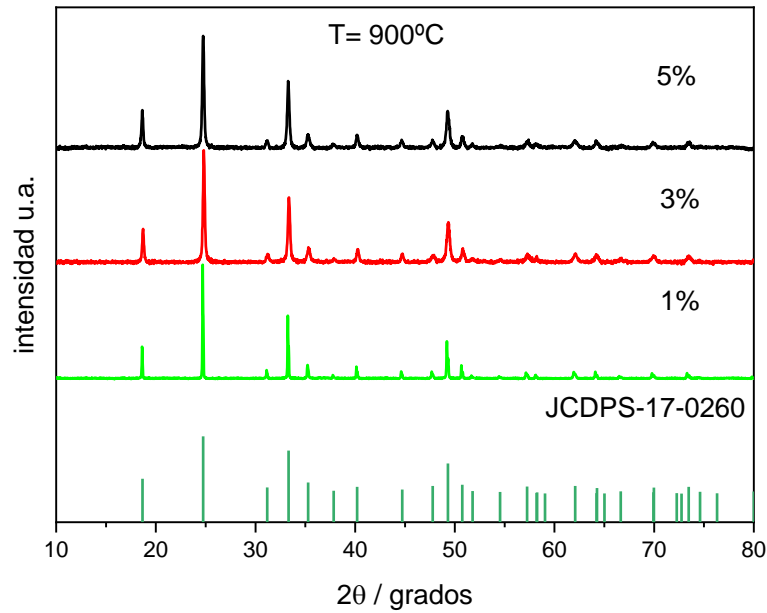


Figura 17. Comparación de los tres sistemas de GdVO₄: Yb³⁺, Er³⁺ (1, 3, 5%) a 900 °C.

Tabla 15. Tamaño de cristalita de GdVO₄: Yb³⁺, Er³⁺ (1%, 3%, 5% at) a 900 °C.

Muestra GdVO ₄ : Yb ³⁺ , Er ³⁺	Tamaño de cristalita / nm
1 % Er	31.06
3 % Er	18
5% Er	18.67
Promedio	22.58

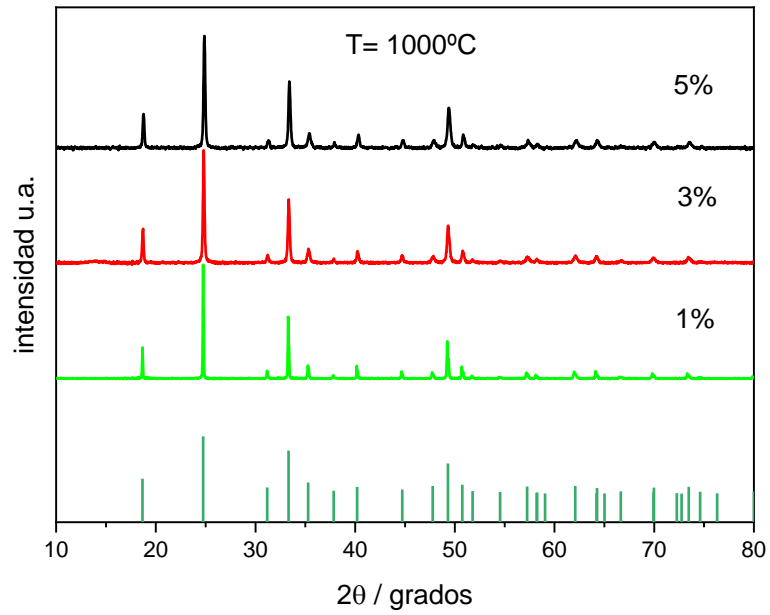


Figura 18. Comparación de los tres sistemas de $\text{GdVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (1, 3, 5%) a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 16. Tamaño de cristalita de $\text{GdVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (1%, 3%, 5% at) a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Muestra $\text{GdVO}_4:$ $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$	Tamaño de cristalita / nm
1 % Er	31.28
3 % Er	21.29
5% Er	19.76
Promedio	24.11

Tabla 17. Tamaño de cristalita de GdVO₄: Yb³⁺, Er³⁺ (Er = 3% at) a diferentes temperaturas

Muestra	Tamaño de cristalita / nm
GdVO ₄ : Yb ³⁺ , Er ³⁺ (Er = 3%) a 600 °C	13.78
GdVO ₄ : Yb ³⁺ , Er ³⁺ (Er = 3%) a 700 °C	19.68
GdVO ₄ : Yb ³⁺ , Er ³⁺ (Er = 3%) a 800 °C	25.26
GdVO ₄ : Yb ³⁺ , Er ³⁺ (Er = 3%) a 900 °C	22.58
GdVO ₄ : Yb ³⁺ , Er ³⁺ (Er = 3%) a 1000 °C	24.11

A continuación se muestran los sistemas sintetizados de GdVO₄: Yb³⁺, Ho³⁺ (Ho= 1%, 3%, 5% at) a diferentes temperaturas.

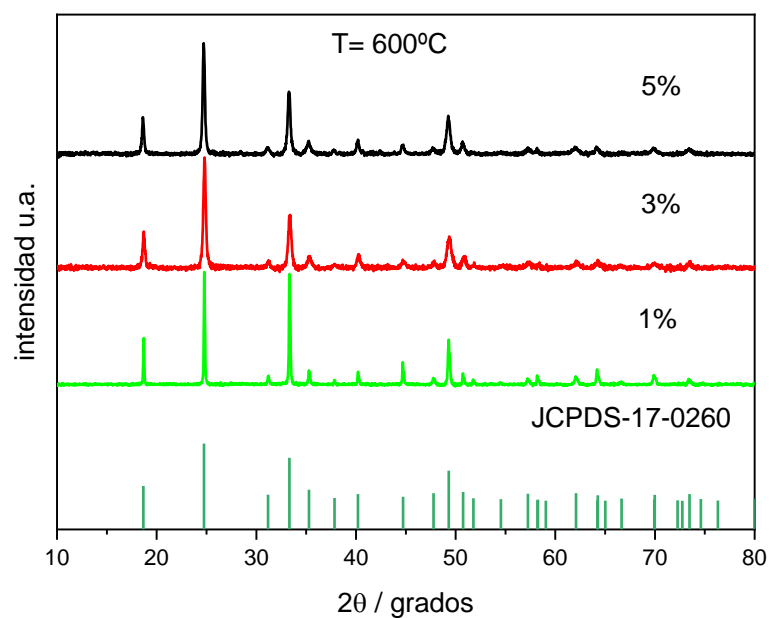


Figura 19. Comparación de los tres sistemas de GdVO₄: Yb³⁺, Ho³⁺ (1, 3, 5%) a 600 °C.

Tabla 18. Tamaño de cristalita de GdVO₄: Yb³⁺, Ho³⁺ (1%, 3%, 5% at) a 600 °C.

Muestra GdVO ₄ : Yb ³⁺ , Ho ³⁺	Tamaño de cristalita / nm
1 % Ho	26.23
3 % Ho	14.25
5% Ho	14.07
Promedio	18.18

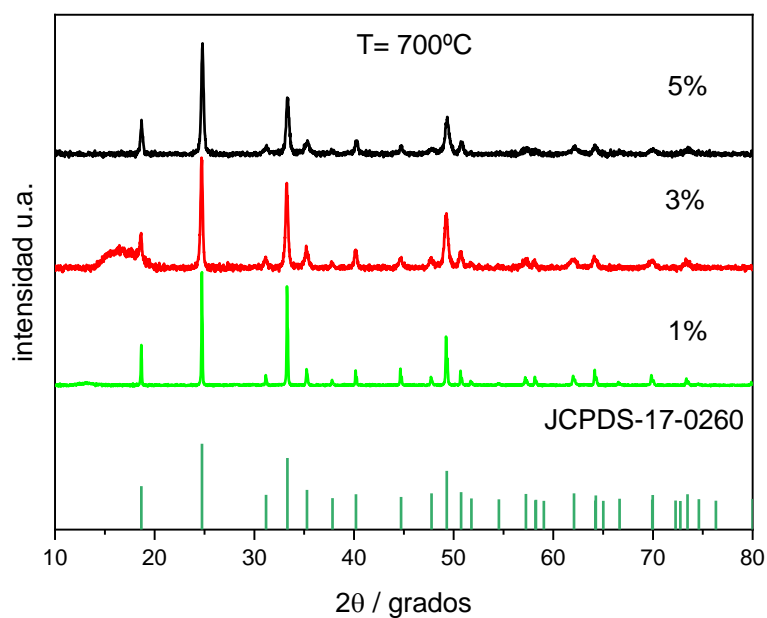


Figura 20. Comparación de los tres sistemas de GdVO₄: Yb³⁺, Ho³⁺ (1, 3, 5%) a 700 °C.

Tabla 19. Tamaño de cristalita de GdVO₄: Yb³⁺, Ho³⁺ (1%, 3%, 5% at) a 700 °C.

Muestra GdVO ₄ : Yb ³⁺ , Ho ³⁺	Tamaño de cristalita / nm
1 % Ho	29.61
3 % Ho	14.58
5% Ho	13.07
Promedio	19.09

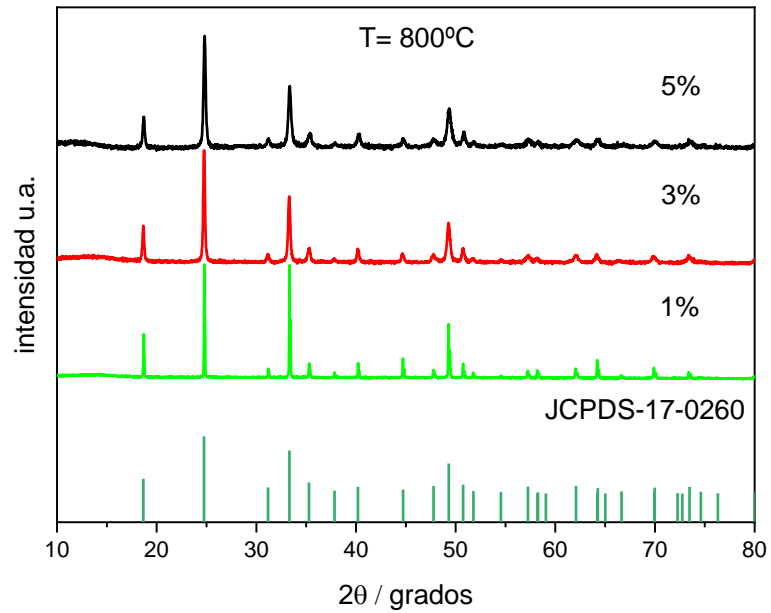


Figura 21. Comparación de los tres sistemas de $\text{GdVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ (1, 3, 5%) a 800 °C.

Tabla 20. Tamaño de cristalita de $\text{GdVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ (1%, 3%, 5% at) a 800 °C.

Muestra $\text{GdVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$	Tamaño de cristalita / nm
1 % Ho	42.79
3 % Ho	20.7
5% Ho	14.24
Promedio	25.91

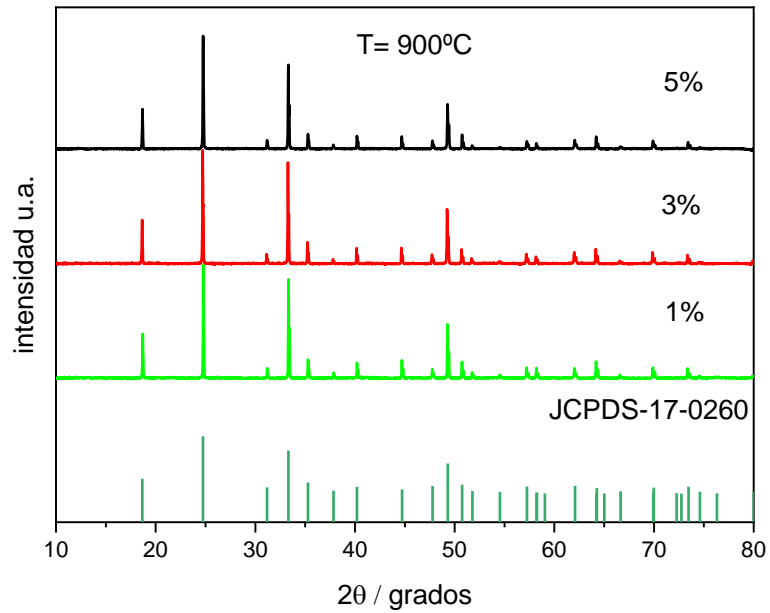


Figura 22. Comparación de los tres sistemas de $\text{GdVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ (1, 3, 5%) a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 21. Tamaño de cristalita de $\text{GdVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ (1%, 3%, 5% at) a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Muestra $\text{GdVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$	Tamaño de cristalita / nm
1 % Ho	37.48
3 % Ho	37.87
5% Ho	34.18
Promedio	36.51

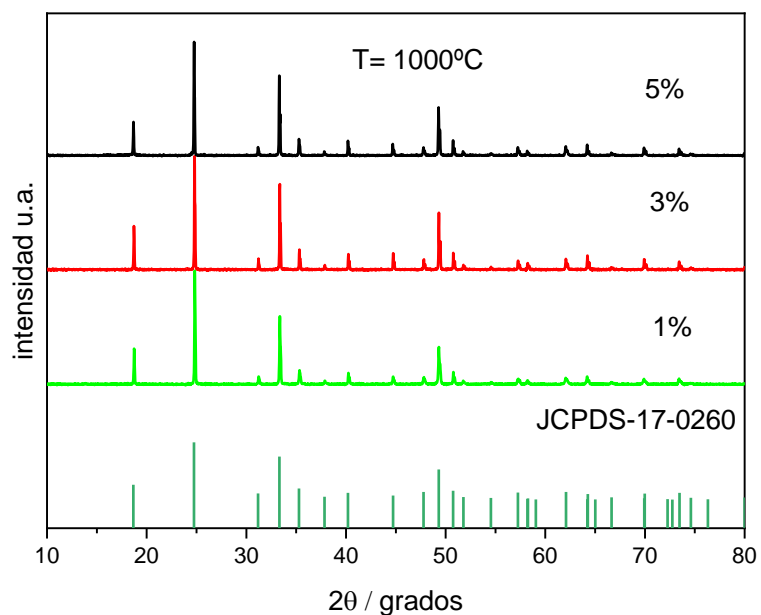


Figura 23 . Comparación de los tres sistemas de GdVO₄: Yb³⁺, Ho³⁺ (1, 3, 5%) a 1000 °C.

Tabla 22. Tamaño de cristalita de GdVO₄: Yb³⁺, Ho³⁺ (1%, 3%, 5% at) a 1000 °C.

Muestra GdVO ₄ : Yb ³⁺ , Ho ³⁺	Tamaño de cristalita / nm
1 % Ho	29.82
3 % Ho	34.02
5% Ho	34.46
Promedio	32.77

Tabla 23. Tamaño de cristalita de GdVO₄: Yb³⁺, Ho³⁺ (Ho = 3% at) a diferentes temperaturas

Muestra	Tamaño de cristalita / nm
GdVO ₄ : Yb ³⁺ , Ho ³⁺ (Ho = 3%) a 600 °C	18.18
GdVO ₄ : Yb ³⁺ , Ho ³⁺ (Ho = 3%) a 700 °C	19.09
GdVO ₄ : Yb ³⁺ , Ho ³⁺ (Ho = 3%) a 800 °C	25.91
GdVO ₄ : Yb ³⁺ , Ho ³⁺ (Ho = 3%) a 900 °C	36.51
GdVO ₄ : Yb ³⁺ , Ho ³⁺ (Ho = 3%) a 1000 °C	32.77

Resultados FTIR

A continuación se muestran los resultados por espectroscopia infrarroja.

En los resultados obtenidos se puede observar una vibración de la molécula V-O cercano a los 756 cm⁻¹ lo que garantiza la formación de vanadato y cercano a los 441 cm⁻¹ se puede reconocer la vibración de la molécula Gd-O; ambas vibraciones aseguran la formación de GdVO₄. Las primeras figuras son del sistema GdVO₄: Yb³⁺, Tm³⁺.

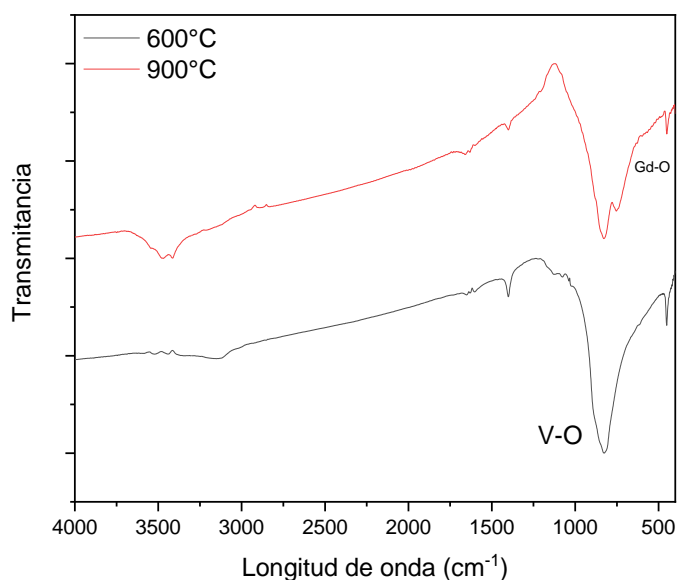


Figura 24. FTIR de GdVO₄: Yb³⁺, Tm³⁺, Tm= 1% at.

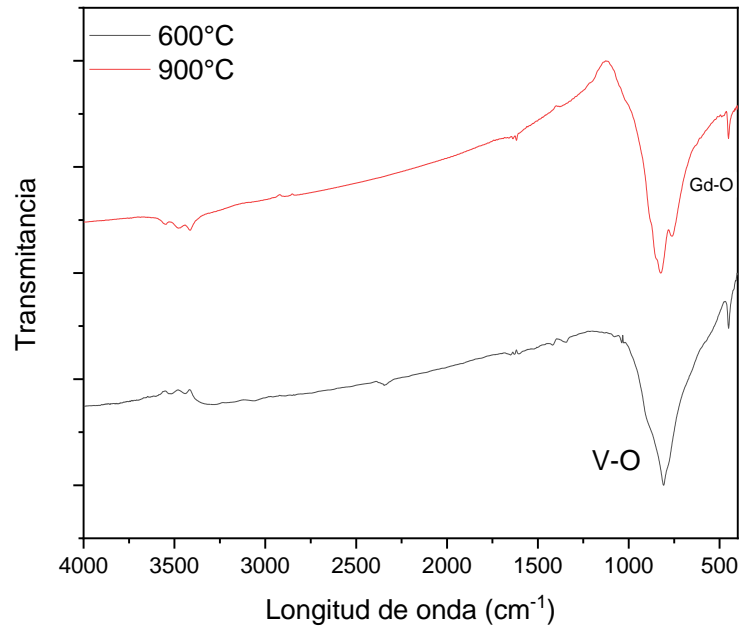


Figura 25. FTIR de GdVO₄: Yb³⁺, Tm³⁺, Tm= 3% at.

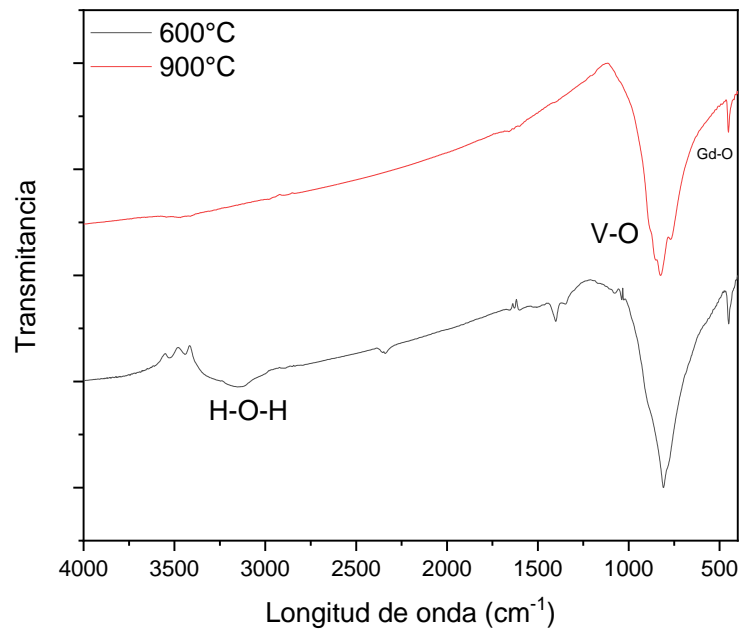


Figura 26. FTIR de GdVO₄: Yb³⁺, Tm³⁺, Tm= 5% at.

A continuación se muestran los resultados FTIR del sistema $\text{GdVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$

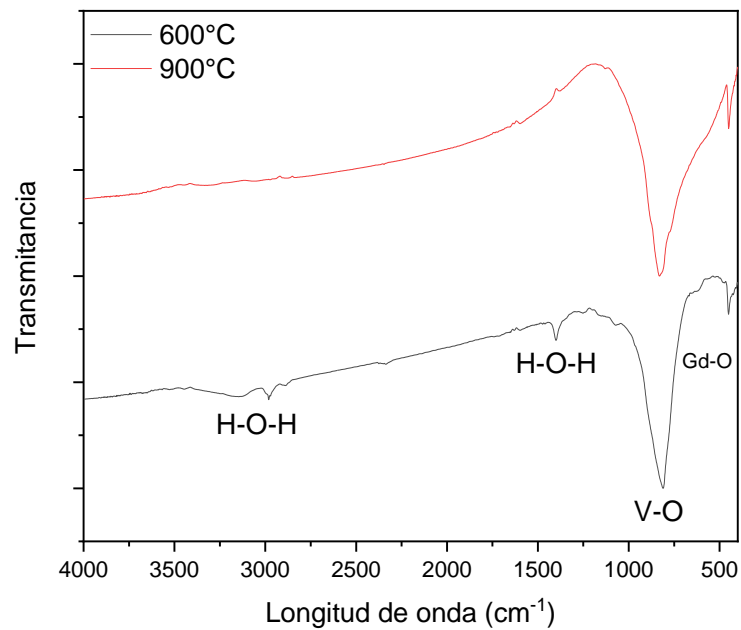


Figura 27. FTIR de $\text{GdVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Er}=1\% \text{ at.}$

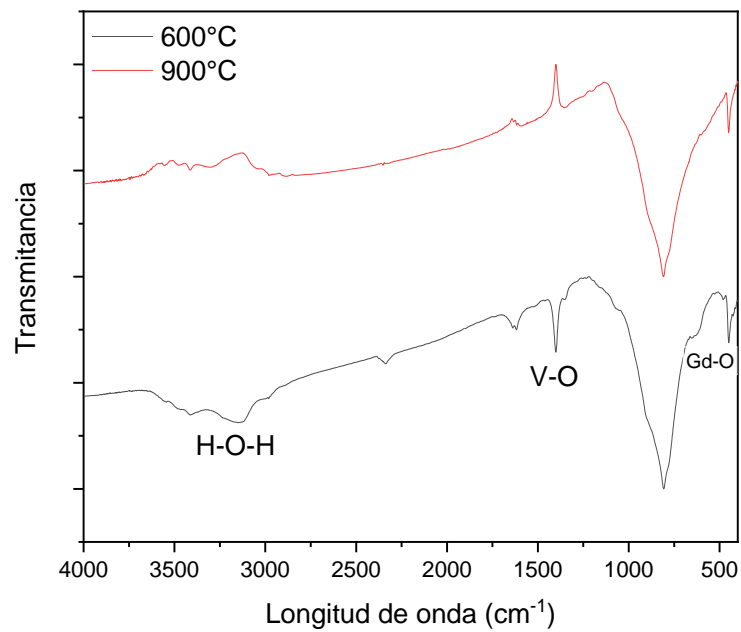


Figura 28. FTIR de $\text{GdVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Er}=3\% \text{ at.}$

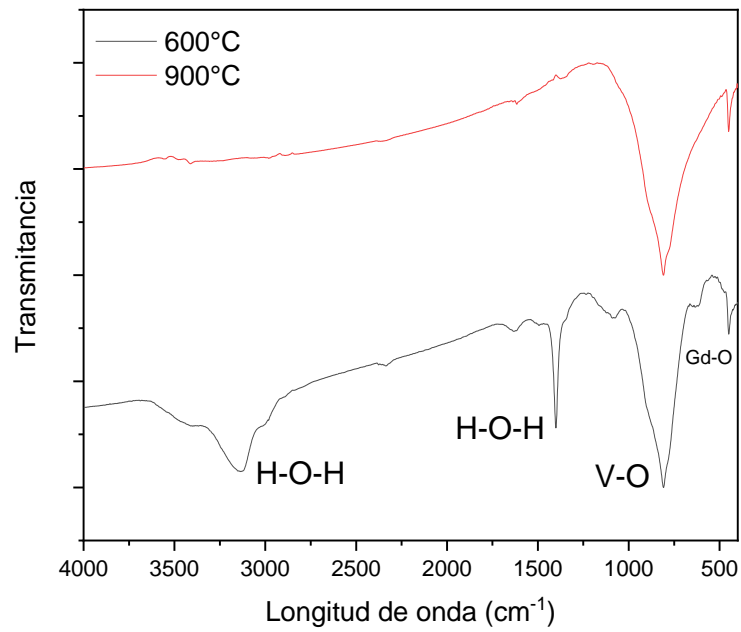


Figura 29. FTIR de GdVO₄: Yb³⁺, Er³⁺, Er=5% at.

A continuación se muestran los resultados del sistema GdVO₄: Yb³⁺, Ho³⁺

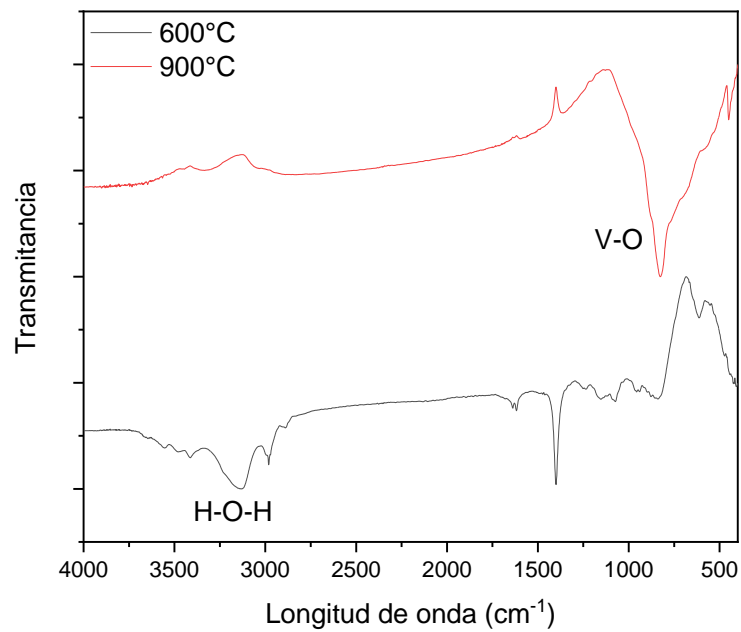


Figura 30. FTIR de GdVO₄: Yb³⁺, Ho³⁺, Ho= 1% at.

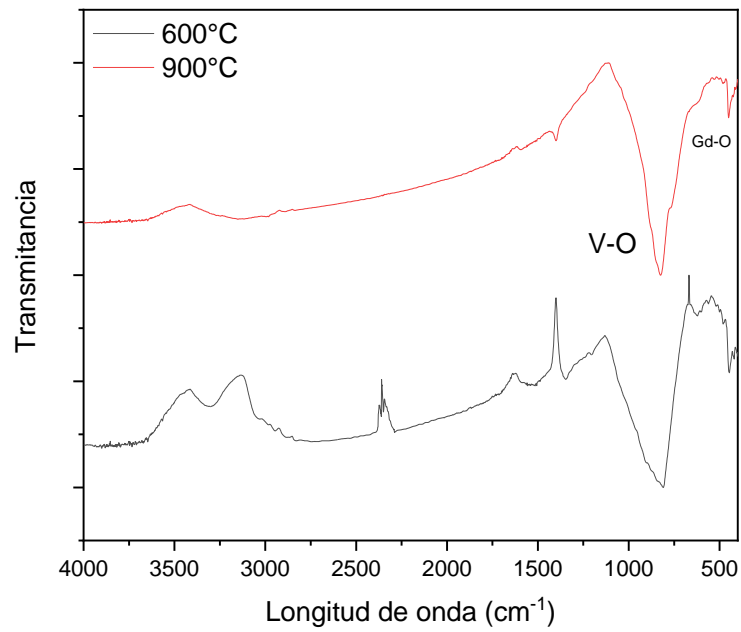


Figura 31. FTIR de GdVO₄: Yb³⁺, Ho³⁺, Ho=3% at.

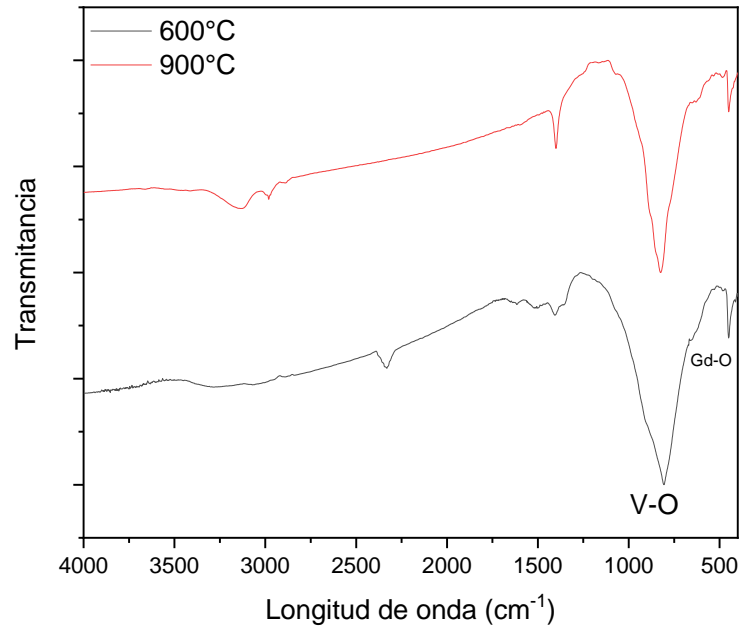


Figura 32. FTIR de GdVO₄: Yb³⁺, Ho³⁺, Ho=5% at.

Resultados Microscopia electrónica de barrido

Se obtuvieron imágenes de microscopia electrónica de barrido, utilizando un microscopio JEOL localizado en el CIITEC del IPN para analizar la evolución morfológica de los polvos de GdVO_4 : dopados y sin dopar que fueron tratados térmicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

A partir de la Figura 33, se aprecia que la morfología de las partículas de GdVO_4 corresponde a partículas cuasi-esféricas, bien densificadas y sin ningún rastro de porosidad. Además, se muestra que la distribución del tamaño de partícula es de alrededor de $3\text{ }\mu\text{m}$, aunque es de notarse también, la presencia de fibras de aproximadamente $12\text{ }\mu\text{m}$ de longitud. Debido a las condiciones de tratamiento térmico ($900\text{ }^\circ\text{C}$) las partículas comienzan a aglomerarse y a unirse entre sí, provocando un crecimiento en el tamaño de partícula. Por ello, se aprecia que no hay una distribución cerrada en el tamaño de partícula sino que, algunas de ellas son de un tamaño menor a $3\text{ }\mu\text{m}$.

De manera similar, se obtuvieron imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido monodopadas con erbio, tulio, e yterbio y al 1 % atómico, mismas que se presentan en las figuras 34b, 34c y 34d. Las imágenes muestran una distribución de tamaño de partícula entre 2 y $3\text{ }\mu\text{m}$. De lo anterior, se puede concluir que la concentración de iones dopantes no modifica abruptamente su morfología.

Sin embargo, la presencia de dos dopantes en la estructura cristalina de la matriz GdVO_4 provoca que el tamaño de las partículas disminuya drásticamente pero no abruptamente hasta valores de aproximadamente $1\text{ }\mu\text{m}$. Por lo tanto, se cree que los dopantes retarden el crecimiento de grano.

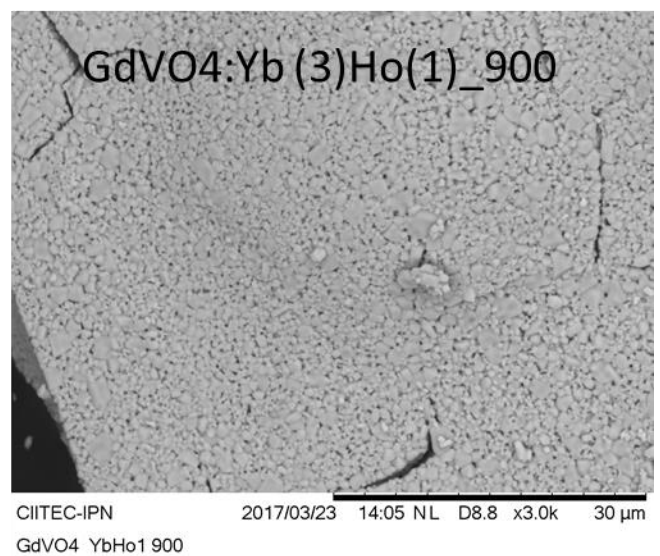
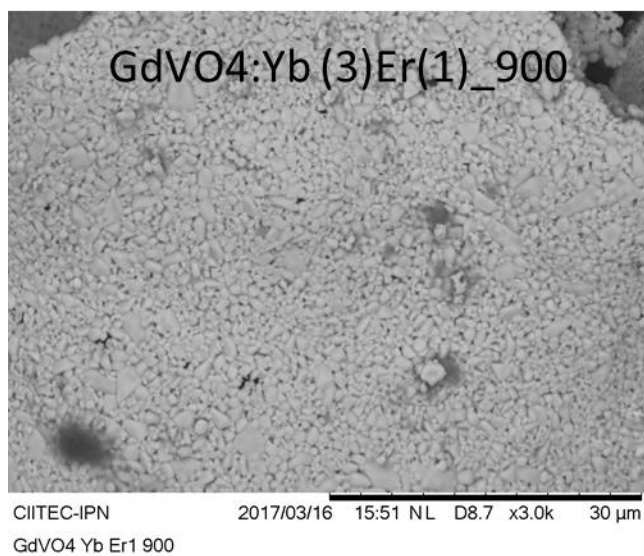
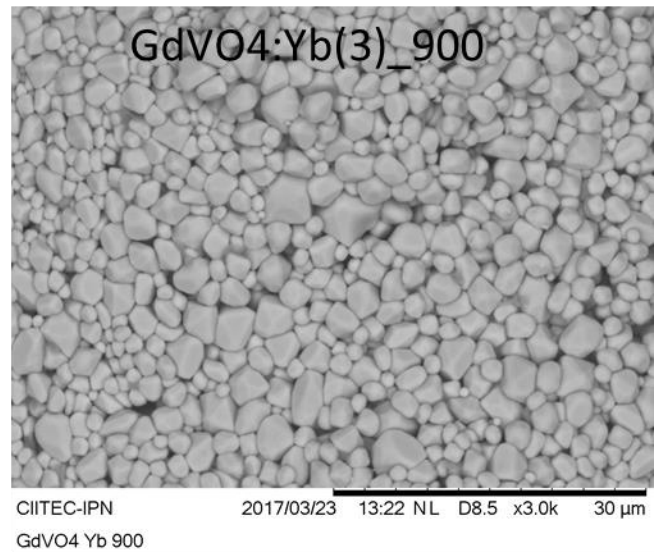
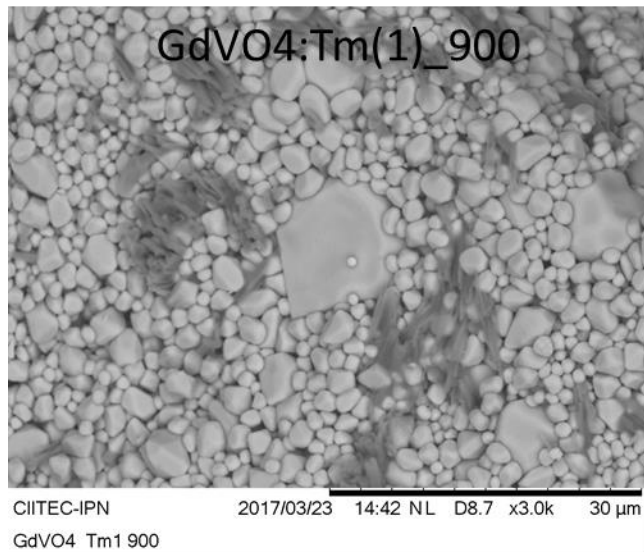
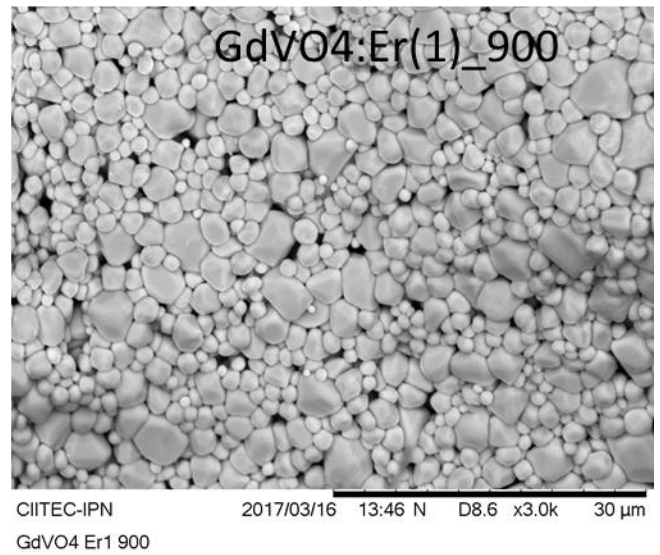
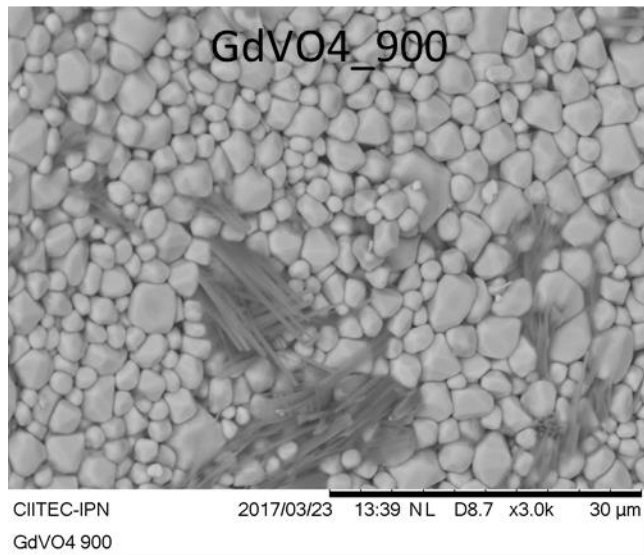


Figura 33. Morfología de los polvos de GdVO₄ con un tratamiento térmico de 900 °C.

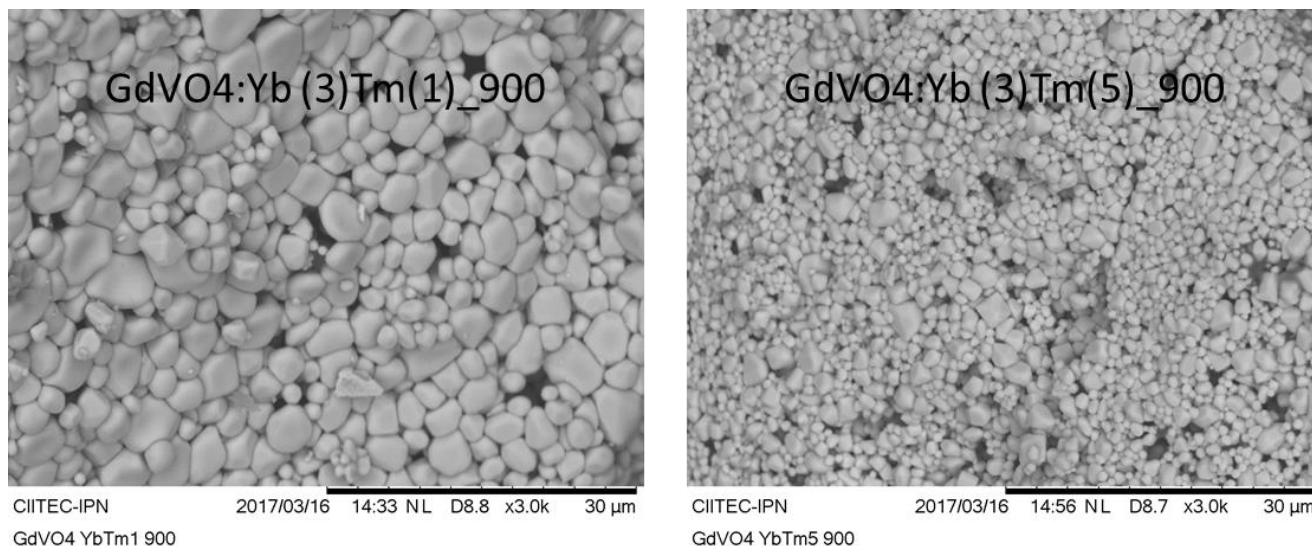


Figura 34. Morfología de los polvos de $GdVO_4:Tm^{3+}$ con un tratamiento térmico de $900\text{ }^{\circ}C$.

Resultados Fotoluminiscencia

A continuación se muestran los resultados de espectroscopia de luminiscencia de $GdVO_4:Yb^{3+}, Tm^{3+}$ (1, 3, 5 % at) a $800\text{ }^{\circ}C$. La excitación de las muestras se realizó a 980 nm ya que a esta longitud de onda es donde el iterbio (Yb) puede ser excitado.

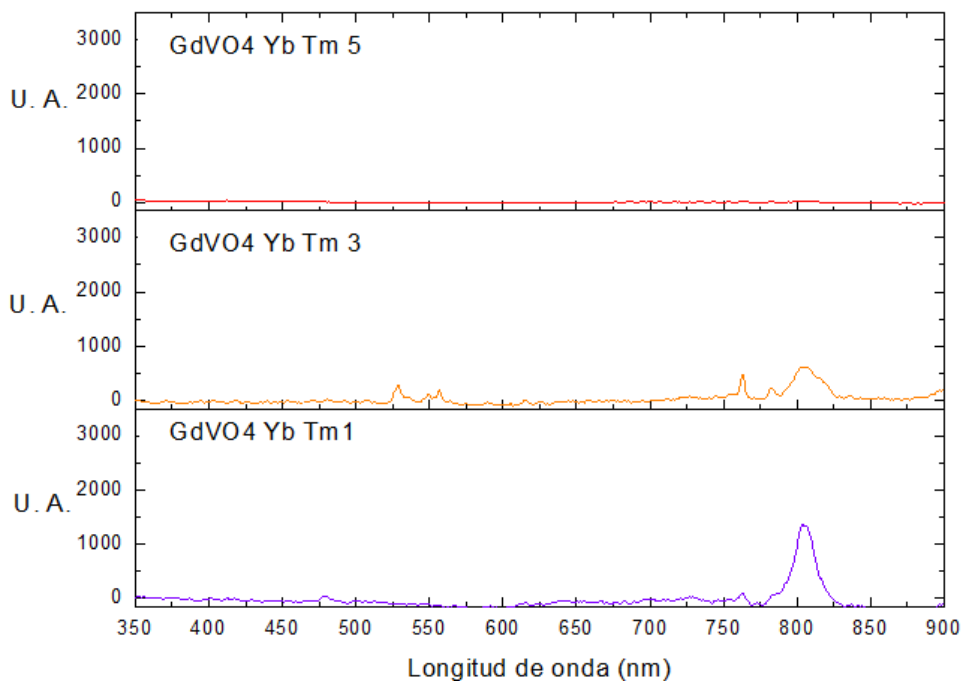


Figura 35. Resultados de luminiscencia de $GdVO_4:Yb^{3+}, Tm^{3+}$ (1, 3, 5 % at) a $800\text{ }^{\circ}C$

A concentraciones bajas de tulio (Tm) se observa la transferencia de energía por parte de Yb^{3+} a Tm^{3+} y a medida que se aumenta el dopante Tm^{3+} se observa el fenómeno quenching.

En la siguiente figura se observa la espectrofotometría por luminiscencia del sistema GdVO_4 : Yb (3% at., Tm (1, 3, 5 % at) a una temperatura de 1000 °C.

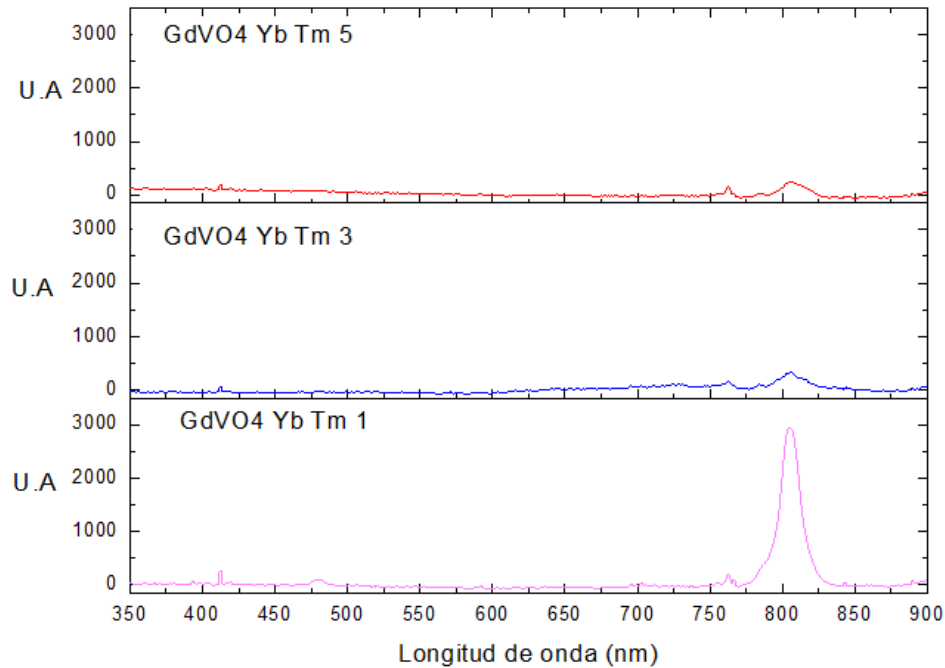


Figura 36. Espectro de luminiscencia del sistema GdVO_4 : Yb^{3+} , Tm^{3+} (1% abajo, 3% en medio, 5 % arriba) a 1000 °C.

En la gráfica anterior se observa el decaimiento en luminiscencia a medida que se aumenta el dopante Tm, pero aun con esta disminución, la luminiscencia es mayor a esta temperatura, por lo que la estructura cristalina ayuda a un mejor acomodo de los átomos de Tm^{3+} en la estructura que se traduce en mayor luminiscencia.

Los resultados de espectroscopia de luminiscencia se muestran a continuación, las pruebas se realizaron a dos temperaturas 800 y 1000 °C.

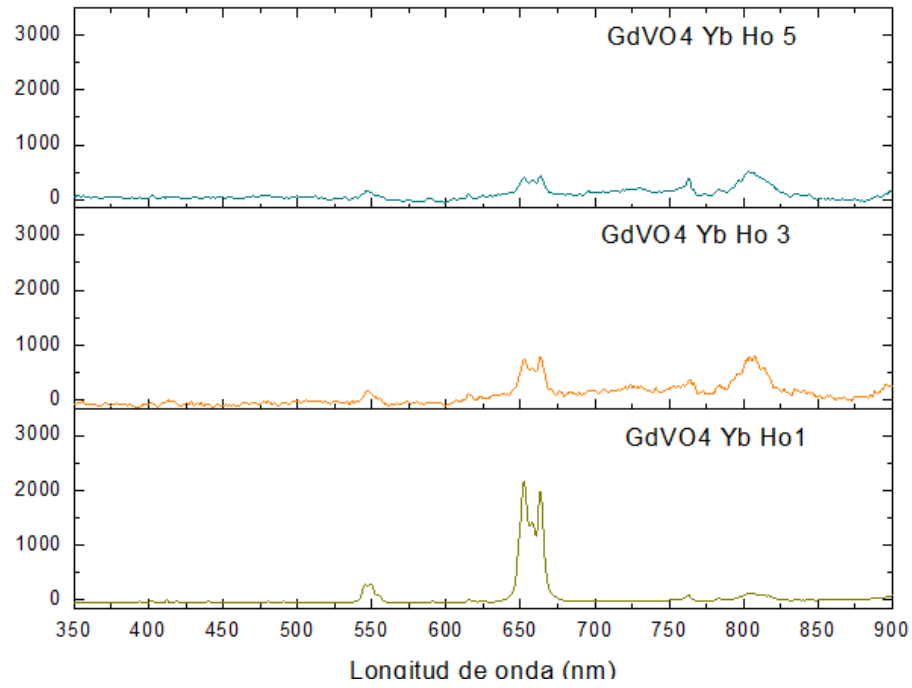


Figura 37. Resultados de luminiscencia para el sistema GdVO₄: Yb³⁺, Ho³⁺ (1, 3, 5 %) a 800 °C.

A continuación los resultados de luminiscencia a 1000 °C.

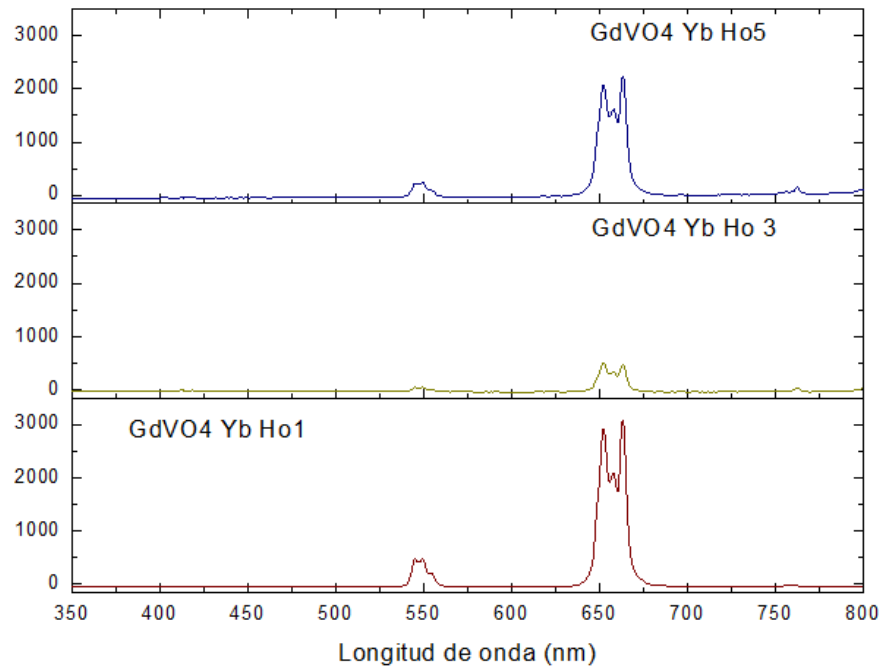


Figura 38. Resultado de luminiscencia de GdVO₄: Yb³⁺, Ho³⁺ (1, 3, 5% at) a 1000 °C.

En la figura anterior se puede observar el fenómeno de quenching con holmio al 3% at.

A continuación se muestran los resultados de espectroscopia de luminiscencia del sistema $\text{GdVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (1, 3, 5% at) a 800°C .

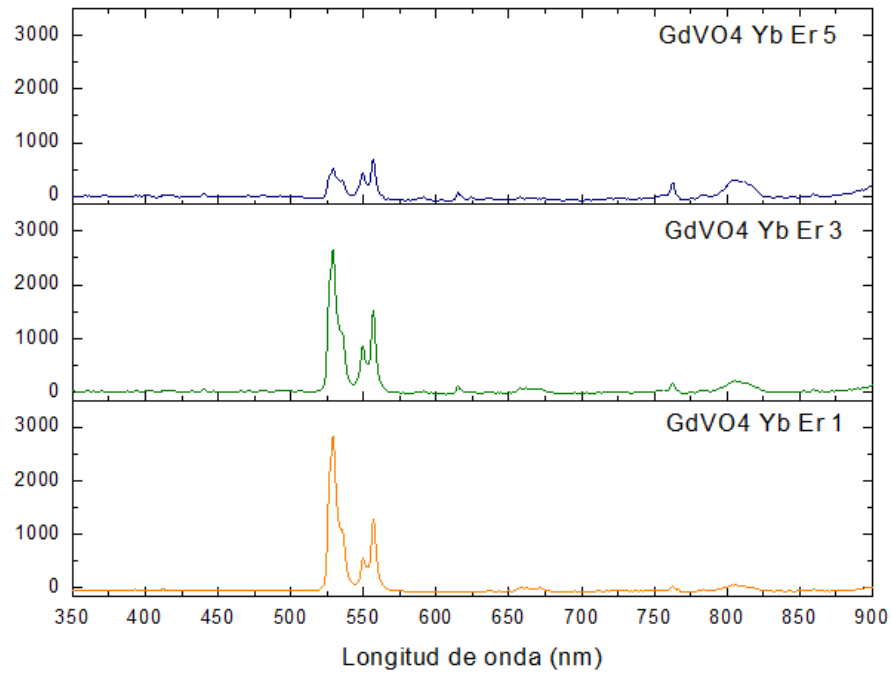


Figura 39. Resultado de luminiscencia de $\text{GdVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (1, 3, 5% at) a 800°C .

A continuación los resultados de espectroscopia de luminiscencia del sistema con dopante Er a 1000°C .

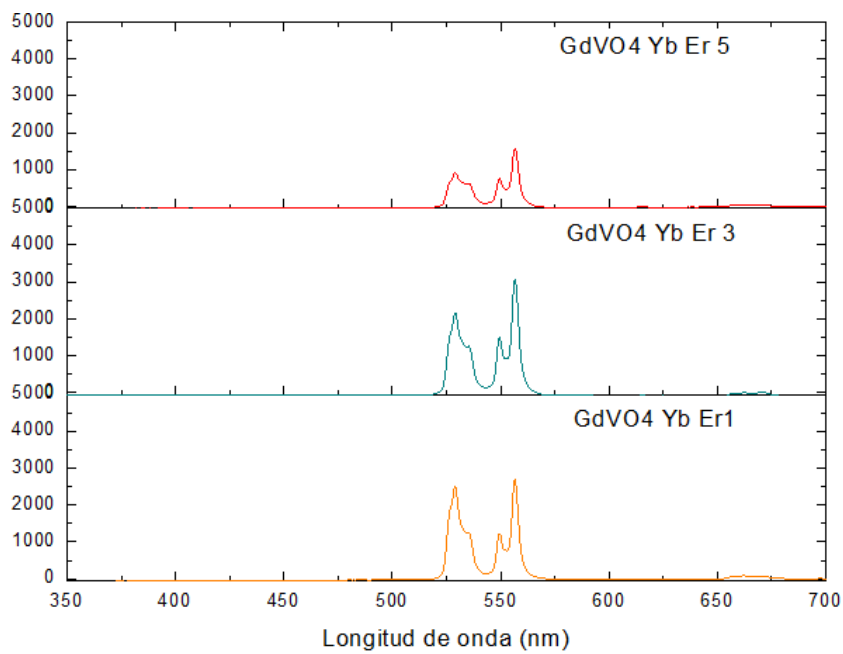


Figura 40. Resultado de luminiscencia de GdVO₄: Yb³⁺, Er³⁺ (1, 3, 5 % at) a 1000 °C.

Se realizó espectroscopia de luminiscencia a la matriz GdVO₄ para comparar los resultados con sensibilizador y dopante.

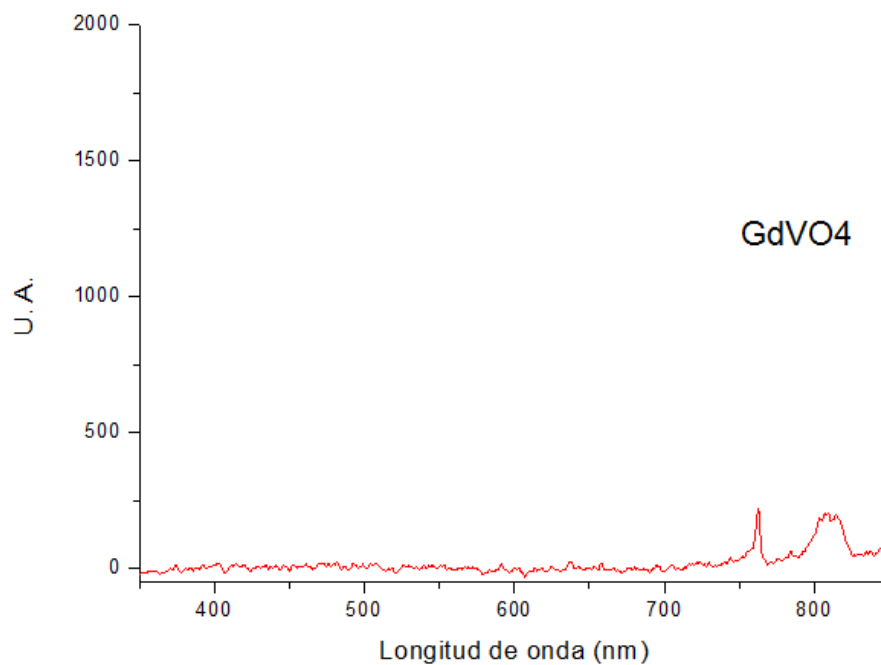


Figura 41. Resultado de luminiscencia de GdVO₄.

También se llevó a cabo espectroscopia de luminiscencia al sistema GdVO₄: Yb³⁺, el resultado se muestra a continuación.

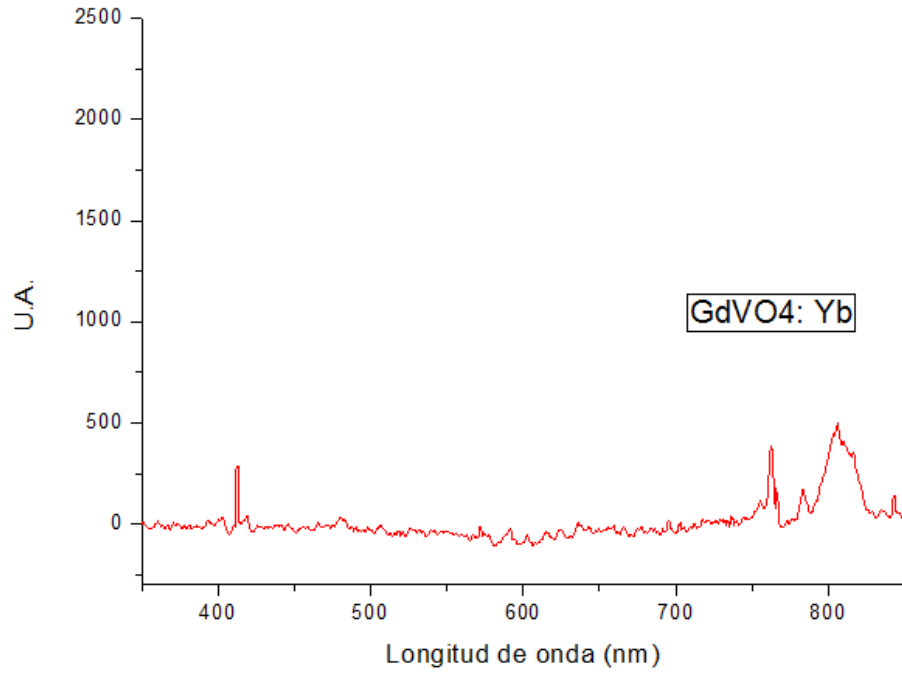


Figura 42. Resultado de luminiscencia de GdVO₄: Yb³⁺

Los resultados de las dos últimas graficas demuestran que tanto la red huésped, en este caso el GdVO₄, y la red huésped con el iterbio funcionan apropiadamente como sensibilizador hacia los lantánidos utilizados (Er, Tm, Ho).

CONCLUSIONES

La obtención de resultados luminiscentes con poco dopaje de Yb^{3+} supone un avance en el aprovechamiento de esta tierra rara ya que en otros estudios el porcentaje de dopante ronda el 30 % at, si se logra disminuir el porcentaje de dopaje y elevar la eficiencia energética en los sistemas Up-conversion representaría un avance en el camino del aprovechamiento de las tierras raras.

Las imágenes obtenidas por SEM demuestran que los sistemas de $\text{GdVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{X}^{3+}$ ($\text{X} = \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}$) son esféricos y semiesféricos, esto debido principalmente al proceso sol-gel y al tratamiento térmico utilizado, las esferas en los polvos obtenidos propician una mejor eficiencia lumínica, que se logró comprobar con espectroscopia de luminiscencia, donde podemos detectar emisión en las longitudes de onda características de Er, Ho, y Tm.

Los resultados en FTIR, DRX y Espectroscopia garantizan la formación del sistema propuesto, el método de síntesis produjo el vanadato de gadolinio, el FTIR mostró las vibraciones de las moléculas y el resultado de espectroscopia señala la influencia de los dopantes en el sistema.

1. Gribkovskii, V.P., *Theory of Luminescence*, in *Luminescence of Solids*, D.R. Vij, Editor. 1998. p. 40.
2. Curie, D., *Luminescence in Crystals*. Vol. 1. 1960: John Wiley and Sons INC. 340.
3. Medina, D.Y., et al., *Characterization of europium doped lanthanum oxide films prepared by spray pyrolysis*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011. **357**(22-23): p. 3740-3743.
4. E.V. Anufrieva, K.P.G., Yu. Ya. Gotlib, D. Phillips and A.J. Roberts, *Luminescence*, ed. Springer-Verlag. Vol. 1. 1981, New York: Berlin Heidelberg. 177.
5. Ronda, C.R., *Emission and Excitation Mechanisms of Phosphors*, in *Luminescence from theory to applications*, C. Ronda, Editor. 2008, WILEY-VCH: Germany. p. 260.
6. Kyoungwon Choa, J.C., Kang Min Kimb, Jung-Il Leec, Jeong Ho Ryu, *Upconversion luminescence of Ho³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺ tri-doped NaLa(MoO₄)₂ phosphors*
Ceramics International, 2015. **41**: p. 668-674.
7. Yong Il Park, K.T.L., Yung Doug Suh, Taeghwan Hyeon, *Upconverting nanoparticles: a versatile platform for wide-field two-photon microscopy and multi-modal in vivo imaging*. Royal Society of Chemistry, 2015. **44**: p. 1302-1317.
8. Larry A. Haskin, T.P.P., *Geochemistry and mineralogy of Rare Earths*, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. p. 76.
9. Guyonnet, D., et al., *Material flow analysis applied to rare earth elements in Europe*. Journal of Cleaner Production, 2015. **107**: p. 215-228.
10. Auzel, F., *Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids*. American Chemical Society, 2004. **104**: p. 139-173.
11. Jingpu Zhang, C.M., Hongyan Wu, Huaiqing Huang, Chuanbin Mao, Shukun Xu, *Synthesis of NaYF₄:Yb/Er/Gd up-conversion luminescent nanoparticles and luminescence resonance energy transfer-based protein detection* Analytical Biochemistry, 2012. **421**: p. 673-679.
12. Torre, A.d.l.d.l., *Difracción de Rayos X*, in *Cristales perfectos e imperfectos*, C.E.d.l.d.d.C.B.e.l.d.l.U.A.M.U. Azcapotzalco, Editor. 2013: Ciudad de México. p. 117.
13. N.B. Colthup, L.H.D., S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Third Edition ed. Vol. One. 1990, USA: Academic Press. 547.
14. Stuart, B.H., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*. Vol. 1. 2005: John Wiley and Sons. 224.
15. Suijver, J.F., *Upconversion Phosphors*, in *Luminescence from theory to applications*, C. Ronda, Editor. 2008, WILEY-VCH: Germany. p. 133-178.
16. Y. Wang, W.X., Y. Zhu, S. Xu, H. Cuib, H. Song, *Phonon-modulated upconversion luminescence properties in some Er³⁺ and Yb³⁺ co-activated oxides*. Materials Chemistry C, 2014. **2**(Materials): p. 9.
17. Q. Dou, H.G., E. Ye, *Near-infrared upconversion nanoparticles for bio-applications*. Materials Science and Engineering, 2014. **45**: p. 635-643.
18. T. V. Gavrilovic, D.J.J., L. V. Trandafilovic, M. D. Dramicanin, *Multicolor upconversion luminescence of GdVO₄:Ln³⁺/Yb³⁺ (Ln³⁺ = Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺/Er³⁺/Tm³⁺) nanorods*. Dyes and Pigments, 2016. **126**: p. 7.
19. T. V. Gavrilovic, D.J.J., L. V. Trandafilovic, M. D. Dramicanin, *Effects of Ho³⁺ and Yb³⁺ doping concentrations and Li⁺ co-doping on the luminescence of GdVO₄ powders*. Optical Materials, 2015. **45**: p. 6.
20. N. Chumha, S.K., T. Thongtem, S. Thongtem, S. Kaowphong, *Synthesis and characterization of GdVO₄ nanostructures by a tartaric acid-assisted sol-gel method*. Ceramics International, 2014. **40**(Ceramics): p. 6.

21. Guixia Liu, G.H., Jinxian Wang, Xiangting Dong, *Deposition of GdVO₄:Eu³⁺ nanoparticles on silica nanospheres by a simple sol-gel method*. Nanotechnology, 2006. **17**: p. 3134-3138.
22. I.E. Kolesnikov, D.V.T., A.V. Kurochkin, N.V. Platonova, S.A. Pulkin, A.A. Manshina, M.D. Mikhailov, *Concentration effect on structural and luminescent properties of YVO₄: Nd³⁺ nanophosphors*. Materials Research Bulletin, 2015. **70**(Materials): p. 5.
23. N. Chumha, S.K., T. Thongtem, S. Thongtem, S. Kaowphong, *Synthesis and characterization of GdVO₄ nanoparticles by a malic acid-assisted sol-gel method*. Materials Letters, 2014. **136**: p. 4.