

LUMINESCENT MATERIALS: NATURAL AND SYNTHETIC MATERIALES LUMINISCENTES: NATURALES Y SINTÉTICOS

A. Báez-Rodríguez^{1*}, L. Zamora-Peredo¹, L. García-González¹, J. Hernández-Torres¹, M. García-Hipólito², J. Guzmán-Mendoza³ y C. Falcony⁴

¹ Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología, Universidad Veracruzana, Boca del Río, Veracruz, México.

² IIM-UNAM, Circuito exterior, CU, Coyoacán, 04510, México.

³ CICATA-IPN, Unidad Legaria, Calzada Legaria 694, Colonia Irrigación, C.P. 11500, D.F, México.

⁴ Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, A.P. 14-740, 07360 D. F, México.

*Email: adbaez@uv.mx

ABSTRACT

This paper introduces to luminescent materials, which have great scientific and technological importance due to their numerous applications; from fluorescent screens until cements that capture solar energy during the day and emit light at night. The light classifications in its corresponding colors are presented and the most important concepts are explained through the wavelength and energy of the electromagnetic radiation. The phenomenon of luminescence is presented from its presence in nature and objects that are synthesized and improved at the laboratory. Classification of the luminescence in terms of the source of excitation and the persistence time is discussed. Finally, some works are displayed as a result of our research about these materials and this magnificent phenomenon.

Keywords: *luminescence, phosphors, oxides, rare earths.*

RESUMEN

En la siguiente revisión se discuten los materiales luminiscentes los cuales poseen gran importancia científica y tecnológica debido a sus numerosas aplicaciones, que van desde pantallas fluorescentes, hasta cementos que capturan la energía solar durante el día y emiten luz en la noche. Se muestra la clasificación de la luz en sus distintas regiones (colores) y se explican los conceptos más importantes con la longitud de onda y energía que tiene la radiación electromagnética. Se aborda el fenómeno de la luminiscencia desde su presencia en la naturaleza y como se ha reproducido y mejorado en los materiales en el laboratorio. Se clasifica la luminiscencia en cuanto a la fuente de excitación y al tiempo de persistencia de esta. Finalmente se señalan algunos trabajos de nuestra investigación en torno a materiales luminiscentes.

Palabras clave: *luminiscencia, fósforos, óxidos, tierras raras.*

Fecha de aceptación: Mayo 30, 2019.

INTRODUCCIÓN

El fenómeno de luminiscencia existe en la naturaleza como muchos de los fenómenos físicos que se descubren y después se reproducen en otros materiales para obtener mejores características y hacer nuestra vida más cómoda y entender mejor nuestro ambiente, el pez linterna es un ejemplo de luminiscencia natural (Fig. 1). En la atmósfera, la podemos ver en el espectáculo fascinante de las auroras boreales (Fig. 2); en el mar, la encontramos en las medusas (Fig. 3) o en la playa por efecto de las bacterias (Fig. 4); en algunos animales como las luciérnagas y en reacciones catalizadas por enzimas (como en carne en descomposición), entre otras [1].

La luminiscencia la hemos utilizado para generar nuevas fuentes artificiales de iluminación (luz fría), como las lámparas fluorescentes y los famosos diodos emisores de luz o LED's (del inglés: Light Emitting Diode), en sustitución de los focos convencionales, los cuales generan muchas pérdidas de energía porque gran parte de la electricidad que se utiliza para generar la luz (incandescencia) se transforma en energía calorífica haciéndolas poco eficientes. Sin embargo, éste no ha sido el único campo de aplicación, aunque es muy vasto y se siguen haciendo mejoras a las eficiencias de los dispositivos de iluminación de luz fría (luminiscentes), ya que son bajas aún [2].

Asimismo, se han investigado los materiales luminiscentes para el incremento de la eficiencia de las celdas solares; las cuales aprovechan la luz solar (fotones) y la transforman en energía eléctrica (voltaje), de ahí su nombre de celdas fotovoltaicas.



Figura 1. Pez linterna, caricatura de la película “buscando a Nemo” [3].



Figura 2. Aurora boreal [4].



Figura 3. Medusa gelatina de cristal [5].



Figura 4. Playa luminiscente [6].

Adicionando materiales luminiscentes a la celda solar, en principio, se tendría más luz e incrementaría la eficiencia. También se encuentran los OLED's (Organic Light Emitting Diode) que están siendo una revolución en cuanto a la forma de iluminación y otras aplicaciones que tienen estos dispositivos, como lo son las pantallas planas, etc. [7]. Otra línea de aplicación e investigación que se desarrolla con estos materiales es la termoluminiscencia y su aplicación en dosímetros, los cuales miden los niveles de radiación a los que ha sido expuesta una persona.

Otros materiales como las nanopartículas metálicas se han propuesto para aplicaciones en cancerología en el tratamiento de tumores por medio de radiación infrarroja (calor) [8] y nanopartículas de tierras raras (materiales luminiscentes) se emplean en medicina para el tratamiento de cáncer mediante la absorción de radiación IR (Infrarrojo, calor), así mismo como biomarcadores, es decir, indican la región con células dañadas en el organismo como el trabajo de Ueslen Rocha y colaboradores [9], ver

Fig. 5. En el Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología de la Universidad Veracruzana (Microna-UV) se contempla como una línea de investigación interesante para desarrollar nanoestructuras como materiales generadores de luminiscencia.

La luz

La energía radiante que recibimos del sol cubre una amplia gama de ondas electromagnéticas de las cuales sólo una pequeña parte constituyen la luz visible. Estas ondas electromagnéticas se ordenan de menor a mayor energía en el llamado espectro electromagnético (Tabla 1).

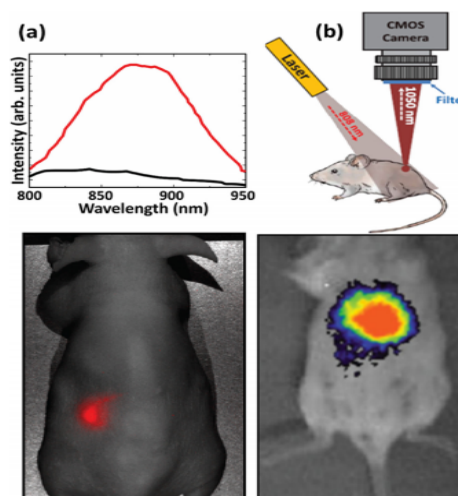









Figura 5. Fósforo que emite luz cuando es excitado con un láser IR, utilizado para revelar el tumor de un ratón [9].

Tabla 1. Comparación del tamaño de algunos objetos comunes con la longitud de onda de la radiación del espectro electromagnético.

	Radio frecuencia	Microondas	Infrarrojo	Visible	Ultravioleta	Rayos X	Rayos Gamma
Longitud de Onda (nm)	$> 10^9$	$10^4 < \lambda < 10^9$	$760 < \lambda < 10,000$	$400 < \lambda < 760$	$100 < \lambda < 400$	$0.01 < \lambda < 10$	$\lambda < 0.01$
Objeto	Edificio 	Gatito 	Célula 	Molécula 	Cristal 	Átomo 	Núcleo 
Energía (eV)	$10^{-11} < E < 10^{-6}$	$10^{-5} < E < 10^{-3}$	$10^{-3} < E < 10^3$	$1.6 < E < 3.2$	$3.2 < E < 100$	$10^3 < E < 10^6$	$10^4 < E < 10^{19}$

Una de las regiones del espectro, la más pequeña, es la región visible que se encuentra más o menos entre 3 a 1.7 eV (400-700 nm), que va desde el rojo, naranja, amarillo, verde, azul, y todos los colores que componen la luz blanca (Tabla 2). La relación entre la longitud de onda y la energía del fotón está dada por

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

donde h es constante de Planck, c la velocidad de la luz y λ la longitud de onda.

Por consiguiente, para pasar fácilmente de unidades de longitud onda (nm) a energía (eV) utilizamos la siguiente relación [10]:

$$E(eV) = \frac{1240}{\lambda(nm)}$$

Tabla 2. Color, longitud de onda y energía de la luz en la región visible.

	Longitud de onda (nm)	Energía (eV)
Violeta	390-430	3.17-2.88
Lila	440-450	2.81-2.75
Azul	460-480	2.69-2.58
Verde	490-540	2.53-2.29
Amarillo	550-580	2.25-2.13
Anaranjado	590-640	2.10-1.93
Rojo	650-800	1.90-1.55

Incandescencia y luminiscencia

La luz es una forma de energía que proviene de forma natural del sol, para crearla es necesario suministrar a ciertos materiales otro tipo de energía. Existen, fundamentalmente, dos maneras para que esto ocurra, los cuales se denominan incandescencia y luminiscencia.

La incandescencia es la emisión de luz debida a la energía calorífica, es decir, cuando un cuerpo alcanza cierta temperatura, emite radiación luminosa que es, además, característica de cada sustancia. Observamos este fenómeno cuando un metal es "calentado al rojo" y se utiliza en aplicaciones industriales tan comunes como la bombilla eléctrica en la que a un filamento de tungsteno se le hace pasar una corriente eléctrica, alcanzando cierta temperatura, emitiendo una luz brillante, estas bombillas se han utilizado para iluminación desde su invención a finales del siglo XIX. Las estrellas y el propio sol irradian luz por incandescencia. El inconveniente de este tipo de luz por incandescencia es la baja eficiencia, ya que sólo convierte en luz visible alrededor del 15 % de la energía consumida, el 85 % restante se convierte en calor.

La luminiscencia puede ser vista en el neón y lámparas fluorescentes; la televisión, y las pantallas fluoroscópicas de rayos X; substancias orgánicas tales como el luminol (se utiliza en química forense para detectar trazas de sangre) o la luciferina en luciérnagas (Fig. 6); ciertos

pigmentos, así como también en algunos fenómenos naturales eléctricos, como los relámpagos y las auroras boreales. En todos estos fenómenos, la emisión de la luz resulta prácticamente a temperatura ambiente, por lo que la luminiscencia es llamada luz fría [10].



Figura 6. Luciérnaga [11].

Se puede definir a la luminiscencia como: la emisión de luz por un material apropiado el cual ha absorbido energía de una fuente (UV, IR, rayos-X, un haz de electrones, reacciones químicas etc.). Dicha energía absorbida lleva a los átomos del material a un estado excitado, y entonces, debido a que los estados excitados son inestables, el material experimenta otra transición, regresando a su estado base, y la energía absorbida en un principio ahora es liberada en la forma de luz, este proceso físico lo observamos en los LED's (Fig. 7).

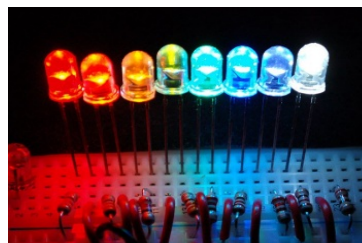


Figura 7. Diodos Emisores de Luz o LED's [14]

Distintas maneras de obtener luz

La luminiscencia recibe distintos nombres que se asocian con la fuente de excitación, la Tabla 3 enmarca algunos ejemplos, y de acuerdo a la persistencia de la emisión esta luminiscencia se divide en fluorescencia y fosforescencia:



Fluorescencia: La emisión luminiscente cesa una vez retirada la fuente de excitación. El estado excitado tiene un tiempo de vida de alrededor de 10^{-8} segundos, desde el cual el electrón regresa fácilmente a su estado base, emitiendo la diferencia de energía como luz.

Fosforescencia: La emisión luminiscente persiste más de 10^{-8} segundos, una vez que la fuente de excitación es retirada, la emisión de luz inclusive puede durar horas [12].

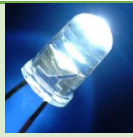
Fotoluminiscencia: Algunos trabajos de investigación basados en tierras raras son capaces de emitir fotoluminiscencia, es decir, la energía de excitación son fotones del orden del ultravioleta (UV). Primero veremos que los materiales pueden emitir luz por ellos mismos, con lo cual este tipo de fotoluminiscencia recibe el nombre de fotoluminiscencia intrínseca, la cual se produce básicamente por la estructura electrónica del material, a las cuales en física se les denomina bandas (de valencia y de conducción). Ejemplos de este tipo de materiales se encuentran los compuestos formados por elementos de los grupos de la tabla periódica

IIIb-Vb y IIb-VIb, tales como; arseniuro de galio (GaAs), forfuro de indio (InP), sulfuro de cadmio (CdS) y óxido de zinc (ZnO) por citar algunos ejemplos. Por otro lado, se encuentran los materiales que presentan fotoluminiscencia extrínseca: luminiscencia causada por impurezas agregadas intencionalmente al sólido. Dichas impurezas son en la mayoría de los casos impurezas metálicas (lantánidos o llamados también tierras raras, y algunos metales de transición), o defectos, en este caso los materiales que emiten luz de esta manera son llamados fósforos o materiales luminiscentes [13].

Tabla 3. Clasificación de la luminiscencia respecto de la fuente de excitación.

Nombre	Forma de excitación	Ejemplos
Bioluminiscencia y quimioluminiscencia	Reacciones químicas y bioquímicas	Peces, carne en descomposición, luciérnagas, etc. Luminol, luciferina, 
Fotoluminiscencia	Fotones (UV, Visible e IR)	Lámparas fluorescentes 
Electroluminiscencia	Corriente eléctrica	LED, pantallas electroluminiscente

Catodoluminiscencia	Electrones acelerados	Pantallas, osciloscopios
Termoluminiscencia	Calor	Dosímetros termoluminiscentes
Triboluminiscencia	Fricción (energía mecánica)	Desprender cinta adhesiva



generar una combinación de colores y lograr la luz blanca. Sin embargo, los dispositivos de iluminación con tecnología LED aún son costosos, y se siguen haciendo mejoras al proceso y a los materiales, para disminuirlos, ya que las lámparas fluorescentes, también posee lantánidos, presentan el inconveniente del mercurio por sus efectos contra la salud. Asimismo, como se dijo los fósforos tienen aplicación en la medicina, no sólo por los láseres, también porque se plantean como alternativa para la eliminación de tumores cuando el material para generar luz absorbe radiación infrarroja (calor) en lugar de UV, un proceso poco ordinario. Por otro lado, los fósforos que presentan fosforescencia (persistencia de la emisión de luz una vez que hemos retirado la fuente de excitación) se han aplicado en diversos campos como señalización (Fig. 10), y en nuevos materiales para absorber la energía solar durante el día y emitir luz durante la noche, como el cemento que se aprecia en la figura 11.

Algunas aplicaciones de los fósforos

Como sabemos la ciencia y la tecnología tienen que ir de la mano, y los fósforos son muestra de ello. Gracias a la investigación se han logrado varios dispositivos de aplicación tan importante como los láseres; los cuales se aplican desde cirugías (Fig. 9) en el ramo de la medicina, hasta en maquinaria para corte y desbaste, así mismo en los dispositivos de iluminación (LED's y OLED's). Algunos láseres de estado sólido son impurificados con elementos de la tabla periódica llamados lantánidos (neodimio, erbio, tulio, europio), los cuales emiten luz en colores muy puros. Los dispositivos de iluminación como los LED's utilizan algunos de estos lantánidos para

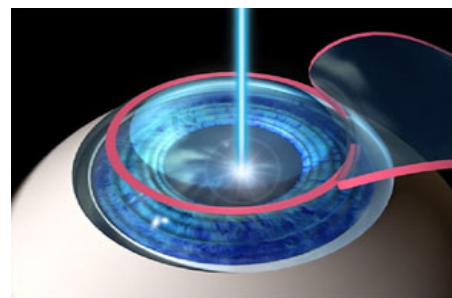


Figura 9. Cirugía de ojo con láser [15].

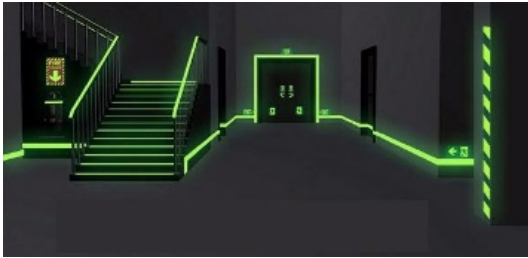


Figura 10. Señales fosforescentes [16].



Figura 11. Cemento fosforescente [17].

Luces ;verde, roja y azul generan luz blanca!

El terbio, uno de los lantánidos, emiten luz verde cuando se encuentra disperso en una matriz de óxido de hafnio (HfO_2) y es estimulado con luz ultravioleta de 278 nm, dicha emisión y excitación se grafican en los espectros de emisión (luz verde principalmente) y excitación, Fig. 12, en los cuales se observan picos que son etiquetados de acuerdo a las transiciones electrónicas de las cuales provienen, la principal (verde) es una transición desde el estado excitado $^5\text{D}_4$ al estado de menor energía $^7\text{F}_5$ del ion Tb^{3+} . Por otra parte, si en lugar de terbio al óxido de hafnio le adicionamos pequeñas cantidades de europio (otro lantánido), al excitar a este nuevo fósforo con una longitud de onda de 267 nm, la emisión que se obtiene es la de luz roja intensa,

Fig. 13. Ahora, los estados electrónicos involucrados en dicha emisión a 614 nm son el $^5\text{D}_0$ y el $^7\text{F}_2$.

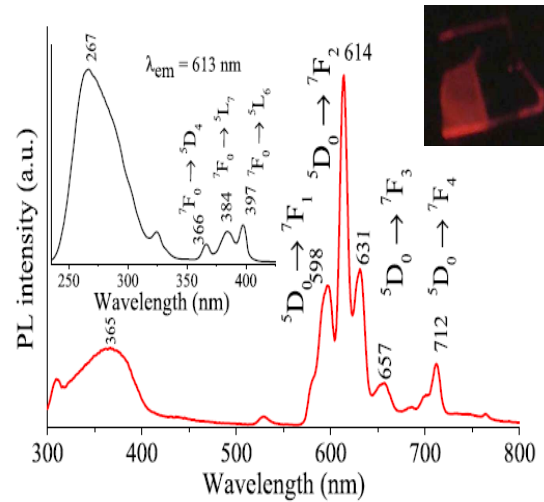


Figura 12. Espectro de emisión y excitación (inset) del fósforo $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$ [18].

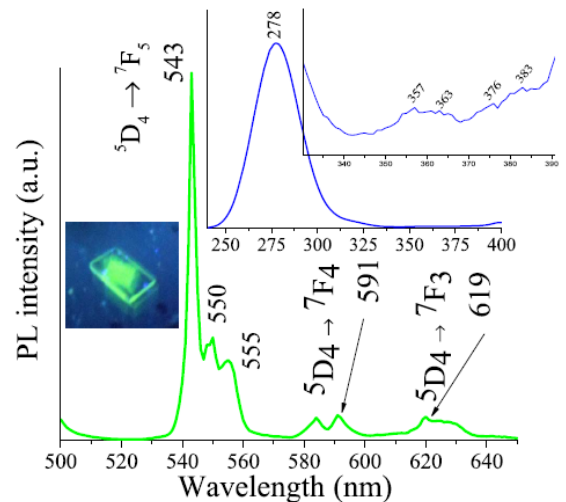


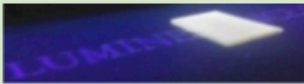



Figura 13. Espectro de emisión y excitación (inset) del fósforo $\text{HfO}_2: \text{Eu}^{3+}$ [18].

Normalmente, no vemos con luz verde ni con roja, sino con luz blanca. Su generación, tiene mayores aplicaciones ya que además obteniendo

esta mediante filtros adecuados es posible obtener cualquier otra. Para dicho objetivo lo que se hace típicamente es incorporar a la matriz (óxido metálico) un tercer lantánido, por ejemplo, el cerio (Ce) o un metal de transición como la plata. Sin embargo, la emisión azul en este trabajo fue suministrada de la fotoluminiscencia intrínseca del HfO₂ atribuida a defectos en su estructura cristalina, como son las vacancias de oxígeno, es decir donde debería haber un átomo de oxígeno no lo hay. Dichos defectos provocan en el HfO₂ emisiones de luz en el rango del UV cercano y azul que es

aprovechado para obtener luz blanca cuando se sintonizan las cantidades adecuadas de terbio y europio [18]. En la tabla 4 se pueden observar algunas propiedades de un material luminiscente que emite en blanco, este es óxido de circonio impurificado con disprosio ZrO₂: Dy³⁺, se pueden notar distintas características cuando es sintetizado a partir de precursores orgánicos e inorgánicos [19, 20].

Tabla 4. Características de películas de ZrO₂:Dy³⁺ sintetizadas a partir de precursores inorgánicos y orgánicos.

Precursores	Cristalinidad	Espesor	Transmitancia	Rugosidad	Tamaño de grano	Luminiscencia
Inorgánicos	Alta: Picos bien definidos (circona tetragonal)	5 μm	A simple vista no es transparente a la luz visible	Micrómetros	23 nm	Emisiones blanco-cálido
						
Orgánicos	Media: Picos no tan agudos (circona cúbica)	100 nm	95 %	2 nm	23 nm	Emisión blanco-frío
						

Como se ha visto, los materiales luminiscentes son tema de aplicaciones y novedades científicas, hasta ahora hemos tocado la materia sin hablar de los efectos de fabricarlos en el orden de nanómetros (nanomateriales luminiscentes) como los puntos cuánticos, que son materiales que

emiten luz debido a los tamaños tan pequeños de las nanopartículas del orden de 1 nanómetro (1x10⁻⁹ m) y los cuales abordaremos en la siguiente oportunidad. Estos últimos y demás aplicaciones son las que se pretenden desarrollar en el centro Microna.

CONCLUSIONES

Los materiales luminiscentes naturales han servido de inspiración para el desarrollo de nuevos materiales que actualmente ya son utilizados en diversas aplicaciones que parecieran verdaderas ilusiones o retos inalcanzables. Esto ha motivado a estudiantes y científicos de diversas áreas de la ingeniería para revisar con profundidad los fundamentos físicos de las propiedades de los materiales y cuales son las mejores técnicas experimentales para controlar su fabricación y mejorar sus propiedades, entre ellas las luminiscentes.

REFERENCIAS

- [1] Encyclopedia Britannica, Encyclopaedia Britannica Inc., 2010.
- [2] Ronda Ceas. Luminescence from Theory to Applications. Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & KGaA (2018).
- [3] <http://animalesimpresionantesdetodoelmundo.blogspot.com>. consultado el 18 de junio de 2019.
- [4] <https://www.kienyke.com/tendencias/viajes-k/lugares-del-mundo-para-ver-auroras-boreales>. consultado el 18 de junio de 2019.
- [5] <http://animalesimpresionantes09.blogspot.com>. consultado el 18 de junio de 2019.
- [6] <https://www.nuevamujer.com/bienestar/2014/01/25/el-hermosos-espectaculo-de-la-fluorescencia-en-el-mar.html>. consultado el 18 de junio de 2019.
- [7] Jianjan Huang, Hao-Chung Kuo y Shyh-Chiang Shen, Nitride Semiconductor light-emitting diodes (LEDs), Woodhead Publishing, 2014.
- [8] D. Jaque et. al. Nanoparticles for photothermal therapies, *Nanoscale*, 6 (2014) 9494-9530.
- [9] Ueslen Rocha et. al. Neodymium-Doped LaF₃ Nanoparticles for Fluorescence Bioimaging in the Second Biological Window, *small*, 10, No. 6, (2014) 1141–1154.
- [10] Sears-Zemansky, Física Universitaria con física moderna Volumen 2, décimo segunda edición, editorial Eddison-Wesley Pearson (2009).
- [11] <https://quecome.org/luciernagas>. consultado el 18 de junio de 2019.
- [12] Eugene HECHT, Óptica, tercera edición, ADDISON WESLEY, 2000. pp 73-80.
- [13] R. C. Ropp, Luminescence and the Solid State, 2nd Edition, Warren U.S.A. 2004.
- [14] <https://learn.adafruit.com/all-about-leds/overview>. consultado el 18 de junio de 2019.
- [15] <https://www.harvardeye.com/laser-eye-surgery/>. consultado el 18 de junio de 2019.
- [16] <http://www.abrarecubrimientos.com/productos/otoluminiscente/>. consultado el 18 de junio de 2019.
- [17] <https://phys.org/news/2016-05-highways-light-emitting-cement.html>, consultado el 18 de junio de 2019.
- [18] A. Aguilar-Castillo, A. Báez-Rodríguez, et al., White light generation from HfO₂ films co-doped with Eu³⁺ + Tb³⁺ ions synthesized by pulsed laser ablation technique. *Ceramics International* 43 (2017) 355–362.
- [19] A. Báez-Rodríguez, tesis doctoral, IIM-UNAM, 2016.
- [20] A. Báez-Rodríguez, et al. Luminescent properties of ZrO₂:Dy³⁺ and ZrO₂:Dy³⁺+ Li⁺ films synthesized by an ultrasonic spray pyrolysis technique. *Ceramics International* 41 (2015) 7197–7206.