



# BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Propiedades Ópticas y  
Estructurales de  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$

Tesis Presentada al

**Colegio de Física**

como requisito para la obtención del  
grado de

**Licenciado en Física**

por

Fernando Calderón Andrade

asesorado por

Dr. Martín Rodolfo Palomino  
Merino

Puebla, Pue.

Junio 2016

# Propiedades Ópticas Y Estructurales de $Al_2O_3 : Eu^{3+}$

Tesis

Fernando Calderón

Rodolfo Palomino



**Título:** Propiedades Ópticas y estructurales de  
 $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ .

**Estudiante:** Fernando Calderón Andrade

COMITÉ

---

Dr. José Eduardo Espinosa Rosales  
Presidente

---

Dr. Eduardo Moreno Barbosa  
Secretario

---

M.C. Pedro Tolentino Eslava  
Vocal

---

Dr. Martín Rodolfo Palomino Merino  
Asesor



# Índice general

<b>1. Alúmina</b>	<b>1</b>
1.1. Introducción . . . . .	1
1.2. Estructura cristalina . . . . .	2
1.3. Diferentes Tipos de Alúmina y Aplicaciones . . . . .	3
<b>2. Método Sol-Gel</b>	<b>9</b>
2.1. Proceso Sol-Gel . . . . .	10
2.1.1. Solución coloidal . . . . .	11
2.1.2. Etapas del proceso . . . . .	12
2.2. Ventajas y Limitaciones del Proceso . . . . .	16
<b>3. Precursores Y Reactivos</b>	<b>19</b>
3.1. Alcóxido . . . . .	19
3.2. Solvente . . . . .	22
3.3. Dopante . . . . .	23

**ÍNDICE GENERAL**  
**ÍNDICE GENERAL**

---

3.4. Catalizador . . . . .	23
<b>4. Fundamentos de Caracterización</b>	<b>25</b>
4.1. Absorción . . . . .	26
4.2. Emisión . . . . .	28
4.3. Rayos X . . . . .	29
<b>5. Alúmina dopada con el ion <math>Eu^{3+}</math></b>	<b>33</b>
5.1. Síntesis . . . . .	33
<b>6. Caracterización y Resultados</b>	<b>39</b>
6.1. Difracción de Rayos X . . . . .	39
6.2. Absorción . . . . .	42
6.3. Lantánidos y Luminiscencia . . . . .	43
6.4. Emisión . . . . .	44
6.5. Conclusiones . . . . .	46
<b>A. Apéndice</b>	<b>49</b>
A.1. Fenómenos luminiscentes . . . . .	49
A.1.1. Propiedades luminiscentes de los iones lantánidos . . . . .	52

# Resumen

En la actualidad hay cambios que quizá no son tan naturales como en el pasado, esto nos exige adaptarnos rápidamente. Por ello se desarrollen nuevas herramientas, nuevos materiales que cumplan con las características y propiedades deseadas. Este trabajo presenta la síntesis de óxido de aluminio comúnmente conocido como alúmina  $Al_2O_3$ , incorporando el ion lantánido  $Eu^{3+}$  esto se hace por medio del proceso Sol-Gel. Se le da un tratamiento térmico al material y se estudian sus propiedades. Se analizan los datos de difracción de rayos x, absorción (se determina el gap), emisión. Está dividido en 6 capítulos de los cuales los tres primeros son introductorios un cuarto de técnicas de caracterización, síntesis del material, donde se detalla la metodología experimental y finalmente el análisis de los datos así como las conclusiones.

ÍNDICE GENERAL  
ÍNDICE GENERAL

---

# Capítulo 1

## Alúmina

### 1.1. Introducción

En este capítulo hablaremos acerca de las características principales de la alúmina, las clases de alúmina que existen, así como algunas aplicaciones que existen para este material. El óxido de aluminio existe en la naturaleza como un mineral natural llamado corindón y en forma de esmeril. Algunas piedras que se utilizan para la joyería como el rubí y el zafiro, son formas de alúmina las cuales son coloreadas por indicios de óxidos de metales, también se pueden fabricar estas piedras artificialmente. La alúmina es un material cerámico cuyas propiedades, la hacen especialmente apta para aplicaciones en donde la temperatura es un factor crítico, además de su relativa facilidad para adaptarse a diversos trabajos y usos. Su dureza ha permitido darle forma a la industria del abrasivo, que es de las más antiguas, y rentables, ya que en un momento determinado, una empresa está utilizando un abrasivo para dar forma a piezas de manufactura. Junto con la sílice, es el ingrediente más

importante en la constitución de las arcillas y los barnices, impartiendoles resistencia y aumentando su temperatura de maduración. La alúmina  $Al_2O_3$  se halla también en forma de óxidos hidratados que son los componentes de la Bauxita y de la laterita (esta consta principalmente de hidróxidos aluminico y férrico, sílice y menores proporciones de otros óxidos). El óxido de aluminio fundido y vuelto a cristalizar es idéntico en sus propiedades químicas y físicas al corindón natural. Solo le superan en dureza al diamante y algunas sustancias sintéticas, concretamente el carborundo o carburo de silicio. Tanto el corindón natural impuro (esmeril), como el corindón artificial puro (alundo) se utilizan como abrasivos. A temperatura ordinaria, el óxido de aluminio es insoluble en todos los reactivos químicos comunes [1].

## **1.2. Estructura cristalina**

Los tamaños mayores de los granos se forman de numerosos cristales, a diferencia de los grandes granos monocristalinos del carburo de silicio. Su peso específico de 3.95 aproximadamente, la dureza de hasta 2000 Knoop solo es superado por el carburo de silicio y el diamante. La estructura en forma de octaedro de alúmina, en el cual 6 grupos hidroxilos ( $OH-$ ) o átomos de oxígeno están dispuestos de tal manera que cada uno forma un vértice de un octaedro que se mantiene unido por un átomo de aluminio en el centro, sabemos que existen otras geometrías diferentes dependiendo de la fase, algunas veces el aluminio es sustituido por fierro en estado ferroso o férrico. Las diferentes geometrías se encuentran unidas entre sí en una hoja o lamina conocida como hoja de alúmina[2].

---

### 1.3. Diferentes Tipos de Alúmina y Aplicaciones

Existen algunos tipos de alúmina que tienen en particular diferentes formas de obtenerse o sintetizarse;

*Alúmina activada o adsorbente.* Es una forma porosa y adsorbente que se produce calentando los hidratos a temperatura suficiente para expulsar la mayor parte del agua combinada. Es necesario regular el calentamiento, pues si la temperatura es demasiado alta no se obtiene la extensión máxima de superficie. La sustancia comercial viene en granos gruesos, en terrones, bolas y tabletas de diversos tamaños. Una de las aplicaciones más importantes que tienen estas sustancias es la desencadenación de gases y líquidos. La alúmina activada tiene la propiedad de secar el aire hasta dejarle muy poca humedad. La alúmina activada es un material con buenas propiedades de adsorción de fluoruros del agua y constituyen el material adsorbente más usado para este fin. Los tipos muy adsorbentes o alúminas activadas se expanden en forma granular y de tabletas de tamaño apropiado para lechos catalizadores fijos. La magnitud de su superficie depende del método de preparación y del grado de activación. La mayoría de los tipos contienen carbonato sódico como impureza, pero en algunas variedades solo llega al 0.1 % o menos. Algunas alúminas activadas tienen resistencia excepcional al calor. Se emplean las alúminas activadas en reacciones de deshidratación,

---

## CAPÍTULO 1 ALÚMINA

### 1.3. DIFERENTES TIPOS DE ALÚMINA Y APLICACIONES

---

como la conversión de alcohol etílico en etileno, y en otras reacciones en que el agua es el reactante o el producto. Esta clase de alúmina tiene actividad para muchas otras reacciones; por ejemplo: la descomposición pirogenada (cracking), isomerización, deshidrogenación, desfluoración y desulfuración. Son tan estrictos los requisitos de un catalizador eficaz, que rara vez se ajusta a ellos un solo compuesto, y muchos catalizadores comerciales son mezclas de 2 o más sustancias; la alúmina activada es una sustancia útil que entra en muchas de esas composiciones. Se suele emplear para conseguir gran área, más estabilidad, forma física más conveniente y bajo costo.

*Alpha Alúmina  $\alpha$* . Se usa principalmente para la obtención de aluminio metálico, para lo cual debe de ajustarse a ciertas normas de pureza, con propiedades físicas adecuadas para la reducción electrolítica. A cause de la gran proporción de alúmina que contiene la bauxita (Roca blanda formada principalmente por hidróxido de aluminio), y de que se puede refinar económicamente, esta es la principal sustancia comercial de que se obtiene esta alúmina. El proceso Bayer (el proceso Bayer es el principal método industrial para producir alúmina a partir de bauxita.), generalmente se emplea para la refinación de la Bauxita. Se produce  $\alpha$ -Alúmina sin otras fases cristalinas cuando por varias horas se calienta cualquiera de las alúminas hidratadas puras o  $\gamma$ -Alúmina a 1250°C o más. Esta variedad de alúmina tiene multitud de aplicaciones en la industria y se producen diversas calidades conforme la necesidad. Uno de los caracteres notables de la  $\alpha$ -Alúmina es su dureza, 9 de la escala de Mohs; por consiguiente, puede servir bien como abrasivo. Entre otras aplicaciones del  $\alpha$ -Alúmina son de mencionar su empleo para lechos en el tratamiento de aceros especiales de aleación, como

## CAPÍTULO 1 ALÚMINA

### 1.3. DIFERENTES TIPOS DE ALÚMINA Y APLICACIONES

---

fundente en la fusión de aceros especiales, componente de vidrios de poca dilatación térmica y de vidriados para porcelana y como materia prima para la fabricación de porcelanas dentales. Con poca proporción de carbonato sódico se usa como material refractario para aisladores eléctricos, en los que conviene que no halla carbonato.

*Alúmina tabular.* Es una variedad porosa de poca área, que conserva su porosidad a temperaturas comprendidas en el intervalo de fusión de la alúmina. En vista de su gran estabilidad, se recomienda como portador de agentes activos en reacciones en que no es necesaria gran superficie. Las reacciones de oxidación son de esta índole; por ejemplo: se puede convertir naftaleno en anhídrido ftálico sobre alúmina o algún catalizador con soporte de alúmina. La alúmina tabular se obtiene en variedades con menos de 0.05 % de carbonato sódico. La gran pureza y estabilidad de esta clase de alúmina la hace adecuada como material inerte para intercambio de calor o reserva de calor a reservas catalizadas. Bolas de alúmina tabular calentadas a alta temperatura por combustión superficial se usan en el cracking térmico de gases de hidrocarburos para la obtención de olefinas. La alúmina tabular se prepara calentando alúmina calcinada por el proceso Bayer, a temperatura no mucho menor del punto de fusión, y tiene la forma cristalina del corindón. Se obtiene en tamaños que varían desde terrones de unos  $25mm$  hasta polvo pasado por el tamiz número 300. Por razón de su punto de fusión relativamente alto, de su poca contracción y su inercia química, esta alúmina es conveniente como materia refractaria para altas temperaturas. Tiene mucha aplicación en la fabricación de ladrillos de alta calidad y formas para hornos de fusión de metales, tanques de vidrio, boquillas de quemadores y

## CAPÍTULO 1 ALÚMINA

### 1.3. DIFERENTES TIPOS DE ALÚMINA Y APLICACIONES

---

usos similares en rudas condiciones de servicio. La alúmina tabular es un material Excelente para cuerpos de aisladores eléctricos para la industria del radio y para cuerpos de aisladores de bujías de encendido para aeroplanos y automóviles. Se usan también como portador de catalizadores cuando es indispensable la estabilidad a altas temperaturas. Aunque se emplea alúmina refinada para cuerpos refractarios, se hacen ladrillos refractarios y otras formas de alúmina menos pura.

*Beta Alúmina  $\beta$ .* Hay referencias de una forma llamada  $\beta$ -Alúmina, pero Ridgway y sus colaboradores observaron que esta alúmina solo se forma en presencia de un álcali; por consiguiente, es esencialmente un aluminato cuya composición aproximada es  $NaAl_{11}O_{17}$ .

*Delta Alúmina  $\delta$ .* Cuando se calienta a temperatura suficientemente alta los trihidratos de alúmina o el alfa-monohidrato, pierden su agua combinada, y a  $1000^{\circ}\text{C}$ . Se forma una nueva variedad cristalina de alúmina llamada  $\delta$ -Alúmina. Calentando la alúmina a más de  $1000^{\circ}\text{C}$ , se convierte en  $\alpha$ -Alúmina. En consecuencia la  $\delta$ -Alúmina es una forma cristalina intermedia del óxido. La formación de la  $\delta$ -Alúmina en la descomposición de un hidrato es progresiva, y la imagen de difracción de los rayos  $X$  cambia en complejidad y precisión de líneas al aumentarse la temperatura de calentamiento. La creciente perfección de la estructura cristalina de la  $\delta$ -Alúmina por la acción del calor, tiene relación íntima con el crecimiento de los cristalinos.

*Alúminas hidratadas.* Los precipitados que se forman cuando se tratan

## CAPÍTULO 1 ALÚMINA

### 1.3. DIFERENTES TIPOS DE ALÚMINA Y APLICACIONES

---

soluciones de sales de aluminio con iones hidroxilos contienen proporción variable de agua y se pueden representar con la fórmula  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ . Hay varias alúminas hidratadas que dan imágenes de rayos  $X$  bien definidas; son los monohidratos alfa y beta y los trihidratos alfa y beta, según la terminología. El monohidrato de alfa alúmina es un componente de muchas bauxitas, de las que son representaciones típicas las bauxitas francesas. Se forma rápidamente calentando el alfa trihidrato en solución acuosa diluida de álcali a temperatura de unos  $200^\circ C$ . La conversión de alfa trihidrato en alfa monohidrato se efectúa lentamente calentando y dejando envejecer suspensiones de los trihidratos en álcali diluida a temperaturas algo menores a los  $100^\circ C$ . Por lo general, se forma algo de monohidrato cuando se expulsa el agua combinada del trihidrato por calentamiento en aire a temperaturas de  $300^\circ C$  a  $400^\circ C$ , Cuando se calienta el alfa monohidrato a unos  $450^\circ C$  pierde rápidamente el agua combinada y por lo común se observa una detención térmica a esa temperatura en la curva de calentamiento. El monohidrato se disuelve con menos facilidad en ácido y álcali que el trihidrato. El monohidrato de beta alúmina se halla en la naturaleza en forma de mineral diásporo, que suele estar contaminado con arcilla y otros minerales y es difícil de obtener en forma pura. Según Laubengayer y Weisz, el diásporo se forma lentamente calentando gama alúmina o alfa monohidrato en agua a presión, a unos  $400^\circ C$ , en presencia de cristales de diásporo que sirven de núcleo. El beta monohidrato es menos soluble que la forma alfa y se convierte en alfa alúmina por calcinación. El trihidrato de alfa alúmina es el trihidrato cristalino que se produce en el proceso Bayer mediante siembra de núcleos y enfriamiento de la solución de aluminato sódico obtenido por digestión de la bauxita. Se halla en la naturaleza en forma del mineral gibbsita y es el principal componente de

## CAPÍTULO 1 ALÚMINA

### 1.3. DIFERENTES TIPOS DE ALÚMINA Y APLICACIONES

---

una variedad de bauxita. El alfa trihidrato empieza a perder agua al pasar de unos 150°C; la pérdida es rápida hacia 300°C y por lo general se observa una detención térmica a esta temperatura en la curva de temperatura y tiempo. El alfa trihidrato se usa mucho para producir compuestos de aluminio, como el sulfato aluminico sin hierro, el aluminato sódico, el sulfato aluminico básico, el cloruro y el fosfato, puesto que reacciona fácilmente con ácidos inorgánicos y álcalis fuertes. Otras importantes aplicaciones son la fabricación de vidrio, esmaltes vítreos, esmaltes de cerámica, artículos de cerámica y vidriados para porcelana. Añadiendo este hidrato al vidrio, aumenta la resistencia mecánica de esta y su resistencia al choque térmico, y el vidrio se hace más resistente a la desvitrificación, a los agentes atmosféricos y al ataque de líquidos. Este trihidrato es buena materia prima para la preparación de alúmina activada[3].

## Capítulo 2

### Método Sol-Gel

El proceso Sol-Gel se conoce desde hace más de un siglo, el primer gel de silica fue sinterizado por M.Ebelmen en Francia en 1845, sin embargo, este proceso ha tenido su gran desarrollo en las últimas décadas[3]. Los materiales sintetizados por medio del proceso Sol-Gel abarcan una amplia gama de compuestos orgánicos/inorgánicos los cuales comparten una estrategia común de preparación. La preparación a través del proceso Sol-Gel involucrando la generación de suspensiones coloidales ("Sol"). Los cuales son consecuentemente convertidos en gel viscoso y de ahí en material solido este método controlado tiene muchas ventajas[4]. En la actualidad vivimos en un mundo lleno de cambios constantes, cambios que quizá no son tan naturales como en el pasado esto nos exige adaptarnos rápidamente al cambio. En particular en la ciencia, estos cambios se reflejan en la tecnología, la aplicación de la teoría para un fin practico, lo que implica un amplio desarrollo en los laboratorios y en las técnicas para llevar acaba los experimentos. Esto exige desarrollar nuevas herramientas, nuevos materiales que cumplan con las características y propiedades deseadas, en el pasado estos materiales

se conseguían directamente de la naturaleza por así decirlo sin embargo actualmente el científico llega a esos límites donde la misma naturaleza no puede proveer en forma directa los materiales que se necesitan para el desarrollo de la ciencia y la tecnología. Este es el principal objetivo por el cual el científico se ve obligado a desarrollar y aplicar nuevas técnicas para la obtención de nuevos materiales.

Los físicos y químicos se han interesado en el "Diseño de materiales" desde hace tiempo, estos científicos han utilizado técnicas de estudio del mecanismo de formación de sólidos, como es el proceso Sol-Gel a grandes rasgos tenemos que; A partir de una solución coloidal preparada principalmente con los precursores químicos; alcóxido, agua y alcohol que reaccionan (hidrólisis y condensación) para que se produzca la polimerización aquí depende del pH, entonces nos encontramos con un gel, básicamente la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos dependiendo de las condiciones de reacción el cual después de un tiempo se seca, y da lugar a un sólido, por ejemplo un polímero de sílica.

## **2.1. Proceso Sol-Gel**

A grandes rasgos el proceso Sol-Gel implica la transformación de monómeros que se encuentran en una solución coloidal (Sol) que son los precursores de una red integrada (Gel) formada por polímeros. Para hacer una descripción más detallada del método vamos a tomar en cuenta algunos conceptos que son esenciales del proceso Sol-Gel.

---

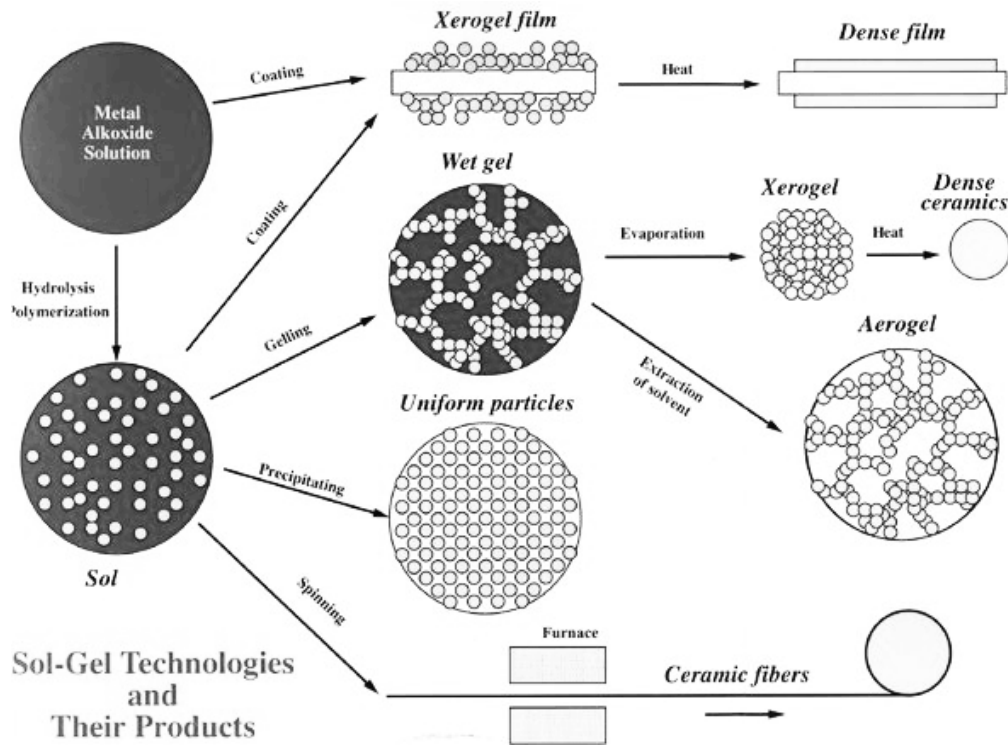


Figura 2.1: Proceso Sol-Gel y sus diferentes productos (Aerogel, fibras cerámicas, cerámica densa, película delgada densa.)

### 2.1.1. Solución coloidal

Los coloides son suspensiones de partículas de dimensión lineal entre  $1nm$  y  $1\mu m$  en la cual la fuerza gravitacional es despreciable y las interacciones dominantes son tales como la atracción de Van der Waals. En esta suspensión, la inercia de la fase dispersa es suficientemente pequeña para poder notar el movimiento Browniano, en el cual se mueven las partículas aleatoriamente debido a las colisiones que tienen entre ellas.

*Sol.* Es una dispersión de partículas coloidales suspendidas en un movimiento Browniano dentro de un fluido. [4].

*Gel.* Un gel es un sistema coloidal donde la fase continua es sólida y la dispersa es líquida. Los geles presentan una densidad similar a los líquidos,

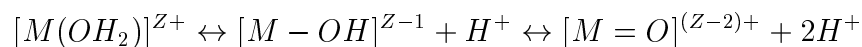
sin embargo su estructura se asemeja más a la de un sólido [5].

### 2.1.2. Etapas del proceso

Las etapas en este proceso se producen lo suficientemente lento para permitir el estudio detallado, por una variedad de métodos tales como NMR (Nuclear magnetic resonance). Para otros alcóxidos, tales como alcóxidos de metales que son mucho más reactivos, siguen la misma serie de pasos, aunque produciendo en principio, no pueden ser todos significativo ya que algunos se producen tan rápidamente que no son susceptibles de ninguno de los estudios o control[4], estos pasos son los siguientes;

#### Hidrólisis

La sal inorgánica se disuelve en agua para ser hidrolizada. El metal es solvatado ocurriendo una transferencia de electrones hacia los orbitales  $d$  del metal originando el siguiente equilibrio:



Esta ecuación muestra los tres tipos de complejos que pueden originarse durante la hidrólisis, el ligando que queda unido al metal depende de la carga del metal ( $z$ ), el número de coordinación ( $N$ ), la electronegatividad y el  $pH$  de la solución. Así, cuando el metal posee una carga menor que 4 ( $z < 4$ ) se forman ligandos acuo ( $OH_2$ ) o hidroxilo ( $OH^-$ ) coordinados al metal. Si  $z > 5$  el equilibrio se desplaza hacia la derecha favoreciendo la formación oxo ( $O^{-2}$ ) u oxohidroxilo complejos. Por último, si  $z = 4$ , la posición del equilibrio

---

dependería del  $pH$  de la solución. [6].

El sol puede prepararse en medio ácido ( $pH$  3-6); básico ( $pH$  8-12) o neutro ( $pH$  7). En medio básico las partículas iniciales (alcóxido, disolvente, agua, amoniac) tienen un diámetro aproximado de 1 ángstrom y van aumentando su tamaño paulatinamente. Cuando se forma el GEL, se obtienen materiales macroporosos con un área superficial entre 400 – 500 $m^2/g$ . Si la reacción se lleva a cabo a  $pH$  7, el tamaño de la partícula en el SOL es variable y existen partículas desde 25 hasta 200 ángstrom; cuando esto pasa, se dice que la distribución de poro no es uniforme. Pero si el medio es ácido, el tamaño de la partícula tanto en el SOL como en el GEL sería muy uniforme y únicamente variaría entre 10 y 30 ángstrom; en este caso diremos que el material obtenido es microporoso y con muy alta área específica (950 $m^2/g$ ) [7].

### Condensación

Al combinarse dos o más moléculas, estas dan lugar a una molécula de mayor tamaño, otra menor y son liberadas otras de agua. La condensación es el efecto de atracción ejercida por uno de los ligandos que actúa como grupo a tractor, los otros ligandos pueden actuar como grupo entrante o saliente. Pueden ocurrir dos procesos de condensación: Olación y Oxolación [9].

Olación. Iones mixtos hidroxio-oxo e hidroxio-acuo promueven de manera apropiada las reacciones de condensación. La olación ocurre con la formación de puentes hidroxio entre dos centros metálicos, en esta reacción, el agua es el grupo saliente. Las reacciones de sustitución nucleofílica ocurren únicamente

---

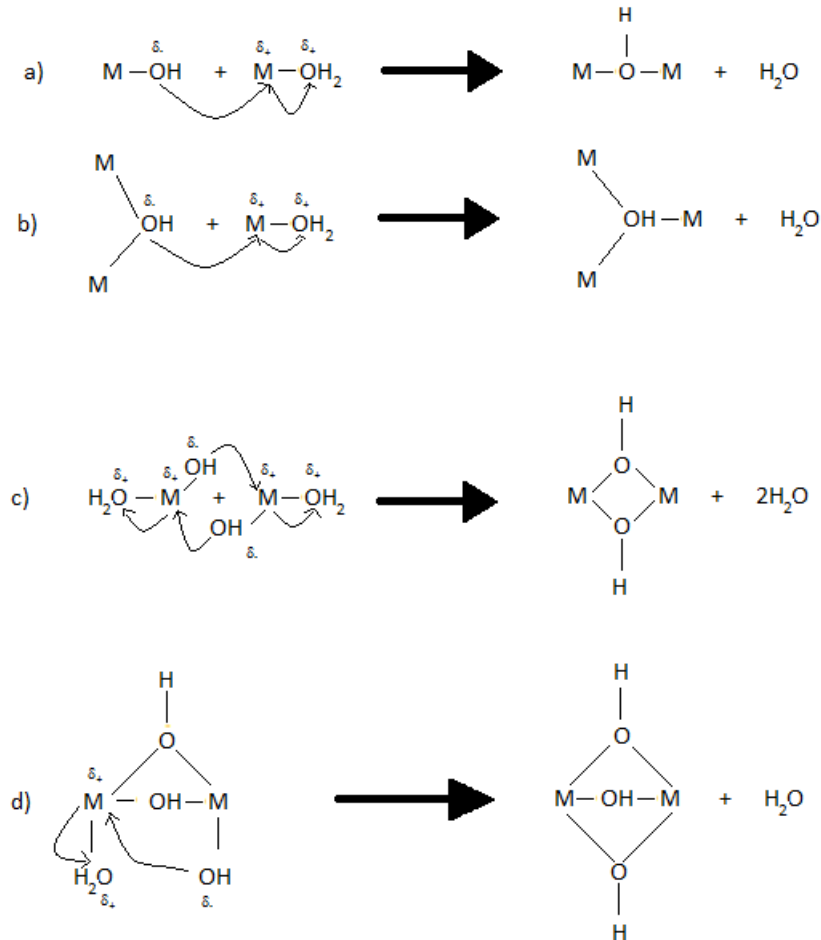


Figura 2.2: Mecanismos de olación que se producen en el proceso sol-gel [6].

cuando el átomo metálico posee un número de enlaces igual a su número de coordinación más estable.[6]

Oxolación. Los metales se enlazan mediante puentes constituidos por un grupo oxo. La atracción nucleofílica es promovida por catalizadores básicos que remueven un protón del grupo OH. Una segunda etapa es catalizada por ácidos que transfieren un protón al grupo saliente OH, haciendo al proceso dependiente del pH [9].

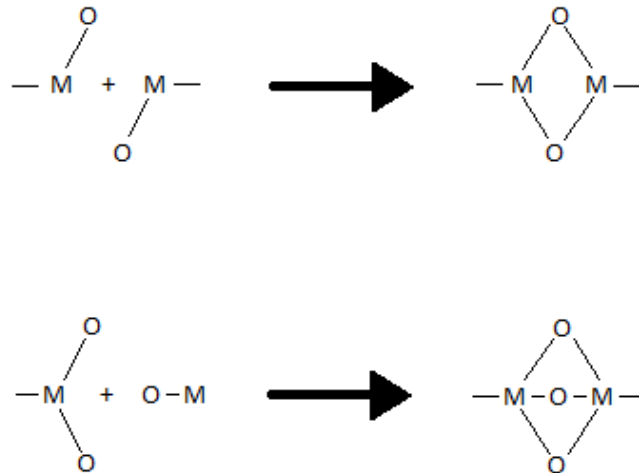


Figura 2.3: Mecanismos de oxolación que se producen en el proceso sol-gel[6].

## Gelación

La formación de grupos que se extienden a través del recipiente, formando una red que atrapa la solución restante, con alta viscosidad.

## Envejecimiento

Incluyendo la formación de nuevos enlaces, la contracción asociada del gel como enlaces covalentes reemplazar los contactos sin pegar, la maduración de Ostwald y evolución estructural con los cambios en los tamaños de poro y los puntos fuertes de la pared del poro.

### **Secado**

La pérdida de agua, alcohol y otros componentes volátiles, primero como sinéresis (expulsión del líquido como el gel se contrae), a continuación, como la evaporación de líquido desde dentro de la estructura de poro con el desarrollo asociado de la tensión capilar que conduce frecuentemente a la formación de grietas. Este puede también incluir el secado supercrítico, en el que la tensión capilar se evita mediante el uso de fluidos supercríticos (por ejemplo  $CO_2$ ) en condiciones donde no hay interfaces de líquido / vapor.

### **Densificación**

Tratamiento térmico que conduce al colapso de la estructura abierta y la formación de una cerámica densa.

## **2.2. Ventajas y Limitaciones del Proceso**

Estas son algunas de las ventajas de las que se puede mencionar del proceso;

1. Precursores tales como alcóxidos de metal y mezclas son con frecuencia volátiles y fácilmente purificadas a niveles muy altos (por ejemplo por destilación o por sublimación), utilizando técnicas desarrolladas para la industria de la microelectrónica. Esto contribuye aún más a productos de alta pureza.
2. Las temperaturas requeridas para todas las etapas aparte de densificación son bajas, con frecuencia cerca de la temperatura ambiente. de este modo la degradación térmica de ambos, tanto el propio material y una especie atrapadas se reduce al mínimo, la alta pureza y la estequiometría se puede

## CAPÍTULO 2 MÉTODO SOL-GEL

### 2.2. VENTAJAS Y LIMITACIONES DEL PROCESO

---

lograr.

3. Dado que los precursores organometálicos que implican diferentes metales son con frecuencia miscible, el dopaje controlado homogéneo es fácil de lograr.

4. Son pocas las condiciones químicas. Hidrólisis y condensación son catalizadas por ácidos y bases, pero las condiciones extremas del  $pH$  pueden evitarse fácilmente, especialmente por neutralización rápida, de esta manera el  $pH$  sensibles de especie orgánica (por ejemplo, colorantes) e incluso de especies biológicas que incluyen enzimas y células completas pueden atraparse y todavía conservan sus funciones.

5. Altos materiales porosos y materiales nanocristalinos pueden ser preparados de esta manera.

6. Por modificación química apropiada de los precursores, el control puede lograrse durante las velocidades de hidrólisis y condensación, y sobre el tamaño de coloide de partículas y el tamaño de poro, la porosidad y la química de la pared de los poros del material final.

7. El uso de precursores funcionalizados, unión covalente de especies orgánicas y biológicas a estructuras de vidrio de silicato poroso es posible.

8. Mediante el control de las condiciones de envejecimiento y de secado, se pueden conseguir aún más el tamaño de poro y el control de la resistencia mecánica.

9. Mediante el uso de precursores organometálicos que contienen ligandos orgánicos polimerizables, los materiales producidos pueden contener tantas redes de polímeros inorgánicos y orgánicos.

10. Especies orgánicas atrapadas pueden servir como plantillas para la creación de poros con tamaño y forma controlada. La eliminación posterior de estas especies (por, calor o tratamiento con ácidos fuertes) deja huellas

## CAPÍTULO 2 MÉTODO SOL-GEL

### 2.2. VENTAJAS Y LIMITACIONES DEL PROCESO

---

moleculares con potencial como sitios catalíticos.

11. Puesto que se utilizan precursores líquidos es posible moldear materiales cerámicos en una gama de formas complejas y producir películas o fibras delgadas, así como monolitos.

12. La calidad óptica de los materiales es a menudo buena, lo que lleva a las solicitudes de los componentes ópticos.

13. La baja temperatura de los procesos de sol-gel es generalmente por debajo de la temperatura de cristalización de materiales de óxido, y esto permite la producción de materiales amorfos inusuales.

A pesar de todas estas ventajas, estos materiales no están exentos de limitaciones.

Los precursores son a menudo caros y sensibles a la humedad, lo que limita la de producción a gran escala para aplicaciones especializadas, tales como recubrimientos ópticos. El proceso también consume mucho tiempo, en particular cuando se requieren envejecimiento y secado. Aunque esto no tiene que ser un factor limitante en el que se prevén largas series de producción continuas, sí significa que el volumen total de los materiales en la línea de proceso es inevitablemente significativamente mayor que en los procesos más rápidos. Finalmente, los problemas de cambio dimensional en la densificación y de la contracción y el agrietamiento por tensión en el secado, aunque no insalvable, no se requiere una cuidadosa atención. Estas limitaciones significativas hacen hincapié en la necesidad de optimizar los materiales sol-gel para explotar sus ventajas al máximo en aplicaciones en las que pueden proporcionar propiedades no alcanzables por otros métodos [4].

# Capítulo 3

## Precursores Y Reactivos

En este capítulo se hablara de las sustancias que intervienen en el proceso, así como algunas características de los precursores que intervienen.

Los reactivos son sustancias que al interactuar con otras mediante una reacción química dan como resultado una nueva sustancia con características distintas. Los precursores son compuestos iniciadores para la preparación del coloide. Consisten en un metal o metaloide rodeado por varios ligandos. En el proceso sol-gel se emplean precursores inorgánicos como percloratos, nitratos, bisulfatos, bicarbonatos y cloruros; y, precursores orgánicos como acetatos, acetilacetatonatos y alcóxidos (etóxidos, propóxidos, butóxidos, isobutóxidos, terbutóxidos)[8].

### 3.1. Alcóxido

Los alcóxidos corresponden a un grupo de compuestos orgánicos que se constituyen por un átomo metálico unido a uno o varios grupos alcoxi

## CAPÍTULO 3 PRECURSORES Y REACTIVOS

### 3.1. ALCÓXIDO

---

( $-OR^2$ ), poseen un hidrocarburo unido a un oxígeno, el cual a su vez está enlazado con un elemento metálico. Dependiendo del tipo de enlace y del radical orgánico, las propiedades físicas y químicas de estos compuestos varían, ya que están directamente relacionadas con el carácter iónico del enlace  $M-O$  en el alcóxido y, además, el efecto electrónico del grupo alquilo, unido al átomo de oxígeno, modifica la polaridad intrínseca del enlace  $M-O$  cuya función es establecer al metal en su mayor número de oxidación ya que son altamente electronegativos.

Los alcóxidos de metales de transición son muy usados como precursores para el proceso sol-gel pues debido a su baja electronegatividad se convierten en muy buenos electrófilos (carentes de electrones), de manera que son aptos para sufrir las reacciones que conlleva el proceso [10]. Las propiedades físicas y químicas más importantes son:

*Grado de polimerización.* La formación de oligómeros es debida a la expansión de la esfera de coordinación del metal, por medio de enlaces intermoleculares con átomos donadores de grupos alcóxidos vecinos. La oligomerización de alcóxidos, por poseer la tendencia de maximizar su número de coordinación, puede ser llevada a cabo usando los orbitales metálicos vacíos que aceptan el par electrónico del oxígeno proveniente de los ligandos alcóxidos. El grado de asociación depende de la naturaleza del átomo metálico central y del grupo alquilo. Se puede decir de manera general que la complejidad molecular es proporcional al tamaño del átomo central.

*Volatilidad.* Está relacionada con el tamaño molecular y la estructura del grupo alquilo. Desde un punto de vista de fuerzas intermoleculares, el tamaño

## CAPÍTULO 3 PRECURSORES Y REACTIVOS

### 3.1. ALCÓXIDO

---

y forma del alcóxido afectan la volatilidad, la cual sería menor cuando la cadena del grupo alquilo sea más grande; además de que, si el grado de polimerización es alto, la volatilidad sería menor.

*Viscosidad.* Si la polimerización es alta, entonces, habría una alta viscosidad. En el método Sol-Gel, los alcóxidos son disueltos en alcoholes, de manera que, la viscosidad sería función de la concentración, de la solubilidad del alcóxido y de las posibles interacciones de las moléculas disueltas.

*Reacciones con alcoholes.* Cuando un alcóxido se disuelve en su alcohol correspondiente, generalmente, se considera que el disolvente es un medio inerte y no interviene en el proceso químico; sin embargo, si se disuelve en un alcohol con diferente radical, el alcohol interactúa con el alcóxido haciendo que cambien las propiedades de éste; dicho proceso se conoce como reacción de alcoholisis . Las reacciones de alcoholisis son muy aprovechadas en el método para lograr una mayor homogeneidad en la solución inicial, además de que con estas reacciones se puede variar la velocidad de hidrólisis y la reactividad de los precursores.

*Asociación molecular.* Se considera como la primera etapa de la síntesis de óxidos multicomponentes; la reacción entre alcóxidos de elementos con diferentes electronegatividades es posible cuando éstos son capaces de ampliar su número de coordinación y formar complejos.

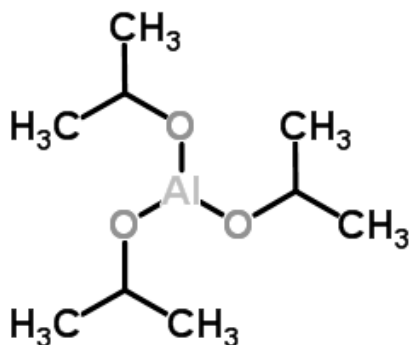


Figura 3.1: isopropoxido de aluminio  $C_9H_{21}O_3Al$ , es un alcóxido que sirve como precursor para sintetizar  $Al_2O_3$ .

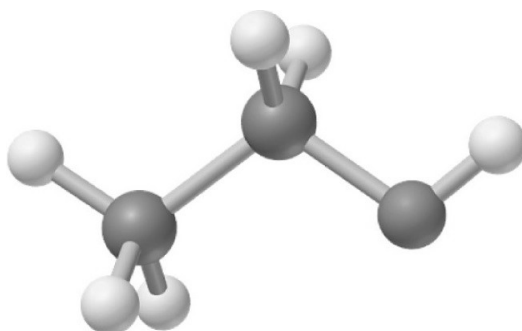


Figura 3.2: Alcohol Eílico, su fórmula es,  $C_2H_6O$  y se utiliza como solvente para la síntesis de diversos materiales.

## 3.2. Solvente

El solvente es el compuesto que se añade para evitar la separación de fases líquidas. La disponibilidad de protones lábiles en el solvente determina si los aniones o cationes serán solvatados más fuertemente por puentes de hidrógeno; las moléculas de solvente unidas a átomos de hidrógeno de los iones reducen la actividad catalítica bajo condiciones ácidas o básicas, y de esta manera pueden favorecerse ya sea las reacciones de hidrólisis o las de condensación [3].

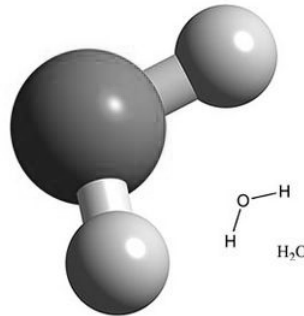


Figura 3.3: Agua; promotor de la hidrólisis, su fórmula  $H_2O$  y esta presente en casi todas las reacciones del proceso.

### 3.3. Dopante

Los dopantes son sustancias que se añaden en pequeñas proporciones al material con la finalidad de crear un cambio en sus propiedades. Mediante el método sol-gel se puede introducir fácilmente iones mezclando una solución que contenga éstos con el precursor durante el proceso de hidrólisis; así, los iones quedarán homogéneamente distribuidos en el material al momento del gelado.

### 3.4. Catalizador

Algunas sustancias se aceleran bajo la influencia ejercida por algunas sustancias que, al término del proceso, resultan inalteradas. Estas sustancias se denominan catalizadores y el efecto que producen, catálisis.

El mecanismo de la catálisis no es bien conocido. Toda reacción química requiere para que se inicie que los cuerpos reaccionantes posean un nivel mínimo de energía de activación. La presencia del catalizador hace que este nivel se alcance antes. Algunas características de los catalizadores son:

---

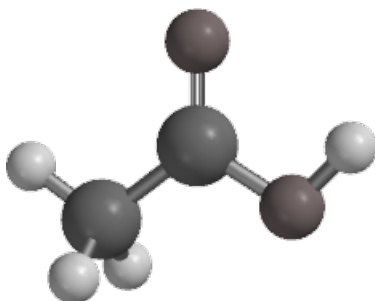


Figura 3.4: ácido acético glacial  $C_2H_4O_2$  utilizado como el principal catalizador en el proceso.

1. No se altera la composición de los catalizadores en las reacciones químicas en que intervienen.
2. Pequeñas cantidades de catalizador son suficientes para acelerar el proceso de grandes cantidades de reactantes.
3. Los catalizadores únicamente pueden modificar, aumentar o disminuir la velocidad de reacción, pero no pueden provocar la reacción.
4. Son específicos dependiendo la reacción a tratar [11].

# Capítulo 4

## Fundamentos de Caracterización

La caracterización de materiales es un tema muy importante para la ciencia de materiales ya que con las diferentes técnicas de caracterización se puede obtener información del material creado, sus propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, etc. La interacción de las ondas electromagnéticas con la materia es la esencia de la espectrometría, la muestra puede ser estimulada aplicando calor, energía eléctrica, luz o hasta una reacción química. Cabe mencionar, que generalmente antes de estimular la muestra, ésta debe estar en su estado base, así el estímulo hace que el material esté bajo una transición de energía que lo llevaría a un estado excitado. Es aquí donde se captura la información del material midiendo la radiación emitida, la radiación absorbida o la radiación dispersada como resultado de la excitación[8].

## 4.1. Absorción

La absorción es un proceso en el que la radiación electromagnética es captada por la muestra. Para conocer la absorción de un material, se hace uso de la ley de Beer-Lambert, ésta relaciona la intensidad de luz entrante en un medio con la intensidad saliente después de que ha atravesado el material. La absorción se expresa en términos del coeficiente de absorción  $\alpha$ :

$$A = -\log \frac{I_1}{I_0} = \alpha lc$$

En la ecuación anterior,  $A$  es la absorbancia,  $I_1$  es la intensidad al salir del material,  $I_0$  es la intensidad de la radiación incidente,  $l$  es la distancia que la radiación atraviesa dentro del material y  $c$  es la concentración de la sustancia que absorbe la radiación. La importancia de la absorción se debe a que nos permite conocer el coeficiente de absorción y la energía de banda prohibida óptica ( $E_g$ ) tanto directa como indirecta. En el proceso de absorción pueden participar electrones de enlace entre átomos así como electrones exteriores no enlazados o no compartidos, situados principalmente en átomos de oxígeno, halógenos, azufre y nitrógenos; un fotón con energía conocida se absorbe llevando a un electrón dentro del material a un estado excitado.

En este proceso pueden ocurrir transiciones fundamentales e intrínsecas, entre sub-bandas, entre impurezas y bandas. La absorción fundamental se lleva a cabo cuando un semiconductor absorbe un cuanto de energía  $h\nu$  y los electrones de la banda de valencia adquieren una energía igual o mayor a la energía de la banda prohibida de modo que se pasan a la banda conducción; en este proceso por cada electrón excitado se tiene un hueco generado.

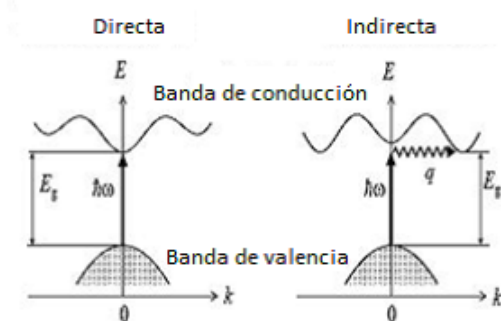


Figura 4.1: Transiciones electrónicas directa e indirecta.

La absorción fundamental da lugar a dos formas de transición, las transiciones directas que suceden cuando la estructura de bandas del semiconductor es tal que el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción están localizados en el mismo punto del vector  $k$  de la zona de Brillouin ( $k = 0$ ). La transición indirecta es tal que el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia no coinciden en el mismo punto de la zona de Brillouin ( $k \neq k'$ ). En las transiciones directas existe conservación de energía y del momentum ( $k = k'$ ), esto no sucede en las transiciones indirectas donde la conservación del momentum se lleva a cabo solo a través de la interacción adicional de los electrones con la red, es decir, con los fonones [10].

Experimentalmente, para obtener un espectro de absorción, se incide un haz sobre la muestra y a través de un arreglo óptico se separa éste en dos, uno de éstos llega directamente a un fotodetector y el otro atraviesa la muestra para finalmente llegar a un segundo detector. Es aquí cuando las dos señales se comparan computacionalmente y el espectro es conformado. Los espectros de emisión fueron hechos en el Espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 19.

La relación del coeficiente de absorción con la energía de la banda prohibida para un semiconductor de banda indirecta está dada por la fórmula de Tauc:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = (h\nu - E_g)$$

La relación del coeficiente de absorción con la energía de la banda prohibida para un semiconductor de banda directa al igual que en el caso anterior, la podemos determinar a partir de la fórmula de Tauc:

$$(\alpha h\nu)^2 = (h\nu - E_g)$$

Donde  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia del fotón,  $E_g$  es la energía de banda prohibida; las dos ecuaciones anteriores son válidas en un intervalo limitado de  $(h\nu - E_g)$ , además, dependen linealmente en ese intervalo. Para determinar el gap, lo que se hace es graficar  $h\nu$  VS  $(\alpha h\nu)^2$  o  $h\nu$  VS  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ , hecho esto, se prolonga la línea recta del intervalo antes mencionado hasta cortar el eje de las abscisas. Un ejemplo de este procedimiento para el caso indirecto se muestra en la figura 4.2.

## 4.2. Emisión

Es un proceso no evidente en el cual los estados electrónicos son excitados por una radiación externa, ésta radiación después de ser absorbida es liberada como luz. Dependiendo de la duración de la emisión, podemos dividir el proceso en dos, la fluorescencia ( $< 10^{-5} s$ ) y la fosforescencia ( $> 10^{-5} s$ ). Este proceso da información acerca de la identidad de los átomos, así

---

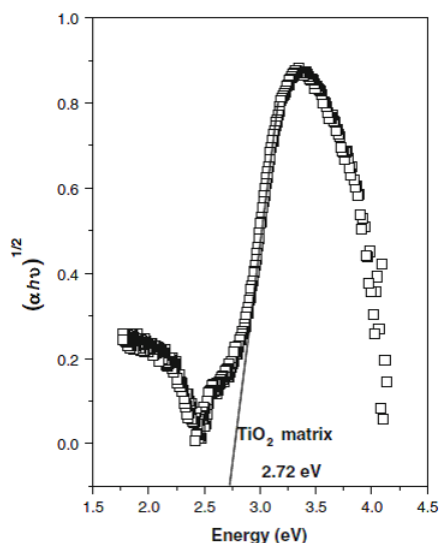


Figura 4.2: Ejemplo de determinación del gap indirecto de una muestra de  $TiO_2$

como también de su concentración en el material. Para interpretar dicha información, se recurre a un espectro de emisión; éste se genera cuando la radiación con la cual se excita el material tiene una energía fija y se mide la respuesta (fluorescencia) del material en un intervalo de longitudes de onda mayores a la que se usó para excitar al material [12].

Al igual que la emisión, la excitación es un proceso no evidente. En este caso se excita (poner a los átomos del material en un estado distinto del estado base) al material con distintas longitudes de onda y por separado, a su vez, se registra la respuesta del material para una longitud de onda en particular.

### 4.3. Rayos X

El origen de los fenómenos de difracción en cristales se sitúa históricamente en el año 1912 época en la que el físico alemán Max von Laue sugirió que los cristales podrían componerse como redes de difracción para los rayos

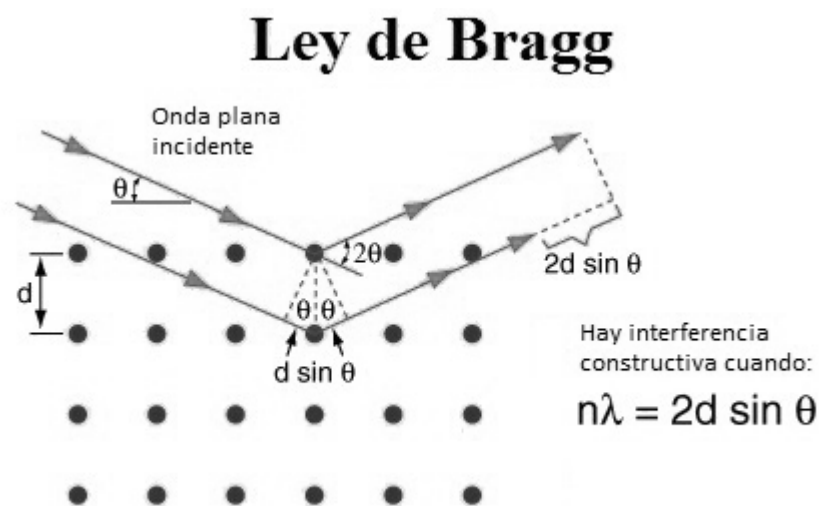


Figura 4.3: Ley de Bragg, deducción esquemática y la base teórica de los rayos X

X. Este fenómeno suministraría información tanto acerca de la naturaleza corpuscular-ondulatoria de dicha radiación como de la composición atómica de los cristales, en 1913 los físicos ingleses W.H.Bragg y W.L.Bragg formularon la ley que lleva su nombre, la cual en cierto modo, explica el fenómeno de la difracción de rayos X producida por los cristales[13].

Cuando un haz de rayos X interactúa con un material, los átomos se dispersan en todas las direcciones. En un sólido cristalino, los átomos se ubican en un arreglo periódico, esto, impone fuertes restricciones acerca del patrón de difracción. Para entender mejor la difracción de rayos x, asumiremos que la temperatura es suficientemente baja para hacer que los átomos de la estructura permanezcan fijos. En la descripción de Bragg, la difracción de los rayos x de se produce por la interferencia constructiva de ondas dispersadas por la sucesión de redes planas en el cristal. De acuerdo a la figura 4.3, si el vector de onda  $k$  choca con un conjunto de planos, los rayos



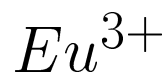
Figura 4.4: Así luce el equipo de difracción de rayos x

harán un ángulo  $\theta$  con respecto a estos; si el ángulo de la desviación entre el haz incidente y el reflejado es  $\pi = 2\theta$  y, la separación entre dos planos es  $d$ , entonces, de acuerdo a la ley de Bragg tendremos  $n\lambda = 2d\sin\theta$ [13].

Los espectros de difracción de rayos X se hicieron en un equipo de difracción de rayos x, marca BRUKER modelo D8 DISCOVER, las muestras se corrieron por el método de polvos.

# Capítulo 5

## Alúmina dopada con el ion



### 5.1. Síntesis

En esta parte se hablara acerca de la síntesis de alúmina, cual fue la técnica para preparar el material, los pasos que se tomaron etc. Los cálculos para el precursor, promotor de hidrólisis, catalizador y solvente se realizaron de la siguiente manera.

La masa en gramos de una sustancia es igual al producto de su masa molecular  $M$  por el número de moles  $n$ :

$$m = Mn$$

**CAPÍTULO 5 ALÚMINA DOPADA CON EL ION  $EU^{3+}$**   
5.1. SÍNTESIS

---

Por otra parte, tenemos que la densidad de una sustancia es el cociente de la masa sobre el volumen de la sustancia:

$$\delta = \frac{m}{v}$$

Combinando ambas expresiones tenemos el número de moles para el precursor

$$n = \frac{v\delta}{M}$$

de la misma expresión despejamos

$$v = \frac{nM}{\delta}$$

y obtenemos el volumen para cada sustancia que se va utilizar.

En la siguiente tabla están las características de las sustancias que se utilizaron para preparar el Sol.

Sustancia	Masa molar	Densidad	Relación Molecular
Aluminium isopropoxide	204.24 g/mol	1.035 g/cm <sup>3</sup>	1
H <sub>2</sub> O	18 g/mol	1 g/cm <sup>3</sup>	4
AcAc	60.05 g/mol	1.049 g/cm <sup>3</sup>	2
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46.06 g/mol	.789 g/cm <sup>3</sup>	8

Se fijó como base 4.65 g de Aluminium isopropoxide "precursor", obtenemos el número de moles de Aluminium isopropoxide que se emplearon:

$$n_{ALPO} = \frac{v\delta}{M} = \frac{(4,65)(1,035)}{204,24} = 0,02357mol$$

**CAPÍTULO 5 ALÚMINA DOPADA CON EL ION  $Eu^{3+}$**   
**5.1. SÍNTESIS**

---

este dato se empleará en los cálculos para las demás sustancias.

Para el agua ( $n_{H_2O} = 4n_{ALPO}$ ):

$$v = \frac{4n_{ALPO}M_{H_2O}}{\delta_{H_2O}} = \frac{(4)(0,02357)(18)}{1} = 1,69ml$$

Para el ácido acético glacial ( $n_{AcAc} = 2n_{ALPO}$ ):

$$v = \frac{2n_{ALPO}M_{AcAc}}{\delta_{AcAc}} = \frac{(2)(0,02357)(60,05)}{1,049} = 2,698529ml$$

Para el alcohol Etílico ( $n_{C_2H_6O} = 8n_{ALPO}$ ):

$$v = \frac{8n_{ALPO}M_{C_2H_6O}}{\delta_{C_2H_6O}} = \frac{(8)(0,02357)(46,06)}{0,789} = 11,007ml$$

Para el ion dopante de Europio  $Eu^{3+}$  ( $n_{Eu} = X_{Eu}n_{ALPO}$ )

$$m_{Eu} = (X_{Eu})(n_{ALPO})(M_{Eu}) = (X_{Eu})(0,02357)(418,06) = (X_{Eu})(9,8536742)$$

Donde  $X_{Eu}$  es la concentración del dopante, se utilizó la concentración de 0.06 que es el 6 %, entonces la masa del dopante que se va a utilizar es 0.59122g.

La masa del Aluminium isopropoxide "se midió experimentalmente" 4.6467 g, enseguida se vierte la masa del Aluminium isopropoxide en un vaso de precipitado (A), teniendo cuidado de no tirar la sustancia. Con la ayuda de una pipeta limpia se vierte

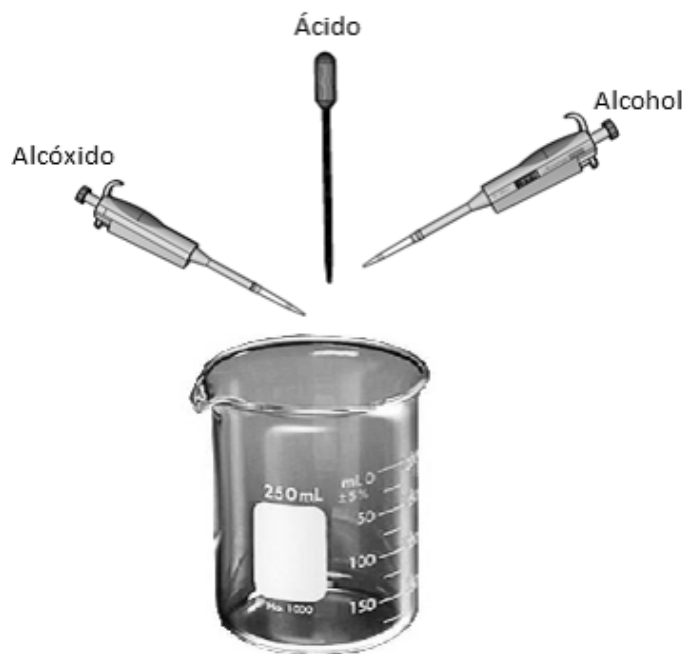


Figura 5.1: Vaso A

en el vaso (A) aproximadamente 1.34 ml de AcAc, utilizando otra pipeta se vierte en el vaso (A) aproximadamente 5.5 ml de alcohol etílico.

El en otro vaso (B) y con la ayuda de otra pipeta se vierten aproximadamente 1.85 ml de agua des-ionizada, tomamos la pipeta que se utilizó para verter el ácido y con la ayuda de ésta se vierten en el vaso (B) aproximadamente 1.34 ml de AcAc, se coloca la pipeta de nuevo en la servilleta limpia, enseguida se toma la pipeta que se utilizó para verter el alcohol etílico y con ayuda de ésta se vierten en el vaso (B) aproximadamente 5.5ml de alcohol etílico, se coloca la pipeta de nuevo en la servilleta limpia. Terminando esto se mezcla bien. Posteriormente se vierte el producto del vaso (B) al vaso (A), se ponen un agitador, finalmente se pone la mezcla en la parrilla a temperatura ambiente y el agitador gira a unos  $60RPM$ ,

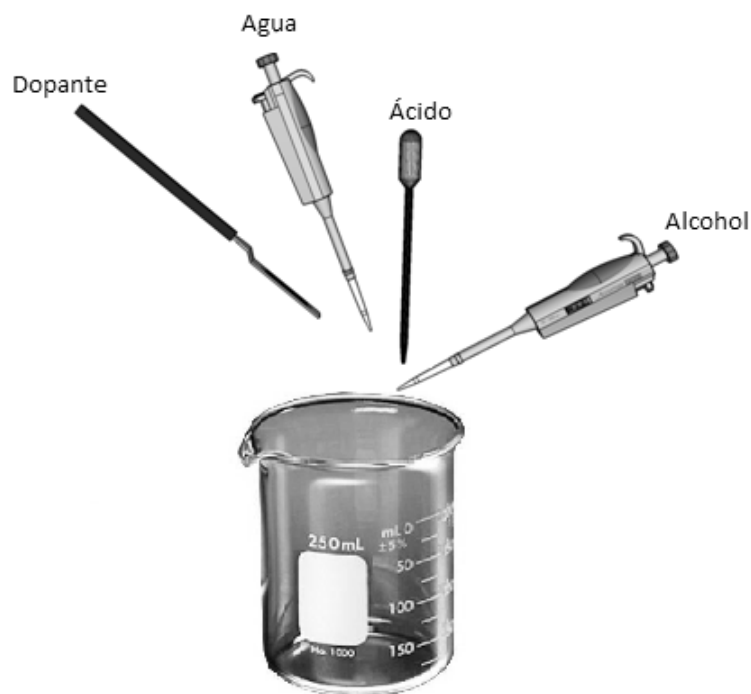


Figura 5.2: vaso B

después de que la mayor parte líquido se ha evaporado se deja reposar a una temperatura de  $80^{\circ}C$  para que se evapore el resto de alcohol y agua. Tiempo después la mezcla no tiene líquido alguno, con una espátula se traslada el material a un crisol, se procede a darle un tratamiento térmico en la mufla a unos  $900^{\circ}C$ , se saca, se nota que las partículas se compactaron y ya no son tan amorfas como en un principio, se muelen las partículas con un mortero de ágata para que posteriormente se puedan caracterizar.

CAPÍTULO 5 ALÚMINA DOPADA CON EL IÓN  $Eu^{3+}$   
5.1. SÍNTESIS

---

# Capítulo 6

## Caracterización y Resultados

El propósito de la caracterización del material es para poder determinar las principales características a partir del estudio de sus propiedades, conocer las relaciones existentes entre estructura y propiedades, con las diferentes técnicas de caracterización, dicho conocimiento permite formular los criterios a seguir en la síntesis de materiales con propiedades físicas y químicas predefinidas. La caracterización se hizo en el Centro Universitario de Vinculación y Transferencia Tecnológica (CUV y TT)

### 6.1. Difracción de Rayos X

En los últimos años, se ha hecho grandes adelantos en los métodos para obtener información estructural detallada y microestructural a partir de difracción de polvo, los avances en análisis por ordenador y la instrumentación de alta resolución, combinados con fuentes intensas de neutrones y radiación X sincrotrónica [15]. Sabemos que la caracterización de materiales nos ayuda

## CAPÍTULO 6 CARACTERIZACIÓN Y RESULTADOS

### 6.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

---

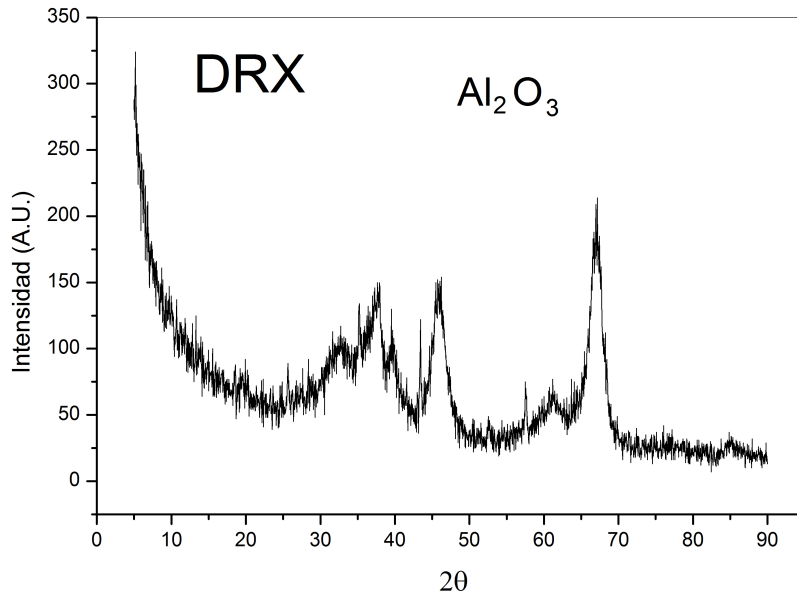


Figura 6.1: Difracción de rayos X,  $Al_2O_3$

a comprender mejor las características que se le proporciona al material al sintetizarse, bien así la difracción de rayos X nos ayuda a comprender al material desde su estructura interna, podemos saber gracias a esto si es que el material es amorfo o si presenta alguna característica cristalina en su estructura. Como se mencionó con anterioridad los principios básicos de la difracción de rayos x, en esta parte solo analizaremos los resultados que se pueden concluir de la información dada por las gráficas obtenidas gracias al equipo BRUKER modelo D8DISCOVER.

Se comprueba en la gráfica de difracción que el material sintetizado si presenta las características cristalinas (ya son conocidas algunas fases cristalinas). Podemos observar unos picos definidos en cierta parte del espectro de difracción los cuales representan la fase cristalina, estas fases para tanto para  $Al_2O_3$  como para  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  son similares ya que

**CAPÍTULO 6 CARACTERIZACIÓN Y RESULTADOS**  
**6.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

---

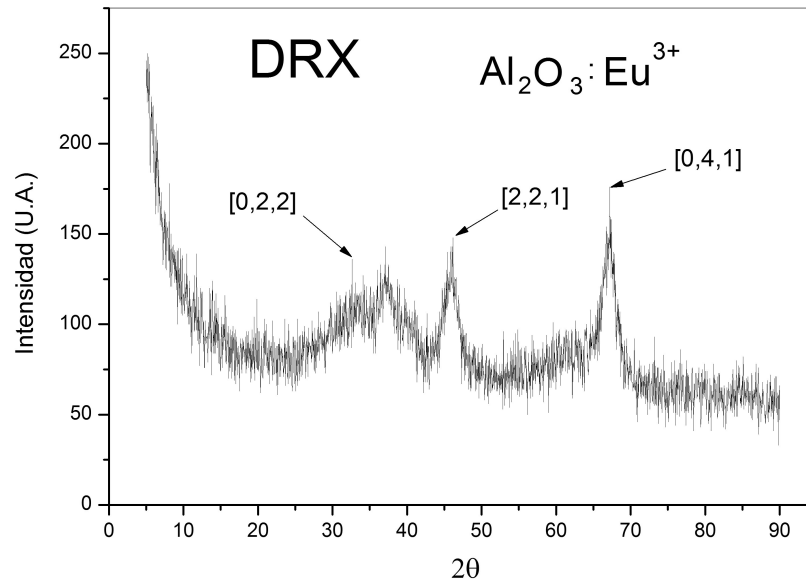


Figura 6.2: Difracción de rayos X, *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu*

en ambos están presentes los mismos picos. Según la base de datos del software del equipo de difracción de rayos X, al compararlas con el registro de la computadora se tienen las siguientes fases que se ajustan más al comportamiento del material;

Fase cristalina	2θ	ind de Miller(h,k,l)	estructura
$\delta - Al_2O_3$	32.803, 46.065, 66.985	(0,2,2), (2,2,1), (0,4,1)	tetragonal
$\delta - Al_{2,67}O_4$	37.661, 46.000, 66.933	(2,1,2), (2,2,1), (4,0,1)	tetragonal

Cabe mencionar que de estas dos fases cristalinas no podemos asegurar con precisión cual es a la que pertenece el material ya que tendríamos que realizar otras pruebas más exhaustivas para constatar esto.

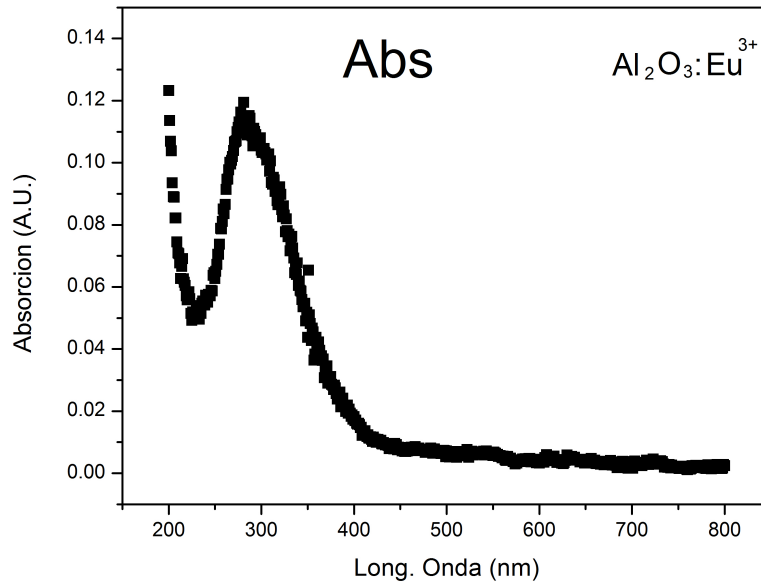


Figura 6.3: Gráfica de absorción del material dopado

## 6.2. Absorción

En la espectrometría de absorción, se compara la intensidad de un haz de luz medida antes y después de la interacción con una muestra. La absorción es una técnica de caracterización muy importante ya que nos proporciona la información suficiente acerca de cuanta luz absorbe el material. De la gráfica de absorción fig.6.3 podemos observar que alrededor de los 280nm hay un máximo de absorción y después de los 400nm ya no existe ninguna absorción

También nos brinda información necesaria para calcular el gap, como se mencionó anteriormente, para determinar el gap, lo que se hace es graficar  $h\nu$  VS  $(\alpha h\nu)^2$  ó  $h\nu$  VS  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ , hecho esto, se prolonga la línea recta del intervalo antes mencionado hasta cortar el eje de las abscisas. Su posterior conversión a coeficiente de absorción versus energía en eV se calculó a partir de los datos

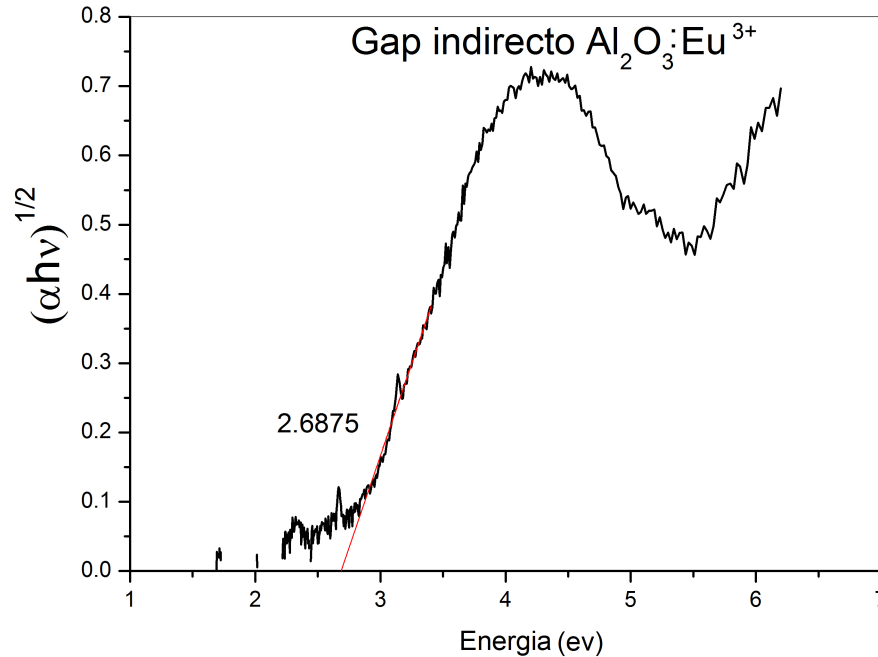


Figura 6.4: Gap indirecto del material dopado

de absorción y usando las fórmulas de Tauc  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} \propto (h\nu - E_g)$  para el cálculo de gap indirecto y  $(\alpha h\nu)^2$  para el caso directo; donde  $h\nu$  es la energía del fotón. La energía del gap o banda prohibida del supuesto semiconductor; el caso directo resulto ser 3.443eV y la energía del gap indirecto de 2.6875eV lo cual implica una mayor energía de foton.

### 6.3. Lantánidos y Luminiscencia

Los iones lantánidos presentan una serie de propiedades ópticas únicas (alta fotoestabilidad, largos tiempos de relajación radiativa, emisión de líneas estrechas, etc.) que hacen de ellos componentes esenciales en el diseño y fabricación de múltiples materiales fotónicos, tales como una gran variedad

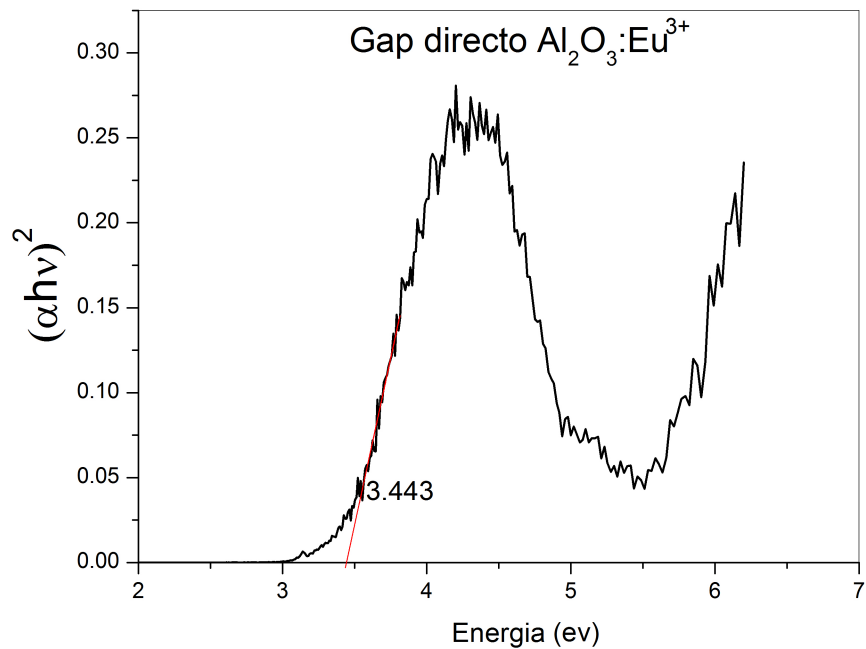


Figura 6.5: Gap directo del material dopado

de fósforos, dispositivos láser y amplificadores ópticos. Así la incorporación de pequeñas cantidades de estos iones, es decir el dopado, en diversos materiales modifica sustancialmente sus propiedades ópticas permitiendo el desarrollo nuevas he interesantes aplicaciones[16]. Se puede leer más acerca de esto en el apéndice.

## 6.4. Emisión

La espectrometría de emisión se desarrolló a finales del siglo XIX, y los esfuerzos teóricos para explicar los espectros de emisión atómica condujeron a la mecánica cuántica. La espectrometría de emisión es una técnica espectroscópica que analiza las longitudes de onda de los fotones

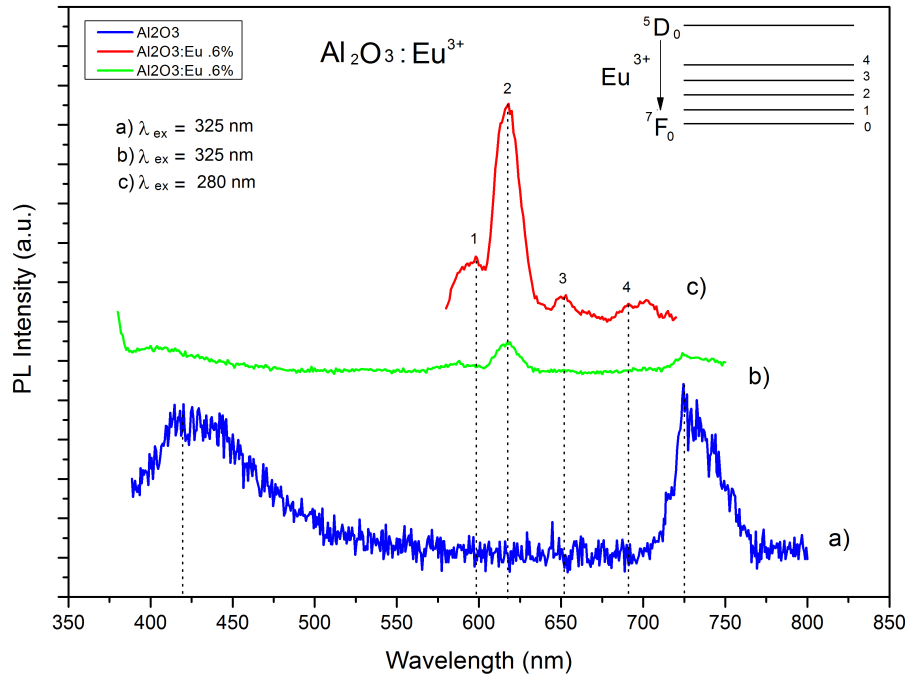


Figura 6.6: Emisión de la muestra, a)emisión de alúmina, en b) y c)emisión de alúmina dopada pero con diferente energía de excitación

emitidos por los átomos o moléculas durante su transición desde un estado excitado a un estado de inferior energía. Cada elemento emite un conjunto característico de longitudes de onda discretas en función de su estructura electrónica. Mediante la observación de estas longitudes de onda puede determinarse la composición elemental de la muestra.

En la figura 6.6 podemos notar que la emisión de la alúmina por si sola está marcada alrededor de los 725-750 nm.

Al dopar al material como sabemos se transfieren características del ion trivalente  $Eu^{3+}$ , el cual emite en las longitudes de onda en el rango del visible, las longitudes de onda de la fuente para excitar al material fueron  $\lambda_{ext} = 325nm, 280nm$ , con la longitud de onda de excitación de  $208nm$  se

llego al máximo de emisión, se puede observar que alrededor de los 620 nm el material dopado tiene su máximo nivel de emisión que pertenece más o menos al color rojo, como era de esperarse ya que el ion trivalente por lo general emite en color rojo.

## 6.5. Conclusiones

En este trabajo se sintetizó y caracterizó  $Al_2O_3 : Eu^{3+}$  por medio de la técnica Sol-Gel, con este proceso se pudo observar como es posible controlar el estado cristalino de la alúmina mediante un tratamiento térmico a temperaturas mayores a  $900^\circ C$  para obtener las fases cristalinas  $\delta$ -alúmina,  $\alpha$ -alúmina, entre otras. Se logró que la matriz sintetizada en este proceso tenga las características del ion trivalente  $Eu^{3+}$ , dopando al material durante la preparación del Sol y el tiempo de reacción de la alúmina dopada con  $Eu^{3+}$  fue de aproximadamente 72 horas. Una de las características más importantes que se pudo comprobar del ion  $Eu^{3+}$  es que su emisión y absorción se encuentran en el espectro visible, el cual no interviene en la emisión de  $Al_2O_3$  ya que esta tiene su máximo de emisión alrededor los 750 nm. Sin embargo no se pudo hacer que se sumen las emisiones del ion lantánido con el supuesto semiconductor ya que estas emisiones se encuentran en diferentes longitudes de onda. Queda abierto el campo de trabajo, para tratar de controlar las fases con temperaturas más precisas y probar si existe una relación entre las distintas fases cristalinas en la emisión del compuesto  $Al_2O_3 + Eu^{3+}$ , o si es posible recortar la banda de emisión hasta hacerla más angosta es decir que se produzca emisión en un rango más limitado, para posibles aplicaciones ópticas tales como obtener un láser o un LED que por el rango de longitud de

---

## CAPÍTULO 6 CARACTERIZACIÓN Y RESULTADOS

### 6.5. CONCLUSIONES

---

onda en el que emite el europio a la vista es de un color rojo generalmente. Por otra parte se puede pensar en la incorporación de otro lantánido con posibles aplicaciones en dosimetría.

**CAPÍTULO 6 CARACTERIZACIÓN Y RESULTADOS**  
**6.5. CONCLUSIONES**

---

# Apéndice A

## Apéndice

### A.1. Fenómenos luminiscentes

Determinados materiales son capaces de absorber energía de distinta naturaleza (luz, energía mecánica, potencial eléctrico etc.) y transformarla en radiación electromagnética. A este fenómeno se le denomina en general luminiscencia, dentro del cual encontramos diversos tipos en función de la fuente de energía que produce la excitación del material: fotoluminiscencia (luz), triboluminiscencia (mecánica) electroluminiscencia (eléctrica), etc. Cuando un ion o molécula absorbe energía experimenta una transición desde su estado fundamental o de menor energía a un estado superior o excitado para, tras un periodo de tiempo muy corto, regresar al estado fundamental mediante un proceso de relajación que puede ser: radiativo (con la emisión de un fotón) o no radiativo (disipándose en forma de vibraciones del entorno). En la fluorescencia, la radiación emitida cesa casi inmediatamente al extinguirse la radiación de excitación. Se trata de una transición rápida. En cambio

**CAPÍTULO A APÉNDICE**  
**A.1. FENÓMENOS LUMINISCENTES**

---

en fosforescencia, la emisión puede persistir durante periodos largos de tiempo (desde fracciones de segundo hasta minutos o incluso más). La diferencia sugiere que la fluorescencia es una conversión inmediata de la radiación absorbida en energía reemitida, pero en la fosforescencia la energía se almacena en un depósito del cual sale lentamente. La población de especies en el estado excitado J en cuestión ( $N_J$ ) decrece con el tiempo según:

$$\frac{dN_J}{dt} = -A_J N_J$$

siendo proporcional al número de especies ocupado el nivel J. La constante de proporcionalidad  $A_J$  es el coeficiente de emisión espontánea de Einstein y representa la probabilidad de transición desde el nivel J al nivel fundamental. La integración de la ecuación conduce a la expresión:

$$N_J(t) = N_J(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

donde  $N_J(0)$  es la población del nivel J en el instante inicial y  $\tau = (A_J)^{-1}$ , es el tiempo de vida media del estado J o lo que es lo mismo el tiempo que debe transcurrir para que la población de este nivel disminuya a  $N_J(0)/e$ . En los llamados materiales luminiscentes los procesos radiativos predominan sobre los no radiativos y la relación entre las velocidades de ambos determina la eficiencia de la conversión de energía. Así, se define la eficiencia cuántica  $\eta$  del estado excitado como:

$$\eta = \frac{A_r}{A_r + A_{nr}} = \frac{\tau_r + \tau_{nr}}{\tau_r} = \frac{\tau_{exp}}{\tau_r}$$

**CAPÍTULO A APÉNDICE**  
**A.1. FENÓMENOS LUMINISCENTES**

---

donde  $A_r$  y  $A_{nr}$  representan la probabilidad de emisión radiativa y no radiativa respectivamente y  $\tau_{exp} = \tau_r + \tau_{nr}$  es el tiempo de vida medido total, determinable experimentalmente que engloba tanto a los procesos radiativos como a los no radiativos. Dada su definición matemática  $\eta$  tomara valores de 0 al 1 y no debe confundirse con el llamado rendimiento cuántico de la emisión ( $\Phi$ ), un parámetro experimental que viene dado por el cociente entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos por la sustancia.  $\Phi$  engloba una gran cantidad de procesos tales como: eficiencia de la absorción, proceso de relajación no radiativos, transferencia de energía o la propia eficiencia cuántica de la emisión  $\eta$ , por lo que en general  $\eta \geq \Phi$ . Para poder determinar  $\eta$  experimentalmente, necesitamos los valores de  $\tau_{exp}$  y  $\tau_r$ . El primero puede obtenerse a partir de la medida de la intensidad de radiación emitida por el material en función del tiempo, ajustando los datos experimentales a un modelo exponencial de forma análoga a la ecuación  $N_J(t) = N_J(0)exp(-\frac{t}{\tau})$  :

$$I(t) = N(0)exp(-\frac{t}{\tau_{exp}})$$

Por otro lado la determinación experimental de  $\tau_r$  es un tanto más compleja y según casos puede obtenerse a partir del tratamiento de los espectros de absorción y/o emisión de la sustancia. Así, otra característica fundamental en el estudio de los materiales luminiscentes es obviamente la distribución de la energía espectral de la emisión (espectro de emisión), y la excitación (espectro de excitación). Los espectros de excitación se obtienen midiendo la intensidad de la radiación emitida a una longitud de onda fija mientras se varía la longitud de onda de excitación. Por otro lado cuando se registra el espectro de emisión se excita a una longitud de onda fija mientras se registra

la intensidad de emisión como función de longitud de onda.

### A.1.1. Propiedades luminiscentes de los iones lantánidos

Los lantánidos presentan una configuración electrónica  $[Xe]6s^24f^n$  lo cual explica que en la química de estos elementos predomine el estado de oxidación +3, aunque en algunos pocos casos otros estados de oxidación también son posibles, en los iones lantánidos trivalentes  $Ln^{3+}$  (Con configuración  $[Xe]4f^n$ ) los electrones responsables de sus propiedades se encuentra ocupado orbitales 4f, los cuales son muy internos y están protegidos del entorno del ion por los orbitales  $5s^2$  y  $5p^6$  completamente llenos, que ejercen un efecto pantalla eficaz. Es por ello que los estados que se originan desde las diversas configuraciones  $4f^n$  solo son ligeramente afectados por el medio que rodea a los iones y permanecen prácticamente invariables para un determinado ion en todos sus compuestos. En la figura se presenta una parte de los niveles de energía originados a partir de la configuración  $4f^n$  de los iones lantánidos trivalentes. La anchura de las barras en dicha figura da el orden de magnitud del desdoblamiento de campo cristalino, el cual resulta ser mucho más pequeño que el correspondiente a los iones de los metales de transición.



**CAPÍTULO A APÉNDICE**  
**A.1. FENÓMENOS LUMINISCENTES**

---

# Bibliografía

- [1] William F. Smith. *Ciencia e Ingeniería de Materiales* 3ª Edición, Ed. McGraw Hill
- [2] <http://www.monografias.com/trabajos35/alumina/alumina.shtml>
- [3] C. Jeffrey Brinker, George W, M. Ebelmen. *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*(1845), Ann. Chim. Phys., 15 p. 319.
- [4] John D. Wright, Nico A.J.M. Sommerdijk. *Sol-Gel Materials Chemistry and Applications*. December 21, 2000 by CRC Press. pag 5
- [5] Leppard, B. Ashton, R. *Tratamiento en Dermatología*. Radcliffe Medical Press. Oxford. 1994. 5 pp
- [6] Camacho-Bragado, G. A. *Crecimiento de Películas de TiO<sub>2</sub> : Co Mediante el Método Sol-Gel*. Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla.
- [7] T. López, A. R. (1992). *El proceso sol-gel*. Contactos , 69-75. V.H. Ortiz Iturbide, A. Ibarra Palos, E. Chavira. (2010). Nanocerámicas por sol gel polimerizado con acrilaminda. *Materiales Avanzados* , 41-44.

- [8] Trejo Garcia Pablo.M (2014)*Propiedades ópticas de material híbrido SiO<sub>2</sub> : 2,4 – DStP*. Tesis de licenciatura. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- [9] Alvarez-Zavala, R. (2010). *Síntesis y Caracterización de matrices Titania-Silica con Dopamiento de la Molécula Fluorescente Azul de Bromofenol*. Tesis de licenciatura. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- [10] Carrasco Ángeles, Y. A. (2009). *Propiedades ópticas de Monolitos de TiO<sub>2</sub> : R6G Crecido Mediante el Proceso SOL-GEL*.
- [11] Reacciones Químicas, Presencia de catalizadores. (1993). México, Planeta Internacional. p. 202. Ed. Planeta
- [12] Douglas A. Skoog, F. J. (2006). Principles of Instrumental Analysis. Thomson.
- [13] José Antonio D. S. (2005). *Materiales*. p.37
- [14] Joel I. Gerstgen, Frederick W. Smith. (s.f.). The Physics and Chemistry of Materials.
- [15] Palleiro Ruiz Jordi (1992). *Caracterización de materiales*. Avances teóricos y experimentales de la metodología de la difracción pag 143.
- [16] José Planelles Aragón (2012). *Síntesis one-pot y propiedades fotoluminiscentes de nanocristales semiconductores II-VI dopados con europio(III)*. Tesis doctoral. Escuela superior de tecnología y ciencias experimentales.