

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

"FÓSFOROS DE IMPACTO AMBIENTAL REDUCIDO PARA ILUMINACIÓN ARTIFICIAL"

TESIS

QUE PRESENTA

RUBÉN ALFREDO HERNÁNDEZ ZAMUDIO MATRÍCULA 2191800489

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS (ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE)

> DIRECTOR: DR. FEDERICO GONZÁLEZ GARCÍA

JURADO: DR. ENRIQUE BARRERA CALVA DR. MANUEL GARCÍA HIPÓLITO DRA. REBECA SOSA FONSECA

Iztapalapa, Ciudad de México, octubre 2021

Agradecimientos

La Maestría en Ciencias (Energía y Medio Ambiente) de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, pertenece al Padrón Nacional de Posgrados de Calidad del CONACyT y cuenta con apoyo del mismo Consejo con el convenio 003893; por lo que agradece la beca recibida a Rubén Alfredo Hernández Zamudio para los estudios de maestría (CVU 955907), a través del convenio No. 885979 para el desarrollo de esta tesis.

Esta tesis fue desarrollada gracias al apoyo recibido del proyecto *Materiales con propiedades ópticas ad hoc para el aprovechamiento y uso limpio de la energía* apoyado por el *Consejo Divisional de Ciencias Básicas e Ingeniería* en su Sesión 537 celebrada el 30 de enero de 2017.

Agradecimientos personales

A mi familia y amigos

Comité tutoral

Director:

Dr. Federico González García. Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica. División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

El jurado designado por la

Comisión Académica del Posgrado en Energía y Medio Ambiente

de la Unidad Iztapalapa, aprobó la tesis que presentó

RUBÉN ALFREDO HERNÁNDEZ ZAMUDIO

El día número de día de mes del año 2021

Miembros del Jurado

Dr. Manuel García Hipólito

Presidente

Dr. Enrique Barrera Calva

Secretario

Dra. Rebeca Sosa Fonseca

Vocal

Índice general

losar	io		XV
Resumen XV			
Abstract XI			IX
Intr	oducc	ión	1
Ant	eceder	ntes	13
2.1.	La im	portancia de la iluminación artificial y el consumo de energía eléctrica asociado.	13
2.2.	El ser	humano y la iluminación artificial	22
	2.2.1.	Naturaleza de la luz	22
	2.2.2.	El espectro electromagnético	29
	2.2.3.	El ojo humano y la luz	33
	2.2.4.	Estándares de medición	38
2.3.	Tecno	logías de iluminación	48
	2.3.1.	Lámparas incandescentes	48
	2.3.2.	Lámparas de vapor de sodio y mercurio	50
	2.3.3.	Lámparas fluorescentes	52
	2.3.4.	Lámparas de halógeno	53
	2.3.5.	Lámparas con base en diodos emisores de luz (LED)	55
	losar esum ostra Intr 2.1. 2.2. 2.3.	losario esumen ostract Introducci Anteceder 2.1. La imp 2.2. El ser 2.2.1. 2.2.2. 2.2.3. 2.2.4. 2.3.1 2.3.1. 2.3.2. 2.3.3. 2.3.4. 2.3.5.	Introducción X Antecedentes X 2.1. La importancia de la iluminación artificial y el consumo de energía eléctrica asociado. 2.2. El ser humano y la iluminación artificial

	2.4.	El LED azul como posibilidad para generar luz blanca en forma eficiente	8
	2.5.	Fósforos para iluminación de estado sólido	3
3.	Met	odología 6'	7
	3.1.	Síntesis de los materiales	8
		3.1.1. Síntesis de estado sólido	8
		3.1.2. Reducción de los compuestos	2
	3.2.	Difracción de rayos X	3
	3.3.	Reflectancia difusa	8
	3.4.	Espectroscopia fotoluminiscente	0
	3.5.	Cálculo de exergía	3
	3.6.	Estimación de energía libre estándar de formación de Gibbs	1
4.	Des	arrollo experimental 98	5
	4.1.	Preparación de muestras	5
	4.2.	Caracterización de las muestras	9
		4.2.1. Difracción de rayos X	0
		4.2.2. Espectros de absorción óptica	1
		4.2.3. Espectros de fotoluminiscencia óptica	3
5.	Aná	lisis de Resultados 10	5
	5.1.	Difracción de rayos X	5
		5.1.1. Difractogramas	5
		5.1.2. Refinamiento $\ldots \ldots \ldots$	7
	5.2.	Propiedades ópticas	0
		5.2.1. Absorción óptica	0
		5.2.2. Luminiscencia: $Eu \ge Eu/Ce$	2
		5.2.3. Diagrama de niveles de energía (VRBE)	6
	5.3.	Coordenadas de color CIE	8

	5.4.	Anális	is exergético comparativo entre fósforos	. 120
		5.4.1.	Aluminato de estroncio litio Sr_2LiAlO_4	. 121
		5.4.2.	Granate ytrio aluminio YAG $Y_3Al_5O_{12}$. 123
6.	Con	clusio	nes y trabajo futuro	127
	6.1.	Conclu	usiones	. 127
	6.2.	Trabaj	jo futuro	. 129
Re	efere	ncias		130
А.	Fun	ciones	de distribución de eficiencia luminosa	143
в.	Fun	ciones	de distribución de eficiencia luminos a $\left[lmW^{-1}\right]$	147
C.	Pro	grama	de refinamiento	151

Índice de figuras

1.1.	Consumo final total de energía en México. Elaboración propia con datos de BNE	
	2017 [1]	3
1.2.	Consumo y población total de las 5 economías más grandes a nivel mundial. Elabo-	
	ración propia con datos de IEA [2]	4
1.3.	Uso final de energía del sector residencial en el mundo. Elaboración propia con datos	
	de IEA [3]	5
1.4.	Tecnologías de iluminación en México en entorno urbano y rural. Elaboración propia	
	con datos de ENCEVI [4]	7
2.1.	Fuentes energéticas de producción de energía eléctrica a nivel mundial y de México.	
	Elaboración propia con datos de IEA [2] y BNE 2017 [1]	14
2.2.	Consumo final total de energía eléctrica en México por sector. Elaboración propia	
	con datos de BNE 2017 [1] \ldots	17
2.3.	Consumo final de electricidad del sector residencial y comercial en iluminación.	
	Elaboración propia con datos de IEA [3]	18
2.4.	Comportamiento ondulatorio de la luz. Tomado de Pixabay [5]	26
2.5.	Espectro electromagnético. Tomado de Wikimedia Commons [6]	32
2.6.	Esquema de un ojo humano. Tomado de Wikimedia Commons [7]	36

2.7.	Espectro sensitivo de conos y bastones en función de la longitud de onda. Adaptado	
	de Wikimedia Commons [8] \ldots	38
2.8.	Funciones de visión de eficiencia luminosa definidas por la CIE. Elaboración propia	
	con datos de Shevell, 2003 [9] \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	41
2.9.	Funciones de distribución de color de la CIE. Tomado de Wikimedia Commons [10]	42
2.10.	. Diagrama de cromaticidad del color de la CIE. Tomado de Wikimedia Commons [11]	44
2.11.	. Componentes de foco incandescente. Tomado de focoagn [12]	50
2.12.	. Componentes de foco de vapor. Tomado de Curso de iluminación [13] $\ldots \ldots \ldots$	51
2.13.	. Componentes de tecnología de iluminación fluorescente. Tomados de Escolar ABC	
	[14] y de O-pinar [15]	53
2.14.	. Componentes de foco halógeno. Tomado de Thexlampara [16]	54
2.15.	. Componentes de tecnología de iluminación con base en LEDs. Tomados de Pinterest	
	[17], Verbatim [18] y Quora [19] $\ldots \ldots \ldots$	57
2.16.	. Funciones de visión de eficiencia luminosa definidas por la CIE, eficiencias luminosas	
	de distintos LEDs de materiales semiconductores de los grupos $I\!I\!I\!-\!V$ y eficiencias	
	luminosas de tecnologías de iluminación precedentes. Elaboración propia con datos	
	de Shevell, 2003 $[9,20]$ y Nakamura y Chichibu, 2000 $[21]$	61
2.17.	. Diagrama de los tres tipos de configuración con LED azul. Tomado de George et	
	al., 2013 [22]	62
2.18.	. Familias de materiales de conversión descendente de luz azul. Elaboración propia	
	con datos de Wang et al., 2018 [23] \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	66
3.1.	Pasos a desarrollar de la metodología propuesta. Elaboración propia.	68
3.2.	Fenómeno de difracción de rayos X. Elaboración propia	74
3.3.	Patrón de difracción de rayos X de la muestra Sr_2LiAlO_4 puro sintetizada a 900 °C	
	por 4 horas. Elaboración propia	75
3.4.	Diagrama de espectrofotómetro de doble haz. Elaboración propia.	79

3.5.	Esquema de la óptica de una celda tipo Praying Mantis para medidas de reflectancia
	difusa. Tomada de G. López [24]
3.6.	Esquema de los componentes básicos de un espectofotómetro con dos monocroma-
	dores. Elaboración propia.
3.7.	Diagrama del balance de exergía. Adaptado de Szargut [25]
3.8.	Cálculo de energía libre de Gibbs estándar de formación. Elaboración propia 92
4.1.	Preparación de las muestras. Elaboración propia
4.2.	Caracterización de las muestras. Elaboración propia
4.3.	Difractómetro de rayos X Bruker D8. Tomada de G. López [24]
4.4.	Espectrofotómetro Cary UV-VIS-NIR. Elaboración propia
4.5.	Celda Praying Mantis del espectrofotómetro Cary UV-VIS-NIR. Elaboración propia. 103
4.6.	Espectrofotómetro de fluorescencia FSP920 EI. Tomada de G. López [24] 104
4.7.	Celda de espectrofotómetro de fluorescencia FSP920 EI. Elaboración propia 104
5.1.	Patrones de difracción de las muestras de Sr_2LiAlO_4 , $Sr_{1.995}Eu_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.995}$
5.1.	Patrones de difracción de las muestras de Sr_2LiAlO_4 , $Sr_{1.995}Eu_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.995}$ $Ce_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.9985}Eu_{0.0005}Ce_{0.001}LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas 107
5.1. 5.2.	Patrones de difracción de las muestras de Sr_2LiAlO_4 , $Sr_{1.995}Eu_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.995}$ $Ce_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.9985}Eu_{0.0005}Ce_{0.001}LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas 107 Refinamiento de los patrones de difracción de las muestras Sr_2LiAlO_4 y $Sr_{1.995}Eu_{0.005}$
5.1. 5.2.	Patrones de difracción de las muestras de Sr_2LiAlO_4 , $Sr_{1.995}Eu_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.995}$ $Ce_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.9985}Eu_{0.0005}Ce_{0.001}LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas 107 Refinamiento de los patrones de difracción de las muestras Sr_2LiAlO_4 y $Sr_{1.995}Eu_{0.005}$ $LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas
5.1.5.2.5.3.	Patrones de difracción de las muestras de Sr_2LiAlO_4 , $Sr_{1.995}Eu_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.995}$ $Ce_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.9985}Eu_{0.0005}Ce_{0.001}LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas 107 Refinamiento de los patrones de difracción de las muestras Sr_2LiAlO_4 y $Sr_{1.995}Eu_{0.005}$ $LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas
5.1.5.2.5.3.	Patrones de difracción de las muestras de Sr_2LiAlO_4 , $Sr_{1.995}Eu_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.995}$ $Ce_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.9985}Eu_{0.0005}Ce_{0.001}LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas 107 Refinamiento de los patrones de difracción de las muestras Sr_2LiAlO_4 y $Sr_{1.995}Eu_{0.005}$ $LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas
5.1.5.2.5.3.	Patrones de difracción de las muestras de Sr_2LiAlO_4 , $Sr_{1.995}Eu_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.995}$ $Ce_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.9985}Eu_{0.0005}Ce_{0.001}LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas 107 Refinamiento de los patrones de difracción de las muestras Sr_2LiAlO_4 y $Sr_{1.995}Eu_{0.005}$ $LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas
5.1.5.2.5.3.5.4.	Patrones de difracción de las muestras de Sr_2LiAlO_4 , $Sr_{1.995}Eu_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.995}$ $Ce_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.9985}Eu_{0.0005}Ce_{0.001}LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas 107 Refinamiento de los patrones de difracción de las muestras Sr_2LiAlO_4 y $Sr_{1.995}Eu_{0.005}$ $LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas
5.1.5.2.5.3.5.4.	Patrones de difracción de las muestras de Sr_2LiAlO_4 , $Sr_{1.995}Eu_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.995}$ $Ce_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.9985}Eu_{0.0005}Ce_{0.001}LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas 107 Refinamiento de los patrones de difracción de las muestras Sr_2LiAlO_4 y $Sr_{1.995}Eu_{0.005}$ $LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas
 5.1. 5.2. 5.3. 5.4. 5.5. 	Patrones de difracción de las muestras de Sr_2LiAlO_4 , $Sr_{1.995}Eu_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.995}$ $Ce_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.9985}Eu_{0.0005}Ce_{0.001}LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas 107 Refinamiento de los patrones de difracción de las muestras Sr_2LiAlO_4 y $Sr_{1.995}Eu_{0.005}$ $LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas
 5.1. 5.2. 5.3. 5.4. 5.5. 	Patrones de difracción de las muestras de Sr_2LiAlO_4 , $Sr_{1.995}Eu_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.995}$ $Ce_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.9985}Eu_{0.0005}Ce_{0.001}LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas 107 Refinamiento de los patrones de difracción de las muestras Sr_2LiAlO_4 y $Sr_{1.995}Eu_{0.005}$ $LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas
 5.1. 5.2. 5.3. 5.4. 5.5. 5.6. 	Patrones de difracción de las muestras de Sr_2LiAlO_4 , $Sr_{1.995}Eu_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.995}$ $Ce_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.9985}Eu_{0.0005}Ce_{0.001}LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas 107 Refinamiento de los patrones de difracción de las muestras Sr_2LiAlO_4 y $Sr_{1.995}Eu_{0.005}$ $LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas

5.7.	Espectros de emisión de las muestras $Sr_{1.995}Eu_{0.005}LiAlO_4$ y $Sr_{1.9985}Eu_{0.0005}Ce_{0.001}$
	$LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas en atmósfera no reductora indicando el
	color asignado a cada longitud de onda
5.8.	Espectros de emisión de las muestras $Sr_{1.995}Eu_{0.005}LiAlO_4$ y $Sr_{1.9985}Eu_{0.0005}Ce_{0.001}$
	$LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas en atmósfera reductora indicando el color
	asignado a cada longitud de onda
5.9.	Coordenadas en el diagrama CIE de las muestras $Sr_{1.995}Eu_{0.005}LiAlO_4$ y $Sr_{1.9985}Eu_{0.0005}$
	$Ce_{0.001}LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas

Índice de tablas

2.1.	Espectro electromagnético con intervalos de frecuencia y longitud de onda	31
2.2.	Medición de la luz en distintos sistemas de medición	35
2.3.	Especificaciones de las lámparas incandescentes	49
2.4.	Especificaciones de las lámparas de vapor sodio y mercurio	51
2.5.	Especificaciones de las lámparas fluorescentes	52
2.6.	Especificaciones de lámparas de halógeno	54
2.7.	Especificaciones de las lámparas de LED	57
2.8.	Materiales comerciales para iluminación artificial	59
3.1.	Contenedores para muestras de distintos materiales	72
4.1.	Cantidades de compuesto base Sr_2LiAlO_4	98
4.2.	Cantidades de compuestos con dopaje $Sr_{1.995}Ce_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.995}Eu_{0.005}LiAlO_4$ y	
	$Sr_{1.9985}Ce_{0.001}Eu_{0.0005}LiAlO_4$	98
5.1.	Reflexiones y ángulos de Miller de los máximos de la fase Sr_2LiAlO_4	06
5.2.	Posiciones iniciales de la celda cristalina	08
5.3.	Parámetros que resultan del refinamiento de la celda cristalina de las muestras de	
	$SLAO,\ SLAO:Eu,\ SLAO:Ce$ y $SLAO:Eu/Ce$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas en	
	atmósfera no reductora y reductora	09

5.4.	Coordenadas x y y del espacio de color CIE 1931 para la emisión de cada uno de
	los espectros que se muestran en las figuras 5.7, 5.8 y graficadas en la figura 5.9 $$ 120 $$
5.5.	Datos para el cálculo de exergía del aluminato de estroncio litio, Sr_2LiAlO_4 122
5.6.	Datos para el cálculo de exergía del granate itrio aluminio, $Y_3Al_5O_{12}$
A.1.	Funciones de eficiencia luminosa de la visión de la CIE
B.1.	Funciones de eficiencia luminosa de la visión de la CIE en lmW^{-1}

Glosario

BNE Balance Nacional de Energía

CCT Correlated Color Temperature

CIE Commission Internationale de l'Eclairage

 ${\bf CRI}$ Color Rendering Index

ENCEVI Encuesta Nacional sobre el Consumo de Energéticos en Viviendas Particulares

ENE Estrategia Nacional de Energía

ENTENASE Estrategia Nacional para la Transición Energética y el Aprovechamiento Sustentable de la Energía

 ${\bf GE}\,$ General Electric

IEA International Energy Agency

LASE Ley para el Aprovechamiento Sustentable de la Energía

LED Light emitting diode

LFCA Lámpara fluorescente compacta autobalastrada

LMCT ligand to metal charge transfer state

NIST National Institute of Standars and Technology

 ${\bf NOM}\,$ Norma Oficial Mexicana

OCDE Organización de Cooperación y Desarrollo Económico

pc-WLED phosphor converted White Light Emitting Diode

PIB Producto Interno Bruto

PND Plan Nacional de Desarrollo

PRONASE Programa Nacional para el Aprovechamiento Sustentable de la Energía

PROSENER Programa Sectorial de Energía

RCA Radio Corporation of America

 ${\bf RGB}~{\rm Red}$ Green Blue

SENER Secretaría de Energía

SLAO aluminato de estroncio litio

SSL Solid State Lighting

TCLM transferencia de carga ligante metal

UN DESA United Nations Department of Economic and Social Affairs

 ${\bf UV-VIS-NIR}~$ Ultra Violet-Visible-Near Infra Red

VRBE Vacuum Referred Binding Energy

WEC Westinghouse Electric Corporation

WLED White Light Emitting Diode

YAG granate de itrio aluminio

Resumen

La búsqueda de compuestos luminiscentes (fósforos) de alta eficiencia a partir de elementos abundantes con menor impacto al medio ambiente y una síntesis con menor requerimiento energético, es un área de investigación de creciente importancia. En este contexto, se han implementado diversas estrategias para identificar compuestos anfitriones que pueden albergar especies ópticamente activas, anticipando también buenas eficiencias. Uno de estos compuestos, diseñado a medida a partir de un análisis de miles de sistemas es el aluminato de estroncio litio, Sr_2LiAlO_4 (SLAO), dopado con Eu^{2+} y Ce^{3+} debido a las transiciones electrónicas propias de estas tierras raras. Este fósforo ha sido concebido para su uso en iluminación artificial con base en diodos emisores de luz (LED, por sus siglas en inglés) debido a las características de emisión del material que le confieren propiedades de color adecuadas como emisor de banda estrecha. La técnica de síntesis para la obtención del SLAO es la del estado sólido a una temperatura máxima de 900 °C bajo condiciones de atmósfera no reductora y de 800°C de temperatura en una atmósfera reductora con hidrógeno por un periodo de 4 horas de tratamiento térmico en ambos casos. Las propiedades ópticas del SLAO puro mostraron la absorción de luz en el región ultravioleta del espectro electromagnético, con un máximo aproximadamente en 325 nm (3.8 eV). En el caso de las muestras dopadas, la banda de absorción se amplía a un intervalo más amplio de longitudes de onda como resultado de la incorporación del elemento dopante Ce^{3+} a la estructura cristalina y el estado de transferencia de carga ligante metal (TCLM) $O^{2-/-} \rightarrow Ce^{4+/3+}$. Esto demuestra la presencia de Ce^{4+} , tal y como es esperado para este ion en compuestos sintetizados en aire y alta temperatura. Para el caso de la

muestra dopada con Eu^{3+} , los picos de luminiscencia en los espectros de excitación y emisión son característicos de este ion, incluyendo una intensa y ancha banda en la región UV adscrita a una TCLM $O^{2-/-} \rightarrow Eu^{3+/2+}$. La muestra codopada mostró un aumento ligero en el ancho de la banda como resultado de la incorporación del Ce^{3+} . Las observaciones experimentales de los espectros de absorción y fotoluminiscentes pueden racionalizarse bajo un sólo esquema mediante el uso del diagrama de energía de enlace referida al vacío (VRBE por sus siglas en inglés). El comportamiento del compuesto SLAO y su posterior dopaje en distintas condiciones puede condensarse en que se promovió la reducción parcial del Eu^{3+} a Eu^{2+} ; además, de que existe la presencia de dos sitios de ocupación del Eu^{2+} en concordancia con lo que se espera en una estructura con dos posiciones para el Sr^{2+} , y que la emisión inducida en los compuestos es susceptible de ser estimulada en una región donde los diodos emisores de luz son altamente eficientes. Finalmente, el cálculo de la exergía química estándar del compuesto mostró un requerimiento menor de trabajo para la obtención del SLAO puro en condiciones estándar con respecto a un fósforo hecho con base en granate itrio aluminio, YAG, utilizado comercialmente.

Abstract

The search for high-efficiency luminescent compounds (phosphors) which are made from abundant elements with less impact on the environment is a research area of increasing importance. In this context, various strategies have been implemented to identify host compounds that can lead to optically active species incorporation, and anticipating good efficiencies as well. One of these compounds which is tailored made from an analysis of thousands of systems is lithium stronium aluminate $(Sr_2LiAlO_4, SLAO)$ doped with Eu^{2+} y Ce^{3+} due to the electronic transitions inherent to these rare earths. This phosphor has been designed for use in artificial lighting which is based on light-emitting-diodes (LED) due to the fact the emission characteristics of the material that give it suitable color properties as a narrow-band emitter. The synthesis theornique for obtaining SLAO is that of solid state reaction achieved at 900 °C under conditions of a non-reductive atmosphere, and 800 °C in a reductive atmosphere with hydrogen during a heat treatment of 4 hours in both cases. The optical properties of pure SLAO showed the absorption of light in the ultraviolet region of the electromagnetic spectrum with a maximum at approximately $325 \ nm \ (3.8 \ eV)$. In the case of doped samples, the absorption band is extended to a wider range of wavelengths as a result of the incorporation of the doping element Ce^{3+} into the crystalline structure and the ligand to metal charge transfer state (LMCT) $O^{2-/-} \to Ce^{4+/3+}$. This fact demonstrate the presence of Ce^{4+} , as it is expected for this ion in compounds synthetized in air at high temperature. For the case of the Eu^{3+} doped sample, the luminiscent peaks in excitation and emission spectra are the characteristics one for this ion, including an intense and broad band in the UV region ascribed to a LMCT $O^{2-/-} \rightarrow Eu^{3+/2+}$. The sample with double doping showed a slight increase in bandwidth as a result of the incorporation of Ce^{3+} . The experimental observations in the optical absorption and photoluminiscent spectra may be rationalized under a single scheme using vacuum referred binding energy (VRBE) diagram. The behavior of the *SLAO* compound and its subsequent doping under different conditions can be condensed that the partial reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} was promoted; besides, that there is the presence of two sites of occupation of Eu^{2+} in agreement with what is expected in a structure with two positions for Sr^{2+} , and that the emission induced in compounds is susceptible to being stimulated in a region where light emitting diodes are highly efficient. Finally, the calculation of the standard chemical exergy of the compound showed a lower work requirement to obtain pure *SLAO* under standard conditions with respect to a phosphor made from ytrium aluminium garnet (*YAG*) which is used commercially.

l Capítulo

Introducción

El uso de energía por parte de la sociedad actual ha aumentado a un ritmo acelerado a partir de procesos históricos, sociales y tecnológicos; el consumo de recursos naturales se ha intensificado como consecuencia de dichos procesos. En primera instancia, el desarrollo de nuevos procesos técnicos durante la revolución industrial, así como, el consumo de combustibles que trajo aparejado, como carbón y madera, además del inicio de la migración de la población rural hacia las nuevas ciudades provocaron un impacto acrecentado hacia el ambiente; en un segundo momento, el descubrimiento de un nuevo combustible fósil, el petróleo, permitió un crecimiento aún mayor que en la época anterior, a partir de la versatilidad de este nuevo combustible como fuente en la elaboración de nuevos productos para la vida cotidiana de la sociedad y una nueva ola de migraciones hacia ciudades creadas expresamente para el aprovechamiento de las nuevas industrias surgidas por el nuevo combustible, por lo tanto, el consumo de energía por parte de la sociedad adicionó cantidades exorbitantes a la demanda previa y como resultado de esta enorme expansión de las capacidades productivas, las afectaciones al medio ambiente también fueron en aumento, y finalmente, la incorporación de la tecnología como parte de la vida cotidiana de los seres humanos en las últimas décadas del siglo XX y el proceso de globalización han impulsado nuevamente la demanda por recursos energéticos, como el desarrollo de dispositivos móviles y su penetración en el mercado mundial han propiciado la búsqueda de nuevos recursos naturales para su explotación en adición a la demanda presente por antiguos recursos; además, el comercio internacional ha provocado el uso intensivo de recursos energéticos para la atención de la demanda mundial. Por otra parte, la tendencia mundial de migración de los habitantes rurales a las ciudades se ha acentuado en este periodo y muestra pronósticos de aumento a lo largo del presente siglo, en contraste, la búsqueda de mitigación sobre los impactos de la actividad humana sobre los recursos naturales y energéticos del planeta propicia la integración de procesos con menor huella energética, tecnologías innovadoras de bajo consumo energético para la vida diaria, uso de materiales de alta disponibilidad en el medio, y de forma enfática, una modificación en el patrón de consumo de la sociedad que permita la reducción de emisiones contaminantes y residuos hacia el planeta.

El consumo de energía para el año 2017, a partir de datos de la Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés), se estimó en 587 617.380 petajoules $(PJ, 1 PJ = 1 \times 10^{15} J)$ que representa 2.2% de incremento respecto al año 2016, para este consumo, en el caso de economías pertenecientes a la Organización de Cooperación Económica y Desarrollo (OCDE), el aumento sólo representó un 0.6 %; en contraste, con economías no pertenecientes a la OCDE, impulsadas por China, en donde el aumento porcentual se estimó en 1.9%. No obstante, el incremento en la demanda de energía para 2018 se estimó en 1% para economías pertenecientes a la OCDE. Por otra parte, el incremento entre el año 2016 y 2017 estuvo impulsado por el aumento en consumo de carbón y gas natural en una cantidad estimada de 5 024.16 PJ, además por una contribución relacionada a las energías renovables que aportaron un incremento estimado de 1 256.04 PJ, y por el consumo de petróleo que se mantuvo prácticamente constante con un aumento marginal de 150.72 PJ. Los datos para el caso de México, a partir del Balance Nacional de Energía 2017 (BNE), mostraron que el consumo final total de la energia se estimó en 9 429.75 PJ que se componen: en 59.4 % en consumo final total energético (57.98 %) y no energético (1.47 %); 32.1 % en el consumo del propio sector energético, dividido a su vez en consumo de transformación (20.07%), consumo propio (10.00%) y pérdidas por distribución (2.06%), y 8.4% en recirculaciones y diferencia estadística. La figura 1.1 muestra los porcentajes de consuno final para el caso de México. La participación en la matriz mundial de producción energética por parte de los combustibles fósiles representó un 81.3 %, tanto para el año 2016 como para 2017. Los incrementos porcentuales para los recursos fósiles no renovables y para las fuentes alternas renovables representaron un aumento en el consumo de $2.2\,\%$ para ambas fuentes de generación energética en este mismo periodo.



Figura 1.1. Consumo final total de energía en México. Elaboración propia con datos de BNE 2017 [1]

La producción total de energía reportada por la Agencia Internacional de Energía para el 2017 se concentra en 5 países a nivel mundial con un valor mayor a la mitad de dicha producción (figura 1.2): en primer lugar se encuentra la República Popular de China con un 22%, el segundo puesto lo ocupa Estados Unidos de América con un 16%, India con su participación de 6% tiene el tercer puesto, con un 5% de producción mundial Rusia posee el cuarto puesto y por último, Japón muestra un estimado de 3% en este rubro. No obstante, la participación en el Producto Interno Bruto (PIB), (48%) y en la población (44%) de estos países están por debajo de su consumo de 52% de la energía mundial; en particular, los Estados Unidos de América consumen alrededor del 16% de la producción mundial pero sólo contribuyen en un 4.3% a la población mundial; para el caso de China, el consumo abarca 22% pero con una participación en la población de 18%; de igual forma India posee un 18% de la población mundial con un reducido consumo de 6% de la energía; Rusia contribuye con un consumo de 5.2% y un 1.9% de la población mundial, y en quinto lugar, Japón con 3.1% de consumo energético y 1.6% de población mundial.



Figura 1.2. Consumo y población total de las 5 economías más grandes a nivel mundial. Elaboración propia con datos de IEA [2]

El aumento en el consumo de energía eléctrica en 2017 para los sectores residencial (30.8%), y comercial y de servicios públicos (31.7%) alcanzó una proporción que estuvo cercano al consumo del sector industrial (32.2%) para las economías pertenecientes a la OCDE [2]. El sector residencial en el 2016 consumió el 20 % de la energía de uso final a nivel mundial; de esta cantidad, 50 % se utilizó con propósitos de calefacción en ambientes confinados, 20 % en ampliaciones residenciales, 17 % en calentamiento de agua, 4 % en actividades de cocina y enfriamiento de espacios (cada uno) y por último un 3% en iluminación [3], la figura 1.3 muestra este comportamiento. El consumo de los servicios de calefacción sobrepasó este 50% en países con inviernos prolongados y con bajas temperaturas; sin embargo, las mejoras en aislamiento de los edificios, la remodelación de edificaciones antiguas y el desarrollo tecnológico de los sistemas de calefacción permitieron una disminución en la cantidad necesaria de energía consumida por área con calefacción, no obstante, el consumo aumentó en 3 % respecto al año 2000 ya que el área de vivienda en edificios creció y el uso de electrodomésticos se incrementó en las viviendas; a esto debe aunarse, el crecimiento de la población [3]. La información concerniente a los niveles de generación de gases de efecto invernadero de usos finales de energía, específicamente CO_2 , mostró que el sector residencial fue responsable de un monto mínimo estimado de 16 % de las emisiones, las actividades relacionadas son: el calentamiento de espacios (7%), las ampliaciones residenciales (6%), y el calentamiento de agua (3%). Los consumos para países miembros de la IEA mostraron las mismas participaciones en el consumo de energía para uso final, con un valor de 25 506 PJ en el año 2000 y una disminución en 2016 de 25 403 PJ, habrá que resaltar que el uso del sector residencial requirió un porcentaje menor en el consumo de electricidad respecto al uso de combustibles fósiles, ya que el porcentaje de participación de estos últimos ascendió a un 79 % en el año 2000 y una reducción al 76 % en 2016 para el uso final en calefacción, calentamiento de agua y cocina. Las actividades que requirieron un porcentaje de participación de electricidad cercano al 100 % en su consumo, alrededor de 7 000 PJ o 1.94 petawatthora (PWh, $1PWh = 1 \times 10^{15}Wh$) en 2016, estuvieron relacionadas, en primer lugar, con el uso de electrodomésticos como refrigeradores, lavaplatos, lavadoras y secadoras de ropa; en segunda instancia, al uso de aparatos de entretenimiento y trabajo: televisiones, reproductores de música y de películas, computadoras, celulares y tablets; en tercer puesto, aparatos para el enfriamiento de espacios como aires acondicionados, y por último, iluminación. Además, la energía requerida por metro cuadrado para las actividades de calefacción, enfriamiento e iluminación, según las estimaciones disminuyó para todas estas áreas en el mismo periodo del reporte.



Figura 1.3. Uso final de energía del sector residencial en el mundo. Elaboración propia con datos de IEA [3]

El caso de México, en relación con el sector residencial, el consumo de energía de uso final en el año 2000 fue de 755 PJ, mientras que para el año 2016, se redujo a 744 PJ, el cual representa el 14 % de la energía de uso final y una contribución de 10 % en las emisiones de CO_2 a la atmósfera. La participación de combustibles fósiles en el consumo de energía final fue de 45 % en el año 2000 y para

el 2016, el porcentaje disminuyó a un 37 %. A diferencia de los datos presentados como promedio de los países miembros de la IEA, para México no se especificó el uso por actividades dentro del sector residencial, únicamente se reportó un aumento porcentual para el periodo comprendido entre los años 2000-2016 en la cantidad de lavadoras, televisiones (aparatos de entretenimiento) y refrigeradores. Por otra parte, a partir de resultados presentados en la Encuesta Nacional sobre el Consumo de Energéticos en Viviendas Particulares (ENCEVI) 2018, la mayor participación dentro del rubro de energía térmica se consumió en actividades relacionadas con cocción y calentamiento de alimentos, y el calentamiento de agua representó el segundo uso de energía térmica en el país. Acerca del consumo de energía eléctrica como uso final se informó que 99.1% de las viviendas habitadas cuenta con este energético, con 99.6% de unidades conectadas a la red pública, 0.10%conectadas a sistema fotovoltaico autónomo, 0.15% conectados a la red pública y un sistema fotovoltaico y 0.15% restante conectado a generador, batería o acumulador eléctrico particular. Los usos más frecuentes se concentraron en la iluminación, el uso de electrodomésticos, uso de aparatos electrónicos de entretenimiento y ventilación. Los datos sobre la iluminación exhibieron 226.4 millones de focos en el país con un porcentaje de 72% de focos ahorradores fluorescentes, 16%de focos incandescentes y 12% de focos con tecnología de diodos emisores de luz; los porcentajes variaron como consecuencia del estudio en regiones urbanas o rurales, con porcentajes de 73% y 66% para el caso de focos ahorradores fluorescentes, respectivamente; 14% en el entorno urbano y 30% en el entorno rural para el caso de los focos incandescentes, y finalmente para los focos con base en diodos, el caso urbano con 12% y el rural con 4%. La figura 1.4 muestra la comparación de las tecnologías de iluminación en México para ambos entornos.

Las disminuciones en el consumo, por parte del sector residencial, tanto de energía primaria y electricidad, así como de las emisiones de carbono resultantes de las actividades realizadas con esta energía en el periodo 2000-2016, tuvieron relación directa con las políticas públicas dirigidas hacia los edificios y la implementación de nuevas tecnologías, que constituyen el mayor consumo y demanda en las crecientes ciudades alrededor del mundo. La electricidad demandada por los edificios abarcó actividades de calentamiento de espacios y agua, enfriamiento, electrodomésticos, aparatos de entretenimiento y de trabajo e iluminación, principalmente. La importancia de la reducción en el consumo en este sector se mostró con el cambio en la demanda de combustibles fósiles, por una parte, y por otra, con el aumento en la producción y consumo de electricidad producida por fuentes renovables y la disminución de la demanda del servicio eléctrico (generación, transmisión y distribución) [3, 26]. Los pronósticos reportados por la IEA mostraron que el ahorro disponible en energía de los edificios a nivel mundial se estimó en 40 exajoules $(EJ, 1EJ = 1 \times 10^{18}J)$ para el 2050, bajo las premisas de incorporación de nuevas tecnologías en este sector: utilización de selladores con mayor capacidad de aislamiento en ventanas y sistemas de acondicionamiento climático, ventanas con superficies reflejantes o con producción de energía eléctrica fotovoltaica, bombas de calor y calefacción solar, aparatos de entretenimiento y electrodomésticos con mayor eficiencia e iluminación de estado sólido (SSL por sus siglas en inglés), entre otras. Además con estas tecnologías incorporadas a políticas públicas aplicadas en los edificios se permitiría alcanzar el objetivo límite en el aumento de la temperatura global a 2 °C a través de la reducción en un 77 % de las emisiones de CO_2 por parte de este sector.



Figura 1.4. Tecnologías de iluminación en México en entorno urbano y rural. Elaboración propia con datos de ENCEVI [4]

Los pronósticos relacionados con el ahorro de electricidad a nivel mundial en un panorama de reducción de emisiones de contaminantes al medio para el año 2050 involucrará inevitablemente un cambio en el consumo de energía eléctrica por parte de todos los sectores de la sociedad. En particular, el sector de los edificios que forma parte tanto del sector residencial como del sector servicios, será responsable del consumo de una tercera parte de la energía de consumo final y de la contaminación provocada durante todo el proceso de obtención según los pronósticos de la IEA [26];

por lo tanto, los ahorros logrados en este sector serán imprescindibles para el cumplimiento de las metas contra el calentamiento global en un escenario de aumento de la temperatura promedio menor a 2 °C. La incorporación de nuevas tecnologías con una mayor eficiencia y menor impacto al medio ambiente en su producción; la generación de energía eléctrica a partir de fuentes renovables; la implementación de políticas públicas dirigidas al ahorro en el consumo final de electricidad, y la integración de sistemas de generación, distribución y consumo, mediante la información digital, serán cruciales para el cumplimiento de los objetivos de ahorro. En el caso del sector residencial, el ahorro proyectado en un escenario de aumento de la temperatura global en 2 °C, representará un 35 % (3.255 gigatoneladas de dióxido de carbono, $GtCO_2$) del total de emisiones de CO_2 a través de los cambios incorporados al consumo final en dispositivos de entretenimiento, de cocina, electrodomésticos e iluminación, comparado con proyecciones relacionadas al consumo actual [26]. En específico, el ahorro pronosticado a través de la iluminación tiene como primera línea de acción el mejoramiento de la eficiencia de la tecnología a través de investigación y desarrollo en el campo de la iluminación LED de estado sólido (SSL) y la prohibición de tecnologías con baja eficiencia como focos incandescentes y halógenos; en segundo lugar, la normalización de los estándares de eficiencia energética a un mínimo requerido de 65 lúmenes por watt (lmW^{-1}) para el año 2025 y un mínimo de 120 lmW^{-1} para cualquier nueva tecnología a partir de 2050, y finalmente, la aplicación de políticas públicas vinculadas a la educación y conocimiento sobre el ahorro de energía, la producción de estas nuevas tecnologías, las certificaciones respecto a la eficiencia energética y la asequibilidad por parte de los usuarios finales [26–28].

Las líneas de acción para México están representadas por una parte, mediante las recomendaciones de los organismos internacionales y en segunda instancia, por las políticas del gobierno mexicano. El Departamento de Asuntos Económicos y Sociales de la Organización de las Naciones Unidas (UN DESA por sus siglas en inglés) menciona en sus pronósticos para el periodo 2030-2050 que la población aumentará hasta 144 millones de habitantes en el territorio mexicano, como consecuencia de lo anterior, los aumentos pronosticados por la IEA respecto al número de viviendas y los servicios requeridos en éstas por metro cuadrado (m^2) será del doble en ambos casos respecto a los datos del 2010. Por otra parte, el consumo de energía eléctrica crecerá en este mismo periodo,

como efecto del crecimiento de las viviendas a nivel nacional, con un mayor porcentaje en el ámbito urbano, debido al uso de iluminación, electrodomésticos, aires acondicionados, calefacción y dispositivos de trabajo y entretenimiento [26,29,30]. El incremento en el uso de la energía bajo un escenario de aumento de temperatura de 6 °C en 2050 implicaría un consumo de 80 % más respecto al consumo de 2010, el sector de los edificios en México pasaría del 30% del consumo de energía final a 40% en este periodo como consecuencia del aumento en el consumo de energía eléctrica. Se pronostica una disminución del $15\,\%$ solamente en el consumo de biomasa para el calentamiento de agua debido a la incorporación de calentadores con fuente de gas, eléctricos y solares. En contraste, un escenario de aumento de temperatura de 2 °C implicaría, únicamente, el aumento de 35 % de la demanda total de energía final con base en la reducción en el consumo de petróleo (35%) y biomasa (15%) como fuentes de energía por parte del sector de los edificios, y un aumento en el consumo de gas y electricidad, mediante un uso con mayor eficiencia en iluminación (LFCA y SSL), aparatos de acondicionamiento climático, electrodomésticos y dispositivos de trabajo y entretenimiento; los ahorros estimados por el uso de nuevas tecnologías en estos rubros representarían el segundo mayor valor, solamente superado por el ahorro en el calentamiento de agua (45 % entre los escenarios de aumento de la temperatura de 2 °C y 6 °C) en el sector de edificios residenciales y comerciales [26]. La reducción entre los dos escenarios de aumento de temperatura respecto a las emisiones de CO_2 se pronostica en un 75%. Para el escenario de aumento de 6°C el valor estimado de emisiones de CO_2 se encuentra en 124 megatoneladas de dióxido de carbono ($MtCO_2$), mientras que para el de 2°C el valor será de 31 Mt CO_2 ; las actividades con mayor repercusión en la producción de emisiones contaminantes serán en primer lugar, la descarbonización en la generación de la energía eléctrica(>60%), y en segunda instancia, la eficiencia en la iluminación artificial, los aparatos de cocina, electrodomésticos y los dispositivos de entretenimiento. En particular, los requerimientos en el sector de iluminación deberían alcanzar los logros de reducción en la energía necesaria para iluminación por metro cuadrado (intensidad de iluminación) de un valor, en el año 2010, de 0.12 megajoules por metro cuadrado (MJm^{-2}) y de 0.015 MJm^{-2} en los sectores servicios y residencial, respectivamente, a valores en el 2050, de 0.056 MJm^{-2} para el primero y de 0.004 MJm^{-2} para el segundo, mediante la aplicación de políticas públicas y normativas que prohiban el uso de lámparas de consumo ineficiente y promuevan el uso de nuevas tecnologías de mayor eficiencia [26].

En relación al consumo de energía eléctrica residencial para iluminación artificial se pronostica su crecimiento constante por dos razones, la incorporación de vastos sectores de población al uso de iluminación artificial y por la tendencia global de migración de zonas rurales a urbanas [26]. La tecnología de iluminación basada en diodos emisores de luz (LED por sus siglas en inglés) ha permitido el uso eficiente de la energía eléctrica destinada a iluminación artificial [29]. No obstante, los procesos utilizados para la síntesis de los materiales luminiscentes (fósforos) empleados en esta industria requieren de un consumo elevado de energía asociado, por ejemplo, a temperaturas altas, presiones altas o de vacío implicados en la producción de los fósforos. Lo anterior da lugar a una amplia huella energética [31]. En el mismo sentido, el uso de materias primas con poca disponibilidad global contribuye a un uso energético considerable para su obtención dada la creciente demanda global de luz artificial [32]. En consecuencia, el uso de fósforos a base de elementos con mayor disponibilidad global y de procesos de síntesis a presión atmosférica y menores temperaturas, en principio, permitirían una reducción de impacto al ambiente [33]. Por lo tanto, sobre la base de lo anterior ¿se reducirá el impacto al ambiente mediante el uso de nuevos fósforos con base en Sr_2LiAlO_4 , constitudos por elementos globalmente abundantes, y procesos de síntesis con menor requerimiento energético? Finalmente, tomando lo expuesto como justificación al trabajo presente, se expondrán los objetivos a desarrollar durante este mismo:

Objetivo General

1. Analizar el proceso de síntesis y las propiedades luminiscentes de materiales con base en Sr_2LiAlO_4 dopados con Eu^{2+} y Ce^{3+} .

Objetivos Particulares

- 1. Estimar los impactos energéticos y ambientales en la síntesis de materiales con base en Sr_2LiAlO_4 dopados con Eu^{2+} y Ce^{3+} .
- 2. Determinar la respuesta luminiscente y las características de la luz emitida por los materiales con base en Sr_2LiAlO_4 dopados con Eu^{2+} y Ce^{3+} .

3. Comparar los impactos energético-ambientales y la respuesta luminiscente de los materiales con base en Sr_2LiAlO_4 dopados con Eu^{2+} y Ce^{3+} con $Y_3Al_5O_{12}$ dopado con Ce^{3+} .

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. La importancia de la iluminación artificial y el consumo de energía eléctrica asociado.

La producción de electricidad mundial está relacionada ampliamente con la producción de energía debido a los requerimientos actuales de la sociedad, para el periodo entre los años 1974 y 2017, la producción de energía eléctrica se ha incrementado de 6 298 terawatthora $(TWh, 1 TWh = 1 \times 10^{12} Wh)$ a 25 721 TWh de acuerdo a los datos de IEA, con un aumento promedio entre cada año de 3.3% y el cambio porcentual para los años 2016 y 2017 fue 2.5%. Respecto al consumo de las fuentes energéticas, el combustible con mayor uso para la generación de energía eléctrica fue el carbón, con una participación a nivel mundial de 38.5%; la suma de la generación de energía eléctrica por medio de recursos renovables se sitúo en segundo puesto con un 25% como consecuencia del crecimiento en la producción a través de energía elóctra y solar fotovoltaica, históricamente, el desarrollo de esta fuente energía era impulsada por la energía con fuentes hídricas; como tercer combustible utilizado para la generación de electricidad se recurrió al gas natural con un porcentaje de 23.0%, y finalmente, el uso de petróleo alcanzó un 3% para su generación. Sin embargo, cabe mencionar que estos datos a nivel mundial no reflejan la situación de muchos países que aún mantienen una matriz de generación de energía eléctrica sustentada principalmente en combustibles de origen fósil, como es el caso de México. A partir de datos del Balance Nacional de

Energía 2017, donde para su generación se emplea un 35.48% el gas seco; 21% de fuentes renovables, en específico, 17.5% con fuentes hídricas, 3.4% con fuentes geotermales y el 0.1% restante con fuentes solares y eólicas; además de 19.20% de la generación por hidrocarburos resultantes de la refinación de petróleo(diésel y combustóleo); 17.8% por medio del carbón como fuente, y como última instancia un 6.3% con fuentes de energía nuclear. La figura 2.1 muestra las diferencias entre las fuentes de generación de electricidad entre el mundo y México.



Figura 2.1. Fuentes energéticas de producción de energía eléctrica a nivel mundial y de México. Elaboración propia con datos de IEA [2] y BNE 2017 [1]

El consumo final de la energía eléctrica para el año 2017 se estimó en 21 372 TWh, con un aumento porcentual de 2.6 % respecto al año anterior, y un aumento promedio en el periodo de 1971-2017 de 3.3 %. Este consumo final de electricidad se clasifica a partir de su uso en los distintos sectores de la sociedad, con base en los datos históricos agrupados por la IEA, la participación porcentual a nivel mundial por sector se ha mantenido estable para el periodo de los años 1971-2017 en la mayoría de estos sectores: industrial, comercio, servicios y agricultura, con un aumento porcentual máximo de 1 %; a diferencia de los sectores residencial y de transportes que han mostrado las mayores variaciones porcentuales, con un 6 % y un 3 %, respectivamente. En particular, para el año 2017 en economías pertenecientes a la OCDE, el consumo final de electricidad se estimó en 9 518 TWh que representa un aumento porcentual de 0.2 % respecto a 2016. Los sectores que mayores cambios han tenido en estas economías son el comercial, el residencial y el de los servicios públicos. El porcentaje combinado de estos tres sectores en el consumo de electricidad representó un
porcentaje de 48.4 % para el año 1974, mientras que para 2017 su participación porcentual alcanzó 62.5%; en específico, en el sector comercial y de servicios públicos, la aportación para este periodo fue de $19.7\,\%$ y 31.7% para los años 1974 y 2017, respectivamente, y para el sector residencial su participación en el consumo de energía eléctrica cambió de 28.7 % en 1974 a 30.8 % en 2017. En contraste, el sector industrial para las economías pertenecientes a la OCDE, que mostró un consumo de electricidad de 1 874 TWh para el año 1974 y que representaba una aportación porcentual de 48.7%, disminuyó su participación porcentual a 32.2% en 2017 a pesar de que este consumo alcanzaba los 3 062 TWh de demanda eléctrica. Sin embargo, estos datos no se presentaron en conjunto para todas las economías vinculadas a la OCDE, como es el caso de México, en donde la participación en el consumo eléctrico por parte del sector industrial se mantuvo en el mismo nivel porcentual, 54 %, para el periodo de 1974-2017. El uso de la energía eléctrica para los principales sectores de las economías pertenecientes a la OCDE aún mantuvo, para el 2017, al sector industrial como el primer usuario final con un porcentaje de 32.2%, en el segundo puesto, al sector comercial y de servicios públicos con 31.7 %; en tercer lugar, el sector residencial con 30.8 % de participación, y finalmente, el sector agropecuario, pesca, forestal, transporte y otros no especificados conformaron el porcentaje restante de este consumo final. El cambio en la contribución del consumo final de electricidad para el periodo 1974-2017 muestra un reducción por parte del sector industrial debido principalmente a desarrollos en la eficiencia energética en los procesos industriales de la industria intensiva, así como por la manufactura de diversos productos fuera de las fronteras de las economías de la OCDE como consecuencia de los procesos de liberalización de las economías, el comercio internacional y la globalización; por otra parte, los crecimientos porcentuales alcanzados por los sectores residencial y comercial y de servicios públicos que igualan al industrial, mostraron las tendencias actuales en el desarrollo de las ciudades, la migración de población del campo, la demanda por servicios públicos y como consecuencia su impacto en la demanda de electricidad en el periodo 1974-2017 [34].

El consumo de las economías no pertenecientes la OCDE, a partir de datos de la IEA, se estimó en 11 854 TWh para el año 2017, con una variación porcentual de 4.6 % respecto a 2016. La participación en la demanda de electricidad mundial en el periodo 1974-2017 de estas economías

pasó de 27.0 % para el inicio de este periodo hasta alcanzar un 55.5 % para 2017. La conformación del consumo de energía eléctrica, para el caso de México se aproximó a los estimados en las economías no pertenecientes a la OCDE: en primer lugar, el sector industrial consumió el 49.6%; en segundo puesto, el sector residencial contribuyó con un consumo de 24.0 %; el sector comercial y de servicios públicos se ubicó en el tercer lugar con un 13.7 %; en cuarto puesto, el sector transporte demandó 2.1 % de la demanda eléctrica, y finalmente, un 10.3 % se ocupó en los sectores agrícolas, forestales y de pesca. El Balance Nacional de Energía 2017 para México mostró una generación neta de electricidad de 254 894.36 gigawatthora (GWh, $1GWh = 1 \times 10^9 Wh$), una cantidad por importaciones de 2 150.67 GWh y auto-abastecimiento remoto por 44 850.53 GWh que suman un energía eléctrica disponible en el balance del sector público de 301 896.22 GWh. La energía eléctrica disponible para la venta a los sectores productivos de la economía se estimó en 215 309.93 GWhdespués de restar las pérdidas por transmisión (48 929.04 GWh), usos propios para la transmisión y distribución (2 166.98 GWh), exportaciones de electricidad (1 803.57 GWh) y energía para auto-abastecimiento remoto (33 686.70 GWh), por lo tanto, el porcentaje de consumo de los sectores productivos se calculó en 38.09% para los sectores residencial, comercial y público con un consumo de 82 015.61 GWh; posteriormente, el porcentaje del sector industrial, que consumió 121 728.26 GWh, representó 56.53 % del consumo nacional, y por último, el porcentaje del sector agropecuario con un $5.37\,\%$ de demanda eléctrica nacional. El consumo final de electricidad en México representó en 2017 el segundo energético con mayor demanda nacional (17.4% del consumo energético nacional), sólo superado por las gasolinas y naftas (28.1%). El consumo final energético de electricidad en 2017 mostró una participación de 100%, 49.81% y 28.33% para los sectores público, comercial y residencial, respectivamente. La figura 2.2 exhibe el comportamiento en el consumo final total de energía eléctrica de cada sector.



Figura 2.2. Consumo final total de energía eléctrica en México por sector. Elaboración propia con datos de BNE 2017 [1]

El consumo de energía dedicada a iluminación en el sector residencial, a partir de datos publicados por la IEA en el año 2010, se estimó en 7 000 PJ, con un porcentaje de 95 % (1 847 TWh) a través de electricidad, el porcentaje restante fue estimado en el uso de lámparas de combustibles de origen fósil y biomasa donde no existió conexión a la red debido a la inaccesibilidad. El uso de electricidad a nivel mundial en el sector residencial y comercial dedicado a iluminación representó en este mismo año, alrededor de 25 % de su consumo final, para el caso de las economías pertenecientes a la OCDE el porcentaje disminuyó a 20%. En contraste, para economías no pertenecientes a la OCDE, el porcentaje se elevó a 45 % en el uso de electricidad para la iluminación, y para Latinoamérica, el porcentaje en el sector residencial y en el comercial es de 13%y 43%, respectivamente [26]. La disminución en el consumo de electricidad para iluminación en las economías OCDE estuvo impulsado principalmente por la adopción de las nuevas tecnologías en el periodo 2006-2010 de focos fluorescentes ahorradores en sus diversas configuraciones, y como consecuencia de una mayor eficiencia en el consumo de energía eléctrica y una mayor cantidad de lúmenes por watt, además de políticas públicas que mencionaron los beneficios en el gasto de electricidad, a pesar de su mayor costo inicial, y la durabilidad de la nueva tecnología frente a la de focos incandescentes. Las políticas dirigidas a la iluminación en el sector residencial con pronósticos a 2050 proponen nuevamente una sustitución de anteriores tecnologías, focos incandescentes y focos fluorescentes ahorradores a los focos de tecnología de estado sólido, incluyendo las tecnologías basadas en diodos emisores de luz (LED por sus siglas en inglés: light-emitting diode), ya que, junto con el consumo de los dispositivos para el hogar, la iluminación representa 35 % del consumo de electricidad para las economías en desarrollo. El desarrollo del mercado de focos LED mostró una participación de 33 % para la última década; además, tomando en cuenta un escenario rápido de transición energética, se pronostica su crecimiento para el año 2030 a 80 % y un 95 % de cuota de mercado para el año 2050 [27]. Por otra parte, el uso de focos LED como tecnología aplicada a las televisiones permitirá la disminución del consumo residencial, debido a la eficiencia energética incorporada en el uso diario. Finalmente, la digitalización de todos los servicios dentro del sector residencial, en su mayor parte enfocado a los edificios, permitirá un ahorro en el consumo de energía eléctrica si se conduce con políticas públicas que lo sustenten.



Figura 2.3. Consumo final de electricidad del sector residencial y comercial en iluminación. Elaboración propia con datos de IEA [3]

Las políticas públicas aplicadas por el gobierno mexicano con el Plan Nacional de Desarrollo (PND), a partir del año 2007 [35]; la publicación de la Ley para el Aprovechamiento Sustentable de la Energía (LASE), en el año 2008 [36], y el Programa Nacional para el Aprovechamiento Sustentable de la Energía (PRONASE), en el año 2009 [37], sentaron las bases para la aplicación en lo referente al consumo final de energía eléctrica a través de la Estrategia Nacional de Energía (ENE), la Estrategia Nacional para la Transición Energética y el Aprovechamiento Sustentable de la Energía y el Programa Sectorial de Energía 2007-2012 (PROSENER), principalmente condensado en

2.1. LA IMPORTANCIA DE LA ILUMINACIÓN ARTIFICIAL Y EL CONSUMO DE ENERGÍA ELÉCTRICA ASOCIADO.

algunos programas y proyectos relacionados con el sector residencial: Programa de Normalización en Eficiencia Energética, Programa en Ahorro de Energía en la Administración Pública Federal, Programa de Luz Sustentable, Proyecto Nacional de Eficiencia Energética en el Alumbrado Publico Municipal, el Programa de Sustitución de Equipos Electrodomésticos para el ahorro de energía, Programa Hipoteca Verde y Programa de Mejoramiento Sustentable en Vivienda Existente. En general, la Estrategia Nacional de Energía, publicada por la SENER en el 2010, tenía como objetivos relacionados con los sectores eléctrico y residencial la diversificación de las fuentes de energía con base en el fomento de energías limpias; el incremento en los niveles de eficiencia en el consumo de energía; operación, distribución y transmisión de la energía eléctrica de una forma eficiente a través de la inversión oportuna y necesaria de la red eléctrica, y el fomento en el uso de energéticos de calidad para toda la población mediante la promoción de nuevas tecnologías y capacitación de capital humano. Los objetivos de la ENE en relación con el sector residencial estuvieron basados en los datos publicados en el PRONASE respecto al ahorro potencial de las distintas actividades realizadas, se estimó que para el año 2024, el ahorro en iluminación en el consumo final de energía proporcionaría un 10% sobre el total de 280 TWh y se alcanzaría parcialmente el objetivo de sustentabilidad ambiental [38]. Por otra parte, el PROSENER promovió cambios en el sector eléctrico a través de uno de sus objetivos, el uso y producción eficientes de energía, en el primer caso, mediante la reducción en el consumo en el sector residencial y principalmente en el nuevo y creciente sector de las edificaciones, y en segundo lugar, por el incremento de la eficiencia en la generación y distribución de la energía eléctrica, con base en la incorporación de nuevas tecnologías en ambos casos [39]. Finalmente, la Estrategia Nacional para la Transición Energética y el Aprovechamiento Sustentable de la Energía [40] mencionaba entre algunos de sus objetivos relacionados con el sector residencial que se promovería la utilización, inversión y desarrollo en la eficiencia energética; en específico, mediante el establecimiento de un programa de normalización de la eficiencia energética; la promoción y difusión de medidas para la eficiencia y el ahorro energético, y el acceso por parte de la población a información confiable, oportuna, y de fácil consulta con relación al consumo energético de los equipos, aparatos y vehículos que requieran energía para su funcionamiento.

Los programas relacionados con la eficiencia e información respecto al consumo final de energía

eléctrica relacionados con la iluminación artificial, con base en los objetivos de la Estrategia Nacional para la Transición que se emitieron, fueron el Proyecto Piloto para la Sustitución de Focos para el Ahorro de Energía y el Proyecto Nacional de Eficiencia Energética en Alumbrado Público Municipal. El primer programa tuvo como objetivo, la sustitución de focos incandescentes por focos con mayor eficiencia energética (lámparas fluorescentes compactas autobalastradas, LFCA) se estimó en una primera fase piloto en 1.4 millones entre los años 2009 y 2011, y en una segunda y tercera etapa, con un carácter masivo, un pronóstico de 45.9 millones de lámparas para el periodo 2011-2012; además, el ahorro anual pronosticado sería de 4 169 GWh de consumo y 1 632 MWde demanda, con un ahorro económico aproximado por concepto de generación eléctrica de 10 410 millones de pesos con relación a la tarifa vigente (2.497 pesos por KWh) y una disminución de 2.8 millones de toneladas de CO_2 al año. Y el segundo programa promovió la modernización de la infraestructura en los servicios de iluminación pública y reconocimiento de ahorros, mediante el apoyo técnico, jurídico y financiero hacia los municipios y su población en la adquisición de nueva tecnología. Otros líneas de acción contempladas en torno a la iluminación y eficiencia involucraron en primera instancia, la publicación de la Norma Oficial Mexicana (NOM) de Eficiencia Energética de Lámparas para Uso General (NOM-028) cuyo objetivo se enfocaba en el establecimiento de la eficiencia mínima de las lámparas de uso general para todos los sectores de la sociedad con base en el presentación de un calendario escalonado de aumento en la eficiencia energética de las lámparas. en concreto, los focos incandescentes de ciertas potencias y las lámparas fluorescentes compactas autobalastradas (LFCA) de baja eficiencia se dejarían de producir y de comercializar debido a la relación de eficiencia lumínica y de consumo de energía eléctrica, y en segundo lugar, el Programa del gobierno mexicano, Ahórrate una luz, permitió el acceso a los habitantes de las comunidades rurales, poblaciones menores a 100 000 habitantes, el intercambio de focos incandescentes por tecnología de LFCA para el ahorro en el consumo de electricidad [40].

El gobierno mexicano a través de la Estrategia Nacional para la Implementación de la Agenda 2030 [41] ha propuesto los lineamientos generales respecto a la energía en el país, el objetivo para el desarrollo sostenible número 7 promueve el acceso a una energía asequible, fiable, sostenible y moderna para todas y todos. Las estrategias con las cuales se buscará el cumplimiento de este

2.1. LA IMPORTANCIA DE LA ILUMINACIÓN ARTIFICIAL Y EL CONSUMO DE ENERGÍA ELÉCTRICA ASOCIADO.

objetivo involucrarán el cambio en la matriz energética nacional, el mejoramiento de las empresas productoras del Estado, la incorporación de nuevas tecnologías en toda la cadena energética para la búsqueda de mayores eficiencias y la aplicación de los puntos anteriores en entornos social y ambientalmente responsables. La meta global de duplicar la tasa mundial de mejora de la eficiencia energética muestra las directrices para la disminución en la intensidad de consumo final de energía(kilojoule consumido/peso del PIB), con un pronóstico de disminución anual para el periodo 2016-2030 de 1.9% y para el periodo de 2031-2050 de 3.7%; en el caso del sector residencial, el ahorro con esa tasa de disminución, representaría un valor de 756.6 PJ [41]. La aplicación de diversas políticas públicas y programas relacionados con la eficiencia energética en el consumo final de energía eléctrica promueven nuevos financiamientos e incentivos en el uso de nuevas tecnologías más eficientes tanto en el sector público como en el privado; el sector residencial es una muestra clara en la aplicación de estos programas. Los datos del Instituto Nacional de Estadística y Geografía(INEGI) [4] mostraron que para 2018 la disponibilidad de focos eficientes LFC o LED en los hogares mexicanos fue de 84% como resultado de los Programas de Sustitución de focos incandescentes por LFC llamados, Luz Sustentable y Ahórrate una luz. El primero tuvo beneficios al entregar 45.8 millones de LFC [42] y el segundo con una entrega de 40 millones de LFC a poblaciones de menos de 100 000 habitantes que no fueron beneficiadas con el programa anterior y en acompañamiento de la norma mexicana NOM-028-ENER-2010 acerca de la prohibición de tecnologías de iluminación de baja eficiencia [43]. En suma, para el caso de la iluminación artificial en el sector residencial de México, la incorporación de nuevas tecnologías con mayor eficiencia y las políticas públicas para su aplicación, en correspondencia con los objetivos nacionales e internacionales de ahorro en el consumo de energía eléctrica, han permitido la reducción de la demanda de electricidad mediante el ahorro por parte del usuario final. Sin embargo, la menor integración en el sector energético primario, tanto en la adhesión de nuevas tecnologías como en: el seguimiento de las políticas públicas y programas gubernamentales, no permitirán el alcance de las metas programadas en el aumento de eficiencia, la reducción de la intensidad energética, los ahorros provenientes de los puntos anteriores y la reducción de emisiones y gases de efecto invernadero al ambiente [30].

2.2. El ser humano y la iluminación artificial

La iluminación artificial se ha convertido en una herramienta esencial en el desarrollo de la vida moderna de la sociedad, ya que ha permitido extender los horarios de las actividades económicas y sociales aún en ausencia de luz natural, por otra parte, su uso en la vida cotidiana en distintas formas, desde el uso de la iluminación por sí misma hasta el uso de dispositivos emisores de luz como láseres, lámparas especializadas o los monitores de distintos equipos, ha propiciado que la demanda de la sociedad por energía relacionada con iluminación ha aumentado.

2.2.1. Naturaleza de la luz

La disponibilidad de luz natural históricamente ha determinado las actividades del ser humano, la relación existente entre la ausencia o no de luz y el proceso que se realiza ha permitido el desarrollo diario de la presencia humana en el planeta. Nuestro crecimiento está íntimamente ligado a los procesos naturales de la luz, y nuestras actividades estaban vinculaban al proceso del día y la noche. El cambio tecnológico ocurrido a partir de la incorporación de la iluminación artificial con base en energía eléctrica supone un acercamiento a las características proporcionadas por la luz natural, y una ampliación en el horario de las actividades humanas, debido a que no nos encontramos sujetos al proceso natural diario de iluminación.

La luz como fenómeno físico ha intrigado al ser humano desde que se tiene registro, las preguntas de ¿ cómo es qué vemos ? y ¿ por qué vemos lo qué vemos? han estado presentes a lo largo de la historia. El primer momento para entender estas preguntas es conocer ¿ qué es la luz ?, actualmente se sabe que la luz natural es un fenómeno físico cuantificable y medible, y determina inherentemente como percibimos los objetos que observamos. Históricamente se pensaba con tres enfoques distintos acerca de naturaleza de la luz; en un primer momento, se conceptualizaba como un fenómeno generado por los ojos mismos, es decir, la representación de los objetos vistos era resultado de la luz que emitían los ojos a través de rayos; un segundo enfoque, que proponía la emisión de pequeñas partículas por parte de los objetos denominadas átomos (indivisible en griego), y finalmente, se teorizaba acerca de cierta fuente de luz natural y que la representación de los objetos era el reflejo de esta luz [44]. La teoría de la emisión de luz a través de las cavidades oculares hacia los objetos percibidos tomó relevancia con el paso del tiempo, principalmente porque era apoyada por filósofos como Aristóteles (384-322 A.C.) que proponía su demostración con base en que si la emisión de la luz proviniera de los objetos entonces podríamos verlos en la obscuridad, no obstante que esta prueba podría aplicarse a ambas hipótesis, la adopción de la idea de la generación de luz a través de los ojos persistió como muestra de pensamiento filosófico de la época. Posteriores descubrimientos son parte de la historia en nuestro conocimiento acerca de la naturaleza de la luz, la teoría de los rayos emitidos continuo su marcha durante el primer milenio de nuestra era, e incluso cierto reconocimiento al relacionar esta teoría con nuevos descubrimientos de la anatomía humana, Galeno (129-199 D.C.) propuso que el nervio óptico era el encargado de transmitir los *espíritus de las cosas* desde el cerebro hasta los ojos y posteriormente proyectarlos en el aire y en las cosas que observamos. El descubrimiento de funciones de la óptica ocular como el que las imágenes se provectan directamente en los ojos y que las imágenes son invertidas por el ojo para enseguida ser enfocadas por la retina se atribuyen a Leonardo Da Vinci (1452-1519) y a Johanees Kepler (1571-1630), respectivamente [44]; asimismo, estudios realizados por Francesco Grimaldi (1618-1663) sobre la naturaleza de la luz y la definición del concepto de la difracción [45].

La idea de la generación de rayos emisores de luz por parte de los ojos humanos empezó a perder su carácter descriptivo sobre el fenómeno de la visión y surgieron nuevas teorías sobre la naturaleza de la luz. En un sentido, Sir Issac Newton (1642-1727) fue el promotor principal de la teoría sobre la naturaleza de la luz considerándola como una partícula, es decir, que la luz se encontraba formada por pequeñas partículas que vibraban y se movían en líneas rectas a través del éter. En otro sentido, Christiaan Huygens (1629-1695) propuso la naturaleza ondulatoria de la luz, que explica la emisión de ésta, de forma similar a la transmisión del sonido a través del aire o el agua, mediante ondas en un medio de transporte, en este caso se consideró el éter, sin embargo, esta teoría no lograba explicar el fenómeno de la polarización de la luz como resultado de que consideraba ondas longitudinales en la misma dirección que la propagación de la luz. Al igual que la teoría apoyada por Aristóteles, la teoría corpuscular impulsada por el enorme reconocimiento de Newton y la falta de comprobación de la teoría de Huygens propició la aceptación de su teoría

hasta finales del siglo XVIII hasta la realización de nuevos experimentos respecto a la naturaleza de la luz, su posterior comprobación y generación de nuevas teorías [44].

Los primeros experimentos relacionados con el descubrimiento de la naturaleza ondulatoria de la luz están vinculados a los fenómenos de difracción e interferencia. Los resultados recientes muestran que la difracción experimentada por la luz no es percibida por el ojo humano debido a la velocidad de ésta y la diferencia de escalas entre las longitudes de onda del espectro visible de la luz y los objetos sobre los que difracta en el mundo cotidiano, sin embargo, si se considerara una naturaleza de la luz solamente de carácter corpuscular, el fenómeno de difracción no se apreciaría. Además, la confirmación del fenómeno de interferencia de la luz está demostrado a partir de la cancelación o del reforzamiento de las ondas [45]. El médico Ernest Young (1773-1829) fue el pionero en los experimentos relacionados con la difracción e interferencia de la luz, a partir de observaciones en el ojo humano determinó el cambio en el cristalino con el objetivo de enfocar las imágenes, lo que denominó como el acomodamiento del cristalino, además de demostrar que el ojo humano discierne tres colores primarios y genera todos los demás con base en éstos; a partir de estas observaciones, se interesó en la naturaleza propia de la luz e ideó un experimento en el que dos haces de luz de la misma longitud de onda se hacían pasar a través de una pantalla con ranuras muy finas para focalizar estos haces y verificar el comportamiento en otra pantalla posterior. El resultado del experimento mostró manchas de luz más brillantes que los haces originales y patrones de interferencia alternados en la segunda pantalla, por lo tanto, concluvó que este comportamiento únicamente puede deberse a una naturaleza ondulatoria, debido a la interferencia constructiva e interferencia destructiva mostrando el refuerzo y la eliminación de las fases de las ondas de luz, respectivamente; así como demostrar la difracción de la luz a través de los orificios y su acumulación en la segunda pantalla. Además, con experimentos posteriores calculó los colores que corresponden a distintas longitudes de onda [45].

El descubrimiento posterior de la luz infrarroja por parte Friedrich Wilhelm Herschel (1738-1822) y de la luz ultravioleta por parte de Johann Ritter (1776-1810) de la luz solar, ampliaron el espectro electromagnético; por otra parte, Young dio otro pasó hacia delante en la confirmación de la naturaleza ondulatoria de la luz, propuso que las ondas no son longitudinales respecto al sentido de la propagación, como lo había propuesto Huygeens, sino que deberían ser transversales a la propagación, pudiendo de esta forma explicar el fenómeno de polarización de la luz. En el mismo sentido Augustin-Jean Fresnel (1788-1827) realizó los cálculos matemáticos sobre la naturaleza ondulatoria de la luz, iniciados por Huygens, y comprobados experimentalmente por Young. El siguiente avance respecto al conocimiento de la luz fue el descubrimiento de su naturaleza electromagnética. Diversos estudios en el campo de la electricidad permitieron vincular los campos eléctricos y magnéticos, experimentos que mostraban como la corriente eléctrica generaba un campo magnético y según la dirección de la corriente se generaba un campo magnético de distinta polaridad, gran parte de estos experimentos fueron realizados por André-Marie Ampère (1775-1836). A partir de estos experimentos Michael Faraday (1791-1867) y James Clerk Maxwell (1831-18679) contribuyeron al hallazgo de la naturaleza electromagnética de la luz [45]. La corroboración de los experimentos de Faraday y la posterior generación de la teoría con bases matemáticas por parte de Maxwell, se llevó a cabo por Heinrich Rudolf Hertz (1857-1894) al realizar un experimento de laboratorio donde pudo transmitir información entre dos dispositivos con el uso de ondas electromagnéticas, así como de descubrir el efecto fotoeléctrico; se había descubierto una variedad de ondas electromagnéticas con sus respectivas longitudes de onda, desde los rayos X descubiertos por William Conrad Röntgen (1845-1923) en 1895 y hasta las ondas de radio popularizadas por Gugliemo Marconi (1874-1937); asimismo, el espectro visible se encontraba dentro de este conjunto. El enorme aporte generado por las investigaciones anteriores y muchas otras se condensa en la idea de que la luz tiene naturaleza electromagnética; es decir, está compuesta por campos eléctricos y magnéticos perpendiculares entre sí y perpendiculares a la dirección de la propagación; además de que requiere un espacio tridimensional para la propagación de estas ondas transversales [44,45]. En la figura 2.4 se muestra la naturaleza de onda de la luz.



Figura 2.4. Comportamiento ondulatorio de la luz. Tomado de Pixabay [5]

El descubrimiento por parte de Hertz del efecto fotoeléctrico inauguró un nuevo momento en la descripción de la naturaleza de la luz. El experimento realizado por Hertz mostraba características de la luz que la teoría ondulatoria no podía explicar, como que ciertas longitudes de onda sólo causaban un aumento o disminución en la cantidad de emisión de electrones y que esta cantidad de electrones estaba relacionada con la intensidad de la luz emitida; sin embargo, la energía medida en los electrones no dependía de la cantidad de estos [44]. La teoría ondulatoria de la luz predecía que ante el aumento de la intensidad de luz emitida hacia un metal se alcanzaría cierto punto donde los electrones se expulsarían como consecuencia del incremento de las vibraciones en el metal debido a la luz; los experimentos realizados comprobaban esta hipótesis, sin embargo, al provocar una reducción en la intensidad de luz, la energía medida no disminuía, sólo disminuía la cantidad de electrones que se desprendían del metal, por tanto, las predicciones del fenómeno a partir de la teoría ondulatoria de la luz no se verificaban [44]. Algunos experimentos anteriores al descubrimiento del efecto fotoeléctrico fundaron las bases para su posterior explicación, inicialmente los estudios acerca del cuerpo negro por parte de Gustav Kirchhoff (1824-1887) en donde relacionaba la energía electromagnética contenida en una cavidad con todas las longitudes de onda y únicamente como función de la temperatura del cuerpo, provocaron la búsqueda de la función entre las distintas frecuencias del espectro electromagnético y la temperatura de cualquier cuerpo, la solución a este problema inauguró una nueva época en la historia de la física [45].

La nueva teoría presentada por Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947) en 1900 mostraba explicaciones respecto al cuerpo negro, sobre la base de las teorías de Wilhelm Wien (1864-1928) y John W. Strutt barón de Rayleigh (1842-1919) con relación al mismo tema aunque sólo explicaban el fenómeno en el rango de altas frecuencias y en el rango de bajas frecuencias del cuerpo negro, respectivamente; en contraste, la nueva teoría de Planck era consistente con todas las frecuencias conocidas en la época y a todas las temperaturas. No obstante, la derivación de esta nueva teoría implicó el desarrollo de nuevos postulados no considerados en la física clásica, por una parte, hubo que establecer el no determinismo de la segunda ley de la termodinámica y aplicar un enfoque estadístico como el desarrollado por Ludwing Boltzmann (1844-1906), y por otra, el cambio del principio fundamental de que la radiación puede contener cualquier cantidad de energía. La teoría presentada por Planck consistía en que la energía de la radiación en cada una de las longitudes de onda está distribuida en paquetes indivisibles, denominadas por él como cuantos de energía. Así, la energía de radiación considerada como un continuo en la teoría clásica pasaba a una radiación discreta conformada por estos cuantos de energía en función a la frecuencia de la radiación. Otro paso adelante durante las primeras décadas del siglo XX en el conocimiento del fenómeno de la luz como onda y partícula fue, al igual que Planck, lo que Albert Einstein (1879-1955) propuso como la naturaleza corpuscular de la luz en adición a su comportamiento ondulatorio con base en sus escritos de física estadística y en la búsqueda de una teoría que explicara comportamientos como los encontrados en el estudio del cuerpo negro, sin embargo, la nueva teoría desarrollada por ambos investigadores no tuvo reconocimiento inmediato [45].

La confirmación de la teoría de la naturaleza corpuscular de la luz se alcanzó con la descripción por parte de Einstein del efecto fotoeléctrico, descubierto por Hertz, donde la cantidad de luz emitida hacia un cuerpo metálico provoca la remoción de los electrones de los átomos, así como que, la energía contenida en los electrones es función de la longitud de onda y de la intensidad de la luz pero en cantidades discretas. Einstein brindó una explicación de la naturaleza en cuantos de energía de la luz con base en las proposiciones elaboradas por Planck, el desarrollo de la teoría cuántica de la luz permitía englobar los resultados experimentales obtenidos hasta esta fecha. Finalmente, otros descubrimientos y teorías que complementaron los hallazgos de Einstein se dieron a lo largo de la primera mitad del siglo XX, la presentación y adopción del concepto del fotón, introducido por Gilbert N. Lewis (1875-1946), o el uso de la nueva teoría cuántica para la descripción de las partículas subatómicas son prueba de esto; no obstante, a pesar de que la concepción de la naturaleza en general, incluida la luz, recibió una explicación congruente y certera, Einstein consideraba que este no determinismo propio de las teorías estadísticas no brindaba una explicación exhaustiva de lo que es la realidad, que solamente era un paso para la búsqueda y final encuentro de una teoría unificadora y determinista que englobara el conocimiento completo de nuestra realidad [45].

En suma, la naturaleza de la luz ha cambiado desde sus primeras explicaciones como un fenómeno generado por los ojos o un fenómeno generado por la emisión propia de los objetos hasta el descubrimiento de la luz como suceso ajeno a los seres humanos y la representación de los objetos como resultado de los procesos de trasmisión, reflectancia y absorción de la luz, su posterior captación por el ojo humano y la abstracción por el cerebro. En específico, a lo largo de los últimos siglos hemos descubierto que la luz posee características no perceptibles al ojo mediante el descubrimiento de la luz infrarroja y ultravioleta; en un momento posterior, que la luz es un fenómeno ondulatorio y posee distintas longitudes de ondas relacionadas con los colores visibles al ojo humano, así como al resto de frecuencias; en subsecuentes descubrimientos, que la luz posee características electromagnéticas que le otorgan propiedades de ondas transversales entre los campos magnéticos y eléctricos que se retroalimentan, además de mantenerse estos dos últimos perpendiculares a la dirección de la propagación y por tanto, no requerir de un medio como el éter para su transporte; ulteriormente, el descubrimiento de distintas longitudes de banda que abarcan desde las más altas frecuencias como los rayos gamma hasta las frecuencias más bajas como las ondas de radio, y por último, la ruptura con la física clásica al descubrirse la naturaleza discreta y estadística de la radiación a través de cuantos de energía. En la actualidad se describe a la luz como un fenómeno vibratorio, un fenómeno electromagnético que se retroalimenta, por una parte genera vibraciones eléctricas que a su vez generan vibraciones magnéticas y por otra, estas vibraciones magnéticas generan a su vez vibraciones eléctricas más adelante, por lo que mediante este mecanismo la luz no necesita de medio alguno para su propagación [45]. El fenómeno de la luz presenta características corpusculares y de onda, de campo electromagnético cuantizado; no obstante, la teoría cuántica de la luz sólo permite una descripción parcial de la naturaleza de la luz; los avances en el conocimiento de la luz has permanecido sin mayores cambios desde los descubrimientos de principios del siglo pasado, ojalá durante este siglo en proceso se alcance una nueva etapa en la descripción del fenómeno físico al que llamamos luz.

2.2.2. El espectro electromagnético

La formación del espectro electromagnético es el conjunto de ondas de distintas longitudes o frecuencias con relación a la radiación electromagnética característica de cada tipo de onda. Este espectro interactúa de distintas maneras dependiendo del material con el que lo hace, estos cambios determinan diversas características químicas y físicas de los materiales debido a las interacciones provocados entre las ondas y su comportamiento frente al material [46]. El espectro electromagnético tiene distintas interacciones frente a los materiales con los que colisiona durante su transmisión en el espacio. Los fenómenos de interacción entre la luz y la materia están determinados por sus características de onda y de partícula; mientras que, la propagación en el espacio hacia los distintos materiales está descrita por su naturaleza de onda, por otra parte, la interacción con la materia se describe con base en su consideración como partícula a través de la física cuántica [47]. Los procesos relacionados entre los distintos objetos y el espectro electromagnético involucran fenómenos como: la transmisión de la luz a través de un material que permite pasar la mayor parte de ésta como un vidrio; la refracción de la luz solar en un prisma y la separación en los distintos colores del espectro visible; la difracción de la luz al chocar con un borde del material y provocar cambios en la dirección e intensidad; la absorción del espectro electromagnético por parte de las hojas de las plantas y su posterior transformación en alimento mediante un proceso fotoquímico (fotosíntesis); la emisión de radiación electromagnética, posterior a la absorción de energía del espectro, como resultado de la transición dentro de los niveles de energía en un material fotoluminiscente; la reflexión con el mismo ángulo en el caso de superficies pulidas como la luz de una linterna en un espejo, y la reflexión difusa en superficies rugosas que reflejan la luz en distintos ángulos como la luz solar y las partículas suspendidas en el aire.

Las magnitudes que caracterizan al espectro electromagnético y la radiación contenida en éste son la energía del fotón E, la frecuencia f y la longitud de la onda λ ; las unidades en el Sistema Internacional correspondientes a las magnitudes anteriores son el joule [J], el hertz [Hz] (número de ciclos por segundo) y el metro [m], respectivamente. La relación entre estas magnitudes se muestra en la ecuación 2.1, donde la energía del fotón E es directamente proporcional a la frecuencia de la onda ν y la constante de proporcionalidad h es la constante de Planck, esta relación fue formulada por Albert Einstein durante el desarrollo de la teoría de la cuantización de la luz y el efecto fotoeléctrico. Por otra parte, la relación entre la frecuencia de la onda f y la longitud de onda λ es de carácter inverso y la constante de proporcionalidad es la constante de la velocidad de la luz c, la relación se muestra en la ecuación 2.2. La correlación anterior nos permite vincular la cantidad de energía del fotón con la longitud de onda, mostrando una proporcionalidad inversa entre la energía del fotón y su longitud de onda, esta relación se muestra en la ecuación 2.3.

$$E = h\nu \tag{2.1}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \tag{2.2}$$

$$E = \frac{hc}{\lambda} \tag{2.3}$$

donde:
$$E =$$
 energía del fotón $[=]$ J
 $\nu =$ frecuencia de la onda $[=]$ Hz
 $\lambda =$ longitud de la onda $[=]$ m
 $h = 6.626x10^{-34}$ $[=]$ $J \cdot s$
 $c = 299792456$ $[=]$ $\frac{m}{s}$

30

Las diversas frecuencias o longitudes de onda determinan la energía contenida en cada una de las distintas ondas dentro del espectro electromagnético; por ejemplo, las frecuencias en promedio de las ondas de radio poseen valores de decenas de kilohertz (1 $kHz = 1.0 \times 10^3 Hz$) y longitudes de onda de decenas de kilómetros, es decir, decenas de miles de ciclos por segundo en crestas de ondas separadas por alrededor de decenas de kilómetros. Por otra parte, los rayos Gamma tienen frecuencias medidas promedio de zetta-hertz (ZettaHz, 1 ZettaHz = 1.0×10^{21} Hz) y longitudes de onda de decenas de femtómetros (1 $femtómetro = 1.0 \times 10^{-15} metro$), incluso se han detectado rayos de este tipo con frecuencias de $10^{35}Hz$ $(4.0 \times 10^{20} eV)$ [47]. La energía contenida en las ondas de radio tiene un valor cercano a $1.0 \times 10^{-6} eV$ por lo que se muestra como una energía de baja cantidad; en contraste, los valores de la energía para el caso de los rayos Gamma se encuentran en cantidades entre 1.0×10^6 y $1.0 \times 10^9 eV$ de energía. El resto de las frecuencias, longitudes de onda y cantidad de energía de las demás ondas electromagnéticas se encuentran en el intervalo formado por estos dos tipos de ondas electromagnéticas. La cantidad de radiación electromagnética, así como, los intervalos de las frecuencias y longitudes de onda para las distintas ondas se muestran en la tabla 2.2 en forma ascendente respecto a la longitud de onda y de manera inversa para la frecuencia. La energía de la radiación electromagnética está presentada en unidades de electrón-volt (eV) en lugar de utilizarse joules (J) debido a la practicidad para el análisis de esta magnitud.

Tabla 2.1.	Espectro	electromagnético	con	intervalos	de	frecuencia	у	longitud	de	e ond	a
------------	----------	------------------	----------------------	------------	---------------------	------------	---	----------	----	-------	---

Longitud de onda	Frecuencia	Intervalo (fronteras no definidas)	Longitud de onda $[m]$	Frecuencia $[Hz]$	Energía $[eV]$
Baja	Alta	Radiación gamma	<1.0E-11	>3.0E+19	(1.0E+06, 1.0E+09)
\downarrow	\uparrow	Radiación de rayos X	(1.0E-09, 1.0E-11)	(3.0E+17, 3.0E+19)	$1.0E{+}03$
\downarrow	\uparrow	Radiación de ultravioleta	(4.0E-07, 1.0E-09)	(7.5E+14, 3.0E+17)	(1.0E00, 1.0E+03)
\downarrow	\uparrow	Radiación visible	(7.0E-07, 4.0E-07)	(4.3E+14, 7.5E+14)	1.0E00
\downarrow	\uparrow	Radiación infrarroja	(1.0E-05, 7.0E-07)	(3.0E+12, 4.3E+14)	(1E-03, 1.0E00)
\downarrow	\uparrow	Radiación de microondas	(1.0E-02, 1.0E-05)	(3.0E+09, 3.0E+12)	(1E-06, 1E-03)
Alta	Baja	Ondas de radio	> 1.0 E-02	<3.0E+09	$<\!\!1\text{E-}06$

la letra E representa $\times 10$ elevado al exponente del lado derecho

Adaptada de Manickavasagan, 2014 [46] y datos de Smith, 2007 [47]

La luz visible para el ojo humano abarca aproximadamente un octavo del espectro electromagnético [47]; en una longitud de onda entre los 380 nanómetros (nm) o frecuencia de 8.0×10^{14} Hz donde se percibe el color violeta y hasta unos 780 nm o frecuencia de 4.0×10^{14} Hz para la percepción del color rojo, aproximadamente. Los rangos de los colores del espectro visible, a pesar

de encontrarse en un continuo, pueden segmentarse como una aproximación en: un rango de 380 a 427 nm para el color violeta, un segmento de 427 a 476 nm para el color azul, un intervalo de 476 a 497 nm para el color cian, un rango de 497 a 570 nm para el color verde, un segmento de 570 a 581 nm para el color amarillo, un intervalo de 581 a 618 nm para el color naranja y una sección de 618 a 780 nm para el color rojo. La percepción de estos colores del espectro visible por parte del ojo humano se relaciona directamente con la longitud de onda de cada color, es decir, a cada color le corresponde una longitud de onda específica y el proceso en el ojo como en el cerebro son los encargados de asignar un cierto color a cada frecuencia. Habrá que notar que para las bandas de los colores violeta, azul y naranja el tamaño del intervalo se aproxima a los 44 nm cada uno; mientras que se tienen unos mínimos en los segmentos de los colores cian y amarillo, de 21 nm y 11 nm, respectivamente. Además, se tienen valores máximos en los rangos del color verde de 73 nm y del color rojo de 162 nm. La figura 2.5 muestra los distintos tipos de ondas que conforman el espectro electromagnético. La definición del espectro visible y las ondas anteriores y posteriores a éste, están relacionados con la visión humana; por una parte, el espectro infrarrojo se encuentra más allá de los 780 nm que los humanos somos capaces de distinguir como color rojo, y en el lado contrario, la radiación por encima del color violeta, en 380 nm, se denomina espectro ultravioleta. No obstante, este tipo de radiaciones pueden ser percibidas por otros animales como es el caso de algunos insectos que distinguen la radiación ultravioleta proveniente de la reflexión en las flores, y en el proceso de visión de felinos y reptiles que percatan la radiación infrarroja.

					Es	pect	ro v	isibl	e po	or el	ojo	hun	nand	o (Lu	.ız)				I m fu			
		40	0 nm	4	450 n	m	500	nm	155	0 nm	1	600 ni	m l	650	nm	170	0 nm	7	1011 50 r	m)	
	Rayos cosmico	Rayo s gam	na ma		Rayos	x	Ultra	UV- C/B/A violeta		Infram	ojo	Rad	ar licroond	u	HF VHF	Onda Rac	One corta lio	la media Onda lan	ga	Frecuen extrema baja	cia sdament	te
	1 fm		1 pm		1 🗼	1 nm			1 µm			1 mm	1 cm		1 m			1 km			1 Mm	
Longitud de onda (m)	10 ⁻¹⁵ 10 ⁻¹	10-13	10 ⁻¹²	10-11	10 ⁻¹⁰	10-9	10-8	107	10-6	10-5	10-4	10-3	10-2	10-1	100	10 ¹	10 ²	10 ³	104	105	106	107
Frecuencia (Hz)	10 ²³ 10	22 10 ²¹ (1 Zetta	10 ²⁰ a-Hz)	10 ¹⁹	10 ¹⁸ (1 E×a	10 ¹⁷ Hz)	10 ¹⁶	10 ¹⁵ (1 Peta	10 ¹⁴ a-Hz)	10 ¹³	10 ¹² (1 Tera	10 ¹¹ -Hz)	1010	10 ⁹ (1 Giga	10 ⁸ a-Hz)	107	10 ⁶ (1 Meg	10 ⁵ a-Hz)	104	10 ³ (1 Kilo	10 ² -Hz)	

Figura 2.5. Espectro electromagnético. Tomado de Wikimedia Commons [6]

El fenómeno de la luz visible ha determinado la percepción de los objetos por el ojo, ocurre como resultado de la interacción entre la luz y la materia misma. La incidencia de la luz visible sobre los objetos define el color de los mismos debido a los procesos de absorción y reflectancia de ciertas longitudes de onda. El color de los objetos no se emite desde el propio objeto, sino como consecuencia de las longitudes de ondas reflejadas al exponerse a la luz blanca; por ejemplo, un objeto que a la vista es de color rojo, adquiere este color porque absorbe todas las longitudes de onda que no corresponden al color rojo y refleja la longitud de onda correspondiente al rojo. Sin embargo, el proceso de visión no solamente involucra el proceso de la luz y los objetos, sino también de la percepción a través de las distintas partes del ojo, la posterior transferencia mediante impulsos electroquímicos de células especializadas y por último, la abstracción de las imágenes en el cerebro. Por lo tanto, el proceso de visión humana implica tanto el fenómeno físico entre la parte visible del espectro electromagnético y la materia, así como, la transformación de este estímulo en las imágenes que los ojos perciben y el cerebro abstrae.

2.2.3. El ojo humano y la luz

La percepción de los objetos a través de la luz visible está relacionada con la evolución de las células del sistema ocular y a las características propias de la parte visible del espectro electromagnético. Por lo tanto, la generación de luz artificial se vincula al diseño de fuentes de calidad y eficiencia comparadas con la luz solar y a la percepción de los objetos por el ojo humano y su posterior representación abstracta en el cerebro que ésta estimula. Las características de la luz que únicamente se relacionan con la naturaleza misma de ésta son la actinometría y la radiometría, en cambio, la fotometría y la colorimetría se basan en la interacción de la luz con el ojo humano [9]. La actinometría estudia el fenómeno de la luz en cuanto a su naturaleza como partícula, mientras que la radiometría la estudia con relación a su naturaleza como onda; como resultado de lo anterior, las cantidades medidas en la primera son expresadas con el número de fotones y en la segunda, con los joules de energía; además, se consideran mediciones por unidad de tiempo y por unidad de área en cada caso [48]. En particular, para el caso de la radiometría, las magnitudes medidas con respecto a la cantidad de luz por unidad de tiempo por unidad de área dan origen al concepto de irradiancia que mide la potencia de la luz por unidad de área, con unidades de watt por metro cuadrado (Wm^{-2}) , habrá que mencionar que estas mediciones sólo representan un punto en el tiempo, por lo que, en caso de requerirse mediciones a lo largo de un intervalo de tiempo es necesario integrar dichas medidas respecto a éste, dando como resultado el concepto de irradiación (en el caso de la irradiancia), que representa la cantidad de luz por unidad de tiempo por unidad área por día $(Wm^{-2}dia)$. Por otra parte, se origina la medición de cantidad de luz por unidad de tiempo por unidad de área y por unidad de ángulo sólido dando como resultado a la radiancia [48]. En contraste, las otras características representan el nexo entre la luz y el ojo humano, asimismo, el uso de las características anteriormente mencionadas; la fotometría se encarga de medir la respuesta del ojo humano a las distintas longitudes de onda de la luz en el espectro visible, es decir, el flujo luminoso de luz percibida por la óptica ocular, la unidad usada para correlacionar éstas características es el lumen, que representa la intensidad luminosa por unidad de ángulo sólido, 1 lumen = (1 candela) (1 estereorradián). En adición a las características entre luz y ojo humano, la colorimetría evalúa un estímulo arbitrario de luz y el color percibido por la óptica ocular, dependiendo de los fotoreceptores vinculados a la distancia corta, media o larga de la longitud de onda dentro del espectro visible, la medición de este fenómeno se conecta en específico con los procesos propios de percepción del color a nivel celular de los ojos humanos de una muestra de población saludable de observadores [9, 48].

El proceso de visión del ojo humano se lleva a cabo en las distintas partes del ojo, así como su posterior abstracción por parte del cerebro y sus células asociadas. Las medidas obtenidas a través de la fotometría suponen un observador estándar, es decir, un individuo imaginario que responde de manera precisa a las distintas longitudes de onda del espectro visible bajo ciertas circunstancias. Con el objetivo de tener una referencia promedio; este enfoque es requerido ya que al realizar mediciones sobre distintos individuos de la población se ha descubierto que se tienen diversos resultados con relación a la percepción en el espectro visible, sobretodo en su brillo y su sensación subjetiva en general [9]. El estudio de la colorimetría en cambio, permite obtener un sistema de medición del color debido a que los observadores no pueden distinguir, a través de la apariencia del objeto visto, la composición del espectro electromagnético que genera el color

	Actinometría	Radiometría	Fotometría
Cantidad de luz	Dosis de fotones Q_p	Energía radiante $Q_e \; [J]$	Energía luminosa $Q_v \ [lm \cdot s]$
Por unidad de tiempo	Flujo de fotones $P_p \ [fotones \ s^{-1}]$	Flujo radiante $P_e \; [W]$	Flujo luminoso $P_v \ [lm]$
Por unidad de tiempo y unidad de ángulo sólido	Intensidad de flujo de fotones $I_p \ [fotones \cdot s^{-1} \cdot sr^{-1}]$	Intensidad radiante $I_e \ [W^{.}sr^{-1}]$	Intensidad luminosa $I_v \ [lm sr^{-1}] = [cd]$
Por unidad de tiempo y unidad de área	Irradiancia de flujo de fotones $E_p \ [fotones \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}]$	Irradiancia $E_e \; [W \cdot m^{-2}]$	Iluminancia $E_v \ [lm \cdot m^{-2}] = [lux]$
Por unidad de tiempo, unidad de ángulo sólido y unidad de área	Radiancia de flujo de fotones $L_p [fotones \cdot s^{-1} \cdot sr^{-1} \cdot m^{-2}]$	Radiancia $L_e \ [W \cdot sr^{-1} \cdot m^{-2}]$	Luminancia $L_v \ [lm \cdot sr^{-1} \cdot m^{-2}] = [cd \cdot m^{-2}]$

 Tabla 2.2. Medición de la luz en distintos sistemas de medición

Adaptada de Shevell, 2003 [9]

percibido; distintas mezclas de radiaciones del espectro visible generan colores percibidos por el ojo humano como iguales, por lo tanto, el estudio de las interacciones entre estas radiaciones permite el entendimiento de cómo es que los observadores ven los colores como los ven. El uso de las mediciones acerca de la luz dependerán de la aplicación que se requiera estudiar, la utilización de valores relacionados a la actinometría, radiometría, fotometría o colorimetría se relacionará con el fenómeno de estudio, mientras en ciertos casos será necesario el estudio de la cantidad de fotones en el tiempo que llegan al ojo humano, o en otros casos lo que se precise sea la cantidad de flujo lumínico por área, como en el caso de la iluminación artificial; por lo tanto, las magnitudes y unidades correspondientes a estas mediciones de la luz con sus distintos parámetros se muestran en la tabla 2.2.

Las células responsables del proceso de visión dentro del ojo se relacionan con los colores que percibimos como resultado de las distintas longitudes de onda de la luz del espectro visible, el fenómeno de la visión en el ojo humano ocurre en un primer momento, a través de la entrada de luz por la cornea, que es una membrana transparente convexa respecto al ojo; en segundo lugar, la luz entrante se fija en el cristalino y se enfoca la imagen hacia la retina, y en un tercer paso, la retina, que está cubierta de las células receptoras de la luz, transmite la información por medio del nervio óptico hacia el cerebro [49]. El primer proceso entre el ojo humano y la luz es el que



Figura 2.6. Esquema de un ojo humano. Tomado de Wikimedia Commons [7]

se lleva a cabo mediante la córnea, la luz transmitida es filtrada y curvada por su superficie, este procedimiento provoca la entrada paralela y directa al fondo de la retina o en cambio, hacia la parte inferior de la retina dependiendo de la fuente de luz. Como fenómeno complementario, el cambio en el tamaño del iris del ojo permite la entrada de la cantidad necesaria de luz a la pupila con respecto a la cantidad disponible de emisión lumínica; posteriormente, la luz contenida en la pupila pasa al cristalino, que curva nuevamente la emisión lumínica y la enfoca con respecto a la distancia entre el ojo y el objeto percibido, y por último, la luz enfocada y curvada pasa a la retina donde células fotosensibles especializadas atrapan la emisión restante y se encargan de transformar el impulso luminoso en un impulso eléctrico hacia el nervio óptico mediante el cambio en químicos fotosensibles que modifican la forma de las células al recibir luz [44]. Las partes del ojo mencionadas en el proceso de visión por parte de los seres humanos se aprecian en la figura 2.6.

Las principales células receptoras de las distintas longitudes de onda de la luz son los conos y los bastones, nombrados así por su forma, y las melanopsinas, de reciente descubrimiento. La percepción de los objetos percatados por el ojo evolucionó con base en estas células diferenciadoras de los colores y la cantidad de luz disponible en el ambiente, desde medios obscuros y acuosos, hasta el actual, fuera del agua y con una disponibilidad alta de luz natural [44]. Las diferencias presentes entre conos y bastones son que mientras para los primeros, los colores son percibidos por

células fotosensibles de corta, media y larga longitud de onda, y los colores vistos son azul, verdeamarillo y anaranjado-rojo, respectivamente. En contraste, para los bastones, los colores no son percibidos con diferenciación en todo el espectro visible; no obstante, son responsables en conjunto de la percepción visual. Por otra parte, los bastones permiten la visión de objetos con una reducida cantidad de luz y un proceso de reconocimiento y discriminación de éstos; por lo tanto, en estas condiciones al ojo humano no le es posible distinguir los colores y nuestra percepción respecto al color de los objetos es reducida o prácticamente nula [48]. La figura 2.7 muestra las distintas distribuciones de la absorbancia normalizada de las diferentes células de los ojos en función de la longitud de onda y su color correspondiente. Los conos receptores de longitudes de onda corta son los responsables de la percepción del color violeta y azul, con respuesta máxima de 420 nm; los conos receptores de color amarillo y verde perciben longitudes de onda media con máximo en 534 nm; la percepción de los colores naranjas y rojos se lleva a cabo por las células adaptadas para transformar las longitudes de onda largas con máximo en 564 nm en la absorbancia de estos colores, y por último, los bastones muestran un máximo en una longitud de onda de 498 nm y una distribución a lo largo del espectro visible, lo que muestra la función de estas células para la percepción de la luz visible a pesar de que no se diferencie color alguno. La percepción de los distintos colores del espectro visible se realiza con base en la captación de estos tres colores por parte de las distintas células del ojo humano, asimismo con relación a la cantidad de luz disponible en el ambiente.

Las distintas cantidades de luz disponibles en el ambiente determinan ciertos regímenes de percepción de la luz por parte del ojo humano. En primer lugar, el régimen dominado por una mínima cantidad de luz y percibido en su mayoría por los bastones se denomina régimen escotópico; en segunda instancia, el régimen mesópico es caracterizado por una cantidad reducida de luz, como luz artificial en exteriores, donde se adquiere una percepción reducida de los colores de los objetos, las células encargadas de la visión en este régimen son los conos y los bastones en conjunto, y por último, el régimen propio a la mayor cantidad de luz disponible es procesado por todos los conos y se denomina régimen fotónico, por lo tanto, las mediciones de la cantidad de luz están relacionadas intrínsecamente con este régimen de visión [48]. Respecto a esta situación y su relación con la



Figura 2.7. Espectro sensitivo de conos y bastones en función de la longitud de onda. Adaptado de Wikimedia Commons [8]

iluminación artificial se busca la generación de luz con menores contenidos de longitud de onda correspondiente a la luz azul, debido a que esta luz requiere una mayor adaptación en el proceso entre régimen escotópico y fotónico; en otras palabras, los bastones celulares necesitan un menor tiempo de transición al uso de los conos cuando la luz artificial posee características con mayor contenido de luz naranja o roja.

2.2.4. Estándares de medición

La relación entre las características propias de la luz visible y las células del ojo humano determinan distintos parámetros de medición debido a las diferentes percepciones de los observadores. Por lo tanto, el requerimiento de estándares de medición de un observador promedio es necesario para la cuantificación de estos procesos involucrados entre la luz visible y el ojo humano. Este observador estándar está basado en un individuo imaginario con un sistema visual con una sensibilidad espectral definida, habrá que mencionar que el resultado promedio de esta medición no considera variaciones en el brillo y la saturación de los colores que diversos observadores reales pueden percibir [9]. Las funciones utilizadas como parámetro, con base en la medición psicofísica fotométrica, el brillo de los estímulos y el umbral de visión en condiciones de obscuridad, están relacionadas con los distintos tipos de células de los ojos y el régimen de visión de cada uno de

éstas, además, de la luz disponible durante el proceso de visión. La función de la sensibilidad espectral del observador estándar, relacionada al régimen fotónico, es decir, a una cantidad de luz alta se denomina función fotónica de eficiencia luminosa y se denota por $V(\lambda)$. Por otra parte, la función definida para el régimen de baja luz, escotópico, se define como función escotópica de eficiencia luminosa, $V'(\lambda)$. Las funciones representadas se derivan de mediciones en los conos y en los bastones de los ojos para los regímenes de alta y baja luz, respectivamente. Las funciones principales para representar la visión del observador promedio son definidas por estándares de la Comisión Internacional de la Iluminación (CIE, por sus siglas en francés); las funciones para ambos regímenes son mostradas en la figura 2.8. Los estándares del observador promedio son normalizados en su nivel máximo a un valor de 1, que en el caso de la función fotónica es de 555 nm y para el caso de la función escotópica es de 507 nm. Históricamente, estas funciones fueron adoptadas por la CIE en 1924 y en 1951 para la función fotónica y para la escotópica, respectivamente [9]. Ambas funciones dependen de la longitud de onda como variable independiente dentro de la parte visible del espectro electromagnético; sin embargo, correciones posteriores propuestas por Judd en 1951 mostraron que la curva del observador estándar presentada por el CIE no correspondía a los valores medidos debajo de los 460 nm. Por lo tanto, La CIE determinó la ampliación a otra función de visión que representara las mediciones en el régimen escotópico, la función de visión definida como $Judd(10^{\circ})$ se muestra en la figura 2.8. La incorporación de la nueva función de eficiencia luminosa en el caso de la iluminación artificial no tuvo impacto en el uso inicial de la función de observador estándar del CIE, ya que los dispositivos lumínicos que funcionan debajo de esa longitud de onda (460 nm) sólo corresponden al uso de leds azules y sus posibles aplicaciones; por otra parte, los dispositivos de iluminación artificial funcionan en el régimen fotónico, el cual está por encima de esta longitud de onda en el caso de la iluminación en interiores. Contrariamente, en las aplicaciones de luz artificial para su uso en exteriores donde domina un ambiente oscuro pero con cierta cantidad de luz artificial, y por lo tanto, el uso del régimen mesópico (régimen intermedio entre régimen escotópico y fotónico) por parte del ojo humano, se ha planteado la modificación de la función de eficiencia lumínica, debido a que las mediciones fotométricas no corresponden en la realidad a la percepción del ojo humano, ya que se realizan con base en la función estándar del régimen fotónico propuesta por la CIE [50]; como consecuencia de lo anterior, no se obtiene un resultado confiable respecto a la iluminación necesaria para ciertas aplicaciones y un uso eficiente de la energía requerida durante su uso [51]. En adición a lo anterior, otros factores que no se toman en cuenta dentro de la función del observador estándar son la edad del observador, que disminuye la sensibilidad de la percepción respecto al aumento de edad; los observadores con problemas de visión por causa de las células encargadas de procesar a través de fotopigmentos la información hacia el cerebro, y finalmente, los distintos rangos de percepciones de los observadores dentro de los datos promedio de la función de sensibilidad espectral. No obstante, la importancia de las curvas del observador estándar de la CIE radica en que son la base para la conversión de cantidades radiométricas a cantidades fotométricas para su uso con relación a la luz y la percepción del ojo humano a pesar de las restricciones mencionadas anteriormente [50]; en particular, la función de sensibilidad espectral del régimen fotónico es la función que se utiliza internacionalmente como parámetro en los dispositivos comerciales de medición fotométrica relacionados con los estándares de seguridad y edificación con respecto a la iluminación artificial. [51].

El uso extendido de la función espectral fotónica ha permitido tener un estándar internacional como referencia a la iluminación artificial y los beneficios consecuentes a un parámetro comercial de producción y uso. Sin embargo, el uso indistinto de esta función ha propiciado la subutilización de las características y beneficios de la luz en algunas aplicaciones no representadas por esta función [51]. Al comparar las distribuciones promedio de los fotoreceptores de los ojos humanos y los máximos de absorbancia con la función espectral fotónica debe notarse que esta función envuelve las distribuciones correspondientes a los conos de media y larga longitud de onda responsables de los colores verde y rojo percibidos por el ojo humano; por lo tanto, esta función representa la contribución a la visión por parte de estos dos tipos de células, sin embargo, la representación de los conos de corta longitud de onda (color azul) y de los bastones, encargados de la visión en condiciones de poca luz, no están representadas por esta función [51]; asimismo, los dispositivos diseñados, los parámetros de construcción y seguridad con base en esta función $V(\lambda)$ son insensibles a la luz de corta longitud de onda percibida por la visión humana que en los nuevos entornos urbanos con iluminación artificial en exteriores es cada vez mas común. Los datos de las funciones



de distribución de eficiencia luminosa se muestran en el apéndice A.

Figura 2.8. Funciones de visión de eficiencia luminosa definidas por la CIE. Elaboración propia con datos de Shevell, 2003 [9]

Al igual que la representación de una función de eficiencia luminosa de un observador estándar, la CIE ha determinado un sistema colorimétrico para la medición del color con base en la caracterización de las distintas fuentes de luz que estimulan ciertas percepciones de color por parte de la visión del ojo humano. Cabe señalar que la medición fotométrica de la luz no considera las distintas combinaciones de longitudes de onda del espectro visible que puedan generar el mismo estímulo de color por parte del ojo; por tanto, la necesidad de generar un sistema de medida de estas diferentes longitudes de onda, así como, los colores relacionados a éstas, ya que, la percepción del color por parte del observador está influenciado además de las características propias del fenómeno de la luz visible, por factores como la distribución del espectro radiante en la retina, la luminancia, los colores circundantes y la adaptación propia del espectador [50].

El sistema colorimétrico de la CIE está basado bajo el supuesto de similitud de colores entre los observadores, es decir, las medidas de semejanza de color están fundamentadas en la sensación del observador para determinar el mismo color entre dos campos de visión distintos. Por lo tanto, se recurrió a la definición de funciones de similitud del color con base en los tres colores percibidos por las células de los ojos humanos y todas las combinaciones posibles a partir de éstos. Cabe señalar

que estas funciones no están basadas en mediciones obtenidas de la fisiología del ojo humano, como en el caso de las funciones de eficiencia luminosa; por el contrario, solamente son representaciones matemáticas de la percepción del color. La principal definición de las funciones de similitud de color expone que la sensibilidad espectral relativa del color requiere que todas las distribuciones de este espectro que sean percibidas como el mismo color se coloquen en la misma posición dentro del sistema colorimétrico de la CIE, asimismo, que cada distribución del espectro percibida como un color distinto ocupe una posición diferente dentro del sistema de color [50]. Además, estas funciones de similitud del color de la CIE están determinadas por un observador con visión sana, considerándolo como un observador estándar y tomando en cuenta los tres estímulos definidos por los tres colores que la visión humana usa como base para todos los colores. Históricamente, las funciones definidas por la CIE son la del observador estándar de 1931 con un campo central de visión de 2° y la función con un campo de 10°, en 1964 [50]. Al igual que las funciones de eficiencia luminosa, el aumento de los grados en el campo central de visión permitió la ampliación de las distribuciones hacia valores relacionados con menores longitudes de onda así como el aumento en el máximo de la distribución correspondiente al color azul, ya que se consideran valores relacionados a las células que responden a señales de cortas longitudes de onda. La figura 2.9 muestra las distribuciones $X(\lambda)$, $Y(\lambda)$ y $Z(\lambda)$ requeridas para la combinación de todos los colores con base en tres colores base, en este caso, azul, verde y rojo, relacionados con tamaño de longitud de onda corto, medio y largo, respectivamente.



Figura 2.9. Funciones de distribución de color de la CIE. Tomado de Wikimedia Commons [10]

La conformación de los valores del sistema de similitud de color de la CIE con base en las funciones de distribución de colores básicos dan como resultado el Diagrama de Cromaticidad de la CIE de 1931, el cual determina cada posible color a través de coordenadas x y y tomadas como convención. Los datos representados en el diagrama poseen una gran importancia para el estudio del color, ya que muestran la localización relativa de los colores; por ejemplo, como se muestra en la figura 2.10, la curva roja que define la frontera superior del diagrama muestra los colores puros que están relacionados con sólo una longitud de onda del espectro visible, desde una longitud de onda de 380 nm para el color púrpura, hasta una longitud de 700 nm para el color rojo y los colores intermedios dentro del espectro visible de la luz. Por otra parte, el punto señalizado con la letra E muestra el punto de menor color dentro de esta superficie y se denomina el punto de luz acromática y se encuentra posicionado en las coordenadas $(x, y) = (\frac{1}{3}, \frac{1}{3})$. Además, la frontera inferior del diagrama muestra una línea recta roja que representa los colores purpúreos con máxima saturación que se pueden obtener. Asimismo, el triángulo negro con vértices en las mezclas de colores azul, verde y rojo representa la zona donde pantallas de televisión y monitores pueden generar los colores que transmiten hacia la visión humana, habrá que notar que es una superficie menor a la cantidad de colores que el ojo humano puede percibir [52]. Finalmente, la curva roja dentro del diagrama se denomina la curva de cuerpo negro; la cual relaciona las coordenadas de cromaticidad de los objetos que tienen un comportamiento de cuerpo negro, es decir, la potencia de distribución espectral está en función solamente de la temperatura del cuerpo y regida por la ley de Planck.



Figura 2.10. Diagrama de cromaticidad del color de la CIE. Tomado de Wikimedia Commons [11]

El uso del diagrama de cromaticidad de la CIE permite la identificación de la posición relativa de los colores, asimismo, muestra la saturación y el matiz de los distintos tonos de los colores que el ojo humano es capaz de percibir. La saturación de los colores y su localización en el diagrama están vinculados a la referencia de mayor saturación, que es la frontera superior de la curva donde los colores dependen de sólo una longitud de onda y no tienen mezcla alguna de color blanco, y en caso contrario, a la de menor saturación de color que se encuentra en la dirección del punto de luz acromática o de ningún color. Por parte de las características respecto al matiz se muestra que tono de color es el predominante en relación con los colores espectrales, además de relacionarse con su nivel de saturación, por ejemplo, el tono de los colores rojo y rosa, es el mismo tono rojo, únicamente cambia el nivel de saturación de ambos, el rojo es un color más saturado de este mismo tono. La determinación de cualquier color dentro del diagrama posee ciertas características específicas relacionadas a sus coordenadas y a la longitud de onda predominante del color en cuestión, no obstante, esta combinación única de longitudes de onda de los colores internos del diagrama sólo implica los supuestos con los que el diagrama fue construido, es decir, como un color con ciertas coordenadas de cromaticidad coincidirá con otros colores que posean las mismas coordenadas de cromaticidad y no la apariencia real del color; por lo tanto, el sistema colorimétrico de la CIE únicamente presenta una referencia de un color aproximado al color que se percibirá. Por otra parte, el desarrollo teórico del diagrama y su falta de simetría no permite la correlación entre distintos colores y la distancia entre ellos (relación no lineal) [53], ya que el área de color verde es mucho mayor al área de color rojo debido a que se favorece la distribución en longitudes de onda largas por el ángulo central de visión utilizado [50]. Se han propuesto posteriores correcciones a este modelo de la CIE de 1931, sin embargo, su uso está ampliamente extendido. En particular, la industria de la iluminación, como consecuencia de lo anterior, ha desarrollado otros parámetros de medición, relacionados con el sistema colorimétrico de la CIE, que caracterizan las propiedades lumínicas de los dispositivos desarrollados: color de temperatura (CCT, por sus siglas en inglés) y el índice de reproducción cromática de la CIE (CRI, por sus siglas en inglés) [50].

La comparación existente entre la iluminación artificial blanca y la fuente principal de luz natural es inevitable, como consecuencia, la consideración del sol como un cuerpo negro permite evaluar esta relación entre los dos tipos de luz. La temperatura de color (CCT) es el parámetro utilizado en la industria de la iluminación para determinar el color de la luz emitida por una fuente. Este parámetro tiene como base la Ley de Planck correspondiente al cuerpo negro y la relación directamente proporcional existente entre la temperatura y la radiación que el cuerpo negro emite, al iniciar en un color rojo a una temperatura de alrededor de 1000 K, transitar a un color blanco en una temperatura de 5000 K y por último alcanzar una temperatura aproximada de 6000 K y emitir una luz azul [53]. Por lo tanto, sobre esta curva la apariencia del color y las coordenadas en el diagrama colorimétrico son equivalentes al color y a las coordenadas de un cuerpo negro que se encuentra a esa temperatura. La curva formada se encuentra dentro del diagrama colorimétrico de la CIE y se muestra en la figura 2.10. Para el caso de fuentes de iluminación artificial es común reportar CCT con base en aproximaciones a las temperaturas exactas del cuerpo negro sobre la curva, el trazo de líneas isotermas a lo largo de esta curva permite relacionar la temperatura de la fuente lumínica al valor de la isoterma más cercana del cuerpo negro [50]. Por otro lado, las temperaturas reportadas para distintas tecnologías de iluminación se encuentran en el rango de 2700 K a 7500 K, y clasifican el tipo de luz como cálida y fría en los extremos de este rango, respectivamente. La tecnología representativa de la luz cálida y su correspondiente valor de CCT de 2700 K es la bombilla incandescente y el color de luz que emite se encuentra en un tono amarillento relativo a la longitud de onda larga del espectro visible, se muestra como el punto A en la figura 2.10 a una temperatura de 2856 K [54], y contrariamente, algunas lámparas compactas autobalastradas fluorescentes y tubos fluorescentes se encuentran en el extremo de temperatura de 7500 K y el tono de visión de la luz es un color azul brillante relativo a la longitud de onda corta del espectro visible; la referencia utilizada para dispositivos con un valor menor de 5000 K de CCT es la luz del día, que se muestra como el punto C en la figura 2.10 con una CCT aproximada de 6504 K [54], y para el caso de lámparas con CCT mayor a 5000 K se usa una referencia de un espectro de luz de día idealizado. Actualmente a nivel comercial, el CCT de las lámparas para interiores se encuentra en un rango de 3000 K a 4500 K debido a que este rango de CCT evita modificaciones en el ciclo cicardiano humano [48]. Para los casos específicos de tecnologías que no se acercan siquiera a las isotermas de la curva del cuerpo negro, los CCT no pueden determinarse y el color de luz de dichos dispositivos de iluminación presentan un color verdoso o un color rojizo dependiendo si se encuentran por encima o por debajo de la curva del cuerpo negro y sus isotermas, respectivamente [50].

La determinación del CCT permite conocer el color de la luz que emite la fuente lumínica, sin embargo, es necesario conocer la capacidad de esta luz para iluminar los colores reales(los percibidos con la luz solar) de los objetos tanto en interiores como en exteriores. Por lo tanto, el parámetro utilizado dentro de la industria de la iluminación para el cumplimiento de este objetivo es el índice de reproducción cromática de la CIE (CRI), el cual se define como la similitud entre la reproducción de ciertos colores estándar bajo la fuente lumínica de interés y de cierta CCT comparada con una fuente lumínica estándar que posea la misma CCT, con el supuesto de un cuerpo negro radiante [48]. La medición de la diferencia entre las fuentes se realiza con la comparación del desempeño del espectro de reflexión entre las muestras de color de la referencia y de la fuente analizada [48]. Las referencias utilizadas como fuentes estándar son una bombilla incandescente, punto A de la figura 2.10, para las lámparas con una CCT menor a 5000 K, y en el caso de los dispositivos que superan esa CCT se usa como referencia la luz del día, punto C de la figura 2.10. El procedimiento actual se efectúa mediante la comparación de ambas fuentes de luz con referencia a la superficie de color de la CIE 1964, el valor otorgado para un similitud idéntica entre las fuentes es de 100 y disminuye a la par de la pérdida en la similitud de los colores presentados por las fuentes [50], el valor mínimo del CRI es -100 que implica la peor capacidad para la reproducción de los colores estándar. En general, obtener un valor mayor a 90 en el CRI implica que la luz del dispositivo posee una capacidad de reproducción de los colores reales exitosa [55].

Los parámetros presentados como opción al diagrama colorimétrico de la CIE como referencia para determinar el color de la luz emitida y la representación de los colores reales sobre los objetos de esta luz son la temperatura de color y el índice de reproducción cromática, respectivamente. Ambas mediciones están relacionadas ya que pronostican cierto resultado de la emisión de luz de algún dispositivo de iluminación. No obstante, a través de experiencia heurística se ha mostrado que lámparas que con el mismo color de temperatura y el mismo índice de reproducción cromática pueden presentar distintas emisiones de luz [53]; el resultado de lo anterior debido a que en primer lugar, la obtención del CRI es un promedio de la reproducción de los colores reales, por lo tanto, distintos valores de diferentes fuentes lumínicas pueden proporcionar el mismo resultado; en segundo lugar, las referencias estándar con las que se realiza la comparación con la fuente son distintas dependiendo quien las realice, y en tercer lugar, el método de corrección del CRI de la adaptación cromática es debatible [50]. Otra consideración respecto de las sensaciones en los humanos provocadas por las emisiones de las fuentes lumínicas con ciertas parámetros de CCT y CRI se mostraron en el experimento diseñado para que dos lámparas con distintos valores de CCT y CRI proporcionarán la misma iluminancia; la primera lámpara constaba de un CCT de 6500 Kv un CRI de 98, mientras que la segunda lámpara tenía valores de 3500 K v 82 en los parámetros de CCT y CRI, respectivamente. Los resultados del experimento mostraron en primera instancia que los sujetos experimentaban un aumento en el brillo de los colores con la lámpara de luz fría, a pesar de contarse con la misma iluminancia, y en segundo lugar, un porcentaje mayor de los entrevistados mencionó que este tipo de luz solamente lo utilizaría para una zona de trabajo, que para el uso dentro de su hogar preferiría una luz más cálida [56]. En suma, el uso de los parámetros de CRI y CCT son una referencia promedio del color de la emisión de la luz de la fuente lumínica y los colores que representan en los objetos percibidos; estos parámetros basados en colorimetría no describen en su totalidad la apariencia del color, en consecuencia, es necesario ampliar los parámetros de medición de la apariencia del color, más allá de los comercialmente utilizados, con el objetivo de maximizar el uso correspondiente a cada aplicación de la iluminación, la reducción de su consumo energético y de costos de producción [51].

2.3. Tecnologías de iluminación

La evolución del conocimiento humano mediante el descubrimiento de nuevas teorías y su correspondiente aplicación ha permitido el avance de las tecnologías de la iluminación artificial, desde el uso de combustión de distintos materiales de origen fósil y aceites de origen vegetal o animal , hasta el desarrollo de la iluminación artificial con base en la energía eléctrica durante el siglo XIX y sus subsecuentes tecnologías. El presente capítulo hará un breve recuento en el desarrollo tecnológico de las distintas etapas de la iluminación artificial con base en electricidad.

2.3.1. Lámparas incandescentes

Los fundamentos y tecnología relacionados a las lámparas incandescentes se desarrollaron en las últimas décadas del siglo XIX; hasta su mejoramiento, producción industrial y uso cotidiano a lo largo del siglo pasado. El inventor estadounidense Thomas Alva Edison (1847-1931) es reconocido mundialmente como el inventor de la bombilla incandescente, incluso obtuvo la patente en Estados Unidos en el año 1879; sin embargo, el primer dispositivo inventado con base en un filamento dentro de una bombilla de cristal al vacío se adjudica a Sir Joseph Swan, que mostró en 1878 una lámpara incandescente con filamento de papel carbonizado en la reunión de Sociedad Química de Newcastle y obtuvo la patente hasta 1880 [57]. A pesar de lo anterior, la contribución por parte de T. A. Edison fue el primer cambio en el material del filamento y la producción del foco incandescente a nivel comercial debido al uso de un mayor vacío dentro de su bombilla, no obstante, la anterior patente se le retiró en 1892 y fue otorgada a J. Swan por el foco de filamento de carbón [57,58]. El subsecuente desarrollo de la tecnología de los focos incandescentes se posiciona a la par del cambio en el material; los materiales con los que se experimentó durante el siglo XIX fueron filamentos de iridio y platino, de papel e hilo carbonizados, de fibras de bambú, de fibras de celulosa. Posteriormente en el siglo XX, se modificó la tendencia en el uso de filamento de origen orgánico a filamentos metálicos. La aplicación de tántalo y tungsteno sinterizado en una primera etapa mejoró las horas de vida de las bombillas y el consumo energético respecto a los filamentos anteriores, sin embargo la luminosidad era baja; unos años después el desarrollo de tungsteno dúctil benefició la popularidad de las lámparas incandescentes ya que alargaba la vida de éstas a más horas debido a la resistencia del filamento y a que emitía una mayor luminosidad derivado del nuevo proceso de fabricación. Otras tecnologías relacionadas al desarrollo de la bombilla incandescente fueron el mejoramiento en el vacío dentro de la bombilla, la incorporación de gases dentro de la bombilla, la estandarización de la base roscable del foco, el desarrollo de los soportes del filamento y el mejoramiento del material de la bombilla misma, todo esto con el objetivo de que se produjera una mayor cantidad de luz y el alargamiento de la vida útil del foco [58]. La tecnología de filamento con base en tungsteno dúctil aún se utiliza hasta nuestros días debido a sus características de luminosidad pero ha caído en desuso debido a su consumo energético en relación con la cantidad de luz que produce.

Característica	Valores	Observaciones
Índice de reproducción cromática (CRI)	100	idéntico a luz natural
Color de temperatura (TC) $\left[K\right]$	2700 - 5000	
Flujo luminoso por potencia $\left[lum/W\right]$	8 - 24	
Duración de lámpara $\left[h\right]$	750 - 1000	bombilla estándar
Potencia disponible $[W]$	1 - 10000	

Tabla 2.3. Especificaciones de las lámparas incandescentes

Elaboración propia con datos de Edison Tech Center [58]

El funcionamiento de esta tecnología de iluminación se basa en la radiación emitida por el filamento de tungsteno por el cual se hace pasar una diferencia de potencial y la resistencia de éste provoca su calentamiento y posterior radiación debido a la temperatura inicial que alcanza, 1 000 K. El color de la luz emitida depende de la temperatura que se consiga, alrededor de 2 800 a 3 000 K. Por otra parte, las principales partes de las lámparas incandescentes son la bombilla

de vidrio que encierra el filamento y que generalmente se encuentra al vacío o relleno de un gas inerte (depende de la potencia) para evitar la combustión del filamento; el casquillo metálico que permite la conexión eléctrica de la lámpara y el conducto interno de refrigeración del filamento, la figura 2.11 muestra los componentes de este tipo de tecnología.



Figura 2.11. Componentes de foco incandescente. Tomado de focoagn [12]

2.3.2. Lámparas de vapor de sodio y mercurio

El desarrollo de las lámparas de vapor de sodio y mercurio se remonta a la invención de las lámparas de arco eléctrico, el primer registro de la invención de este tipo de lámpara se le adjudica a Sir Humprey Davy (1778-1829) en 1801 hecha a base de electrodos de carbón. La invención de lámparas de vapor a principios del siglo XX fue posible debido al mejoramiento de las bombillas al vacío que permitían el confinamiento de los gases. La primera patente relacionada con una lámpara de mercurio de baja presión se registró en 1901 por el ingeniero Peter Cooper Hewitt (1861-1921), el ulterior desarrollo de esta tecnología se efectuó con base en la adición de vapor de sodio y en el aumento de la presión a la que se mantenían los gases dentro de los dispositivos, permitiendo diferenciar a las tecnologías entre lámparas de vapor de sodio o mercurio y lámparas de descarga de gas a alta presión [57,59] . En particular, la invención de la lámpara de vapor de sodio a baja presión se atribuye a Arthur Holly Compton (1892-1962) de la compañía Westinghouse Electric y el avance de la lámpara de sodio de alta presión a un trabajo conjunto de la compañía General Electric [57]. El desarrollo de las lámparas de mercurio y sodio en las primeras décadas del siglo XX
permitió crear un antecedente decisivo para la próxima generación de tecnología de iluminación artificial, las lámparas fluorescentes.

Característica	Vapor	sodio	Mercurio	
	baja presión	alta presión	foco claro	foco fósforo
Índice de reproducción cromática (CRI)	44	20-30	20	60
Color de temperatura (TC) $\left[K\right]$	1800		6800	
Flujo luminoso por potencia $\left[lum/W\right]$	100 - 190	80 - 140	30 - 60	
Duración de lámpara $\left[h\right]$	18000	24000	24000	- 175000
Potencia disponible $[W]$	-	-	40 -	1000

Tabla 2.4. Especificaciones de las lámparas de vapor sodio y mercurio

Elaboración propia con datos de Edison Tech Center [60, 61]

Las bases de funcionamiento de este tipo de lámparas de descarga tiene como fundamento la emisión de luz a través de la excitación de gas contenido dentro de un tubo a partir de una descarga eléctrica. La ionización del gas contenido a través de la formación del arco eléctrico entre los dos electrodos produce la emisión de luz dentro de longitudes del espectro electromagnético (figura 2.12).



Figura 2.12. Componentes de foco de vapor. Tomado de Curso de iluminación [13]

2.3.3. Lámparas fluorescentes

El impulso generado por la tecnología previamente desarrollada de lámparas de vapor de sodio permitió un sustancial avance la mejora de las lámparas fluorescentes o tubos fluorescentes. Históricamente, Edmund Germer (1901-1987), Friedrich Meyer y Hans Spanner fueron los primeros en recibir la patente por su lámpara fluorescente experimental en 1927; por otra parte, a nivel comercial tanto Westinghouse Electric Corporation (WEC) como General Electric (GE) presentaron dispositivos comerciales en la década de los treinta. La segunda compañía, con base en la patente de George Inman, desarrolló un primer dispositivo en Estados Unidos y lanzó la primer lámpara comercial en el año de 1938; habrá que mencionar que la compañía GE adquirió los derechos de la patente de Inman en los Estados Unidos, además de adquirir la patente de Germer y colaboradores en Europa; como consecuencia esta compañía se posicionó como el agente hegemónico respecto a la tecnología de los tubos fluorescentes y su producción [62]. Alrededor de la década de los ochenta del siglo pasado, una revolución se generó al condensar el tubo fluorescente y el arreglo electrónico que controla la descarga eléctrica en el tubo en un sólo dispositivo, como resultado de lo anterior, las lámparas fluorescentes compactas autobalastradas (LFCA) fueron desarrolladas [57].

Característica	Valores	Observaciones
Índice de reproducción cromática (CRI)	74 - 90	
Color de temperatura (TC) $\left[K\right]$	todas las variantes	5600 para interiores
Flujo luminoso por potencia $\left[lum/W\right]$	46 - 105	
Duración de lámpara $\left[h\right]$	10000 - 45000	no considera la balastra

 Tabla 2.5. Especificaciones de las lámparas fluorescentes

Elaboración propia con datos de Edison Tech Center [63]

Esta nueva tecnología de iluminación representó un cambio radical en el consumo de energía eléctrica en comparación con las lámparas incandescentes y de vapor sodio; sin embargo, su adopción requirió del paso de algunas décadas debido a su alto costo respecto a las tecnologías anteriores y su menor cantidad de luminosidad respecto a las lámparas de vapor de alta presión en su uso exterior. Aunado a lo anterior, debe apuntarse el grave problema ambiental con el mercurio que demanda este tipo de tecnología. El funcionamiento de esta tecnología posee el mismo principio que las lámparas de descarga de vapor sodio o mercurio. La ionización de un gas contenido en un tubo a partir de la formación de un arco eléctrico que produce la luminiscencia del gas. La figura 2.13a muestra los componentes del tubo fluorescente, la electrónica asociada para los voltajes iniciales y de operación se encuentran en otro dispositivo externo (no mostrado). En contraste, el avance de las lámparas fluorescentes compactas autobalastradas (LFCA) se muestra en la figura 2.13b.



Figura 2.13. Componentes de tecnología de iluminación fluorescente. Tomados de Escolar ABC [14] y de O-pinar [15]

2.3.4. Lámparas de halógeno

La tecnología relacionada a los filamentos de tungsteno continuo su avance en el transcurso del siglo pasado, dando lugar, al desarrollo de las lámparas de halógeno en el año 1955 con los inventores Elmer Fridrich y Emmet Wiley para la compañía GE, así como, la posterior patente en el año 1959. Posteriormente, la innovación dentro de este tipo de tecnología se centró en procesos de producción más económicos y procesos de manufactura que permitieran su uso a nivel residencial en un enchufe de lámpara incandescente regular, durante los años ochenta las lámparas pudieron producirse de una manera mas ligera [64]. El uso de este tipo de tecnología ha disminuido actualmente debido a su enorme gasto energético, incluso regulaciones recientes han prohibido su producción para ciertas potencias debido a su baja eficiencia energética en relación con el uso de la energía eléctrica.

Característica	Valores	Observaciones
Índice de reproducción cromática (CRI)	100	idéntico a luz natural
Color de temperatura (TC) $\left[K\right]$	2800 - 3400	
Flujo luminoso por potencia $\left[lum/W\right]$	10 - 35	
Duración de lámpara $\left[h\right]$	1700 - 2500	

Tabla 2.6. Especificaciones de lámparas de halógeno

Elaboración propia con datos de Edison Tech Center [64]

La tecnología de lámparas de halógeno tiene como base el mismo funcionamiento que las lámparas incandescentes, es decir, la radiación de un componente a través del aumento de la temperatura. El uso de un filamento de tungsteno de alta temperatura en el interior de un tubo de cuarzo relleno del halógeno es lo que permite alcanzar las altas temperaturas en esta tecnología y como resultado la radiación de luz, además de ampliar las horas de vida del dispositivo al evitar la deposición del tungsteno evaporado del filamento durante el proceso de iluminación. La figura 2.14 exhibe el tubo de descarga de cuarzo donde se encuentra el filamento, así como, las partes eléctricas encargadas del funcionamiento del dispositivo.



Figura 2.14. Componentes de foco halógeno. Tomado de Thexlampara [16]

2.3.5. Lámparas con base en diodos emisores de luz (LED)

El primer antecedente respecto al principio usado en este tipo de tecnología son las lámparas electroluminiscentes con base en un fósforo para generar luz artificial; su principio de funcionaiento difiere del mecanismo bajo el que operan las lámparas incandescentes que se ha descrito previamente. Históricamente, el desarrollo de las lámparas electroluminiscentes tienen antecedentes relacionados con el descubrimiento de elementos radioactivos y el estudio de la luminiscencia, en 1936 Georges Destriau acuño el término electroluminiscencia durante sus estudios de ZnS en conjunto con Marie Curie [65]; al igual que el desarrollo en lámparas de halógeno y tubos fluorescentes, las lámparas electroluminiscentes se desarrollaron en proyectos de la compañía GE, incluso el mismo ingeniero a cargo contribuyó en la tecnología de estos tres tipos de lámpara, Elmer Fridrich en 1958 desarrolló la primera lámpara de este tipo [66].

El desarrollo de los diodos emisores de luz (light-emitting diode, LED por sus siglas en inglés) inicialmente no produjo la desaparición de las otras tecnologías de emisión a pesar de sus características intrínsecas, ya que su poca potencia y flujo luminoso asociados al consumo energético sólo propició su uso en aplicaciones como indicadores en diversos dispositivos [57]. El inicio del desarrollo de la tecnología del LED se dió a partir del descubrimiento de la electroluminiscencia en el año de 1907 por Henry Joseph Round (1881-1966) con base en sus estudios de carburo de silicio (SiC), su experimento consistió en someter a una diferencia de potencial de 10 V a un cristal de este compuesto y notar que emitía luz de un color amarillento; además, al aumentar gradualmente el voltaje hasta 110 V comprobó que entre mayor era la diferencia de potencial, un mayor número de cristales emitían luz, este experimento lo realizó con el objetivo de utilizar el SiC como rectificador de detectores de estado sólido. Por esta razón, el descubrimiento de la emisión de luz en ese momento no fue tomado con la importancia que el hecho ameritaba. En paralelo, el ingeniero ruso Oleg Vladimirovich Losev (1903-1942) descubrió este mismo fenómeno en el año 1929 para rectificadores de metal-semiconductor de SiC, asimismo corroboró que algunos diodos emitían luz cuando se les sometía a una diferencia de voltaje con cierta polaridad y que otros la emitían sin importar la polaridad. Estos sistemas los empleo simplemente como diodos en aparatos de radio durante la década de los veinte del siglo pasado, sin embargo sus trabajos acerca de la emisión de luz con base en SiC no se tomaron en cuenta hasta la década de los cincuenta [57].

El avance posterior se centró en el estudio de los semiconductores estudiados durante las primeras décadas del siglo XX, semiconductores asociados a los grupos II-VI como sulfuro de zinc (ZnS) y sulfuro de cadmio (CdS), no obstante, el primer desarrollo de un LED se basó en SiC. La segunda mitad del siglo trajo consigo los subsiguientes desarrollos en la tecnología LED con base en el estudio de semiconductores de los grupos III-V, que a diferencia de los anteriores semiconductores no se encuentran en la naturaleza, por lo que se tuvo la necesidad de sintetizarlos. El primer descubrimiento registrado de un nuevo semiconductor emisor de luz se atribuye a Rubin Brunstein en el año 1955 en la empresa Radio Corporation of America (RCA) a través de arsenuro de galio (GaAs) y otras aleaciones como fosfato de indio (InP) y antimoniuro de galio (SbGa); sin embargo, la emisión de luz de estos semiconductores se encuentra en el infrarrojo. Posteriormente, en 1961, el primer LED con base en GaAs se desarrolló en la compañía Texas Instruments a cargo de Robert Biard y Gary Pittman, obteniendo la patente por este LED infrarrojo. El año 1962 representó el primer avance en esta tecnología hacia diodos emisores en el espectro de luz visible, Nick Holonyack Jr. bajo la tutela de GE creó el primer LED rojo y por tanto visible a la vista humana, el semiconductor utilizado fue fosfuro de arseniuro de galio (GaAsP) con un base de GaAs, la producción en masa de este LED rojo se llevó a cabo hasta 1968 por la compañía Monsanto. En esta misma década se realizaron desarrollos en LEDs de color verde con base en fosfato de galio (GaP); una limitante de este material es que su bandgap es indirecto, y hace ineficiente la emisión de luz, limitando así la luminosidad. El siguiente avance importante en el área fue el LED amarillo en 1972 por George Crawford en la empresa Monsanto con base en GaAsP y el mejoramiento en el brillo del LED rojo y rojo-anaranjado por un factor de 10; en el mismo año, Herbert Maruska y Jacques Pankove crearon el LED violeta a través de nitruro de galio (GaN)con dopaje de magnesio (Mg), sentando las bases para el desarrollo del LED azul; respecto a la fabricación de LEDs de color verde en este periodo se recurrió al dopaje del GaN con nitrógeno con resultados en la eficiencia alrededor de 0.6% en comparación de los LEDs rojos, pero como la vista humana es 10 veces más sensible al color verde, entonces el resultado fue apropiado para algunas aplicaciones. A finales de esa década, Shuji Nakamura inventó el primer LED azul con base en nitruro de indio galio (InGaN), sin embargo, la producción a nivel comercial se realizó hasta la década de los noventa [57,66].

Característica	Valores	Observaciones
Índice de reproducción cromática (CRI)	70	LED blanco
Color de temperatura (TC) $[K]$	2540 - 10000	
Flujo luminoso por potencia $\left[lum/W\right]$	28 - 150	depende de ambiente
Duración de lámpara $[h]$	25000 - 10000	no se considera electrónica
Potencia disponible $[W]$	0.01 - 3	

Tabla 2.7. Especificaciones de las lámparas de LED

Elaboración propia con datos de Edison Tech Center [66]

Esta tecnología esta basada en diodos emisores de luz, por lo tanto, el funcionamiento está vinculado a las funciones de los diodos. Por una parte, la característica asociada de conducción de electricidad sólo en una dirección y su fácil control electrónico. La figura 2.15 muestra los distintos componentes del diodo emisor de luz (figura 2.15a); de la lámpara LED formada por varios LEDs, así como el arreglo electrónico de regulación (figura 2.15b), y por último, los sistemas de disipación de calor y el casquillo estándar utilizado desde las lámparas incandescentes (figura 2.15c).



Figura 2.15. Componentes de tecnología de iluminación con base en LEDs. Tomados de Pinterest [17], Verbatim [18] y Quora [19]

2.4. El LED azul como posibilidad para generar luz blanca en forma eficiente.

El desarrollo de la tecnología LED con base en el LED azul ha revolucionado a la iluminación artificial, a través de lo que se denomina ilumninación de estado sólido (SSL por sus siglas en inglés), lo que para fines prácticos se ha traducido en un aumento en el brillo y durabilidad de los dispositivos que producen luz. La invención del LED azul complementó el rango de colores necesarios para reproducir en su mayoría los colores percibidos por el ojo humano, pero especialmente porque a partir del LED azul, es posible generar luz visible -por ejemplo a través de un fósforocorrespondiente al triestímulo de color, y con el cual se puede producir luz blanca con un sin fin de características. Además que esta nueva tecnología reduce el impacto hacia el ambiente debido a sus largas horas útiles de funcionamiento; el uso eficiente de la energía medido a través de la iluminancia por potencia usada $(luxW^{-1})$, y a que se prescinde del uso de mercurio, elemento sumamente tóxico. El desarrollo de nitruros semiconductores, con base en las investigaciones de semiconductores del grupo III-IV como fosfuro de alumnio indio galio (AlInGaP), fosfuro de arseniuro de indio galio (InGaAsP) y arseniuro de galio aluminio (GaAlAs), se realizó en los años noventa; en particular, el primer LED azul a partir de nitruro de indio galio (InGaN) llegó al mercado en el año 1993 con una eficiencia cercana a 3% (2.7%). Los avances posteriores, en el año 1995, se dieron en primera instancia, respecto a la mejora del LED azul, donde el enfoque fue la optimización de la estructura a nivel atómico del semiconductor (causando un aumento de la eficiencia cuántica) y que trajo como consecuencia el aumento del brillo de la emisión de luz, y en segundo lugar, un aumento en el rendimiento del LED verde con base en estos nuevos semiconductores. A la par de estos avances, también se desarrolló un LED de color amarillo con base en estos mismos semiconductores, logrando mejorar el rendimiento alcanzado con LEDs convencionales de AlInGaP; el LED de color rojo es el único que no se ha desarrollado a través de este tipo de semiconductores [21].

La producción de LEDs basados en nitruros semiconductores del grupo III, en particular la estructura de $(In_xGa_{1-x})_yAl_yN$, ha permitido la transferencia desde luz ultravioleta hacia la emisión de luz azul, verde y amarilla. Las características propias del bandgap óptico de estos materiales posibilitan una transferencia de energía eficiente entre los niveles de energía a nivel atómico, lo que propicia una forma eficiente de conversión, a través de la energía eléctrica, para la generación de luz artificial [21]. Por otra parte, la incorporación en el uso de diodos con base en heterounión de semiconductores ha tenido enormes ventajas, frente a la anterior tecnología de homounión de menor eficiencia y confiabilidad en la producción de iluminación artificial. Asimismo, los avances en LEDs con base en materiales como nitruro de galio (GaN) y arsenuro de galio (GaAs) han permitido la generación de luz blanca a través de complementar los colores necesarios (rojo, verde, azul) para la generación de cualquier color visible por el ojo humano dentro del espectro electromagnético; o en caso contrario, el uso de fósforos que pueden ser excitados por este LED azul y que resulta en la producción de luz blanca a través de un sólo dispositivo [21]. En específico, el primer LED construido que permitió completar la emisión de luz en todo el espectro visible fue el de GaNy su dopaje con Mn y Si en los semiconductores tipo p y n de la heterounión, respectivamente.

Material	Color	Pico de emisión	Eficiencia luminosa	Eficiencia cuántica	Tipo de dispositivo
	Color	[nm]	$[lmW^{-1}]$	externa [%]	alopoolitito
AlGaInP	rojo	636	35	24	dh
AlGaAs	rojo	650	8.0	16	dh
AlGaInP	ámbar	590	40	10	dh
InGaN	azul	470	10	11	\mathbf{pq}
InGaN	verde	520	34	10	$\mathbf{p}\mathbf{q}$
InGaN	UV	372	0	7.5	dh
InGaN	ámbar	590	14	3.5	$\mathbf{p}\mathbf{q}$
ZnSe	azul	512	17	5.3	dh
GaP: Zn - O	rojo	650	4.0	5.0	h
GaP: N	amarillo-verde	565	1.8	0.3	h
GaAsP: N	ámbar	590	1.0	0.3	h
SiC	azul	470	0.02	0.02	h

Tabla 2.8. Materiales comerciales para iluminación artificial

 $\mathrm{d}\mathbf{h}=\mathrm{d}\mathrm{o}\mathrm{b}\mathrm{l}\mathrm{e}$ heterounión, $\mathbf{h}=\mathrm{homounión},$
 $\mathbf{p}\mathbf{q}=\mathrm{pozo}$ quántico

Adaptada de Nakamura y Chichibu, 2000 [21]

Las características esenciales que permitieron este adelanto respecto al uso de los LEDs a nivel comercial están basadas en las caraterísticas propias del material GaN. Las características para que un material sea un emisor eficiente de luz en el espectro visible, de acuerdo con Nakamura y Chichibu [21], son "que posea una vía radiativa eficiente, tenga una energía de banda prohibida (bandgap) de valor apropiado y que pueda doparse de forma controlada tanto en el semiconductor n y p con una resistencia mínima". La tabla 2.8 consigna las características de los materiales con base en los semiconductores del grupo III-V que permitieron este avance. Habrá que hacer hincapié en el aumento de la eficiencia cuántica externa en los materiales producidos, lo que representa cuanta luz es generada a partir de la corriente de entrada, y a nivel subatómico, esta eficiencia relaciona la cantidad de fotones emitidos en función de los electrones de entrada [21]. En específico, los materiales con brecha de energía directa se adecuan a una mayor recombinación radiativa y a una eficiencia cuántica externa mayor a 10%, lo que se traduce en un aumento de la eficiencia luminosa del dispositivo. En el caso de la eficiencia luminosa se muestra la cantidad de lúmenes por watt utilizado, es decir, el flujo luminoso percibido por el observador, estos valores se obtienen a partir de las funciones de eficiencia luminosa de la CIE. La figura 2.16 muestra la función de eficiencia luminosa $V(\lambda)$ para el régimen fotónico de visión (apéndice B), la función de eficiencia luminosa $V'(\lambda)$ para el régimen escotópico de visión (apéndice B), las eficiencias luminosas en lúmenes por watt obtenidas para los materiales con base en semiconductores del grupo III-V y eficiencias luminosas para tecnologías anteriores de iluminación artificial como focos de halógeno y focos incandescentes con filamento de tungsteno (W); habrá de notarse que el aumento en la eficiencia luminosa de los LEDs azules pasó desde un valor de $0.02 \ lum W^{-1}$ para el LED con base en SiC hasta 10 $lumW^{-1}$ y 17 $lumW^{-1}$ para los LEDs azules producidos con InGaN y ZnSe, respectivamente. No obstante del adelanto producido por el nuevo LED azul y la completez, así en los colores básicos para la generación de luz blanca, la reducida eficiencia en la producción de luz a través del LED verde en comparación con la luz azul y roja no ha permitido el avance deseado en la generación de luz blanca basada sólo en LEDs. Por lo tanto se ha recurrido al otro enfoque mencionado, el uso de fósforos en combinación de LED azul de alta eficiencia, para la producción de luz blanca, ya que tiene mejores eficiencias, la construcción del dispositivo requiere una menor complicación técnica, y posee un valor mayor de CRI [22].

El proceso de corrimiento descendente de los fósforos a partir de la luz de menor longitud de onda y mayor energía emitida por el LED azul de alta eficiencia de (Ga, In)N está conformado por el LED azul con una delgada capa del fósforo que recubre parte del chip del LED. La luz blanca emitida por este dispositivo es el resultado de la combinación de la radiación azul emitida por el LED azul que se transmite a través del fósforo y del color de la radiación emitida por éste, dependiente del fósforo utilizado. Uno de los mayores problemas respecto al funcionamiento de este arreglo es la pérdida de energía en la conversión de radiación por parte del fósforo, este fenómeno que es bien conocido y se denomina corrimiento de Stokes; que define la diferencia de energía entre el punto máximo de absorción y el espectro de emisión de la misma transición electrónica [67], y es el causante en la reducción en la eficiencia luminosa; además, está tecnología posee problemas de confiabilidad relacionados al envejecimiento del fósforo y el empaquetamiento de los materiales dentro del LED [23]. La figura 2.17 inciso (c) muestra el arreglo propuesto para la conversión parcial de radiación de un LED azul a través de un fósforo de emisión ancha para dar como resultado una luz blanca fría (carente de rojo).

Funciones de eficiencia luminosa (CIE) y eficiencias luminosas de tecnologías de iluminación



Figura 2.16. Funciones de visión de eficiencia luminosa definidas por la CIE, eficiencias luminosas de distintos LEDs de materiales semiconductores de los grupos III-V y eficiencias luminosas de tecnologías de iluminación precedentes. Elaboración propia con datos de Shevell, 2003 [9,20] y Nakamura y Chichibu, 2000 [21]

Por otra parte, la figura 2.17 inciso (a) muestra el arreglo mencionado anteriormente que se basa en el uso de tres LEDs con los colores básicos rojo, verde y azul (RGB, por sus siglas en inglés) para generar cualquier color percibido por el ojo humano; este dispositivo trabaja sobre el principio de que cada LED transmite a una distinta longitud de onda y en conjunto forman la luz blanca. Sin embargo, la baja eficiencia del LED verde provoca que el arreglo completo disminuya su eficiencia; asimismo, a pesar que puede modularse la temperatura de color (CCT por sus siglas en inglés) y la intensidad de luz del dispositivo, el requerimiento de control requiere la adición de equipo electrónico que reduce su tiempo de vida y eficiencia, y por último, otra desventaja que posee este tipo de dispositivo es su índice de reproducción cromática (CRI, por sus siglas en inglés) de valores cercanos a 70 [22].



Figura 2.17. Diagrama de los tres tipos de configuración con LED azul. Tomado de George et al., 2013 [22]

Finalmente, el arreglo mostrado en la figura 2.17 inciso (b) se fundamenta en los mismos principios que el dispositivo del inciso (c), es decir, una reconversión de la radiación -en este caso UV- a radiaciones de menor energía; las diferencias entre estos arreglos radican en el tipo de radiación emitida por el LED, así como, los distintos fósforos utilizados para la conversión de la energía. En el caso del LED UV se requiere el uso de tres fósforos RGB para ampliar el rango de emisión de éstos, lo que significa una gran ventaja frente a los otros dos arreglos; además, el CRI es superior a 80, la emisión del color es estable (cambios en la emisión UV no modifican el color emitido por los fósforos) y la eficiencia del LED UV es mayor a la del azul [22]. De forma contraria, las desventajas que presenta este tipo de arreglo es que la emisión múltiple de los fósforos puede inducir a una reabsorción por parte de otros fósforos, lo que provocaría una disminución en la eficiencia del dispositivo. Habrá que mencionar que existe otro arreglo para la generación de luz blanca con base en InGaN/GaN a través de nanoestructuras, estos dispositivos ofrecen mayores rendimientos (eficiencia, costo-beneficio y durabilidad) en comparación a los de conversión parcial de luz; no obstante, los procesos de fabricación de crecimiento del material y la dependencia del color de la luz a la intensidad de corriente de entrada implican una serie de complicaciones para su fabricación a nivel comercial [23]. En suma, los parámetros descritos respecto a la iluminación artificial de los dispositivos de LED azul con un fósforo añadido han evidenciado las ventajas de este tipo de arreglo: estructura simple, alta eficiencia luminosa, buena relación costo-beneficio y flexibilidad en el espectro de emisión [23]; por lo tanto, se ampliará a detalle el tipo de fósforos utilizados para la generación de luz blanca en la siguiente sección.

2.5. Fósforos para iluminación de estado sólido

El uso de los fósforos o materiales fotoluminiscentes se ha empleado en la iluminación artificial desde inicios del siglo pasado, además, mejoras en las tecnologías como en los rendimientos relacionados a la cantidad de luz emitida o a la eficiencia en el consumo energético se han logrado a lo largo del siglo pasado y el siglo en curso. Como colofón a este desarrollo impulsado por los fósforos se ha vinculado al avance de los LEDs, en particular a la aplicación de materiales fotoluminiscentes a los recientes LEDs azules para la emisión de luz blanca; históricamente, el primer LED de luz blanca (WLED, por sus siglas en inglés) fue manufacturado a través de un LED azul y un fósforo de emisión amarilla con base en granate de itrio aluminio con dopaje de cerio (YAG : Ce) en 1996 [68].

Las características primordiales de los fósforos para su uso en iluminación artificial, de acuerdo con N. George et al. [22], son contar "con una estructura anfitriona con cierta cantidad de dopaje $(\sim 1 \ mol)$ del ion de activación, usualmente Ce^{3+} o Eu^{2+} , el cual es responsable del corrimiento descendente de luz". No obstante, tanto las propiedades del ion activador como los atributos de la estructura en la que éste se incorpora, son responsables de las características ópticas del material. En general, varios aspectos son los que se consideran para el uso de fósforos en la generación de luz blanca como la forma y la posición del espectro de emisión del fósforo, la eficiencia en la conversión radiativa, la eficiencia luminosa y la estabilidad térmica [23], y respecto al funcionamiento del LED como dispositivo de iluminación artificial se consideran el CRI, el CCT y la durabilidad. La investigación y desarrollo de los materiales empleados como base de los fósforos ha producido una enorme variedad de sistemas, como por ejemplo sulfuros, oxisulfuros, nituros, oxinitruros, silicatos, granates, fosfatos, halofosfatos, vanadatos, molibdatos, tungnstanatos, aluminatos, fluoruros e incluso semiconductores de nanocristales basados en perovskitas como estructuras anfitrionas de dopantes en materiales luminiscentes con ciertas características ópticas [22].

La elección del fósforo para la conversión descendente de luz azul o ultravioleta está íntimamente relacionada con el tipo de luz blanca que se desea obtener y la aplicación de ésta, el requerimiento de luz artificial para iluminación en general difiere de los requerimientos necesarios para la generación de luz en pantallas o en láseres. Los características a mencionar se centrarán en atributos correspondientes a fósforos aplicados a iluminación artificial. Los parámetros medidos a partir de la luz que emite el WLED que determinan su óptimo funcionamiento, de acuerdo con L. Wang et al. [23], son su "distribución espectral, eficacia luminosa, índice de reproducción cromática (CRI), temperatura de color (CCT) y tiempo de vida"; estos parámetros están determinados por las características propias de los fósforos y la estructura base que los conforman. Las características principales asociadas a los fósforos son la absorción radiativa de la luz de alta energía emitida por el LED azul o UV, su espectro de emisión, su eficiencia cuántica, su estabilidad térmica, su estabilidad química y su saturación de luminancia. La absorción radiativa involucra la emisión de los LED azul (440 nm - 480 nm) o LED UV (350 nm - 410 nm) como fuente de la excitación del fósforo y su posterior absorción; mientras el espectro de absorción del fósforo se encuentre mas cercano a la emisión de los LEDs, esto propiciaría una mayor absorción de los fotones emitidos por la fuente, una reducción en la energía perdida durante la transición electrónica y por ende, un aumento en la eficiencia luminosa. Con respecto al espectro de emisión, la posición y forma de éste es lo que determina el uso del fósforo de acuerdo a la aplicación, el uso de espectros con picos, emisiones dominantes en ciertas longitudes de onda y anchos a la mitad del máximo (FWHM, full width at half-maximum) específicos permiten las mejores eficiencias en relación con las aplicaciones. Por ejemplo, la aplicación de espectros de emisión anchos son requeridos para la iluminación artificial con el objetivo de mejorar el CRI, en cambio, espectros con picos de energía altos y más estrechos son utilizados para la retroiluminación a luz de fondo en dispositivos como pantallas debido al aumento en la gama de color [23]. Actualmente, el uso de espectros con picos de alta intensidad y bandas estrechas está empleándose en el desarrollo de iluminación artificial ya que permite reducir la pérdida de energía y el aumento en la eficiencia luminosa.

Por otra parte, la eficiencia cuántica del fósforo se refiere a la cantidad de fotones absorbidos que son convertidos en fotoluminiscencia [23]. La eficiencia cuántica puede considerarse como externa o interna, para el primer caso se obtiene el cociente entre el números de fotones emitidos y el número de fotones que inciden sobre el fósforo, y para el segundo, se determina a través del cociente entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos por el fósforo. Entre mayor sea el valor de la eficiencia cuántica, la pérdida de energía será menor. La estabilidad térmica de los fósforos hace referencia al impacto de la temperatura respecto al templado térmico y comportamiento de degradación a partir del calentamiento del fósforo durante el proceso de luminiscencia; estas características, de acuerdo con Wang et al. [23], están determinadas por "la estructura electrónica y de cristal, la rigidez estructural, la composición química y el estado de la superficie del material luminiscente". La importancia de esta eficiencia es que a pesar del calentamiento sufrido por parte del fósforo durante su luminiscencia, éste pueda mantener durante el periodo de vida del dispositivo sus propiedades luminiscentes respecto al brillo y color con el que fue diseñado. La estabilidad química se relaciona principalmente con su nivel de reacción con otros compuestos, es preferible fósforos que no reaccionen con la atmósfera en condiciones estándar para facilitar su uso, almacenaje y transporte [23]. Por último, la saturación de luminancia por parte del fósforo mide la capacidad de retención de cierto flujo luminoso con relación a la intensidad y brillo diseñado para cierta aplicación.

La figura 2.18 muestra características de las familias de fósforos para conversión descendente de luz, atributos como sintonización de color, rentabilidad, absorción de luz azul, eficiencia luminosa y estabilidad térmica son presentados por Wang et al. [23] para demostrar el amplio uso comercial de la familia de los nitruros como tecnología predominante. Para la familia de nitruros se observa que todos los parámetros obtienen el valor máximo, excepto en la rentabilidad -donde exhiben el valor mínimo- ya que la síntesis de este tipo de materiales requieren altas temperaturas, atmósferas reductoras y de vacío. No obstante, en el panorama integral, la familia de nitruros posee gran aceptación en concordancia con el resto de sus características.



Eficiencia luminosa

Figura 2.18. Familias de materiales de conversión descendente de luz azul. Elaboración propia con datos de Wang et al., 2018 [23]

Capítulo 3

Metodología

En el presente capítulo se describirán los fundamentos de las técnicas y métodos utilizados para la elaboración de los compuestos propuestos como estudio de esta tesis. En específico, la técnica utilizada para la síntesis de los compuestos de estudio fue la técnica del estado sólido con base en los artículos revisados acerca de la síntesis del fósforo persistente Sr_2LiAlO_4 y sus respectivos dopajes con Eu^{3+} y Ce^{4+} [33,69]. Por otra parte, se expondrán los fundamentos teóricos correspondientes a las técnicas de caracterización de materiales por difracción de rayos X, reflectancia difusa y espectroscopia fotoluminiscente. Finalmente, se detallará el cálculo teórico para determinar el consumo energético del fósforo sintetizado con base en el análisis de la cantidad de exergía química estándar requerida para el proceso de reacción; además, se presentará la aproximación del cálculo de la energía libre estándar de Gibbs de formación para el compuesto Sr_2LiAlO_4 , dato necesario para la obtención de la exergía química estándar de dicho compuesto [70]. La figura 3.1 muestra el proceso de la metodología propuesta.



Figura 3.1. Pasos a desarrollar de la metodología propuesta. Elaboración propia.

3.1. Síntesis de los materiales

Los fundamentos teóricos de la síntesis elegida de los materiales objetos de estudio se detallarán a continuación, así como, las condiciones de síntesis de los mismos materiales bajo una atmósfera reductora y a distinta temperatura que la inicialmente propuesta, en correspondencia con el cambio buscado en la estructura cristalina y en las propiedades ópticas de los materiales de interés.

3.1.1. Síntesis de estado sólido

La síntesis de los compuestos se realizó con base en la técnica de estado sólido con el objetivo de obtener los polvos para las muestras de interés, el estudio de las técnicas de síntesis de los compuestos inorgánicos presenta muchas oportunidades con respecto a las posibilidades de dopaje, modificación de las propiedades de los materiales y las nuevas aplicaciones resultantes a partir de estos nuevos compuestos sintetizados [71]. La técnica del estado sólido es ampliamente utilizada para la síntesis de compuestos inorgánicos, con la simplicidad de mezclar todos los reactivos en forma de polvo y calcinarlos a altas temperaturas en dispositivos adecuados para el propósito, por periodos de tiempo largos. El uso de temperaturas de alrededor de 1000 °C a 1500 °C tiene el objetivo de que las reacciones se lleven a cabo a una tasa de reacción adecuada, ya que, los reactivos en forma de polvo no reaccionan a temperatura ambiente, incluso, no lo hacen a bajas temperaturas respecto a las temperaturas mencionadas. La consideración de los factores termodinámicos y cinéticos dentro de las reacciones de estado sólido se relacionan con la energía libre termodinámica disponible y con la tasa de reacción de los distintos compuestos [72].

Los distintos factores que influyen dentro del proceso de la reacción en estado sólido son las condiciones termodinámicas de la reacción, las estructuras cristalinas de los reactivos, la superficie de contacto entre los reactivos y la reactividad de los sólidos. En primer lugar, las condiciones termodinámicas influyen en la energía necesaria en función de la temperatura para que se realice la reacción, por ejemplo, algunas reacciones, como es el caso de la síntesis de $MgAl_2O_4$ a partir de MgO y Al_2O_3 , pueden llevarse a cabo a temperatura ambiente pero a una tasa extremadamente lenta, y contrariamente, para la obtención del compuesto en un grado significativo y completo de reacción se requieren temperaturas por encima de los ~1200 °C y varios días de proceso [72].

En segundo lugar, la estructura cristalina de los reactivos y de los compuestos influye en la rapidez de la reacción, por una parte, las estructuras entre alguno de los reactivos y la fase a formar pueden ser similares o en un panorama opuesto, las estructuras pueden presentar diferencias sustanciales entre reactivos y fase buscada; en el caso de la frontera entre dos reactivos, la formación de la fase deseada se afecta por la estructura cristalina que debe transformarse desde las nuevas fronteras de los reactivos y la frontera de la fase en formación, además, la energía necesaria para que se forme la nueva estructura cristalina depende de la energía requerida y la alta temperatura a la que las estructuras de los reactivos deben someterse. Por lo tanto, la formación del núcleo de la reacción está en función de las diferencias entre las estructuras de los reactivos y del compuesto en síntesis, y en la cantidad de reorganización estructural para la formación del producto. Asimismo, la necesidad de ruptura o cambio en las fronteras para que el intercambio de iones de sus posiciones originales en las estructuras pueda modificarse hacia las posiciones vacías en la nueva estructura, en función de las temperatura a la que se lleva a cabo la reacción para dotar de la energía térmica necesaria para el salto de las posiciones originales y su difusión a través del nuevo cristal [72]. En

adición a lo anterior, posterior al proceso de formación del núcleo de la reacción, el crecimiento de la fase en síntesis a través de las nuevas fronteras entre producto y reactivos significa otro reto para la obtención de la fase, la tasa de crecimiento del producto en las nuevas fronteras de reacción presenta el reto de la difusión de iones de los reactivos de una frontera a otra, en general, las tasas de difusión son lentas, decrecientes y con un crecimiento de la fase reducido a pesar de las altas temperaturas [72].

En tercer lugar, el área de contacto entre los sólidos reactivos involucra la tasa de reacción a la que se produce el compuesto sintetizado, es decir, el tamaño de la partícula influye en el área de reacción dependiendo de si se mezclan polvos finos, polvos gruesos o cristales, por ejemplo, en el caso del MqO si se considera un cristal en forma de cubo perfecto, una densidad de 3.58 q/cm^3 y una masa de 3.58 g, se tendrá un cubo con lados de 1 cm, un volumen de 1 cm^3 y un área de 6 cm^2 de área disponible para la reacción. Posteriormente, si se reduce el tamaño de partícula mediante una molienda de una hora con un mortero de ágata se obtendrán partículas, en promedio. del tamaño de un micrómetro $(10^{-4}cm)$ de lado, por lo que para ese volumen se tendrán $(10^4)^3$ partículas de reactivo y un área de reacción de $6 \times 10^4 \ cm^2$. Adicionalmente, si se consideran polvos con un tamaño de partícula de 100 Å $(10^{-6}cm)$ como los obtenidos a través de técnicas de precipitación o descomposición de sales, se obtendrán $(10^6)^3$ partículas del reactivo y un área de reacción, considerando el volumen de 1 cm^3 , de de $6 \times 10^6 cm^2$ disponibles. Por lo tanto, el área disponible para que se lleve a cabo la reacción aumenta al reducir el tamaño de partícula de los reactivos. No obstante, el área obtenida teóricamente en algunos casos no representa la superficie real de reacción, debido a que ciertos reactivos no entran en contacto con otros a pesar de un amplia área disponible; para la solución de estos problemas se recurre a la formación de pellets o pastillas a través de la aplicación de presión $(7 \times 10^4 \ kPa)$ y temperatura ambiente con resultados de porosidad entre 20 % y 40 %, y en aplicaciones con altas temperaturas se obtienen menores porosidades, maximizando el área de reacción [72].

Uno de los mayores problemas de la técnica es que la mezcla de los reactivos en polvo debe estar bien incorporada en el nivel de partículas individuales, en específico, el tamaño recomendado se encuentra alrededor de una micra de tamaño de cristal en los polvos. A pesar de que se cumpliese lo anterior, a nivel atómico, las estructuras de la mezcla se mantienen de forma no homogénea, por lo tanto, para la formación de la fase deseada del compuesto de interés es necesario que se den las condiciones para fenómenos de transporte de fases o de difusión de iones [71].

Con respecto a la parte práctica de la síntesis con base en la técnica del estado sólido el primer obstáculo presente es que una gran cantidad de los reactivos que se encuentran en forma de polvo poseen características de estabilidad, son inertes y sólidos no reactivos, por lo tanto, las síntesis entre este tipo de reactivos requieren de tiempo considerable; contrariamente, aquellas reacciones que poseen reactivos con cierta reactividad química o que difunden iones permiten una síntesis más sencilla. Otros problemas adicionales son la evaporación de alguno de los reactivos durante el proceso de síntesis o la reactividad con el envase contenedor de los reactivos [71]. Se recomiendan ciertas precauciones para evitar los problemas mencionados, a continuación se mencionan algunas de éstas:

- 1. Materiales reactivos con estequiometría conocida, puros y de calidad reactiva.
- 2. Mezcla que provoque el contacto entre las partículas de los distintos reactivos mediante procesos de mezclado y molido, así como la adición de un agente líquido dispersante.
- Uso de contenedores no reactivos con los componentes de la mezcla de la síntesis. La tabla
 3.1 muestra distintas opciones de crisoles disponibles.
- 4. Diseño del tiempo de calcinación en relación con los puntos de descomposición de los reactivos, con los puntos de volatización o fundición de los reactivos y escala razonable para la reacción.

Crisol	Temperatura máxima [°C]*	Punto de fusión [°C]
Vidrio de borosilicato (Pyrex)	515	820
Tubo de oro	1013	1063
Silica (cuarzo)	1405	1853
Platino	1719	1769
Alumina (Al_2O_3)	1900	2072
Circonia (ZrO_2)	2000	2700
Magnesia (MgO)	2400	2852

Tabla 3.1. Contenedores para muestras de distintos materiales

Elaboración propia con datos de Facultad de Química UNAM [73]

3.1.2. Reducción de los compuestos

Las reacciones de oxidación-reducción (redox) abarcan distintos procesos de la vida diaria, desde la combustión de materiales fósiles hasta la obtención de elementos metálicos y no metálicos a nivel industrial [74]. La transferencia de electrones presente en este tipo de reacciones es la característica esencial dentro de la trasformación, generalmente, muchas reacciones redox se realizan en un medio acuoso, no obstante, la formación de algunos óxidos se lleva a cabo por este medio [74]. Tradicionalmente, este tipo de reacciones se descomponen en dos semireacciones: una reacción de oxidación y una reacción de reducción. Ambas partes muestran la transferencia de electrones entre los reactivos, en específico, para el caso del óxido de calcio (CaO), mientras los átomos de calcio (Ca) ceden cuatro electrones, la molécula de oxígeno gana estos mismos cuatro electrones, las semireacciones se muestran a continuación:

 $2Ca \rightarrow 2Ca^{2+} + 4e^{-}$ $O_2 + 4e^{-} \rightarrow 2O^{2-}$

La reacción de oxidación conlleva la pérdida de electrones y la reacción de reducción la ganancia

de éstos. El reactivo que se oxida actúa como agente reductor del reactivo que se reduce, ya que le cede electrones, y en contraparte, el reactivo que se reduce actúa como agente oxidante del reactivo que se oxida ya que acepta los electrones cedidos. Finalmente, para el seguimiento de los electrones en este tipo de reacciones se recurre a la asignación de números de oxidación de los reactivos y los productos. El número de oxidación de un átomo está definido por Chang [74]: "como el número de cargas que tendría un átomo en una molécula (o un compuesto iónico) si los electrones fueran transferidos completamente". Como consecuencia, el número de oxidación proporciona el número de electrones transferidos entre los reactivos y productos, asimismo, la identificación de los elementos que se han oxidado o reducido.

3.2. Difracción de rayos X

El crédito por el descubrimiento de los rayos X se otorga al físico alemán Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) en 1895, ya que produjo la radiación electromagnética correspondiente a esta longitud de onda (0.01 nm - 10 nm) y la caracterizó por primera vez. El nombre de rayos X lo propuso el mismo Röntgen debido al desconocimiento de la nueva radiación producida en sus experimentos. El uso de los rayos X como método de caracterización de las estructuras cristalinas se empleo desde inicios del siglo XX por Max von Laue (1879-1960), debido a que la distancia interatómica en los sólidos tiene una magnitud similar a la longitud de onda de este tipo de radiación electromagnética ($\lambda = [0.01 nm, 10 nm]$). El fenómeno de interacción entre los rayos X y el átomo resulta en el alcance entre éstos y los electrones externos del átomo; la reemisión por parte de los electrones de estas ondas electromagnéticas con una longitud de onda similar ya sea de forma constructiva o destructiva da lugar al fenómeno de la difracción cristalina. En específico, la interferencia constructiva entre los diferentes planos de dispersión está relacionada con la fase entre dos o más ondas y su amplificación, así mismo, permite caracterizar la estructura cristalina atómica. La ley de Bragg, desarrollada por William Henry Bragg (1862-1942) y su hijo William Lawrence Bragg (1890-1971), describe la relación entre los planos imaginarios (h k l) del cristal y los rayos X incidentes sobre éstos, como una reflexión igual entre el ángulo de incidencia de los rayos X y el ángulo reflejado por parte de los planos. La condición geométrica para que las ondas se encuentren en fase y se amplifiquen es que la diferencia en el camino recorrido $(2d_{hkl}sen\theta)$ por estas ondas dispersadas por los dos planos, (AB y BC, figura 3.2) sea un múltiplo entero (n) de la longitud de onda (λ) . Asimismo, para que las ecuaciones de Laue se satisfagan en todos los puntos de la red de un plano $(h \ k \ l)$ debe estar en fase y la dispersión a partir de planos sucesivos $(h \ k \ l)$ también deben estar en fase [75]. La ecuación 3.1 muestra la diferencia de camino recorrido por los dos haces de planos sucesivos; por lo tanto, la difracción posee la condición de punto máximo como se consigna en la ecuación 3.2.



Figura 3.2. Fenómeno de difracción de rayos X. Elaboración propia.

$$AB + BC = 2d_{hkl}\sin\theta \tag{3.1}$$

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda\tag{3.2}$$

donde:

n =número entero

 $\lambda = -$ longitud de onda de los rayos X

$$d_{hkl} = distancia entre los planos de la red cristalina$$

 $\theta =$ ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

A partir de ley de Bragg pueden interpretarse los patrones de difracción de rayos X de diversos materiales; la aplicación en la caracterización de polvos policristalinos permite determinar la estructura cristalina y los parámetros de red de estos materiales. La figura 3.3 muestra el patrón de difracción de rayos X de la muestra Sr_2LiAlO_4 , puede percibirse los picos dentro del patrón como resultado de las condiciones de máximo dadas para la ley de Bragg.



Figura 3.3. Patrón de difracción de rayos X de la muestra Sr_2LiAlO_4 puro sintetizada a 900 °C por 4 horas. Elaboración propia.

El refinamiento de los patrones de difracción de rayos X se realizará a través del método de Rietveld [76] que permite la determinación de los parámetros de red y tamaño promedio de cristal del material cristalino a partir de un modelo adecuado de la celda unitaria del compuesto. La identificación de las fases presentes de la muestra a partir de la información cristalográfica disponible en la literatura permitirá la aplicación del método de refinamiento del difractograma de rayos X. Los parámetros de red y las coordenadas de los átomos o iones dentro de la celda, sumados a modelos de contribución instrumental, de tamaño y deformación del cristal posibilitarán la definición del conjunto de parámetros base. El análisis entre este conjunto y el patrón de difracción experimental permitirá, mediante un método de mínimos cuadrados, el refinamiento de los datos comparados. La ecuación 3.3 muestra el enfoque de mínimos cuadrados para el refinamiento del patrón de difracción de rayos X [24,77].

$$S_{y} = \sum w_{i} \left(y_{i} - y_{ci} \right)^{2}$$
(3.3)

donde:

 $S_y =$ intensidad refinada

$$w_i = \frac{1}{y_i}$$

 y_i intensidad del patrón de difracción medida en el punto i

i =ángulo de difracción 2θ , distancia o energía

 $y_{ci} =$ intensidad calculada en el punto i

Para modelar la intensidad y_{ci} del patrón de difracción en el punto *i* se recurre a la ecuación 3.4 donde se toma en cuenta que el patrón de difracción experimental contiene tres contribuciones:

1. La producida por el equipo como arreglo experimental,

- 2. la producida por el fondo,
- 3. la producida por las fases cristalinas.

$$y_{ci} = s \sum_{k} L_{K} |F_{K}|^{2} \phi \left(2\theta_{i} - 2\theta_{K}\right) P_{K}A + y_{bi}$$
(3.4)

A = factor de absorción $L_K = \text{ polarización de Lorentz}$ $y_{bi} = \text{ intensidad del fondo en el punto } i$ $\phi = \text{ función que modela el perfil de los picos de difracción}$ K = índices de Miller, h, k, l asociados a un pico de difracción $F_K = \text{ factor de estructura asociado a la reflexión de Bragg } K$ $P_K = \text{ función que modela la orientación preferencial de los cristales en la muestra}$

s =

factor de escala

donde:

La función objetivo para minimización es S_y , por lo tanto, el residuo generado a partir de ésta genera criterios para su valuación. El residuo de perfil ponderado R_{wp} (Weighted Profile R-Factor, por sus siglas en inglés) muestra el valor que relaciona el ajuste entre los patrones de difracción experimental y el teórico. La ecuación 3.5 muestra el cálculo del residuo de perfil ponderado.

$$R_{wp} = \left[S_y / \left(\sum w_i y_i^2\right)\right]^{\frac{1}{2}} \tag{3.5}$$

Los valores buscados de los residuos durante el proceso de refinamiento tienden a considerarse con un mayor ajuste obteniendo su valor mínimo, es decir, la menor diferencia entre el patrón experimental y el patrón teórico reflejan valores mínimos para los residuos del refinamiento. La contribución general de todos los parámetros medidos y calculados al modelo de refinamiento permiten la minimización del residuo R_{wp} ; asimismo, la obtención de valores mínimos para otros residuos. El residuo de valor esperado (R_{exp}) permite conocer la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción; por otra parte, el ajuste de bondad, χ^2 refleja la calidad del refinamiento y se obtiene con base en los residuos anteriores: $\chi^2 = R_{wp}/R_{exp}$, y finalmente, el residuo de Bragg R_B expresa la calidad del modelo respecto a los datos cristalográficos de la celda unitaria, compatibilidad del grupo espacial, posiciones de los átomos o iones y parámetros de ocupación de red. La métrica en cuanto al valor de los residuos del refinamiento es que para valores menores a 1.2 se considera un excelente refinamiento, y para valores menores de 1.3 y 1.5, el refinamiento puede tomarse como muy bueno y bueno, respectivamente. La trascendencia en el valor de los residuos, χ^2 , R_{wp} , R_{exp} y R_B recae en la valuación de la calidad del refinamiento. En suma, el refinamiento a través del método Rietveld permite alcanzar el valor de los parámetros necesarios para la caracterización detallada de las propiedades de las muestras de materiales objetos de estudio; además, permite establecer relaciones de funcionalidad entre los parámetros obtenidos y las variables relacionadas a la síntesis y tratamientos térmicos que modifican las características propias de los materiales de interés [78].

3.3. Reflectancia difusa

Un espectro de absorción posibilita investigar la estructura de los estados energéticos electrónicos de un material en la región UV-VIS-NIR del espectro electromagnético. En general a nivel atómico, la delimitación de la brecha de energía de los materiales (bandgap, en inglés) permite conocer en términos sencillos la diferencia de energía existente entre la parte superior de la banda de valencia del material, donde se encuentra una enorme cantidad de electrones que pueden excitarse a estados de mayor energía, y la parte inferior de la banda de conducción, que posee una gran cantidad de huecos disponibles para atrapar electrones excitados. Los espectros de absorción miden de forma simultánea, la respuesta de la intensidad del haz de luz transmitido por parte de la muestra, en función de la longitud de onda del haz de luz con el que es irradiada la muestra. Es importante recalcar que para el caso de materiales opacos el haz de luz es reflejado, de forma contraria a materiales transparentes que transmiten los haces de luz. El uso de la técnica permite determinar la posición de los niveles de energía más altos, estados excitados, ya que los máximos en el espectro de absorción dentro de un intervalo de longitud de onda muestran la energía necesaria para que los fotones exciten a los electrones a niveles electrónicos de mayor energía. La figura 3.4 muestra el arreglo de un espectofotómetro de doble haz, que es el dispositivo más común para la medición de la absorción; el mecanismo de doble haz consiste en enviar un haz de luz desde la lámpara, hacerlo pasar por las rejillas y el monocromador para obtener la longitud de onda deseada, posteriormente, modular la onda en el chopper, para la subsecuente división del haz en dos, con el objetivo de irradiar con el primero a la muestra y tener el segundo como referencia para la medición del espectro de absorción mediante la comparación entre ambos, y finalmente, el registro del espectro de absorción mediante el escaneo con ayuda de otro monocromador.

El espectrofotómetro que se usó durante el transcurso de esta investigación tiene como fuentes de luz una lámpara de deuterio y una lámpara de tungsteno para las longitudes de onda ultravioleta (180 nm - 350 nm) y longitudes de onda visible e infrarrojo (350 nm - 3000 nm), respectivamente. La selección de longitudes de onda se realiza a través de rejillas y combinación de filtros. Un detector de tipo PMT es el encargado del registro del haz trasmitido para el caso de longitudes de onda UV-VIS (180 nm - 800 nm), y para el caso de longitudes NIR (800 nm - 3000 nm), un fotodiodo de sulfuro de plomo (PbS) es el responsable de la medición del haz luminoso. Las ventajas principales en el uso de espectrofotómetros de doble haz es que facilitan la corrección de la respuesta instrumental y la alta sensibilidad de medición; la resolución espectral es típicamente no mayor a un nm en espectrofotómetros comerciales, y el uso de haz de luz colimado de la fuente sólo es utilizado para la obtención de espectros de alta resolución.



Figura 3.4. Diagrama de espectrofotómetro de doble haz. Elaboración propia.

El uso de la celda tipo Praying Mantis (arreglo parabólico de espejos) se requiere para la medición de absorción óptica en el caso de reflectancia difusa. El mecanismo usado en este dispositivo se muestra en la figura 3.5, donde la muestra está colocada de forma horizontal (2), y en un primer momento, un haz incidente se hace pasar sobre la muestra (1), para que los espejos hemisféricos sean los encargados de recolectar la luz reflejada por la muestra. Por último, el detector del instrumento reúne la luz reflejada por la muestra y se obtiene un haz de luz saliente (3). La practicidad en el uso de este tipo de celda recae en la posibilidad de medir espectros de polvos, pastas de tamaño muy pequeño. En contraste, para la caracterización de sólidos transparentes, la técnica requerida es a través de la medición de la transmitancia; tomando el valor de la transmitancia como una fracción porcentual de la intensidad del haz de luz.



Figura 3.5. Esquema de la óptica de una celda tipo Praying Mantis para medidas de reflectancia difusa. Tomada de G. López [24]

3.4. Espectroscopia fotoluminiscente

La caracterización de las propiedades luminiscentes de los materiales se realizará con base en la espectroscopía fotoluminiscente, que permite el análisis de los distintos niveles electrónicos de las muestras de interés, la absorción de energía permite una transición desde un estado electrónico fundamental base hasta un estado electrónico excitado, por lo tanto es posible conocer los cambios presentes dado que la energía aportada por la luz está determinada a través de la ecuación que relaciona la energía en función de la frecuencia. La ecuación se muestra a continuación:

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

donde:
$$E = \text{ energía } [=] J$$

 $h = \text{ constante de Planck } [=] Js$
 $c = \text{ constante de la luz en el vacío } [=] \frac{m}{s}$
 $\lambda = \text{ longitud de onda } [=] m$

Las ventajas instrumentales que presenta este tipo de caracterización es no destruir ni alterar el material durante el proceso, además de no requerir contacto directo con la muestra y poseer gran rapidez y una alta sensibilidad de medición. Los dispositivos encargados de estas mediciones están conformados por tres elementos básicos: una potente fuente de luz, un elemento dispersor de la luz y un detector. La respuesta de los espectros fotoluminiscentes de los materiales está en función de la potencia de la fuente ya que existen materiales con señales de luminiscencia muy débiles; de forma añadida, el mecanismo encargado de la luminiscencia puede ser determinado con base en los espectros de emisión y excitación de los materiales.

El mecanismo de los equipos de medición de fotoluminiscencia consisten en incidir un haz de luz compuesto de varias longitudes de onda dentro del espectro UV, visible e infrarrojo (200 nm -800 nm). Posteriormente, se selecciona la longitud de onda con la que se desea irradiar la muestra a través de un monocromador, con el objetivo de que los electrones del material, si ésto es posible, absorban esta cantidad de energía para el paso de un estado base a un estado excitado (transiciones electrónicas). Como paso siguiente, al ocurrir el proceso de des-excitación de los electrones, éstos emiten parte de la energía entregada en el primer proceso como luz con su correspondiente longitud de onda; la diferencia de energía involucrada en la transición electrónica da como resultado la

emisión de luz. Por último, el haz de luz emitido por la muestra es recolectado a través de un lente o espejo para su filtración a través de otro monocromador que envía la señal resultante al detector, para su posterior conversión a una señal eléctrica a partir de la señal óptica obtenida. La señal es digitalizada para la generación del espectro fotoluminiscente que expondrá la intensidad de la respuesta luminosa como función de la longitud de onda. La figura 3.6 muestra las distintas etapas descritas para la obtención de un espectro fotoluminiscente de un material donde se buscan propiedades de luminiscencia. El estudio de la luminiscencia en el material se obtiene a través de dos tipos de espectros medibles gracias al dispositivo expuesto, espectro de emisión y espectro de excitación; en el primer caso, el espectro de emisión del material consiste en la medición, mediante una longitud de onda fija de excitación (λ_{exc}), de la radiación emitida en función de la longitud de onda que permite identificar los estados energéticos que emiten la luminiscencia, a nivel atómico, la irradiación de fotones de cierta energía $(h\nu)$ hacia la muestra expone la emisión de energía, representada por el espectro, del material. Y en el caso del espectro de excitación, la medición se realiza a través de fijar la longitud de onda de la emisión (λ_o), haciendo un registro en función de la longitud de onda de la luz de excitación; el proceso involucra el uso de dos monocromadores, el primero que se encuentra entre la fuente que irradia en un amplio espectro de longitudes de onda y la muestra del material, y el segundo monocromador que permite seleccionar λ_o y se ubica entre la muestra y el detector. El espectro de excitación posibilita el conocimiento de la región espectral donde la luz absorbida por el material genera emisión luminiscente, esta emisión está relacionada con la presencia de transferencia de energía entre los distintos niveles energéticos y sus correspondientes transiciones.



Figura 3.6. Esquema de los componentes básicos de un espectofotómetro con dos monocromadores. Elaboración propia.

3.5. Cálculo de exergía

El concepto de exergía está relacionado con el límite teórico máximo disponible de trabajo que un sistema puede realizar, o en caso contrario, la entrada mínima de trabajo necesario para que se pueda realizar este proceso en forma inversa. En general, el desarrollo de trabajo mecánico a través de otros tipos de energías y la eficiencia en la conversión de esta energía a otra es medida con base en la primera ley de la termodinámica; además, la calidad de los distintos tipos de energía disponibles, así como, la relación entre el sistema y su entorno durante los procesos de transformación de energía son calculados con base en la segunda ley de la termodinámica. El análisis de los procesos con base en la composición química y variables de estado de cada sistema, como la consideración de esta composición y estas variables en relación con el entorno circundante permite determinar una referencia para el cálculo de la eficiencia y calidad de las transformaciones llevadas a cabo en los sistemas a través de distintos procesos [25]. El concepto de exergía retoma la medición de estas variables y se establece como referencia para el conocimiento del trabajo máximo disponible que un sistema puede realizar en relación con su entorno, o de forma contraria, la entrada mínima de trabajo para que se realice de forma inversa dicho proceso; en particular, Riekert [79] propone otro concepto alterno: " la exergía expresa la cantidad de trabajo mecánico necesario para producir un material en cierto estado específico a través de sus componentes en estado natural en el ambiente". Por otra parte, la exergía como función de estado involucra tanto al sistema como a sus alrededores a diferencia de la energía que sólo mide al sistema; asimismo, dada la definición del concepto de exergía con base en la ley de Gouy-Stodola, la exergía no satisface ninguna ley de conservación debido a que cualquier proceso irreversible provoca un aumento en la cantidad total de entropía y por lo tanto una disminución de la cantidad de exergía δB disponible. La ecuación 3.6 muestra la definición de la disminución de la exergía como función de los cambios de entropía de las distintas fuentes dentro del sistema durante el proceso y del entorno así como de la temperatura absoluta.

$$\delta B = T_0 \sum_i \Delta S_i \tag{3.6}$$

donde:
$$\delta B$$
 = disminución de exergía [=] kJ
 T_0 = temperatura del ambiente [=] K
 ΔS_i = incremento de entropía de la i-ésima parte del proceso [=] $\frac{kJ}{K}$

La disminución de exergía dentro del proceso impacta directamente el costo económico de éste, la existencia física del aumento de entropía para cualquier proceso irreversible muestra que la pérdida de exergía no puede evitarse para cada uno de los procesos de la vida cotidiana. Además, cualquier recuperación posible de exergía debe estar justificada por su contraparte económica. Las mejoras posibles dentro del campo de la exergía se basan en mejoras de ingeniería dentro del proceso o mejoras termodinámicas del mismo, no obstante, la restricción principal para ambas recae nuevamente en que dichas mejoras sean rentables económicamente [25]. En el primer caso, por ejemplo, se está limitado por las características propias de los materiales de los dispositivos utilizados durante los procesos y de los dispositivos y equipos que la industria utiliza con la misma lógica de la rentabilidad, y en el segundo caso, la mejora del ciclo termodinámico del proceso implica la adición de procesos complementarios o readaptación de los procesos ya utilizados, que en última instancia involucran el aumento en el costo de capital y la pérdida de rentabilidad. En general, las pérdidas de exergía dentro de un proceso pueden dividirse como pérdidas internas y externas. Las pérdidas internas están relacionadas con las partes internas del proceso, es decir, con los procesos que se encuentran dentro de las fronteras de control; en contraste, las pérdidas externas se encuentran fuera de esta frontera y relacionan los procesos entre el sistema de control y sus alrededores. El cálculo de la pérdida de exergía de las distintas partes internas en el proceso puede realizarse con base en la ecuación 3.6; sin embargo, las pérdidas externas sólo pueden cuantificarse con base en la exergía perdida como productos de desecho del proceso y no se conoce su fuente primaria de formación, por lo que el uso de la ley de Gouy-Stodola para este caso resulta dificultoso.

La pérdida interna de exergía dentro de un sistema tiene distintas fuentes posibles, los componentes principales de estudio son las partes técnicas y las partes estructurales [25]. En el primer caso, los componentes técnicos hacen referencia a deficiencias en los componentes de los dispositivos y pueden corregirse al mejorar el desempeño de estas partes, y en el caso de las fallas estructurales, no se considera la modificación de los dispositivos de proceso, ya que estas características son propias de los dispositivos [25]. Como ejemplo de lo anterior, podría suponerse el mejoramiento técnico respecto a los materiales usados para la fabricación de un intercambiador de calor y permitir una transferencia de calor a mayor temperatura, no obstante, el gradiente de temperatura entre las corrientes provocará la pérdida de exergía consecuente debido a las irreversibilidades del proceso, sin ninguna mejora a pesar de suponer un área de transferencia que tendiera al infinito. Además con el agravante de provocar un aumento considerable en los costos de fabricación y manufactura del intercambiador de calor se aumentarían también los costos iniciales de inversión de capital.

Como resultado de lo anterior se recurre al análisis de los balances de exergía para detectar y cuantificar la pérdidas termodinámicas dentro del proceso bajo un estado y un ambiente especificados. La ecuación 3.7 expone las distintas partes del proceso donde se encuentran las fuentes de exergía disponible. La nomenclatura usada para la definición de la exergía y todos los términos involucrados fueron tomados del libro El método de la exergía (The Exergy Method, 2005) de Jan Szargut [25]. La ecuación 3.7 expone la relación entre los distintos componentes del balance de exergía durante un proceso y de como la exergía de entrada entregada por el flujo másico B_d es igual al incremento en la exergía total del sistema ΔB_s más el incremento de la exergía entregada por calor ΔB_q más la exergía de salida a través de las fronteras del sistema por productos útiles B_{au} y productos de desecho B_{aw} más el trabajo realizado por el sistema W y la destrucción de exergía dentro del sistema debido a las irreversibilidades δB . Habrá que considerar que el término de destrucción de exergía sólo considera la exergía que es destruida dentro de las fronteras del sistema, la exergía destruida en los alrededores del sistema no es considerado, por tanto, bajo el supuesto de un proceso reversible y la nula destrucción de exergía, sólo puede asegurarse un sistema internamente reversible. Para el cálculo de exergía total es necesario considerar un sistema ampliado de alrededores del sistema y el sistema mismo, y sumar tanto la exergía de los alrededores como la exergía del sistema tomando en cuenta que la temperatura entre el sistema extendido y el ambiente será la temperatura del ambiente T_0 [80].

$$B_d = \Delta B_s + \sum \Delta B_q + B_{au} + B_{aw} + W + \delta B_i \tag{3.7}$$

donde: $B_d = \exp(i \operatorname{a} \operatorname{exerg}(i \operatorname{a} \operatorname{exerg}(i \operatorname{a} \operatorname{exerg}(i \operatorname{a} \operatorname{exerg}(i \operatorname{a} \operatorname{exerg}(i \operatorname{exerg}(i \operatorname{a} \operatorname{exerg}(i \operatorname{exer$

Alternativamente, el balance de exergía presentado en la ecuación 3.7 puede representarse


Figura 3.7. Diagrama del balance de exergía. Adaptado de Szargut [25]

con un diagrama de flujo de la exergía a través del sistema seleccionado y sus fronteras. El ancho presentado por las flechas del diagrama es proporcional a los valores de la exergía en el sistema [25]. Habrá que notar que el cambio δB que representa la destrucción de exergía dentro del sistema aumenta desde cero al inicio del proceso para culminar con este valor δB como consecuencia de las irreversibilidades del propio proceso dentro del sistema; además, el valor B_{aw} que representa la salida de exergía por medio de materiales de desecho dentro del proceso puede considerarse como la destrucción de exergía por irreversibilidades externas al sistema, no obstante la fuente primaria de estas irreversibilidades dentro del sistema no puede conocerse. La figura 3.7 muestra las distintas relaciones y direcciones expuestas de los componentes que constituyen el balance de exergía.

La exergía por unidad de masa o exergía específica entregada al sistema a través de flujos de entrada representa el mayor aporte de exergía hacia el sistema. Los principales componentes de la energía de flujo son la exergía cinética $\frac{c^2}{2}$, la exergía potencial gX, la exergía física b_{ph} , la exergía química b_{ch} y la exergía nuclear b_{nu} . La exergía cinética es calculada con referencia a la velocidad c de la superficie de la Tierra sin tomar en cuenta la temperatura y la presión del ambiente; el cálculo de la exergía potencial se realiza con base en la constante gravitacional g, la altura X y el nivel menor cercano al dispositivo donde se mide, sin tomar tampoco en cuenta la temperatura y la presión del ambiente; la exergía física se calcula a través de los valores de entropía específica s_{ph} y entalpía específica h_{ph} estándares del estado determinado, bajo el supuesto de que ningún cambio en la composición química de la substancia estudiada ocurre; para la obtención de la exergía química se considera la diferencia entre la composición de las substancias y una referencia obtenida de la composición de la misma substancia y sus principales componentes encontrados naturalmente en el ambiente, y por último, la exergía nuclear se obtiene por medio de la comparación entre los combustibles de origen nuclear y la referencia de materiales nucleares fértiles y capaces de fisión en estado crudo que posean la misma cantidad de energía disponible. La ecuación 3.8 muestra la relación entre la exergía total del sistema y sus distintos componentes.

$$b = \frac{c^2}{2} + gX + b_{ph} + b_{ch} + b_{nu}$$
(3.8)

donde:
$$b = \exp(i = \frac{kJ}{kg})$$

 $\frac{c^2}{2} = \exp(i \operatorname{cinética} [=] \frac{kJ}{kg})$
 $gX = \exp(i \operatorname{potencial} [=] \frac{kJ}{kg})$
 $b_{ph} = \exp(i \operatorname{fisica} [=] \frac{kJ}{kg})$
 $b_{ch} = \exp(i \operatorname{química} [=] \frac{kJ}{kg})$
 $b_{nu} = \exp(i \operatorname{química} [=] \frac{kJ}{kg})$

El cálculo de exergía química de un proceso bajo el supuesto de no equilibrio químico se basa en el uso del concepto de elementos o especies de referencia química introducido por Szargut [25]. Las especies o elementos de referencia que se involucran en una reacción química deben considerarse como elementos separados dentro de la reacción, asimismo el nivel de referencia de exergía de estas especies químicas de referencia está relacionada con la aparición de su forma comúnmente estable en la naturaleza. Como consideración adicional debe mencionarse que existe cierta independencia entre las especies de referencia utilizadas de algunos elementos químicos, no obstante, una reacción no puede basarse solamente en especies de referencia; como consecuencia de lo anterior, el problema de equilibrio químico entre las especies de referencia no se presenta [25]. A partir de las especies o elementos de referencia se desarrolla una reacción de referencia para cada uno de los compuestos químicos de interés con base en especies o elementos de referencia de entrada como reactivos del compuesto y elementos o especies de referencia de salida como resultado de la reacción. Las condiciones estándar para el cálculo de la exergía química se establecen en 25° y 1 atmósfera de presión en el ambiente, así como una concentración estándar de los elementos o especies de referencia en este mismo ambiente, ya que los parámetros de temperatura y presión ambiental contribuyen al cambio del valor de la exergía química y en dificultar el cálculo de esta magnitud. La concentración de referencia está basada en la composición natural de la atmósfera, el agua marina y la corteza externa de la tierra [25]. La ecuación 3.9 muestra el cálculo de la exergía de un compuesto con base en las especies o elementos de referencia de entrada y salida de una reacción reversible de referencia, los componentes de la reacción estándar involucran los reactivos, productos y energía libre de Gibbs estándar de reacción.

$$b_{ch}^{\circ} = -\Delta_r G^{\circ} + \sum_k B_{chk}^{\circ} - \sum_j B_{chj}^{\circ}$$
(3.9)

donde:

$$b_{ch}^{\circ} = \exp(i química \operatorname{estándar} [=] \frac{kJ}{kg}$$

 $\Delta_r G^{\circ} = \operatorname{variación} \operatorname{de} \operatorname{energía} \operatorname{libre} [=] \frac{kJ}{kg}$
de Gibbs estándar de reacción

 $\sum_{k} B_{chk}^{\circ} = \text{suma de las exergías químicas estándar de } [=] \frac{kJ}{kg}$ las especies en los productos de la reacción

$$\sum_{j} B_{chj}^{\circ} = \text{suma de las exergías químicas estándar de } [=] \frac{kJ}{kg}$$

las especies en los reactivos de la reacción

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

En general, el cálculo de elementos de referencia se obtiene con base en la ecuación 3.9, no obstante, para el cálculo de la exergía estándar de cualquier compuesto de interés se requiere de una formulación adicional que involucre las exergías estándar de cada uno de los elementos o compuestos de la reacción, el número de moles requeridos para la formación de un mol de compuesto y la energía libre de Gibbs estándar de formación de la reacción. La ecuación 3.10 muestra la relación funcional que existe entre los componentes mencionados para el cálculo de la exergía estándar de cualquier compuesto.

$$b_{ch}^{\circ} = \Delta_f G^{\circ} + \sum_{el} n_{el} b_{chel}^{\circ}$$
(3.10)

1 1

donde:
$$b_{ch}^{\circ} = \operatorname{exergia} \operatorname{quimica} \operatorname{estándar} \operatorname{del compuesto} [=] \frac{kJ}{mol}$$

 $b_{chel}^{\circ} = \operatorname{exergia} \operatorname{quimica} \operatorname{estándar} \operatorname{del elemento} [=] \frac{kJ}{mol}$
 $n_{el} = \operatorname{numero} \operatorname{de} \operatorname{moles} \operatorname{de} \operatorname{cada}$
elemento por mol de compuesto
 $\Delta_f G^{\circ} = \operatorname{variación} \operatorname{de} \operatorname{energia} \operatorname{libre} \operatorname{de} \operatorname{Gibbs} \operatorname{estándar} [=] \frac{kJ}{mol}$
de formación del compuesto

La aplicación del método para el cálculo de la exergía química de cualquier compuesto puede mostrarse a través de su uso en la reacción del compuesto óxido de aluminio(alumina) Al_2O_3 . Los datos requeridos para la evaluación de esta exergía química son la energía libre de Gibbs estándar de formación del compuesto $\Delta_f G^{\circ}_{Al_2O_3} = -1582.3 \ kJmol^{-1}$, la exergía química estándar del elemento aluminio(Al) $b_{chAl} = 988.2 \ kJmol^{-1}$ y la exergía estándar del elemento oxígeno (O_2) $b_{chO_2} = 3.97 \ kJmol^{-1}$. Los datos de exergía química estándar para los elementos de referencia fueron tomados de los cálculos realizados por Szargut [25] y el dato de energía libre de Gibbs estándar de formación del compuesto fue tomado de Lide [81] El procedimiento para calcular la exergía química de la alumina se ejemplifica a continuación:

$$\frac{3}{2}O_2 + 2Al \to Al_2O_3 \quad b^{\circ}_{chAl_2O_3}$$
$$b^{\circ}_{chAl_2O_3} = \Delta_f G^{\circ} + \sum_{el} n_{el} b^{\circ}_{chel}$$
$$= \Delta_f G^{\circ}_{Al_2O_3} + n_{Al} b^{\circ}_{chAl} + n_{O_2} b^{\circ}_{chO_2}$$
$$= -1582.3 \frac{kJ}{mol} + 2\left(988.2 \frac{kJ}{mol}\right) + \frac{3}{2}\left(3.97 \frac{kJ}{mol}\right)$$
$$= 400.06 \frac{kJ}{mol}$$

El valor de la exergía química estándar obtenido para el compuesto Al_2O_3 fue de 400.06 $kJmol^{-1}$, lo que representa que la cantidad de trabajo necesario para obtener un mol de este compuesto a partir de sus elementos fundamentales es de 400.06 kJ a condiciones de una atmósfera de presión y temperatura ambiente de 25 °C.

3.6. Estimación de energía libre estándar de formación de Gibbs

El cálculo de la exergía química estándar de cualquier compuesto a través del procedimiento presentado por Szargut [25] requiere conocer la energía libre estándar de formación de Gibbs de dicho compuesto; no obstante, los datos referentes a compuestos complejos como es el caso del óxido cuaternario *SLAO* no se encuentran reportados. Como consecuencia se requirió de la metodología propuesta por R. Li et. al. [70] para la estimación de la energía de formación para minerales complejos (figura 3.8). Los pasos a seguir para el cálculo de la energía se muestran a continuación:

- 1. Determinar la composición química del compuesto.
- 2. Determinar la reacción del compuesto con base en compuestos conocidos.
- Separar el mineral complejo en óxidos compuestos y determinar el número de óxidos en el compuesto.

- 4. Determinar los compuestos secundarios con base en la electronegatividad de los cationes de los óxidos. Las parejas con una diferencia menor de electronegatividad entre sus cationes serán los que formen los compuestos secundarios.
- 5. Calcular la energía libre de Gibbs estándar de reacción del compuesto secundario.
- 6. Calcular la energía libre de Gibbs estándar de formación del mineral objeto de estudio mediante la suma de las energías libres de Gibbs estándar de formación de los reactivos primarios que forman el compuesto y la energía libre de Gibbs estándar de reacción del compuesto secundario en la reacción.



Figura 3.8. Cálculo de energía libre de Gibbs estándar de formación. Elaboración propia.

1

Para ejemplificar el procedimiento mencionado con anterioridad, se mostrará el cálculo de la energía libre de Gibbs estándar de formación del compuesto *SLAO*. La reacción 3.11 muestra la composición del *SLAO* con base en compuestos conocidos; por otra parte, los óxidos compuestos que forman parte de la reacción del *SLAO* se consignan en las reacciones 3.13 y 3.12, la diferencia entre electronegatividades para el primer caso es de 0.66 y para el segundo es de 0.63, por lo tanto, la reacción que se toma como secundaria es la que tiene como producto al $Sr_3Al_2O_6$ y la reacción primaria será la del compuesto $LiAlO_2$. Como resultado se plantea la ecuación 3.14 para el cálculo de la variación de la energía libre de Gibbs estándar de formación del *SLAO*.

$$\frac{1}{3}Sr_3Al_2O_6 + \frac{1}{3}LiAlO_2 + SrO + \frac{1}{3}Li_2O \to Sr_2LiAlO_4$$
(3.11)

$$\frac{1}{2}Li_2O + \frac{1}{2}Al_2O_3 \to LiAlO_2 \tag{3.12}$$

$$3SrO + Al_2O_3 \to Sr_3Al_2O_6 \tag{3.13}$$

$$\Delta_f G^{\circ}_{Sr_2 LiAl_2 O_4} = \frac{1}{3} \Delta_f G^{\circ}_{LiAlO_4} + \Delta_f G^{\circ}_{SrO} + \frac{1}{3} \Delta_f G^{\circ}_{LiO_2} + \frac{1}{3} \Delta_r G^{\circ}_{Sr_3 Al_2 O_6}$$
(3.14)

donde:
$$\Delta_f G^{\circ}_{Sr_2LiAlO_2} =$$
 variación de energía libre de Gibbs estándar $[=]$ $\frac{kJ}{mol}$
de reacción del Sr_2LiAlO_2
 $\Delta_f G^{\circ}_{LiAlO_4} =$ variación de energía libre de Gibbs estándar $[=]$ $\frac{kJ}{mol}$
de formación del $LiAlO_4$
 $\Delta_f G^{\circ}_{SrO} =$ variación de energía libre de Gibbs estándar $[=]$ $\frac{kJ}{mol}$
de formación del SrO
 $\Delta_f G^{\circ}_{LiO_2} =$ variación de energía libre de Gibbs estándar $[=]$ $\frac{kJ}{mol}$
de formación del LiO_2
 $\Delta_r G^{\circ}_{Sr_3Al_2O_6} =$ variación de energía libre de Gibbs estándar $[=]$ $\frac{kJ}{mol}$
de reacción del $Sr_3Al_2O_6$

Al conocer la reacción secundaria del proceso se procede a calcular la energía libre de Gibbs estándar de reacción del $Sr_3Al_2O_6$, la ecuación 3.15 muestra el procedimiento requerido. Finalmente, el cálculo numérico para la variación de la energía libre estándar de reacción del $Sr_3Al_2O_6$ y de la variación de la energía libre estándar de formación del SLAO se muestran posteriormente.

$$\Delta_r G^{\circ}_{Sr_3Al_2O_6} = \Delta_f G^{\circ}_{Sr_3Al_2O_6} - \left(3\Delta_f G^{\circ}_{SrO} + \Delta_f G^{\circ}_{Al_2O_3}\right)$$
(3.15)

donde:
$$\Delta_r G^{\circ}_{Sr_3Al_2O_6} =$$
 variación de energía libre de Gibbs estándar [=] $\frac{kJ}{mol}$
de reacción del $Sr_3Al_2O_6$
 $\Delta_f G^{\circ}_{Sr_3Al_2O_6} =$ variación de energía libre de Gibbs estándar [=] $\frac{kJ}{mol}$

de formación del
$$Sr_3Al_2O_6$$

$$\Delta_f G^{\circ}_{SrO} =$$
variación de energía libre de Gibbs estándar [=] $\frac{kJ}{mol}$ de formación del SrO

 $\Delta_f G^{\circ}_{Al_3O_2} = \text{ variación de energía libre de Gibbs estándar } [=] \frac{\kappa J}{mol}$ de formación del Al_3O_2

$$\begin{split} \Delta_{r}G_{Sr_{3}Al_{2}O_{6}}^{\circ} &= \Delta_{f}G_{Sr_{3}Al_{2}O_{6}}^{\circ} - 3\Delta_{f}G_{SrO}^{\circ} + \Delta_{f}G_{Al_{2}O_{3}}^{\circ} \\ \Delta_{r}G_{Sr_{3}Al_{2}O_{6}}^{\circ} &= -298.24\frac{kg}{mol} - \left[3\left(-561.2\frac{kg}{mol}\right) - 1582.3\frac{kg}{mol}\right] \\ \Delta_{r}G_{Sr_{3}Al_{2}O_{6}}^{\circ} &= 2967.66\frac{kg}{mol} \\ \Delta_{f}G_{Sr_{2}LiAl_{2}O_{4}}^{\circ} &= \frac{1}{3}\Delta_{f}G_{LiAlO_{4}}^{\circ} + \Delta_{f}G_{SrO}^{\circ} + \frac{1}{3}\Delta_{f}G_{LiO_{2}}^{\circ} + \frac{1}{3}\Delta_{r}G_{Sr_{3}Al_{2}O_{6}}^{\circ} \\ \Delta_{f}G_{Sr_{2}LiAl_{2}O_{4}}^{\circ} &= \frac{1}{3}\left(-298.24\frac{kg}{mol}\right) - 561.9\frac{kg}{mol} + \frac{1}{3}\left(-561.2\frac{kg}{mol}\right) + \frac{1}{3}\left(2967.66\frac{kg}{mol}\right) \\ \Delta_{f}G_{Sr_{2}LiAl_{2}O_{4}}^{\circ} &= 140.84\frac{kg}{mol} \end{split}$$

Capítulo

Desarrollo experimental

En este capítulo se exponen los procedimientos realizados en el laboratorio para la obtención de los compuestos propuestos en esta investigación. En primer lugar, se describirá el proceso de síntesis de los compuestos por medio de la técnica de reacción en estado sólido; en segunda instancia, la forma en que se corroboró la estructura cristalina de los compuestos a través de difracción de rayos X y su posterior refinamiento mediante la técnica de Rietveld, y por último la medición de las propiedades ópticas de los compuestos como su absorción con el uso del espectrofotómetro y la emisión y excitación fotoluminiscentes con el empleo del espectrofluorómetro.

4.1. Preparación de muestras

El método de síntesis con base en la técnica de reacción de estado sólido permitió la obtención de la fase de interés. Los precursores utilizados, todos con pureza de grado reactivo, fueron los siguientes:

- Carbonato de estroncio SrCO₃ (Sigma-Aldrich, 99%)
- Óxido de Aluminio Al_2O_3 (mayormente en fase alfa, Sigma Aldrich, 99.5 %)
- Carbonato de litio Li_2CO_3 (Meyer, 99%)
- Óxido de Cerio CeO₂ (Sigma Aldrich, 99.8%)

• Óxido de Europio Eu_2O_3 (Sigma Aldrich, 99.9%)

Dado que se sabe que el Li_2CO_3 se derrite y descompone a una temperatura cercana a los $\sim 720^{\circ}$ C [71], un exceso del 10% de Li_2CO_3 fue considerado para la síntesis de las cuatro composiciones propuestas. La elección de las cuatro composiciones: Sr_2LiAlO_4 , Sr_2LiAlO_4 : Eu, Sr_2LiAlO_4 : Ce y Sr_2LiAlO_4 : Eu/Ce se realizó con base en los resultados mostrados previamente por Z. Wang et al. [69] y J. Ha et al. [33]. El procedimiento utilizado para la preparación de las muestras del compuesto base y de los compuestos con dopaje se describe a continuación:

1. La medición de la masa de cada uno de los reactivos se hizo a partir de presuponer $1/150 \ gmol^{-1}$ del material anfitrión sin dopar que equivale a XX g del compuesto. Las cantidades calculadas y pesadas para cada uno de los materiales sintetizados se muestran en la tabla 4.1. Debe señalarse, que las cantidades de reactivos de las composiciones dopadas con los iones lantánidos se calcularon presuponiendo la obtención de $1/100 \ gmol^{-1}$. Las cantidades calculadas y medidas se presentan en la tabla 4.2. Los cálculos para los compuestos se realizaron con base en las reacciones 4.1 a 4.4.

$$0.5Al_2O_3 + 2SrCO_3 + 0.5Li_2CO_3 \rightarrow Sr_2LiAlO_4 + 2.5CO_2$$
 (4.1)

$$0.5Al_2O_3 + 1.995SrCO_3 + 0.5Li_2CO_3 + 0.005CeO_2 \rightarrow Sr_{1.995}Ce_{0.005}LiAlO_4 + 2.495CO_2$$
 (4.2)

$$0.5Al_2O_3 + 1.995SrCO_3 + 0.5Li_2CO_3 + 0.0025Eu_2O_3 \rightarrow Sr_{1.995}Eu_{0.005}LiAlO_4 + 2.495CO_2$$

$$(4.3)$$

$$0.5Al_2O_3 + 1.9985SrCO_3 + 0.5Li_2CO_3 + 0.00025Eu_2O_3 + 0.001CeO_2$$

$$\rightarrow Sr_{1.9985}Ce_{0.001}Eu_{0.0005}LiAlO_4 + 2.4985CO_2 \quad (4.4)$$

- Para garantizar una mejor homogenización de los reactivos, todos éstos en forma de polvos, se mezclaron dos veces en un mortero de ágata, empleando alcohol etílico como agente dispersante, por alrededor de una hora cada vez.
- 3. El tratamiento térmico, que en principio dará lugar a la formación de la fase cristalina deseada, se realizó a presión ambiente y en aire mediante la calcinación de los precursores siguiendo dos procesos. El primero de éstos ocurrió al llevar la mezcla homogénea de temperatura ambiente a 600 °C con una rapidez de calentamiento de 10 °C por minuto y manteniéndola a esta temperatura durante 1 hora. El propósito de este primer proceso fue inducir una reacción de descarbonatación. Al finalizar esta etapa, la temperatura se elevó hasta 900 °C, también con una rapidez de calentamiento de 10 °C por minuto y se mantuvo así por 4 horas. El enfriamiento de los compuestos hasta temperatura ambiente se realizó dentro de la mufla, a partir de la pura inercia térmica del sistema una vez que la fuente de calentamiento se apagó. Esta etapa tuvo una duración aproximada de 2 horas.
- 4. Finalmente, se realizó la molienda de las distintas muestras sintetizadas en el mortero de ágata, para la rehomogeneización de los materiales debido a la formación de hojuelas durante el tratamiento térmico. Esta etapa se requiere para la caracterización de la estructura cristalina a través de la difracción de rayos X y de las propiedades ópticas de las muestras.

La figura 4.1 exhibe el proceso de preparación de muestras de los materiales objetos de estudio.

	Reactivo	Masa molar	Masa calculada	Masa pesada
Al_2O_3 101.9600.33990.3404 $SrCO_3$ 147.6301.96841.9674 Li_2CO_3 73.8880.27093*0.2700		[g/mol]	[g]	[g]
$SrCO_3$ 147.630 1.9684 1.9674 Li_2CO_3 73.888 0.27093* 0.2700	Al_2O_3	101.960	0.3399	0.3404
Li_2CO_3 73.888 0.27093* 0.2700	$SrCO_3$	147.630	1.9684	1.9674
-	Li_2CO_3	73.888	0.27093*	0.2700

Tabla 4.1. Cantidades de compuesto base Sr_2LiAlO_4

* Exceso de $10\,\%$

Elaboración propia

Tabla 4.2. Cantidades de compuestos con dopaje $Sr_{1.995}Ce_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.995}Eu_{0.005}LiAlO_4$ y $Sr_{1.9985}Ce_{0.001}Eu_{0.0005}LiAlO_4$

Reactivo	Masa molar	Masa calculada	Masa pesada						
	[g/mol]	[g]	[g]						
Dopaje con Ce									
Al_2O_3	101.960	0.5098	0.5087						
$SrCO_3$	147.630	2.9452	2.9449						
Li_2CO_3	73.888	0.4063*	0.4069						
CeO_2	172.110	0.0086	0.0084						
	Doj	paje con Eu							
Al_2O_3	101.960	0.5098	0.5085						
$SrCO_3$	147.630	2.9452	2.9456						
Li_2CO_3	73.888	0.4063*	0.4070						
Eu_2O_3	351.917	0.0103	0.0106						
	Codopa	ije con Ce y Eu							
Al_2O_3	101.960	0.5098	0.5100						
$SrCO_3$	147.630	2.9503	2.9501						
Li_2CO_3	73.888	0.4063*	0.4073						
CeO_2	172.110	0.0017	0.0020						
Eu_2O_3	351.917	0.0010	0.0012						

* Exceso de $10\,\%$

Elaboración propia



Figura 4.1. Preparación de las muestras. Elaboración propia.

4.2. Caracterización de las muestras

1

La síntesis de los compuestos mediante el desarrollo experimental mencionado permitió la obtención de muestras policristalinas de todos los materiales para en un primer momento, medir los patrones de difracción de rayos X con el objetivo de identificar las fases cristalinas presentes, y posteriormente, realizar la caracterización de las propiedades ópticas luminiscentes con base en los espectros de absorción, emisión y excitación (figura 4.1) teniendo como meta el cálculo del valor de energía de brecha óptica para cada uno de estos compuestos.



Figura 4.2. Caracterización de las muestras. Elaboración propia.

4.2.1. Difracción de rayos X

La medición de los patrones de difracción de rayos X se realizó en un equipo modelo B8 Advance Da Vinci del proveedor Bruker con una configuración geométrica del difractómetro Bragg-Brentano $\theta - \theta$. La radiación utilizada para la generación de los patrones es radiación $Cu_{K_{\alpha 1}}$ y $Cu_{K_{\alpha 2}}$. El haz difractado es medido en detector lineal Lynx Eye de tiras de silicio [82] que permite la detección simultánea en un intervalo de ~3° en la escala 2θ . Las características del difractómetro son las siguientes:

- Foco del haz de rayos X, longitud axial: 12 mm
- Radio de goniómetro: 280 mm
- Apertura de rendija del haz primario: 0.6 mm
- Apertura de la rendija de divergencia (haz secundario): 5 mm
- Apertura del arreglo del detector: $0.75 \ mm \ge 14.06 \ mm$

Las muestras en forma de polvo de todos los compuestos sintetizados se midieron en condiciones de temperatura ambiente y presión en la Ciudad de México. Las mediciones de las muestras se realizaron al colocar el polvo dentro de un portamuestras de PMMA (polimetil metacrilato) que cuenta con una hendidura para contener el polvo y se alineó el nivel de la muestra con el nivel fuera de la hendidura del portamuestras con la ayuda de una espátula plana; con el propósito de mantener una superficie plana debido a que esta superficie es la que define el plano donde ocurre la difracción de rayos X. La utilización de este portamuestras de plástico termoplástico se requiere ya que este material no presenta máximos de difracción.

El intervalo de los difractogramas se midió de 15° a 70° en la escala de 2θ con un paso de 0.020415° y el tiempo de conteo por paso fue de 38.4 segundos. El método utilizado para el refinamiento de los polvos fue el método de Rietveld con una aproximación de parámetros fundamentales [83], con el uso del programa computacional TOPAS versión 4.2 [84]. El difractograma del material de referencia LaB_6 -SRM660b [85], distribuido por el Instituto de Estándares y Tecnología (NIST, por sus siglas en inglés), posibilitó determinar la contribución instrumental a los picos de difracción en las mediciones. Por otra parte, a partir de lo reportado por G. Hölzer et al [86] se modeló el perfil de emisión de rayos X $Cu - K_{\alpha}$. Por último, los parámetros refinados incluyen a la red cristalina; el fondo a través de un polinomio, y el tamaño promedio de cristal mediante el uso de un perfil lorentziano con base en un modelo de espacio recíproco con una expansión simetrizada de armónicos [87].



Figura 4.3. Difractómetro de rayos X Bruker D8. Tomada de G. López [24]

El proceso de refinamiento mencionado permitió establecer el tamaño de cristal de todos los compuestos, así como, los parámetros de la red cristalina. Las desviaciones estándar de las mediciones se encuentran entre paréntesis a la derecha del valor central y corresponden a parámetros refinados por el método Rietveld [88].

4.2.2. Espectros de absorción óptica

Los espectros de absorción óptica se midieron en un espectrofotómetro Cary 5E UV-VIS-NIR de Agilent. El dispositivo cuenta con dos detectores para la medición de los espectros, por una parte del espectro UV-VIS y por otra del espectro NIR; para el primer espectro se está equipado con un detector R928 PMT y para el segundo un fotodiodo de PbS. Asimismo, las lámparas que generan el haz luminoso para cada uno de los espectros electromagnéticos son D2 (deuterio) y haluro de tungsteno, para el UV y el VIS-NIR, respectivamente. La figura 4.4 muestra el equipo utilizado para las mediciones.



Figura 4.4. Espectrofotómetro Cary UV-VIS-NIR. Elaboración propia.

Los espectros de absorbancia se obtuvieron a través de la celda Harrick Scientific Products, Inc. tipo Praying Mantis con base en la técnica de reflectancia difusa en el rango de longitud de onda de 200 nm a 800 nm. El arreglo parabólico de espejos de esta celda se muestra en la figura 4.5a. En específico, la figura 4.5b, exhibe la copa estándar para muestras de la celda, la cual permitió el análisis de las muestras en polvo obtenidas mediante el proceso de síntesis mencionado. El procedimiento experimental de colocación de la muestra en la copa es a partir de un embudo que permite llenar en exceso la copa, para su subsecuente aplanado y retiro de este exceso, con el objetivo de obtener una superficie plana a lo largo de la superficie superior de la copa. El retiro del material en exceso se realizó con una espátula plana. Se procuró la repitibilidad en la colocación de todas las muestras medidas con el objeto de reducir la variación en la planitud de la superficie y la densidad del empaque. La muestra utilizada como referencia de fondo de los espectros medidos fue de KBr y su colocación en la copa se realizó con base el procedimiento descrito con anterioridad.



(a) Celda Praying Mantis.



(b) Copa de la Celda Praying Mantis.

Figura 4.5. Celda Praying Mantis del espectrofotómetro Cary UV-VIS-NIR. Elaboración propia.

4.2.3. Espectros de fotoluminiscencia óptica

Las propiedades luminiscentes de los materiales de estudio se obtuvieron mediante espectros de emisión y de excitación. La caracterización se realizó a través de un espectrofotómetro de Edinburgh Instruments modelo FSP920 de modo continuo y de fosforencia. Las características del dispositivo se enumeran a continuación:

- 1. Fuente de xenón
- 2. Monocromador de doble excitación (distancia focal entre cada monocromador de 0.3 m)
- 3. Monocromador de emisión con dos rejillas
 - a) Rejilla de 1800 líneas para UV-VIS
 - $b)\,$ Rejilla de 600 líneas para IR
- 4. Detectores
 - a) Tubo fotomultiplicador (PMT) de Hamamatsu modelo R928P (200 nm 870 nm) en modo de conteo de un sólo fotón para UV-VIS
 - b) Diodo InGaAs de Hamamatsu modelo G8605-23 (900 nm 1650 nm) para NIR

Los espectros de emisión y de excitación se corrigieron respecto a las respuestas espectrales del detector y de la lámpara de Xe, respectivamente.



Figura 4.6. Espectrofotómetro de fluorescencia FSP920 EI. Tomada de G. López [24]

El procedimiento de montaje de la muestra se realiza en una celda de cuarzo de 1 *cm* de camino óptico de tal forma que el haz luminoso incidente ilumine toda la muestra, la celda se presenta en la figura 4.7a. La figura 4.7b exhibe el arreglo óptico del dispositivo para la medición de los espectros, en la colocación de la celda en el arreglo del instrumento se procura una posición que optimice la respuesta luminiscente del material.



(a) Celda de la muestra.



(b) Arreglo de la celda.

Figura 4.7. Celda de espectrofotómetro de fluorescencia FSP920 EI. Elaboración propia.

Capítulo 5

Análisis de Resultados

5.1. Difracción de rayos X

La presente sección expondrá los resultados obtenidos de los difractogramas de las muestras aluminato de estroncio litio Sr_2LiAlO_4 (SLAO), aluminato de estroncio litio europio $Sr_{1.995}Eu_{0.005}$ $LiAlO_4$ (SLAO:Eu), aluminato de estroncio litio cerio $Sr_{1.995}Ce_{0.005}LiAlO_4$ (SLAO:Ce) y aluminato de estroncio litio europio cerio $Sr_{1.9985}Eu_{0.0005}Ce_{0.001}LiAlO_4$ (SLAO:Eu/Ce) sintetizadas a 900 °C por 4 horas. Además, se mostrará el resultado de los patrones con relación a la fase buscada. Por otra parte se resumirá el resultado de los patrones de refinamiento de los difractogramas obtenidos de las muestras experimentales.

5.1.1. Difractogramas

Para mostrar la formación de la fase cristalina del compuesto que es objeto de investigación, en la figura 5.1 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las muestras de SLAO, SLAO:Eu, SLAO:Ce y SLAO:Eu/Ce sintetizadas a 900 °C por 4 horas. Los patrones exhiben la presencia mayoritaria de la fase monoclínica del SLAO, en la misma figura 5.1 se observa que las reflexiones más intensas que aparecen en los difractogramas pueden ser adscritos a reflexiones de esta fase, como se consigna en la tabla 5.1, en donde aparece el ángulo en 2θ y los índices de Miller para estas reflexiones. Es importante mencionar que por la novedad del compuesto, no existe aún un archivo de tipo PDF (powder diffraction file) contra el cual comparar nuestros resultados. Los resultados de la tabla 5.3 se obtuvieron a partir del refinamiento cristalino, que se presenta más adelante a partir de datos sobre la estructura cristalina reportados en la literatura por Z. Wang et al. [69] y G. Hoerder et al. [89]. Con asteriscos se indican aquellas reflexiones que corresponderían a impurezas, pero que no fue posible su determinación. Una explicación a la formación de dichas impurezas obedece a la dificultad de garantizar la concentración estequiométrica del litio en el compuesto, a pesar de que como se señaló en la descripción de la síntesis, se agregó un exceso en masa de éste del 10%. Por otro lado, el efecto de la adición de los iones dopantes Eu^{3+} y Ce^{3+} sobre la estructura cristalina tiene un impacto menor sobre ésta, pues la similitud entre los patrones es evidente. A partir de esta observación es posible afirmar que los lantánidos se incorporaron a la estructura del *SLAO*. Como los radios iónicos de los elementos involucrados son Li^+ de 0.76 Å, Al^{3+} de 0.535 Å, Sr^{2+} de 1.18 Å, Ce^{3+} 1.01 de Å y Eu^{2+}/Eu^{3+} 1.17/0.947 de Å todos estos en coordinación VI [90], el sitio de sustitución de los lantánidos más probable dentro del compuesto es el sitio del estroncio dada la mayor similitud de tamaños, de acuerdo con lo reportado por Z. Wang et al. [69] v G. Hoerder et al. [89].

Índice de Miller	2θ [°]	Índice de Miller	2θ [°]
(110)	22.4	$(2\ 2\ 0\)$	45.7
$(0\ 0\ 2\)$	28.0	$(2\ 0\ 2\)$	49.1
(020)	31.7	(212)	51.8
$(2\ 0\ 0)$	32.0	$(\ 3\ 0\ 1\)$	55.2
$(0\ 1\ 2\)$	32.2	(123)	60.5
(20-2)	36.2	$(1\ 3\ 2\)$	62.0
(21-2)	39.5	(13-3)	65.2
(12-2)	42.8	(312)	67.1

Tabla 5.1. Reflexiones y ángulos de Miller de los máximos de la fase Sr_2LiAlO_4

Elaboración propia con datos calculados



Figura 5.1. Patrones de difracción de las muestras de Sr_2LiAlO_4 , $Sr_{1.995}Eu_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.995}Eu_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.995}Eu_{0.005}Ce_{0.001}LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas.

5.1.2. Refinamiento

Para develar información cuantitativa a partir de los patrones de difracción de rayos X como los valores de los parámetros de red de la celda cristalina y el tamaño promedio de cristalito como función de la composición, se llevó a cabo un análisis de los patrones de difracción completos mediante el método de refinamiento cristalino a través del programa especializado Topas Academic v 4.2. Para acometer estos análisis de la celda cristalina del *SLAO*, ésta se parametrizó suponiendo una simetría monoclínica compatible con el grupo espacial $P2_1/m$ (11). Las posiciones iniciales en la celda cristalina que se tomaron de Hoerder et al. [89] se muestran de la tabla 5.2. Los parámetros de red de la celda cristalina de inicio también se establecieron a partir de la misma referencia y son a = 0.5823 nm, b = 0.5641 nm, c = 0.6652 nm y $\beta = 106.77^{\circ}$.

Ion	Coordenadas relativas								
	x	y	z						
Sr_1	0.27390	0.25	0.106859						
Sr_2	0.23551	0.25	0.55804						
Li	0.7788	0.25	0.6988						
Al	0.1195	0.25	0.810						
O_1	0.6127	0.25	0.4267						
O_2	0.5998	0.25	0.8767						
O_3	0.9776	y_{O_3}	0.7516						

 Tabla 5.2.
 Posiciones iniciales de la celda cristalina

Elaboración propia

con datos de Hoerder et al. [89]

En la figura 5.2 se muestran los resultados de los refinamientos de las muestras de *SLAO* y *SLAO:Eu* sintetizadas a 900 °C por 4 horas. Como se observa existe una aceptable concordancia entre el modelo construido a partir de la parametrización (ver Apéndice C) y los resultados experimentales. Sin embargo, algunos máximos de difracción que aparecen en el patrón experimental no ganan intensidad en el que se obtiene a partir del modelo, lo cual indica que existen algunas impurezas. La presencia de fases secundarias ha sido reportada en trabajos previos [89] y tiene su origen en la sublimación del litio. A pesar de que en este trabajo este elemento fue agregado en exceso, no resulta sencillo encontrar la composición ideal inicial para evitar la presencia de estas impurezas.

El conjunto representativo de los resultados de los análisis de los patrones de DRX a través del refinamiento se resume en la tabla 5.3.

Tabla 5.3. Parámetros que resultan del refinamiento de la celda cristalina de las muestras de SLAO, SLAO:Eu, SLAO:Ce y SLAO:Eu/Ce sintetizadas a 900 °C por 4 horas en atmósfera no reductora y reductora

Parámetro	SLAO	SLAO:Eu		SLAO:Ce	SLAO:	Eu/Ce
Muestra		no reducida	reducida		no reducida	reducida
a [Å]	5.8263(3)	5.8254(3)	5.8262(2)	5.8207(3)	5.8219(4)	5.8257(2)
b [Å]	5.6290(4)	5.6262(3)	5.6260(2)	5.6282(4)	5.6287(4)	5.6290(2)
c [Å]	6.6575(4)	6.6567(3)	6.6655(2)	6.6572(4)	6.6574(3)	6.6624(2)
β [°]	106.605(2)	106.595(1)	106.625(2)	106.611(1)	106.609(1)	106.617(1)

Elaboración propia con datos calculados

El número entre paréntesis representa la incertidumbre



Figura 5.2. Refinamiento de los patrones de difracción de las muestras Sr_2LiAlO_4 y $Sr_{1.995}Eu_{0.005}$ $LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas.

5.2. Propiedades ópticas

La caracterización de las propiedades ópticas de los materiales es central en este trabajo, pues ésta permite evaluar el potencial de un fósforo para ser empleado en aplicaciones de iluminación artificial. En lo sucesivo se presentan los resultados correspondientes a la absorción óptica y a la respuesta (foto) luminiscente de los fósforos objeto de estudio.

5.2.1. Absorción óptica

Para determinar la absorción óptica de los compuestos y establecer el impacto que los iones lantánidos dopantes tiene en ésta, se midieron espectros de reflectancia difusa que es idónea para materiales opacos como los que aquí se estudiaron.

En la figura 5.3 se presentan los espectros de reflectancia difusa de las muestras pura y dopadas con los iones lantánidos en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 200 nm y 800 nm correspondientes a las regiones UV y visible del espectro electromagnético.

El espectro del compuesto puro, muy útil para entender el comportamiento del material en ausencia de dopantes, muestra una banda ancha entre 200 nm y 325 nm. El crecimiento abrupto en la región de longitudes de onda menores, es decir, de mayor energía, se asocia a la transición electrónica fundamental del Sr_2LiAlO_4 (SLAO). Es bien sabido que, en los materiales semiconductores y aislantes, existe una brecha de energía (denominada bandgap en inglés) prohibida entre los estados de energía ocupados por electrones y los estados de energía desocupados a los que los electrones pueden acceder, a condición de que ganan suficiente energía para sortear la brecha energética. Dicho de otra manera, el SLAO es transparente en toda la región visible y es capaz de absorber luz cuya longitud de onda es aproximadamente menor a 325 nm (3.8 eV). Como puede observarse, en las muestras dopadas la forma de la banda ancha, así como su borde en la región de longitudes de onda mayores sufre modificaciones. Estos cambios pueden ser explicados en forma racional en función de los dopantes incorporados en el material como se discutirá más adelante, por ahora sólo se indicará el origen de los cambios para cada compuesto. En el caso de la muestra dopada sólo con Ce, se aprecia un hombro en la absorción que se extiende hasta los 400 nm que puede atribuirse a la transición f-d del Ce^{3+} y a una transición asociada a un estado de transferencia de carga ligante metal (TCLM) entre el oxígeno y el Ce^{4+} . En el caso del compuesto dopado con Eu, hay similitudes entre los espectros de éste y el SLAO puro, lo cual indica que si se han generado nuevos estados de electrónicos asociados al Eu^{3+} , éstos quedan comprendidos en los valores de energía del compuesto sin dopar. Finalmente, en el compuesto co-dopado con Ce y Eu, se aprecia una extensión en el borde de la banda de absorción, pero más atenuado. Este comportamiento se atribuye a que hay cinco veces menos Ce en este material en relación con la muestra que está dopada sólo con Ce. El resultado importante de esta caracterización es establecer, como se presuponía, que el material base, es decir, el SLAO, no absorbe en el visible, lo cual tendría un efecto que iría en menoscabo del desempeño del material como fósforo emisor de luz visible.



Figura 5.3. Espectro de absorción óptica (reflectancia difusa) de las muestras Sr_2LiAlO_4 , $Sr_{1.995}$ $Eu_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.995}Ce_{0.005}LiAlO_4$, $Sr_{1.9985}Eu_{0.0005}Ce_{0.001}LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas.

5.2.2. Luminiscencia: $Eu \ y \ Eu/Ce$

Ahora se presentan los resultados de la caracterización fotoluminiscente. Por cuestión metodológica, primero se mostrarán los espectros de excitación, es decir, espectros que permiten conocer, dada la longitud de onda de luz de una emisión de interés, en qué longitudes de onda es posible inducir a esta emisión de interés. Debe señalarse que los iones di y trivalentes de Eu, así como el trivalente de Ce dan lugar a luminiscencia con características espectrales bien conocidas. En este sentido, esta sola respuesta para cada compuesto sería indicativa de su presencia en cada uno de éstos según su composición, así como de su estado de oxidación.

Espectros de excitación

En la figura 5.4, se presentan los espectros de excitación sólo de las muestras que contienen Eu, es decir, SLAO:Eu y SLAO:Eu/Ce. En la figura 5.4a, aparecen los espectros de las muestras preparadas en una atmósfera normal a 900 °C por 4 horas. En la muestra SLAO:Eu se aprecian los máximos bien definidos y de intensidad relativa menor, característicos de las transiciones f-fdel Eu^{3+} , al monitorear la transición del Eu^{3+} entre los níveles electrónicos ${}^{5}D_{0}$ y ${}^{7}F_{2}$ en 617 nm. Como se ilustra en la figura 5.4a, cada uno de estos máximos pueden etiquetarse haciendo uso del estado base ${}^{7}F_{0}$ y del nivel electrónico excitado en cada transición de la siguiente manera: ${}^{7}\mathrm{F}_{0} \rightarrow {}^{5}\mathrm{L}_{8} \text{ en } 362 \ nm, \ {}^{7}\mathrm{F}_{0} \rightarrow {}^{5}\mathrm{G}_{3} \text{ en } 382 \ nm, \ {}^{7}\mathrm{F}_{0} \rightarrow {}^{5}\mathrm{L}_{6} \text{ en } 394 \ nm, \ {}^{7}\mathrm{F}_{0} \rightarrow {}^{5}\mathrm{D}_{3} \text{ en } 416 \ nm,$ ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{2}$ en 465 nm y ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{1}$ en 535 nm. Aunado a estos máximos de excitación, aparece una banda prominente entre 250 nm y 325 nm que se asocia a la transición de un estado de transferencia de carga ligante metal (TCLM) entre el oxígeno y el Eu^{3+} . Este tipo de banda se ha estudiado profusamente en óxidos dopados con Eu^{3+} . En el espectro de excitación de la muestra de SLAO:Eu/Ce, además de la presencia de máximos similares a los descritos, llama la atención un hombro adosado a la banda ancha e intensa en la región de menores longitudes de onda pero que gana intensidad desde los 400 nm. De manera complementaria a los resultados obtenidos para esta muestra a través del espectro de reflectancia difusa, se confirma que esta banda coalescente, se atribuye a la transición f-d del Ce^{3+} y a una transición asociada a un estado de TCLM entre el

oxígeno y el Ce^{4+} .

En la figura 5.4b, se presentan los espectros de excitación de las muestras de SLAO:Eu y SLAO:Eu/Ce después de haber sido sometidas a un tratamiento en atmósfera reductora de hidrógeno a 800 °C por 4 horas. Como puede observarse, las características espectrales son distintas a las que exhiben las muestras sin ser tratadas en la atmósfera reductora y que obedecen genéricamente a dos comportamientos. Cuando la longitud de onda en que se monitorea la emisión es de 570 nm. en donde la emisión del Eu^{2+} , que resultó de la reducción del Eu^{3+} , es dominante, se aprecian dos bandas anchas e intensas con máximos en 306 nm y 411 nm para la muestra de SLAO:Eu y en 307 nm y 414 nm para la muestra de SLAO: Eu/Ce. Estas dos bandas son atribuidas a cada uno de los dos sitios del Sr en la estructura cristalina del SLAO en donde el Eu^{2+} se coloca cuando se da el proceso de reducción [33,69]. Por otra parte, cuando el espectro de excitación se mide al tiempo que se monitorea la emisión en 703 nm (SLAO:Eu) o 704 nm (SLAO:Eu/Ce), en donde la emisión del Eu^{3+} es dominante, se observa una banda ancha en la región de longitudes de onda menor con cierta estructura que puede atribuirse a una transición asociada a un estado TCLM entre el oxígeno y el Eu^{3+} , como en el caso de los espectros de las muestras sin reducir. En estos mismos espectros de excitación es posible apreciar, aunque con una menor intensidad relativa, los picos definidos adscritos a las transiciones f - f del Eu^{3+} que se observan con mayor claridad en los espectros correspondientes de las muestras sin reducir. Un hecho que llama la atención es la similitud en las bandas de excitación alrededor de 300 nm al monitorear tanto la emisión del Eu^{2+} (406 nm/407 nm) como la del Eu^{3+} (703 nm/704 nm), y que hace suponer que algún mecanismo de transferencia de energía entre Eu^{2+} y Eu^{3+} puede estar operando; sin embargo, el estudio detallado de este proceso está más allá de los alcances de este trabajo de investigación. Tres son los hallazos importantes que se desprenden de los espectros de excitación de la figura 5.4 1) la reducción parcial del Eu^{3+} a Eu^{2+} ; 2) la presencia de dos sitios de ocupación del Eu^{2+} en concordancia con lo que se espera en una estructura con dos posiciones para el Sr^{2+} , y 3) que la emisión inducida en los compuestos y que resulta de utilidad es susceptible de ser estimulada en una región donde los diodos emisores de luz son altamente eficientes.



Figura 5.4. Espectros fotoluminiscentes de excitación de las muestras $Sr_{1.995}Eu_{0.005}LiAlO_4$ y $Sr_{1.9985}Eu_{0.005}Ce_{0.001}LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas.

Espectros de emisión

En la figura 5.5 se presentan los espectros de emisión de las mismas muestras de las cuales sus espectros de excitación se consignan en la figura 5.4. En la figura 5.5 se observa que, independientemente de sí los espectros son excitados a través del estado de TCLM $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ en 264 $nm/265 \ nm$, o al estimular la respuesta luminiscente mediante la transición ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ en 394 nm, los picos de emisión se asocian a las transiciones f-f del Eu^{3+} , muy características de este ion. En orden creciente de longitud de onda, éstas se describen a partir de los niveles electrónicos involucrados de la siguiente manera: ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ en 579 nm, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ en 596 nm, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ en 617 nm, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ en 653 nm y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ en 704 nm.



Figura 5.5. Espectros fotoluminiscentes de emisión de las muestras $Sr_{1.995}Eu_{0.005}LiAlO_4$ y $Sr_{1.9985}Eu_{0.005}Ce_{0.001}LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas.

Por otra parte, en la figura 5.5b se muestran los espectros de emisión de los compuestos SLAO:Eu y SLAO:Eu/Ce que fueron sometidos al tratamiento reductivo, excitadas en dos longitudes de onda, 300 nm y 390 nm. Cuando las muestras se excitan en 390 nm, en los espectros de ambas muestras se distinguen claramente un máximo y un hombro de emisión en una región donde se espera que Eu^{2+} presente luminiscencia. Esta observación que se corresponde con lo previamente reportado por Z. Wang et al. [69] y J. Ha et al. [33]. Por otro lado, desde que se presentaron los espectros de excitación de SLAO:Eu y SLAO:Eu/Ce en la figura 5.4b, se señaló que la reducción Eu^{3+} a Eu^{2+} había ocurrido en forma parcial y que existía un solapamiento en la región de longitudes de onda menores entre la banda de excitación asociada al estado de TCLM $O^{2*} \rightarrow Eu^{3+}$ y la banda de excitación del Eu^{2+} adscrita a uno de los sitios en los que este ion

se incorpora en la estructura cristalina del *SLAO*. En tal sentido es posible explicar por qué al excitar en 300 nm en ambas muestras se aprecia la superposición de máximos de emisión que se asocian al Eu^{2+} y al Eu^{3+} como se indica en los respectivos espectros. Finalmente, se exhibe la luminiscencia de la muestra reducida en la figura 5.5b.

5.2.3. Diagrama de niveles de energía (VRBE)

En las dos últimas décadas el entendimiento y la modelación fenomenológica de cómo los niveles electrónicos de iones lantánidos quedan localizados en relación con las bandas de conducción y de valencia de compuestos inorgánicos (material anfitrión) han tenido un progreso significativo [91–97]. Un momento culminante en este avance fue la formulación del modelo del corrimiento químico que permitió ubicar los niveles 4f y 5d de lantánidos divalentes y trivalentes, así como los bordes superior de la banda de valencia e inferior de la banda de conducción del compuesto anfitrión, todos éstos relativos a una referencia única de energía: la energía de ligadura en el vacío, denominada VRBE por sus siglas en inglés (Vacuum Referred Binding Energy) [98]. A partir del enfoque descrito en forma general en el párrafo previo, es posible explicar el conjunto de observaciones en los espectros de absorción óptica y de fotoluminiscencia en forma unitaria, racional y elegante. Así, en la figura 5.6 se muestran estos espectros (inciso (a) a (e)) junto con el diagrama VRBE del SLAO considerando que está dopado con Eu y Ce (figura 5.6 (f)). La banda más ancha que aparece en la región de longitudes de onda más corta (200 nm a 300 nm) en los espectros de absorción óptica del SLAO dopado con Eu (fig. 5.6 (a)) y con Ce (fig. 5.6 (c)), corresponde a la transición excitónica banda-banda y que en el diagrama VRBE aparece representada con un III y energía de aproximadamente 5 eV. En el espectro de excitación del SLAO dopado con Eu (fig. 5.6 (b)) es posible observar una banda muy intensa y definida en la región de longitudes de onda menor (250 nm a 325 nm). Ésta corresponde al estado de transferencia de carga ligante metal (TCLM) $O^{2-/-} \rightarrow Eu^{3+/2+}$ prototípico de los óxidos dopados con Eu. En relación con el diagrama VRBE (fig 5.6 (e)), se racionaliza de la siguiente manera. La deslocalización de un electrón en el O^{2-} y su posterior relocalización en el Eu^{3+} en términos de niveles electrónicos de energía ocurre del borde superior de la banda de valencia, mayoritariamente de carácter O - 2p en óxidos, al estado base f del Eu^{2+} [99]. La descripción de este estado TLMC es uno de los éxitos de la conjunción sintética de los muchos modelos a través del enfoque unitario del corrimiento químico. En un sentido análogo, en presencia de Ce^{4+} en un óxido como el SLAO, debería observarse un estado TLMC $O^{2-/-} \rightarrow Ce^{4+/3+}$, y para el que el diagrama VRBE predice una energía de 3.7 eV en muy buena concordancia con el hombro que aparece en 335 nm, en el espectro de absorción del SLAO dopado con Ce, denotado por IV; y con la estructura que aparece entre 280 nm y 350 nm en su espectro de excitación respectivos. Es decir, que como es de esperarse, en una muestra calcinada en aire, la valencia estable del Ce es 4+, y de ahí que no se observe la intensa fotoluminiscencia que es característica del Ce^{3+} , asociada a la transición del estado fd de este ion. Los máximos de excitación (fig 5.6 (b)) y emisión (fig 5.6 (e)) que aparecen en los espectros de luminiscencia de la muestra de SLAO dopada con Eu, corresponden a las muy conocidas transiciones entre niveles f del Eu^{3+} , representados por un V. Finalmente, vale la pena mencionar que en el espectro de excitación del SLAO dopado con Ce, aparecen señales que se asignan a transiciones del Eu^{3+} (denotadas como III' y V' por analogía con lo expuesto previamente), aunque más débiles que en la muestra de SLAO dopado con Eu. Este hallazgo indica que el reactivo de Ce tiene trazas de Eu, o que la muestra se contaminó en el proceso de la síntesis. Se espera que a través de esta explicación quede clara la valía del enfoque que ofrece el modelo (fenomenológico) del corrimiento químico.



Figura 5.6. Diagrama de niveles de energía de la muestras $Sr_{1.995}Eu_{0.005}LiAlO_4$ y $Sr_{1.995}Ce_{0.005}LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C en atmósfera no reductora por 4 horas.

5.3. Coordenadas de color CIE

A fin de trasmitir la apariencia de color de la emisión luminiscente de las muestras de SLAO:Eu y SLAO:Eu/Ce sin reducir y reducidas, y excitadas en las diferentes longitudes de onda seleccionadas, en las figuras 5.7 y 5.8 se presentan los espectros de emisión que se mostraron en las figuras 5.5 a y 5.5b, respectivamente, pero indicando el color asignado a cada longitud de onda, y por otra parte, en la figura 5.9 se grafican las coordenadas en el espacio de color CIE 1931 que correspondería a cada uno de estos espectros. La tabla 5.4 consigna las coordenadas que aparecen graficadas en la figura 5.9.



Figura 5.7. Espectros de emisión de las muestras $Sr_{1.995}Eu_{0.005}LiAlO_4$ y $Sr_{1.9985}Eu_{0.0005}Ce_{0.001}LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas en atmósfera no reductora indicando el color asignado a cada longitud de onda.



Figura 5.8. Espectros de emisión de las muestras $Sr_{1.995}Eu_{0.005}LiAlO_4$ y $Sr_{1.9985}Eu_{0.0005}Ce_{0.001}LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas en atmósfera reductora indicando el color asignado a cada longitud de onda.

Tabla	5.4.	Coor	denada	x y y	del	espacio	o de co	lor	CIE	1931	para	la	emisión	de cada	a uno d	le lo	$\circ s espe$	ctros
que se	mues	stran	en las	figuras	5.7,	5.8 y g	rafica	das	en la	a figu	ıra 5.9	9						

Muestra	λ_{ex}	Coordena	adas CIE 1931
	[nm]	x	y
SLAO:Eu sin reducir	264	0.6529	0.3466
	394	0.6479	0.3513
$SLAO:Eu/Ce \sin reducir$	265	0.6447	0.3543
	394	0.6264	0.3721
SLAO:Eu reducidas	300	0.4311	0.5123
	390	0.2910	0.6071
SLAO:Eu/Ce reducidas	300	0.3900	0.5210
	390	0.2853	0.6051

Elaboración propia con datos calculados



Figura 5.9. Coordenadas en el diagrama CIE de las muestras $Sr_{1.995}Eu_{0.005}LiAlO_4$ y $Sr_{1.9985}Eu_{0.0005}Ce_{0.001}LiAlO_4$ sintetizadas a 900 °C por 4 horas.

5.4. Análisis exergético comparativo entre fósforos

La presente sección retomará la determinación de exergía química estándar de dos compuestos base de fósforos, que permitirá, con base en los valores calculados de éstos, obtener la cantidad de trabajo necesario para transformar el aluminato de estroncio litio, Sr_2LiAlO_4 y el granate itrio aluminio (YAG), $Y_3Al_5O_{12}$ a partir de sus elementos fundamentales. El comparativo entre estos fósforos se plantea como resultado de los objetivos de esta investigación. El planteamiento de la síntesis de un nuevo fósforo y su requerimiento energético, en contraste con un fósforo utilizado ampliamente en los dispositivos de iluminación artificial, propondrá el análisis en el impacto al medio ambiente durante el proceso de reacción para la obtención de estos fósforos, a través del cálculo de la exergía química de las reacciones químicas propuestas en condiciones estándar.

5.4.1. Aluminato de estroncio litio Sr_2LiAlO_4

El cálculo de la exergía química del compuesto aluminato de estroncio litio (Sr_2LiAlO_4) se realizó con base en los datos requeridos para la evaluación de las ecuaciones 5.2 y 5.3, y su determinación a partir de la reacción 5.1. El valor de estos datos son la energía libre de Gibbs estándar de formación del compuesto $\Delta_f G^{\circ}_{Sr_2LiAlO_4} = 140.84 \ kJmol^{-1}$, calculada con base en el procedimiento propuesto por Li et al. [70] y expuesto en la metodología; la exergía química estándar de los elementos fundamentales Al, Li, O_2 y Sr calculada por Szargut [25], con valores de $b^{\circ}_{chAl} = 988.2$ $kJmol^{-1}$, $b^{\circ}_{chLi} = 393 \ kJmol^{-1}$, $b^{\circ}_{chO_2} = 3.97 \ kJmol^{-1}$ y $b^{\circ}_{chSr} = 749.8 \ kJmol^{-1}$ respectivamente. Además, se utilizaron los datos de energía libre de Gibbs estándar de formación $\Delta_f G^{\circ}_{compuesto}$ de los óxidos primarios y binarios reactivos en la composición del compuesto Sr_2LiAlO_4 , así como, se requirió del cálculo de las exergías químicas de estos óxidos. Los valores calculados de la exergía química de los reactivos, $b^{\circ}_{chreactivo}$, $LiALO_2$, $Sr_3Al_2O_6$, Al_2O_3 , Li_2O y SrO se realizaron con base en un procedimiento similar al expuesto para el Sr_2LiAlO_4 . Por último, los valores referenciados de la $\Delta_f G^{\circ}_{reactivo}$ de los distintos óxidos y su correspondiente $b^{\circ}_{chreactivo}$ calculado se muestran en la tabla 5.5.

$$\frac{1}{3}Sr_3Al_2O_6 + \frac{1}{3}LiAlO_2 + SrO + \frac{1}{3}Li_2O \to Sr_2LiAlO_4 \quad b^{\circ}_{chSr_2LiAlO_4} \tag{5.1}$$

$$b^{\circ}_{chSr_2LiAlO_4} = \Delta_f G^{\circ}_{Sr_2LiAlO_4} + \sum_{el} n_{el} b^{\circ}_{chel}$$
(5.2)

121

Compuesto o elemento	$\begin{array}{c} \Delta_f G^\circ \\ kJmol^{-1} \end{array}$	$\begin{array}{c} b_{ch}^{\circ} \\ kJmol^{-1} \end{array}$	Compuesto o elemento	$\begin{array}{c} \Delta_f G^\circ \\ kJmol^{-1} \end{array}$	$b^{\circ}_{ch} \ kJmol^{-1}$
Sr_2LiAlO_4	140.84^{1}	626.84^{1}	SrO	-561.9^{2}	189.89^{1}
$LiAlO_2$	-298.24^{3}	15.28^{1}	Al	-	988.2 4
$Sr_3Al_2O_6$	-323.32^3	646.39^{1}	Li	-	393^{4}
Al_2O_3	-1582.3^{2}	400.06^{1}	O_2	-	3.97^{4}
Li_2O	-561.2^{2}	226.99^{1}	Sr	-	749.8^{4}

Tabla 5.5. Datos para el cálculo de exergía del aluminato de estroncio litio, Sr_2LiAlO_4

Elaboración propia con datos ¹calculados, ²Lide [81], ³Materialsproject [100] y ⁴Szargut [25]

donde:
$$b^{\circ}_{chSr_2LiAlO_4} = \exp(i)$$
 química del compuesto Sr_2LiAlO_4 [=] $\frac{kJ}{mol}$
 $b^{\circ}_{chel} = \exp(i)$ química de cada reactivo [=] $\frac{kJ}{mol}$
 $n_{el} = n$ úmero de moles de cada [=] $\frac{kJ}{mol}$
reactivo por mol de producto

$$\Delta_f G^{\circ}_{Sr_2LiAlO_4} = \text{variación de energía libre de Gibbs estándar} \quad [=] \quad \frac{\kappa J}{mol}$$
de formación del compuesto Sr_2LiAlO_4

$$\sum n_{el}b^{\circ}_{chel} = \frac{1}{3}b^{\circ}_{chSr_3Al_2O_6} + \frac{1}{3}b^{\circ}_{chLiAlO_2} + b^{\circ}_{chSrO} + \frac{1}{3}b^{\circ}_{chLi_2O}$$
(5.3)

donde:
$$b^{\circ}_{chSr_3Al_2O_6} = \exp(i)$$
 exergía química del reactivo $Sr_3Al_2O_6$ [=] $\frac{kJ}{mol}$
 $b^{\circ}_{chLiAlO_2} = \exp(i)$ exergía química del reactivo $LiAlO_2$ [=] $\frac{kJ}{mol}$
 $b^{\circ}_{chSrO} = \exp(i)$ química del reactivo SrO [=] $\frac{kJ}{mol}$
 $b^{\circ}_{chLi_2O} = \exp(i)$ exergía química del reactivo Li_2O [=] $\frac{kJ}{mol}$

El procedimiento numérico para la obtención de la exergía química estándar de $Sr_2LiAl_2O_4$ se muestra a continuación:
$$\begin{split} b^{\circ}_{chSr_{2}LiAlO_{4}} &= \Delta_{f}G^{\circ}_{Sr_{2}LiAlO_{4}} + \sum_{el} n_{el}b^{\circ}_{chel} \\ &= \Delta_{f}G^{\circ}_{Sr_{2}LiAlO_{4}} + n_{Sr_{3}Al_{2}O_{6}}b^{\circ}_{chSr_{3}Al_{2}O_{6}} + n_{LiAlO_{2}}b^{\circ}_{chLiAlO_{2}} + n_{SrO}b^{\circ}_{chSrO} + n_{Li_{2}O}b^{\circ}_{chLi_{2}O} \\ &= -340.91\frac{kJ}{mol} + \frac{1}{3}\left(646.39\frac{kJ}{mol}\right) + \frac{1}{3}\left(15.28\frac{kJ}{mol}\right) + 189.89\frac{kJ}{mol} + \frac{1}{3}\left(226.99\frac{kJ}{mol}\right) \\ &= 145.93\frac{kJ}{mol} \end{split}$$

El valor de la exergía química estándar para el compuesto base del fósforo Sr_2LiAlO_4 es de 626.84 $kJmol^{-1}$. Por lo tanto, esta cantidad proporciona que el trabajo necesario para la formación de un mol de Sr_2LiAlO_4 a partir de sus elementos fundamentales y los reactivos secundarios es de 626.84 kJ.

5.4.2. Granate ytrio aluminio YAG $Y_3Al_5O_{12}$

El cálculo de la exergía química del compuesto granate ytrio aluminio YAG $(Y_3Al_5O_{12})$ se realizó con base en los datos requeridos para la evaluación de la ecuación 5.5 y 5.6 y su determinación a partir de la reacción 5.4. El valor de estos datos son la energía libre de Gibbs estándar de formación del compuesto $\Delta_f G^{\circ}_{Y_3Al_5O_{12}} = -356.13 \ kJmol^{-1}$, la exergía química estándar del compuesto óxido de itrio $(Y_2O_3) \ b^{\circ}_{chY_2O_3} = 587.45 \ kJmol^{-1}$ y la exergía química estándar del compuesto óxido de aluminio $(Al_2O_3) \ b^{\circ}_{chAl_2O_3} = 400.06 \ kJmol^{-1}$. El dato de exergía estándar fue calculado para el caso del Y_2O_3 con base en un procedimiento similar al utilizado en el compuesto $Y_3Al_5O_{12}$, donde la exergía química estándar del elemento itrio(Y) es $b^{\circ}_{chY} = 965.5 \ kJmol^{-1}$ y la exergía estándar del elemento oxígeno es $(O_2) \ b^{\circ}_{chO_2} = 3.97 \ kJmol^{-1}$, y para el caso del compuesto Al_2O_3 , el dato de la exergía estándar $b_{chAl} = 400.06 \ kJmol^{-1}$ fue retomado del ejemplo del capítulo de metodología. Los datos de exergía química estándar para los elementos de referencia fueron tomados de los cálculos realizados por Szargut [25], el dato de la energía libre de Gibbs estándar de formación del $Y_3Al_5O_{12}$ fue referenciado de Materialsproject [100] y el resto de los datos de energía libre de Gibbs estándar de formación de los compuesto fueron tomados de Lide [81]. La tabla 5.6 muestra los datos obtenidos durante el procedimiento para calcular la exergía química del compuesto granate de itrio aluminio (YAG), $Y_3Al_5O_{12}$ y los datos de referencia.

Compuesto	$\Delta_f G^\circ$	b°_{ch}	Elemento	$\Delta_f G^\circ$	b°_{ch}
	$kJmol^{-1}$	$kJmol^{-1}$		$kJmol^{-1}$	$kJmol^{-1}$
$Y_3Al_5O_{12}$	-356.13^3	1525.18^{1}	Al	-	988.2^4
Y_2O_3	-384.01^3	587.45^{1}	Y	-	965.5^4
Al_2O_3	-1582.3^{2}	400.06^{1}	O_2	-	3.97^{4}

Tabla 5.6. Datos para el cálculo de exergía del granate itrio aluminio, $Y_3Al_5O_{12}$

Elaboración propia con datos ¹calculados, ²Lide [81], ³Materialsproject [100] y ⁴Szargut [25]

$$\frac{3}{2}Y_2O_3 + \frac{5}{2}Al_2O_3 \to Y_3Al_5O_{12} \quad b^{\circ}_{chY_3Al_5O_{12}} \tag{5.4}$$

$$b^{\circ}_{chY_3Al_5O_{12}} = \Delta_f G^{\circ}_{Y_3Al_5O_{12}} + \sum_{el} n_{el} b^{\circ}_{chel}$$
(5.5)

donde:
$$b^{\circ}_{chY_3Al_5O_{12}} = \exp(i)$$
 química del compuesto $Y_3Al_5O_{12}$ [=] $\frac{kJ}{mol}$
 $b^{\circ}_{chel} = \exp(i)$ química de cada reactivo [=] $\frac{kJ}{mol}$
 $n_{el} = n$ úmero de moles de cada [=] $\frac{kJ}{mol}$
reactivo por mol de producto
 $\Delta_f G^{\circ}_{Y_3Al_5O_{12}} =$ variación de energía libre de Gibbs estándar [=] $\frac{kJ}{mol}$

de formación del compuesto $Y_3Al_5O_{12}$

$$\sum n_{el} b_{chel}^{\circ} = \frac{3}{2} b_{chY_2O_3}^{\circ} + \frac{5}{2} b_{chAl_2O_3}^{\circ}$$
(5.6)

donde:
$$b^{\circ}_{chY_2O_3} = \text{exergía}$$
 química del reactivo Y_2O_3 [=] $\frac{kJ}{mol}$
 $b^{\circ}_{chAl_2O_3} = \text{exergía}$ química del reactivo Al_2O_3 [=] $\frac{kJ}{mol}$

El procedimiento numérico para la obtención de la exergía química estándar del compuesto $Y_3Al_5O_{12}$ se muestra a continuación:

$$b^{\circ}_{chY_{3}Al_{5}O_{12}} = \Delta_{f}G^{\circ}_{Y_{3}Al_{5}O_{12}} + \sum_{el} n_{el}b^{\circ}_{chel}$$

= $\Delta_{f}G^{\circ}_{Y_{3}Al_{5}O_{12}} + n_{Y_{2}O_{3}}b^{\circ}_{chY_{2}O_{3}} + n_{Al_{2}O_{3}}b^{\circ}_{chAl_{2}O_{3}}$
= $-356.13\frac{kJ}{mol} + \frac{3}{2}\left(587.45\frac{kJ}{mol}\right) + \frac{5}{2}\left(400.06\frac{kJ}{mol}\right)$
= $1525.18\frac{kJ}{mol}$

El valor de la exergía química estándar para el compuesto base de fósforo $Y_3Al_5O_{12}$ es de 1525.18 $kJmol^{-1}$. Por lo tanto, esta cantidad proporciona que el trabajo necesario para la formación de un mol de $Y_3Al_5O_{12}$ a partir de sus elementos fundamentales y los reactivos secundarios es de 1525.18 kJ. La comparación entre la cantidad requerida de trabajo de ambos compuestos base de un fósforo muestra el mayor requerimiento energético por parte del compuesto $Y_3Al_5O_{12}$ frente al valor del Sr_2LiAlO_4 . El trabajo requerido para la obtención de un mol de $Y_3Al_5O_{12}$ es de 1525.18 kJ y para el caso de Sr_2LiAlO_4 es de 626.84 kJ, lo que representa una variación porcentual del 243.31 % tomando como base el valor del Sr_2LiAlO_4 . La diferencia en la exergía química estándar entre ambos compuestos se debe principalmente a la mayor cantidad de moles requeridos de Al_2O_3 , con un valor de exergía química estándar $b_{chAl_2O_3}^{\circ} = 400.06 \ kJmol^{-1}$, para la formación de estos compuestos. En específico, para el caso del Sr_2LiAlO_4 se requirieron $\frac{2}{3}$ de mol de Al_2O_3 como parte de los reactivos para formar los óxidos binarios que forman este compuesto, y en contraste, la formación del compuesto $Y_3Al_5O_{12}$ requiere el uso de $\frac{5}{2}$ de mol de Al_2O_3 . Por otra parte, para

el primer compuesto, el mayor requerimiento exergético recae en la exergía química estándar del compuesto $Sr_3Al_2O_6$, $b^{\circ}_{ch}Sr_3Al_2O_6$ = 646.39 $kJmol^{-1}$, no obstante, sólo se requiere de $\frac{1}{3}$ de mol para la formación del SLAO; como contraparte, para el segundo compuesto (YAG), el mayor requerimiento a partir de los reactivos es el de la exergía del Y_2O_3 , $b^{\circ}_{ch}Y_2O_3$ = 587.45 $kJmol^{-1}$, que a pesar de ser menor respecto al reactivo de mayor requerimiento del SLAO, se requieren $\frac{3}{2}$ de mol para llevar a cabo la reacción, y dando como resultado un mayor aporte de la exergía química estándar de este reactivo. Por último, cabe mencionar que en el cálculo realizado de la exergía química estándar se toma como referencia condiciones estándar de presión y temperatura, es decir, presión de una atmósfera y temperatura ambiente de 25 °C, por lo tanto, no se consideró el trabajo necesario respecto a la temperatura requerida para la síntesis de los fósforos, así como, el trabajo necesario para el control de atmósferas reducidas o de vacío para el caso del SLAO y el YAG, respectivamente. El cálculo de la exergía del proceso completo de síntesis de ambos fósforos está más allá de los alcances de esta investigación.

Capítulo 6

Conclusiones y trabajo futuro

6.1. Conclusiones

- La producción de luz artificial tiene impactos relevantes al ambiente de dos tipos: los asociados a la producción, distribución y consumo de la energía para generarla, y los asociados a la manufactura de los dispositivos que la producen.
- 2. La estimación de los impactos ambientales implicados en la producción de luz artificial es de primera importancia, pero dada la complejidad en la medición y cálculo de todos los factores involucrados, no es sencillo hacerlo integral y cuantitativamente.
- 3. En este trabajo de investigación, a partir del análisis exergoquímico de dos fósforos convertidores de luz emitida por diodos en luz blanca, uno convencional y otro de diseño especial para reducir su impacto al ambiente durante su síntesis y operación, se presenta una metodología que puede ser la base para medir impactos ambientales en forma integral y unitaria.
- 4. En relación con el fósforo de diseño especial, se seleccionó al Sr_2LiAlO_4 (SLAO) dopado con Eu y Ce para su síntesis y posterior activación fotoluminiscente deseable, a través de la reducción de Eu^{3+} a Eu^{2+} y Ce^{4+} a Ce^{3+} .
- 5. A partir de los patrones de difracción de rayos X se determinó que el SLAO puro posee simetría monoclínica y que los iones Eu y Ce dopantes se incorporaron a la estructura

cristalina anfitriona mediante la sustitución del ion Sr por éstos.

- 6. Los espectros de reflectancia difusa revelan una banda ancha por debajo de los 350 nm asociada la transición fundamental del SLAO.
- 7. Los espectros de emisión y de excitación del *SLAO* previo a su reducción presentan máximos característicos asociados a las transiciones *f-f* del Eu^{3+} , en tanto que los espectros de excitación muestran una banda prominente con máximo en 264 *nm* adscrita a un estado de transferencia de carga ligante metal $O^{2-/-} \rightarrow Eu^{3+/2+}$.
- 8. Los espectros de emisión y de excitación del *SLAO* después de ser sometidos a la atmósfera reductora presentan, bandas de excitación y de emisión asociadas a los estados del Eu^{2+} ; además de aquellas asignadas a los estados del Eu^{3+} .
- 9. El diagrama de niveles de energía construido a partir de modelos fenomenológicos que permiten referir los estados de los iones lantánidos y los del SLAO a una sola referencia de energía de los electrones, a saber, la del vacío, permite explicar las observaciones experimentales medidas a través de los espectros de absorción óptica y de emisión y excitación fotoluminiscentes.
- 10. Las características de color determinadas para la luz emitida por el Eu^{2+} en el SLAO corresponden a las previamente reportadas para este sistema y que pueden describirse como amarillo verdosas. La conjunción de las características de color de la luz emitida por los estados de valencia 2⁺ y 3⁺ del Eu en el SLAO, dan lugar a luz más amarilla.
- 11. El fósforo convencional contra el que se comparó el SLAO a través del análisis exergoquímico a condiciones estándar fue el granate de itrio aluminio (YAG). El resultado de este análisis arrojó resultados muy interesantes que pueden anunciarse en los siguientes términos:
 - a) El trabajo requerido para la obtención de un mol de YAG es de 1525.18 kJ y para el caso de SLAO es de 626.84 kJ, lo que representa una variación porcentual del 243.31 % tomando como base el valor del SLAO.

- b) La diferencia en la exergía química estándar entre ambos compuestos se debe principalmente a la mayor cantidad de moles requeridos de Al_2O_3 para la formación de estos compuestos. En específico, para el caso del Sr_2LiAlO_4 se requirieron $\frac{2}{3}$ de mol de Al_2O_3 como parte de los reactivos para formar los óxidos binarios que forman este compuesto, y en contraste, la formación del compuesto $Y_3Al_5O_{12}$ requiere el uso de $\frac{5}{2}$ de mol de Al_2O_3 .
- c) El mayor requerimiento exergético recae en la exergía química estándar del compuesto $Sr_3Al_2O_6$, $b^{\circ}_{chSr_3Al_2O_6} = 646.39 \ kJmol^{-1}$, no obstante, sólo se requiere de $\frac{1}{3}$ de mol para la formación del SLAO; como contraparte, para el segundo compuesto (YAG), el mayor requerimiento a partir de los reactivos es el de la exergía del Y_2O_3 , $b^{\circ}_{chY_2O_3} = 587.45 \ kJmol^{-1}$, que a pesar de ser menor respecto al reactivo de mayor requerimiento del SLAO, se requieren $\frac{3}{2}$ de mol para llevar a cabo la reacción, y dando como resultado un mayor aporte de la exergía química estándar de este reactivo.

6.2. Trabajo futuro

- En nuestra opinión, los datos arrojados por el análisis exergoquímico, son prometedores para estudiar en forma integral y unitaria, y para fines comparativos, distintos procesos y tecnologías en el contexto energético-ambiental.
- 2. La síntesis de futuros fósforos de diseño especial permitirá por una parte la disminución en el impacto al ambiente, así como, la búsqueda de características puntuales respecto al color de luz con base en emisores de banda ancha como el sintetizado en este trabajo o con emisores de banda estrecha.

Referencias

- [1] Secretaría de Energía. Balance Nacional de Energía, 2017.
- [2] International Energy Agency. Electricity Information 2019 Overview. Recuperado de https://www.iea.org/reports/electricity-information-overview, 2019.
- [3] International Energy Agency. Energy Efficiency Indicators 2018 Highlights. Recuperado de https://webstore.iea.org/energy-efficiency-indicators-2018, 2018.
- [4] Instituto Nacional de Estadística y Geografía. Encuesta Nacional sobre Consumo de Energéticos en Viviendas Particulares ENCEVI 2018. Recuperado de https://www.inegi.org.mx/, 2018.
- [5] Imagen gratis en Pixabay Ondas Electromagnéticas. Recuperado de https://pixabay.com/es/vectors/ondas-electromagnConsulta 23 de noviembre de 2020.
- [6] Horst Frank Jailbird. Espectro electromagnético, March 2007.
- [7] Zerrisuela, Gabriel. Ojo humano. Recuperado de https : //commons.wikimedia.org/wiki/file : ojo_humano.gif, 2012. Consulta 12 de noviembre de 2020.
- [8] OpenStax College. English: Illustration from Anatomy & Physiology, Connexions Web site. http://cnx.org/content/col11496/1.6/, Jun 19, 2013., May 2013.

- [9] Steven K Shevell. The science of color. Elsevier, 2003.
- [10] Alasjourn. Français : Fonction colorimétriques du système CIE XYZ 1931. Recuperado de https://commons.wikimedia.org/wiki/, Consulta 17 de enero de 2021.
- [11] Torge Anders alias Benutzer:DiplomBastler at de.wikipedia. Normfarbtabel. Recuperado de https://commons.wikimedia.org/wiki/file:cie-normfarbtafel.png, Consulta 17 de enero de 2021.
- [12] Funcionamiento y Partes focoagn. Recuperado de https://sites.google.com/site/focoagn/partes,
 Consulta 4 de agosto de 2021.
- [13] Curso de iluminación. Recuperado de https://grlum.dpe.upc.edu/manual/sistemasiluminacionfuentesdeluz-lamparasdedescarga-lamparavapormercurioaltapresion.php, Consulta 4 de agosto de 2021.
- [14] Las lámparas fluorescentes Escolar ABC Color. Recuperado de https://www.abc.com.py/edicion-impresa/suplementos/escolar/las-lamparas-fluorescentes-616088.html, Consulta 4 de agosto de 2021.
- [15] Paloma Román Gómez. O-pinar: Lámparas de bajo consumo (Lámparas compactas fluorescentes o CFL). Recuperado de http://diver-noticias.blogspot.com/2011/07/lamparas-debajo-consumo-lamparas.html, July Consulta 4 de agosto de 2021.
- [16] thexlampara: Lámparas con halogenuros metálicos. Recuperado de http://thexlampara.blogspot.com/2008/09/lmparas-con-halogenuros-metlicos.html, Consulta 4 de agosto de 2021.
- [17] Partes de un LED | Led. Recuperado de https://www.pinterest.com.mx/pin/590041988660071948/,
 Consulta 4 de agosto.
- [18] ¿Qué es un LED? Recuperado de https://www.verbatim.es/es/article/what-is-an-led/, Consulta 4 de agosto de 2021. Section: Article.

- [19] ¿Qué son las bombillas LED? Quora. Recuperado de https://es.quora.com/qude 2021.
- [20] Samuel J Williamson and Herman Z Cummins. Light and color in nature and art. 1983.
- [21] Shuji Nakamura and Shigefusa F Chichibu. Introduction to nitride semiconductor blue lasers and light emitting diodes. CRC Press, 2000.
- [22] Nathan C. George, Kristin A. Denault, and Ram Seshadri. Phosphors for Solid-State White Lighting. Annual Review of Materials Research, 43(1):481–501, July 2013.
- [23] Le Wang, Rong-Jun Xie, Takayuki Suehiro, Takashi Takeda, and Naoto Hirosaki. Down-Conversion Nitride Materials for Solid State Lighting: Recent Advances and Perspectives. *Chemical Reviews*, 118(4):1951–2009, February 2018.
- [24] German Lopez P. Propiedades luminiscentes de la solución acuosa sólida $SrTi_{1-x}Zr_xO_3$ con $Pr^{3+} \in Yb^{3+}$, 2019.
- [25] Jan Szargut. Exergy Method: Technical and Ecological Applications, volume 18. WIT press, 2005.
- [26] International Energy Agency. Transition to Sustainable Buildings: Strategies and Opportunities to 2050. Recuperado de https://www.iea.org/reports/transition-to-sustainablebuildings, 2013.
- [27] International Energy Agency. 2019 Global Status Report for Buildings and Construction: Towards a Zero-Emissions, Efficient and Resilient Buildings and Construction Sector. Recuperado de https://www.iea.org/reports/global-status-report-for-buildings-and-construction-2019, 2019.
- [28] International Energy Agency. Perspectives for the Clean Energy Transition: The Critical Role of Buildings. Recuperado de https://webstore.iea.org/perspectives-for-the-clean-energytransition, 2019.

- [29] International Energy Agency. Building Energy Performance Metrics, Supporting Energy Efficiency Progress in Major Economies. Recuperado de https://www.iea.org/reports/buildingenergy-performance-metrics, 2015.
- [30] Comisión Económica para América Latina y el Caribe. Informe Nacional de Monitoreo de la Eficiencia Energética de México 2018, Recuperado de https://repositorio.cepal.org/, 2018.
- [31] Zhenbin Wang, Jungmin Ha, Yoon Hwa Kim, Won Bin Im, Joanna McKittrick, and Shyue Ping Ong. Mining Unexplored Chemistries for Phosphors for High-Color-Quality White-Light-Emitting Diodes. Joule, 2(5):914 – 926, 2018.
- [32] Andrew L. Gulley, Nedal T. Nassar, and Sean Xun. çhina, the united states, and competition for resources that enable emerging technologies". 115(16):4111–4115. Publisher: National Academy of Sciences Section: Physical Sciences.
- [33] Jungmin Ha, Yoon Hwa Kim, Ekaterina Novitskaya, Zhenbin Wang, Maritza Sanchez, Olivia A. Graeve, Shyue Ping Ong, Won Bin Im, and Joanna McKittrick. Color tunable singlephase Eu²⁺ and Ce³⁺ co-activated Sr₂LiAlO₄ phosphors. 7(25):7734–7744. Publisher: The Royal Society of Chemistry.
- [34] International Energy Agency. World Energy Balances 2019 Overview. Recuperado de https://www.iea.org/reports/world-energy-balances-overview, 2019.
- [35] Gobierno Estados Presidencia de de los Unidos Mexicanos: la República. Plan Nacional de Desarrollo 2007 - 2012.Recuperado de http://www.paot.org.mx/centro/programas/federal/07/pnd07-12.pdf, 2007.
- [36] Cámara de Honorable de la Diputados del Congreso Unión. Lev pa- \mathbf{ra} el Aprovechamiento Sustentable de la Energía. Recuperado de http : //www.diputados.gob.mx/leyesbiblio/abro/lase/lase_abro.pdf, 2008.

- [37] Diario Oficial de la Federación. Programa Nacional para el Aprovechamiento Sustentable de la Energía 2014-2018. Recuperado de https: //dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo = 5342503&fecha = 28/04/2014, 2014.
- Estrategia [38] Secretaría de Energía. Gobierno de la República. Nacional de Energía. Recuperado de https://www.energiaadebate.com/wpcontent/uploads/2010/09/estrategianacionaldeenergia.pdf, 2010.
- [39] Transparencia Mexicana A.C. Informe del Acompañamiento de Transparencia Mexicana al Concurso Público Internacional del Programa Luz Sustentable. Recuperado de https://www.tm.org.mx/wp-content/uploads/2013/08/fide-luz-sustentable-ago-2011_web.pdf, 2011.
- [40] Secretaría de Energía. Estrategia Nacional para la Transición Energética el Aprovechamiento Sustentable de la Energía. Recuperado de у http://plataforma.responsable.net/sites/default/files/estrategia.pdf, 2011.
- [41] Presidencia de la República. Estrategia Nacional para la Implementación de la Agenda 2030. Recuperado de https: //www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/514075/en a2030mx_vf.pdf, 2018.
- [42] FIDE: Evolución y Energía. Luz Sustentable, de México para el Mundo. Recuperado de http://www.fide.org.mx/, 2012.
- [43] FIDE: Eficiencia Energética. Edición Especial de Iluminación. Recuperado de http://www.fide.org.mx/, 2018.
- [44] Arnold Gallardo. 3D lighting: history, concepts, and techniques. Charles River Media, 2000.
- [45] Luis De la Peña. Cien años en la vida de la luz, volume 200. Fondo de Cultura Economica, 2004.
- [46] Annamalai Manickavasagan and Hemantha Jayasuriya. Imaging with electromagnetic spectrum: applications in food and agriculture. Springer, 2014.

- [47] F Graham Smith, Terry A King, and Dan Wilkins. Optics and photonics: an introduction. John Wiley & Sons, 2007.
- [48] Talha Erdem and Hilmi Volkan Demir. Color Science and Photometry for Lighting with LEDs and Semiconductor Nanocrystals. Springer, 2019.
- [49] William K Stell. The morphological organization of the vertebrate retina. In Physiology of Photoreceptor Organs, pages 111–213. Springer, 1972.
- [50] Peter Robert Boyce. Human factors in lighting. Crc Press, 2014.
- [51] Mark S Rea. Value metrics for better lighting. Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE), 2012.
- [52] CIE Color System. Recuperado de http://hyperphysics.phyastr.gsu.edu/hbasees/vision/cie.html, Consulta 17 de enero de 2021.
- [53] Luca Mercatelli, Paola Sansoni, and Alessandro Farini. Sustainable indoor lighting. Springer, 2015.
- [54] Conceptos Colorimétricos. Recuperado de https://sensing.konicaminolta.us/mx/learningcenter/light-measurement/colorimetry-concepts/, Consulta 18 de enero de 2020.
- [55] Talha Erdem and Hilmi Volkan Demir. Color science of nanocrystal quantum dots for lighting and displays. *Nanophotonics*, 2(1):57–81, 2013.
- [56] Peter R Boyce, Claudia M Hunter, and C Brooke Carter. Perceptions of full-spectrum, polarized lighting. Journal of the Illuminating Engineering Society, 31(1):119–135, 2002.
- [57] Kumar Vinod. Fundamentals of Solid-State Lighting: Leds, Oleds, and Their Applications in Illumination and... Displays. CRC Press, 2017.
- [58] Whelan, M. History of the Incandescent Light. Recuperado de http://edisontechcenter.org/incandescent.html, Consulta 26 de octubre de 2020.

- [59] Bellis Mary. The Electrifying History of the Light Bulb. Recuperado de https://www.thoughtco.com/history-of-lighting-and-lamps-1992089, Consulta 26 de octubre de 2020.
- [60] Whelan, M. The Mercury Vapor Lamp How it works & history. Recuperado de http://edisontechcenter.org/mercuryvaporlamps.html, Consulta 13 de noviembre de 2020.
- [61] Whelan, M. The Sodium Lamp How it works and history. Recuperado de http://edisontechcenter.org/sodiumlamps.html, Consulta 13 de noviembre de 2020.
- [62] Bellis Mary. How Were Fluorescent Lights Invented?. Recuperado de https://www.thoughtco.com/history-of-fluorescent-lights-4072017, Consulta 23 de octubre de 2020.
- [63] Whelan, M. The Fluorescent Lamp How it Works & History. Recuperado de http://edisontechcenter.org/fluorescent.html, Consulta 11 de noviembre de 2020.
- [64] Whelan, M. Halogen Lamps How They Work & History. Recuperado de http://edisontechcenter.org/halogen.html, Consulta 26 de octubre de 2020.
- [65] Whelan, M. Electroluminescent Lamps How They Work & History. Recuperado de http://edisontechcenter.org/electroluminescent.html, Consulta 12 de noviembre de 2020.
- [66] Whelan, M. LED Lights How it Works History. Recuperado de http://edisontechcenter.org/led.html, Consulta 12 de noviembre de 2020.
- [67] Joseph R. Lakowicz and Barry R. Masters. Principles of Fluorescence Spectroscopy, Third Edition. Journal of Biomedical Optics, 13(2):029901, 2008.
- [68] Rong-Jun Xie, Yuan Qiang Li, Naoto Hirosaki, and Hajime Yamamoto. Nitride phosphors and solid-state lighting. Taylor & Francis Boca Raton, FL, 2011.

- [69] Z. Wang, J. Ha, Y. H. Kim, W. B. Im, J. McKittrick, and S. P. Ong. Mining Unexplored Chemistries for Phosphors for High-Color-Quality White-Light-Emitting Diodes. *Joule*, 2(5):914 – 926, 2018.
- [70] Ruibing Li, Tingan Zhang, Yan Liu, and Shibo Kuang. A reaction method for estimating gibbs energy and enthalpy of formation of complex minerals. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 48(2):1123–1133, 2017.
- [71] Anthony R West. Solid State Chemistry and Its Applications. John Wiley & Sons, 2014.
- [72] Anthony R West. Solid State Chemistry and Its Applications. John Wiley & Sons, 1984.
- [73] Química preparativa de estado sólido. Recuperado de http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/tema 5 19623.pdf. Consulta 23 de enero de 2021.
- [74] Raymond Chang. Fundamentos de química. Mexico-McGraw-Hill, 2011.
- [75] William F Smith, Javad Hashemi, Gabriel Nagore Cázares, and Pedro Alejandro González-Caver. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. McGraw-Hill México, DF, 2006.
- [76] Hugo M Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Journal of applied Crystallography, 2(2):65–71, 1969.
- [77] Daniela Jaramillo R. Desarrollo de un protocolo para la aplicación del método Rietveld y del estándar interno en la caracterización de materiales cerámicos con contenido amorfo, 2015.
- [78] RA Young. The rietveld method, volume 5. 1993.
- [79] Lothar Riekert. The efficiency of energy-utilization in chemical processes. Chemical Engineering Science, 29(7):1613–1620, 1974.
- [80] Yunus A Cengel, Michael A Boles, Víctor Campos Olguín, María Teresa Colli Serrano, et al. *Termodinámica*. 2003.

- [81] David R Lide. Crc handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of, 2002.
- [82] W Dąbrowski, P Gryboś, P Hottowy, K Świentek, and P Wiącek. Integrated readout of silicon strip detectors for position sensitive measurement of x-rays. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 512(1-2):213-219, 2003.
- [83] R. W. Cheary and A. A. Coelho. An experimental investigation of the effects of axial divergence on diffraction line profiles. *Powder Diffraction*, 13(2):100–106, June 1998.
- [84] Bruker AXS Topas et al. General profile and structure analysis software for powder diffraction data, user's manual, karlsruhe, germany. 2014.
- [85] David R Black, Donald Windover, Albert Henins, James Filliben, and James P Cline. Certification of standard reference material 660b. *Powder Diffraction*, 26(2):155–158, 2011.
- [86] G Hölzer, M Fritsch, M Deutsch, J Härtwig, and E Förster. K α 1, 2 and k β 1, 3 x-ray emission lines of the 3 d transition metals. *Physical Review A*, 56(6):4554, 1997.
- [87] M Järvinen. Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect. *Journal of Applied Crystallography*, 26(4):525–531, 1993.
- [88] E Prince. Comparison of profile and integrated-intensity methods in powder refinement. Journal of Applied Crystallography, 14(3):157–159, 1981.
- [89] Gregor Hoerder, Simon Peschke, Klaus Wurst, Markus Seibald, Dominik Baumann, Thorsten Schröder, Daniel Bichler, Gina Achrainer, and Hubert Huppertz. Polymorphs and derivates of sr2lialo4:eu2+. 74.
- [90] Robert D Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography, 32(5):751–767, 1976.

- [91] Pieter Dorenbos. A review on how lanthanide impurity levels change with chemistry and structure of inorganic compounds. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2(2):R3001, 2012.
- [92] Pieter Dorenbos. Improved parameters for the lanthanide 4fq and 4fq- 15d curves in hrbe and vrbe schemes that takes the nephelauxetic effect into account. *Journal of Luminescence*, 222:117164, 2020.
- [93] CW Thiel, H Cruguel, Y Sun, GJ Lapeyre, RM Macfarlane, RW Equall, and RL Cone. Systematics of 4f electron energies relative to host bands by resonant photoemission of rare earth doped optical materials. *Journal of luminescence*, 94:1–6, 2001.
- [94] Pieter Dorenbos. Electronic structure engineering of lanthanide activated materials. Journal of Materials Chemistry, 22(42):22344–22349, 2012.
- [95] CW Thiel and RL Cone. Investigating material trends and lattice relaxation effects for understanding electron transfer phenomena in rare-earth-doped optical materials. *Journal* of luminescence, 131(3):386–395, 2011.
- [96] P Dorenbos, AH Krumpel, E Van der Kolk, P Boutinaud, M Bettinelli, and E Cavalli. Lanthanide level location in transition metal complex compounds. *Optical Materials*, 32(12):1681– 1685, 2010.
- [97] P Dorenbos. Locating lanthanide impurity levels in the forbidden band of host crystals. Journal of Luminescence, 108(1-4):301–305, 2004.
- [98] Pieter Dorenbos. Modeling the chemical shift of lanthanide 4 f electron binding energies. *Physical Review B*, 85(16):165107, 2012.
- [99] Pieter Dorenbos. Systematic behaviour in trivalent lanthanide charge transfer energies. Journal of Physics: Condensed Matter, 15(49):8417, 2003.
- [100] Materials Project. Recuperado de https://materialsproject.org/, Consulta 23 de abril de 2021.

[101] Samuel J. Williamson and Herman Z. Cummins. Light and Color in Nature and Art. 1983.

Apéndice

Funciones de distribución de eficiencia luminosa

Las funciones principales para representar la visión del observador promedio son definidas por estándares de la Comisión Internacional de la Iluminación (CIE). La función de la sensibilidad espectral del observador estándar, relacionada al régimen fotónico, es decir, a una cantidad de luz alta se denomina función fotónica de eficiencia luminosa y se denota por $V(\lambda)$. Y la función definida para el régimen de baja luz, escotópico, se define como función escotópica de eficiencia luminosa, $V'(\lambda)$. La tabla A.1 muestra los datos de ambas funciones, así como, los datos de posteriores correcciones planteadas por Judd.

Longitud de onda $[nm]$	$V(\lambda)$	$V'(\lambda)$	$Judd2^{\circ}$	$Judd10^{\circ}$
380	3.90E-05	0.000589	0.0004	1.40E-05
390	0.00012	0.00221	0.0015	0.000283
400	0.000396	0.00929	0.0045	0.002
410	0.00121	0.0348	0.0093	0.0088
420	0.004	0.0966	0.0175	0.0214
430	0.0116	0.1998	0.0273	0.0387
440	0.023	0.328	0.0379	0.0621
450	0.038	0.455	0.0468	0.0895

Tabla A.1. Funciones de eficiencia luminosa de la visión de la CIE

Sigue en la página siguiente

Longitud de onda $[nm]$	$V(\lambda)$	$V'(\lambda)$	$Judd \ 2^{\circ}$	Judd 10°
460	0.06	0.567	0.06	0.1282
470	0.091	0.676	0.091	0.1852
480	0.129	0.793	0.129	0.2536
490	0.208	0.904	0.208	0.3391
500	0.323	0.982	0.323	0.4608
510	0.503	0.997	0.503	0.6067
520	0.71	0.935	0.71	0.7618
530	0.862	0.811	0.862	0.8752
540	0.954	0.65	0.954	0.962
550	0.995	0.481	0.995	0.9918
560	0.995	0.329	0.995	0.9973
570	0.952	0.208	0.952	0.9556
580	0.87	0.121	0.87	0.8689
590	0.757	0.0655	0.757	0.7774
600	0.631	0.0332	0.631	0.6583
610	0.503	0.0159	0.503	0.528
620	0.381	0.00737	0.381	0.3981
630	0.265	0.00334	0.265	0.2835
640	0.175	0.0015	0.175	0.1798
650	0.107	0.000677	0.107	0.1076
660	0.061	0.000313	0.061	0.0603
670	0.032	0.000148	0.032	0.0318
680	0.017	7.15E-05	0.017	0.0159
690	0.00821	3.53E-05	0.00821	0.0077
700	0.0041	1.78E-05	0.0041	0.0372

Elaboración propia con datos tomados de Shevell, 2003 [9]

APÉNDICE A. FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN DE EFICIENCIA LUMINOSA

Apéndice B

Funciones de distribución de eficiencia luminos
a $[lmW^{-1}] \label{eq:weight}$

Las funciones de distribución de eficiencia luminosa representan la visión del observador promedio definidas por estándares de la Comisión Internacional de la Iluminación (CIE), no obstante, los datos presentados en este apéndice no se encuentran normalizados como en el apéndice anterior. Los datos de estas funciones se muestran respecto al rendimiento (lmW^{-1}) de las fuentes de iluminación artificial y como son percibidas por el ojo humano.

Longitud de onda $\left[nm\right]$	$V(\lambda) \ [lmW^{-1}]$	$V'(\lambda) \ [lmW^{-1}]$
400	0.27	15.793
410	0.826	59.228
420	2.732	164.22
430	7.923	339.66
440	15.709	557.77
450	25.954	773.5
460	40.98	963.9
470	62.139	1149.2

Tabla B.1. Funciones de eficiencia luminosa de la visión de la CIE en lmW^{-1}

Sigue en la página siguiente

Longitud de onda $[nm]$	$V(\lambda) \ [lmW^{-1}]$	$V'(\lambda) \ [lmW^{-1}]$
480	94.951	1348.1
490	142.078	1536.8
500	220.609	1669.4
507	303.464	1700
510	343.549	1694.9
520	484.93	1589.5
530	588.746	1378.7
540	651.582	1105
550	679.551	817.7
555	683	683
560	679.585	558.96
570	650.216	352.92
580	594.21	206.04
590	517.031	111.35
600	430.973	56.355
610	343.549	27.081
620	260.223	12.529
630	180.995	5.67
640	119.525	2.545
650	73.081	1.151
660	41.663	0.532
670	21.856	-
680	11.611	-
690	5.607	-
700	2.802	-

Elaboración propia con datos tomados de Williamson y Cummins, 1983 [101]

Apéndice C

Programa de refinamiento

El código utilizado para el refinamiento de los distintos difractogramas de las muestras objeto de estudio se muestra a continuación:

```
jEdit - AnexoTesis_Sr2LiAlO4_Eu_EdoSol_int1_900C_4h_molida.inp
1
2
   'residuos to see goodness of the fit
3
   r_wp 17.9226233
4
5
6
   'write standad deviations
7 do_errors
8
   'The maximum number of refinement iterations, iters is set to 500000 by default
9
10 iters 100000
    'chi2_convergence_criteria value of 0.001 is sufficient for routine refinements
13 chi2_convergence_criteria 0.0001
14
15
    'Diffractometer 060509
16
17 'Reading the diffraction pattern
18 xdd Sr2LiAlO4_Eu_EdoSol_int1_900C_4h_molida.raw
19
20 Diffractometer_060509
22 'Modeling backgrond
     bkg @ 135.222117`_19.2950877 8.83895026`_13.2733564 -14.201529`_5.05072353
One_on_X(@, 2958.26059`_630.25662)
23
24
25
26 'Specimen is outside of diffraction plane
27
      Specimen_Displacement (0, -0.20848`_0.00471)
        Zero_Error(, 0)
28
29
31 'Definition of the crystalline structure for SLAOEu
32 str
     phase_name Monoclinica
                  0.000255300526 8.383e-005
34
         scale
35
36 'unit cell
37
     space_group "11"
     a @ 5.825408`_0.000300
38
   b @ 5.626242 0.000321
c @ 6.656660 0.000329 '6.662753
39
40
      al 90
41
     be @ 106.59479` 0.00125
42
43
      ga 90
44
45
46
47
   'atom basis in the unit cell
        site Sr1 x @ 0.24922`_0.00148 y 0.25 z @ 0.07236`_0.00106 occ Sr+2 1 beq 0
'site Sr1 x @ 0.27390 y 0.25 z @ 0.106859 occ Sr+2 1 beq 0
48
49
      site Sr2 x @ 0.24481`_0.07833 y 0.25 z @ 0.57119`_0.09074 occ Sr+2 1 beq 0
       'site Li x @ 0.12551 y 0.25 z @ 0.55804 occ Sr+2 l beq 0
site Li x @ -0.24511` 1.33499 y 0.75 z @ 1.42920` 1.52988 occ Li+1 l beq 0
'site Li x @ 0.1195 0.10639 y 0.75 z @ 0.810 occ Li+1 l beq 0
                                  5/06/21 11:31 AM :: page 1
```

```
jEdit - AnexoTesis_Sr2LiAlO4_Eu_EdoSol_int1_900C_4h_molida.inp
       site Al x @ 0.67604`_0.00296 y 0.25 z @ 1.26931`_0.00425 occ Al+3 1 beq 0
       'site Al x @ 0.7788 y 0.25 z @ 0.6988 occ Al+3 1 beq 0
       site 01 x @ 0.99021`_0.00356 y @ 0.45807`_0.00814 z @ 0.71183`_0.00491 occ
0-2 1 beq 0 'site 01 x @ 0.9776 y @ 0.4926 z @ 0.7516 occ
       0-2 1 beq 0
53
       site 02 x @ 0.36696`_0.00579 y 0.25 z @ 0.52736`_0.00696 occ 0-2 1 beq
                                                                                           0
       'site 02 x @ 0.6127 y 0.25 z @ 0.4267 occ 0-2 1 beq 0

site 03 x @ 0.71087`_0.00547 y 0.25 z @ 0.77049`_0.00687 occ 0-2 1 beq

'site 03 x @ 0.5998 y 0.25 z @ 0.8767 occ 0-2 1 beq 0
54
55
56 'Microstructure
57
58
   'Average crystallite size in A
59
60
       spherical_harmonics_hkl sh ru
          sh_order 6 load sh_Cij_prm {
61
62
          y00 sh ru c00 0.55017` 0.01929 min 0
          y20 !sh_ru_c20 0
63
64
          y22p !sh ru c22p 0
          y22m !sh_ru_c22m 0
65
          y40 !sh_ru_c40 0
66
67
          y42p !sh_ru_c42p 0
68
          y42m !sh ru c42m 0
          y44p !sh ru c44p 0
69
          y44m !sh_ru_c44m 0
          y60 !sh ru c60 0
          y62p !sh_ru_c62p 0
          y62m !sh_ru_c62m 0
74
          y64p !sh_ru_c64p 0
          y64m !sh_ru_c64m 0
76
          y66p !sh_ru_c66p 0
          y66m !sh_ru_c66m 0
78
          }
79
          '1/Size = sh is calculated in 1/(Angstrom*1000) and lor_fwhm in degrees
80
          lor_fwhm = 0.0572957795130823 sh_ru Lam/ Cos(Th);
81
82
83
          'aver_size is an estimated of the average size in Angstroms
84
          prm aver size ru = 1000 / sh ru c00 ;: 1817.62001 62.06445
85
86
     'Microstrain
87
     'Modelling with symmetrized spherical harmonics
88
        spherical_harmonics_hkl sh_strain_ru
          sh_order 6 load sh_Cij_prm {
89
90
          y00 !sh_strain_ru_c00 1.00000
91
          y20 !sh strain ru c20 0
92
          y22p !sh_strain_ru_c22p 0
93
          y22m !sh_strain_ru_c22m 0
          y40 !sh_strain_ru_c40 0
94
95
          y42p !sh_strain_ru_c42p 0
96
          y42m !sh_strain_ru_c42m 0
97
          y44p !sh_strain_ru_c44p 0
          y44m !sh strain ru c44m 0
98
                                5/06/21 11:31 AM :: page 2
```

```
jEdit - AnexoTesis_Sr2LiAlO4_Eu_EdoSol_int1_900C_4h_molida.inp
           y60
                 !sh_strain_ru_c60 0
99
           y62p !sh_strain_ru_c62p 0
           y62m !sh_strain_ru_c62m 0
           y64p !sh_strain_ru_c64p 0
           y64m !sh_strain_ru_c64m 0
           y66p !sh_strain_ru_c66p 0
104
           y66m !sh_strain_ru_c66m 0
106
           }
108
     prm
             !aver strain ru 0 min 0
109
             gauss_fwhm = aver_strain_ru sh_strain_ru Tan(Th) + 0.0001 ;
       spherical harmonics hkl sh po ru
           sh_order 6 load sh_Cij_prm {
          y00 !sh_po_ru_c00 1.00000
y20 sh_po_ru_c20 -0.06242`_0.05227
113
114
          y22p sh_po_ru_c22p 2.88038`_0.15152
115
          y22m sh_po_ru_c22m -0.81695`_0.11844
y40 sh_po_ru_c40 0.52518`_0.06716
y42p sh_po_ru_c42p -0.98909`_0.10694
116
118
          y42m sh_po_ru_c42m -0.54475`_0.10866
119
         y44p sh_po_ru_c44p -0.28332 0.09376
y44m sh_po_ru_c44m 7.67323 0.37649
y60 sh_po_ru_c60 -0.31466 0.07609
122
          y62p sh_po_ru_c62p 1.41369`_0.21203
          y62m sh_po_ru_c62m -0.68506` 0.17034
y64p sh_po_ru_c64p 0.81531` 0.07651
y64m sh_po_ru_c64m -0.37154` 0.23581
124
126
          y66p sh_po_ru_c66p -0.22516`_0.15339
128
           y66m sh_po_ru_c66m 10.84237 _0.38498
129
           }
130
131
           scale_pks = sh_po_ru ;
133
134 Phase_Density_g_on_cm3 ( 4.33882`_0.00040)
135 MVW( 546.320, 209.086` 0.019, 100.000` 0.000)
136
137 'Modeling the effects of sample transparency
138 Absorption With Sample Thickness mm Shape Intensity (@, 46.93077` 8.53438 max 200,
   ,0.2) '123.6
139
140 Out_X_Yobs(obs.xy)
141 Out_X_Ycalc (teor.xy)
142 Out X Difference (diference.xy)
143 Out CIF STR (oxy.cif)
144 Create_2Th_Ip_file(mark.xy)
145
146 macro Diffractometer_060509
147 (
148
      x calculation step 0.005
149
      convolution_step 1
                                   5/06/21 11:31 AM :: page 3
```

```
jEdit - AnexoTesis Sr2LiAlO4 Eu EdoSol int1 900C 4h molida.inp
151
      'The data were obtained from Hoelzer(Phys. Rev. A 6, 4554 (1997)
153
     lam
      ymin_on_ymax 0.00001
154
155
                   la 0.579 lo 1.5405902 lh 0.4374157
156
                   la 0.080 lo 1.5410632 lh 0.6432140
                   la 0.236 lo 1.5443983 lh 0.5128764
                   la 0.105 lo 1.5446848 lh 0.6872322
158
                   la 0.0020 lo 1.3922 lh 0.55
159
160
161
     Radius(280) 'Goniometra radius
162
163
     'D8 Lynxeye
164
     LP_Factor(!th2_monochromator, 0)
165
     'Full Axial_Model
166
167
     axial conv
     filament_length
                              12 'Axial length of the X-ray source in mm
168
                               20 'Axial length of the sample in mm
16 'Axial length of the detector slit in mm
169
     sample length
     receiving_slit_length
                         'For the Lynxeye it is the length of the Si strip
172
                           2.58460098 '2.553 in degrees
     primary soller angle
173
     secondary_soller_angle 2.64227564 '3.113 in degrees
174
175
     Divergence(, 0.26)
                              'Fixed divergence slit in degrees
       Slit_Width(, 0.075)
176
                              'Detector slit in equatorial plane in mm
                     'For the Lynxeye, it is the width of each Si strip
178
179 'Tube tails
180
181 prm !source_width 0.04 'Source width in mm
182 prm !c1 0 'Effective width of tube tails in the equatorial plane
183
         'perpendicular to the X-ray beam - negative z-direction [mm].
        !d1 0 'Effective width of tube tails in the equatorial plane
184 prm
185
         'perpendicular to the X-ray beam - positive z-direction [mm]
186 prm !el 0.000001 'Fractional height of the tube tails relative to the main beam.
187
188 stacked_hats_conv
189
        whole hat = source width 57.2957795130823 / Rs;
       half_hat = c1 57.2957795130823 / Rs ;
190
191
       hat_height = e1 ;
       half hat = d1 57.2957795130823 / Rs ;
192
193
       hat height = e1 ;
194 }
195
196
    C matrix normalized
197 (
                                           4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
198
                                1
                                   2
                                       3
                                15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28
   bkg17192192 1: 100 -99 93-100 -6 -1 -2 -3 -0 -11 2 8 -10 5
-10 1 7 10 -7 -3 2 -6 9 -15 3 4 6 -12 -2 -12 -2 1 3 -4
199 bkg17192192
                                                                                     7
                              5/06/21 11:31 AM :: page 4
```

			jЕ	dit	– An	exol	esis	_Sr2	LiAl	04_E	u_Ed	oSol	_int	1_90	0C_41	h_moi	lida	.inp			
200	bkg1	719:	2704	1			2 :	-99	100	- 92	99	4	0	1	2	- 0	9	-2	-8	11	-6
	10	-1	- 5	-12	7	2	-2	7	-9	15	-5	-5	- 8	14	4	14	4	1	-4	5	-7
	5	6	8	2	-5	6															
201	bkg1	7193	2960)			3:	93	-92	100	-93	-4	0	-0	-2	-1	-4	4	8	-11	6
	-9	2	8	13	-7	- 1	1	- 4	5	-18	8	5	7	-10	3	-10	3	6	4	- 4	10
	-9 -	11	-14	0	-0	- 5															
202	m60bl	ba4a	a8_()			4:	-100	99	-93	100	5	1	2	2	0	9	-2	-8	10	-5
	10	-1	- 6	-10	7	3	-3	6	-9	14	-3	-4	- 6	13	3	13	3	- 0	-3	4	-6
	5	7	8	0	- 4	6															
203	m60bl	ba4a	a8_2	2			5:	- 6	4	-4	5	100	-39	-37	-24	16	47	-1	-14	10	-11
	5	2	3 -	-16	7	-6	5	-6	3	9 -	-18	-1	-3	-0	-2	-0	-2	7	1	2	-4
0.0.4	4	3 ·	-0 20	8	3	57	<i>c</i> .	1	0	0	1	20	100	FO	C A	c	10	~	1	2	2
204	a241	135.	36_	7	2	1	6:	-1	0	0	1	- 39	100	50	64	-6	10	- 6	-1	2	2
	-0	0	2	-/	2	24	0	0	3	-5	-0	-3	-4	-2	ø	-2	0	0	5	-4	5
205	-1 b241	0 1 3 7 '	36	-1	0	54	7.	-2	1	-0	2	- 37	50	100	45	-22	24	- 5	-3	5	3
205	2	1	4	-4	3	-1	-0	-1	0	-0	-5	-5	-7	-0	7	-0	7	11	8	-2	7
	0	2	1	-2	-2	35	-		-			- T		-		-					
206	c241	139	36				8:	- 3	2	-2	2	-24	64	45	100	41	25	- 5	-13	11	-2
	5	2	2	-16	6	-1	1	1	-2	7 -	-15	-1	-5	-3	5	-3	5	7	2	-2	1
	5	3	0	2	-1	45															
207	be24	114	336_	_			9:	- 0	-0	-1	0	16	- 6	-22	41	100	-5	3	-1	0	-5
	5 -	4	-4	0	4	6	-4	3	-3	2	2	-1	1	0	1	0	1	-3	0	-2	-0
	0 -	0	3	-4	1	2															
208	sh_r	u_c	00				10:	-11	9	-4	9	47	16	24	25	-5	100	-2	-11	11	-8
	3	2	5	-9	6	-4	3	-1	-1	6	-8	1	-4	-3	2	-3	2	12	5	0	-2
	4	1	-3	8	0	75	11.	2	2	4	2	1	~	F	-	2	2	100	10	01	20
209	sn_p	0_r	u_C2	20 1 10	o _o.	7 _	11: 2 2	∠ ۱2	, -2	4 7 _0	-2	-1 1 -4	-0 - 11	-5 2 20	- 5	3 20		100	12	-21	-30 1 -12
	-11	21 21	-2.	1 10	5 - 5 1	/	2 2	1 - 3	/	/ -0) 2.	L - () I.	5 20) c) 20		(- I)	J -1(5 21	J - 13
210	eh n	24 0 ri	0	1 22n	1	- 0	12.	g	-8	Q	- 8	-14	- 1	-3	-13	-1	-11	12	100	-85	17
210	-7 -	46	17	69	-7	16	-14	-16	49	-71	52	-45	-1	25	41	25	41	23	34	-19	50
	-33	-18	2	9 -31	1 23	3 -1	9														
211	sh p	o ri	u c2	22m			13:	-10	11	-11	10	10	2	5	11	0	11	-21	-85	100	-20
	10	35	-15	-62	19	- 3	1	25	-56	65	-31	37	- 8	-23	-44	-23	-44	-10	-30	18	-44
	27	35	-5	26	-21	16															
212	sh_p	o_r	u_c4	10			14:	5	-6	6	- 5	-11	2	3	-2	-5	-8	-30	17	-20	100
	-3 -	11	34	11	-56	35	-31	42	8	-30	12	13	-25	-24	5	-24	5	19	36	-41	18
	-16	8	-3	5 -11	1 -10	6 –	9														
213	sh_p	o_r	u_c4	12p			15:	-10	10	-9	10	5	-0	2	5	5	3	-11	-7	10	-3
	100	-66	-	L -'	7 10	65	1 -6	3 41	3 -31	0 18	3 -	7 – 7	7 -23	3 5	5 4	1 5	5 4	4 4	1 11	LS	5 -0
	1	4	-5	-9 -	-15	7															
214	sh_p	0_{100}	u_c4	12m 1 - 21		A	16: 6 5	1	-1	2	-1	2		1	2	-4	2	3	-46	35	-11
	10	3 100	-21) =31 26		2 = 4	0 0	5 - 21	5 - 5.	د ٤.	L = Z	/ 20) 1.	± -0) -10	5 - C) -10) - T.	± =3	/ 2.	1 -19
215	10 ch n	د ارد	0	20 14p	- /	5	17.	7	-5	0	- 6	3	5	4	2	-1	5	-21	17	-15	34
ZIJ	1 _2	0_1 0 1	ս_Եʻ ՈՈ	- <u>-</u> 6 -	-20	21	±/ _21	24	 	-59	0	22 -	ر -15-	-34		34	ر 15	22	32	-38 -	-10
	-14	8	-4:	2 11	20	3	8	27	0	59	0	~~ -	т . – – – – – – – – – – – – – – – – – – –	71	10 -	51	тJ	22	J2 .	50	τU
216	sh p	o ri	u c4	14m	- 1	-	18:	10	-12	13	-10	-16	-7	-4	-16	0	-9	18	69	-62	11
0	-7 -	31	-6	100	-4	21	-23	- 3	18	-61	83	-25	10	10	35	10	35	15	41	-23	47
	-35	-13		5 -46	5 () -2	5														

5/06/21 11:31 AM :: page 5

	jEdit - Anex	oTesis	_Sr21	LiAlC)4_Ei	u_Edo	oSol	_int1	L_900)C_41	n_moi	lida	.inp			
217	sh_po_ru_c60	19:	-7	7	-7	7	7	2	3	6	4	6	-37	-7	19	-56
	16 -2 -20 -4 100 -2	29 6	-10	-6	24	-11	-28	9	18	6	18	6	4	-10	22	25
	11 10 32 -5 13	10														
218	sh_po_ru_c62p	20:	- 3	2	-1	3	-6	1	-1	-1	6	-4	-2	16	-3	35
	51 - 46 21 21 - 29 1	00 -89	71	-41	-29	54	2	-25	0	18	0	17	10	31	-23	-7
	-30 -21 -20 -22 -14	-8														
219	sh_po_ru_c62m	21:	2	-2	1	- 3	5	0	-0	1	-4	3	21	-14	1	-31
	-63 55 -21 -23 6 -	-89 100) -77	40	22	2 - 4 9) -3	3 29	-3	-18	-2	2 -17	-1	8 -31	L 21) -1
	29 16 23 14 19	6														
220	sh_po_ru_c64p	22:	- 6	7	-4	6	-6	0	-1	1	3	-1	-37	-16	25	42
	48 - 26 24 - 3 - 10	71_77	100	-62	-5	30	25	-19	-14	0	-14	0	13	25	-28	-19
	-27 -5 -29 -7 -25	-7														
221	sh_po_ru_c64m	23:	9	-9	5	- 9	3	3	0	-2	-3	-1	7	49	-56	8
	-30 -32 8 18 -6 -	-41 40) -62	100	-31	-22	-26	5 8	-1	. 8	- 1	. 8		4 14	4 -1	5 32
	5 2 11 -9 30	4			10		~	_	~	_	~	~	~			~ ~
222	sh_po_ru_c66p	24:	-15	15	-18	14	9	-5	-0	/	2	6	-8	- /1	65	-30
	18 31 -59 -61 24 -2	29 22	- 5	-31	100	-49	9	-1	2	-41	2	-41	-36	-49	45	-26
	49 23 11 18 -23 1	10	~	_	~	~	1.0	_	_		~	~	0.1	5.0		1.0
223	sh_po_ru_c66m	25:	20-	-5	8 40 1	- 3	-18	- 6	-5 14	-15	14	-8	21	22	-31	20
		- 27	30 -	22 -	49 1	.00 -	14	-2	14	21	14	21	10	32	-20	20
224	-39 -14 0 -37 -10	26	1	- 5	F	_ 1	_1	- 2	- 5	_ 1	_1	1	- 6	- 4 5	27	1 2
224	-7 20 22 -25 -29	20:	25	-26	0	-4	100	- 3	- 17	-25	-10	- 25	_0	-45	_14	-53
	- 7 20 22 - 23 - 20 5 - 3 - 50 32 - 14 - 4	2 -3 1	20	-20	9	-14	100	20	-4/	-25	-40	-25	-0	-14	-14	-55
225	222479712	27.	6	-8	7	- 6	-3	- 4	-7	- 5	1	-4	13	-1	- 8	-25
225	-23 14 -15 10 9	-25 29	9 – 1 9	. Ğ	-1	-2	28	100	-2	-10	2	, _q	-1	- R -11	3 –() -13
	-13 -23 -1 -11 19	-9		. 0	-		. 20	, 100	-	. 10	_			J 1.		, 10
226	x22479928	28:	-12	14	-10	13	-0	-2	-0	- 3	0	-3	20	25	-23	-24
	5 -0 -34 10 18 0) -3 -	-14	-1	2	14 -	47	-2 1	00	43 1	00	43	20 -	-26	29	21
	-26 -33 33 10 4	-2														
227	z22480360	29:	-2	4	3	3	-2	6	7	5	1	2	8	41	-44	5
	4 -16 15 35 6 1	8 -18	0	8 -	41	27 -	25 -	10	43 1	00	42 1	00	24	10	-6	43
	-23 -25 6 -9 3	4														
228	x22480576	30:	-12	14	-10	13	-0	-2	-0	-3	0	-3	20	25	-23	-24
	5 -0 -34 10 18 () -2 -	-14	-1	2	14 -	48	-2 1	00	42 1	00	43	19 -	-26	29	21
	-26 -33 34 9 5	-2														
229	z22481008_	31:	-2	4	3	3	-2	6	7	5	1	2	7	41	-44	5
	4 -16 15 35 6 1	7 -17	0	8 -	41	27 -	25	-9	43 1	00	43 1	00	24	10	-6	44
	-23 -25 7 -9 3	4														
230	x22481224_	32:	1	1	6	-0	7	8	11	7	-3	12	-10	23	-10	19
	4 -14 22 15 4 1	0 -18	13	4 -	36	18	-8 -	18	20	24	19	24 1	00	45	-28	30
	-48 4 12 -18 -30	18														
231	z22481656_	33:	3	-4	4	- 3	1	5	8	2	0	5	-16	34	-30	36
	11 - 37 32 41 - 10 3	31 - 31	25	14	-49	32	-14	-13	-26	10	-26	10	45	100	-55	32
	-34 10 -13 -52 -32	7														
232	x22481872_	34:	- 4	5	-4	4	2	- 4	-2	-2	-2	0	20	-19	18	-41
	5 21 -38 -23 22 -23	3 20 -	-28 -	15	45 -	-20 -	14	-0	29	-6	29	-6 -	28	-55	100	-8
	31 - 11 32 21 2 -	-1	_	7	1.0	~		-	-	1	~	~	10	5.0		1.0
233	Y22482088_	35:	10	-/	10	- 6	-4	5	/	1	-0	-2	-13	50	-44	100
	-U-19-10 47 25 ·	-/ -1	-19	32	-26	28	-53	-13	21	43	21	44	30	32	- 8	T 0 0
	-16 14 18 -36 -3	1														

5/06/21 11:31 AM :: page 6

	jEdit - AnexoTesis	_Sr2L	iAl	04_Eu	_Ed	oSol	_int1	_9000	2_4h	_mol	ida	.inp			
234	z22482304 36:	- 6	5	-9	5	4	-1	0	5	0	4	- 8	-33	27	-16
	1 18 -14 -35 11 -30 29 -	-27	5	49 -	39	5 -	13 -2	26 -2	3 -	26 -	23 -	48 -	34	31 -	16
	100 30 -3 6 11 6														
235	x22482520_ 37:	-7	6	-11	7	3	0	2	3	-0	1	-24	-18	35	8
	4 3 8 -13 10 -21 16	-5	2	23 -	14	-3 -	23 -3	33 -2	5 -	33 -	25	4	10 .	-11	14
	30 100 18 -9 -13 5														
236	z22482952 38:	- 9	8	-14	8	-0	2	1	0	3	-3	8	29	- 5	-35
	-5 0 -42 6 32 -20 23	-29	11	11	6	-50	-1	33	6	34	7	12	-13	32	18
	-3 18 100 -10 22 1														
237	x22483168_ 39:	- 0	2	0	0	8	-1	-2	2	-4	8	1	-31	26	-11
	-9 26 11 -46 -5 -22 14	-7	-9	18	-37	32	-11	10	-9	9	-9	-18	-52	21	-36
	6 -9 -10 100 19 8														
238	z2248360040:	4	-5	-0	-4	3	0	-2	-1	1	0	1	23	-21	-16
	-15 -7 18 0 13 -14 19	-25	30	-23	-16	5 -14	19	4	3	5	3	3 - 30) -32	2 2	2 - 3
	11 -13 22 19 100 2														
239	m60bba4a8_1 41:	- 8	6	-5	6	57	34	35	45	2	75	- 6	-19	16	-9
	7 3 8 - 25 10 - 8 6	-7	4	10 -:	27	- 4	-9 -	-2	4	-2	4	18	7	-1	1
	6 5 1 8 2 100														
240	}														

5/06/21 11:31 AM :: page 7


ACTA DE EXAMEN DE GRADO

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

No. 00086 Matrícula: 2191800489



El presente documento cuenta con la firma -autógrafa, escaneada o digital, según corresponda- del funcionario universitario competente, que certifica que las firmas que aparecen en esta acta - Temporal, digital o dictamen- son auténticas y las mismas que usan los c.c. profesores mencionados en ella