



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE PUEBLA**
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

**Síntesis y Propiedades Ópticas de
Matrices de Óxido de Gadolinio
con Incorporaciones de Terbio**

Tesis Presentada al

Colegio de Física

como requisito para la obtención del grado de

Licenciado en Física

por

Maricuz Conti Del Castillo

asesorado por

Dr. Martín Rodolfo Palomino Merino

Puebla, Pue.

Agosto 2020

Síntesis y Propiedades Ópticas de Matrices de Óxido de Gadolinio con Incorporaciones de Terbio

Tesis

Conti Del Castillo

Palomino Merino

Título: Síntesis y Propiedades Ópticas de Matrices de Óxido de Gadolinio con Incorporaciones de Terbio.

Estudiante: Maricuz Conti Del Castillo

COMITÉ

Dr. José Eduardo Espinosa Rosales
Presidente

Dr. Ricardo Agustín Serrano
Secretario

Dr. Eduardo Moreno Barbosa
Vocal

Dr. Martin Rodolfo Palomino Merino
Asesor

Gracias

A todos los que me apoyaron y dieron una
palabra de aliento en esta travesía.

Índice general

1. Introducción	1
2. Síntesis de la matriz Gd_2O_3	3
2.1. Método Sol-Gel	3
2.1.1. Marco Histórico	3
2.1.2. Principios de operación (conceptos importantes)	4
2.1.3. Etapas del proceso sol-gel	8
2.1.4. Ventajas y desventajas del proceso	11
2.2. Parte experimental (síntesis de la matriz Gd_2O_3 dopado)	13
3. Técnicas de Caracterización	17
3.1. Difracción de Rayos X	17
3.1.1. Ley de Bragg	18
3.1.2. Difractómetro y Patrón de Difracción de Rayos X	19
3.2. Absorbancia	20
3.2.1. Espectroscopia UV-VIS	20
3.2.2. Ley de Beer-Lambert	21

3.2.3. Absorción y transiciones Interbanda	22
3.2.4. Ancho de banda prohibida Directo e Indirecto	23
3.2.5. Obtención del ancho de banda	24
3.3. Luminiscencia	25
3.3.1. Introducción	25
3.3.2. Fotoluminiscencia	26
3.3.3. Emisión	27
3.3.4. Transiciones electrónicas en lantánidos	27
4. Resultados y Discusión	31
4.1. DRX	31
4.2. Absorción y Ancho de banda	33
4.3. Transiciones electrónicas	36
4.4. Emisión	37
5. Conclusiones	39

Resumen

A partir de Acetilacetonato de Gadolinio se planteó la síntesis de Óxido de Gadolinio con incorporaciones de iones lantánidos de Tb^{3+} para depositarlo en forma de polvos. Posteriormente se caracterizaron ópticamente mediante espectroscopía UV-VIS y fotoluminiscencia. La caracterización estructural se hizo a través de Difracción de Rayos X. Del espectro de absorbancia se calculó el ancho de banda prohibido para cada una de las muestras y de los espectros de emisión se identificaron las transiciones electrónicas del ion.

Palabras Calve: *Lantánidos, Gadolinio, Terbio, DRX, Luminiscencia*

Capítulo 1

Introducción

A lo largo de la historia humana se ha tenido gran interés por animales, plantas y objetos que presentan fosforescencia o fluorescencia. Pólipos, luciérnagas, hongos y minerales son algunos de los ejemplos que podrían surgir en nuestra mente al mencionar estos fenómenos. La *luminiscencia* es la emisión de luz debida a la absorción de energía proveniente de una fuente; y es la responsable de estos fenómenos.

Los fósforos, en su mayoría compuestos orgánicos, son materiales luminiscentes ampliamente estudiados en forma de polvos o películas delgadas. Están formados por una matriz (Al_2O_3 , Y_2O_3 , SrY_2O_4 , etc.), que es principalmente un óxido metálico y uno o mas iones como impurezas. Los iones dentro de la matriz, que actúan como dopantes, son los que generan la luminiscencia del material; comúnmente se utilizan iones de metales de transición o de lantánidos.

En particular, los lantánidos o tierras raras son utilizados como impurezas debido a que poseen una banda estrecha de emisión y absorción. Esto da como resultado una alta pureza en el color emitido, es decir, la emisión queda definida en una región bien establecida del espectro electromagnético.

El Óxido de Gadolinio (Gd_2O_3) o Gadolinia, es un material utilizado en la fabricación de polvos fluorescentes, vidrio óptico especial y principalmente como agente de contraste para imágenes de resonancia magnética. En el área de investigación es ampliamente usado

como matriz para la incorporación de impurezas (Tb^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} , Dy^{3+} , etc.). Esto debido a su amplio ancho de banda prohibida que permite incorporar nuevos niveles de energía mediante los dopantes.

En este trabajo de tesis se sintetizaron muestras de Gd_2O_3 con impurificaciones de iones lantánidos de Tb^{3+} mediante el proceso Sol-Gel. Estas muestras fueron caracterizadas por Difracción de Rayos X, Fotoluminiscencia y Espectroscopia UV-VIS; las últimas dos para determinar sus propiedades ópticas tales como absorción y emisión.

Así mismo, este trabajo está estructurado de la siguiente manera. Primero se describe el proceso Sol-Gel y la síntesis de la matriz dopada. Después se presentan las técnicas de caracterización (Difracción de Rayos X, Absorbancia, Luminiscencia). Finalmente, los resultados obtenidos, su discusión y las conclusiones.

Capítulo 2

Síntesis de la matriz Gd_2O_3

2.1. Método Sol-Gel

2.1.1. Marco Histórico

La relación entre la estructura y las propiedades de materiales son el área de estudio de la ciencia de materiales. Al paso del tiempo, en esta rama se han desarrollado distintos métodos para la síntesis y caracterización de materiales. Uno de los métodos más utilizados e importantes en la producción de materiales es el proceso sol-gel.

A mediados del siglo XIX, Ebelmen y Graham elaboraban y estudiaban geles de sílice; ellos observaron que la hidrólisis del tetraetilortosilicato (TEOS) y $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, producen geles de SiO_2 bajo condiciones ácidas. Fue ahí donde se acuñó por primera vez el término *sol-gel*.^[15]

Algunas teorías consideraban al gel como un sol coagulado. Sin embargo, cuando Thomas Graham mostró que el agua en sílica gel se puede cambiar por solventes orgánicos; este argumento favoreció la teoría de que el gel consiste en una red de porosidades. Hurd C.B. mostró, en 1930, que la estructura de la red de geles de sílice debía consistir en un esqueleto polimérico de ácido silícico que encierra una fase líquida continua.

Samuel Stephens Kistler estaba interesado en la demostración de la existencia del

esqueleto sólido del gel y en el estudio de su estructura. Fue así, que en 1932 describió la primera síntesis de una forma de sílice altamente porosa (SiO_2), que denominó *aerogel*, secando supercríticamente el gel obtenido por policondensación hidrolítica de ácido silícico $[Si(OH)_4]$. [16]

A mediados del siglo XX, mineralogistas se interesaron en el uso de los soles y geles para la preparación de polvos homogéneos para su uso en estudios de equilibrio de fases. Roy R. y colaboradores, se dieron cuenta del potencial del método sol-gel para lograr niveles altos de homogeneidad química en geles coloidales. Sintetizaron un gran número de óxidos de Al, Si, Ti, Zr, etc., mismos que no era posible obtener mediante métodos tradicionales; popularizando así el método en la comunidad de la cerámica. [13]

En la industria de los combustibles nucleares utilizaron el método sol-gel para preparar pequeñas esferas radioactivas de óxidos que se empaquetaban en pilas de combustible para los reactores nucleares. Al utilizar este método, en vez de los métodos cerámicos convencionales, se evitó la generación de polvo peligroso y facilitó la formación de esferas. Este último se llevó a cabo mediante la dispersión del sol acuoso en un líquido orgánico hidrófobo, de modo que el sol se formaría en pequeñas gotas, cada una de las cuales harían posteriormente el gel. [1]

2.1.2. Principios de operación (conceptos importantes)

El proceso sol-gel es empleado en la síntesis de materiales cerámicos, vidrios y óxidos metálicos. Consiste en la preparación de una solución coloidal llamada sol, la gelación de sol y la remoción del solvente; para ser depositado en forma de monolitos, películas delgadas o polvos. A continuación, se proporcionan las definiciones de los conceptos sol, coloide y gel.

Un *sol* es una dispersión de partículas coloidales en un líquido; estas partículas se encuentran en una pequeña proporción con respecto al líquido.

Un *coloide* es una partícula sólida con diámetro de 1-100nm; en esta escala la fuerza gravitacional es despreciable y las interacciones entre coloides son dominadas por fuerzas de corto alcance, tales como atracciones de Van der Waals y cargas superficiales.

Un *gel* es una red rígida interconectada con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas cuya longitud promedio es más grande que un micrómetro. [1]

Para llevar a cabo el proceso sol-gel es necesario contar con sustancias específicas que tomaran el papel de precursores, solventes, dopantes y catalizadores. En las siguientes líneas se describen las sustancias de forma general y se mencionan las utilizadas en este trabajo.

Precursores

Los precursores son compuestos iniciadores para la preparación del coloide. Consisten en un metal o metaloide rodeado por varios ligandos. En el proceso sol-gel se emplean precursores inorgánicos como percloratos, nitratos, bisulfatos, bicarbonatos y cloruros; y, precursores orgánicos como acetatos, acetilacetatos y alcóxidos.

Los alcóxidos metálicos ($M(OR)_4$) son compuestos metal-orgánicos, los cuales tienen un ligando¹ orgánico anclado al átomo metálico. Los precursores alcóxidos tienen un grupo alcoxi, es decir, un ligando formado a partir de la remoción del protón en el ion OH de un alcohol; por ejemplo: metoxi (OCH_3), etoxi (OCH_2CH_3), butoxi ($O(CH_2)_3CH_3$). Esto alcóxidos son usualmente utilizados para la síntesis de óxidos metálicos.

Los acetilacetatos metálicos son complejos de coordinación derivados del anión acetilacetato ($C_5H_7O_2$) y iones metálicos, normalmente metales de transición. En otras palabras, son sustancias cuya estructura química consta de un átomo metálico en el centro rodeado por ligandos acetilacetato (acac). Típicamente ambos átomos de oxígeno se unen al metal para formar un anillo quelato² de seis miembros. Los complejos más simples tienen la fórmula $M(acac)_3$ y $M(acac)_2$. En este trabajo se utilizó Acetilacetato de Gadolinio (III) hidratado ($Gd(C_5H_7O_2)_3 \times 2H_2O$) del laboratorio Sigma Aldrich.

¹Ligando, es un ion o molécula que se une a un átomo de metal central para formar un complejo de coordinación.

²Quelato, del griego chele que significa *garra*; son complejos formados por la unión de un metal y un compuesto que contiene dos o más ligandos potenciales.

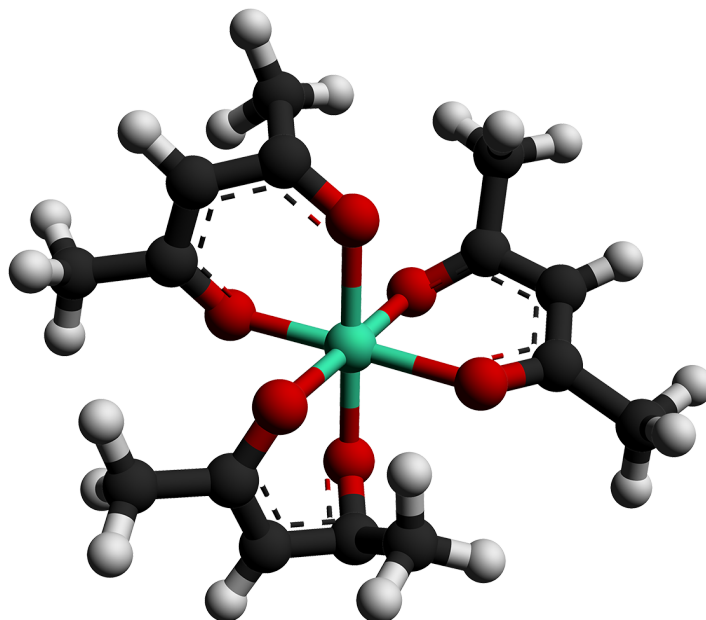


Figura 2.1: Representación molecular de Acetilacetonato de Gadolinio (III). Ejemplo de complejo de coordinación.

Solventes

Un disolvente o solvente es una sustancia química en la que se diluye otra sustancia diferente (sólida, líquida o gaseosa), llamada soluto, para formar una mezcla homogénea (o disolución). Se llama solvatación al proceso en el cual las moléculas del solvente interaccionan y rodean a las del soluto.

La disponibilidad de protones lábiles³ en el solvente determina si los aniones o cationes serán solvatados más fuertemente por puentes de hidrógeno; las moléculas de solvente unidas a átomos de hidrógeno de los iones reducen la actividad catalítica bajo condiciones ácidas o básicas, y de esta manera pueden favorecerse ya sea las reacciones de hidrólisis o las de condensación. [1] [2]

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.

³Lábil, se aplica al compuesto que se transforma con facilidad en otro más estable.

Dopantes

El dopante es una sustancia que se añade en pequeñas proporciones con el fin de provocar un cambio en las propiedades del material resultante.

El método sol-gel permite introducir fácilmente iones metálicos mezclando una solución que contenga al ion con el precursor durante el proceso de hidrólisis; de esa manera, en el proceso de gelificación, el ion quedara distribuido en el material.

Es común, para introducir iones dopantes, el uso de sales orgánicas e inorgánicas como cloruros, nitratos, acetatos y acetilacetatos; debe tomarse en cuenta que algunos de estos aniones son difíciles de eliminar y por tanto formaran parte también del material resultante.

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

Catalizadores

La catálisis es el proceso por el cual se aumenta la velocidad de una reacción química, debido a la participación de una sustancia llamada catalizador.

Algunas características de los catalizadores son:

1. No se modifica la masa del catalizador durante la reacción química.
2. Pequeñas cantidades de catalizador son suficientes para acelerar el proceso de grandes cantidades de reactantes.
3. Los catalizadores únicamente pueden modificar, aumentar o disminuir la velocidad de reacción, pero no pueden provocar la reacción.
4. Son específicos dependiendo la reacción a tratar. [16]

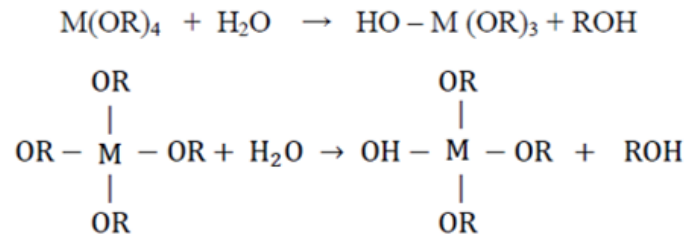
En este trabajo no se utilizaron catalizadores en el proceso de síntesis de la matriz Gd_2O_3 .

2.1.3. Etapas del proceso sol-gel

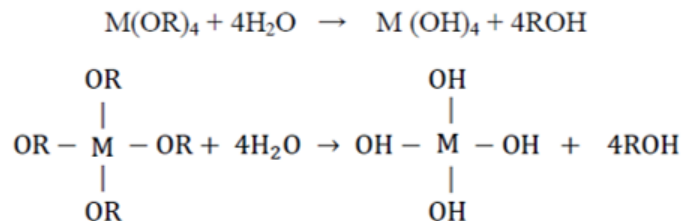
En los párrafos anteriores se habló de las sustancias que intervienen en el proceso sol-gel y las que se utilizaron en este trabajo. Ahora se procede a explicar las etapas de dicho proceso, que son: hidrólisis del precursor, condensación, gelificación, envejecimiento, secado y densificación [1]. Para ello, se utilizarán como base precursores alcóxidos, ya que son los más utilizados en el método sol-gel.

Hidrólisis

En el método sol-gel, se utiliza en gran manera precursores alcóxidos, esto debido a que los alcóxidos reaccionan fácilmente con agua. A esta reacción se le conoce como hidrólisis, ya que un ion hidroxilo es anclado al átomo metálico:

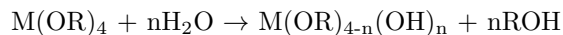


donde M es el átomo metálico, R representa un ligando (metil, CH_3 ; etil, C_2H_5 ; propil, C_3H_7 ; etc.), OR significa que es un grupo alcoxi y ROH es un alcohol. Dependiendo de la cantidad de agua agregada, la hidrólisis puede ser completa mediante el reemplazo de todos los grupos alcoxi (OR) por grupos OH:



Se nota que en la ecuación (1) la hidrólisis es incompleta, a comparación de la ec. (2) donde al agregar cuatro moléculas de agua, se pudo obtener una hidrólisis completa. En la práctica, pocas veces se obtiene una hidrólisis completa, es más común que el precursor

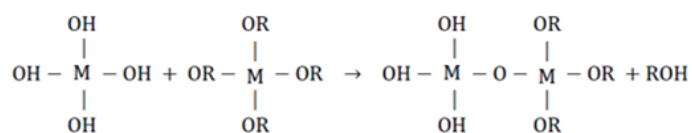
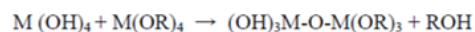
solo sea parcialmente hidrolizado:



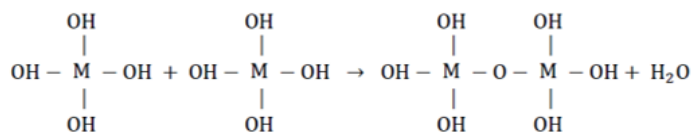
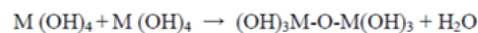
con n un número natural.

Condensación

Una vez que comienzan a aparecer los ligandos hidroxilo (OH), se inician las reacciones de condensación. Pueden llevarse a cabo dos tipos de reacciones para la formación de enlaces M-O-M. La primera reacción es alcoxilación, la cual se lleva a cabo cuando ligandos hidroxilo reaccionan con el precursor, promoviendo así la eliminación de moléculas de alcohol.



La segunda reacción de condensación, oxolación, se presenta cuando dos ligandos hidroxilo reaccionan para formar una molécula de agua:

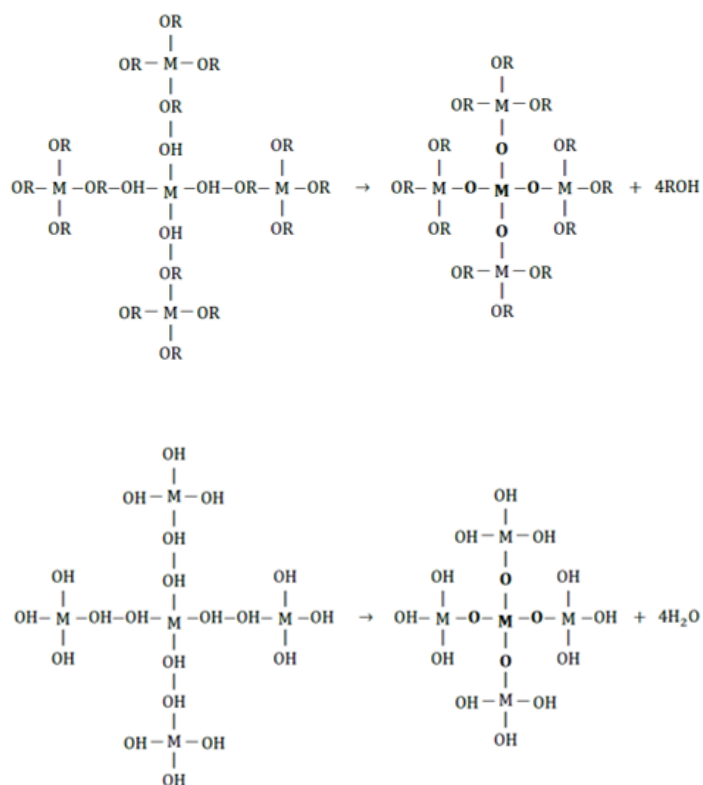


La condensación conduce al crecimiento de clusters⁴ que, en un principio coexisten con el sol y que poco a poco son atraídos hacia la formación de una red elástica continua rodeada de una fase líquida, es decir un gel.

⁴Clúster, es un conjunto de átomos o moléculas enlazados que tienen un tamaño intermedio entre una molécula y un sólido masivo.

Gelificación

Con el tiempo, las partículas coloidales forman una red tridimensional, llevando a cabo la formación de moléculas cada vez más grandes mediante procesos de polimerización:



En la etapa de gelificación, además de que continúan las reacciones de policondensación, la viscosidad incrementa en gran medida, obteniéndose un material que adopta la forma del recipiente o molde que lo contiene; o puede llevarse a cabo por evaporación rápida del solvente como ocurre en la formación de películas.

Envejecimiento

A esta etapa también se le conoce como sinéresis, e involucra mantener el gel por un periodo de tiempo, de horas a días, completamente inmerso en líquido. Durante el envejecimiento, la policondensación continúa, produciendo una disminución de la porosidad del gel, además de incrementar la resistencia del mismo. Para obtener una mayor resistencia a la fractura durante el secado, el gel deberá permanecer en envejecimiento el mayor tiempo

posible.

Secado

Una vez que se ha llevado a cabo la gelación, la fase líquida, constituida principalmente por el solvente, debe ser removida. Este proceso de secado consta de varias etapas; primero, el material sólido flexible se encoge de manera proporcional a la cantidad de líquido evaporado. Luego, el material se endurece lo suficiente como para no seguir con el encogimiento, por lo cual el solvente forma poros en el material al seguir con la evaporación. Por último, el líquido abandona el material únicamente por difusión de su vapor hacia la superficie.

Después de la remoción del solvente, el gel seco obtenido se llamará xerogel si el líquido es principalmente agua; empero si el líquido es a base de alcohol, el producto se denomina alcogel. Un gel seco se obtiene a temperaturas de entre 100 y 180 °C.

Densificación

Un gel seco todavía contiene una gran concentración de grupos hidroxilo quimisorbidos en la superficie de los poros. Un tratamiento térmico en un intervalo de temperatura entre 500-800°C elimina los grupos hidroxilo. No obstante, la temperatura para la obtención de la fase cristalina es diferente en la mayoría de los materiales cristalinos.

El tratamiento térmico de un gel a elevada temperatura reduce substancialmente el número de poros y su conectividad debido a la sinterización⁵ de la fase viscosa. La densidad de las partículas incrementa y la fracción de volumen de poros disminuye.

2.1.4. Ventajas y desventajas del proceso

El método sol-gel, como ya se mencionó, es uno de los procesos para síntesis de materiales más usados en el área de materiales. Su importancia radica en poseer mas ventajas que desventajas en su implementación.

⁵Sinterización, proceso térmico. Se calienta el gel por determinado tiempo y temperatura para producir la unión de partículas con ligaduras químicas fuertes y aumentar la resistencia.

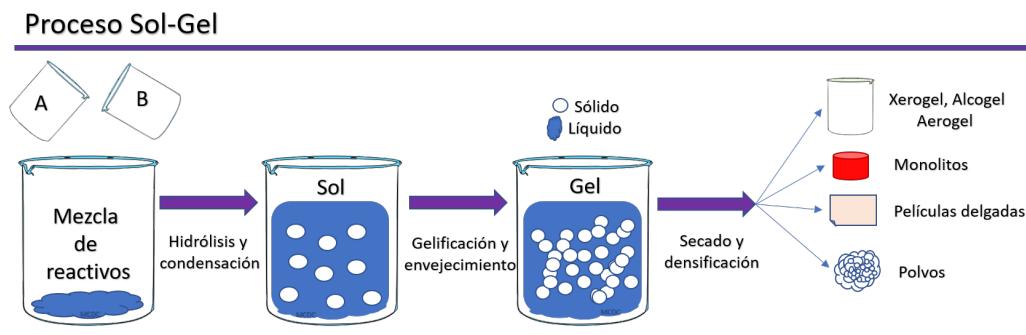


Figura 2.2: Resumen gráfico del Proceso Sol-Gel

Ventajas

- Los materiales obtenidos poseen gran homogeneidad.
- Ofrece la facilidad de introducir nuevos elementos a la red. (ventaja utilizada en este trabajo, ya que se desea modificar una matriz de Gd_2O_3 introduciendo iones de Terbio.)
- Pueden inducirse cambios en la estructura del material por medio de tratamiento térmico, es decir, el método es útil para la preparación tanto de materiales amorfos como cristalinos.
- La estructura y composición del material resultante pueden controlarse mediante las condiciones de reacción.
- Los precursores son fáciles de purificar.
- Se obtienen materiales de una alta pureza, ya que se parte de reactivos que son purificados fácilmente.
- No se requiere equipo sofisticado para la preparación.
- La preparación del material se lleva a cabo a temperatura ambiente.

Desventajas

- La mayoría de los precursores son de alto costo y por ende poco accesibles.
- El proceso de síntesis es muy tardado, esto debido al tiempo que se deje gelar y secar el material.

2.2. PARTE EXPERIMENTAL (SÍNTESIS DE LA MATRIZ Gd_2O_3 DOPADO)

- En los monolitos hay presencia de poros residuales.
- Presencia de grupos hidroxilo, que pueden eliminarse con tratamiento térmico.

2.2. Parte experimental (síntesis de la matriz Gd_2O_3 dopado)

La obtención de la matriz de óxido de Gadolinio dopado 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) y como solvente se usaron 16 moles de Isopropanol. Para introducir el ion Tb^{3+} se empleó Nitrato pentahidratado de Terbio (III) ($Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) en cuatro diferentes concentraciones; siendo la relación molar, x moles de nitrato de Terbio por mol de acetilacetato de Gadolinio.

Los cuadros 1 y 2 contienen las cantidades utilizadas de cada reactivo.

	Reactivo	Masa molar [g/mol]	Relación molar	Vaso A, masa [g]	Vaso B, masa [g]
Precursor	Acetilacetato	454.57	1	0.454	-
Promotor	Agua	18.015	6	-	0.216
Solvente	Isopropanol	60.1	16	0.4813	0.4813
Dopante	Nitrato de Tb	435.02	x	-	x

Cuadro 2.1: Relación molar y masa del dopante (ion Tb^{3+})

Relación molar	Masa [g]
0	0
0.03	0.0131
0.05	0.0217
0.07	0.0304

Cuadro 2.2: Relación molar y masa del dopante (ion Tb^{3+})

Para preparar el sol se elaboraron dos soluciones, en distintos vasos de precipitados, una que contiene al precursor (Vaso A) y otra que contiene al dopante (Vaso B). Posteriormente ambas son mezcladas y se obtiene el material deseado en forma de polvo. A continuación se describe el procedimiento.

En primer lugar, se prepara la solución del precursor (Vaso A); que contiene un mol de acetilacetato de Gadolinio y ocho moles de isopropanol. Luego, se prepara la solución

del dopante (Vaso B); este contiene seis moles de agua, ocho moles de isopropanol y x moles de nitrato de Terbio. Finalmente se vierte el Vaso B al Vaso A, se mezclan con delicadeza para obtener el sol y se deja reposar para que se produzca el gel. La figura 2.3 ilustra el proceso.

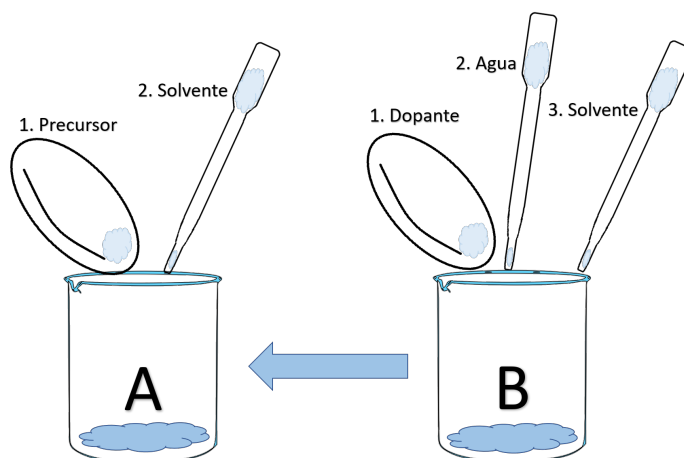


Figura 2.3: Orden de los reactivos en los vasos A y B. Posteriormente se mezclan para formar el sol.

Una vez formado el gel, éste se dejó envejecer durante una semana. Después en la etapa de secado y densificación, se le dio tratamiento térmico a las muestras, usando la rampa de calentamiento mostrada en la figura 2.4.

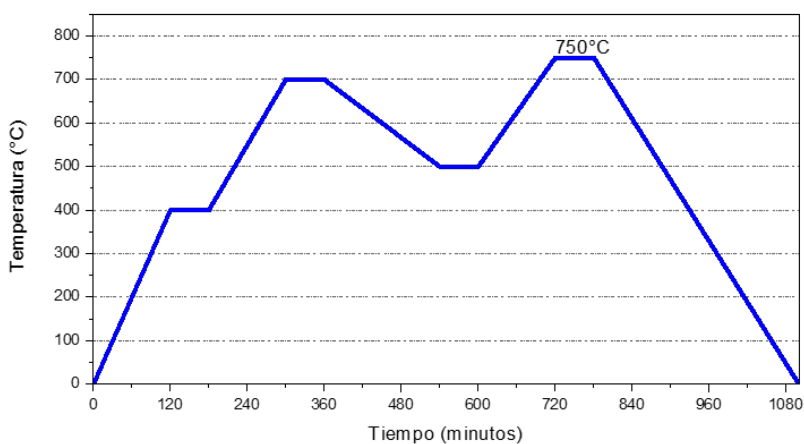


Figura 2.4: Rampa de calentamiento.

Cabe mencionar que antes del tratamiento térmico las muestras obtenidas eran polvos blanquecinos y después de ello éstas cambiaron a una tonalidad marrón anaranjado. Para

2.2. PARTE EXPERIMENTAL (SÍNTESIS DE LA MATRIZ Gd_2O_3 DOPADO)

su posterior caracterización, los polvos (muestras de $Gd_2O_3:Tb^{3+}$) se compactaron en forma de pastillas.

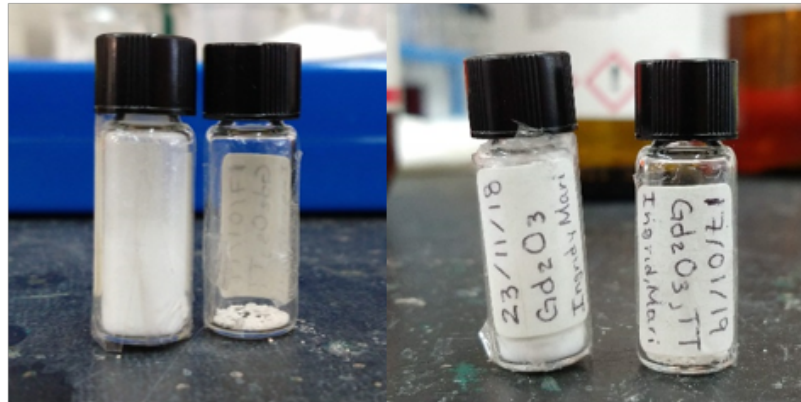


Figura 2.5: Muestras de $Gd_2O_3:Tb^{3+}$

Capítulo 3

Técnicas de Caracterización

Caracterizar un material se refiere a identificar las propiedades que este posee ya sean estructurales, ópticas, entre otras. En este trabajo se realizó la caracterización estructural, de la matriz de Óxido de Gadolinio, por medio de Difracción de Rayos X; además las propiedades ópticas se obtuvieron mediante las espectroscopías UV-VIS y fotoluminiscencia. En las secciones que siguen se detalla cada una de estas técnicas.

3.1. Difracción de Rayos X

La Difracción de Rayos X, DRX (*o XRD por sus siglas en inglés*), es una técnica de caracterización estructural, no destructiva, ampliamente utilizada en la ciencia de materiales. Se utiliza un difractómetro para obtener un patrón de difracción, el cual sirve para determinar si un material es amorfo o cristalino; las fases presentes en el material, así como los niveles de concentración de estas; y los parámetros de red (de la celda unitaria).

En 1895, W.C. Röntgen descubrió una radiación electromagnética de alta energía, cuya longitud de onda se extiende en el rango de 0.03 a 3 nanómetros; denominada rayos X. En el espectro electromagnético, los rayos X se localizan entre los rayos gamma y el ultravioleta, estos son de longitud de onda corta y su energía va de los 100eV a los 200keV. [6]

En la estructura de la materia, las distancias interatómicas son de 0.1nm (es decir 1Å

angstrom) aproximadamente, estas se encuentran dentro del rango de longitud de onda de los rayos X. Al interaccionar rayos X y materia se experimenta el fenómeno de difracción (desviación de la propagación de un frente de onda), del cual se obtiene un patrón, de difracción, que proporciona información sobre la materia.

El primer patrón de difracción de un cristal fue obtenido por M. T. F. von Laue en 1912, dos años después fue galardonado con un premio Nobel por este descubrimiento. En 1913, William Henry Bragg y Lawrence Bragg desarrollaron la ley que lleva su nombre; esta permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un cristal (arreglo periódico de átomos).

3.1.1. Ley de Bragg

La ley de Bragg, como se mencionó anteriormente, fue deducida por el físico inglés Sir William Henry Bragg y su hijo Sir W. Lawrence Bragg, en 1913. En 1915, los Bragg obtuvieron el premio Nobel en física por la determinación de las estructuras cristalinas del NaCl, ZnS y del diamante. Esta ley explica que la difracción de rayos X se produce por la interferencia constructiva de ondas dispersadas por la sucesión de redes planas en un cristal.

En la descripción de Bragg, se considera un sólido cristalino con una temperatura lo suficientemente baja para hacer que los átomos de la estructura permanezcan fijos. Además, usando como referencia la figura 3.1, sean λ la longitud de onda de los rayos X y d la distancia entre dos planos consecutivos.

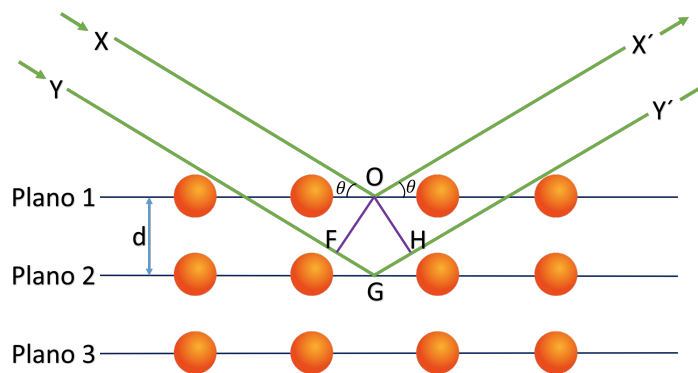


Figura 3.1: Ley de Bragg. Representación de los rayos incidentes y difractados en la red cristalina

Los rayos, X y Y, inciden en la red cristalina formando un ángulo θ con su respectivo plano de incidencia, posteriormente estos son difractados. Los rayos difractados por planos adyacentes estarán en fase si la diferencia de trayectoria es igual a un múltiplo entero positivo (n) de su longitud de onda

$$n\lambda = FG + GH \quad (3.1)$$

Además, se deduce fácilmente que

$$FG = GH = d \sin \theta \quad (3.2)$$

así, considerando las direcciones de los rayos que proporcionan interferencia constructiva, se obtiene la Ley de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.3)$$

En general, λ y d están sujetos a las condiciones experimentales. Teniendo en cuenta que la relación de Bragg predice los valores de θ para los cuales la difracción es posible, esta no ocurre si $n\lambda/2d > 1$ o si la longitud de onda es más grande que la distancia entre planos consecutivos.

3.1.2. Difractómetro y Patrón de Difracción de Rayos X

Un difractómetro incluye una fuente monocromática de rayos X, un porta-muestra y un detector; colocados sobre un goniómetro¹. Se incluye también un monocromador, rejillas divergentes y colimadores. El equipo, es controlado por computadora y cuenta con una base de datos para la identificación de compuestos.

Se denomina *patrón de difracción* al conjunto de picos, con intensidades propias en aquellos ángulos que correspondan a los diferentes planos atómicos del material. Todo

¹goniómetro: instrumento en forma de semicírculo o círculo graduado en 180° o 360°, utilizado para medir o construir ángulos.

sólido cristalino posee un patrón de difracción de rayos x propio. El patrón de difracción para la identificación de un material desconocido es equivalente a las huellas dactilares de un ser humano.

En la elaboración de esta tesis se utilizó un difractómetro de rayos X BRUKER Discover D8, mediante el método de polvos, para obtener los patrones de difracción de las muestras de Gd_2O_3 dopadas y sin dopar (blanco). En el método de polvos, se requiere de una distribución aleatoria de los pequeños cristales que componen el polvo, para obtener todas las orientaciones posibles de los diferentes planos atómicos del material.

Para obtener los patrones de difracción de las muestras, éstas son colocadas en portamuestras de acrílico presionando y sin tallar la muestra en la hendidura de estos. Se analizaron éstas en el rango 2θ de 20° - 60° con un paso de 0.04° y finalmente se compararon los patrones obtenidos con las fichas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

3.2. Absorbancia

3.2.1. Espectroscopia UV-VIS

La espectroscopia es una técnica instrumental que estudia la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Se usa principalmente para determinar la composición cualitativa y cuantitativa de una muestra. Existen distintos tipos de espectroscopias, estas dependen de la frecuencia de la luz utilizada, por ejemplo, la espectroscopia Raman, IR (infrarrojo) o UV-VIS (ultravioleta - visible), por nombrar algunas.

La espectroscopia UV-VIS se basa en la región del ultravioleta cercano (200 - 400 nm) y la del visible (400 - 800 nm) del espectro electromagnético. Determina la concentración de cualquier molécula o grupo químico que se encuentre presente en un material o solución [20]. A modo de ejemplo se puede determinar la concentración de cafeína en una bebida.

Esencialmente la espectroscopia UV-VIS consiste en separar un haz de luz monocromático en dos rayos, uno de ellos va directo a un detector y el otro rayo interactúa con una muestra y la luz transmitida después de esta interacción es captada por un de-

ector. La figura 3.2 representa este proceso.

Diagrama Simple de un Espectrofotómetro

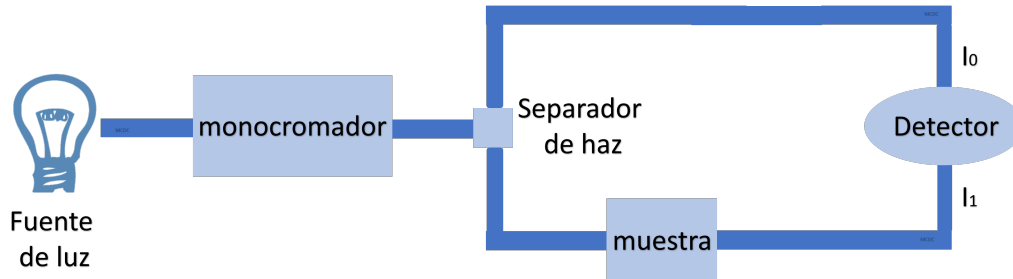


Figura 3.2: Diagrama simple de un espectrofotómetro UV-VIS.

La idea fundamental detrás de esta técnica es que una longitud de onda específica interactúa con los electrones de una muestra a medir. Los fotones que llegan a la muestra excitan a los electrones que se encuentran en su estado base y estos saltan a un estado de mayor energía. La energía usada en este salto es la energía absorbida por la muestra.

3.2.2. Ley de Beer-Lambert

Pierre Bouguer descubrió que la cantidad de luz que incide en un objeto no es la misma después de atravesar a dicho objeto. Se dio cuenta de este fenómeno antes del año 1729 mientras observaba una copa de vino durante sus vacaciones en Alentejo, Portugal. Reportó este descubrimiento con el título «*Essai d'optique sur la gradation de la lumière*». [17]

En 1760 Johann H. Lambert citó este resultado en *Photometria*. La ley de Lambert establece que la pérdida de intensidad de la luz cuando se propaga en un medio es directamente proporcional a la intensidad y la longitud de camino. [18] No obstante, en 1852, August Beer descubrió otra relación de atenuación. La ley de Beer dice que la transmitancia de una solución permanece constante si el producto de la concentración y la longitud de camino permanecen constantes. [19]

Actualmente, la ley de Beer-Lambert combina las leyes antes mencionadas para definir la absorbancia (A) de la siguiente manera:

$$A = -\log_{10}\left(\frac{I_1}{I_0}\right) = \alpha lc \quad (3.4)$$

donde I_0 es la intensidad de la radiación incidente, I_1 la intensidad final (después de atravesar el material), l el grosor de la muestra, c la concentración de la sustancia absorbente y α es el coeficiente de absorción o atenuación.

Además, el cociente de las intensidades es la transmitancia (T) del material. La absorbancia y la transmitancia son relaciones opuestas, es decir, si hay más transmitancia en una muestra entonces habrá menos absorción y viceversa. En resumen, la absorbancia es el logaritmo decadente negativo de la transmitancia.

3.2.3. Absorción y transiciones Interbanda

La teoría de bandas se fundamenta en el hecho de que en una molécula los orbitales de los átomos se solapan produciendo un número discreto de orbitales moleculares. Por esta razón se menciona que los materiales sólidos tienen estructura de bandas electrónicas o bandas de energía. La disposición de los electrones en las bandas determina la mayoría de las propiedades del material, por ejemplo, su conductividad y sus propiedades ópticas.

Los materiales semiconductores y aislantes tienen un límite de absorción fundamental en la región espectral del infrarrojo cercano, visible o ultravioleta. El límite de absorción es causado por el inicio de transiciones ópticas a través del ancho de banda prohibido del material. La absorción interbanda es el proceso físico que ocurre cuando los electrones se excitan entre las bandas de un sólido al hacer transiciones ópticas. [5]

La figura 3.3 ejemplifica de manera sencilla dos bandas separadas en un sólido. La brecha de energía entre las bandas se denomina ancho de banda prohibida o band gap (E_g). Si hay un electrón en estado base en la banda inferior (energía menor) durante la transición este salta a la banda superior (energía mayor) al absorber un fotón. Además, el principio de exclusión de Pauli exige que el estado final en la banda superior esté vacío.

Al aplicar la ley de conservación de la energía a la transición interbanda que se muestra en la figura 3.3, se observa que

$$E_f = E_i + \hbar\omega$$

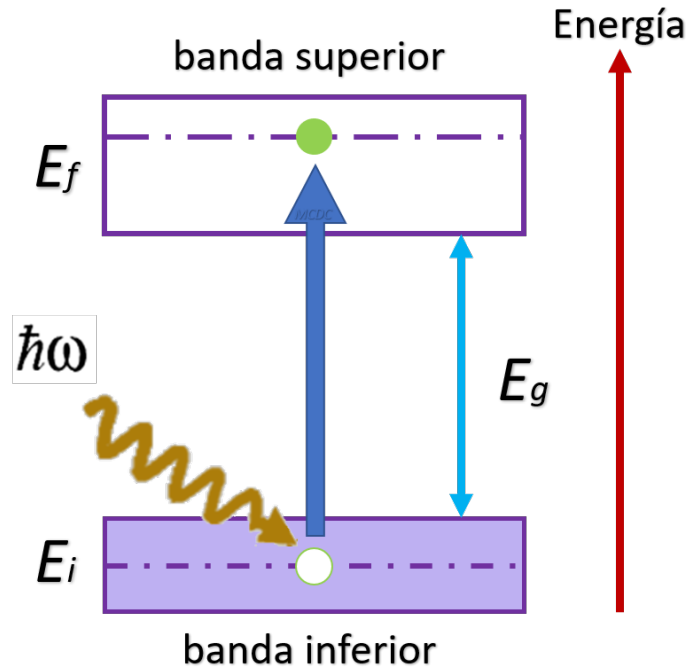


Figura 3.3: Absorción óptica interbanda entre un estado inicial de energía E_i en una banda inferior ocupada y un estado final de energía E_f en una banda superior vacía. La diferencia de energía entre las dos bandas es E_g y la energía del fotón incidente es $\hbar\omega$.

donde E_i es la energía del electrón en la banda inferior, E_f es la energía del estado final en la banda superior y $\hbar\omega$ es la energía del fotón. De ahí se deduce que las transiciones interbanda son posibles si se satisface que $\hbar\omega \geq E_g$.

Se establece un rango continuo de energías dentro de las bandas superior e inferior, por ello las transiciones interbanda son posibles en un rango continuo de frecuencias. Por lo tanto, el espectro de absorción de las transiciones interbanda es continuo desde el umbral de baja energía en E_g hasta un valor superior establecido por las bandas participantes. Esto contrasta con el espectro de absorción de átomos aislados que consisten en líneas discretas.

3.2.4. Ancho de banda prohibida Directo e Indirecto

Existen dos tipos de ancho de banda prohibida, directo e indirecto, estos se diferencian por el proceso en el que el electrón excitado de la banda de valencia (inferior) llega a la banda de conducción (superior). Estas diferencias tienen consecuencias notorias en las

propiedades ópticas del material. A continuación, la figura 3.4 presenta una comparación grafica de ambos band gaps usando diagramas $E - k$.

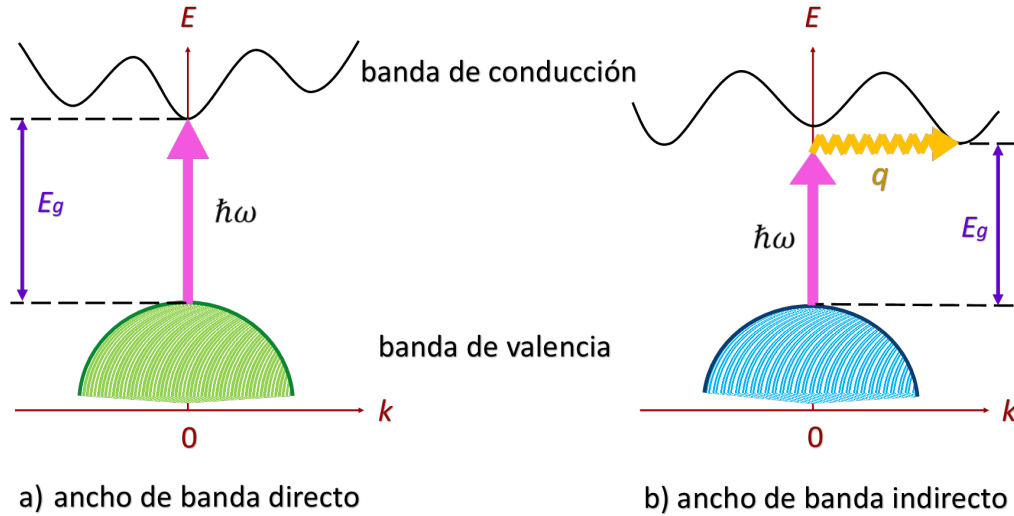


Figura 3.4: Transiciones interbanda en sólidos: (a) band gap directo, (b) band gap indirecto. La flecha vertical representa el proceso de absorción de fotones, mientras que la flecha ondulada en la parte (b) representa la absorción o emisión de un fonón.

En el band gap *directo* la estructura de bandas del material es tal que el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción están localizados en el mismo punto del vector k de la zona de Brillouin ($k = 0$). Además, en este tipo de transiciones existe conservación de la energía y del momento.

Ahora bien, en el caso de band gap *indirecto* el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción no coinciden en el mismo punto de la zona de Brillouin ($k \neq 0$), generalmente el valor de k está cerca de la zona o en el borde. Asimismo, para que el electrón llegue a la banda de conducción además de absorber un fotón esta transición debe involucrar un fonón para conservar el momento.

3.2.5. Obtención del ancho de banda

Después de obtener el espectro de absorción del material se procede a calcular el ancho de banda prohibida directo e indirecto. Para ello se relaciona el coeficiente de absorción con la energía de la banda prohibida, para un semiconductor cristalino, obteniendo así la siguiente expresión,

$$(\alpha)^n = (\hbar\nu - E_g) \quad (3.5)$$

donde \hbar es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón, E_g es el ancho de la banda prohibida y n toma los valores 2 para el caso de band gap directo y 1/2 para el band gap indirecto.

Luego, para determinar el gap, se grafica $\hbar\nu$ VS $(\alpha)^n$. Después, en el gráfico, se busca la región del espectro donde estas variables tengan una relación lineal y se selecciona. Finalmente se calcula la ecuación de esa recta ($mx+b = y$), se resuelve para $mx+b = 0$ y el resultado obtenido corresponde al valor del ancho de banda prohibido. Este procedimiento se hace para ambos valores de n para obtener los resultados de ambos gaps (directo e indirecto).

3.3. Luminiscencia

3.3.1. Introducción

Desde hace algunas décadas se identificó la necesidad de crear materiales luminiscentes que puedan usarse para convertir luz invisible en luz visible, es decir, pasar de la región del ultravioleta al espectro visible o del infrarrojo al visible.

La luminiscencia producida por un sólido consiste en la emisión de radiación, en exceso de la radiación térmica, en la región del ultravioleta al visible del espectro electromagnético como consecuencia de una absorción de radiación. [12] Es necesario excitar una sustancia luminiscente para que ésta emita luminiscencia.

Existen distintos procesos luminiscentes, que son clasificados según la fuente de excitación utilizada, algunos de ellos son: catodoluminiscencia (excitación por rayos catódicos o electrones energéticos), triboluminiscencia (por energía mecánica), quimioluminiscencia (por reacción química) y fotoluminiscencia que utiliza fotones; ésta última es la que utilizaremos en este trabajo.

La luminiscencia se clasifica según sea la duración de la emisión luminiscente después de

la excitación. Si este tiempo es menor a 10^{-3} segundos el proceso luminiscente se denomina fluorescencia, la cual se observa en minerales como la fluorita o colorantes orgánicos como la rodamina. Empero, si el tiempo transcurrido es mayor a 10^{-3} segundos el fenómeno luminiscente se conoce como fosforescencia, que es comúnmente vista en fósforos y estos se utilizan para diseñar señalamientos viales.

De forma practica y sencilla, se entiende que la fluorescencia es un fenómeno rápido y persiste solo si continúa la excitación, es decir, si retiramos la fuente el material deja de emitir luz. Por el contrario, la fosforescencia es un poco mas lenta y aun puede ser observada después de remover la fuente de excitación, es decir, permanece como un breve resplandor.

3.3.2. Fotoluminiscencia

La espectroscopia de fotoluminiscencia (PL) es un método sin contacto y no destructivo que permite sondear la estructura electrónica de materiales. Consiste en incidir un haz de luz monocromático sobre una muestra para que se de un proceso de absorción y emisión de luz (fotoluminiscencia). La figura 3.5 muestra un esquema sencillo de un espectrofluorómetro.



Figura 3.5: Esquema básico de un espectrofluorómetro.

La muestra se excita con una lámpara, seguida de un monocromador (el monocromador de excitación) o un rayo láser. La luz emitida es captada por una lente de enfoque y analizada por medio de un segundo monocromador (el monocromador de emisión), seguido de un detector conectado a una computadora. Se pueden obtener dos tipos de espectros, de emisión y de excitación.

En los espectros de emisión, la longitud de onda de excitación se fija y la intensidad de la luz emitida se mide en diferentes longitudes de onda mediante la exploración del monocromador de emisión. En cambio, para los espectros de excitación, el monocromador de emisión se fija en cualquier longitud de onda de emisión mientras que la longitud de

onda de excitación se escanea en un cierto rango espectral.

En este trabajo se utilizó un espectrofluorómetro modular de doble rejilla de excitación Fluorolog FL3-22 (Jobin-Yvon Horiba) para obtener los espectros de emisión de cada una de las muestras de la matriz $Gd_2O_3 : Tb^{3+}$. El espectrofluorómetro se utilizó en modo de emisión de cara frontal y cuenta con una lámpara de Xenón de 450 Watts.

3.3.3. Emisión

Una muestra absorbe la energía debida a la longitud de onda incidente, ese exceso de energía provoca que los electrones del material se exciten y cambien su estado de energía (de un estado base a uno de energía mayor); a este proceso se le denomina fotoexcitación. Después, para que estos electrones regresen a su estado de equilibrio, se libera el exceso de energía mediante la emisión de fotones (un proceso radiativo) o no (proceso no radiativo).

Hay que destacar que durante el proceso de absorción y emisión los electrones involucrados satisfacen el principio de exclusión de Pauli. En otras palabras, cuando los electrones son excitados, estos saltan del estado base a un estado de energía mayor, dejando atrás un hueco en la banda de valencia para ocupar un hueco permitido en una banda superior. El proceso de fotoluminiscencia es en si un proceso de creación y aniquilación de pares electrón-hueco.

Con relación al ancho de banda prohibido del material: si se emite solamente un fotón éste será de band gap directo; por el contrario, si también está involucrado un fonón (esto para conservar el momentum) entonces éste será de band gap indirecto.

Además, la diferencia de energía entre el estado excitado y el estado base de los electrones, determina la energía de la luz emitida por la muestra. La energía de la luz emitida es siempre menor que el de la luz absorbida por el material.

3.3.4. Transiciones electrónicas en lantánidos

Todo material posee estados electrónicos característicos que lo distingue de otros materiales. En el proceso de excitación y emisión luminiscente en un material se ven involu-

cradas transiciones ópticas de sus estados electrónicos. Una transición electrónica o salto cuántico es el cambio producido en alguno de los cuatro números cuánticos que definen al electrón.

Este fenómeno es discontinuo ya que un electrón cambia de un nivel de energía a otro rápidamente. En el proceso el electrón absorbe energía y luego al retornar a su estado base éste libera la energía en forma de radiación electromagnética. Esta liberación de energía esta cuantizada debido a los fotones liberados en el salto. Además, desde el punto de vista estadístico se puede analizar estas transiciones con la distribución de Poisson y el tiempo de decaimiento se ajusta a una ecuación exponencial.

Los iones de lantánidos y los metales de transición son ejemplos de impurezas o dopantes que se introducen a una red cristalina. Estos introducen una serie de niveles de energía dentro del ancho de banda prohibida del material, produciendo así la aparición de transiciones ópticas. En general, las impurezas dentro de una matriz son las que generan la luminiscencia del material.

En particular, las tierras raras son ampliamente utilizadas como impurezas debido a que poseen una estrecha banda de emisión y absorción. Esto se tribuye a las transiciones entre los niveles $f \rightarrow d$, que dan como resultado una alta pureza en el color emitido por la matriz. Usualmente estos átomos son incorporados en los cristales en forma de cationes divalente o trivalente²

Los iones trivalentes de los lantánidos tienen una configuración electrónica exterior igual a $5s^25p^64f^n$, donde n toma valores del 1 al 13 e indica el número de electrones en la capa incompleta $4f$. La mayoría de los iones de tierras raras trivalentes, tienen una emisión luminiscente en la región visible del espectro electromagnético o en el infrarrojo cercano, debido a las transiciones $4f^{n*} \rightarrow 4f^n$ de los electrones de valencia.

Para interpretar el espectro luminiscente y de absorción de los iones trivalentes $(RE)^{3+}$, (donde RE - *Rare Earth*, se refiere a cualquier lantánido) en cristales, se utiliza la tabla 3.6. En 1968, Dieke y colaboradores realizaron una serie de medidas espectrales sistemáticas a la matriz de $LaCl_3$, dando como resultado un diagrama de niveles energéticos. Además, este diagrama brinda información útil para predecir o asignar el espectro de emisión co-

²divalente o trivalente, se usa para expresar que se tiene una valencia de dos o tres. la valencia determina la cantidad de enlaces químicos formados

respondiente al ion trivalente de cualquier lantánido.

La probabilidad de una emisión radiativa directa de un nivel excitado de energía de un ión de $(RE)^{3+}$ está fuertemente relacionada a la separación energética entre dos niveles próximos. Esta separación energética es llamada energía de la banda prohibida. Del diagrama de Dieke se observa que, si los niveles energéticos tienen un gap pequeño, entonces la desexcitación será no radiativa. Por el contrario, si los niveles de energía son de gap grande, entonces se emitirá luz.

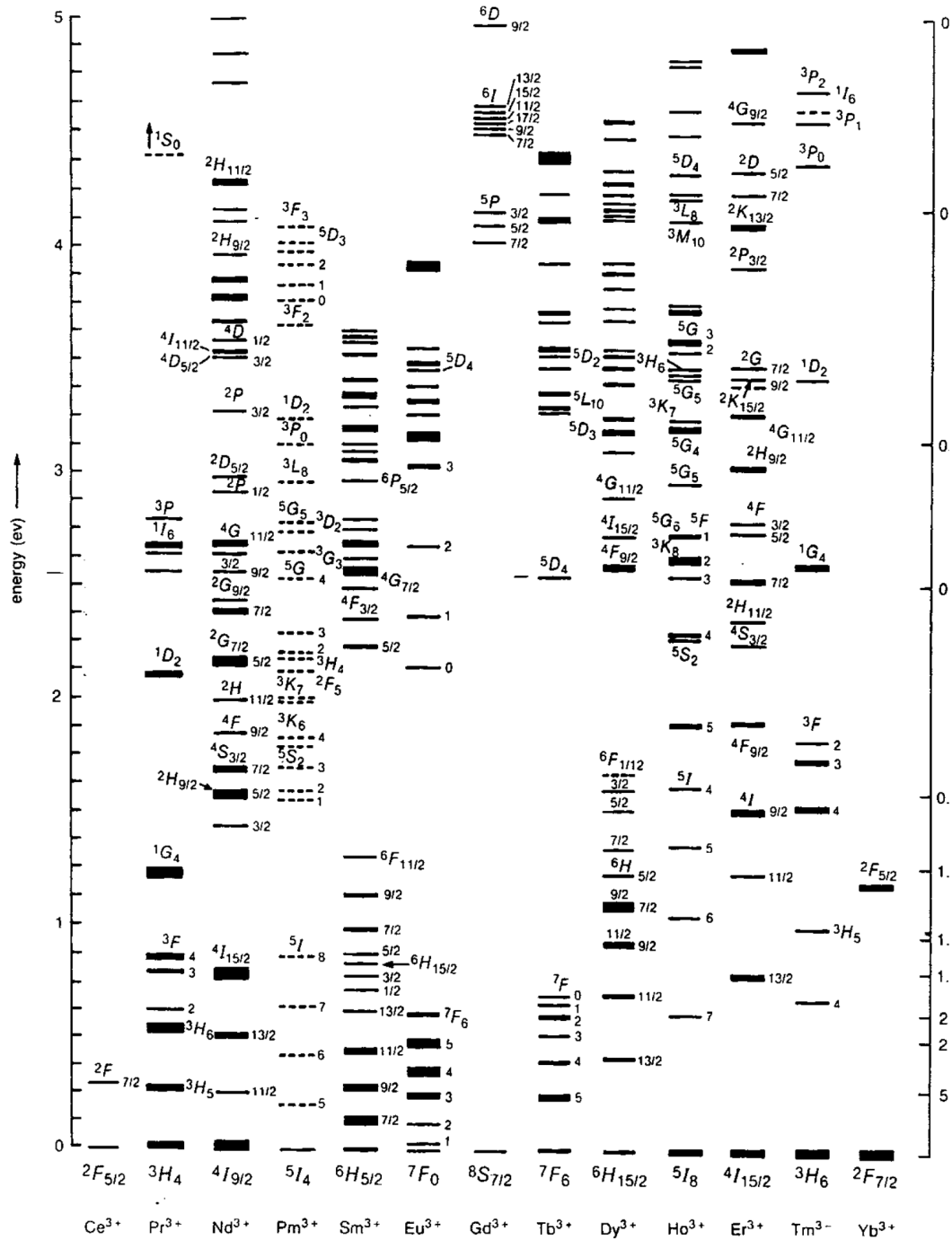


Figura 3.6: Diagrama de Dieke, con los niveles de energía observados para los iones trivalentes de tierras raras.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

En las secciones siguientes se presentan los resultados obtenidos, y su respectiva discusión, de la síntesis y caracterización de la matriz de Óxido de Gadolinio con incorporaciones de iones de Terbio 3+.

4.1. DRX

Se utilizó el difractómetro de rayos X BRUKER Discover D8, mediante el método de polvos, y se obtuvieron los patrones de difracción de las muestras sintetizadas de óxido de gadolinio (dopadas y sin dopar). Las muestras se analizaron en el rango 2θ de 20° - 60° con un paso de 0.04° , posteriormente los patrones obtenidos se compararon con los encontrados en JCPDF. La figura 4.1 presenta los patrones de difracción de rayos x de todas las muestras estudiadas.

Primero se analizó la muestra base de la matriz Gd_2O_3 para verificar la existencia del óxido. El patrón de difracción obtenido concuerda con la ficha PDF 04-017-1140 del óxido de Gadolinio. Éste se encuentra en fase cristalina cúbica con parámetro de red $a = 5.40000$.

En la misma figura se encuentran los patrones de difracción de cada una de las tres muestras dopadas. Se identificó que las muestras dopadas a 0.03 y 0.05 mol % corresponden

a la ficha PDF 11-0604 del óxido de Gadolinio, con red cristalina cúbica y parámetro de red $a = 10.81800$. La muestra dopada al 0.07 mol % corresponde a la ficha PDF 73-2403 del óxido de Gadolinio en fase cúbica con $a = 5.40000$.

Además, para las muestras dopadas con iones de Terbio, se identificó un óxido derivado de esta impureza; Óxido de Terbio (Tb_7O_{12}) correspondiente a la ficha PDF 85-1801. Ambos minerales comparten picos característicos y éstos se encuentran especificados en la figura 4.1.

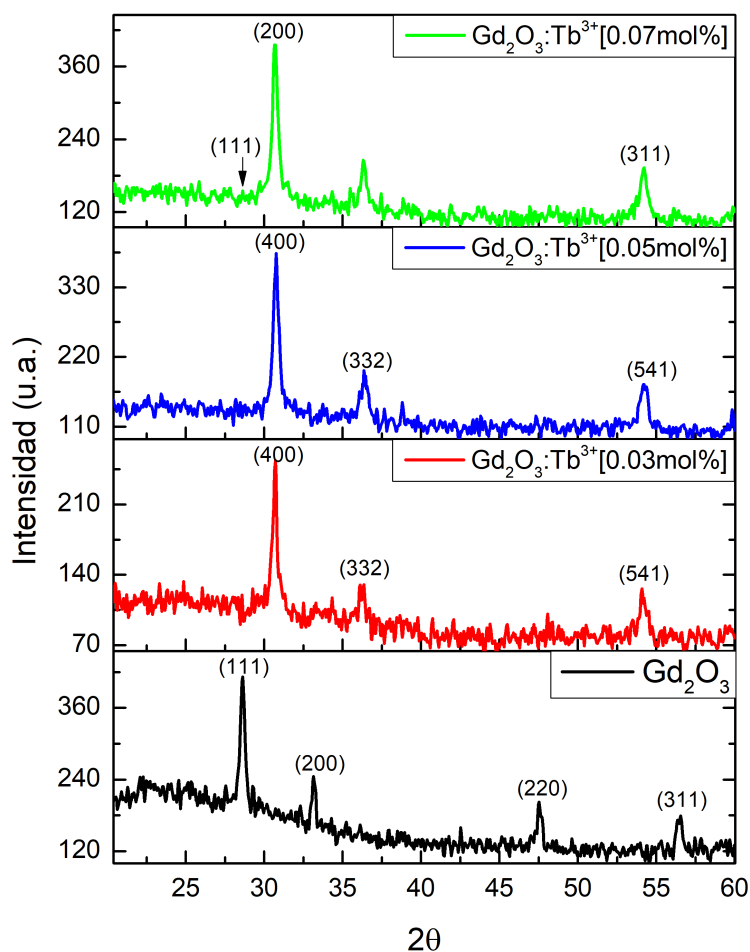


Figura 4.1: Patrón de Difracción de Rayos X de las muestras Gd_2O_3 dopadas con iones de Tb^{3+} .

4.2. Absorción y Ancho de banda

La figura 4.2 presenta los espectros de absorción medidos a temperatura ambiente de las tres muestras dopadas y de la muestra base (sin dopar). Se logra apreciar, en el inset de la misma figura (4.2), que todas las muestras tienen un máximo de absorción en el intervalo de 200 a 240 nm que corresponde a la región ultravioleta.

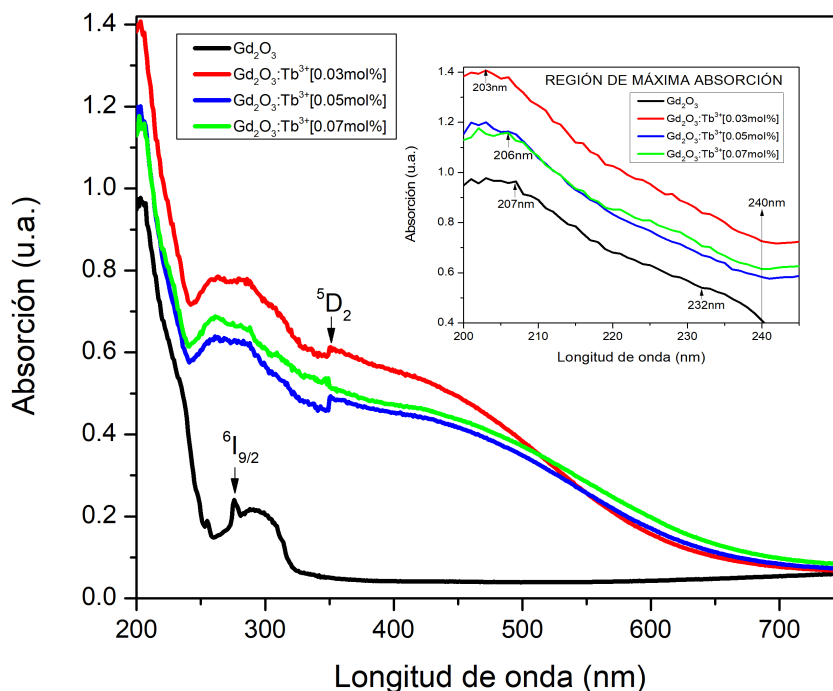


Figura 4.2: Espectros de Absorción de la muestra base de Gd_2O_3 y de las muestras dopadas con iones de Tb^{3+} . En la parte superior derecha se tiene una ampliación de la región de máxima absorción de todas las muestras.

La muestra base (Gd_2O_3) tiene otra pequeña región de absorción de 250 a 310 nm; además, se observa un pico característico debido a la transición $6I_{9/2}$ en 275 nm. Las muestras dopadas con iones de Tb^{3+} presentan una amplia absorción en el ultravioleta y en la región visible del espectro electromagnético hasta los 550 nm (verde); después esta disminuye gradualmente hasta el infrarrojo (750 nm). Asimismo, se aprecia una protuberancia en 350 nm que coincide con la transición $5D_2$ del Tb^{3+} ; por otro lado, debido a la gran envolvente que presenta la gráfica es posible que dentro del intervalo comprendido de los 400 a 500 nm se encuentre también la transición $5D_4$.

En relación con la determinación del tipo de GAP del material, las figuras 4.3 y 4.4 muestran gráficos $(\alpha h\nu)^n$ vs. $h\nu$ con $n = 1/2$ para el caso indirecto y $n = 2$ para el caso directo, respectivamente. Estas gráficas se obtuvieron a partir del espectro de absorción y aplicando la fórmula de Tauc, como se describió en apartados anteriores. Comparando ambas gráficas con el espectro de absorción, se determinó que la matriz Gd_2O_3 es un material de GAP indirecto.

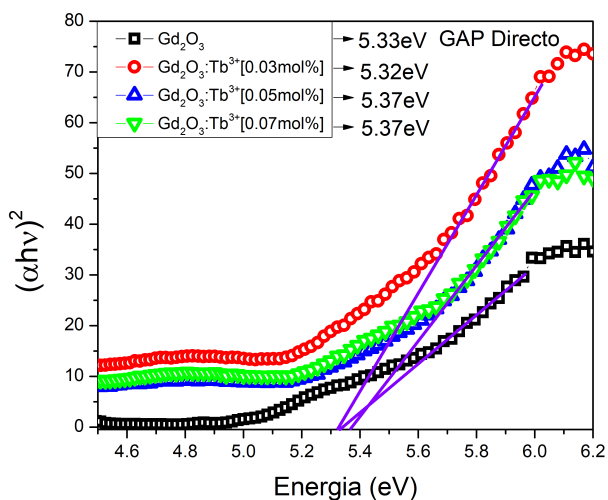


Figura 4.3: GAP Directo de las muestras con y sin dopante.

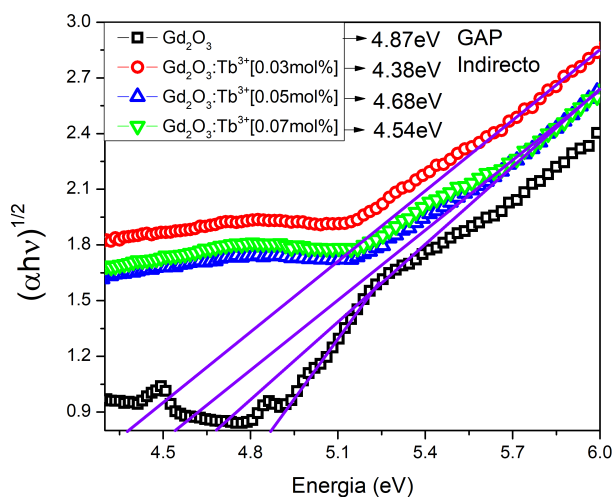


Figura 4.4: GAP Indirecto de las muestras con y sin dopante.

Del análisis se obtuvieron los valores de la energía del ancho de banda prohibida (E_g)

de cada una de las cuatro muestras. La figura 4.5 presenta los valores obtenidos para el band gap directo e indirecto. Se nota que las muestras dopadas (a concentraciones molares de 0.03, 0.05 y 0.07), con valores de E_g 4.38, 4.68 y 4.54 eV respectivamente, presentan una energía de bandgap relativamente menor al de la muestra base (4.87 eV).

Se observó en la tabla de Dieke (figura 3.6) que el Gadolinio tiene un bandgap grande en la región de 0 a 4 eV, al contrario del Terbio trivalente que sí tiene transiciones electrónicas dentro de esa misma región. Como ya se mencionó, nuestro material es de gap indirecto y esto es debido a que el ion Tb^{3+} introdujo nuevos niveles de energía en la banda prohibida de la matriz; provocando que los electrones excitados se queden en estos subniveles del bandgap.

Por consiguiente, el cambio en el valor de E_g se debe a que el dopante introdujo niveles electrónicos en la banda prohibida de la matriz Gd_2O_3 . Esto se traduce en un incremento del coeficiente de absorción en la región donde no había niveles antes de dopar.

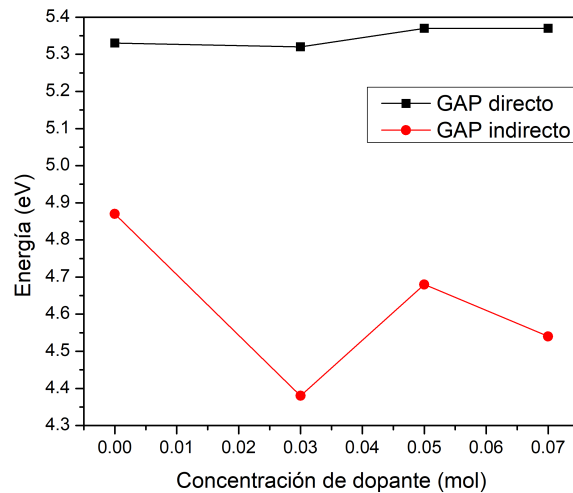


Figura 4.5: Gráfica del ancho de banda prohibido (directo e indirecto) con respecto a la concentración molar de Tb^{3+}

4.3. Transiciones electrónicas

En la matriz de estudio se lograron identificar transiciones electrónicas debidas al dopante, Tb^{3+} , y al ion trivalente de Gadolinio, Gd^{3+} . A partir del análisis del bandgap indirecto (figura 4.4) y la tabla de Dieke (figura 3.6), se identificaron las transiciones de estos iones en la región de 2.5 a 5 eV, mostradas en la figura 4.6.

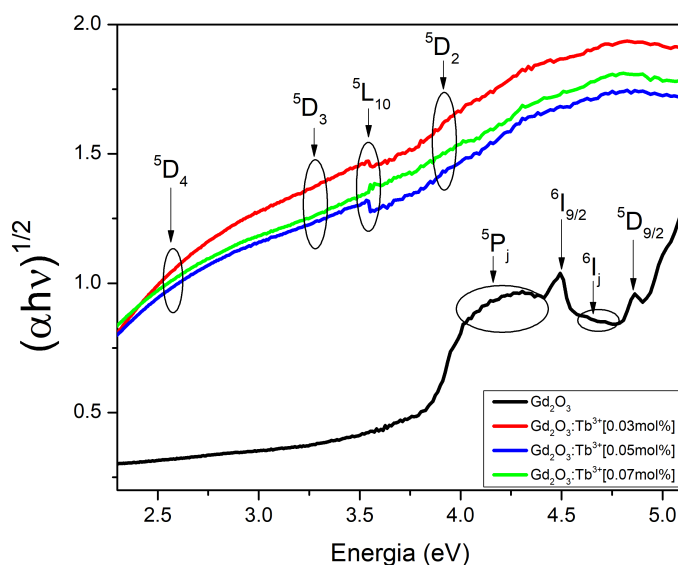


Figura 4.6: Identificación de las transiciones electrónicas debidas a los iones Tb^{3+} y Gd^{3+} de las muestras dopadas y sin dopar.

Para el ion Terbio trivalente, el gráfico presenta dos envolventes amplias. En la primera región, de 2.5 a 3.4 eV, se encuentran las transiciones 5D_4 (2.6 eV), 5D_3 (3.3 eV). En medio de ambas regiones se aprecia un pico debido a la transición $^5L_{10}$. Finalmente, en 3.8 eV, se encuentra la transición 5D_2 ; además de otras transiciones hasta los 4.5 eV.

Asimismo, para el ion Gadolinio trivalente, se identifica en la primera envolvente (entre 4 y 4.3 eV) las transiciones 5P_j con $j = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$. Seguida de un pico característico debido a la transición $^6I_{9/2}$ en 4.5 eV; además, del resto de las transiciones 6I_j con $j = \frac{17}{2}, \frac{11}{2}, \frac{15}{2}, \frac{13}{2}$, finalmente, el pico característico debido a $^5D_{9/2}$.

4.4. Emisión

Para obtener el espectro de emisión de la matriz Gd_2O_3 , se eligió como onda de excitación 375 nm. La figura 4.7 muestra los espectros de emisión obtenidos para las muestras dopadas al 0.03, 0.05 y 0.07 mol % y la muestra base. El espectro comprende la región de 200 a 750 nm, lo que es equivalente a la región de 1.65 a 6.2 eV, es decir, de la región ultravioleta al infrarrojo del espectro electromagnético.

En la misma figura 4.7 se identifica el pico de mayor intensidad cercano a los 545 nm que corresponde a la transición electrónica $^5\text{D}_4$ del ion Tb^{3+} . De aquí se observa que el material sintetizado en este trabajo tiene bandas de emisión alrededor de los 475 nm (morado - azul), la banda con mayor intensidad con centro antes de los 550 nm (verde) y dos bandas más de menor intensidad alrededor de los 600 nm (amarillo). La banda de mayor intensidad (verde), concuerda con la emisión característica del ion Tb^{3+} alrededor de 550 nm, mostrado en la figura 4.8.

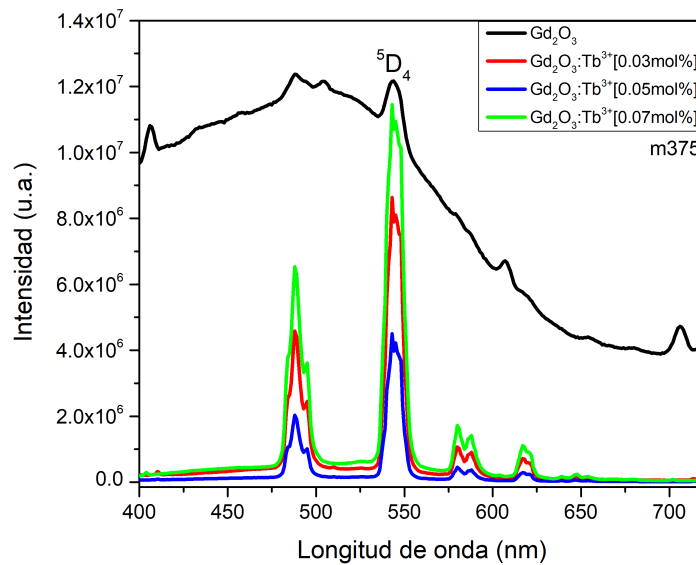


Figura 4.7: Espectros de Emisión de las muestras Gd_2O_3 dopadas y sin dopar.

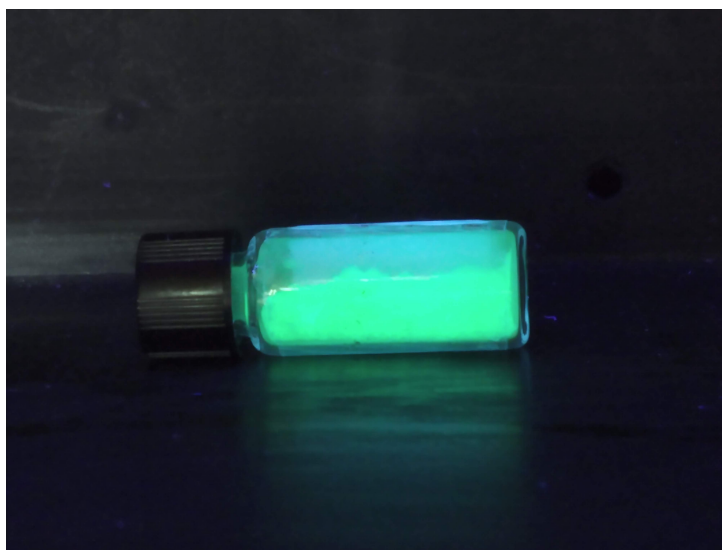


Figura 4.8: Muestra de $Gd_2O_3 : Tb^{3+}[0,07mol \ %]$ excitada con una fuente de luz ultravioleta. Presenta una luminiscencia verdosa.

Capítulo 5

Conclusiones

El presente trabajo consistió en sintetizar y caracterizar (óptica y estructuralmente) la matriz de Óxido de Gadolinio con incorporaciones de iones lantánidos de Terbio trivalente. A continuación, se presentan las conclusiones obtenidas.

Se mostró que es posible sintetizar Óxido de Gadolinio a partir de Acetilacetato de Gadolinio, abriendo la posibilidad de sintetizar mas óxidos sin la necesidad de utilizar alcóxidos mediante el proceso Sol-Gel. Además, de que resulta una técnica fácil y rápida para obtener muestras en forma de polvos sin la necesidad de usar catalizadores. Mediante difracción de rayos X, por el método de polvos, se comprobó la formación de Gd_2O_3 .

Mediante el proceso Sol-Gel se logró incorporar iones de Terbio usando Nitrato pentahidratado de Terbio (III), en tres diferentes concentraciones, a la matriz Gd_2O_3 para su posterior análisis. Al excitar las muestras dopadas con una fuente de luz ultravioleta éstas presentaron luminiscencia; logrando apreciar un tono verdoso a simple vista.

Todas las muestras presentaron un máximo de absorción entre los 203 y 207 nm. La muestra base, a su vez, solo presentó una absorción en el ultravioleta antes de los 350 nm. Al contrario de las tres muestras dopadas, que ampliaron considerablemente la banda de absorción en la región visible del espectro electromagnético hasta 550 nm.

La matriz Gd_2O_3 tiene un ancho de banda prohibida grande lo cual la hace idónea para incorporar iones de lantánidos que introduzcan nuevos niveles de energía a la banda

prohibida. Esto se mostró con el Tb^{3+} , ya que se identificaron cuatro transiciones electrónicas de este ion. También, se identificaron transiciones debidas al ion Gadolinio trivalente (Gd^{3+}).

Respecto al ancho de banda prohibida de las muestras, se determinó que éste es de tipo indirecto, ya que el dopante introdujo subniveles de energía al gap de la matriz. Se obtuvo un valor de band gap para la matriz Gd_2O_3 de 4.87 eV, que es menor que el valor reportado de 5.2 eV. Esto debido a que el valor reportado es de un cristal y la muestra estudiada en este trabajo es policristalina.

Bibliografía

- [1] Brinker J. & Scherrer G. (1990). *SOL-GEL SCIENCE. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego: Academic Press, INC.
- [2] Klein L. (1994). *Sol-gel optics processing and applications*. New York: Springer.
- [3] K. Pecharsky & Y. Zavalij. (2009). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. New York: Springer.
- [4] García J. (2005). *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. England: John Wiley & Sons Ltd.
- [5] Fox M.(2001). *Optical properties of solids*. New York: OXFORD University Press.
- [6] P.P.Ewald. (1962). *Fifty Years of X-Ray Diffraction*. Springer.
- [7] Camacho A. *Crecimiento de Películas de $TiO_2:Co^{+2}$ Mediante el Método Sol-Gel*.(Tesis Profesional). UPAEP, Puebla, México.
- [8] Trejo P. (2014). *Propiedades ópticas de material híbrido $SiO_2:2,4-DStP$* . (Tesis de Licenciatura). FCFM BUAP, Puebla, México.
- [9] Trejo P. (2016). *Propiedades ópticas de tetraborato de Litio ($Li_2B_4O_7$) impurificado con iones de Manganeso (Mn^{2+}) y Europio (Eu^{3+})*. (Tesis de Maestría). FCFM BUAP, Puebla, México.
- [10] Reyes J. (2013) *Síntesis de foto electrodos sensibilizados de alto espesor de TiO_2 por el método sol-gel*. (Tesis de Maestría). IPN, México D.F.
- [11] IUANL, *Aplicación de los catalizadores $ZnO-Fe_2O_3$ y $ZnO-FeO$ en la degradación fotocatalítica solar de dicamba y 2,4-D*. Maya. M. (tesis doctoral) (2013)

- [12] Rubio J. (1986). *Procesos luminiscentes en sólidos*. Ciencia, 37, 169-184.
- [13] L. L. Hench & J.K. West, Chem. Rev. 90 (1990) 33
- [14] S.S. Kistler, J. Phys. Chem. 36 (1932) 52
- [15] T.J. Graham. *On the properties of silicic acid and other analogous substances*. Chem. Soc., 17 (1864), p. 318
- [16] J. Owens et. al. *Sol-gel based materials for biomedical applications- progress in material science*. 77 (2016) 1-79.
- [17] Bouguer, Pierre (1729). *Essai d'optique sur la gradation de la lumière [Optics essay on the attenuation of light]* (in French). Paris, France: Claude Jombert. pp. 16-22.
- [18] Lambert, J.H. (1760). *Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae [Photometry, or, On the measure and gradations of light intensity, colors, and shade]* (in Latin). Augsburg, (Germany): Eberhardt Klett.
- [19] Beer (1852). *Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten [Determination of the absorption of red light in colored liquids]*. Annalen der Physik und Chemie (in German). 86 (5): 78-88. doi:10.1002/andp.18521620505
- [20] Shomu's Biology, Bhattacharjee S. (2017, May 1) *UV VIS spectroscopy explained lecture* [video]. Recuperado de <https://www.youtube.com/watch?v=MW4PwJxxyt0>