



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

---

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  
ÓXIDO DE GADOLINIO CON  
INCORPORACIÓN DE  $\text{Er}^{3+}$

TESIS PRESENTADA AL

COLEGIO DE FÍSICA

COMO REQUISITO PARCIAL PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO  
DE

LICENCIADO EN FÍSICA

POR

INGRID PÉREZ LÓPEZ

ASESORADA POR

DR. MARTÍN RODOLFO PALOMINO MERINO

Puebla, Pue.

Mayo 2021







BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

---

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  
ÓXIDO DE GADOLINIO CON  
INCORPORACIÓN DE  $\text{Er}^{3+}$

TESIS PRESENTADA AL

COLEGIO DE FÍSICA

COMO REQUISITO PARCIAL PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO  
DE

LICENCIADO EN FÍSICA

POR

INGRID PÉREZ LÓPEZ

ASESORADA POR

DR. MARTÍN RODOLFO PALOMINO MERINO

Puebla, Pue.  
Mayo 2021





**Título:** Síntesis y caracterización de Óxido de Gadolinio con incorporación de  $\text{Er}^{3+}$

**Estudiante:** INGRID PÉREZ LÓPEZ

#### COMITÉ

---

Dr. José Eduardo Espinosa Rosales  
Presidente

---

Dr. Ricardo Agustín Serrano  
Secretario

---

M.C. Pedro Tolentino Eslava  
Vocal

---

Dr. José Juan Gervacio Arciniega  
Vocal

---

Dr. Martin Rodolfo Palomino Merino  
Asesor



# Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mi tutor, el Dr. Martín Rodolfo Palomino Merino, por su paciencia, apoyo y dirección en el desarrollo de este trabajo, quien con sus conocimientos y apoyo me guió a través de cada una de las etapas de este proyecto para alcanzar los resultados que buscaba.

La culminación de una etapa extraordinaria de mi vida no habría sido posible sin el apoyo incondicional de mi familia, por ello quiero agradecer a mi padre Rafael Pérez Vieyra y a mi madre Isabel López Torres por confiar en mí cuando decidí estudiar física y perseguir mis sueños; gracias por tantos años de orientación y lecciones de vida, que no les quepa duda que estaré siempre para ustedes así como ustedes lo han estado para mí. A mis hermanos Allan y Jahaciel por su cariño, compañía, por todos los consejos brindados y por compartir horas y horas de películas y series. A mis abuelitos Cristina y Lupe, que cada fin de semana se preocupaban porque llegara sana a casa.

Por ultimo, quiero agradecer a todos mis amigos con los que compartí grandes momentos dentro y fuera del aula. Ale, por esos buenos partidos de squash, por las inolvidables historias en cada uno de nuestros viajes y por apoyarme en todo momento. A Mari, por todos esos momentos que perdíamos el tiempo platicando en mi casa o en las palapas, por estudiar siempre conmigo en la biblioteca y por ser mi persona. A Alexis, Majo, Angie, Joseph y Aldo, gracias por estar ahí compartiendo las horas libres en las palapas, por estudiar juntos, por todos los buenos convivios que tuvimos, especialmente los de navidad. A Luis, por enseñarme mi salón el primer día de clases, por estar presente en todo momento y darme ánimos para terminar este proyecto. No tengo palabras para agradecerles su amistad y las incontables veces que me brindaron su apoyo.

A todos ustedes, muchas gracias.



# Índice general

|                                                                   |             |
|-------------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>Agradecimientos</b>                                            | <b>v</b>    |
| <b>Resumen</b>                                                    | <b>xiii</b> |
| <b>Introducción</b>                                               | <b>xv</b>   |
| <b>1. Proceso Sol-Gel</b>                                         | <b>1</b>    |
| 1.1. Marco Histórico . . . . .                                    | 1           |
| 1.2. Proceso Sol-Gel . . . . .                                    | 2           |
| 1.2.1. Solución coloidal . . . . .                                | 2           |
| 1.2.2. Etapas del proceso . . . . .                               | 3           |
| 1.3. Ventajas, desventajas y limitaciones . . . . .               | 8           |
| 1.4. Aplicaciones del método Sol-Gel . . . . .                    | 8           |
| <b>2. Precusores y reactivos</b>                                  | <b>11</b>   |
| 2.1. Alcóxidos . . . . .                                          | 11          |
| 2.2. Acetilacetato . . . . .                                      | 11          |
| 2.3. Solvente . . . . .                                           | 12          |
| 2.4. Dopante . . . . .                                            | 13          |
| 2.5. Catalizador . . . . .                                        | 13          |
| <b>3. Fundamentos de caracterización</b>                          | <b>15</b>   |
| 3.1. Difracción de rayos X . . . . .                              | 16          |
| 3.1.1. Ley de Bragg . . . . .                                     | 17          |
| 3.1.2. Difractómetro y Patrón de Difracción de Rayos X . . . . .  | 18          |
| 3.2. Absorbancia . . . . .                                        | 20          |
| 3.2.1. Espectroscopia UV-VIS . . . . .                            | 21          |
| 3.2.2. Ley de Beer-Lambert . . . . .                              | 22          |
| 3.2.3. Absorción y transiciones interbanda . . . . .              | 23          |
| 3.2.4. Ancho de banda prohibido directo e indirecto . . . . .     | 24          |
| 3.2.5. Obtención de ancho de banda . . . . .                      | 25          |
| 3.3. Luminiscencia . . . . .                                      | 26          |
| 3.3.1. ¿Qué es la luminiscencia? . . . . .                        | 26          |
| 3.3.2. Fotoluminiscencia . . . . .                                | 28          |
| 3.3.3. Emisión y excitación . . . . .                             | 29          |
| 3.3.4. Dopaje y transiciones electrónicas en lantánidos . . . . . | 29          |
| <b>4. Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dopado con Er<sup>3+</sup></b>  | <b>33</b>   |
| 4.1. Síntesis . . . . .                                           | 33          |

|                                           |           |
|-------------------------------------------|-----------|
| <b>5. Caracterización y resultados</b>    | <b>37</b> |
| 5.1. Difracción de rayos X . . . . .      | 37        |
| 5.2. Absorción y ancho de banda . . . . . | 38        |
| 5.3. Emisiones . . . . .                  | 41        |
| 5.4. Transiciones electrónicas . . . . .  | 44        |
| <b>6. Conclusión</b>                      | <b>49</b> |
| <b>Bibliografía</b>                       | <b>51</b> |

# Índice de figuras

|                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1. Proceso sol-gel. . . . .                                                                                                                                                                                                                                   | 3  |
| 1.2. La única manera de condensar es tener especies con grupos hidroxilo, es decir, vivir dentro de la zona sombreada [8]. . . . .                                                                                                                              | 5  |
| 1.3. Mecanismos de oxolación. En a) el agua es el grupo saliente y en b) lo es el alcohol. . . . .                                                                                                                                                              | 5  |
| 1.4. Mecanismos de olación. . . . .                                                                                                                                                                                                                             | 6  |
| 2.1. Acetilacetato de Gadolinio (III) hidratado . . . . .                                                                                                                                                                                                       | 12 |
| 2.2. El agua funciona como promotor del proceso de hidrólisis, su fórmula es $H_2O$ . . . . .                                                                                                                                                                   | 12 |
| 2.3. El isopropanol es un alcohol con fórmula química $C_3H_8O$ , sirve como solvente. . . . .                                                                                                                                                                  | 13 |
| 3.1. Representación de los rayos incidentes y refractados por la red cristalina de acuerdo a la ley de Bragg. . . . .                                                                                                                                           | 17 |
| 3.2. Estructura básica de un difractor de rayos X, que consiste de un goniómetro que contiene un detector, una fuente de rayos x, un filtro y un porta muestras. . . . .                                                                                        | 19 |
| 3.3. Difractor de rayos X BRUKER Discover D8 que se usó para obtener los difractogramas de las muestras de $Gd_2O_3:Er^{3+}$ . . . . .                                                                                                                          | 20 |
| 3.4. Diagrama simple de un espectrofotómetro UV-VIS. . . . .                                                                                                                                                                                                    | 21 |
| 3.5. Absorción óptica interbanda entre un estado inicial de energía $E_i$ en una banda inferior ocupada y un estado final de energía $E_f$ en una banda superior vacía. La diferencia de energía entre las dos bandas es $E_g$ . . . . .                        | 23 |
| 3.6. Transiciones interbanda en sólidos: (a) band gap directo, (b) band gap indirecto. La flecha vertical representa el proceso de absorción de fotones, mientras que la flecha ondulada en la parte (b) representa la absorción o emisión de un fonón. . . . . | 25 |
| 3.7. Representación gráfica de los procesos de fluorescencia y fosforescencia. . . . .                                                                                                                                                                          | 27 |
| 3.8. Esquema básico de un espectrofluorómetro. . . . .                                                                                                                                                                                                          | 28 |
| 3.9. Diagrama de Dieke, con los niveles de energía observados para los iones trivalentes de tierras raras. . . . .                                                                                                                                              | 31 |
| 4.1. Se muestra el orden de los reactivos que se añaden a cada vaso, donde al vaso A se le vierte el vaso B. . . . .                                                                                                                                            | 35 |
| 4.2. Rampa de calentamiento que se utilizó para tratar térmicamente a las muestras de $Gd_2O_3:Er^{3+}$ . . . . .                                                                                                                                               | 35 |
| 4.3. Muestras de Óxido de Gadolinio con incorporación de iones de Erblio en forma de pastillas. . . . .                                                                                                                                                         | 36 |
| 4.4. Muestras en polvo de Óxido de Gadolinio con incorporación de iones de Erblio al 0.07 mol %, 0.05 mol % y al 0.03 mol %. . . . .                                                                                                                            | 36 |
| 5.1. Patrón de difracción de rayos X de muestras en polvo de Óxido de Gadolinio con incorporación de iones de Erblio al 0.07 mol %, 0.05 mol % y al 0.03 mol %. . . . .                                                                                         | 38 |
| 5.2. Espectros de absorción de $Gd_2O_3:Er^{3+}$ y región de máxima absorción. . . . .                                                                                                                                                                          | 39 |
| 5.3. GAP directo del Óxido de Gadolinio con incorporación de iones de $Er^{3+}$ . . . . .                                                                                                                                                                       | 39 |

|                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.4. GAP indirecto del óxido de gadolinio con incorporación de iones de $Er^{3+}$ . . . . .                                              | 40 |
| 5.5. Ancho de banda prohibido con respecto al porcentaje de concentración molar de $Er^{3+}$ . . . . .                                   | 40 |
| 5.6. Espectro de emisión al excitar las muestras a 280 nm. . . . .                                                                       | 41 |
| 5.7. Espectro de emisión al excitar las muestras a 290 nm. . . . .                                                                       | 41 |
| 5.8. Espectro de emisión al excitar las muestras a 300 nm. . . . .                                                                       | 42 |
| 5.9. Espectro de emisión al excitar las muestras a 310 nm. . . . .                                                                       | 42 |
| 5.10. Espectro de emisión al excitar las muestras a 330 nm. . . . .                                                                      | 42 |
| 5.11. Espectro de emisión al excitar las muestras a 320 nm. . . . .                                                                      | 43 |
| 5.12. Espectro de emisión al excitar las muestras a 380 nm. . . . .                                                                      | 43 |
| 5.13. Transiciones electrónicas identificadas en los espectros de emisión al irradiar $Gd_2O_3$<br>y $Gd_2O_3:Er^{3+}$ a 280 nm. . . . . | 44 |
| 5.14. Transiciones electrónicas identificadas en los espectros de emisión al irradiar $Gd_2O_3$<br>y $Gd_2O_3:Er^{3+}$ a 290 nm. . . . . | 45 |
| 5.15. Transiciones electrónicas identificadas en los espectros de emisión al irradiar $Gd_2O_3$<br>y $Gd_2O_3:Er^{3+}$ a 300 nm. . . . . | 45 |
| 5.16. Transiciones electrónicas identificadas en los espectros de emisión al irradiar $Gd_2O_3$<br>y $Gd_2O_3:Er^{3+}$ a 310 nm. . . . . | 46 |
| 5.17. Transiciones electrónicas identificadas en los espectros de emisión al irradiar $Gd_2O_3$<br>y $Gd_2O_3:Er^{3+}$ a 320 nm. . . . . | 46 |
| 5.18. Transiciones electrónicas identificadas en los espectros de emisión al irradiar $Gd_2O_3$<br>y $Gd_2O_3:Er^{3+}$ a 330 nm. . . . . | 47 |
| 5.19. Transiciones electrónicas identificadas en los espectros de emisión al irradiar $Gd_2O_3$<br>y $Gd_2O_3:Er^{3+}$ a 380 nm. . . . . | 47 |

# Índice de tablas

|                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1. Perturbación y respuesta de algunas técnicas de caracterización. . . . .                       | 16 |
| 4.1. Reactivos utilizados para la síntesis de $Gd_2O_3:Er^{3+}$ y las relaciones molares empleadas. | 34 |
| 4.2. Relación molar de las concentraciones de dopante usadas en la síntesis de $Gd_2O_3:Er^{3+}$ .  | 34 |



# Resumen

El presente trabajo consiste en el estudio de las transiciones electrónicas de Óxido de Gadolinio con incorporación de iones lantánidos de Erblio trivalente ( $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ ). El objetivo principal es determinar las transiciones electrónicas del ion  $\text{Er}^{3+}$  dentro de la matriz, misma que también posee transiciones debidas al lantánido Gadolinio. A partir de Acetilacetionato de Gadolinio se planteó la síntesis de Óxido de Gadolinio con incorporaciones de iones lantánidos de  $\text{Er}^{3+}$  para depositarlo en forma de polvos. Posteriormente, del polvo obtenido se prepara una pastilla para medir fotoluminiscencia y se caracterizan ópticamente mediante espectroscopia UV-VIS. La caracterización estructural se hizo a través de Difracción de Rayos X. Además, del espectro de absorbancia se calculó el ancho de banda prohibido para cada una de las muestras.

**Palabras clave:** *Lantánidos, Gadolinio, Erblio, Luminiscencia, DRX, Transiciones electrónicas.*



# Introducción

Los análisis de la piedra pesada de Ytterby, encontrada por el teniente de artillería Carl Axel Arrhenius (1757-1824) en la villa de Ytterby a unos 30 Km de Estocolmo, llamada ytterbita y actualmente gadolinita en honor al químico filandés Johan Gadolin (1760-1852), y de la “piedra pesada de Bastnäs”, conocida hoy como cerita, fueron el inicio del descubrimiento de las tierras raras.

Gadolin, fue el primero en analizar la gadolinita, demostrando la presencia de un nuevo elemento denominado yttria (itrio). Jöns Jacob Berzelius (1779-1848), químico y geólogo, sugirió a su discípulo Carl Gustav Mosander realizar estudios a la cerita que indicaban que esta contenía más elementos desconocidos, entre ellos el samario, que es obtenido del didimio resultante de la cerita. Debido a esto, Mosander sospechó que la yttria (itrio) podría estar formada por la mezcla de óxidos de varios elementos. Y, efectivamente, ya en 1843 pudo demostrar que el óxido de itrio estaba compuesto por tres óxidos, tratándose del itrio, terbio de coloración rosada y erbio de color amarillento. En 1877, habían intercambiado sus nombres, lo que Mosander llamó erbia ahora es llamado terbia y viceversa. En cuanto al gadolinio, este fue observado espectroscópicamente en 1880 por el químico suizo Jean Charles Galissard de Marignac, en unas muestras de gadolinita y didimia. Su nombre se debe al mineral gadolinita, que a su vez fue nombrado en honor a Johan Gadolin [1].

Con el paso de los años se obtuvo un grupo de diecisiete elementos químicos, escandio, itrio y los 15 elementos que conforman los lantánidos. El Óxido de Gadolinio ( $Gd_2O_3$ ) o Gadolinia, es utilizado como agente de contraste intravenosos para incrementar la imagen en pacientes que son sometiendo a una resonancia magnética, además, es usado como matriz para la incorporación de impurezas ( $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ , etc.). Esto debido a su amplio ancho de banda prohibida que permite incorporar nuevos niveles de energía mediante los dopantes. Por su parte, el erbio es utilizado en catalizadores, para pulir cristales, en tecnología nuclear como amortiguador de neutrones y como dopante en amplificadores de fibras ópticas. el erbio es uno de los elementos que puede ser encontrado en equipos tales como televisiones en color, lámparas fluorescentes y cristales.

La luminiscencia es el proceso por el cual un material emite luz debido a la absorción de energía proveniente de una fuente. La energía incidente es absorbida, provocando que los electrones del material se exciten y salten de las orbitas internas de los átomos a las orbitas exteriores, cuando los electrones caen de nuevo a su estado original, emiten un fotón de luz. Dependiendo de la energía con la que se excite el material se presentan diferentes tipos de luminiscencia: fotoluminiscencia, termoluminiscencia, quimioluminiscencia, triboluminiscencia, electroluminiscencia y sonoluminiscencia. De la primera existen dos tipos, fluorescencia y fosforescencia, la diferencia entre estas radica en el tiempo después de la absorción de la energía, siendo el tiempo menor a  $10^{-8}$  s para la fluorescencia y mayor para la fosforescencia [2].

A partir del proceso Sol-Gel se sintetiza una matriz de  $Gd_2O_3$  con incorporación de iones lantánidos de  $Er^{3+}$ . Estas se caracterizaron ópticamente mediante Fotoluminiscencia y Espectros-

copia UV-VIS y estructuralmente por medio de un estudio de Difracción de rayos X.

Este trabajo de tesis está dividido en seis capítulos, en los primeros tres, para introducir, se presentan los fundamentos teóricos necesarios, tratándose el método Sol-Gel en el primero, los precursores y reactivos utilizados en la misma en el segundo y los fundamentos de caracterización en el capítulo 3. El proceso que se realizó en la síntesis de la matriz dopada se presenta en el capítulo 4, después se muestra la caracterización y los resultados obtenidos en el capítulo 5 y finalmente las conclusiones en el último capítulo.

# Capítulo 1

## Proceso Sol-Gel

### 1.1. Marco Histórico

Los materiales cerámicos son aquellos que están constituidos por sólidos inorgánicos no metálicos producidos mediante tratamiento térmico a altas temperaturas, obtenidos de esta forma desde hace miles de años a partir de materias primas naturales. Debido a esto, las tecnologías sol-gel se han desarrollado durante los últimos años como una alternativa para la preparación de vidrios, cerámicas y óxidos metálicos a temperaturas considerablemente más bajas [3].

El interés en el proceso sol gel para materiales cerámicos inorgánicos y de vidrio comenzó a mediados del siglo XIX cuando los químicos Jacques-Joseph Ebelmen (1814-1852) y Alexander Graham Bell (1847-1922) realizaron estudios sobre gel de sílice, donde observaron que la hidrólisis del tetraetilortosilicato (TEOS) y  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  produjo  $\text{SiO}_2$  en forma de un material similar al vidrio al estar en condiciones ácidas. Fue ahí donde se acuñó por primera vez el termino sol-gel.

Los tiempos de secado duraban hasta un año o más para evitar que los geles de sílice se fracturaran en un polvo fino, lo que provoco poco interés tecnológico. Durante un periodo desde el siglo XIX hasta la década de 1920, el gel volvió a tomar importancia, químicos de renombre como Ostwald y Lord Rayleigh estudiaron los fenómenos de precipitación periódica que conducen al crecimiento de cristales a partir de geles [7]. El gel era considerado como un sol coagulado en algunas teorías hasta que Graham demostró que el agua en sílica gel se puede cambiar por solventes orgánicos, esto apoyo a la teoría de que el gel consiste en una red de porosidades [4].

Ya en 1930, Geffcen y Berger de Shott Company establecieron la forma de lograr un proceso sol-gel para capas de óxido en vidrios industriales utilizando combinaciones de precursores que contienen metales por recubrimiento profundo. Al mismo tiempo, Hurd C.B. demostró que la estructura de geles de sílice debía consistir en un esqueleto polimérico de ácido de silícico que encierra una fase liquida continua, lo que provoco aceptación de dicha estructura [5]. Dos años después el ingeniero químico Samuel Stephens Kistler, debido a su gran interés en la demostración de la existencia del esqueleto sólido del gel y en el estudio de su estructura, reportó la primera síntesis de una forma de sílice altamente porosa ( $\text{SiO}_2$ ), denominado aerogel.

El desarrollo del proceso sol-gel para estudios científicos en cerámica tuvo lugar entre 1948 y 1956 [6]. Con los avances presentados en el área, Della Roy y Rustum notaron el potencial para lograr niveles muy altos de homogeneidad química en geles coloidales, por lo que propusieron la preparación de vidrios usando un proceso sol-gel para sintetizar nuevas composiciones de óxidos cerámicos, que incluyen Al, Si, Ti, Zr, etc., mismos que no eran posible obtener mediante métodos

tradicionales de polvo cerámico.

Tales sucesos lograron popularizar este método en la comunidad científica, incluso a principios de los años 60, laboratorios nucleares de Estados Unidos se realizaron trabajos más sofisticados a escala basados en procesos sol-gel asociados a la producción de combustible nuclear, como resultado de lo cual se obtuvo material de mayor densidad [3]. Sin embargo, estos resultados debieron permanecer en secreto durante mucho tiempo.

Los estudios de Helmut Dislich fueron un gran éxito que despertaron gran interés entre los científicos, según Dislich, el número de publicaciones creció exponencialmente a principios de los años 80 del siglo XX, gran parte debido a su incorporación en el mundo de la nanotecnología, gracias a la alta porosidad e interconexión de sus matrices lo que permite albergar de forma ordenada nanopartículas e iones, conservando sus propiedades físicas y químicas [3]. Además de su amplia aplicación a las tecnologías de telecomunicaciones ópticas que en la actualidad muestran un alto impacto a nivel industrial.

## 1.2. Proceso Sol-Gel

El proceso sol-gel se puede definir en términos generales como la preparación de materiales cerámicos a partir de la preparación de un sol, la gelación de este sol y la remoción del solvente. El sol se puede producir a partir de hidrólisis de precursores orgánicos o inorgánicos (nitratos o alcóxidos) y puede consistir de partículas densas de óxido o grupos poliméricos [8]. A continuación, se describen con mayor detalle estos conceptos.

### 1.2.1. Solución coloidal

Un coloide es una suspensión de partículas generalmente sólidas con un diámetro de 1 nm a 1 micrometro, en esta ultima la fuerza gravitacional es despreciable y las interacciones entre coloides son dominadas por fuerzas de corto alcance, tales como la atracción de Van Der Waals y cargas superficiales [8].

En este trabajo se hará una notable mención del termino sol, que hace referencia a una dispersión de pequeñas partículas sólidas de una fase en otra fase principal, siendo la principal generalmente liquida y en mayor proporción con respecto a la fase conformada por partículas [10]. Es conocido como un término general para llamar a las dispersiones de sólidos en gases, sólidos en sólidos y más frecuentemente sólidos en líquidos. Para designar el medio dispersante se utilizan algunos prefijos, por ejemplo: hidrosol, alcoholsol, benzsol, aerosol, etc.

Si un sol forma una red continua que sea capaz de mantener su forma sin ayuda del molde, entonces se dice que ha formado un gel, el cual es una red rígida tridimensional interconectada con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas cuya longitud promedio es mayor que un micrómetro. Los geles son materiales muy interesantes debido a que presentan un bajo modulo elástico y propiedades de los líquidos y sólidos, sin embargo, su estructura de cadenas se asemeja más a la de los sólidos. La red del gel se encuentra expandida a través de un medio líquido, de acuerdo al líquido contenido en la red, se pueden clasificar en dos tipos [7]:

- Alcogeles: los cuales tiene un alto contenido de alcohol en su red.
- Acuageles: con exceso de agua en su red.

Como veremos más adelante, el líquido dentro de los poros del gel puede removerse mediante secado a condiciones normales y/o mediante secado supercrítico, los cuales son denominados:

- Xerogeles: la eliminación del líquido es mediante un secado a 120°C, dependiendo del material con el que se trabaje.
- Aerogeles: a los cuales se les elimina el solvente es eliminado con un secado supercrítico o hipercrítico.

### 1.2.2. Etapas del proceso

En el proceso sol-gel se pueden emplear tres enfoques de síntesis:

- A. Síntesis a partir de soluciones coloidales: se basa en la dispersión de partículas coloidales, aisladas o mezcladas con iones alcalinos o alcalinotérreos en un medio líquido que forman una red a través de varios mecanismos (geles particulados) [9].

Síntesis a partir de alcóxidos, como se muestra en la figura 1:

- B. Hidrólisis y condensación de precursores de alcóxido o nitrato seguido de secado hipercrítico de geles que darán lugar a un material cerámico o vítreo [7].

- C. Hidrólisis y condensación de precursores de alcóxido seguido de envejecimiento y secado en atmósfera ambiental que da lugar a un xerogel [8].

Esta última es la ruta más frecuentemente utilizada y, por tanto, la que se desarrollará en este trabajo.

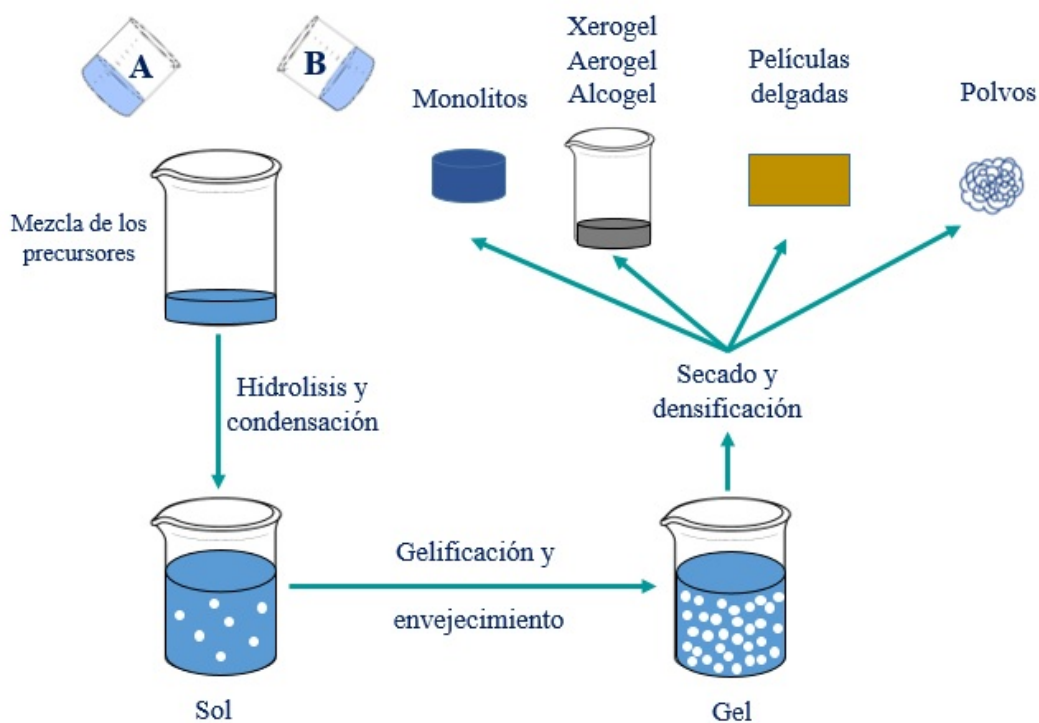


Figura 1.1: Proceso sol-gel.

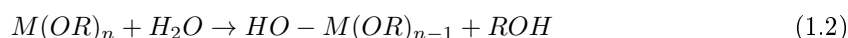
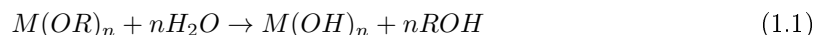
Las etapas del proceso sol gel de manera muy simple, como se muestra en la figura 1.1, consisten en el hidrólisis del precursor, condensación, gelación, envejecimiento, secado y densificación, tales etapas se presentaran con mayor detalle a continuación.

### Hidrólisis

La hidrólisis es una reacción en la que un nucleófilo<sup>1</sup> ataca a un electrófilo,<sup>2</sup> dividiendo un enlace covalente para formar uno nuevo. De manera simple, la hidrólisis es una reacción que consiste en la división de una molécula principal en dos de menor energía debido a que una molécula de agua se divide y pasa a formar parte de la molécula principal, rompiendo uno de los enlaces de la cadena principal [11]. Ejemplos de esta reacción suelen presentarse en la biodegradación de polímeros o cuando se disuelve una sal de un ácido o base débil en agua, además, muchos productos químicos se pueden alterar por una reacción directa del producto químico con el agua. Existen varios tipos de hidrólisis dependiendo del contexto, como hidrólisis ácido-base, hidrólisis enzimática, hidrólisis en amidas y ésteres, para el propósito de este trabajo se hablará de hidrólisis acido-base [16].

La primera fase que se da en un proceso sol-gel es la hidrólisis, en la que usualmente se utilizan precursores alcóxidos ya que estos reaccionan fácilmente con agua. Esta reacción ocurre cuando un ion hidroxilo se une con el átomo metálico al reaccionar el alcóxido con el agua, esto produce una fuerte dependencia de la acidez o alcalinidad (pH) de la solución que a menudo se observa, usualmente entre 0 y 3, preferentemente entre 1 y 2, aunque en algunos casos tal reacción puede ocurrir en un ambiente neutro (pH = 7) [11].

En la siguiente reacción M representa un metal con valencia n, R representa un ligando (metil, CH<sub>3</sub>; etil, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; propil, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; etc.), OR el grupo alcóxido, OH el grupo hidroxilo y ROH es un alcohol [5].



Donde la reacción 1.1 representa un proceso de hidrólisis completa, en la que todos los grupos OR han sido reemplazados por grupos OH. La reacción 1.2 corresponde a una hidrólisis parcial en la que solo algunos grupos OR han sido reemplazados por grupos OH, esto depende de la cantidad de agua y catalizador presente [12].

### Condensación

A la reacción de hidrólisis le sigue una reacción de condensación, de manera muy general, esta se da al combinarse dos o más moléculas que dan lugar a una molécula de mayor tamaño, otra menor y son liberadas otras de agua. Tal reacción es el efecto de atracción ejercida por uno de los ligandos<sup>3</sup> que actúa como grupo atractor, los otros ligandos pueden actuar como grupo entrante o saliente. Pueden llevarse a cabo dos tipos de reacciones, olación y oxolación para la formación de enlaces M-O-M.

Generalmente es necesario estar en el dominio hidroxilo para generar especies condensadas como se muestra en la región gris del diagrama de la figura 1.2, esto debido a que los iones hidroxilo presentes en el pH intermedio y el z (carga del metal) intermedio contienen buenos nucleófilos (O u OH) y buenos grupos salientes (H<sub>2</sub>O u OH) [8].

---

<sup>1</sup>Un nucleófilo es una especie que reacciona cediendo un par de electrones libres a otra especie (el electrófilo), en otras palabras, es una especie rica en electrones con un par de electrones no compartidos

<sup>2</sup>Son especies, neutras o con carga positiva, que aceptan pares de electrones, es decir, son deficientes en electrones

<sup>3</sup>Ligando, es un ion o molécula que se une a un átomo de metal central para formar un complejo de coordinación.

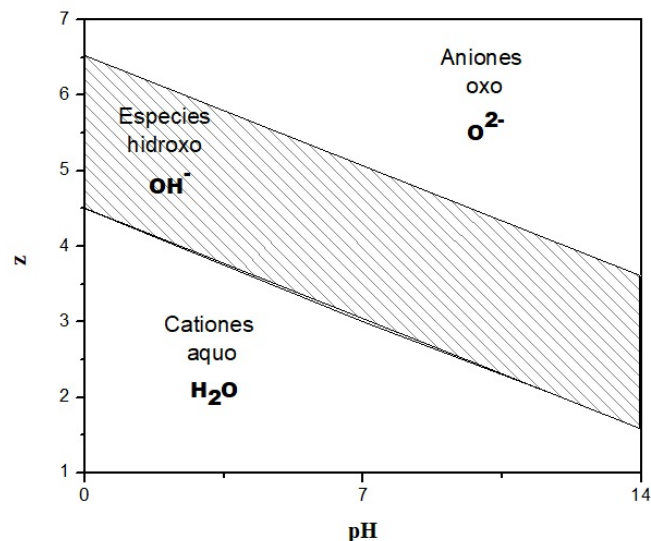


Figura 1.2: La única manera de condensar es tener especies con grupos hidroxilo, es decir, vivir dentro de la zona sombreada [8].

### Oxolación

En la oxolación los metales se enlazan mediante puentes constituidos por un grupo oxo, siendo el agua y alcohol los grupos salientes, como se muestra en a) y b) de la figura 1.3, respectivamente.

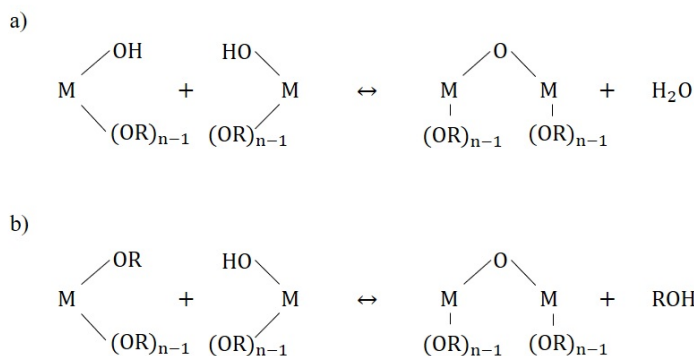
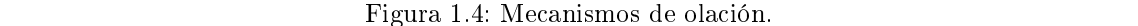


Figura 1.3: Mecanismos de oxolación. En a) el agua es el grupo saliente y en b) lo es el alcohol.

### Olación

La olación ocurre con la formación de puentes de hidroxilo ( $OH$ ) entre dos centros metálicos, siendo el agua el grupo saliente. Si se satisface que el átomo metálico tenga un número de enlaces igual a su número de coordinación más estable entonces la condensación se a partir de la reacción de sustitución nucleófila ( $S_N$ ), sino se satisface, entonces la condensación se da por adición nucleófila. En la figura 1.4 se presentan los procesos de olación [8].



A medida que la reacción de hidrólisis ocurre, las moléculas formadas empiezan a crecer mediante procesos de polimerización, conforme este proceso avanza se forman pequeñas estructuras que constituyen el sol. Al ser suficientemente grande la concentración de estas por el aumento de enlaces M-O-M, colapsan formando el gel [13]. A este proceso se le conoce como gelificación, donde se obtiene una red de gel con características físicas que dependen en gran medida del tamaño de partículas antes de la gelificación [7].

atractivas con la superficie [15].

### **Envejecimiento**

El termino envejecimiento, también conocido como sinéresis, se aplica al proceso de cambio en la estructura y propiedades del gel que ocurren al transcurrir el tiempo después de la gelificación, debido a que la formación de enlaces no se detiene después de la gelificación, lo que significa que la policondensación continua, produciendo una disminución de la porosidad del gel e incrementar la resistencia del mismo.

La sinéresis implica mantener el objeto fundido durante un período de tiempo, de horas a días, completamente sumergido en líquido, de tal forma que la fuerza del gel aumente con el envejecimiento. Al mismo tiempo, la formación de enlaces induce a una contracción del esqueleto y a la expulsión de gran parte del grupo saliente que se encuentra en los poros. El gel debe permanecer envejecido el mayor tiempo posible con el objetivo de lograr obtener suficiente resistencia para resistir el agrietamiento durante el secado.

### **Secado**

Una vez envejecido el gel, debe someterse al proceso de secado, el cual consiste en extraer cuidadosamente todo el líquido que se encuentra en la red de poros interconectados del gel. Usualmente el gel es secado mediante la simple evaporación del solvente; la producción de este gel seco es conocido como un “*Xerogel*”. Se debe tener cuidado con este método puesto que las fuertes fuerzas capilares producidas por el solvente en la pared del poro conducen a la destrucción del gel [7].

El secado comienza con el encogimiento del gel proporcionalmente a la cantidad de líquido que evapora, lo que genera que el material se endurezca lo suficiente para no continuar encogiéndose, por lo cual el solvente forma poros en el material al seguir con la evaporación. Por último, el líquido sale del material [14].

Un método alternativo para la producción de geles secos es la extracción hipercrítica del solvente, tales geles son conocidos como “*Aerogeles*”, que puede llegar a los 1500 °C.

### **Densificación**

Generalmente los xerogeles e incluso los aerogeles obtenidos son amorfos, por lo que a temperaturas elevadas se provoca la densificación y es posible obtener un sólido cristalino. No obstante, la temperatura para la obtención de la fase cristalina puede variar para diferentes materiales cristalinos. Dependiendo de las dimensiones de la red de poros, la conectividad de los poros y el área de la superficie, se puede determinar la temperatura de densificación. Los geles de alcóxido han sido densificados hasta 1000 °C o a temperaturas más elevadas dependiendo de la aplicación final del material. El número de poros y su conectividad en la red del gel se reduce con un tratamiento térmico a altas temperaturas debido a la sinterización<sup>4</sup> de la fase viscosa [7].

La relación cuantitativa del grupo alcóxido con respecto al agua, el tipo de catalizador, el disolvente, la temperatura, el pH del medio y las concentraciones de componentes en las mezclas iniciales son algunos de los parámetros de los que depende una exitosa síntesis de un material.

---

<sup>4</sup>Sinterización, proceso térmico en el que se calienta el gel por determinado tiempo y temperatura para producir la unión de partículas con ligaduras químicas fuertes y aumentar la resistencia.

### **1.3. Ventajas, desventajas y limitaciones**

Los procesos sol-gel presentan ventajas sobre las técnicas tradicionales de producción de cerámicos que se deben al uso de precursores moleculares sintéticos (especialmente alcóxidos) y solventes, y en la química del proceso. Estas ventajas son [15]:

- Ruta de síntesis de materiales reproducible y controlable.
- Alta pureza y homogeneidad obtenida en los materiales.
- Muy eficiente en la producción de diversos materiales funcionales en los que se puede controlar el tamaño de partícula, la porosidad, el espesor de la capa delgada, la separación de partículas con diferentes composiciones y estructuras.
- Síntesis a temperaturas relativamente bajas.
- No requiere de equipo sofisticado.
- Posibilidad de obtener materiales de formas muy variadas: fibras, partículas, etc.

Las desventajas radican en:

- Algunos costos de alcóxidos suelen ser elevados.
- El agrietamiento durante el secado y la contracción volumétrica debido a la densificación.
- Presencia de poros residuales.
- El tiempo de procesamiento prolongado debido al número de etapas (hidrólisis, estabilización del sol, gelificación, etc.).
- El manejo de productos químicos tóxicos (solventes, precursores, etc.).

### **1.4. Aplicaciones del método Sol-Gel**

Las aplicaciones de los procesos sol-gel provienen de las ventajas que ofrecen en la síntesis de materiales. Dentro de estas aplicaciones se encuentran fibras, películas, recubrimientos, catalizadores, vidrios, etc.

Algunas aplicaciones más específicas se presentan a continuación [3].

#### **Óptico y funciones fotónicas**

- Colector solar de fluorescencia.
- Elemento láser, guía de luz.
- Conmutación óptica.
- Amplificación de luz.
- Recubrimientos antirreflectantes.
- Recubrimientos luminiscentes.

#### **Funciones electrónicas (ferroelectricidad electrónica y conducción iónica)**

- Condensador.

- Transferencia piezoeléctrica.
- Memoria no volátil.
- Semiconductores transparentes.
- Electrolito sólido (batería, pila de combustible).

**Función térmica**

- Cerámica refractaria.
- Fibras madera.
- Aerogeles.
- Cerámica de baja expansión.

**Funciones mecánicas**

- Abrasivo cerámico fuerte.
- Recubrimientos protectores, protección con capa dura.

**Funciones químicas**

- Catalizador.
- Película repelente.

**Funciones biomédicas**

- Empapamiento de enzima.
- Recubrimientos bioactivos.
- Recubrimientos bactericidas, fungicidas y algicidas.



## Capítulo 2

# Precursores y reactivos

Un reactivo es aquella sustancia que al interactuar con otra en una reacción química da lugar a otras sustancias de propiedades, características y conformación distinta, también son útiles para detectar otras sustancias mediante dicha reacción química [18]. Por otra parte, los precursores son compuestos iniciadores para la preparación del coloide. Consisten en un metal o metaloide rodeado por varios ligandos [14]. Hay dos tipos de precursores, inorgánicos y orgánicos, dentro de los primeros se encuentran percloratos, nitratos, bisulfatos, bicarbonatos y cloruros. Sin embargo, los precursores más comúnmente utilizados son los orgánicos, dentro de los cuales se encuentran acetatos, acetilacetatonatos y los alcóxidos que pueden ser precursores de diferentes elementos como el Silicio, Titanio, Zinc, etc. [17]. A continuación, se presentan de forma más clara los precursores y reactivos.

### 2.1. Alcóxidos

Los alcóxidos ( $M(OR)_z$ ) conforman un grupo de compuestos metal-orgánicos que se constituyen por un átomo metálico  $M$  unido a uno o varios grupos alcoxi ( $OR$ ). Por ejemplo, metoxi ( $OCH_3$ ), etoxi ( $OCH_2CH_3$ ), isopropoxi ( $OCH(CH_3)_2$ ). En general, los alcóxidos de metales de transición son muy usados como precursores para el proceso sol-gel debido a su baja electronegatividad. Sin embargo, los alcóxidos más usados son los de Silicio ( $Si(OR)_4$ ), que a diferencia de otros alcóxidos metálicos, estos tienen una baja electronegatividad lo que hace que sean más electrofílicos (carentes de electrones), y por tanto son aptos para sufrir las reacciones que conlleva el proceso sol-gel. Por otro lado, los alcóxidos metálicos electropositivos ( $Zr, Ti$ ) se caracterizan por presentar una rápida velocidad de hidrólisis y condensación, lo que lleva a que ocurra una condensación parcial que impide la estructuración de la red polimérica completa [17].

### 2.2. Acetilacetatonato

Los acetilacetatonatos metálicos son complejos de coordinación derivados del anión acetilacetatonato ( $C_5H_7O_2$ ) e iones metálicos, usualmente de transición. El anión de acetilacetatonato de ligando bidentado (ACAC) puede actuar como un ligando hacia los iones metálicos, formando típicamente un complejo bidentado donde el metal se une a los dos átomos de oxígeno, formando así un anillo de 6 miembros [19]. Los complejos más simples tienen la fórmula  $M(acac)_3$  y  $M(acac)_2$  [5].

En este trabajo se utilizó Acetilacetonato de Gadolinio (III) hidratado ( $Gd(C_5H_7O_2)_3 \cdot 2H_2O$ ) del laboratorio Sigma Aldrich.

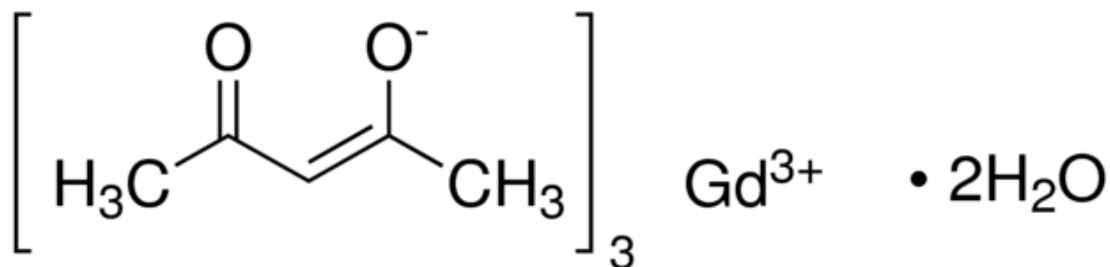


Figura 2.1: Acetilacetonato de Gadolinio (III) hidratado

## 2.3. Solvente

Un disolvente o solvente es una sustancia química capaz de disolver otra sustancia diferente (sólida, líquida o gaseosa), llamada soluto, para formar una mezcla homogénea (disolución). Las disoluciones pueden ser acuosas, pero en la mayoría de los casos el precursor es inmisible con el agua, por lo que se hace necesario el uso de disolventes para homogeneizar la solución y que sea posible la reacción de hidrólisis. Sin embargo, la producción de alcohol en la reacción de hidrólisis podría ser suficiente para evitar la separación de la fase líquidas.

La solvatación de aniones y cationes por puentes de hidrógeno es determinada por la disponibilidad de protones lábiles en el solvente; 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 [8].

Los disolventes más usados son los alcoholes tales como isopropanol, etanol o metanol. No obstante, es aconsejable emplear el mismo alcohol que el que se genera en la reacción de hidrólisis para evitar reacciones parásitas (fenómenos de reesterificación) que puedan modificar la velocidad de la reacción [20].

Actualmente los disolventes, mediante aditivos químicos, también son utilizados para facilitar el secado rápido de los geles monolíticos sin la aparición de grietas. Sin embargo, se debe tener un control sobre la cantidad de alcohol añadida, de lo contrario la viscosidad puede aumentar demasiado, produciendo la reducción de la velocidad de hidrólisis e incluso inhibirla [17].

Para la síntesis de la matriz  $Gd_2O_3$  se utilizó isopropanol ( $C_3H_8O$ ) y agua ( $H_2O$ ) como solventes; además el agua sirvió como promotor de la hidrólisis.

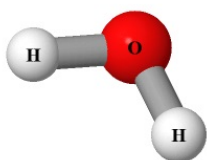


Figura 2.2: El agua funciona como promotor del proceso de hidrólisis, su fórmula es  $H_2O$ .

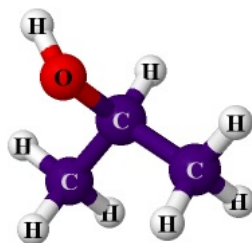


Figura 2.3: El isopropanol es un alcohol con fórmula química  $C_3H_8O$ , sirve como solvente.

## 2.4. Dopante

Usualmente se busca sintetizar materiales con el fin de obtener diferentes propiedades, esto se puede lograr incluyendo dopantes en el proceso sol gel. Los dopantes son sustancias que se añaden en pequeñas proporciones al material con el objetivo de modificar sus propiedades.

Una ventaja del método sol-gel radica en la facilidad con la que permite introducir iones metálicos mezclando una solución que contenga al ion con el precursor durante el proceso de hidrólisis, dando como resultado, que al momento del gelado los iones queden distribuidos de manera uniforme [14].

Sales orgánicas e inorgánicas como cloruros, nitratos, acetatos y acetilacetatos son comúnmente usadas para introducir iones dopantes, aunque algunos de estos aniones terminan formando parte del material resultante debido a que son difíciles de eliminar [5].

En este trabajo en particular se utilizó Nitrato de Erblio (III) Pentahidratado  $Er(NO_3)_3 \times 5H_2O$  del laboratorio Sigma Aldrich, para incorporar a la matriz  $Gd_2O_3$  iones de  $Er^{3+}$ .

## 2.5. Catalizador

Es posible variar la velocidad con la que se da una reacción química haciendo uso de catalizadores, los cuales son capaces de acelerar o retardar dicha reacción, permaneciendo este mismo inalterado. A este proceso se le llama catálisis, siendo la fermentación del vino la reacción catalítica más antigua documentada por el hombre (5 000 años a.C.).

Algunas características de los catalizadores se exponen a continuación.

- La composición de los catalizadores no es modificada en las reacciones químicas que intervine.
- Para acelerar el proceso de grandes cantidades de reactantes son suficiente pequeñas cantidades de catalizador.
- Los catalizadores no interfieren en la reacción química, es decir, solo pueden modificar (aumentar o disminuir) la velocidad de la reacción.
- Dependiendo de la reacción son usados diferentes tipos de catalizadores [14].

En el proceso sol-gel, el tiempo que tarda en sol en gelificar bajo las mismas condiciones es una medida para determinar los efectos del catalizador [17]. En la síntesis de  $Gd_2O_3 : Er^{3+}$  no se hizo uso de un catalizador.



## Capítulo 3

# Fundamentos de caracterización

Las técnicas de caracterización de materiales son ampliamente útiles en muchas disciplinas debido a la valiosa información que nos proporcionan acerca de estos, tal información es obtenida a partir de la respuesta del material al interactuar o ser perturbado con cierta radiación [22]. A las técnicas de caracterización le debemos el descubrimiento de muchos elementos químicos, así como de sus propiedades [14].

Suele confundirse el término caracterización con el de análisis debido a que toda caracterización implica realizar un análisis del material, sin embargo, no todo análisis implica realizar una caracterización. El análisis es la distinción y posible separación de las partes de un todo hasta llegar a conocer sus principios o elementos, proporcionándonos un conocimiento más profundo de un determinado material. Mientras que la caracterización es la determinación de los atributos peculiares de un material de modo que permita distinguirlo de los demás, por lo que en general es más limitada [21].

Las variedades de interacciones existentes entre la materia y distintos tipos de radiación, electrones o iones ha dado a los científicos desarrollar diferentes tipos de técnicas de caracterización. Algunos de estas interacciones se muestran en la tabla 3.1 [22].

| <b>Perturbación</b> | <b>Respuesta</b> | <b>Técnica de caracterización</b>                                                      |
|---------------------|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| Iones               | Iones            | Espectrometría de masas de iones secundarios (Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS)   |
| Iones               | Iones            | Espectrometría de iones retrodispersados (Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS) |
| Iones               | Fotones          | Emisión de Rayos X inducida por protones (Proton-Induced X-Ray Emisión, PIXE)          |
| Electrones          | Electrones       | Espectrometría de Electrones Auger (Auger Electrón Spectrometry, AES)                  |
| Electrones          | Electrones       | Microscopía Electrónica Analítica (Analytical Electrón Microscopy, AEM)                |
| Electrones          | Electrones       | Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electrón Microscopy, SEM)                 |
| Electrones          | Fotones          | Microanálisis de Rayos X (Electrón Probe Microanalyzer, EPM)                           |

## CAPÍTULO 3. FUNDAMENTOS DE CARACTERIZACIÓN

### 3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

|            |            |                                                                                          |
|------------|------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Electrones | Fotones    | Difracción de electrones de baja energía (Low-Energy Electron Diffraction, LEED)         |
| Fotones    | Electrones | Espectrometría fotoelectrónica de rayos X (X-Ray Photoelectron Spectrometry, XPS y ESCA) |
| Fotones    | Fotones    | Difracción de rayos X (X-Ray Diffraction, XRD)                                           |
| Fotones    | Fotones    | Fluorescencia de Rayos X (X-Ray Fluorescence, XRF)                                       |
| Fotones    | Fotones    | Espectroscopia Infrarroja (Infrared Spectrometry, IR)                                    |
| Fotones    | Fotones    | Microscopía óptica (Optical Microscopy, OM)                                              |

Tabla 3.1: Perturbación y respuesta de algunas técnicas de caracterización.

En este capítulo trataremos las técnicas usadas en la caracterización de las muestras empleadas en este trabajo. Difracción de Rayos X para la caracterización estructural, espectroscopias UV-VIS y fotoluminiscencia.

### 3.1. Difracción de rayos X

En 1889 el físico alemán Wilhelm Conrad Roentgen fue nombrado profesor de física en la Universidad de Baviera, seis años después, trabajando en los rayos catódicos con una bobina de inducción bastante grande y tubos de descarga que había ensamblado, descubrió los rayos X. Mientras realizaba sus experimentos notó destellos de fluorescencia en una pantalla de cianuro de platino de bario que se encontraba en la mesa a una distancia considerable del tubo cada vez que una descarga de la bobina de inducción pasaba por el tubo. Pronto concluyó que estos destellos no podían deberse a rayos catódicos, pues estos habrían sido absorbidos por la pared de vidrio del tubo y el aire, sino que eran causados por algo, lo que llamo rayos X. Tiempo después encontró la acción fotográfica de los rayos X y tomó las primeras fotografías de una caja de madera en donde se encontraba un juego de pesas de latón y de la primera fotografía de los huesos de una mano, la cual pertenecía a su esposa [21].

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas de alta energía con longitudes de onda de 100 Amstrongs (10 nm) a decimas de Amstrongs (0.1 nm), por lo que se encuentran entre los rayos gamma y los ultravioleta. Al tener una longitud de onda corta, presentan una alta energía que corresponde a un intervalo de energías de aproximadamente 1 keV a 150 keV [40].

El trabajo más conocido del físico alemán Max von Laue, es el de 1912, trató sobre la geometría de la difracción de una red, o en otras palabras, las relaciones entre las direcciones de los haces incidente y difractado, dada en forma de tres ecuaciones. Este logro se debió a que Laue realizó los primeros experimentos de cristalografía de rayos X, brindándole dos años después el premio Nobel de física [23]. Así, demostró que los rayos X son radiaciones electromagnéticas similares a la luz y también proporcionó una prueba experimental de que la estructura atómica de los cristales es una disposición que se repite regularmente [41].

El éxito del trabajo de Laue llevo a los físicos británicos William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg en 1913, a deducir la ley de Bragg, lo cual fue un gran avance para el desarrollo de la teoría de difracción de cristales. En 1915 obtuvieron el premio Nobel de física por dicho trabajo en el que lograron la determinación de las estructuras cristalinas del NaCl, ZnS y del diamante. Esta ley explica por qué las caras de división de los cristales parecen reflejar haces de rayos X en ciertos ángulos de incidencia, es decir, la difracción de rayos X (DRX o XRD por

## CAPÍTULO 3. FUNDAMENTOS DE CARACTERIZACIÓN

### 3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

sus siglas en inglés). Además, la difracción de rayos X es una técnica de caracterización estructural no destructiva.

De la técnica DRX es posible obtener un patrón de difracción, el cual nos proporciona bastante información sobre los materiales, debido a que los rayos X con una longitud de onda alrededor de 1 Angstrom se aproximan a las distancias entre los átomos y por lo tanto son capaces de interactuar con éstos [24]. Es posible determinar si un material es amorfo o cristalino a partir de esta técnica, además de conocer las fases presentes en el material, los niveles de concentración y parámetros de red (de la celda unitaria) en estas.

#### 3.1.1. Ley de Bragg

La ley de Bragg derivada por los físicos William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg en 1913, a quienes le debemos su nombre, explica el fenómeno de difracción de rayos X, prediciendo la dirección en la que se da interferencia constructiva entre los haces de rayos X dispersados coherentemente por los planos cristalinos de un material [24]. En otras palabras, establece ciertas relaciones entre el ángulo de difracción (ángulo de Bragg), la longitud de onda y el espaciado interplanar [23]. Para fines prácticos, se considera que la temperatura del sólido cristalino a examinar es suficientemente baja para hacer que los átomos de la estructura permanezcan fijos [14].

En el diagrama de la figura 3.1, la variable  $d$  es la distancia entre las capas atómicas de un cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de rayos X incidente,  $\theta$  corresponde al ángulo de incidencia de los rayos X A y B con su respectivo plano, posteriormente estos son difractados. La difracción ocurre solo cuando la ley de Bragg cumple la condición de interferencia constructiva de los planos con espaciado  $d$ .

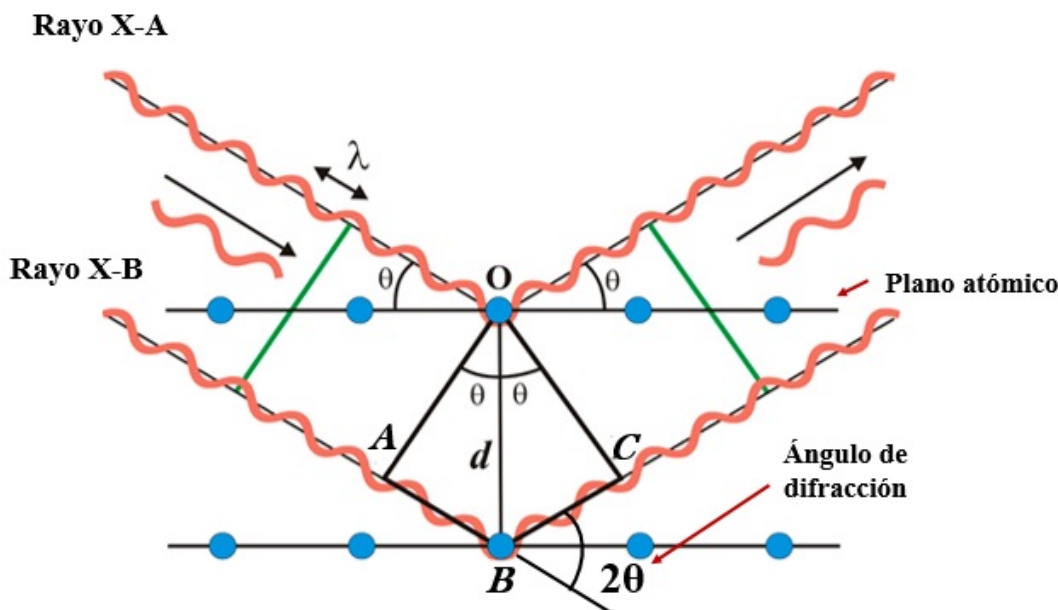


Figura 3.1: Representación de los rayos incidentes y refractados por la red cristalina de acuerdo a la ley de Bragg.

### CAPÍTULO 3. FUNDAMENTOS DE CARACTERIZACIÓN

#### 3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

---

Los rayos difractados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase (letras de la diferencia) es igual a un número entero  $n$  de longitudes de onda:

$$n\lambda = AB + BC \quad (3.1)$$

Como  $AB = BC$ :

$$n\lambda = 2AB \quad (3.2)$$

Además,

$$\sin\Theta = \frac{AB}{d} \Rightarrow AB = d\sin\Theta \quad (3.3)$$

Así, se tiene que:

$$n\lambda = 2d\sin\Theta \quad (3.4)$$

Por lo que obtenemos la bien conocida ley de Bragg, la cual fue evidencia directa de la estructura atómica periódica de los cristales, postulada durante varios siglos [23].

Si los haces emergentes dejan de estar en fase, entonces estos se anulan entre sí, produciendo una interferencia destructiva, por lo que los haces de rayos X no son difractados y la ley de Bragg no se cumple. Tampoco se cumple si  $n\lambda = 2d > 1$  o si la longitud de onda es más grande que la distancia entre planos consecutivos [5].

##### 3.1.2. Difractómetro y Patrón de Difracción de Rayos X

La ley de Bragg llevo a W.L Bragg a diseñar un difractómetro para probar su teoría, este permitió medir la intensidad de los haces que se difractan en un ángulo igual al ángulo de incidencia. Ahora sabemos que la Difracción de Rayos X es una técnica estructural no destructiva, ampliamente utilizada en la ciencia de materiales. El difractómetro puede medir los espaciamientos promedio entre capas o filas de átomos, determina la orientación de un solo cristal o grano, encuentra la estructura cristalina de un material desconocido y mide el tamaño, la forma y la tensión interna de pequeñas regiones cristalinas [presentación de drx]. Incluso se pueden obtener las fases presentes en el material y sus niveles de concentración, así como los parámetros de la red (de la celda unitaria).

La técnica de difracción de rayos X da como resultado un gráfico que se le conoce como patrón de difracción (o difractograma), asimismo, tal gráfico es considerado el equivalente a las huellas dactilares del ser humano, el cual implica un conjunto de picos, con intensidades propias en aquellos ángulos que correspondan a los diferentes planos atómicos del material [5], además, nos sirve para determinar si un material es amorfo o cristalino.

### CAPÍTULO 3. FUNDAMENTOS DE CARACTERIZACIÓN

#### 3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

---

El eje y del difractograma de rayos X corresponde a la intensidad de los rayos X y en el eje X el doble del ángulo del haz. Como se mencionó anteriormente, la difracción de rayos X se da si se cumple la ley de Bragg, cuando esto ocurre aparece un máximo o pico en la dirección del eje Y, correspondiente a los rayos difractados por el material, esto es la distancia interplanar ( $d$ ) [25].

Un difractómetro de rayos X consta esencialmente de un generador de alto voltaje, un gionómetro en el que van colocados un tubo de rayos X, un filtro y un detector. También incluye controles para el gionómetro, el generador de alto voltaje, el detector y una computadora que cuenta con una base de datos para la identificación de compuestos. Como se muestra en la figura 3.2, el gionómetro es el dispositivo que posiciona la muestra y el detector con un movimiento acoplado de los ángulos  $\Theta$  y  $2\Theta$  ó un movimiento independientemente del porta muestras  $\Theta$  y el círculo del detector  $2\Theta$ .

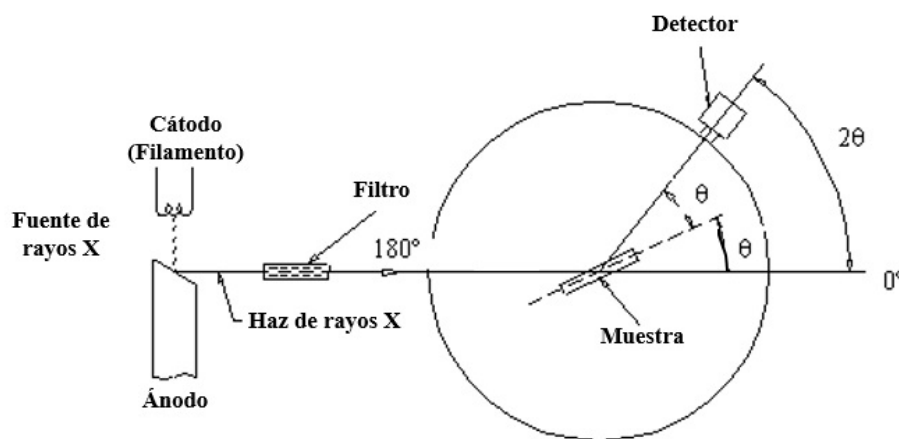


Figura 3.2: Estructura básica de un difractómetro de rayos X, que consiste de un gionómetro que contiene un detector, una fuente de rayos x, un filtro y un porta muestras.

Los rayos X son generados por el tubo de rayos X, este incluye un cátodo que consiste de un filamento, generalmente de wolframio, el ánodo conformado habitualmente por Cu o Mo y menos frecuentemente Cr, Fe o Co y un tubo de vacío. El generador de alto voltaje produce una diferencia de potencial, logrando aplicar una corriente eléctrica al filamento del cátodo que emite electrones acelerados a gran velocidad hacia el ánodo, produciendo rayos X que atraviesan el tubo de vacío, característicos del metal del ánodo que lo constituye [21]. Cuando los rayos X son emitidos por el ánodo, se obtiene no solamente la radiación característica sino una gran cantidad de longitudes de onda, por lo que es necesario hacer uso de un filtro para obtener solo una longitud de onda de rayos X. Cuando se coloca un filtro, se dice que se tiene radiación monocromática [25]. Después de que los rayos X interactúan con la muestra, estos se dispersan y son medidos por el detector.

La caracterización por DRX de las muestras usadas en este trabajo fue obtenida mediante

el método de polvos con el difractómetro de rayos X BRUKER Discover D8 que se muestra en la figura 3.3.



Figura 3.3: Difractómetro de rayos X BRUKER Discover D8 que se usó para obtener los difractogramas de las muestras de  $Gd_2O_3:Er^{3+}$ .

## 3.2. Absorbancia

La curiosidad de explicar y comprender fenómenos de la materia y encontrar aplicaciones de estos, llevo a los científicos a crear tecnología en ramas muy diversas, como el desarrollo de la espectroscopia y el de sus diferentes aplicaciones. La espectroscopia se refiere a la observación y al estudio del espectro al darse una interacción de la radiación electromagnética con la mate-

ria. Los métodos espectroscópicos nos permiten realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de la materia, en otras palabras, nos permite identificar el tipo y la cantidad de materia que interactuó.

La espectroscopia es utilizada en una gran variedad de campos, como la astronomía, la física de materiales, las comunicaciones, la biología y la salud. Siendo la herramienta más utilizada en investigación, análisis, control y diagnóstico en ámbitos relacionados con la física, la química, la biología y ciencias médicas.

Existen diversos tipos de tecnologías espectroscópicas, por mencionar algunas: espectroscopia atómica, espectroscopia Raman, espectroscopia infrarroja (IR), espectroscopia de fluorescencia y espectroscopia ultravioleta-visible (UV/VIS). En este capítulo se tratará la espectroscopia UV/VIS.

### 3.2.1. Espectroscopia UV-VIS

Aun cuando el descubrimiento de la dispersión de la luz por Newton en 1704, el desarrollo de las técnicas experimentales en este campo fue muy lento. En 1859, Bunsen y Kirchhoff, quienes pueden considerarse los fundadores del análisis espectral y los primeros que construyeron un equipo capaz de ser utilizado prácticamente, encontraron que cada elemento químico posee un espectro de emisión de líneas características. A partir de los años 30 del siglo XX, la Espectroscopia de Absorción Molecular en las regiones Ultravioleta y Visible empezó a desarrollarse.

La región del espectro electromagnético que es utilizada en la espectroscopia ultravioleta-visible, como su nombre lo indica, se encuentra en el ultravioleta cercano (200-400 nm) y la del visible (400-800 nm), siendo esta última, la única visible al ojo humano. La espectroscopia UV-VIS está basada en la cantidad de energía que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente [26], por lo que cuenta con varias aplicaciones como tomar medidas de color o determinar la concentración de cualquier molécula o grupo químico que se encuentre presente en un material o solución [5].

Un espectrofotómetro UV-VIS clásico consiste en una fuente de luz, un colimador, un monocromador, una rendija, la muestra y el detector. Como se muestra en la figura 3.4, básicamente, el haz de luz monocromatizado es dividido en dos haces por un separador de haz, uno dirigido hacia el detector y otro hacia la muestra que se quiere analizar, finalmente, la luz transmitida por las muestras es medida por el detector.

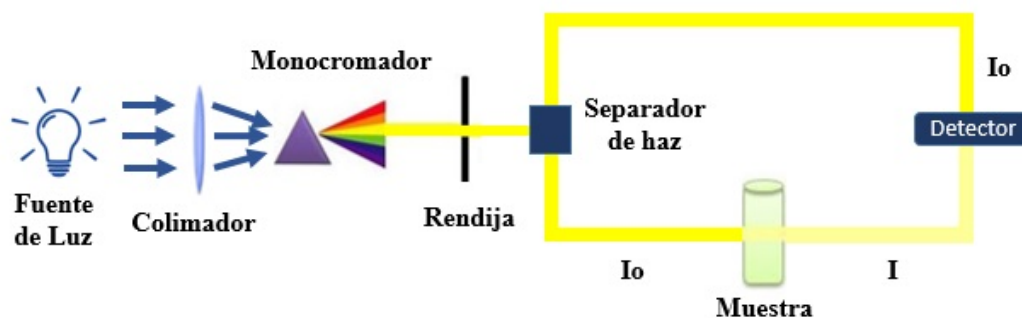


Figura 3.4: Diagrama simple de un espectrofotómetro UV-VIS.

Esta técnica de caracterización supone, de manera simple, que cuando una radiación incide sobre

una muestra, se produce una absorción parcial de esta radiación, en consecuencia, los electrones que se encuentran en su estado base, son excitados y saltan a un estado de mayor energía, y al regresar a su estado basal, emiten una radiación de menor longitud de onda. La energía usada en este salto es la energía absorbida por la muestra [26].

### 3.2.2. Ley de Beer-Lambert

Una de las primeras observaciones que se hicieron al fenómeno que describe la ley de Beer-Lambert fueron hechas en 1729, por el científico y matemático francés Pierre Bouguer, quien notó que la cantidad de luz que pasa a través de una muestra de líquido, disminuía con el aumento del espesor de la muestra [26]. Años después, en 1760, es publicada la “Ley de la absorción”, por el matemático y científico alemán Johann Heinrich Lambert, de quien debe su nombre. Mientras que, en 1852, el científico alemán August Beer, publica un artículo en que muestra que la cantidad de luz absorbida es proporcional a la cantidad de soluto disuelto en soluciones acuosas [28][29].

Se debe tener en cuenta que las leyes de la espectrofotometría suponen que una radiación monocromática atraviesa un sistema homogéneo, produciendo únicamente procesos de absorción, sin modificar la especie química absorbente [21]. La Ley de Lambert describe que, al pasar una radiación monocromática por una solución, se presenta una disminución de la intensidad que es directamente proporcional a la longitud de camino que recorre la radiación al atravesar la solución. Por otro lado, la ley de Beer sostiene que cuando una radiación pasa por una solución, la disminución de la intensidad decrece exponencialmente con respecto a la cantidad de concentración de la muestra que absorbe dicha radiación [21].

La ley de Beer-Lambert-Bouguer, mejor conocida como la ley de Beer-Lambert, es una combinación de las dos leyes mencionadas anteriormente, que explica la atenuación de la luz que pasa a través de un medio homogéneo que contiene una sustancia absorbente, tomando en cuenta las condiciones previamente indicadas [27]. Por una parte, plantea que la luz transmitida por la muestra es el coeficiente entre la luz que emite la muestra ( $I$ ) y la luz que incide ( $I_0$ ) sobre ella, lo que se conoce como transmitancia (eq. 3.5), que puede expresarse en porcentaje.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.5)$$

Por otra parte, se tiene que, en un medio transparente, cada capa sucesiva de igual espesor de la muestra absorbe una fracción igual de luz incidente, que matemáticamente se expresa como en la ecuación 3.6.

$$\log_e T = \epsilon lc \quad (3.6)$$

donde  $c$  es la concentración de la sustancia que es constante en el medio,  $l$  es la longitud del camino óptico y  $\epsilon$  es la absortividad molar, propiedad intensiva de la materia y por tanto relacionada únicamente con la naturaleza de la misma. También es posible su representación en forma exponencial:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon cl} \quad (3.7)$$

o como:

$$A = -\log_{10} T = \epsilon l c = \log_{10} \left( \frac{I}{I_0} \right) \quad (3.8)$$

donde A se denomina absorbancia [21]. Si una solución presenta más transmitancia entonces habrá menos absorción y viceversa.

### 3.2.3. Absorción y transiciones interbanda

El inicio de la absorción se denomina como el borde de absorción fundamental, que es causado por el inicio de la transición óptica a través de la banda prohibida fundamental del material, pero, ¿Qué ocurre cuando los electrones se excitan entre las bandas de un sólido al realizar las transiciones ópticas?, este proceso es conocido como la absorción interbanda. La comprensión de la absorción entre bandas se basa en la aplicación del tratamiento mecánico cuántico de la interacción luz-materia a los estados de banda de los sólidos, tal es la teoría de bandas, que explica el fenómeno de absorción, la cual, es la representación de como los electrones deslocalizados se mueven a través de bandas por medio de energía suministrada.

La figura 3.5 muestra un diagrama de dos bandas separadas de un sólido, la de valencia y la de conducción, donde la diferencia entre estas es denominada banda prohibida o band gap, esta nos ayuda a comprender la capacidad que tienen los compuestos para producir electricidad, siendo aislantes, semiconductores o conductores. En el diagrama mencionado, se muestran las

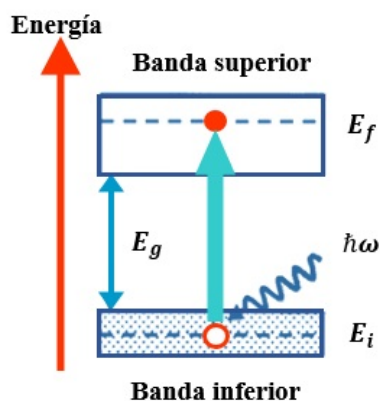


Figura 3.5: Absorción óptica interbanda entre un estado inicial de energía  $E_i$  en una banda inferior ocupada y un estado final de energía  $E_f$  en una banda superior vacía. La diferencia de energía entre las dos bandas es  $E_g$ .

transiciones entre bandas, las cuales son posibles si las reglas de selección lo permiten. Al incidir radiación sobre el sólido, ocurre una transición óptica, en la que el electrón de la banda de menor energía absorbe un fotón, en consecuencia, este salta a un estado de mayor energía. Así, para que se produzca absorción de radiación, la energía del fotón excitante ( $E = h\nu$ , y según el valor de la frecuencia ( $\nu$ ) hablaremos de radiación IR, Visible-UV o rayos X) debe igualar la diferencia de

energía entre el estado fundamental y uno de los estados excitados de la especie absorbente.

Un ejemplo típico donde se aplica esto, es en el caso de las transiciones que se pueden dar a través de la banda prohibida fundamental de un semiconductor o aislante, pues en tal caso, un fotón excita un electrón de la banda de valencia llena a la banda de conducción vacía.

El principio de Pauli exige que el estado final en la banda superior debe estar vacío y como la energía no se crea ni se destruye, solo se transforma, por la ley de conservación de la energía, que aplicaremos a las transiciones interbanda, se tiene que el electrón en la banda superior debe regresar a su estado inicial (a la banda de menor energía), así, al regresar pierde la energía absorbida emitiendo un fotón [30]. De esta forma, se obtiene que:

$$E_f = E_i + \hbar\omega \quad (3.9)$$

Donde  $E_i$  es la energía del estado inicial y  $E_f$  la energía del estado final en la banda inferior y superior, respectivamente. Siendo  $\hbar\omega$  la energía del fotón emitido y  $E_g$  la diferencia entre las energías de las bandas, es decir,  $E_g = E_f - E_i$ .

Al absorber el electrón la energía del fotón, se generan transiciones interbanda que no serán posibles a menos que  $\hbar\omega > E_g$ , en otras palabras, para producirse una transición interbanda, la energía que absorbe debe igualar la diferencia de energías entre bandas  $E_g$ .

Las transiciones interbanda son posibles en un rango continuo de frecuencias desde el umbral de baja energía  $E_g$  hasta un valor superior determinado por los límites extremos de las bandas participantes, en otras palabras, las transiciones entre bandas proporcionan un espectro de absorción continuo. Esto debido a que existe un rango continuo de energías que se encuentran entre la banda inferior y superior [30]. Este espectro contrasta con el generado por átomos aislados, el cual consiste en líneas discretas.

Cuando el electrón deja la banda de valencia para saltar a la de conducción, deja un agujero en el estado inicial y un electrón en el estado final, lo que puede considerarse como la creación de un par electrón-hueco.

#### **3.2.4. Ancho de banda prohibido directo e indirecto**

Si se excita un electrón en la banda de valencia, este puede pasar a la banda de conducción mediante dos posibles maneras, el primer caso tratándose del band gap directo y el segundo del band gap indirecto. En la figura 5.3, se ven representados estos dos procesos mediante el diagrama E-k de un sólido, donde a) representa la banda prohibida directa y b) la banda prohibida indirecta. En el caso de la banda prohibida directa, el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia ocurren en el centro de la zona de Brillouin, donde  $k=0$ . Mientras que, para la banda prohibida indirecta, el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia ocurren en diferentes puntos de la zona de Brillouin, donde no sucede que  $k=0$  [30]. El gap indirecto y directo tienen consecuencias muy importantes para las propiedades ópticas.

Existe conservación de energía y del momentum cuando ocurre absorción directa, pero esto no sucede cuando se trata de absorción indirecta, puesto que para que el electrón salte a la banda de conducción, esta transición debe involucrar un fonón para conservar el momento, puesto que no es posible realizar este salto mediante la absorción de un fotón solo.

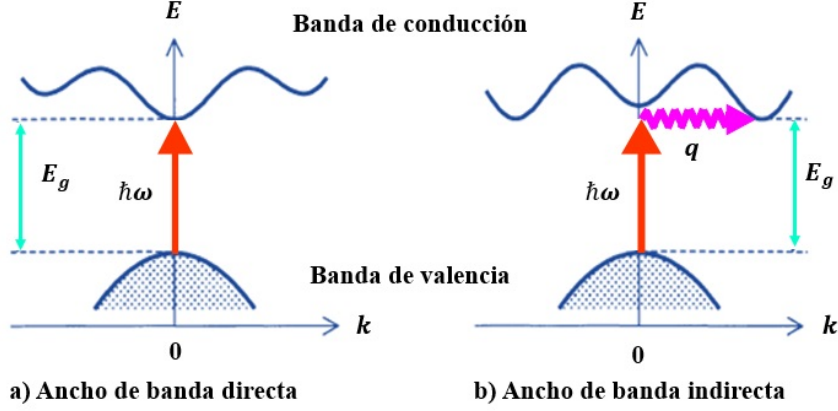


Figura 3.6: Transiciones interbanda en sólidos: (a) band gap directo, (b) band gap indirecto. La flecha vertical representa el proceso de absorción de fotones, mientras que la flecha ondulada en la parte (b) representa la absorción o emisión de un fonón.

### 3.2.5. Obtención de ancho de banda

La energía de la banda prohibida, o anchi de banda prohibida, generalmente se determina a partir de espectros de reflectancia difusa, por lo que los espectros de absorción de las muestras tratadas en esta tesis fueron obtenidos a partir de la reflectancia medida. Para esto, se hizo uso de la teoría de Kubelka-Munk, que debe su nombre a P. Kubelka y F. Munk, quienes la presentaron en 1913 [31]. Esta teoría se basa en la absorción de la luz que viaja a través de una muestra y es válida para un tamaño de partícula similar o más pequeño que la longitud de onda incidente. Los espectros de reflectancia medidos pueden transformarse en los correspondientes espectros de absorción aplicando la función de Kubelka-Munk.

La ecuación de Kubelka-Munk en cualquier longitud de onda viene dada por la ecuación 3.14:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty) \quad (3.10)$$

Donde  $R_\infty$  es la reflectancia difusa,  $K$  y  $S$  los coeficientes de absorción y dispersión, respectivamente, y  $F(R_\infty)$  es la función de Kubelka-Munk.

Tauc, en 1966, propuso un método para estimar la energía de la banda prohibida de los semiconductores amorfos utilizando espectros de absorción óptica, el cual nos proporciona una relación entre el coeficiente de absorción y la energía  $E_g$  del band gap, que viene dada por la siguiente expresión:

$$\alpha \hbar \nu = A(\hbar \nu - E_g)^n \quad (3.11)$$

## CAPÍTULO 3. FUNDAMENTOS DE CARACTERIZACIÓN

### 3.3. LUMINISCENCIA

---

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción lineal,  $\nu$  es la frecuencia de la luz,  $\hbar$  la constante de Plank,  $A$  una constante y  $E_g$  es la energía de banda prohibida. Recordemos que existen dos maneras en que ocurren las transiciones de la banda de valencia a la de conducción, band gap directo e indirecto. La potencia del paréntesis,  $n$ , dependiendo de su valor determina si se trata de un semiconductor de banda directa o indirecta.

Por lo tanto, la relación del coeficiente de absorción con la energía de la banda prohibida para un semiconductor de banda directa está dada por la fórmula de Tauc cuando  $n = \frac{1}{2}$ , como se muestra en la ecuación 3.12.

$$(\alpha\hbar\nu)^2 = A(\hbar\nu - E_g) \quad (3.12)$$

Mientras que, para un semiconductor de banda indirecta, la fórmula de Tauc viene dada para  $n = 2$ , como se muestra en la ecuación 3.13.

$$(\alpha\hbar\nu)^{\frac{1}{2}} = A(\hbar\nu - E_g) \quad (3.13)$$

El coeficiente de absorción  $K$  es igual a  $2\alpha$  cuando la radiación incidente se dispersa de manera perfectamente difusa. En tal situación, la función Kubelka-Munk es proporcional al coeficiente de absorción  $\alpha$ , considerando el coeficiente de dispersión  $S$  como constante con respecto a la longitud de onda. Así, aplicando la ecuación 3.14, se obtiene la siguiente relación:

$$[F(R_\infty)\hbar\nu]^2 = A(\hbar\nu - E_g) \quad (3.14)$$

Se traza el gráfico  $(\alpha\hbar\nu)^2$  vs  $\hbar\nu$  y se extrae fácilmente la banda prohibida de energía de las muestras. Para esto, se selecciona la región del espectro en la cual la relación entre estas variables es lineal (línea recta en el espectro), se calcula la ecuación de la recta, se resuelve para  $y = 0$  y el valor obtenido corresponde al del ancho de banda prohibido [32]. Este procedimiento se aplica para obtener el ancho de banda prohibido de ambos casos, directo e indirecto.

### 3.3. Luminiscencia

#### 3.3.1. ¿Qué es la luminiscencia?

Durante muchos años los fenómenos luminosos han llamado la curiosidad de innumerables personas, en especial aquellos que emiten luz sin razón aparente o animales que resplandecen luz, como las luciérnagas. Dichos fenómenos crearon leyendas y supersticiones al no tener una justificación de por qué ocurrían.

El español Nicolás Monarde, en 1565, escribió acerca del color azul intenso que emitía un extracto acuoso de una madera. La luz azul intensa fue identificada como emisión luminiscente hasta 1852, por George Stokes, quien utilizando filtros y prismas demostró que la luz incidente de una región espectral era absorbida, transformada y emitida por la solución en forma de una luz azul de mayor longitud de onda. Stokes observó que, si dejaba de incidir luz blanca en el

### CAPÍTULO 3. FUNDAMENTOS DE CARACTERIZACIÓN

#### 3.3. LUMINISCENCIA

extracto, este dejaba de emitir luz instantáneamente, por lo que llamo a este fenómeno fluorescencia.

En 1603, Vincenzo Cascariolo observó que polvos de barita natural (sulfato de bario) con carbón brillaban durante horas en la oscuridad después de exponerse a la luz solar durante el día. A partir de estos reportes, se designó como fosforescentes a las sustancias que brillaban durante mucho tiempo después de ser excitadas por radiación.

En 1888, el químico alemán Eilhard Wiedemann introdujo el término luminiscencia para abarcar los fenómenos de fluorescencia y fosforescencia y lo definió como todos los fenómenos luminosos no causados por cambios de temperaturas.

Actualmente se sabe que la luminiscencia producida por un sólido es el proceso por el cual este emite radiación, en exceso de la radiación térmica, en la región del ultravioleta al visible del espectro electromagnético como consecuencia de una absorción de radiación debida a una previa excitación, que es necesaria para que esto suceda [33].

La luminiscencia se puede clasificar dependiendo de la fuente de radiación con la que es excitada una muestra, otorgándole diferentes nombres dependiendo de esta, tales como:

- Fotoluminiscencia: cuando la excitación ocurre con fotones
- Catodoluminiscencia: Los rayos catódicos o electrones energéticos son los responsables de la excitación.
- Electroluminiscencia: Cuando la excitación ocurre por medio de un voltaje aplicado.
- Quimioluminiscencia: Una reacción química es la causante de la excitación de la sustancia.

La fotoluminiscencia es el fenómeno que trataremos en este trabajo. Además, la luminiscencia también puede ser clasificada de acuerdo al tiempo característico  $\tau$  que transcurre entre la excitación y la luminiscencia. Si este tiempo es tal que,  $\tau < 10^{-3}$  segundos, entonces el proceso es denominado fluorescencia y si se tiene que  $\tau > 10^{-3}$  segundos, el proceso luminiscente se llama fosforescencia, que es comúnmente vista en fósforos, los cuales son útiles para diseñar señalamientos viales.

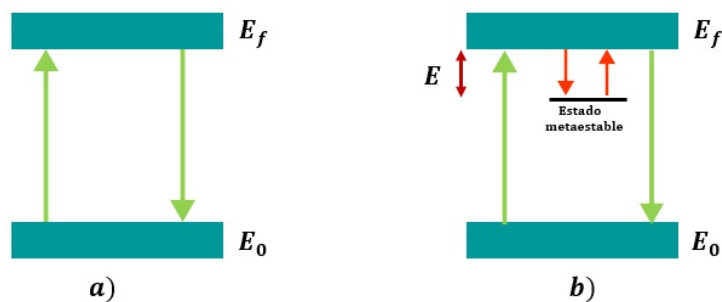


Figura 3.7: Representación gráfica de los procesos de fluorescencia y fosforescencia.

Así, el tiempo que emite luz un material fluorescente, es más corto en comparación al tiempo que emite luz un material fosforescente, en otras palabras, la fluorescencia es rápida y se presenta

mientras continué excitándose la muestra, en cambio, la fosforescencia se caracteriza por un retraso entre la absorción de la energía y la luminiscencia que es un poco más lenta y sigue observándose incluso después de que la fuente de excitación haya sido removida. Tales procesos son descritos en la figura 3.7, además, el tiempo de decaimiento es dependiente de la temperatura.

La presencia de estados metaestables o trampas localizadas en la banda de energía prohibida o gap son los responsables de que la luminiscencia sea persistente en el caso de fosforescencia. Puesto que el electrón, después de ser excitado y saltar a la banda de mayor energía, puede ser atrapado en la trampa donde permanece por un tiempo determinado hasta recibir la energía necesaria para ser excitado de nuevo a la banda de conducción y regresar a la banda de valencia emitiendo radiación [34].

### 3.3.2. Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia, como se mencionó anteriormente, es la luminiscencia producida por acción de la luz, donde siempre la radiación excitante es de menor longitud de onda que la radiación emitida. De hecho, esta es una razón de porque la mayoría de los fenómenos que conocemos de fotoluminiscencia en la vida corriente son causados por rayos ultravioleta. Los materiales fluorescentes pueden ser clasificados según el tipo de radiación que absorben, como las que absorben en el ultravioleta y las que absorben longitudes de onda más cortas que las del ultravioleta [35].

Para medir la emisión de radiación de las sustancias fluorescentes se hace uso de la espectroscopía de fotoluminiscencia (PL), siendo este un método de no-contacto, no destructivo que permite sondear la estructura electrónica de los materiales [39]. Existen diferentes términos que son usados para referirse a los instrumentos utilizados para medir la fluorescencia de una sustancia, como espectrofotómetro de fluorescencia, fluorómetro, espectrofluorómetro, espectrómetro de fluorescencia, fluorímetro, etc. Para obtener las mediciones de emisión de las muestras utilizadas en este trabajo, se utilizó un espectrofluorómetro modular de doble rejilla de excitación Flouolog FL3-22 (Jobin-Y von Horiba), este se empleó en modo de emisión de cara frontal y cuenta con una lámpara de Xenón de 450 Watts.

Esta técnica de caracterización, básicamente consiste en hacer incidir una determinada longitud de onda en la muestra, que es producida por una fuente de luz y medir la fluorescencia emitida [38]. El esquema de la figura 3.8 muestra un esquema sencillo de un espectrofluorómetro.

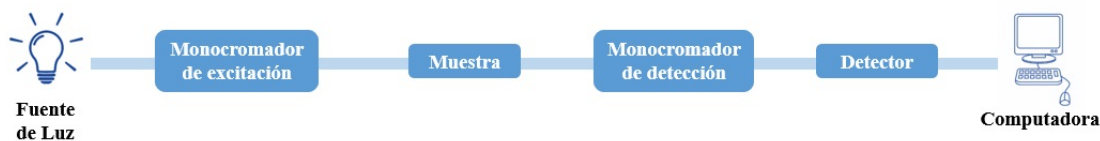


Figura 3.8: Esquema básico de un espectrofluorómetro.

La fuente de luz suele ser un rayo láser o una lámpara con un monocromador de excitación, un porta muestras donde se coloca el material en cuestión, un monocromador de detección al que le sigue un detector conectado a una computadora. El monocromador de emisión descompone la luz de la fuente para excitar la muestra a una longitud de onda específica, mientras que el monocromador de detección descompone la luz que emite la muestra para ser detectada. Mediante esta técnica, es posible obtener dos tipos de espectros: de emisión y de excitación.

### 3.3.3. Emisión y excitación

La emisión de radiación de un material se da cuando este es excitado por una fuente de luz, que en consecuencia absorbe dicha energía, provocando que los electrones que se encuentran en la banda de valencia salten a la banda de conducción, dejando un hueco en la BV, así, pasado un tiempo (dependiendo de si se trata de un fenómeno de fluorescencia o fosforescencia), los electrones regresan a su estado inicial (ocupando un hueco de la BV) debido al principio de exclusión Pauli.

En otras palabras, el proceso de fotoluminiscencia es en sí un proceso de creación y aniquilación de electrón-hueco que emite radiación al regresar los electrones excitados a su estado inicial. Además, la diferencia de energías entre el estado basal y el estado excitado determina la energía de la luz emitida por la muestra, que es siempre menor que el de la luz absorbida por el material.

Para obtener un espectro de emisión, se fija la longitud de onda de excitación y se mide la intensidad de luz emitida en diferentes longitudes de onda por medio de la exploración del monocromador de emisión. En el caso de la excitación se fija el monocromador de emisión en cualquier longitud de onda mientras que la longitud de onda de excitación se escanea en un cierto rango espectral [36].

### 3.3.4. Dopaje y transiciones electrónicas en lantánidos

A temperatura ambiente los electrones de una sustancia se encuentran en el estado de menor energía  $E_0$ , hasta que absorben un fotón correspondiente a longitudes de onda del espectro UV-Vis, por lo que este es excitado a un estado de energía mayor  $E_f$ . La diferencia entre estas dos energías,  $E_f - E_0$  corresponde a una transición electrónica. En otras palabras, las transiciones electrónicas son “saltos cuánticos”, es decir, son los cambios producidos en alguno de los cuatro números cuánticos que definen al electrón.

La energía que emite un electrón al regresar al estado basal en forma de fotones, es cuantizada, además, este cambia de un nivel de energía a otro de manera más rápida, que, en consecuencia, se obtiene un fenómeno discontinuo. Es posible analizar estas transiciones con la distribución de Poisson, desde el punto de vista estadístico y el tiempo de decaimiento se ajusta a una ecuación experimental.

El dopaje es el proceso intencional de agregar impurezas en un semiconductor con el propósito de realizar cambios en sus propiedades. A estas impurezas se les denomina dopantes. Mediante el dopaje es posible variar el número de electrones y huecos en semiconductores, por tanto, desde el enfoque óptico, puede cambiar sus propiedades ópticas como la absorción, emisión y excitación. La cantidad de iones dopantes dentro de la red es muy pequeña, por lo que estos no interactúan entre sí, sino que la interacción de los iones dopantes con el cristal que los contiene es alta y tiene un fuerte efecto en el espectro de este [36].

En la síntesis de  $Gd_2O_3:Er^{3+}$ , el erbio es el dopante del óxido de gadolinio. En teoría, este introduce una serie de niveles de energía dentro del ancho de banda prohibida de la matriz de óxido de gadolinio, produciendo la aparición de transiciones ópticas. En general, las tierras raras poseen una estrecha banda de emisión y absorción, por lo que suelen emplearse como impurezas.

La luminiscencia de los iones lantánidos se caracteriza por tener incompleto el orbital 4f, mismo que está protegido por los orbitales  $5s^2$  y  $5p^6$  que lo rodean. Las transiciones electrónicas de las tierras raras se dividen en tres tipos: transiciones 4f-4f intra-configuracionales en forma de líneas estrechas o agudas, transiciones 4f-5d en forma de bandas anchas y transiciones de transferencia (TC) de carga en forma de bandas anchas (metal-ligando, TCMLo ligando-metal, TCMLM).

### CAPÍTULO 3. FUNDAMENTOS DE CARACTERIZACIÓN

#### 3.3. LUMINISCENCIA

---

Las primeras, corresponden a transiciones prohibidas y el resto son permitidas (Hanninen & Harma, 2011). Las aplicaciones de materiales dopados (luminiscentes) con tierras raras son amplias, aunque tienen una importante aplicación en el área de la iluminación y pantallas [37].

En los iones lantánidos trivalentes<sup>1</sup> suelen presentarse las transiciones 4f-4f, por tanto, estos iones tienen una emisión luminiscente en la región visible del espectro electromagnético o en el infrarrojo cercano. En la figura 3.9 se puede observar el diagrama de Dieke que es utilizado para interpretar el espectro luminiscente y de absorción de los iones trivalentes (RE)<sup>3+</sup> (Rare Earth se refiere a cualquier lantánido) en cristales. El diagrama de niveles energéticos de Dieke, fue presentado en 1968 junto con otros colaboradores al haber realizado una serie de medidas espectrales sistemáticas a la matriz de LaCl<sub>3</sub>.

La separación energética entre dos niveles próximos, llamada energía de banda prohibida, está relacionada a la probabilidad de una emisión radiativa directa de un nivel excitado de energía de cualquier ion lantánido. Así, en el diagrama de Dieke, si el gap de los niveles energéticos es pequeño, entonces la desexcitación será no radiativa, en cambio, si los niveles de energía de gap son grandes, entonces se emitirá luz.

---

<sup>1</sup>Trivalente: se usa para expresar que se tiene una valencia de tres, la valencia determina la cantidad de enlaces químicos formados

CAPÍTULO 3. FUNDAMENTOS DE CARACTERIZACIÓN  
3.3. LUMINISCENCIA

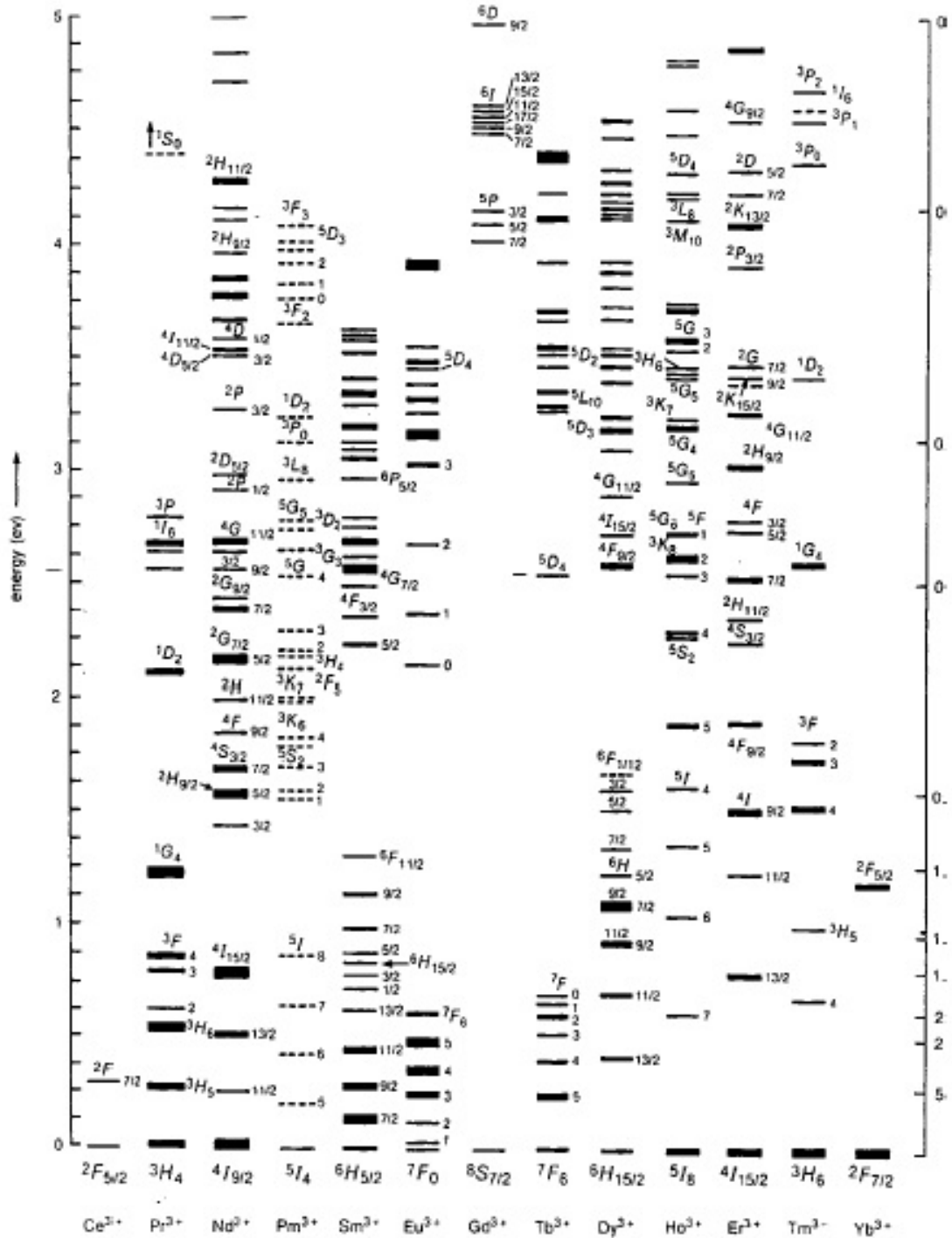


Figura 3.9: Diagrama de Dieke, con los niveles de energía observados para los iones trivalentes de tierras raras.



## Capítulo 4

# Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dopado con Er<sup>3+</sup>

### 4.1. Síntesis

Por medio del método Sol-Gel, se sintetizó Óxido de Gadolinio con incorporación de iones lantánidos de  $Er^{3+}$ , tal proceso se explicará en este capítulo, así como cuál fue la técnica para preparar el material y los pasos que se tomaron para formar los monolitos de  $Gd_2O_3$  y  $Gd_2O_3:Er^{3+}$ . Los cálculos que se realizaron para obtener las concentraciones molares de los precursores y reactivos se presentan a continuación.

Para calcular la masa en gramos de una sustancia en cuestión, se tiene que la masa en gramos es igual al producto de su peso molecular  $M$  (gr/mol) por el número de moles ( $n$ ):

$$m = Mn \quad (4.1)$$

La densidad de una sustancia es el coeficiente de la masa sobre el volumen ( $v$ ) de la sustancia:

$$\delta = \frac{M}{v} \quad (4.2)$$

La relación entre las ecuaciones 4.1 y 4.2 para calcular el número de moles del precursor viene dada por:

$$n = \frac{v\delta}{M} \quad (4.3)$$

Así, derivamos que:

$$v = \frac{Mn}{\delta} \quad (4.4)$$

## CAPÍTULO 4. $Gd_2O_3$ DOPADO CON $Er^{3+}$

### 4.1. SÍNTESIS

---

Donde la ecuación 4.4 representa el volumen para cada sustancia que se va a utilizar.

La síntesis de la matriz de Óxido de Gadolinio se llevó a cabo hidrolizando un mol de Acetilacetato de Gadolinio (III) hidratado ( $Gd_{(acac)_3} \cdot xH_2O$ ) con seis moles de agua ( $H_2O$ ), usando como solvente 16 moles de Isopropanol. El lantánido erbio es el dopante introducido en la matriz de óxido de Gadolinio, por lo que se utilizó Nitrato de Erbio (III) Pentahidratado  $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  del laboratorio Sigma Aldrich en cuatro concentraciones. La relación molar que se trabajo fue de x moles de nitrato de erbio por mol de acetilacetato de gadolinio. Las masas molares de las sustancias en cuestión fueron obtenidas a partir de los cálculos antes mencionados y los resultados se presentan en la tabla 4.1.

|           | Reactivo      | Masa molar<br>[g/mol] | Relación<br>molar | Vaso A,<br>masa [g] | Vaso B,<br>masa [g] |
|-----------|---------------|-----------------------|-------------------|---------------------|---------------------|
| Precursor | Acetilacetato | 454.57                | 1                 | 0.0454              | -                   |
| Promotor  | Agua          | 18.015                | 6                 | -                   | 0.216               |
| Solvente  | Isopropanol   | 60.1                  | 16                | 0.4813              | 0.4813              |
| Dopante   | Nitrato de Er | 443.35                | X                 | -                   | X                   |

Tabla 4.1: Reactivos utilizados para la síntesis de  $Gd_2O_3:Er^{3+}$  y las relaciones molares empleadas.

Las muestras estudiadas en este trabajo constan de tres diferentes concentraciones de erbio, al 0.03 mol%, 0.05 mol% y al 0.07 mol%. La siguiente tabla muestra la masa de cada concentración de dopante usada en la síntesis de  $Gd_2O_3:Er^{3+}$ .

| Relación molar | Masa [g] |
|----------------|----------|
| 0              | 0        |
| 0.03           | 0.0133   |
| 0.05           | 0.0221   |
| 0.07           | 0.0310   |

Tabla 4.2: Relación molar de las concentraciones de dopante usadas en la síntesis de  $Gd_2O_3:Er^{3+}$ .

Se emplean dos vasos para elaborar dos soluciones y prepara el sol, uno se llamará A y el otro B, el vaso A contiene el precursor y el vaso A contiene al dopante. Para la preparación del vaso A se agregan ocho moles de isopropanol y un mol de acetilacetato de gadolinio, inmediatamente en el vaso B se añaden seis moles de agua, ocho moles de isopropanol y los moles correspondientes a la concentración del dopante que se esté tratando. Tal proceso se muestra en el diagrama de la figura 4.1.

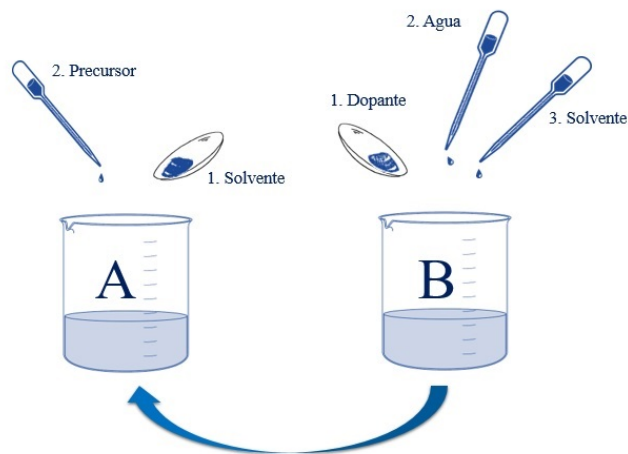


Figura 4.1: Se muestra el orden de los reactivos que se añaden a cada vaso, donde al vaso A se le vierte el vaso B.

Por último, se vierte el contenido del vaso B al vaso A, mezclando con cuidado para obtener el sol y así, dejarlo reposar con el objetivo de que empiece a formarse el gel. Ya que este se haya formado, el contenido resultante se deja envejecer durante una semana. Para la etapa del secado y densificación, se le dio un tratamiento térmico de rampa que se describe con mayor detalle en la gráfica 4.2.

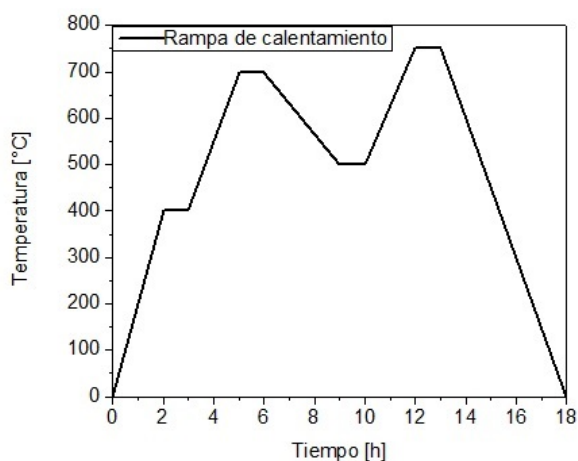


Figura 4.2: Rampa de calentamiento que se utilizó para tratar térmicamente a las muestras de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ .

Los monolitos obtenidos después del tratamiento térmico son compactados para formar pastillas y poder realizar las caracterizaciones correspondientes.



Figura 4.3: Muestras de Óxido de Gadolinio con incorporación de iones de Erblio en forma de pastillas.

En el caso de la caracterización estructural por difracción de rayos X, no se usan pastillas, sino que los monolitos son hechos polvo en un mortero para después colocarlos en la porta muestra, debido a que la caracterización DRX es en polvos.



Figura 4.4: Muestras en polvo de Óxido de Gadolinio con incorporación de iones de Erblio al 0.07 mol %, 0.05 mol % y al 0.03 mol %.

## Capítulo 5

# Caracterización y resultados

Las propiedades físicas del  $Gd_2O_3:Er^{3+}$  se obtienen a partir de las técnicas de caracterización. La caracterización estructural se realizó a través de la técnica de difracción de rayos X y la caracterización óptica fue obtenida a partir de espectroscopia UV-Vis. Además, del espectro de absorbancia se calculó el ancho de banda prohibido para cada una de las muestras.

En las siguientes secciones se detallan los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de Óxido de Gadolinio con incorporación de iones de Erblio trivalente.

### 5.1. Difracción de rayos X

El patrón de difracción de rayos X se obtuvo mediante el método de polvos, con el uso del difractómetro de rayos X BRUNKER Discover D8. Se analizaron muestras de Óxido de Gadolinio dopado con Erblio a tres porcentajes, 0.07 mol %, 0.05 mol %, 0.03 mol % y el óxido sin dopar. El estudio se realizó en el rango  $2\theta$  de  $20^\circ$ - $60^\circ$  con un paso de  $0.04^\circ$ , posteriormente los patrones obtenidos se compararon con los encontrados en JCPDF. Tales patrones se muestran en la figura 5.1.

Al comparar los patrones de difracción obtenidos con los de JCPDF, podemos verificar si el material previamente sintetizado logró obtener la estructura deseada, en este caso, la del óxido de gadolinio y el óxido dopado. El primer patrón de la figura 5.1, de arriba hacia abajo, corresponde al del Óxido de Gadolinio sin dopar, el cual coincidió con la ficha PDF 11-0604 de óxido de gadolinio, esta se encuentra en fase cristalina cubica con parámetro de red  $a = 10.81800$ .

Los difractogramas de  $Gd_2O_3:Er^{3+}$  al 0.07 mol % y 0.05 mol % concuerdan con la ficha PDF 89-3033 de Erblio, con red cristalina hexagonal y parámetro  $a = 3.55000$ . Finalmente, el patrón de difracción de  $Gd_2O_3:Er^{3+}$  al 0.03 mol % coincide con la ficha PDF 65-7248 de Erblio, con red cristalina hexagonal y parámetro  $a = 3.55880$ . En los tres difractogramas correspondientes a los óxidos dopados, se encontró la coincidencia de la ficha PDF 11-0604 de Óxido de Gadolinio.

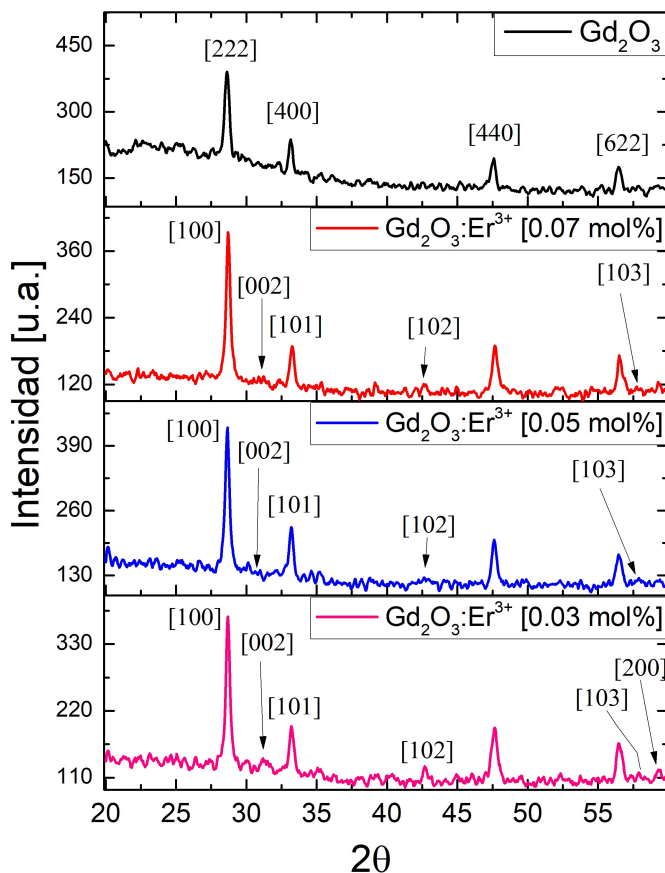


Figura 5.1: Patrón de difracción de rayos X de muestras en polvo de Óxido de Gadolinio con incorporación de iones de Erblio al 0.07 mol %, 0.05 mol % y al 0.03 mol %.

## 5.2. Absorción y ancho de banda

Los espectros de absorción de las muestras de  $Gd_2O_3$  y de  $Gd_2O_3:Er^{3+}$  obtenidos mediante la espectroscopia UV-Vis se presentan en la gráfica 5.2. En la misma gráfica se muestra una ampliación que contiene la región de máxima absorción de todas las muestras en el rango de 200nm a 253nm que corresponde a la región ultravioleta del espectro electromagnético.

La muestra dopada con erbio al 0.05 mol % presenta una mayor absorción que las demás en el rango de 200nm-253nm. Además, las cuatro muestras tienen otro rango de absorción de 253nm a 325nm. En el mismo rango se observan dos picos característicos que corresponden a las transiciones  $^6D_{9/2}$  y  $^6I_{9/2}$  del Gadolinio trivalente en 255nm y 276nm, respectivamente.

Las transiciones observadas en los espectros de absorción de las muestras dopadas presentan las dos transiciones del Óxido de Gadolinio y otras cuatro transiciones del lantánido Erblio, situadas en 367nm, 379nm, 490nm y 522nm, correspondientes a las transiciones  $^2G_{7/2}$ ,  $^2K_{9/2}$ ,  $^4F_{5/2}$  y  $^4F_{7/2}$ , respectivamente.

Debido a esto, todas las muestras presentan absorción en el rango de luz ultravioleta y las dopadas presentan absorción en 490nm, 522nm y en el rango de 550nm y 560nm que se encuentran

en el espectro visible.

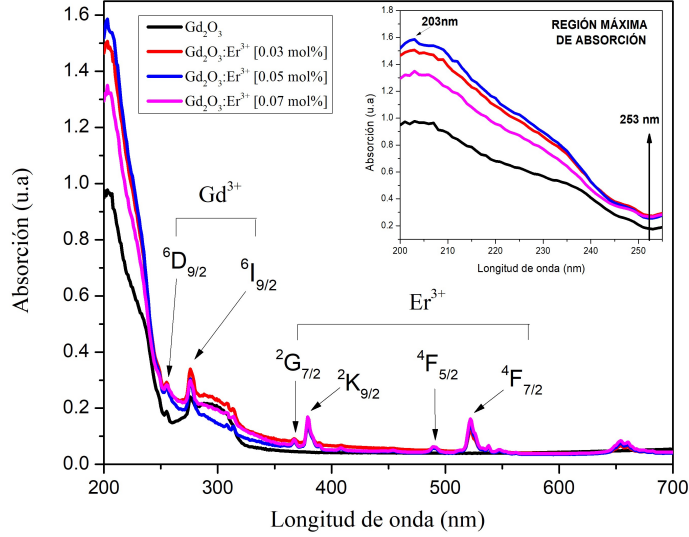


Figura 5.2: Espectros de absorción de  $Gd_2O_3:Er^{3+}$  y región de máxima absorción.

Usando el método de Kubelka Munk y la fórmula de Tauc, se logró obtener el gap directo e indirecto de las muestras. Las figuras 5.3 y 5.4 muestran graficas  $(\alpha\hbar\nu)^n$  vs  $\hbar\nu$ , con  $n = 1/2$  para el gap indirecto y  $n = 2$  para el caso del gap directo.

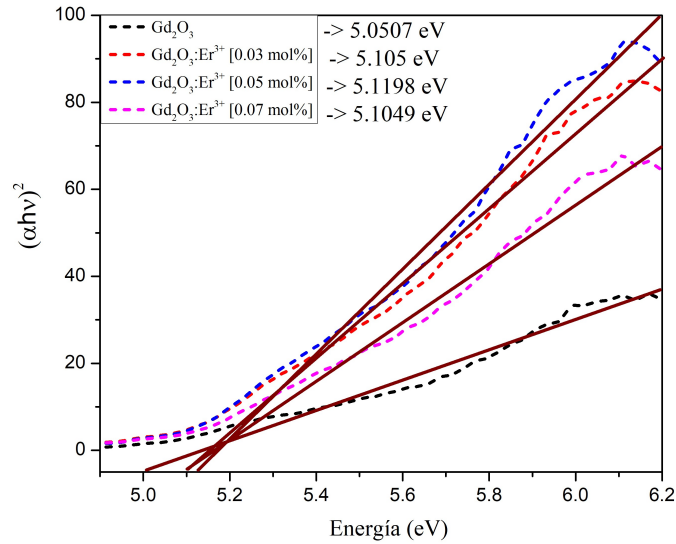


Figura 5.3: GAP directo del Óxido de Gadolinio con incorporación de iones de  $Er^{3+}$ .

En el gráfico de la figura 5.5, muestra los valores obtenidos para el ancho de banda prohibido ( $E_g$ ) directo e indirecto. En el caso del directo se observa una variación de gap entre las muestras menor a 0.1eV. Por otro lado, en el caso del gap indirecto se observa una variación entre estas menor a 0.2eV. Además, es fácil notar que el gap directo en todas las muestras es mayor que el gap indirecto de las mismas.

## CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN Y RESULTADOS

### 5.2. ABSORCIÓN Y ANCHO DE BANDA

El Óxido de Gadolinio con incorporación de iones de Erblio es un material de GAP indirecto, como se puede encontrar en la literatura, los hidróxidos y óxidos se caracterizan por una transición electrónica permitida indirecta [43] [44].

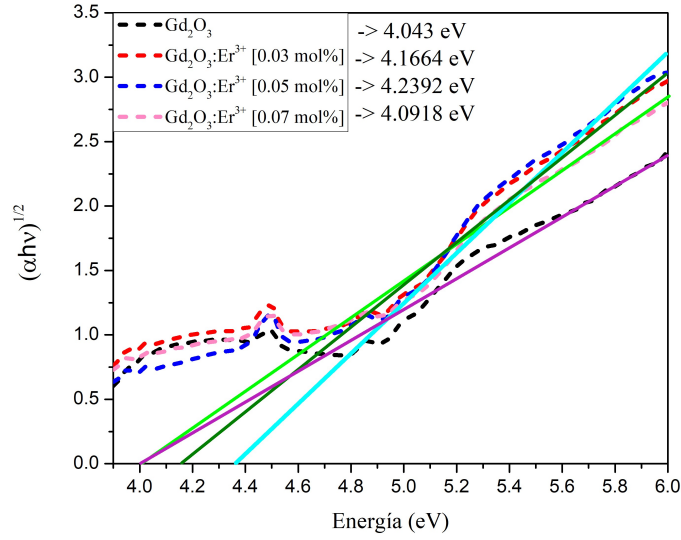


Figura 5.4: GAP indirecto del óxido de gadolinio con incorporación de iones de  $Er^{3+}$ .

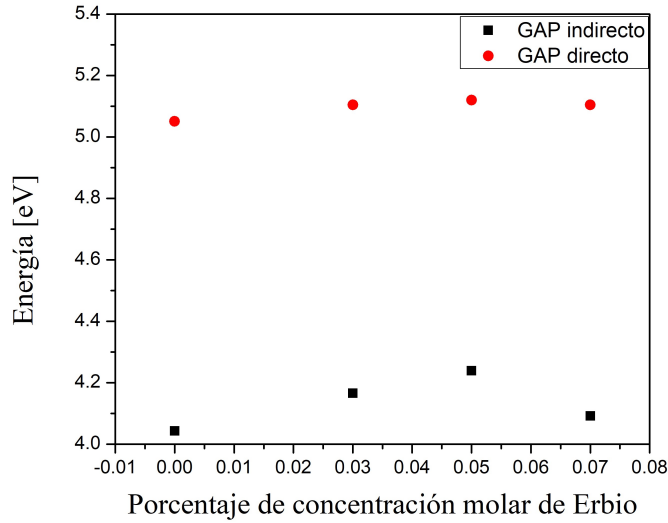


Figura 5.5: Ancho de banda prohibido con respecto al porcentaje de concentración molar de  $Er^{3+}$ .

### 5.3. Emisiones

Los espectros de emisión fueron obtenidos al excitar todas las muestras de Óxido de Gadolinio sin dopar y dopado con Erblio trivalente a siete diferentes longitudes de onda: 280 nm, 290 nm, 300 nm, 310 nm, 320 nm, 330 nm y 380 nm, obteniendo como resultado los espectros de las figuras 5.6-5.12.

Las muestras dopadas al 0.05 mol % de Erblio presentan una mayor emisión en comparación con las demás concentraciones al excitarlas a 280 nm, 290 nm, 300 nm, 310 nm y a 380 nm, aunque en la gráfica de la figura 5.8 no se tiene registro de la emisión de las muestras dopadas después de 590 nm y la muestra base presenta un pico con una intensidad significativa en 601 nm. Al excitar las muestras a 320 nm (fig:5.11), el Óxido de Gadolinio dopado al 0.03 mol % de Erblio presenta una mayor emisión que las demás muestras. En todos los espectros se muestra como la muestra base emite en menor intensidad que las muestras dopadas, esto debido a la incorporación del Erblio a la matriz de Óxido de Gadolinio, además, presenta picos de emisión en  $\lambda = 488$  nm, 543 nm, 601 nm.

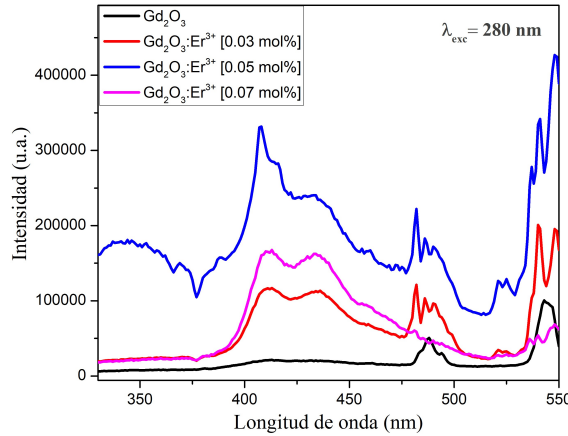


Figura 5.6: Espectro de emisión al excitar las muestras a 280 nm.

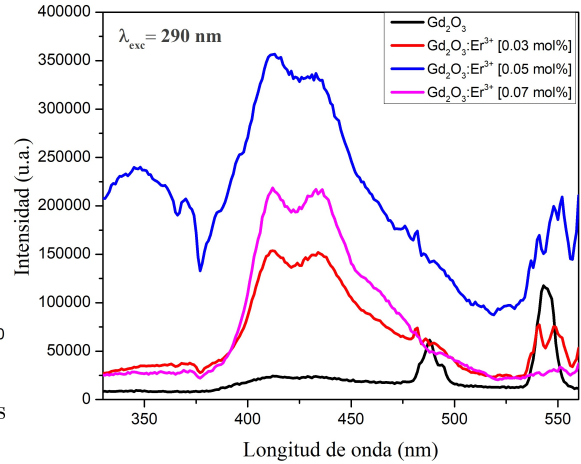


Figura 5.7: Espectro de emisión al excitar las muestras a 290 nm.

Los espectros de las figuras 5.6 y 5.7 se analizaron en los siguientes rangos de longitud de onda: 330 nm-550 nm y 330 nm-560 nm, respectivamente. En cuanto al rango analizado en las figuras 5.8, 5.9 y 5.11, este va de 340 nm a 620 nm, 600 nm y 620 nm, respectivamente. Finalmente, para las gráficas de las figuras 5.10 y 5.12, sus rangos analizados son 350 nm-640 nm y 410 nm-750 nm, respectivamente. Debido a esto, no podremos analizar todos los espectros en el mismo rango, aunque sí en el rango de 330 nm-550 nm, a excepción del espectro con  $\lambda_{exc} = 380$  nm.

Como se menciona anteriormente, la muestra a 0.05 mol % de erbio, en la mayoría de los espectros presenta la mayor intensidad de emisión, debido a esto, en las gráficas con  $\lambda_{exc} = 280$  nm, 290 nm, 300 nm se nota como en el rango de longitud de onda, 330 nm-375 nm, se muestra con una curva mas pronunciada de emisión que en las demás concentraciones de dopante.

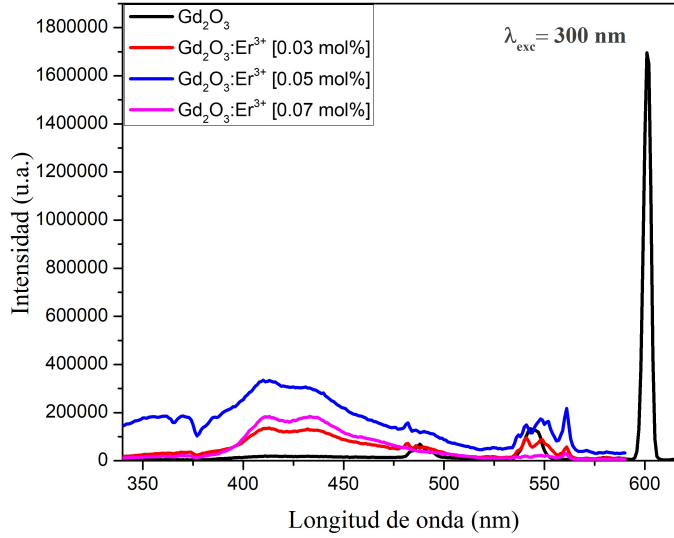


Figura 5.8: Espectro de emisión al excitar las muestras a 300 nm.

El comportamiento de las emisiones de los materiales dopados es similar en el rango de 400 nm a 450 nm en los espectros con  $\lambda_{exc} = 290$  nm, 300 nm, 320 nm. En los espectros de emisión de las figuras 5.6, 5.9 y 5.10, en el mismo rango, la muestra dopada al 0.05 mol% presenta un pico en 408 nm.

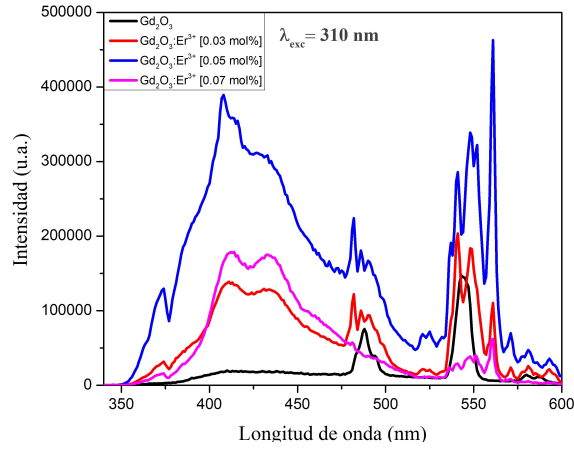


Figura 5.9: Espectro de emisión al excitar las muestras a 310 nm.

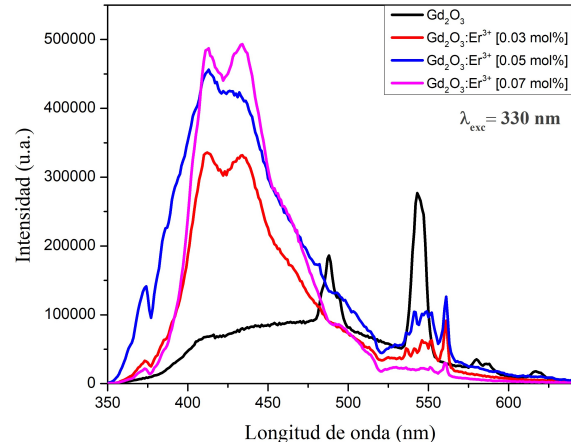


Figura 5.10: Espectro de emisión al excitar las muestras a 330 nm.

Los espectros de emisión con  $\lambda_{exc} = 280$  nm, 290 nm, 300 nm, 310 nm presentan picos de emisión en 482 nm, 486 nm y 490 nm para las muestras con 0.03 mol% y 0.05 mol% de dopante, curiosamente, al subir la concentración de Erblio, estos picos desaparecen, como se puede observar en dichos espectros para la muestra con 0.07 mol% de Erblio. Igualmente, estos picos son au-

## CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN Y RESULTADOS

### 5.3. EMISIONES

ses en los espectros de emisión para  $\lambda_{exc} = 320$  nm, 330 nm, 380 nm en todas las concentraciones.

En el rango de 520 nm a 575 nm las muestras presentan varios picos de emisión, algunos con notable mayor intensidad que otros. Para  $\lambda_{exc} = 280$  nm, 290 nm, 300 nm, los picos de menor intensidad se encuentran en 521 nm y 525 nm, seguidos de los de mayor intensidad en 541 nm, 548 nm y 561 nm, siendo de menor intensidad para la muestra con 0.07 mol% de dopante. Para  $\lambda_{exc} = 310$  nm, se presentan los picos antes mencionados y otros situados en 571 nm, 581 nm y 593 nm. Cuando  $\lambda_{exc} = 330$  nm, en los espectros se observan picos en 541 nm, 548 nm y 561 nm, solo para las muestras con 0.03 mol% y 0.05 mol% de Erblio. En el caso de los espectros de emisión para  $\lambda_{exc} = 320$  nm, solo se presentan picos de emisión en 541 nm, 548 nm y 561 nm, siendo estos ausentes en la muestra con 0.07 mol% de dopante. Finalmente, los espectros de emisión cuando  $\lambda_{exc} = 380$  nm presentan los mismos picos que cuando  $\lambda_{exc} = 310$  nm y otros más en 653 nm, 659 nm, 673 nm, 680 nm.

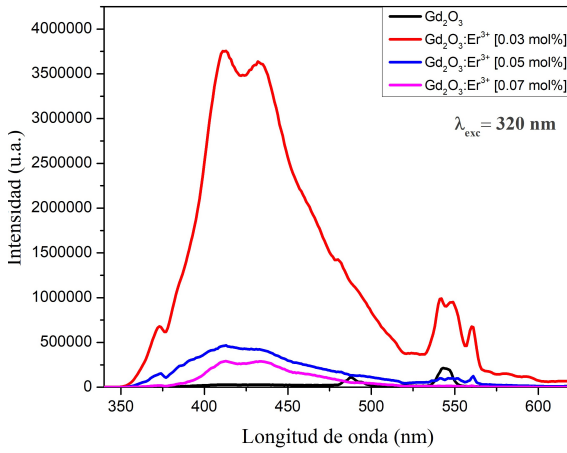


Figura 5.11: Espectro de emisión al excitar las muestras a 320 nm.

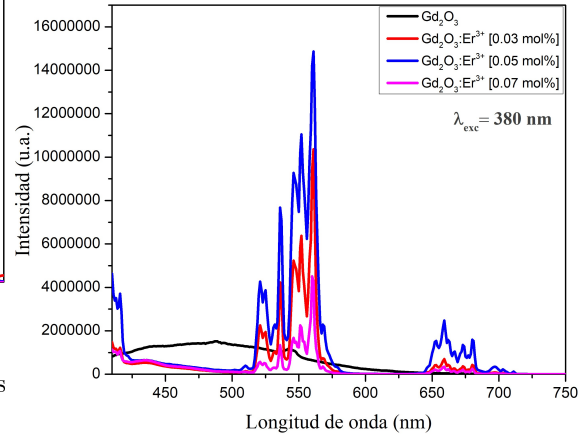


Figura 5.12: Espectro de emisión al excitar las muestras a 380 nm.

## 5.4. Transiciones electrónicas

De los espectros de emisión obtenidos, a partir de la tabla de Dieke 3.9, se lograron identificar transiciones electrónicas debidas al dopante,  $\text{Er}^{3+}$ . Las transiciones electrónicas del ion trivalente de Gadolinio,  $\text{Gd}^{3+}$ , se presentan a partir de 3.9 eV como lo indica la tabla de Dieke y el máximo de energía que se midió fue de 3.75 eV. Por esta razón, no se lograron identificar las transiciones de  $\text{Gd}^{3+}$  en los espectros de emisión de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  en ninguna concentración de dopante.

En las figuras 5.13 y 5.14, los espectros comprenden la región de 330 nm (3.75 eV) a 550 nm (2.25 eV), lo que es equivalente a parte de la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético. En estos tres espectros de emisión, primero se observa la transición  $^2H_{11/2}$  en el primer pico ubicado en 2.26 eV, seguido de las transiciones  $^4F_{7/2}$ ,  $^4F_{5/2}$ ,  $^4F_{3/2}$ ,  $^2H_{9/2}$ ,  $^4G_{11/2}$  y  $^2K_{15/2}$  ubicadas en 2.38 eV, 2.57 eV, 2.86 eV, 3.02 eV, 3.13 eV y 3.32 eV, respectivamente.

En el espectro de emisión a una excitación de 280 nm, a medida que la concentración de dopante aumenta, los picos de las transiciones  $^2H_{11/2}$ ,  $^4F_{7/2}$  y  $^4F_{5/2}$  disminuyen su intensidad, en especial las dos ultimas mencionadas, donde tales picos son poco notables en la gráfica correspondiente a la concentración equivalente a 0.07 mol% de Erblio. A una concentración molar de 0.05 mol% de  $\text{Er}^{3+}$ , la transición  $^4F_{3/2}$  es menos notoria en comparación a las demás concentraciones, además, se presenta una atenuación de la transición  $^2H_{9/2}$ .

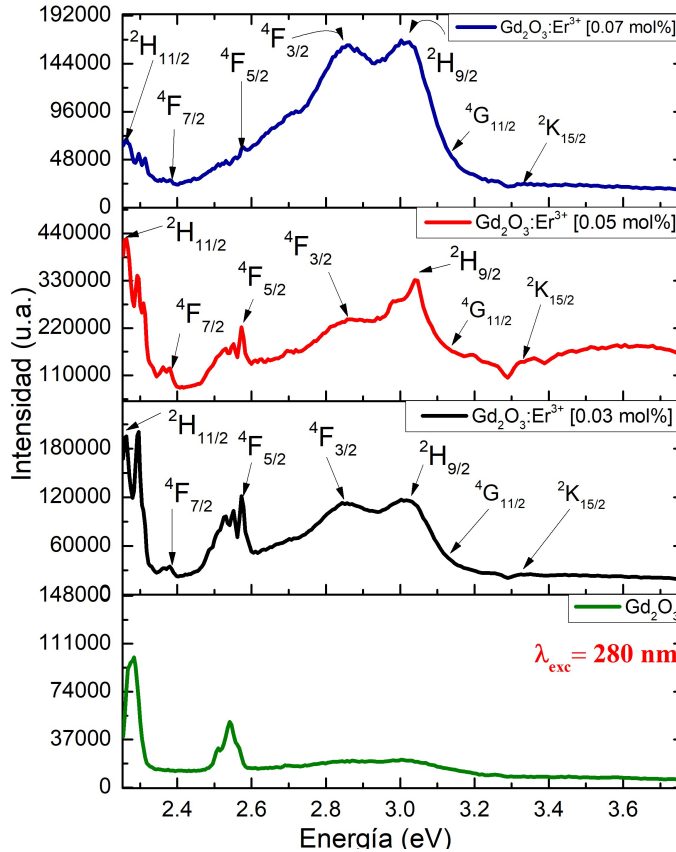


Figura 5.13: Transiciones electrónicas identificadas en los espectros de emisión al irradiar  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  y  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  a 280 nm.

## CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN Y RESULTADOS

### 5.4. TRANSICIONES ELECTRÓNICAS

La siguiente figura muestra el espectro de emisión a una excitación de 290 nm de las muestras de Óxido de Gadolinio sin dopar y dopadas, que de manera similar al caso anterior, los picos de las transiciones que se encuentran en el rango de 2.2 eV a 2.7 eV ( $^2H_{11/2}$ ,  $^4F_{7/2}$  y  $^4F_{5/2}$ ) se suavizan conforme la concentración de dopante aumenta.

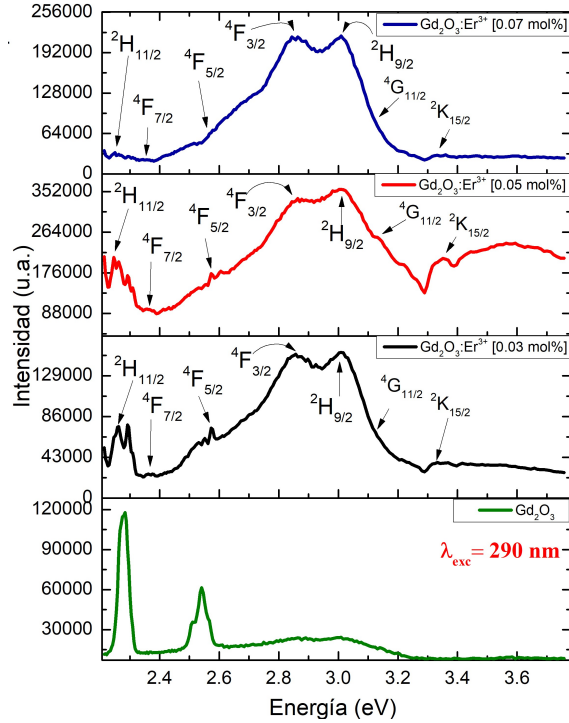


Figura 5.14: Transiciones electrónicas identificadas en los espectros de emisión al irradiar  $Gd_2O_3$  y  $Gd_2O_3:Er^{3+}$  a 290 nm.

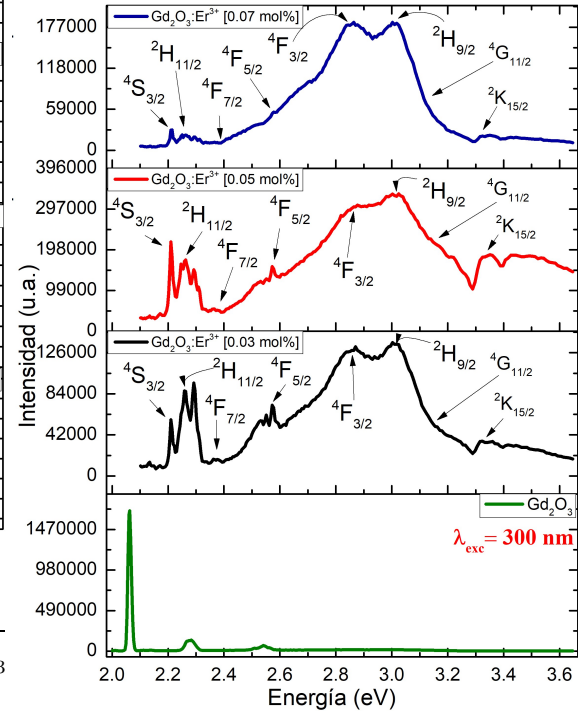


Figura 5.15: Transiciones electrónicas identificadas en los espectros de emisión al irradiar  $Gd_2O_3$  y  $Gd_2O_3:Er^{3+}$  a 300 nm.

Las figuras 5.15, 5.16 y 5.17 corresponden a los espectros de emisión de las muestras, al ser excitadas a 300 nm, 310 nm y 320 nm, respectivamente. Para el primero y el ultimo de los espectros mencionados, se analizaron en un rango de 2 eV (620 nm) a 2.29 eV (340 nm) y para el espectro de la figura 5.16, el rango fue de 2.06 eV (600 nm) a 2.29 eV (340 nm). Notemos que estos rangos de energía son, por poco, más amplios que los analizados en las gráficas anteriores. Debido a esto, las transiciones electrónicas identificadas en los espectros con  $\lambda_{exc} = 300$  nm, 310 nm, 320 nm, son las mismas que las identificadas en los espectros anteriores, más otra transición, ubicada en 2.18 eV, correspondiente a la transición  $^4S_{3/2}$ .

Las transiciones localizadas en los espectros de las figuras 5.15 y 5.16, se comportan de manera similar a las transiciones de las gráficas 5.13 y 5.14, puesto que los picos de las transiciones en la región de 2 eV a 2.7 eV se suavizan conforme la concentración de dopante aumenta.

En cuanto a la figura 5.17, la intensidad del pico de la transición  $^4S_{3/2}$ , disminuye a medida que aumenta la concentración de Erblio, al igual que la transición  $^2H_{11/2}$ . Las transiciones  $^4F_{7/2}$  y  $^4F_{5/2}$  no presentan picos pero se localizan donde se señala. Las transiciones restantes,

## CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN Y RESULTADOS

### 5.4. TRANSICIONES ELECTRÓNICAS

en las gráficas correspondientes a las concentraciones de Erblio al 0.03 mol% y 0.07 mol%, son semejantes entre sí. Sin embargo, en la gráfica roja (dopante al 0.05 mol%), la transición  ${}^2K_{15/2}$  aumenta su intensidad en comparación con las demás concentraciones.

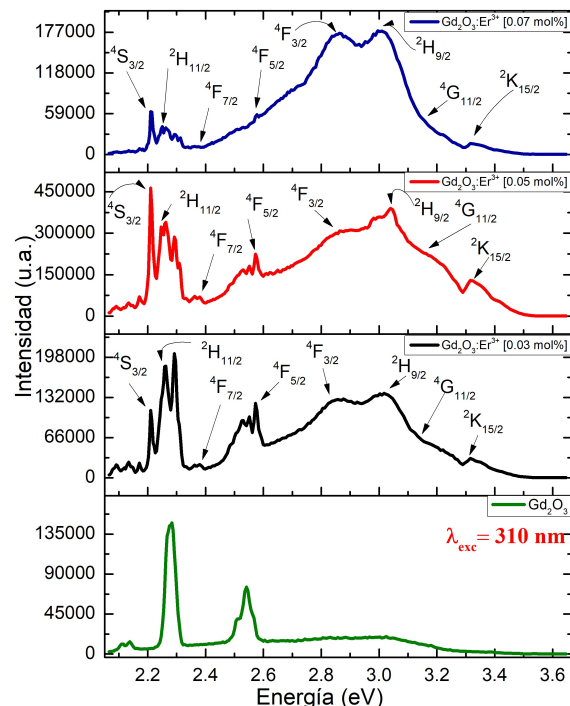


Figura 5.16: Transiciones electrónicas identificadas en los espectros de emisión al irradiar  $Gd_2O_3$  y  $Gd_2O_3:Er^{3+}$  a 310 nm.

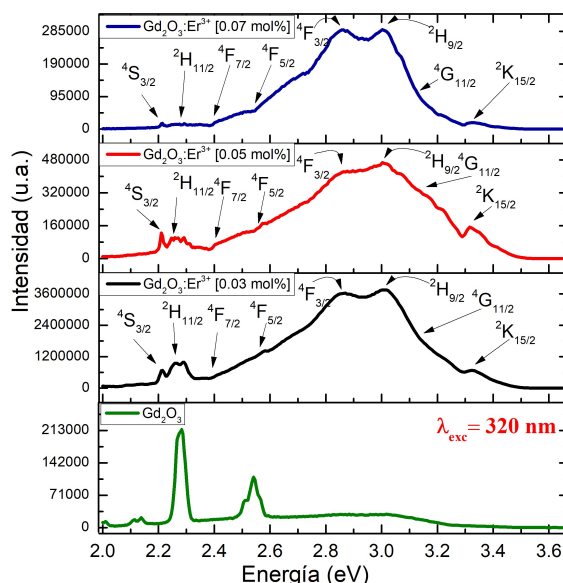


Figura 5.17: Transiciones electrónicas identificadas en los espectros de emisión al irradiar  $Gd_2O_3$  y  $Gd_2O_3:Er^{3+}$  a 320 nm.

Al excitar las muestras con una longitud de onda de 330 nm se tiene como resultado el espectro de emisión de la figura 5.18. Tal espectro comprende el rango de energía que va de 1.93 eV (640 nm) a 3.54 eV (350 nm). Debido a esto, además de las transiciones identificadas en el espectro de la figura 5.17, se presenta una transición adicional,  ${}^4F_{9/2}$ , ubicada en 1.81 eV, que como se muestra en el gráfico, no presenta un pico. La transición  ${}^4S_{3/2}$  sigue presentando un pico, al igual que en los espectros anteriores, aunque disminuye su intensidad conforme aumenta la concentración de Erblio. La transición  ${}^2H_{11/2}$  muestra un pequeño pico a una concentración de 0.03 mol% de Erblio que desaparece en la muestra con mayor concentración de dopante. Las transiciones  ${}^4F_{7/2}$  y  ${}^4F_{5/2}$  no presentan picos. En cuanto a las transiciones  ${}^4F_{3/2}$ ,  ${}^2H_{9/2}$ ,  ${}^4G_{11/2}$  y  ${}^2K_{15/2}$ , siguen presentando el mismo comportamiento que los espectros de emisión al excitar las muestras a 310 nm y 320 nm.

Por ultimo, las muestras se excitaron a una longitud de onda de 380 nm para obtener un espectro de emisión que se muestra en la figura 5.19. Tal espectro comprende un rango de energía que va de 1.65 eV (750 nm) a 3.02 eV (410 nm), de todos los espectros, este tiene el menor rango de energía medido. La transiciones identificadas son  ${}^4F_{9/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$ ,  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4F_{7/2}$ ,  ${}^4F_{5/2}$ ,  ${}^4F_{3/2}$  y  ${}^2H_{9/2}$ . En este caso, la primera transición mencionada, a diferencia del espectro con excitación a 330 nm, presenta un pequeño pico que aumenta su intensidad en la muestra con concentración

## CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN Y RESULTADOS

### 5.4. TRANSICIONES ELECTRÓNICAS

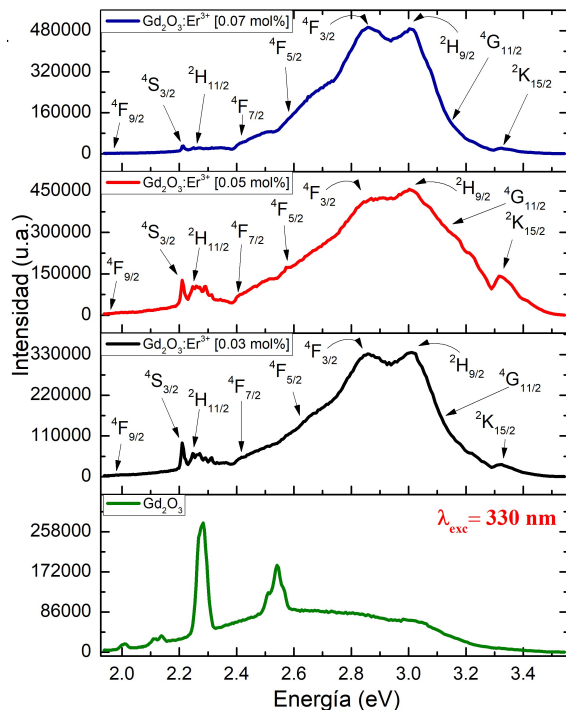


Figura 5.18: Transiciones electrónicas identificadas en los espectros de emisión al irradiar  $Gd_2O_3$  y  $Gd_2O_3:Er^{3+}$  a 330 nm.

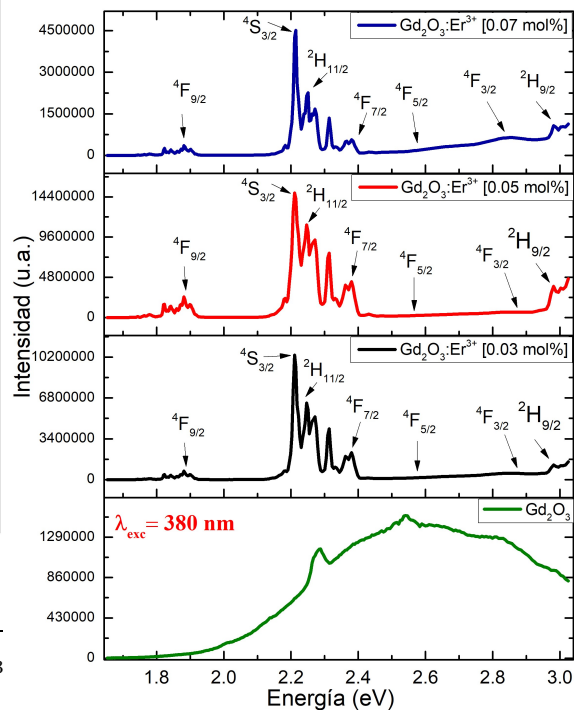


Figura 5.19: Transiciones electrónicas identificadas en los espectros de emisión al irradiar  $Gd_2O_3$  y  $Gd_2O_3:Er^{3+}$  a 380 nm.

de dopante al 0.05 mol %. Las transiciones  $^4S_{3/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4F_{7/2}$  y  $^4F_{9/2}$  presentan picos, siendo la primera quien tiene mayor intensidad. Las transiciones  $^4F_{5/2}$  y  $^4F_{3/2}$  no presentan picos en ninguna concentración de Erblio.



## Capítulo 6

# Conclusión

Se ha logrado preparar  $Gd_2O_3$  y  $Gd_2O_3:Er^{3+}$  dopado con Erblio trivalente a tres diferentes concentraciones, 0.03 mol %, 0.05 mol % y 0.07 mol %, mediante el método de sol-gel. Posteriormente, se logró la caracterización óptica y estructural de las muestras.

Los patrones DRX muestran que las muestras cristalizaron en una estructura cúbica típica de  $Gd_2O_3$  con un parámetro de red  $a = 10.81800$ . Lo que nos lleva a concluir que se puede sintetizar Óxido de Gadolinio a partir de Acetilacetato de Gadolinio, siendo esto conveniente, debido a lo fácil y rápido que resulta la técnica sol-gel para obtener materiales en forma de polvos sin usar catalizadores. Igualmente, los patrones de DRX muestran que se logró incorporar iones de Erblio usando Nitrato de Erblio (III) Pentahidratado a la matriz de Óxido de Gadolinio. Las muestras de  $Gd_2O_3:Er^{3+}$  al 0.05 mol % y 0.07 mol % de dopante, cristalizaron en una estructura hexagonal con un parámetro de red  $a = 3.55000$ . A una concentración de 0.03 mol %, el material cristalizó en una estructura hexagonal con un parámetro de red  $a = 3.55880$ . Las estructuras obtenidas concuerdan con los patrones de difracción de rayos X reportados en el artículo de Yu A Kuznetsova [42].

La máxima absorción que presentan las muestras (dopadas y sin dopante) se registró a 203 nm, es decir, en el espectro ultravioleta, aunque también absorben en 255 nm, en 276 nm y en el rango de 286 eV-322 eV, que de igual forma, se encuentra en el ultravioleta. Solo las muestras dopadas presentaron absorción, de nuevo, en la región ultravioleta, a 367 nm y 379 nm, siendo la segunda de menor intensidad. En la región visible, mostraron absorción a 490 nm, 522 nm y 661 nm, que corresponden a los colores azul claro, verde y naranja, respectivamente.

Los valores de ancho de banda prohibido indirecto obtenidos para los diferentes porcentajes de Erblio no varían de manera significativa, puesto que estos se encuentran en el rango de 5 eV a 5.1 eV, es decir, se comportan constantemente conforme aumenta el porcentaje de Erblio. En el caso del band gap directo, sucede algo similar, pues estos valores varían en el rango de 4 eV a 4.2 eV. El Óxido de Gadolinio con incorporación de iones de Erblio es un material de GAP indirecto, como se puede encontrar en la literatura, los hidróxidos y óxidos se caracterizan por una transición electrónica permitida indirecta.

Las muestras fueron excitadas a siete longitudes de onda diferentes, 280 nm, 290 nm, 300 nm, 310 nm, 320 nm, 330 nm y 380 nm para obtener los espectros de emisión. La muestra base demostró tener la menor intensidad de emisión en todos los espectros obtenidos, esto debido a la incorporación de los iones de erblio en la matriz de Óxido de Gadolinio. Además, presenta emisión en  $\lambda = 488$  nm, 543 nm, 601 nm, es decir, emite en parte del ultravioleta, verde y amarillo, respectivamente. Por otra parte, la muestra con 0.05 mol % de dopante presenta la mayor intensidad en la mayoría de los espectros de emisión. Conforme la concentración de

dopante en el Óxido de Gadolinio aumenta, el número de picos en los espectros de emisión de la muestra con mayor concentración de Erblio disminuyen, puesto que el rango de mayor emisión va de 375 nm a 520 nm, es decir, emite parte del espectro ultravioleta y azul del espectro visible.

El Óxido de Gadolinio con 0.05 mol % de Erblio emite en el rango de 330 nm-375 nm, que corresponde al espectro ultravioleta-azul, seguida de emisiones en los rangos: 375 nm-520 nm y 530 nm-570 nm, correspondientes al ultravioleta, azul y verde, respectivamente, para todas las longitudes de onda de excitación. Para  $\lambda_{exc} = 380$  nm, tal muestra presenta emisiones en los rangos de 410 nm-425 nm, 500 nm-575 nm y 540 nm-680 nm, que corresponden al azul, verde y amarillo, respectivamente.

En cuanto a las muestras con concentraciones de erbio al 0.03 mol %, tiene una mayor emisión que las demás concentraciones al excitarla con  $\lambda_{exc} = 320$  nm, en el rango de 350 nm-520 nm y 530 nm-570 nm, que corresponden a emisiones en ultravioleta-azul y verde. Esta muestra suele presentar un comportamiento similar al de la muestra con 0.05 mol % de dopante, a excepción del rango comprendido entre 330 nm-375 nm, pues aquí no se observa una curva tan pronunciada. Notemos que todas las muestras en todos los espectros de emisión, presentan su máximo de emisión en un rango de energía menor al de la energía correspondiente a la onda de excitación, aunque cabe resaltar que no se realizaron mediciones en una longitud de onda menor a la de  $\lambda_{exc}$  de cada espectro.

Se lograron identificar las transiciones que van de  $^2H_{11/2}$  a  $^4G_{11/2}$  y  $^2K_{15/2}$ , de la tabla de Dieke, para los espectros con  $\lambda_{exc} = 280$  nm, 290 nm. Para  $\lambda_{exc} = 300$  nm, 310 nm, 320 nm se lograron identificar las transiciones  $^4S_{3/2}$ - $^4G_{11/2}$  y  $^2K_{15/2}$ . En cuanto al espectro obtenido al irradiar las muestras a  $\lambda_{exc} = 330$  nm se identificaron las transiciones  $^4F_{9/2}$ - $^4G_{11/2}$  y  $^2K_{15/2}$ . Finalmente, para el espectro con  $\lambda_{exc} = 380$  nm, se identificaron  $^4F_{9/2}$ - $^2H_{9/2}$ .

# Bibliografía

- [1] ENRIQUE J. BARAN , *La fascinante historia del descubrimiento de las tierras raras*, Anales Acad. Nac. de Cs. Ex., Fís. y Nat., 68:85-105, 2016.
- [2] FARIDY P. G., DR. ARTURO O. P., Q.I. ISRAEL F. T. e ISRAEL F. T., *Conceptos y bibliografía sobre la fotoluminiscencia y procesos similares*, Puebla, 2004.
- [3] DIMITRIEV, Y., IVANOVA, YULIAY e IORDANOVA, R., *History of sol-gel science and technology*, J Univ Chem Technol Metallurgy. 43:181-192., 2008.
- [4] T.J. GRAHAM, *On the properties of silicic acid and other analogous substances*, Chem. Soc., 17:318, 1864.
- [5] CONTI DEL CASTILLO M., *Síntesis y propiedades ópticas de matrices de óxido de gadolinio con incorporaciones de terbio*, Tesis Licenciatura, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2020.
- [6] ROY, R., *Ceramics by the Solution-Sol-Gel Route*, American Association for the Advancement of Science, 238(4834):1664–1669, 1987.
- [7] HENCH, LARRY L. y WEST, JON K., *The sol-gel process*, Chemical Reviews, 90:33-72, 1990.
- [8] BRINKER J.C. y SCHERER G.W., *Sol gel science: the physics and chemistry of sol gel processing*, Academic Press, Boston, 1990.
- [9] E M RABINOVICH, J B MACCHESNEY, D W JOHNSON, J R SIMPSON, B W MEAGHER, F V DIMARCELLO, D L WOOD y E A SIGETY, *Sol-gel preparation of transparent silica glass*, Journal of Non-Crystalline Solids, 63:155-161, 1984.
- [10] KLEIN L., *Sol-gel optics processing and applications*, New York: Springer, 1994.
- [11] SPEIGHT JAMES G., *Mechanisms of Transformation-Reaction Mechanisms in Environmental Engineering, Analysis and Prediction*, Butterworth-Heinemann, 349-351, 2018.
- [12] FERNÁNDEZ H. J., *Desarrollo De Materiales Nanoestructurados “Dióxido De Titanio Dopado Con Oro (Au/TiO<sub>2</sub>)”, Para La Descomposición De Monóxido De Nitrógeno Y Metil Terbutileter, En Sistemas Fotocatalíticos*, Tesis de Doctorado, Centro De Investigación En Materiales Avanzados, 13-15, 2012.
- [13] RAMIREZ ZAYAS M. L., *Síntesis Por Sol-Gel Y Caracterización De Catalizadores Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> Para La Eliminación Del Óxido Nítrico*, Tesis de Licenciatura, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2005.
- [14] TREJO P., *Propiedades Ópticas De Material Híbrido SiO<sub>2</sub>:2,4-DStP*, Tesis de Licenciatura, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2014.

- [15] CARBALLO SUÁREZ y GALINDO V., *Estudio de los procesos sol-gel para la obtención de un aglutinante apropiado para el peletizado de Alúmina (Ensayos de una técnica de peletizado)*, Ingeniería e Investigación, 48:57-63. 2001.
- [16] ALEJANDRO CALVO SANTO-ROSA, *Análisis y Simulación Numérica del Proceso de Biodegradación por Hidrólisis de Biopolímeros en Aplicaciones Biomédicas*, <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/5275/fichero/PFC-ALEJANDRO+CALVO.pdf>, 2013.
- [17] ESTHER ENRÍQUEZ P., *Desarrollo de Recubrimientos Funcionales Obtenidos por Proceso Sol-Gel Basados en Sílice y Pártículas de Baja Dimensionalidad para Aplicaciones Industriales*, Tesis de Doctorado, Universidad Complutense de Madrid, 2013.
- [18] PRODUCCIÓN QUÍMICA UVM, *Reactivos químicos*, <https://sites.google.com/site/produccionquimicauvm/reactivos-quimicos>, 2011.
- [19] SARAH MOORE (MAGRITEK), *Preparation and Characterisation of Metal Acetylacetonate Complexes*, <https://magritek.com/wp-content/uploads/2020/03/Lab-Manual-Metal-acetylacetonate-Complexes-web.pdf>.
- [20] C. SANCHEZ, J. LIVAGE, M. HENRY AND F. BABONNEAU y F. BABONNEAU, *Chemical Modification of Alkoxide Precursors*, Journal of Non-Crystalline Solids, 100:65-76, 1988.
- [21] FARALDOS MARISOL, *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 100:65-76, 2011.
- [22] UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID - OPEN COURSE WARE, *Introducción a las técnicas de caracterización de materiales*, [http://ocw.uc3m.es/cursos-archivados/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Apuntes\\_Introduccion\\_a\\_las\\_Tecnicas\\_de\\_Caracterizacion.pdf](http://ocw.uc3m.es/cursos-archivados/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Apuntes_Introduccion_a_las_Tecnicas_de_Caracterizacion.pdf)
- [23] VITALIJ K. PECHARSKY y PETER Y. ZAVALIJ, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer, 2009.
- [24] P. P. EWALD, *Fifty Years of X-Ray Diffractions*, International Union Of Crystallography, 1962.
- [25] CARREÑO MARIA DEL CARMEN, *Estudio por Difracción de Rayos X de la Disminución de la Concerikacion de Metales en Solidos de Aguas Residuales Industriales*, Tesis Licenciatura, Instituto Tecnológico de Toluca, 1996.
- [26] C. GONZÁLEZ MARCO ANTONIO y Z. MONTAÑO LUIS MANUEL, *La espectroscopia y si tecnología: Un repaso historico y su importancia ára el siglo XXI*, Latin-American Journal of Physics Education, 9:13, 2015.
- [27] BENCOMO, SOLIBELLA, VILLAZANA, SERGIO, SALAS y BRUNO, *Diseño y construcción de un oxímetro de pulso*, INGENIERÍA UC, 23(2):162-171, 2016.
- [28] AUGUST, B., *Bestimmung der absorption des rothen lichts in farbigen flüssigkeiten*, Annalen der Physik und Chemie 162:78-88, 1852.
- [29] LAMBERT, J., *Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*, 1760.
- [30] MARK FOX., *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, 2001.

- [31] PATRYCJA MAKULA, MICHAŁ PACIA y WOJCIECH MACYK, *How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra*, The Journal of Physical Chemistry Letters, 9(23):6814-6817, 2018.
- [32] ABDULLAHI, SABIU & GÜNER, SADIK & KOSEOGU, YUKSEL & MUSA, IBRAHIM & ADAMU, BALA & ABDULHAMID, y MAHMUD, *Simple Method For The Determination of Band Gap of a Nanopowdered Sample Using Kubelka Munk Theory*, Journal of the Nigerian Association of Mathematical Physics, 35:241-246, 2016.
- [33] RUBIO JULIO, *Procesos luminiscentes en sólidos*, Ciencia, 37:169:184, 1986.
- [34] BORBÓN NUÑEZ HUGO, *Síntesis, Caracterización Termoluminiscente y Determinación de Parámetros Cinéticos de ZnO Tratado Térmicamente*, Tesis Maestría, Universidad de Sonora, 2010.
- [35] MARTIN SANCHEZ TERESA y MARTIN SANCHEZ MANUELA, *"LUZ FRÍA": trabajos experimentales sencillos*, Anales de la Real Sociedad Española de Química, 2001.
- [36] TREJO P., *Propiedades Ópticas de Tetraborato de Litio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) Impurificado con Iones de Manganeso ( $\text{Mn}^{2+}$ ) y Europio ( $\text{Eu}^{3+}$ )*, Tesis de Maestría, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2016.
- [37] KORA LU ROJAS BALDIVIA, *Materiales luminiscentes excitados en UV-Azul para producir luz blanca*, Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California, 2019.
- [38] MOLECULAR DEVICES), *Fluorescence*, <https://www.moleculardevices.com/technology/fluorescence#gref>, 2021.
- [39] S & S INGENIERIA, *Espectroscopía de luminiscencia*, <https://sysingenieria.co/28-fotoluminiscencia>, 2020.
- [40] NUPEX NUCLEAR PHYSICS EXPERIENCE, *¿Cómo se producen los rayos X?*, <http://www.nupecc.org/NUPEX/index.php?g=textcontent/nuclearapplications/xraymed&lang=es>, 2012.
- [41] BRITANNICA, *Max von Laue*, <https://www.britannica.com/biography/Max-von-Laue>.
- [42] YU A KUZNETSOVA1, A F ZATSEPIN1, V A PUSTOVAROV1, M A MASHKOVTSSEV1 y V N RYCHKOV1, *Energy transfer in Gd2O3:Er nanoparticles applying as a down-conversion layer for solar cell*, Journal of Physics: Conference Series, 917, 2017.
- [43] FENG CHEN, XIAO HONG ZHANG, XIAO DAN HU, WEI ZHANG, RONG ZENG, PEI DANG LIU y HAI QIAN ZHANG, *Synthesis and characteristics of nanorods of gadolinium hydroxide and gadolinium oxide*, Journal of Alloys and Compounds, 2016.
- [44] YU A KUZNETSOVA1 y A F ZATSEPIN1, *Optical properties and energy parameters of Gd2O3 and Gd2O3:Er nanoparticles*, Journal of Physics: Conference Series, 917, 2017.