



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Propiedades ópticas de $BaAl_2O_4:Ce^{+3}$

Tesis presentada al

Posgrado en ciencias

(Física Aplicada)

como requisito para la obtención del grado de

Maestría en Ciencias

(Física Aplicada)

presentada por

Montserrat Nevai Coyotl Ojeda

asesorada por

Dr. Benito De Celis Alonso

Dr. Martin Rodolfo Palomino Merino

Puebla, Pue. Diciembre 2021

Propiedades ópticas de $BaAl_2O_4:Ce^{+3}$

Tesis

Dr. Benito De Celis Alonso

Dr. Martin Rodolfo Palomino Merino

Montserrat Nevai Coyotl Ojeda



Título: Propiedades ópticas de $BaAl_2O_4:Ce^{+3}$
Estudiante: Montserrat Nevai Coyotl Ojeda

COMITÉ

Dr. José Eduardo Espinosa Rosales
Presidente

Dr. Eduardo Moreno Barbosa
Secretario

Dr. Epifanio Cruz Zaragoza
Vocal

Dr. Martín Rodolfo Palomino Merino
Asesor

Dr. Benito De Celis Alonso
Asesor

A mi familia. Mi ánimo y motor diario.

Agradecimientos

La culminación de este proyecto no habría sido posible sin el apoyo de todos los involucrados a lo largo de estos últimos dos años. Por ello quisiera agradecer a mis asesores, el Dr. Rodolfo Palomino Merino y el Dr. Benito de Celis Alonso quienes compartieron sus conocimientos y supieron guiarme paso a paso para poder obtener resultados pese a las diversas situaciones presentadas. Gracias por sus enseñanzas, apoyo y consejo personal y académico. De igual forma al comité tutorial conformado por el Dr. José Eduardo Espinosa Rosales, Dr. Eduardo Moreno Barbosa , Dr. Epifanio Cruz Zaragoza por su interés y valiosa retroalimentación.

A la Dra. Laura Serrano de la Rosa, por todo su apoyo y orientación dentro del laboratorio central. A los colegas Juan y Fernando, por no dudar en compartir sus conocimientos conmigo y apoyarme en todo cuanto pudieron.

A mi familia, por ser ese respiro necesario en momentos agotadores y mantenerme cuerda. En especial a mis padres quienes me inspiran a esforzarme cada día y enseñarme a levantarme pese a las circunstancias. A Jair por ser ejemplo de perseverancia y a Leslie por todo el ánimo, consejo y horas al teléfono. A la familia Martínez Castro quienes han sido un sostén a mi vida. Especialmente quisiera agradecer a Johan por todo su apoyo, cariño, pero sobre todo paciencia. Sin ustedes no lo habría logrado.

A todos mis amigos y colegas quienes pese a la distancia se mantuvieron cerca de una u otra forma haciendo así el encierro un poco más llevadero. Son mi otra familia.

Finalmente agradezco a CONACYT por el financiamiento otorgado al presente trabajo.

Índice general

Listado de abreviaturas	XI
Resumen	XIII
Introducción	XVI
Justificación	
Objetivos	
Resumen	
Listado de Abreviaturas	
1. Marco teórico	1
1.1 Luminiscencia	1
1.1.1. Fosforescencia y Fluorescencia.	2
1.1.2. Luminiscencia en sólidos.	3
1.2. Fundamentos de caracterización.	7
1.2.1. Fotoluminiscencia.	7
1.2.2. Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia por dispersión de energía de rayos X.	10
1.2.3. Difracción de rayos X.	12
1.2.4. Espectrometría de Reflectancia difusa.	15
1.3. Síntesis de materiales por método Sol-Gel.	18
1.3.1. Alcóxido.	21
1.3.2. Solvente.	22
1.3.3. Catalizador.	24

1.3.4. Dopante.....	25
1.3.5. Alúmina.....	26
1.3.6. Aluminato de Bario.....	28
1.3.7. Generalidades del cerio.....	29
2. Metodología	
2.1. Síntesis por método Sol-Gel.....	31
2.2. Caracterización.....	37
3. Resultados	
3.1. SEM y EDS.....	39
3.2. Difracción de rayos X.....	41
3.3. Reflectancia difusa.....	44
3.4. Fotoluminiscencia.....	47
Discusión y Conclusiones	49
Índice de figuras	52
Índice de tablas	54
Bibliografía	55

Listado de abreviaturas

S	segundos
cm	centímetros
°C	centígrados
λ	longitud de onda
h	constante de Planck
ν	frecuencia
c	velocidad de la luz
d	distancia interplanar
k	coeficiente de absorción
s	coeficiente de dispersión
K-M	Kubelka-Munk
E_e	banda de energía prohibida
E_0	estado fundamental
E_e	estado excitado
E_m	estado metaestable
R_∞	reflectancia difusa
DRX	Difracción de rayos X
SEM	Scanning Electron Microscopy
EDS	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
PL	Photoluminescence
ERD	Espectroscopia de Reflectancia Difusa

Resumen

En el presente trabajo se estudian las propiedades ópticas del $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$. Se realiza la síntesis de las muestras de Al_2O_3 , BaAl_2O_4 y $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$ mediante el método sol-gel, se aplicó un tratamiento térmico y posteriormente se prosiguió a caracterizarlas. Se analizan los resultados de difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, reflectancia difusa (cálculo del gap) y fotoluminiscencia.

Introducción

Justificación:

Los materiales luminiscentes han sido una parte importante para el desarrollo dentro de la sociedad ya que se encuentran presentes en la vida cotidiana, en la industria y dentro de la investigación de muchos científicos con la finalidad de mejorar sus propiedades. En la actualidad la ciencia de materiales se ha convertido uno de los campos más amplios de investigación ya que el desarrollo de nuevas tecnologías demanda la síntesis de materiales que posean propiedades específicas. Por su parte los aluminatos son una clase importante de materiales inorgánicos que han sido investigados recientemente, ya que al doparlos con tierras raras sirven como una clase de fosforo con distintas aplicaciones como: lámparas fluorescentes, pantallas de plasma, señales de emergencia y seguridad, así como en el área de centelladores para detectores de radiación (Suriyamurthya, 2007; Gomes, 2017). En la actualidad las aplicaciones de estos materiales siguen siendo investigadas y para esto es necesario realizar un estudio confiable de sus propiedades, volviéndose esencial emplear múltiples técnicas de caracterización que permitan el análisis exhaustivo de los resultados obtenidos de tal forma que sean consistentes.

Basándose en materiales derivados del óxido de aluminio, Al_2O_3 , se llegó a la formación de una generación prometedora a la que se le ha dado el nombre de Aluminatos. Estos tienen como base el óxido de Aluminio mencionado, pero pueden verse alterados variando las concentraciones de Aluminio y Oxígeno para volverlo un material capaz de aceptar otros elementos químicos compatibles dependiendo de su valencia. El aluminato de bario $BaAl_2O_4$ ha sido de interés debido a que posee una alta estabilidad química, propiedades fotoluminiscentes y termoluminiscentes además de ser amigable con el medio ambiente entre otras (Wang, et al, 2020). Con la finalidad de mejorar sus propiedades se ha buscado el introducirle diversos

dopantes que son elementos de la tabla periódica, entre los que se encuentran específicamente los lantánidos conocidos como tierras raras, ya que estos últimos han sido los iones más prometedores para alterar de una forma controlada la emisión del material. De esta manera se han reportado estudios acerca de sus rutas de síntesis (Kaur, et al, 2013; Wako, et al, 2013; Gomes, et al, 2017), así como de sus propiedades ópticas (Rezende, et al, 2012; Kaur, et al, 2013), fotoluminiscentes (Xing, et al, 2006; Gedekar, et al, 2017) y termoluminiscentes (Wang, et al, 2020; Kore, et al, 2014).

Por otro lado, existen diversas técnicas de síntesis de materiales, una de las más usadas, y la que se usará en el presente trabajo, es el proceso Sol-Gel. Este método consiste en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos, obtenidos a través de una reacción química en una solución homogénea llamada Sol. En este Sol se van formando micelas suspendidas en el líquido que van aumentando de tamaño en función del tiempo hasta que se forma el Gel (López, 1992). El siguiente paso consiste en el secado del Gel para posteriormente realizar un tratamiento térmico cuya finalidad es obtener una fase cristalina del material. La formación del material va ligada de manera inmediata a la difracción de Rayos X cuya finalidad es detectar si el material se encuentra en la fase cristalina deseada. La aplicación de este método para la síntesis de las muestras del presente trabajo nos permitirá aprender a desarrollarlo, tenerlo disponible para su análisis, así como disminuir costos de compra.

Objetivos

Con base en lo anterior en el presente trabajo se realiza la síntesis de $BaAl_2O_4:Ce^{3+}$ mediante el proceso Sol-Gel además de $BaAl_2O_4$ y Al_2O_3 con fines comparativos. Posteriormente se realizará la caracterización de las muestras realizando una serie de pruebas físicas tales como: difracción de rayos X, fotoluminiscencia y microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de reflectancia difusa. Todo ello con la finalidad de conocer y cuantificar sus propiedades ópticas y estructurales.

Resumen

En cuanto al contenido de esta tesis, se han desarrollado tres capítulos además de la sección de conclusiones. El primer capítulo está dedicado al marco teórico de nuestro estudio, comprende las bases teóricas de la luminiscencia, así como de las técnicas de caracterización utilizadas, además de los antecedentes de investigación y la ruta de síntesis de materiales a seguir por medio del método Sol-Gel. El segundo capítulo se centra en la metodología experimental aplicada en cuanto a la síntesis de cada muestra y las condiciones de las técnicas de caracterización. En el capítulo tres son presentados los resultados y la discusión de resultados de las diferentes técnicas de caracterización, así como sus análisis correspondientes. Posteriormente se presentan las conclusiones y la bibliografía utilizada.

Capítulo 1

Marco teórico

1.1 Luminiscencia

La luminiscencia es un fenómeno que existe en la naturaleza y que se ha reproducido en otros materiales dentro de laboratorios. Existen una gran variedad de estos materiales, pueden ser vidrios, materiales orgánicos, cerámicas o cristales inorgánicos entre otros.

Es posible observar luminiscencia en la naturaleza, por ejemplo, en luciérnagas, ciertas bacterias y algunos animales de aguas profundas. Además, este fenómeno se ha utilizado en múltiples áreas a lo largo de todo el mundo. Por ejemplo, en arqueología, geología, química, ingeniería y física con lo cual se han logrado diversas aplicaciones industriales y de desarrollo. Este fenómeno consiste en la emisión de luz de un sólido conocido como material luminiscente o fósforo. Esta emisión de luz se da como resultado de la liberación de energía almacenada en el sólido por algún tipo de excitación del sistema que puede ser luz visible, ultravioleta, infrarroja o radiación ionizante. No se incluye la emisión de radiación de cuerpo negro. La longitud de onda de la luz emitida es característica del material luminiscente y no de la radiación incidente. Además, esta longitud de onda es más larga que la longitud de onda de la luz incidente (Ley de Stoke). El proceso de luminiscencia incluye dos etapas, primero se lleva a cabo la excitación del material y luego ocurre una subsecuente emisión de fotones (Furetta, 2003).

Existen diferentes tipos de luminiscencia que son nombrados dependiendo del tipo de fuente de excitación, por ejemplo:

- Electroluminiscencia: En este caso la luz es generada en respuesta a una corriente eléctrica que fluye a través de él, o bien un campo eléctrico aplicado al material luminiscente.
- Bioluminiscencia: Es la luminiscencia producida por reacciones químicas que son de origen biológico. Este fenómeno es visible en luciérnagas y peces en aguas muy profundas por mencionar solo algunos seres vivos.
- Sonoluminiscencia: Es la luminiscencia producida por ondas sonoras de alta frecuencia, o ultrasonido.
- Termoluminiscencia: Es la luminiscencia producida por ciertos materiales al ser calentados por debajo de su temperatura de incandescencia luego de haber sido irradiados.
- Fotoluminiscencia: Es la luminiscencia producida por un material en consecuencia a una absorción de fotones .

A continuación, nos centraremos en este último tipo de luminiscencia en donde ocurre una fotoexcitación del material ya que en esta se basa la obtención de resultados del presente trabajo.

Además, la luminiscencia también puede clasificarse en dos grupos dependiendo de la duración de su emisión, estos grupos son llamados: fluorescencia y fosforescencia.

1.1.1 Fluorescencia y Fosforescencia.

El proceso de luminiscencia puede clasificarse dependiendo de la duración de la emisión τ_c . Se conoce como *fluorescencia* el caso de $\tau_c < 10^{-8}s$, esto implica que la emisión perdura solamente mientras la excitación del material se mantiene. En este caso los átomos o moléculas pueden permanecer un promedio de $10^{-8}s$ en su estado excitado E_e , para luego de esto volver a su estado fundamental E_0 emitiendo un fotón que tendrá una longitud de onda más larga que la de la radiación incidente. Cabe resaltar que el tiempo de decaimiento en la fluorescencia es independiente de la temperatura y estará determinado por la transición del estado excitado E_e al estado fundamental E_0 .

Por otro lado, se conoce como *fosforescencia* el caso en el que hay una emisión más prolongada, es decir, para $\tau_c > 10^{-8}s$, por lo que se puede observar incluso después de retirar la fuente de excitación. En este caso el tiempo de decaimiento si depende de la temperatura. Al excitar el material, los electrones pasan del estado fundamental a un estado excitado E_e para luego caer en un estado metaestable E_m (o bien, trampa del electrón) y no pueden salir de este estado hasta que se les proporcione la suficiente energía para ser liberados. Al proporcionar la suficiente energía cada electrón regresa a su estado fundamental emitiendo un fotón de luz y produciendo así el fenómeno de fosforescencia. Esta emisión continuara con intensidad decreciente hasta que ya no haya cargas atrapadas en el estado metaestable. Además, la fosforescencia puede dividirse en periodo corto y periodo largo. Para el caso de periodo corto, donde $\tau_c < 10^{-4}s$, es difícil distinguir entre fluorescencia y fosforescencia por lo que es necesario distinguir si el fenómeno depende o no de la temperatura. En el caso de periodo largo, donde $\tau_c > 10^{-4}s$, si el sistema se eleva a temperaturas más altas, la transición de E_m a E_e ocurrirá a más rápidamente y en consecuencia la fosforescencia tendrá una mayor intensidad y el tiempo de decaimiento será más corto debido a que el estado metaestable es despoblado con mayor rapidez (Furetta, 2003).

1.1.2 Luminiscencia en sólidos

Los materiales solidos pueden ser clasificados de acuerdo con la regularidad con que los átomos se sitúan unos con respecto a los otros. En un sólido cristalino los átomos están situados periódicamente a lo largo de su estructura y se dice que tienen un orden de largo alcance, extendiéndose sobre escalas de longitud mayores a 100 nm, colocándose en un patrón tridimensional, de esta manera cada átomo se encuentra unido a sus vecinos. Si el material consiste en un solo cristal se dice que es un monocristal. Si en la estructura cristalina el patrón se repite una y otra vez con intervalos regularmente espaciados, teniendo así muchos cristales pequeños con diversas orientaciones en el espacio, se dice que el material es policristalino. Muchos materiales cerámicos, metálicos y algunos polímeros pueden formar estructuras cristalinas en ciertas condiciones de solidificación,

aunque la mayoría de los materiales cristalinos son policristalinos. A los materiales que no pueden adoptar este ordenamiento periódico en su estructura son llamados no-cristalinos o amorfos (Askeland, 1998). Para describir completamente un cristal se deben definir cada una de las posiciones de los átomos o moléculas dentro de una celda unitaria constituida por tres vectores unitarios de origen arbitrario a_i ($i = 1,2,3$). Luego entonces cada uno de los átomos del cristal pueden ser obtenidos a través de las traslaciones \vec{t} de los átomos que se encuentran en la celda unitaria:

$$\vec{t} = \sum_i \alpha_i a_i \quad (1)$$

Donde α_i representa a los enteros positivo y negativos.

Un cristal ideal es el que se encuentra definido por la ecuación 1, donde todos los átomos deben ocupar posiciones ordenadas a lo largo de toda la estructura. Sin embargo, cualquier alteración en la periodicidad hace imposible que esto se cumpla y el cristal pasara a llamarse *cristal imperfecto*.

En un cristal real siempre habrá defectos de uno u otro tipo. Los cristales reales están limitados por superficies libres y estas superficies constituyen el primer tipo de defectos en el cristal. Un cristal con superficies libres y otros defectos constituye un cristal real. En la naturaleza no existen cristales perfectos, y sus imperfecciones o defectos pueden ayudar a comprender los fenómenos de luminiscencia. Además, estos defectos tienen un efecto en las propiedades del material, por ejemplo, si son controlados pueden ayudar a la síntesis de metales más resistentes, vidrios y cristales con colores específicos y aplicaciones importantes dentro de la industria, imanes con un mayor campo magnético, celdas solares con una mejor eficiencia etc. Por tanto, estos defectos en muchas ocasiones son agregados de manera intensional con la finalidad de producir ciertas propiedades físicas y mecánicas específicas en los materiales. Se conoce como *impurificación* o *dopado* a la introducción intencional de defectos a un material (Askeland, 1998).

Un cristal real posee una gran variedad defectos que en general pueden ser clasificados en defectos intrínsecos que son inherentes al cristal en cuestión y

defectos extrínsecos o impurezas que son creados al introducir un átomo extraño a la estructura. Además, también son clasificados de acuerdo con la forma continua que tomen, es decir, pueden ser puntuales, lineales o planos. Cuando los defectos en la estructura cristalina se encuentran en puntos o nodos aleatoriamente distribuidos de la red son conocidos como defectos puntuales. Por otro lado, si afectan a los nodos situados en una dirección en particular son conocidos como lineales y finalmente si afectan a todos los nodos que se encuentran en un plano, se conocen como defectos de plano. En este caso nos centraremos en los defectos puntuales.

Los defectos puntuales son los más simples y se pueden generar de distintas formas, se presentan como discontinuidades de la red que pueden involucrar a uno o varios átomos. El caso en el que faltan uno o más átomos dentro de su sitio normal en la red se conoce como defecto de *vacancia*. Las vacancias generalmente se crean en el cristal cuando es solidificado a altas temperaturas, o en consecuencia a daños por radiación. Cuando se inserta un átomo en una posición normalmente desocupada de la red y este se encuentra aprisionado por el resto de los átomos se denomina defecto *intersticial*. En caso de introducir un átomo adicional que sea químicamente diferente a un átomo del material huésped y ocupa su lugar reemplazándolo, se considera como un defecto *sustitucional*. En adición a esto, existen los defectos intersticio-vacancia, conocidos como defectos Frenkel. Estos ocurren cuando un ion pasa de un punto en la red a una posición intersticial dejando así una vacancia. Cuando el defecto es creado por un par de vacancias, una positiva y negativa si la neutralidad eléctrica del cristal es preservada, se conoce como defecto Schottky. Este último defecto de da generalmente en materiales cerámicos de enlace iónico (Askeland, 1998).

La existencia de cada uno de estos defectos en la estructura del cristal es importante debido a que de ellos depende la producción del fenómeno de luminiscencia. Este fenómeno puede ser explicado a través del modelo de bandas de energía en sólidos. En un sólido cristalino se pueden considerar tres espacios continuos de energía en las que se pueden encontrar los estados electrónicos. En un estado inicial, es decir, mientras el sólido no ha sido irradiado los átomos que

lo constituyen se encuentran en su estado fundamental, en este caso los electrones de valencia se encuentran en su estado base y se dice que están localizados en la banda de energía llamada banda de valencia BV. En un material semiconductor o aislante ideal la mayoría de sus electrones se encuentran en la BV. Cuando los electrones son sometidos a un tipo de radiación adquieren mayor energía y si es la suficiente energía estos electrones pueden pasar a la banda de nivel energético mayor conocida como banda de conducción BC dejando un estado vacío en la banda de valencia que esta denominado como *hueco*. Estos huecos pueden verse como partículas con una carga contraria a la de los electrones. Entre la BV y la BC existe otra banda conocida como la banda prohibida o banda gap que en un cristal ideal no tiene ningún estado de energía permitido. Que un material pueda emitir luminiscencia se debe a la presencia de activadores que son defectos o impurezas que se agregan a la estructura del material anfitrión y la mayoría de las características de emisión y excitación del material estarán determinadas por este activador. Cuando existen defectos o impurezas en la red cristalina se rompe la periodicidad de la estructura y se generan subniveles de energía que pueden ser trampas y o centros de recombinación lo cual hace posible que exista la posibilidad de que los electrones puedan poseer energías prohibidas en un cristal ideal, estos son estados metaestables dentro de la banda prohibida. A diferencia de las bandas, que se extienden por todo el cristal, estos niveles adicionales creados por los defectos se localizan solamente en el defecto. Dentro de los estados metaestables pueden ocurrir procesos de recombinación entre huecos y electrones. Si se les suministra la suficiente energía los electrones atrapados en la banda prohibida pueden elevarse a la banda de conducción y luego volver a la banda de valencia recombinándose con un hueco emitiendo fotones de esta manera. En un cristal real se pueden encontrar defectos de cualquier tipo y estos van a determinar sus propiedades (Furetta, 2003).

1.2 Fundamentos de caracterización

La caracterización de materiales consiste en la obtención de información acerca de la composición, estructura, morfología y propiedades generales del material de estudio a partir de la interacción de una señal que puede ser de tipo luminosa, térmica, eléctrica, entre otras, con dicho material.

El proceso de caracterización de un material conlleva el uso de diversas técnicas experimentales que son complementarias ya que cada una aporta información diferente acerca del mismo.

En el presente apartado se abordarán los conceptos involucrados con la caracterización óptica de las muestras.

1.2.1 Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia (PL por sus siglas en inglés, Photoluminescence) es la luminiscencia producida por un material que se encuentra bajo excitación óptica. Al excitar un material con una fuente de luz lo suficientemente energética, parte de esta energía es absorbida. Esto provoca que los electrones que generalmente se encuentran en la banda de valencia para un semiconductor o un aislante, sean excitados y pasen a la banda de conducción. Posteriormente los electrones se relajan y regresan a su estado fundamental. Si en esta relajación hay una emisión de fotones se conoce como proceso radiativo, en caso de que no lo haya será un proceso no radiativo. Se muestra un diagrama de los procesos involucrados en la Figura 1. Luego entonces la intensidad PL es una medida indirecta de los procesos radiativos existentes. Además, la longitud de onda de la luminiscencia producida es mayor que la de la radiación excitante, y eso se conoce como ley de Stokes (Righini, 2005). En otras palabras, la PL es la transición de un electrón entre dos estados permitidos que se lleva a cabo mediante la absorción y emisión de un fotón que corresponde a la energía de la brecha que existe entre ambos estados

energéticos involucrados que es conocido como gap (Omagari, 2019; Righini, 2005)

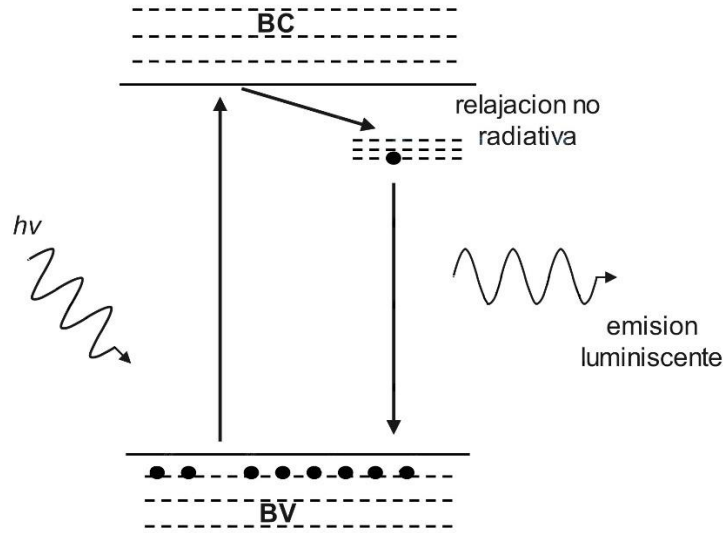


Figura 1 Esquema de los procesos involucrados en la emisión fotoluminiscente.

La espectroscopia PL es una técnica de caracterización no destructiva comúnmente usada para estudiar las propiedades ópticas de los materiales, particularmente de su superficie ya que es en las capas superficiales del material emisor donde generalmente ocurre el fenómeno de FL. Implica la excitación de una muestra utilizando una fuente de luz monocromática y la detección de la luz emitida. Es decir, se hace incidir sobre el material una determinada longitud de onda que es producida por una fuente de luz, de esta manera el material es excitado. Al desexcitarse emite radiación y a través de un detector es medida la intensidad luminiscente emitida. Esta fuente de luz puede ser un láser o una lámpara con un monocromador que es conocido como monocromador de excitación. De esta manera se obtiene el espectro de emisión PL que es el gráfico de la intensidad luminosa en función de la longitud de onda para una longitud de onda de excitación aplicada. Este espectro es característico de cada material (Challa, 2013; Righini, 2005).

Para realizar la medición de la emisión PL es posible utilizar herramientas tales como el fluorómetro, espectrofluorómetro, fluorímetro, espectrómetro de

fluorescencia, etc. En el presente trabajo se utilizó el espectrofluorómetro Horiba Jobin Yvon modelo NanoLog equipado con una lámpara de Xenón de 450 W.

En términos generales un espectrofluorómetro consiste en una fuente de luz que suele ser una lámpara con un monocromador de excitación, un monocromador de detección al que le sigue un detector conectado a una computadora y un porta muestras en donde es colocado el material de estudio. El monocromador de excitación ajusta la radiación que incide en el material a una longitud de onda específica mientras que el monocromador de emisión selecciona bandas estrechas de longitudes de onda de la luz emitida por la muestra que se mide con el detector (Challa, 2013). En la Figura 2 se presenta un diagrama básico de un espectrofluorómetro.

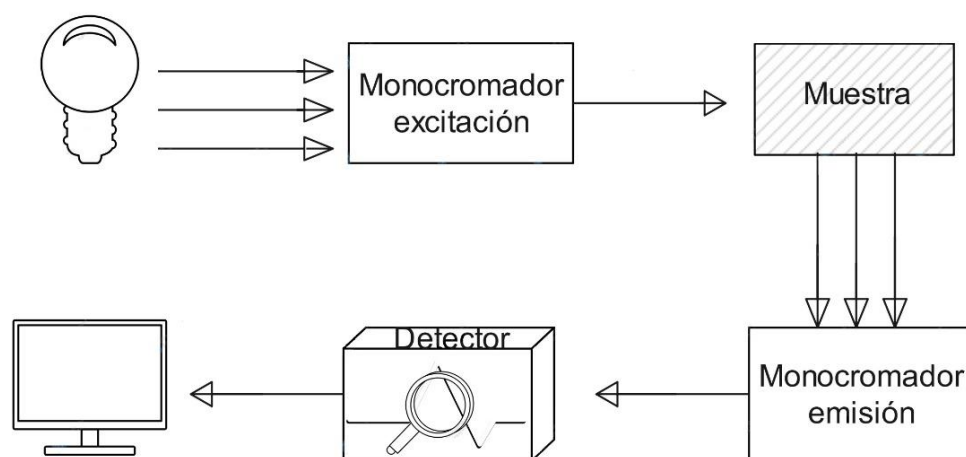


Figura 2 Esquema básico de un espectrofluorómetro

1.2.2 Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia por dispersión de energía de rayos X

La microscopia electrónica de barrido (SEM por sus iniciales en inglés Scanning Electron Microscopy) es una técnica de caracterización de materiales que permite obtener imágenes ampliamente utilizadas en la investigación debido a su alta resolución y a sus capacidades para analizar características estructurales, morfológicas y químicas del material de estudio. Esta se basa en que en la década de 1920 varios descubrimientos comprobaron que al hacer acelerar en el vacío un haz de electrones su comportamiento era similar al de la luz visible. No fue hasta alrededor de 1960 que estos microscopios comenzaron a desarrollarse comercialmente mejorando continuamente hasta la fecha. Actualmente se pueden observar muestras con una resolución de alrededor de 4 nm pudiéndose así obtener imágenes de todo tipo de materiales estructurales (Opohorski, 2013).

A grandes rasgos, un equipo de SEM toma una “imagen” de la superficie de la muestra sin embargo lo que reporta es la respuesta del material al impacto de un haz de electrones. Un haz de electrones acelerados por un alto potencial eléctrico es lo que constituye la fuente de radiación del microscopio mientras que se usa un sistema de lentes para focalizar el haz y hacerlo incidir sobre la muestra. Esta muestra al interactuar con el haz emite electrones, como respuesta al impacto electrónico. Estos electrones emitidos son detectados por dispositivos que registran y convierten esta energía en una señal digital que es posible interpretar como intensidad de color y construir una imagen para de esta manera poderla visualizar en el monitor o pantalla de un computador. Para obtener la imagen se hace mover el haz en un plano xy de tal manera que recorra o *barrera* la superficie del material que se desea analizar. A diferencia de una imagen óptica típica este microscopio no construye una imagen real de la superficie de la muestra, sino que construye una imagen virtual basándose en las señales emitidas por el material.

En la Figura 3 se muestra el esquema de un microscopio electrónico de barrido (Skoog, et al, 2008).

Las imágenes obtenidas en SEM son el resultado de la detección, procesamiento y visualización de señales que resultan de hacer interactuar el haz de electrones de alta energía con el material y dada la alta resolución que se puede lograr, esta técnica nos proporciona información acerca de su composición química, estructura cristalina y su morfología superficial.

Por otro lado, la espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) es una técnica que se utiliza para identificar la composición de los elementos de una muestra. Este análisis requiere de un detector que se encuentra acoplado a un microscopio electrónico de barrido. Al hacer interactuar el haz de electrones con la muestra, se expulsan electrones de las capas internas de los átomos dejando así huecos que serán ocupados por alguno de los electrones de las capas más externas. De esta manera son emitidos rayos X característicos por los átomos de cada elemento, se muestra un esquema en la Figura 4. Estos átomos emiten rayos X con una determinada energía y de esta manera es posible determinar cuales son los elementos que componen la muestra y a esto se le conoce como microanálisis EDS.

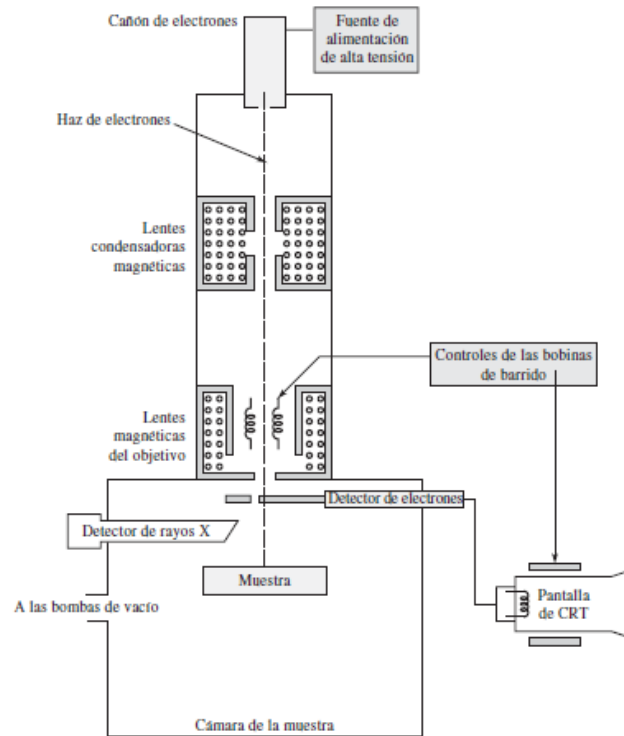


Figura 3 Esquema de un equipo de Microscopia Electrónica de Barrido que cuenta con un detector de electrones y uno de rayos X (Skoog, et al, 2008).

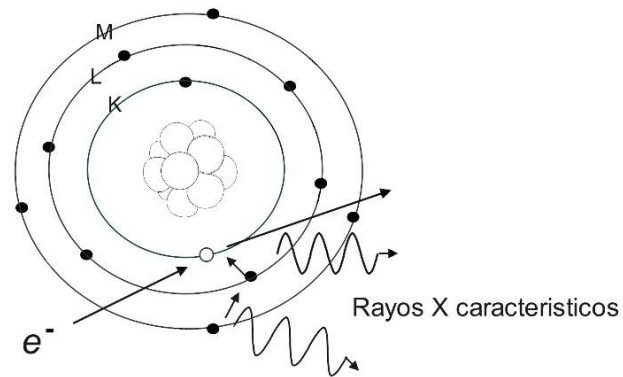


Figura 4 Diagrama esquemático de la generación de rayos X característicos

1.2.3 Difracción de rayos X

Los rayos X fueron nombrados así por su descubridor, quien fue el físico alemán Roentgen ya que la naturaleza de estos en aquel entonces era desconocida. Pese al desconocimiento de su origen este tipo de radiación comenzó a ser utilizada para estudiar la estructura interna de objetos opacos al colocar una fuente de rayos X en un lado del objeto y una película fotográfica el otro. Esto generaba una imagen, o radiografía donde las porciones más densas del objeto permitían menos paso de radiación que las porciones menos densas. Fue hasta 1912 que se estableció su naturaleza. En ese año se descubrió el fenómeno de difracción de rayos X y esto demostró la naturaleza ondulatoria de los mismos proporcionando así un nuevo método para el estudio de la estructura fina de la materia, ya que mientras que la radiografía estaba limitada a una resolución del orden de $10^{-1}cm$, la técnica de difracción de rayos X proporcionaba una resolución del orden de $10^{-8}cm$ (Cullity, 1978).

En la actualidad se sabe que los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz visible, pero de una longitud de onda mucho menor. La longitud de onda de los rayos X están aproximadamente entre 0.01 a 10 nm, aunque para el caso de la espectroscopia de rayos X, los rayos X utilizados tienen una longitud de onda del orden de 0.1 a 2.5 nm mientras que la luz visible se encuentra en el orden de 600 nm (Skoog, et al, 2008).

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas no destructivas más importantes que ha sido muy utilizada en la caracterización de materiales ya que, a través de esta, es posible obtener información acerca de su estructura cristalina, es decir, se usa con materiales que tienen una estructura cristalina definida. Esto debido a que al dirigir un haz monocromático hacia un material donde la longitud de onda del haz es del mismo orden de magnitud que el espaciamiento atómico del material, los rayos X se dispersan en todas las direcciones, la mayoría de estos rayos se anulan mutuamente mientras que los rayos que inciden sobre ciertos

planos cristalográficos en ángulos específicos se refuerzan en lugar de eliminarse, estos son llamados fenómenos de interferencia constructiva y destructiva. Es en las direcciones en donde los rayos dispersos están en fase donde ocurrirá una interferencia constructiva y se observarán máximos de intensidad en la difracción. La ley de Bragg da una descripción de este proceso, en donde se puede ver que para que los rayos dispersos interfieran constructivamente y estén en fase, su diferencia de camino recorrido sea un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación incidente, es decir, se debe cumplir que:

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

Siendo θ el ángulo formado entre la superficie de la muestra y el haz incidente, λ es la longitud de onda de los rayos X, n es el orden reflexión y puede tomar cualquier valor entero, mientras que d es la distancia interplanar que genera la difracción. Cabe resaltar que el ángulo entre el haz refractado y el haz transmitido es siempre 2θ y es este ángulo en lugar de θ el que generalmente es medido al realizar el proceso experimental. El ángulo 2θ generalmente es conocido como ángulo de difracción (Betancourth, et al, 2010; Cullity, 1978).

Como consecuencia de este análisis se obtiene un gráfico conocido como patrón de difracción o difractograma, donde el eje vertical corresponde a la intensidad de los rayos X mientras que el eje horizontal corresponde a 2θ .

El análisis de la difracción de rayos X es útil cuando es necesario conocer la combinación química de los elementos implicados en la muestra o las fases cristalinas particulares en las que esta se encuentra. Una sustancia dada siempre produce un patrón de difracción característico, ya sea que esté presente en su estado puro o como componente de una mezcla de sustancias, es decir, forma una especie de huella digital que la identifica. Por lo tanto, es posible deducir la identidad química de una sustancia al obtener su patrón de difracción y hacerlo coincidir con una referencia que usualmente se encuentra en la base de datos de los equipos de difracción comerciales. La ventaja particular de este método es que revela la muestra en términos de los compuestos químicos que contiene y no solo en términos de sus elementos químicos constituyentes como lo haría un análisis

químico ordinario. En resumen, un mismo elemento cristalino siempre da un mismo patrón de difracción, cuando se tiene una mezcla de sustancias cada una produce su patrón de difracción independientemente de las demás (Skoog, et al, 2008; Cullity, 1978).

El primer difractómetro de rayos X fue diseñado y utilizado por W.H Bragg y perfeccionado por el físico sueco Siegbahn. En términos generales este equipo consta de una fuente de rayos X el cual es un tubo al vacío en el cual se encuentran un cátodo que generalmente es un filamento de tungsteno y un ánodo que por lo general es de cobre (Cu), un filtro para obtener una longitud de onda de rayos X específica, un porta muestras y un detector que mide la intensidad de los rayos X difractados . Es posible hacer girar este último en torno a la muestra y establecerlo en una posición específica (Skoog, et al, 2008; Cullity, 1978). Un diagrama general de un equipo de difracción de rayos X se presenta en la figura 5.

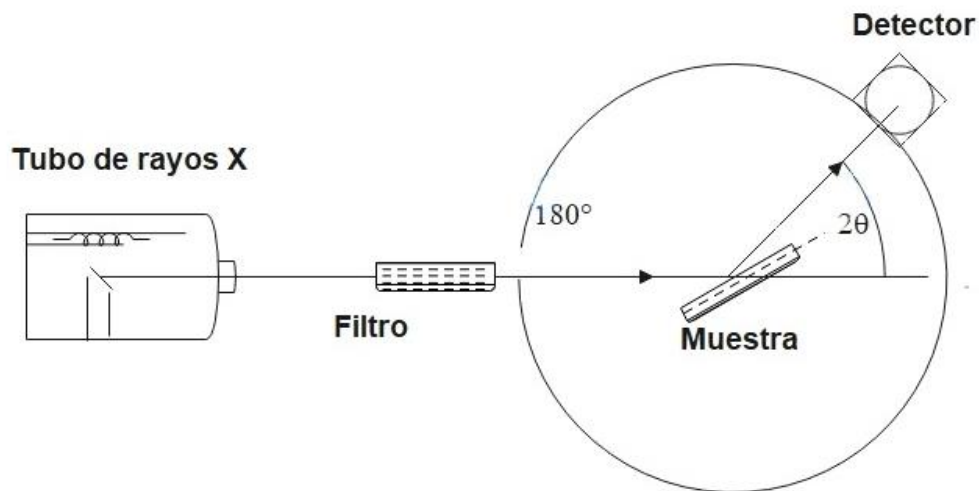


Figura 5 Diagrama general de un sistema de difracción de rayos X

1.2.4 Espectroscopia de reflectancia difusa

La espectroscopia de reflectancia difusa ERD, es una de las principales técnicas de caracterización de materiales especialmente de muestras pulverizadas, esto sin recurrir a preparaciones elaboradas de las mismas. Esta técnica estudia la radiación que refleja una muestra y en muchas ocasiones es usada para estimar la energía de la banda prohibida o banda gap (E_g) del material (Murphy, 2007; Skoog, et a, 2008).

Al incidir un haz sobre la superficie de un polvo fino, los rayos incidentes son reflejados de una forma especular y de una forma difusa. Existe reflexión especular cuando el medio posee una superficie lisa y entonces el ángulo de reflexión es igual al ángulo de la radiación incidente obteniendo así poca información sobre el material debido a la falta de interacción. La reflexión difusa ocurre cuando la superficie es capaz de absorber la radiación incidente, en este caso infrarroja. Al hacer incidir un haz, este se encontrará con superficies planas con diferente pendiente cada una dentro de la muestra, al haber múltiples superficies planas en todas las direcciones, la radiación será dispersada difusamente en muchas direcciones sobre el plano de incidencia (Hong, et al, 2011; Skoog, et al, 2008).

Se han desarrollado varios modelos para describir la intensidad de la reflectancia difusa, aunque el más aceptado y utilizado es el modelo de Kubelka-Munk (K-M). Este modelo supone que el haz que viaja a través del medio reflectante se somete a procesos de absorción y dispersión simultáneamente de manera que la radiación reflejada puede describirse por los coeficientes de absorción k y dispersión s de la siguiente manera

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \quad (3)$$

Esta es la conocida función de Kubelka-Munk donde R_∞ es el cociente de la intensidad reflejada por la muestra entre la de un medio no absorbente. De esta manera los espectros obtenidos son gráficos de $F(R_\infty)$ contra la longitud de onda.

La función de K-M es empleada para obtener el valor de la energía de la banda prohibida E_g utilizando el método de Tauc, el cual consiste en realizar un gráfico de $[F(R_\infty)hv]^n$ contra hv , donde $hv = \frac{hc}{\lambda}$ es la energía del fotón, con h como la constante de Planck, v la frecuencia y c la velocidad de la luz. Por su parte n toma valores de $\frac{1}{2}$ si es un gap indirecto y 2 para un gap directo. Una vez obtenido el gráfico se realiza un ajuste lineal de la parte más recta de la curva obtenida y extrapolando esta recta hasta la intersección con el eje horizontal (hv) se obtiene el valor de E_g (Myrick, et al, 2011; Skoog, et al, 2008). En la figura X se muestra un ejemplo del gráfico de Tauc usado para obtener el gap directo de una muestra.

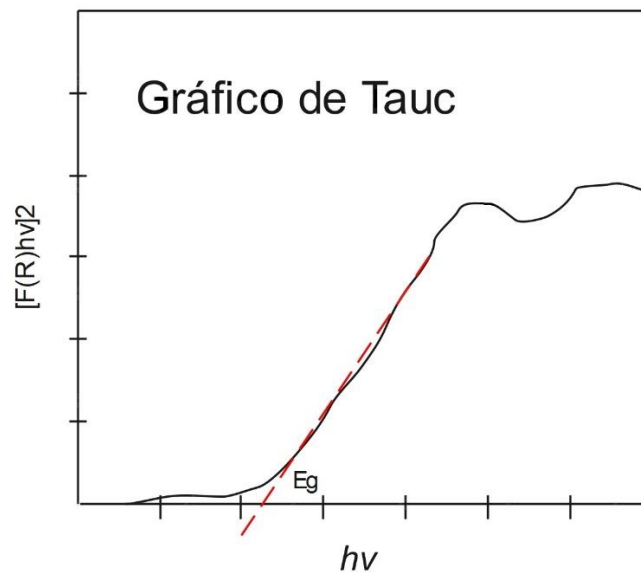


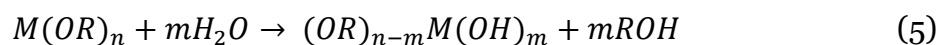
Figura 6 Representación del gráfico de Tauc usado en la obtención del gap directo.

1.3 Síntesis de materiales por el método Sol-Gel

El método Sol-Gel es un proceso que se desarrolló en el siglo XIX, aunque fue finalmente reconocido en la década de 1930 cuando Geffcken se dio cuenta de que los alcóxidos podían ser utilizados en la preparación de películas de óxido. Por su parte la industria de la cerámica comenzó a interesarse por este método hasta finales de los 60's y principios de los 70's al darse cuenta de que era posible sintetizar vidrios basándose en geles a bajas temperaturas lo cual implicaba una reducción considerable de costos (Brinker, 1990).

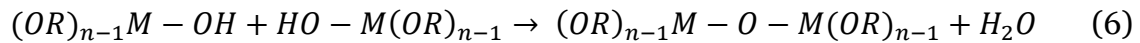
A grandes rasgos el proceso Sol-Gel se puede definir como la preparación de un Sol, la gelificación del Sol y la eliminación del solvente. En este método se emplean precursores metálicos o metal orgánicos que junto con otros elementos favorecen la formación de redes compuestas que se obtienen a través de reacciones químicas. Los alcóxidos son la clase de precursores más utilizados al realizar síntesis por medio de Sol-Gel debido a que reaccionan fácilmente con el agua (Brinker, 1990).

La fase inicial de este método comienza dentro de una solución coloidal (alcóxido, solvente, agua y catalizador) llamada Sol, que puede ser descrita como una dispersión de partículas lo suficientemente pequeñas como para permanecer suspendidas exhibiendo un movimiento browniano, en el cual el movimiento de las partículas es debido a las colisiones existentes entre ellas. Estas partículas tienen un diámetro aproximado de 1-1000 nm. En la etapa de preparación del sol, los alcóxidos se hidrolizan y condensan para la posterior formación del gel. la hidrólisis ocurre cuando el agua y el alcóxido, que generalmente se disuelve en alcohol o algún otro solvente, se mezclan y dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presentes la hidrólisis se completa o se llega a un estado parcialmente hidrolizado. Aquí los hidroxilos (OH) se unen al átomo metálico (M) desplazando ya sea total o parcialmente a los ligandos alcóxido (OR) (Carballo, 2001; Livage, et al, 1988):

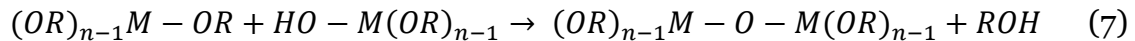


Es posible preparar el Sol en un medio ácido (pH 3-6), un medio neutro (pH 8-12) o en un medio básico (pH 7). Cuando el sol se realiza en un medio básico, al formarse el gel se obtienen materiales macroporosos con un área superficial entre 400-500 m²/g. Cuando el Sol se lleva a cabo en un medio neutro, el tamaño de las partículas dentro de este es variable y van desde los 2.5 hasta los 20 nm de manera que a su vez el Gel obtenido tendrá poros grandes y pequeños a la vez. Finalmente, cuando el Sol se lleva a cabo en un medio ácido, tanto el Sol como el Gel contendrán partículas con tamaño uniforme que ira de 1 a 3 nm y de esta forma los materiales obtenidos serán microporosos con un área específica aproximada de 950 m²/g (López, 1992).

Por su parte, la condensación es fundamental para la formación de gel debido a que el tipo de reacciones que ocurran pueden llevar a la precipitación o a la formación del Gel. La reacción de condensación se puede efectuar entre dos moléculas parcialmente hidrolizadas de acuerdo con:



O bien,



En esta parte, se van formando miscelas suspendidas en el Sol que van aumentando su tamaño en función del tiempo hasta que se llega a la formación de un Gel. Este consiste en un sistema polimérico con una red tridimensional sólida, porosa y continua con apariencia de una gelatina opaca. Generalmente los subproductos obtenidos son agua y alcohol que quedan atrapados dentro del gel, posteriormente estos son eliminados por medio de tratamientos térmicos adecuados. Es llamado xerogel si el gel es secado por evaporación, en donde se experimenta contracción volumétrica y una disminución en la porosidad y área superficial del material debido a la distribución interna de las presiones capilares. Se conoce como aerogel si los subproductos son eliminados en condiciones supercríticas, de esta forma se evita la formación de una interfase líquido-vapor eliminándose los problemas de tensión superficial y manteniendo así la estructura porosa del gel. En este punto la fase fluida del xerogel y del aerogel es un gas y de

ahí el nombre de “geles secos”. Al gel “húmedo” también se le conoce como hidrogel cuando la fase fluida es agua y como alcogel cuando la fase fluida es un alcohol. Cuando el material se seca a 70°C se forma un polvo que conserva las características y propiedades del Sol mientras que al tratarlo a temperaturas de 200°C a 900°C el gel se hace más denso hasta obtener una estructura cristalina (López, 1992).

El método Sol-Gel presenta varias ventajas sobre las técnicas tradicionales de producción de materiales cerámicos. Entre ellas están: que es una fuente de alta pureza del material, homogeneidad, control composicional y microestructural, baja temperatura de crecimiento, así como ruta de síntesis reproducible y controlable. Las desventajas del método radican en el alto costo de los alcóxidos, el prolongado tiempo de procesamiento debido al número de pasos a seguir, así como al manejo de productos químicos tóxicos (Carballo, 2001; López, 1992).

Este método es ideal para la fabricación de múltiples compuestos, así como la obtención de fibras ópticas, recubrimientos finos de óxidos, recubrimientos antirreflejantes, polvos ultrafinos, producción de vidrios de alta pureza, óxidos cerámicos superconductores, así como para la síntesis de soportes para catálisis y catalizadores metálicos con alta área superficial.

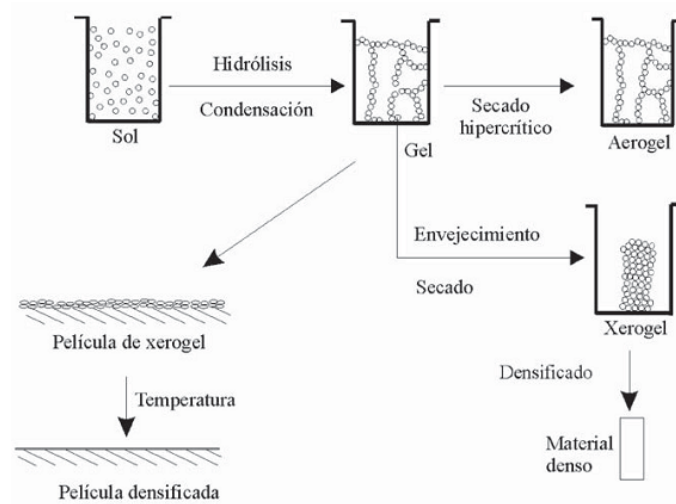


Figura 7 Diagrama del proceso Sol-Gel (Sauceda, 2014).

1.3.1 Alcóxido

Los alcóxidos son una serie de compuestos metal-orgánicos que poseen un elemento metálico M unido a un oxígeno el cual se encuentra unido a un hidrocarburo, es decir, un grupo alcoxi (OR). El tipo de enlace y el radical orgánico van a determinar sus propiedades tanto físicas como químicas. Algunas de las características principales que pueden variar son; su grado de polimerización, volatilidad, viscosidad, su reacción con los alcoholes y con los ácidos orgánicos. La polimerización es debida a la extensión de la esfera de coordinación del metal que se da por medio de los enlaces intermoleculares con átomos de grupos vecinos, esto van a depender de la naturaleza del átomo metálico central y del grupo alquilo además del disolvente y la concentración del soluto. Cuando los átomos tienen un alto grado de coordinación, los alcóxidos adquieren una unidad estructural lo más pequeña posible. Por otro lado, la volatilidad se va a encontrar directamente relacionada con el tamaño molecular y la estructura del grupo alquilo. Además, si se tiene un grado de polimerización alto, la volatilidad será menor, lo contrario con la viscosidad, ya que con una alta polimerización habrá una mayor viscosidad. Esta última se encuentra directamente relacionada con la concentración y solubilidad del alcóxido (López, 1992).

Cuando un alcóxido es disuelto en su alcohol correspondiente estos no deberían interactuar en un proceso químico ya que se considera como un medio inerte. Si el alcohol tiene un radical orgánico distinto al del alcóxido estos interactuaran y las propiedades del alcóxido cambiaran.

Es importante considerar también su reacción con los ácidos orgánicos ya que estos atacan los ligandos alcóxido y se unen a la molécula. Es necesario un tratamiento térmico de al menos 200°C para que estos ligandos con el ácido se desprendan y así el gel quede libre de los mismos.

Los alcóxidos son unos de los precursores con mayor versatilidad dentro de la síntesis por sol-gel ya que son altamente reactivos a componentes nucleofílicos

como el agua (Carballo, 2001). Yoldas descubrió a fines de la década de 1970 de que la hidrólisis y la condensación de los alcóxidos de aluminio podrían dar como resultado geles de alúmina monolíticos y esto fue en gran parte responsable de la explosión en la investigación de sol-gel que continúa hasta el día de hoy (Brinker, 1990). El isopropóxido de aluminio es uno de los alcóxidos utilizados para la generación de alúmina y será el utilizado en el presente trabajo. Su fórmula química está dada como $Al[OCH(CH_3)_2]_3$, Figura 8.

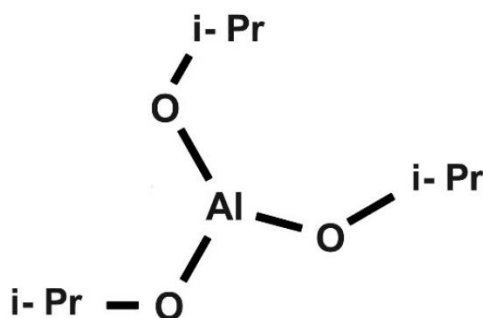


Figura 8 Isopropóxido de aluminio; es un alcóxido con la fórmula $Al(O - i - Pr)_3$ donde *i-Pr* es el grupo $(-CH(CH_3)_2)$

1.3.2 Solvente

Un solvente es un compuesto químico en el que se puede disolver otro compuesto ya sea líquido, sólido o gaseoso. Este último es llamado soluto y juntos componen una solución en la que el solvente es la sustancia que se encuentra en mayor proporción (Recio del bosque, 2012). El uso de solventes en muchas ocasiones es necesario con el propósito de homogeneizar la solución del Sol y evitar la separación de las fases líquidas. Los solventes más usados son agua que además es un reactivo, alcoholes y en ocasiones benceno (Carballo, 2001). El uso de alcoholes es importante debido a que en ocasiones los precursores no son miscibles en el medio de reacción y este aumenta la solubilidad del medio homogeneizando el sol. Es importante que el alcohol utilizado contenga radicales

libres orgánicos similares a los del alcóxido para evitar que estos reaccionen y generen un cambio en las propiedades de los grupos orgánicos ligados al metal y la velocidad de reacción sea alterada (Bautista, et al, 2008).

El solvente utilizado será el alcohol etílico también conocido como etanol y el agua que generará el proceso de hidrolisis. El alcohol etílico es completamente miscible con el agua y su fórmula química es $C_2 H_6 O$, mientras que la formula química del agua es $H_2 O$ (Torraca, 1981).

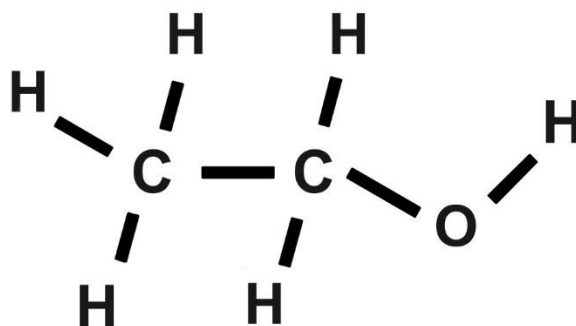


Figura 9 Etanol; es un alcohol utilizado como solvente cuya formula química $C_2 H_6 O$.

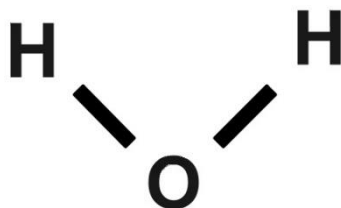


Figura 10 Agua; Utilizada como solvente y como promotor del proceso de hidrolisis. Su fórmula química es $H_2 O$

1.3.3 Catalizador

Los catalizadores son sustancias que se agregan a los sistemas en donde ocurre una reacción química para aumentar la velocidad de esta. No genera la reacción en sí, solo la acelera. De esta manera interactúa con los reactivos para convertirlos en productos. Además, la composición del catalizador no es alterada (Whitten, et al, 2015).

El efecto del catalizador es importante durante el proceso de hidrolisis y condensación del sol. Los catalizadores ácidos promueven la hidrolisis en el sol y este requiere de un tiempo de gelificación largo por lo tanto el gel sufrirá una gran contracción durante el secado. Los catalizadores básicos aceleran la gelación y la hidrolisis generalmente no se completa y produce la formación de partículas de mayor tamaño (Bautista, et al, 2008; Klein, 1988).

El catalizador utilizado será el ácido acético. Este es un compuesto orgánico y es considerado un ácido débil cuya fórmula química está dada como CH_3COOH , Figura 11.

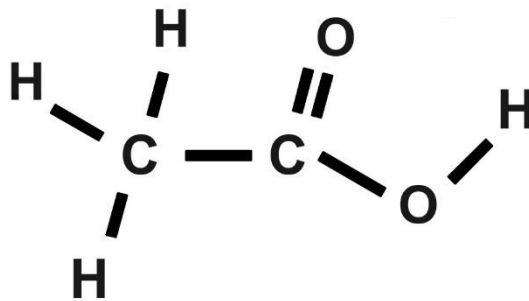


Figura 11 Ácido acético. Utilizado como catalizador para acelerar la reacción química. Su fórmula química está dada como CH_3COOH

3.3.4 Dopante

Los dopantes son elementos o compuestos que se introducen de manera controlada a una estructura cristalina con la finalidad de producir o mejorar propiedades o características específicas en esta (Askeland, 1998).

Una de las ventajas de proceso sol-gel es la posibilidad de agregar dopantes al sistema fácilmente y de una manera controlada.

Los lantánidos o tierras raras han sido utilizados como dopantes debido a sus propiedades ópticas y magnéticas. En el presente trabajo ha sido utilizado el ion de Ce^{+3} el cual es uno de los elementos mas abundantes de este grupo, Figura 12.

58 Ce Cerio 140.116															
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Figura 12 Cerio. Elemento de la tabla periódica que forma parte del grupo de lantánidos

3.3.5 Alúmina

Los materiales cerámicos son compuestos químicos que están formados por elementos metálicos y no metálicos como es el caso del óxido de aluminio Al_2O_3 también conocido como alúmina, que contiene átomos metálicos provenientes del aluminio, y los no metálicos que son del oxígeno. Este es un material que existe en la naturaleza en un mineral conocido como corindón y en el esmeril.

La alúmina posee una gran variedad de propiedades físicas y mecánicas por lo que ha despertado un gran interés en diversos campos de aplicación debido a sus características particulares como lo son su bajo peso específico, su bajo coeficiente de dilatación, su alta permeabilidad, su estabilidad térmica, así como su resistencia a la corrosión y bajo costo de producción por decir solo algunas de sus propiedades. Debido a esto las aplicaciones de este material son muy versátiles y puede verse en la producción de materiales de construcción, vidrio, láseres, cubiertas de lámparas, refractarios, membranas de separación, aislantes eléctricos, incluso en aplicaciones de uso dental y médico como restauración de dientes o relleno de huesos etc. (Askeland, 1998; Benítez, et al, 2013)

Existen varios métodos que permiten generar alúminas con propiedades muy diferentes. Las propiedades que determinan su aplicabilidad en diversos productos por ejemplo sus características texturales como el volumen y distribución de sus poros o su superficie específica, así como sus características químicas están condicionadas a la fase cristalina en la que se encuentre la alúmina. Existe una variedad de fases en las que la alúmina se puede encontrar, el tipo de fase en la que se encuentre determinara sus propiedades químicas y físicas particulares. Entre estas fases se encuentran por ejemplo la *alfa* (α), *gamma* (γ) y *delta* (δ) – Alumina por mencionar solo algunas (Benítez, et al, 2013; Shirai, et al, 2009).

Dependiendo de los materiales y las condiciones de síntesis, así como del tratamiento térmico aplicado es posible obtener distintas fases cristalinas de alúmina. La alúmina con la estructura más estable, termodinámicamente

hablando, es llamada α – *Alumina*. Esta fase de *alúmina* posee una estructura cristalina romboédrica y se obtiene a temperaturas alrededor de los 1000-1300°C. Se caracteriza por poseer una superficie específica baja debido al crecimiento cristalino conforme se aumenta la temperatura, por lo tanto, se han buscado soluciones para incrementar su superficie específica con la finalidad de aumentar su calidad, eficiencia y durabilidad (Benítez, et al, 2013; Wang, et al, 2014).

Por su parte el resto de las *alúminas* son conocidas como *alúminas de transición* debido a que poseen una naturaleza metaestable si son comparadas con la α – *Alumina*. La γ -*alumina* posee una estructura cubica y una variedad de aplicaciones industriales tales como componentes ópticos, adsorbentes, catalizadores y abrasivos. La transición a fase γ ocurre alrededor de 600°C (Benítez, et al, 2013; estrada, 2010). En cuanto a sus propiedades fotoluminiscentes estudios de su espectro de emisión PL han reportado bandas de luminiscencia azul en 420 nm para γ -*alumina* en polvo y en 422 nm para polvos de tamaño nanométrico (Wang, et al, 2014; Yu, et al, 2001). En cuanto a la fase δ -*alúmina* presenta una estructura tetragonal y su transición de fase ocurre alrededor de los 900°C. Estudios de su espectro de emisión PL han presentado bandas de emisión luminiscente alrededor de 750 nm. Por lo tanto, es posible encontrar más de una fase cristalina en una misma muestra dependiendo de la temperatura y las condiciones de síntesis del material como lo reporto Trinker et al. (2012).

3.3.6 Aluminato de Bario

Los aluminatos que son dopados con tierras raras forman materiales luminiscentes que han generado gran interés en la actualidad debido a la gran cantidad de aplicaciones en las que pueden ser utilizados.

Específicamente hablando del aluminato de bario $BaAl_2O_4$, como antes se mencionó, este ha sido aplicado en múltiples áreas tales como en dispositivos de iluminación y visualización, en adición a esto se han realizado varias investigaciones acerca de su luminiscencia persistente ya que los materiales con esta característica pueden encontrar aplicaciones en detectores de radiación (Rodrigues, 2009).

En un estudio realizado por Wang et al. (2002), encontró que al doparlo con Cerio se podía observar una fosforescencia de hasta 10 horas. Además, Rodrigues et al. (2009) reporta que el aluminato dopado con europio y disprosio presenta luminiscencia persistente y especifican que es necesario realizar más estudios para su optimización. De igual forma Kaur et al. (2013) estudian sus propiedades ópticas utilizando Europio, disprosio y Neodimio.

Por otro lado, recientemente Gedekar et al. (2017) realizaron un estudio en el que compararon las emisiones de varios aluminatos, entre ellos $BaAl_2O_4$, estos son dopados con Cerio y Europio, en este artículo reportan que el centro de la banda de emisión fotoluminiscente cambia dependiendo del dopante utilizado y que la intensidad de la emisión dependerá de la concentración del dopante utilizado, para el caso del $BaAl_2O_4:Ce$ reportan una banda de emisión alrededor de 386 nm, mientras que la banda de emisión para el aluminato de bario sin dopar esta reportada en un rango entre 400-500 nm (Gedekar et al, 2017; Gomes et al, 2017; Wang et al, 2018; Zhai et al, 2015). Similarmente Ziyauddin (2018) y colaboradores reportaron las propiedades fotoluminiscentes y termoluminiscentes del $BaAl_2O_4$ dopado con diferentes concentraciones de Europio. En su estudio afirman que la intensidad de la termoluminiscencia depende de la concentración de impurezas que comprenda el material huésped, se observa que la intensidad TL aumenta con el aumento de dopante, logra un

valor máximo para una concentración particular y luego disminuye con un aumento adicional en la concentración del dopante.

3.3.7 Generalidades del Cerio

El cerio es uno de los elementos que pertenece al grupo de los lantánidos o también conocidos como tierras raras. Estos son parte de los elementos químicos de la tabla periódica que han estado relacionados al diseño y fabricación de nuevos materiales ya que poseen un comportamiento químico análogo pese a sus propiedades físicas muy diferentes. El término lantánidos viene de que, a partir del cerio como primer elemento, los 14 electrones se añaden sucesivamente a la configuración electrónica del lantano (Saez, et al, 2000).

Aun cuando su nombre “tierras raras” sugiere que son difíciles de encontrar, es importante aclarar que estos elementos son más abundantes de lo que se podría pensar además de que son elementos metálicos y no tierras. Estos también son parte del grupo de elementos de transición interna ya que tienen incompletos los niveles electrónicos penúltimo y antepenúltimo, es decir los niveles de energía 5 y 4. En este caso el orbital f del nivel 4 está ocupado por entre 1 y 13 electrones. Las propiedades de las tierras raras están relacionadas con sus configuraciones electrónicas (Recio del Bosque, 2012).

Las tierras raras tienen propiedades importantes que las hacen distinguirse de otros iones ópticamente activos, algunas de estas propiedades son: emiten y absorben en rangos estrechos de longitudes de onda, las longitudes de onda de emisión y absorción son relativamente insensibles al material huésped, las intensidades de estas transiciones son débiles y que los tiempos de vida de los estados metaestables son largos. Aunque la característica más importante desde el punto de vista de sus propiedades ópticas es la llamada *contracción lantánida*, que implica un aumento en la carga nuclear efectiva a medida que aumenta el número atómico de cada elemento. Como resultado los electrones en 4f se unirán cada vez más a medida que el número atómico crece. Estas características

conducen a que estos elementos tengan un buen desempeño en muchas aplicaciones ópticas (Miniscalco, 2001).

Específicamente hablando del Cerio, este elemento es uno de los más abundantes, casi tan abundante como el cobre. Tiene un número atómico igual a 58 y es uno de los lantánidos más utilizados en la industria y de fácil obtención. su configuración electrónica está dada como $[Xe]5d^14f^16s^2$. Esta es la configuración electrónica abreviada, sabiendo que $[Xe]$ es la configuración electrónica del Xenón (Arenas, 2011; Saez, et al, 2000).

En la materia condensada, el nivel de ionización trivalente (3+) es el más estable para el grupo de iones lantánidos por lo que los electrones de las capas 6s y 5d son eliminados. De manera que los espectros ópticos en el infrarrojo y en el visible que son observados en consecuencia de las transiciones entre estados 4f. Esto también ocurre en el rango del ultravioleta (UV), aunque para el Ce+3 los niveles de 5d se encuentran lo suficientemente cerca para producir bandas de absorción en este rango (Miniscalco, 2001).

El Ce+3 ha sido utilizado como dopante en múltiples aplicaciones relacionadas con sus propiedades luminiscentes ya sea como material centellador (Kim, et al, 2017; Xu, et al, 2014; Zhong, et al, 2007) o como aplicación en LEDs (Cui et al, 2018; Zhang, et al, 2016).

Capítulo 2

Metodología

En esta tesis se desarrollaron y caracterizaron muestras de Al_2O_3 y BaAl_2O_3 dopado y sin dopar con Ce, para aplicaciones de física médica, específicamente para dosimetría TL. La síntesis de cada una de las muestras se realizó por medio del método Sol-Gel. Esto es, se realizó la preparación de un Sol, la gelificación del Sol y la eliminación del solvente.

2.1 Síntesis de muestras.

Se calcularon las concentraciones molares de los precursores y reactivos del método Sol-Gel, de la siguiente manera:

Se sabe que la masa en gramos m de una sustancia es igual al producto de su masa molecular M por el número de moles n , de tal forma que:

$$m = Mn \quad (8)$$

De esta expresión se deduce que el número de moles es igual a:

$$n = \frac{m}{M} \quad (9)$$

Por otra parte, la densidad ρ de una sustancia es el cociente de la masa sobre el volumen v que ocupa la sustancia de forma que

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (10)$$

Combinando las expresiones 9 y 10, se puede obtener una fórmula para el cálculo del volumen de una sustancia:

$$v = \frac{nM}{\rho} \quad (11)$$

Muestra de Al₂O₃. Basandose en el método Sol-Gel, los precursores y reactivos utilizados para la síntesis fueron los siguientes: isopropóxido de aluminio, alcohol etílico, agua destilada y ácido acético. En la siguiente tabla se adjuntan las características de cada una de las sustancias, así como la relación molar utilizada.

Tabla 1 Elementos utilizados en la síntesis de óxido de aluminio y sus propiedades.

Sustancia	Masa molecular <i>g/mol</i>	Densidad <i>g/cm³</i>	Relación molar
Isopropóxido de aluminio	204	1.035	1
Agua	18	1	4
Ácido acético	60.05	1.49	2
Alcohol etílico	46.06	0.7974	19

Para la preparación del Sol, se fijó una cantidad arbitraria de 4.65 g de isopropóxido de aluminio y se calculó el número de moles equivalentes a esa masa por medio de la ecuación 9:

$$n_{Isopropoxido} = \frac{m}{M} = \frac{4.65 \text{ g}}{204.2 \text{ g/mol}} = 0.0227 \text{ mol} \quad (12)$$

Con esto se pudo calcular las cantidades necesarias para las demás sustancias utilizando la ecuación 11 de la siguiente manera:

Para el agua tenemos:

$$v_{agua} = \frac{nM}{\rho} = \frac{4n_{isoprpxido}M_{agua}}{\rho} = \frac{4(0.0227)(18)}{1} = 1.63 \text{ ml} \quad (13)$$

Para el ácido acético:

$$v_{acido \text{ acetico}} = \frac{2n_{Isopropoxido}M_{acido}}{\rho} = \frac{2(0.0227)(60.05)}{1.049} = 2.59 \text{ ml} \quad (14)$$

Por último, el etanol:

$$v_{etanol} = \frac{19n_{Isopropoxido}M_{etanol}}{\rho} = \frac{19(0.0227)(46.06)}{0.7974} = 24.91 \text{ ml} \quad (15)$$

De esta manera se elaboraron dos soluciones que posteriormente pasaron a mezclarse para así formar el Sol. Estas son enlistadas en la Tabla 2. Para la solución 1 se tomaron experimentalmente 4.65g de isopropóxido de aluminio y se colocaron en un vaso de precipitados. Con ayuda de una pipeta, se vertieron en el mismo vaso 1.3 ml de ácido acético y utilizando otra pipeta limpia, se agregaron 12.5 ml de etanol. Finalmente se colocó la solución en un agitador magnético a 60 RPM a 60°C por un tiempo de 1 minuto. Se hizo con cuidado de no derramar o contaminar los elementos utilizados.

Para la solución 2, con ayuda de una pipeta se agregó en un vaso de precipitados 1.63 ml de agua destilada. Con otra pipeta se vertieron 1.3 ml de ácido acético al mismo vaso. Finalmente, con otra pipeta se vertieron 12.5 ml de etanol. Se mezclaron todos los elementos con ayuda de un agitador tal como se describió en el párrafo anterior.

Posteriormente se vierte la solución 2 en el vaso de la solución 1 para que ocurra la hidrolización mientras se continúa agitando durante 15 min a una temperatura de 60°C. A continuación, se deja reposar a temperatura ambiente durante aproximadamente 72 h mientras ocurre la condensación de Sol obteniéndose así un Gel cuya humedad debe eliminarse por medio de un tratamiento térmico. Por tanto, con ayuda de una espátula se traslada el material a un crisol y se ingresa a una mufla en donde se le dará un tratamiento térmico a 900°C durante 4 horas. Finalmente se muele con un mortero de ágata obteniéndose así un polvo que se coloca en un recipiente con su respectiva etiqueta para posteriormente proceder a caracterizarlo.

Tabla 2 soluciones empleadas para la síntesis de Al₂O₃

Solución 1	Reactivo	Solución 2
4.65 gr	Isopropóxido de aluminio	-
--	Agua	1.63 ml
1.3 ml	Ácido acético	1.3 ml
12.5 ml	Etanol	12.5 ml

Muestra de BaAl₂O₄: Para la síntesis del aluminato de Bario los precursores y reactivos utilizados fueron los siguientes: isopropóxido de aluminio, nitrato de bario, alcohol etílico, agua destilada y ácido acético. Al igual que en el caso anterior, se utilizaron 4.65 g de isopropóxido de aluminio para la preparación del Sol. De la formula química del aluminato de bario que es $BaAl_2O_4$, se puede ver que por cada átomo de bario hay dos átomos de aluminio. Entonces por cada mol de nitrato de bario $Ba(NO_3)_2$, se usará el doble de isopropóxido de aluminio $C_9H_{21}AlO_3$. Por tanto, utilizando el resultado de la ecuación 12, la masa en gramos del nitrato de bario a utilizar será:

$$m_{nitratoBa} = M_{NitratoBa} \frac{n_{IsopropoxidodeAl}}{2} = (261.337) \left(\frac{0.0227}{2} \right) = 2.96 \text{ g} \quad (16)$$

Donde la masa molecular del nitrato de bario es $M_{NitratoBa} = 261.337 \text{ g/mol}$.

En la siguiente tabla se enlistan las cantidades empleadas de cada uno de los elementos para la preparación de Sol así como su relación molar. Estos fueron calculados de manera analoga al caso del óxido de aluminio.

Tabla 3 Proporciones de los elementos utilizados para la síntesis de BaAl₂O₄

Sustancia	Masa en g	Volumen (ml)	Relación molar
Nitrato de bario	2.96	-	1
Isopropóxido de aluminio	4.65	-	2
Agua	-	1.63	8
Ácido acético	-	2.59	4
Etanol	-	24.91	38

Para la elaboración del sol se realizaron dos soluciones que luego procedieron a mezclarse. Para el caso de la solución 1, se agregaron en un vaso de precipitados: 2.96 g de nitrato de bario, 4.65 g de isopropóxido de aluminio, 1.3 ml de ácido acético y 12.5 ml de etanol. La mezcla se situó en un agitador magnético a 60 RPM a 60°C por 5 minutos.

Para la solución 2 se agregaron en un vaso de precipitados: 1.63 ml de agua destilada, 1.3 ml de ácido acético y 12.5ml de etanol. Se mezclan bien todos los elementos con ayuda de un agitador tal como ya se ha descrito anteriormente.

Posteriormente se vierte la solución 2 en el vaso de la solución 1 para que ocurra la hidrolización, mientras se continúa agitando durante 15 min a 60°C. Después se deja reposar la solución a temperatura ambiente durante un aproximado de 72 h para que ocurra la condensación del Sol y evaporación del solvente para obtenerse así un Gel al cual se le da un tratamiento térmico de 900°C durante 4 horas. Finalmente se muele en un mortero de ágata para homogeneizar la muestra obteniéndose así un polvo que se coloca en un recipiente con etiqueta que eventualmente se puede caracterizar.

Muestra de BaAl₂O₄ dopada con Ce. Para el caso del aluminato de bario dopado con cerio se utilizaron las mismas cantidades de cada sustancia, así como técnicas descritas para desarrollar una muestra de BaAl₂O₄. La única diferencia con el proceso descrito en la sección anterior es que se añadió un 0.5% de nitrato de Cerio en la elaboración del Sol.

Para el cálculo de la masa necesaria de cerio, se tomaron 2.96 g de nitrato de bario, que es la misma cantidad utilizada para la síntesis de BaAl₂O₄, la cual se vio que es equivalente a 0.01135 moles. De ahí se calculó el 0.5% de 0.01135 y estos serán los moles utilizados de Cerio. Y sabiendo que la masa molecular del nitrato de cerio es igual a 434.22 g/mol, se puede ver que la cantidad de masa en gramos a utilizar de cerio es

$$m_{cerio} = M_{cerio}n_{cerio} = M_{cerio} \left(0.5 * \frac{n_{nitrato\ de\ bario}}{100} \right)$$
$$m_{cerio} = (434.22) \left(0.5 * \frac{0.01135}{100} \right) = 0.024\ gr \quad (17)$$

Para la preparación del sol se repitieron todos los pasos realizados en la síntesis del aluminato con la particularidad de la adición del nitrato de cerio a la solución 2 antes de verterla a la solución 1.

Posteriormente se deja reposar la solución a temperatura ambiente durante un aproximado de 72 h para que ocurra la condensación del Sol y obtenerse así un Gel al cual se le da un tratamiento térmico a 900°C durante 4 horas. Finalmente se muele en un mortero de ágata para homogeneizar la muestra obteniéndose así un polvo que se coloca en un recipiente con etiqueta para posteriormente proceder a caracterizarlo.

Equipo de laboratorio: Todos los químicos usados para la formación de estos materiales fueron de la marca Aldrich y J. T. Baker. Además, se usaron agitadores, pipetas, vasos de precipitados, un agitador térmico con calentamiento, un mortero de ágata, un crisol y una mufla (modelo KSL-1100X), así como contenedores para las muestras sintetizadas con sus respectivas etiquetas.

2.2 Caracterización de muestras.

La caracterización de las distintas muestras se realizó utilizando siempre los mismos equipos con los mismos parámetros de análisis. Los rangos de detección utilizados en cada equipo y análisis fueron elegidos a través de información obtenida de la literatura científica, ya que muchos de estos datos dependen de las propiedades de cada material.

Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDS). La caracterización por SEM acoplado a EDS permite estudiar la morfología del material, así como la composición química elemental. Esta se realizó usando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6610LV operando a 25 kV perteneciente al CUVyTT de la BUAP. Se obtuvieron micrografías con magnificaciones de 5000X, 10000X y 20000X para cada muestra, así como sus respectivos microanálisis EDS tomando mediciones en tres diferentes regiones puntuales de cada área de estudio obteniéndose así información acerca la composición elemental de cada muestra.

Difracción de Rayos X. Esta técnica fue utilizada para corroborar la pureza del material, así como su estructura cristalina. Se realizó con un equipo de difracción marca BRUKER modelo D8 DISCOVER operado a 40 kV y a 40 mA perteneciente al CUVyTT de la BUAP. Los espectros de difracción de rayos X se obtuvieron utilizando el método de polvos para valores de 2θ en un rango de 5° a 90° con incrementos de 0.04° . Una vez obtenidos los espectros de difracción de cada muestra, son comparados con las fichas reportadas para cada compuesto en la literatura.

Espectroscopía de reflectancia difusa. Esta técnica de caracterización se realizó en el laboratorio central de CU, perteneciente al IFUAP. En cuanto a los espectros de reflectancia difusa, para su obtención se utilizó un espectrofotómetro Varían Cary 5000 UV-Vis-NIR equipado con una esfera de integración en un rango espectral de 200-1300 nm. A partir de estos espectros también fueron encontrados los espectros de absorbancia aplicando la función de Kubelka-Munk

(ecuación 3). Con esta función es posible obtener el valor de la banda prohibida E_g . Para ello se graficó $[F(R)hv]^n$ contra hv , donde “n” toma valores de 0.5 (para transición indirecta) y de 2 (para transición directa) y se realizó un ajuste lineal de la parte más recta de la curva obtenida. Finalmente se extrapola la recta hasta la intersección con el eje horizontal. Esta intersección corresponde al valor de E_g . De esta manera se obtuvieron los valores E_g de cada muestra.

Fotoluminiscencia. Esta técnica de caracterización se realizó en el laboratorio central de CU, perteneciente al IFUAP.

Los espectros de emisión fueron obtenidos con el espectrofluorómetro Horiba Jobin Yvon modelo NanoLog equipado con una lámpara de Xenón de 450 W, monocromadores de excitación y de emisión, así como un detector lateral y uno axial. En este caso solo se utilizó el detector lateral. Además, fueron utilizados filtros pasa largos de 320 nm con la finalidad de evitar la detección de emisiones de la lámpara. Se tomaron emisiones en el rango de 350-600 nm para el caso del aluminato y de 350-850 nm para el caso de la alúmina basándonos en lo reportado en la literatura. Estos espectros fueron obtenidos con una longitud de onda de excitación igual a 300 nm

Software. Todos los datos de los espectros obtenidos en el laboratorio han sido graficados mediante el software de análisis y gráficos OriginPro8 versión 2019b. Corporación OriginLab.

Capítulo 3

Resultados

En este apartado se presentan los resultados de la caracterización de las propiedades químicas, estructurales y ópticas de cada muestra con la finalidad de dilucidar el efecto del dopaje sobre la estructura cristalina del aluminato de bario y verificar si hay o no modificaciones considerables en la misma.

Las tres muestras fueron caracterizadas por medio de: microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés), difracción de rayos X, microanálisis por dispersión de energías de rayos-X, espectroscopia de reflectancia difusa y fotoluminiscencia.

3.1 SEM y EDS

Con la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) se obtuvieron micrografías de las muestras. En estas imágenes se observa la morfología superficial de cada material. La figura 13 presenta las micrografías para las tres muestras sintetizadas a una magnificación $\times 20000$

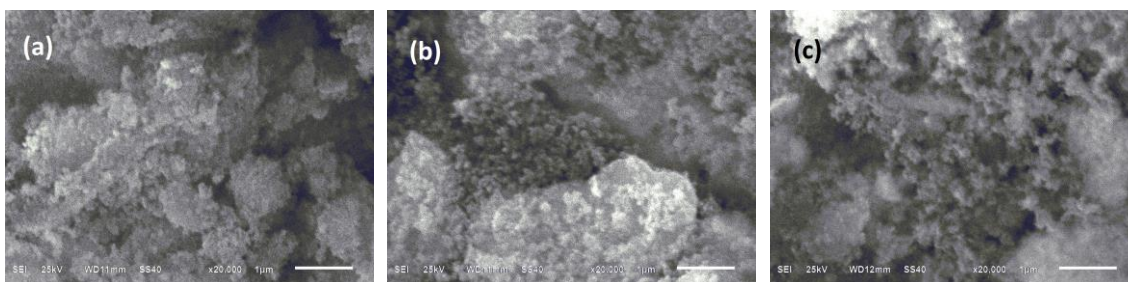


Figura 13 Micrografías de las muestras sintetizadas. Se presentan la micrografía con una magnificación de $\times 20000$ correspondiente a la muestra de (a) Al_2O_3 , (b) BaAl_2O_4 y (c) $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$.

En cuanto al microanálisis de la composición elemental, en la figura 14 se presentan los puntos en donde fueron tomados los datos para cada muestra.

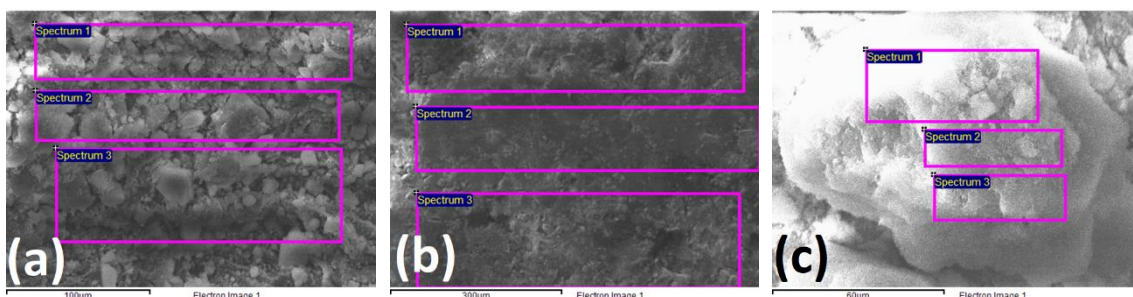


Figura 14 Microanálisis EDS. Se muestran los puntos en donde fueron tomados los datos de análisis. (a) Al_2O_3 , (b) $BaAl_2O_4$ y (c) $BaAl_2O_4:Ce$.

De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

En la tabla 4 se enlista la media del porcentaje atómico encontrado para cada elemento presente muestra de Al_2O_3 con su respectiva desviación estándar.

Tabla 4 Resultados de microanálisis elemental correspondiente a la muestra de Al_2O_3

Elemento	Porcentaje atómico [%]	Desviación estándar
O	51.35	1.70
Al	48.65	1.70
Total	100	

En las tablas 5 y 6 se enlista la media del porcentaje de los elementos encontrados por el microanálisis en la muestra de $BaAl_2O_4$ y $BaAl_2O_4:Ce$ respectivamente.

Tabla 5 Resultados del microanálisis elemental correspondiente a la muestra de $BaAl_2O_4$

Elemento	Porcentaje atómico [%]	Desviación estándar
O	35.81	3.13
Al	39.63	4.75
Ba	24.56	7.88
Total	100	

Tabla 6 Resultados de microanálisis elemental correspondiente a la muestra de BaAl2O4: Ce, 0.5%

Elemento	Porcentaje atomico [%]	Desviacion estandar
O	49.93	2.18
Al	47.08	2.26
Ba	2.98	0.81
Total	100	

3.2 Difraccion de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos con la finalidad de comprobar la fase cristalina en las muestras sintetizadas. Estos patrones obtenidos fueron relacionados con los que se encuentran en la base de datos. La figura 15 se presenta el difractograma obtenido para el oxido de aluminio que fue relacionado con el patron del PdF-00-010-0425 correspondiente a una estructura cubica que corresponde a la fase $\gamma - Al_2O_3$ (Estrada, 2010).

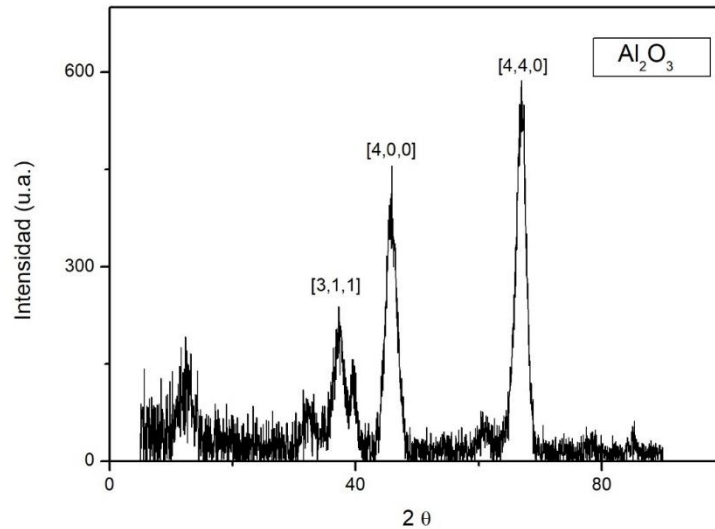


Figura 15 Difractograma de rayos X de la muestra de Al₂O₃ sintetizada por método sol-gel, se identifica la fase γ -Alumina.

En la tabla 7 se enlistan los planos cristalinos correspondientes a la estructura cubica del Al_2O_3 comparados con los planos cristalinos presentes en la muestra de alumina.

Tabla 7 Planos cristalinos de la fase cubica de Al_2O_3 comparados con los planos cristalinos de la muestra sintetizada

Fase cubica de Al_2O_3			
(2θ) Muestra	(2θ) Base de datos	Plano cristalino	diferencia
37.228	37.604	[3,1,1]	1.00 %
45.949	45.863	[4,0,0]	0.13 %
66.993	67.034	[4,4,0]	0.06 %

La figura 16 muestra los patrones de DRX que corresponden a las muestras de BaAl_2O_4 y a $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$ donde se pueden observar los picos bien definidos que indican una estructura cristalina. En general ambos patrones tienen los mismos picos que según la base de datos del equipo de DRX corresponden a una estructura cristalina hexagonal del BaAl_2O_4 .

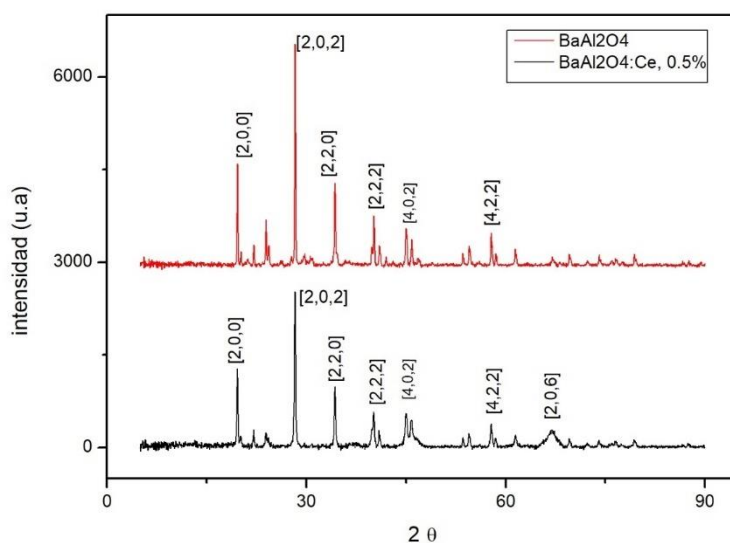


Figura 16 Difractograma de DRX para la muestra de BaAl_2O_4 dopada y sin dopar con Ce sintetizadas mediante el método Sol-Gel. Se identifica una estructura hexagonal.

En la tabla 8 se enlistan los planos cristalinos correspondientes a una fase hexagonal del BaAl₂O₄ comparados con los planos cristalinos presentes en la muestra del aluminato dopado y sin dopar. Estos últimos difieren en un pico que se encuentra en $2\theta=66.958^\circ$

Tabla 8 Planos cristalinos de la fase hexagonal de BaAl₂O₄ comparados con los planos cristalinos de las muestras sintetizadas de BaAl₂O₄ y BaAl₂O₄: Ce

Fase hexagonal de BaAl ₂ O ₄			
(2θ)Muestra	(2θ) base de datos	Planos cristalinos	diferencia
19.613	19.601	[2,0,0]	0.061%
28.313	28.282	[2,0,2]	0.109%
34.333	34.295	[2,2,0]	0.110%
40.198	40.117	[2,2,2]	0.201%
45.091	45.027	[4,0,2]	0.142%
57.831	57.796	[4,2,2]	0.060%
66.958	67.095	[2,0,6]	0.204%

3.3 Espectroscopia de Reflectancia difusa

Se obtuvieron los espectros de reflectancia difusa con los cuales fue posible obtener los espectros de absorción por medio de la función $F(R)$ (ecuación 3). En la figura 17 se muestran los espectros de absorción de las tres muestras sintetizadas. El rango de medición fue desde 200 nm a 1300 nm dentro del cual es observada una banda de absorción alrededor de 277 nm.

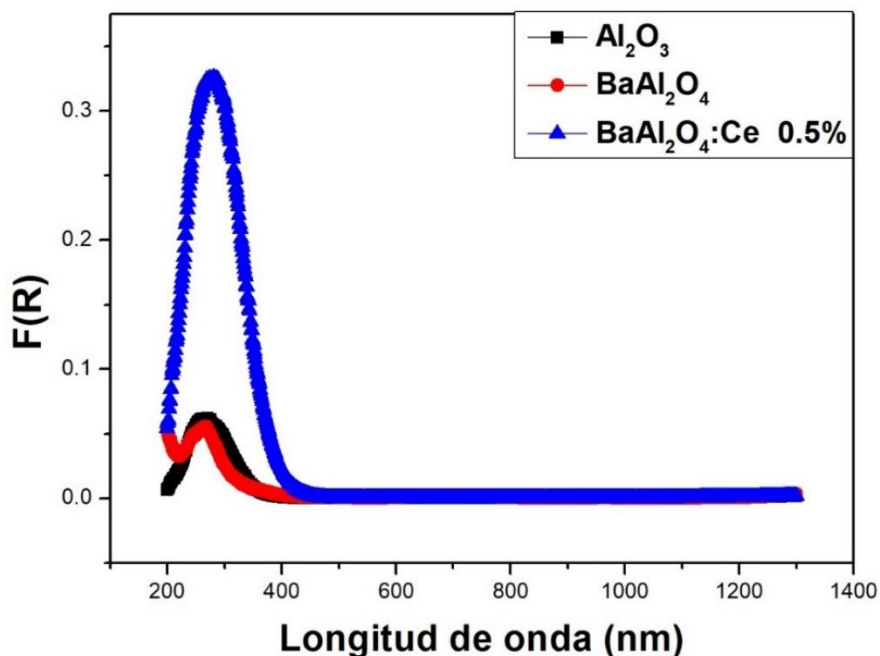


Figura 17 Espectros de absorción de las muestras sintetizadas, siendo $F(R)$ la función de Kubelka-Munk

A continuación, se presentan las gráficas de Tauc, $[F(R)hv]^n$ contra hv , para $n=2$ y $n=0.5$ que corresponden a una transición de gap directo e indirecto respectivamente. Figuras 18, 19 y 20 para Al_2O_3 , $BaAl_2O_4$ y $BaAl_2O_4:Ce$ respectivamente.

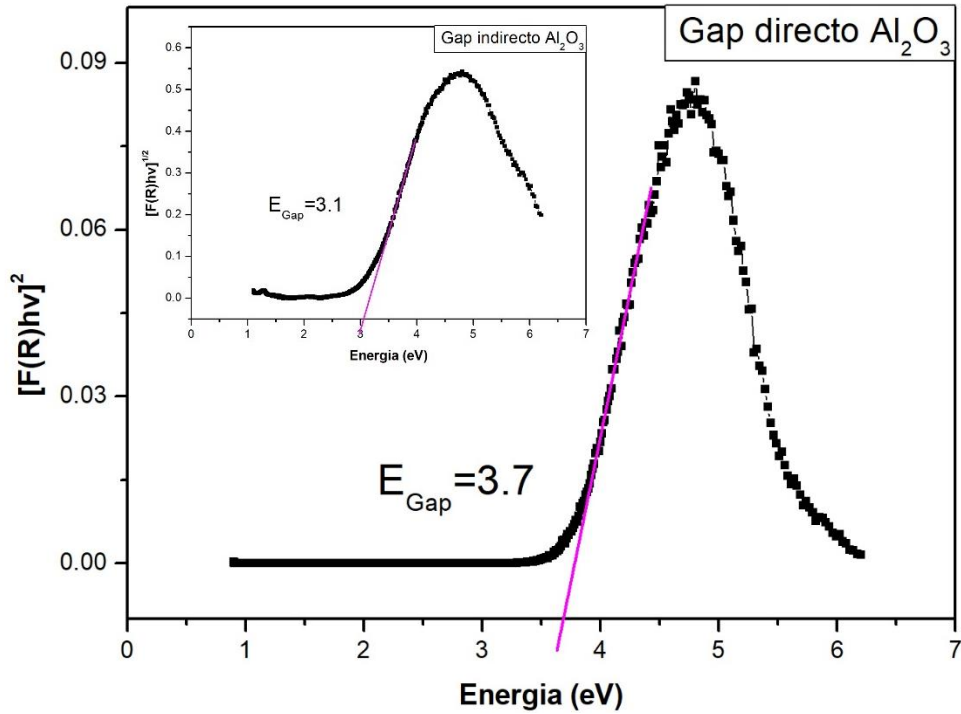


Figura 18 Grafico de Tauc para la muestra de Al_2O_3 . La grafica principal corresponde a una transición de Gap directa, mientras que la gráfica secundaria corresponde a un gap indirecto.

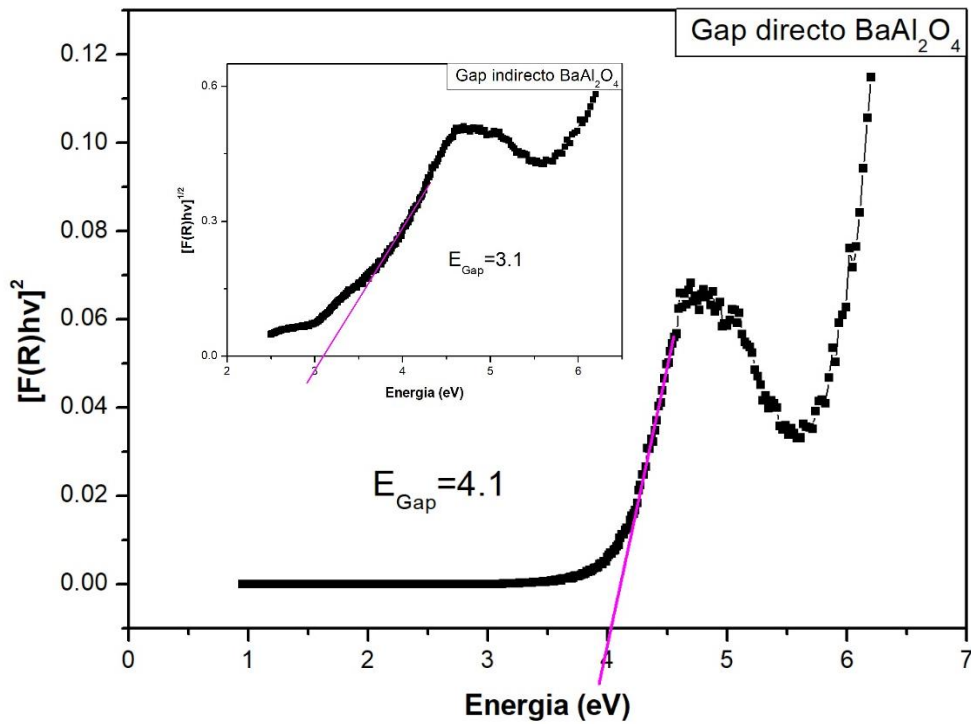


Figura 19 Grafico de Tauc para la muestra de BaAl_2O_4 . La grafica principal corresponde a una transición de Gap directa, mientras que la gráfica secundaria corresponde a un gap indirecto.

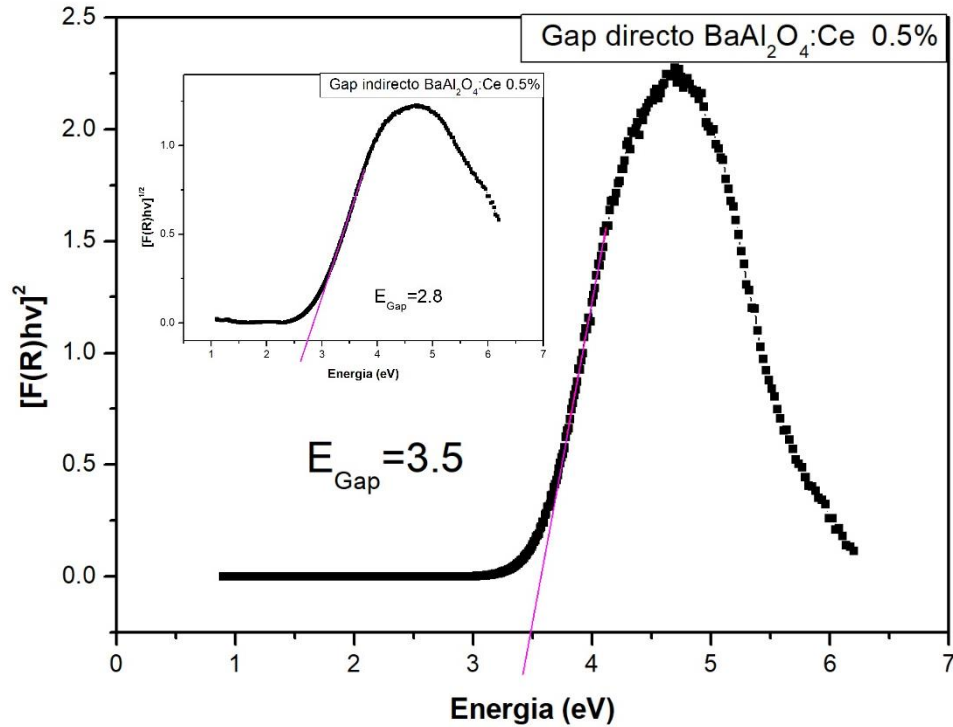


Figura 20 Grafico de Tauc para la muestra de BaAl₂O₄:Ce. La grafica principal corresponde a una transición de Gap directa, mientras que la gráfica secundaria corresponde a una transición indirecta.

Los valores obtenidos para la energía del gap directo e indirecto respectivamente para cada muestra fueron los siguientes: 3.7 y 3.1 eV para el caso de Al_2O_3 , 4.1 y 3.1 eV para $BaAl_2O_4$ y finalmente 3.5 y 2.8 eV para el caso de $BaAl_2O_4:Ce$. Como se mencionó anteriormente, estos fueron obtenidos de la extrapolación del ajuste lineal realizado hasta su intersección con el eje horizontal. Dicha intersección da el valor de la energía del ancho de banda prohibido E_g .

3.4 Fotoluminiscencia

Esta técnica permitió obtener los espectros de emisión PL de las tres muestras. La figura 21 presenta los espectros de emisión para las muestras de Al_2O_3 , $BaAl_2O_4$ y $BaAl_2O_4:Ce$ usando una longitud de onda de excitación igual a 300 nm. Para el caso de la alúmina se obtuvieron dos bandas con máximos alrededor de 410 y 748 nm. Wang, et al (2014) y Yu, et al (2001) han reportado emisiones entre 400-480 nm específicamente para la fase γ -alúmina, mientras que Trinker, et al (2012) ha reportado emisiones alrededor de 750 nm para el caso de la fase cristalina δ -alúmina. Por su parte, el aluminato de bario presenta una banda centrada en 398 nm. Zhai, et al (2015) ha reportado emisiones del $BaAl_2O_4$ alrededor de 400 nm además algunos otros autores reportan emisiones entre 400 y 500 nm (Gomes, 2017; Mao, 2016). Finalmente, el espectro del $BaAl_2O_4:Ce$ presenta un máximo centrado en 380 nm. Gedekar, et al (2017) ha reportado emisiones centradas en 386 nm para el caso de $BaAl_2O_4:Ce$ a diferentes concentraciones. Esta emisión es atribuida a las transiciones del estado excitado $5d$ al estado base $4f$ del ion Ce^{+3}

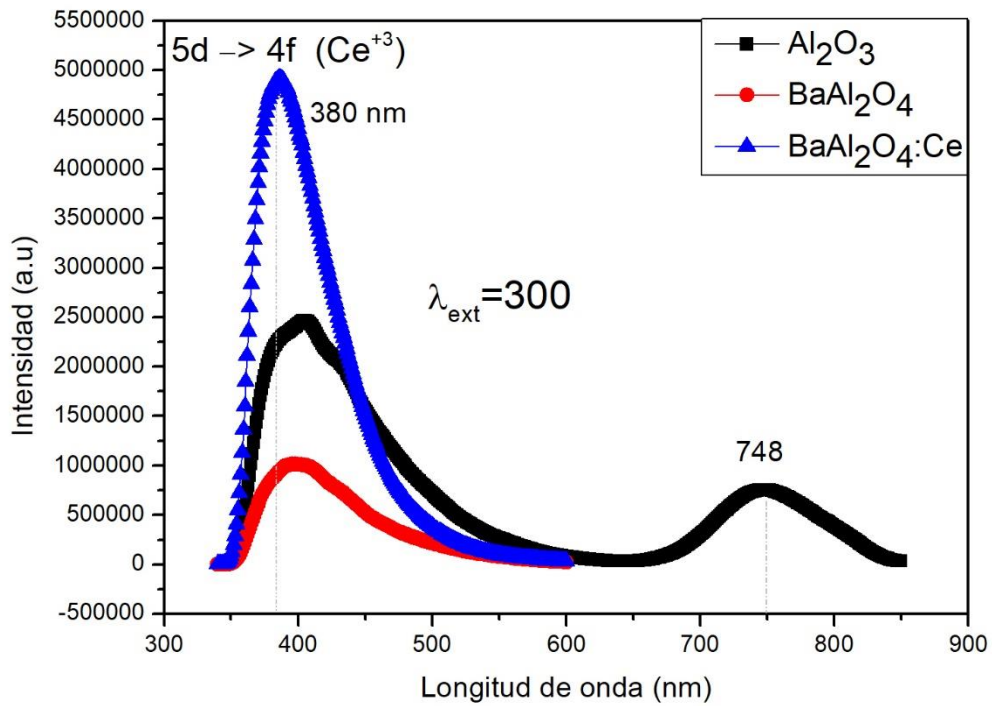


Figura 21 Espectros de emisión de las muestras de Al_2O_3 , BaAl_2O_4 y $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$ obtenidos con una longitud de onda de excitación de $\lambda_{\text{ext}} = 300$ nm.

Discusión y Conclusiones

Empleando el método de síntesis Sol-Gel se prepararon muestras de Al_2O_3 , $BaAl_2O_4$ y $BaAl_2O_4:Ce^{+3}$ dopado al 0.5%. Posteriormente a cada una se le dio un tratamiento térmico de 900°C por cuatro horas. Finalmente se realizó una caracterización estructural y óptica mediante SEM, EDS, DRX, ERD y PL.

En cuanto a las micrografías obtenidas se puede observar que en las tres muestras las partículas tienden a aglomerarse irregularmente. Se observa una superficie rugosa, es decir, que se pueden ver salientes en la superficie con diferentes alturas. No es posible observar ningún tipo de patrón o estructura en ellas.

El microanálisis arrojó como resultado los elementos que componen cada muestra, para el caso del Al_2O_3 y $BaAl_2O_4$ fue posible detectar las emisiones de los elementos que las conforman, sin embargo, para el $BaAl_2O_4:Ce^{+3}$ no fue posible detectar emisiones del Cerio, esto podría deberse a que con respecto a los otros elementos es el de menor porcentaje. El Ba también presenta un bajo porcentaje para esta muestra. Se debe recordar que el presente microanálisis nos da una información con respecto a la superficie y los datos fueron tomados solo para tres áreas puntuales de una porción de cada muestra por lo que se cree necesaria la posibilidad de evaluar si las porciones tomadas de cada muestra son representativas del total de las muestras.

De acuerdo con los espectros de DRX fue posible confirmar la estructura cristalina de las muestras. Para el caso de Al_2O_3 se obtuvo estructura cúbica correspondiente a la fase cristalina γ – *Alumina*, mientras que para el aluminato dopado y sin dopar se obtuvo una estructura hexagonal. La fase γ de la alúmina no es la más estable, por lo que si se quisiera llegar a esta sería necesario aplicar un segundo tratamiento térmico.

A través de ERD se observó una absorbancia máxima alrededor de 277 nm, en un rango de entre 200-400 nm para las tres muestras, de esta manera podemos ver

que estas muestras pueden ser activadas con radiación ultravioleta. Además, se pudo realizar el cálculo de E_g para cada caso. Para la muestra de Al_2O_3 se obtuvo que $E_g = 3.7eV$ por lo que se puede decir que está cerca de los valores reportados ya que algunos autores han encontrado valores de $E_g = 3.9$ y $3.75 eV$ correspondientes al gap de la γ -alúmina sintetizados por el mismo método (Álvarez, 2020; Faraji, et. al, 2020). La muestra de $BaAl_2O_4$ presenta un valor de gap $E_g = 4.1eV$ que de la misma manera corresponde a los reportados ya que estos se encuentran entre valores de 3.9-4.1 eV para una estructura hexagonal (Wang, et. al, 2018; Gómez, 2017). Finalmente, el $BaAl_2O_4:Ce^{+3}$ presenta un gap $E_g = 3.5$ eV. Vemos que el gap disminuye con respecto al $BaAl_2O_4$ sin dopar lo que se puede atribuir a los iones de cerio actuando como impurezas. Estos valores corresponden al gap directo.

Con respecto a sus propiedades luminiscentes, se obtuvieron los espectros de emisión PL de cada muestra. La alúmina presenta dos bandas de emisión alrededor de 410 y 748 nm. Estas emisiones se encuentran entre el rango reportado por varios autores para las emisiones de la fase γ y δ -alúmina (Yu, et. al, 2001; Wang, et. al, 2014; Trinker, et. al, 2012) por lo que se puede considerar que en la muestra existen ambas fases cristalinas. El rango de emisión máxima considerado para el aluminato se encuentra entre 400-500 nm (Mao, et. al, 2016; Gomes, et. al, 2017; Zhai, et. al, 2015; Wang, et. al, 2018), en nuestro caso el máximo de la emisión se encuentra en 398nm por lo que se puede considerar dentro del rango considerando que su emisión comienza en 350nm y termina aproximadamente en 500 nm. El aluminato dopado presenta un máximo alrededor de 380 nm. Las emisiones máximas del aluminato dopado con cerio han sido reportadas en un rango alrededor de 386 nm (Gedekar, et. al, 2017), por lo que el máximo de la emisión en 380 nm se puede atribuir a las transiciones de los estados de energía $5d \rightarrow 4f$ del Cerio. Al comparar los espectros es posible observar que la muestra dopada con cerio es la que presenta mayor intensidad luminiscente para esta longitud de onda de excitación.

Los resultados demuestran que el método de síntesis Sol-Gel es una técnica que permite la preparación de muestras y el control de la concentración de dopantes en estas. Además, es posible obtener una estructura cristalina a través de un tratamiento térmico. Se puede observar que la adición del dopante disminuye el gap del $BaAl_2O_4$ y aumenta la intensidad de la emisión luminiscente.

El $BaAl_2O_4:Ce^{3+}$ presenta una emisión luminiscente de interés por lo que en un trabajo a futuro se plantea el estudio de sus propiedades ópticas y estructurales a distintas concentraciones de Ce^{3+} para de esta manera poder conocer el porcentaje de cerio para el que la muestra presenta una mayor estabilidad y eficiencia

Índice de Figuras

1. Esquema de los procesos involucrados en la emisión fotoluminiscente.	8
2. Esquema básico de un espectrofluorómetro.	9
3. Esquema de un equipo de Microscopia Electrónica de Barrido que cuenta con un detector de electrones y uno de rayos X (Skoog, 2008)	12
4. Diagrama esquemático de la generación de rayos X característicos.	12
5. Diagrama de un sistema de difracción de rayos X.	15
6. Representación del gráfico de Tauc usado en la obtención del gap directo..	17
7. Diagrama del proceso Sol-Gel (Sauceda, 2014).	20
8. Isopropóxido de aluminio; es un alcóxido con la formula $Al(O - i - Pr)_3$ donde i-Pr es el grupo $(-CH(CH_3)_2)$	22
9. Etanol; es un alcohol utilizado como solvente cuya formula química $C_2 H_6 O$	23
10. Agua; Utilizada como solvente y como promotor del proceso de hidrolisis. Su fórmula química es H_2O	23
11. Ácido acético. Utilizado como catalizador para acelerar la reacción química. Su fórmula química está dada como CH_3COOH	24
12. Cerio. Elemento de la tabla periódica que forma parte del grupo de lantánidos.	25
13. Micrografías de las muestras sintetizadas. Se presentan la micrografía con una magnificación de x20000 correspondiente a la muestra de (a) Al_2O_3 , (b) $BaAl_2O_4$ y (c) $BaAl_2O_4:Ce$	39
14. Microanálisis EDS. Se muestran los puntos en donde fueron tomados los datos de análisis	40
15. Difractograma de rayos X de la muestra de Al_2O_3 sintetizada por método sol-gel, se identifica la fase γ -Alumina.	41

16. Difractograma de DRX para la muestra de BaAl ₂ O ₄ dopada y sin dopar con Ce sintetizadas mediante el método Sol-Gel. Se identifica una estructura hexagonal.	42
17. Espectros de absorción de las muestras sintetizadas, siendo F(R) la función de kubelka-Munk	44
18. Gráfico de Tauc para la muestra de Al ₂ O ₃ . La grafica principal corresponde a una transición de Gap directa, mientras que la gráfica secundaria corresponde a un gap indirecto.	45
19. Gráfico de Tauc para la muestra de BaAl ₂ O ₄ . La grafica principal corresponde a una transición de Gap directa, mientras que la gráfica secundaria corresponde a un gap indirecto.	45
20. Gráfico de Tauc para la muestra de BaAl ₂ O ₄ :Ce. La grafica principal corresponde a una transición de Gap directa, mientras que la gráfica secundaria corresponde a una transición indirecta.	46
21. Espectros de emisión de las muestras de Al ₂ O ₃ , BaAl ₂ O ₄ y BaAl ₂ O ₄ :Ce obtenidos con una longitud de onda de excitación de $\lambda_{\text{ext}} = 300 \text{ nm}$	47

Índice de tablas

1. Elementos utilizados en la síntesis de óxido de aluminio y sus propiedades.	32
2. soluciones empleadas para la síntesis de Al_2O_3	33
3. Proporciones de los elementos utilizados para la síntesis de BaAl_2O_4	34
4. Resultados de microanálisis elemental correspondiente a la muestra de Al_2O_3	40
5. Resultados del microanálisis elemental correspondiente a la muestra de BaAl_2O_4	40
6. Resultados de microanálisis elemental correspondiente a la muestra de BaAl_2O_4 : Ce, 0.5%.	41
7. Planos cristalinos de la fase cubica de Al_2O_3 comparados con los planos cristalinos de la muestra sintetizada.	42
8. Planos cristalinos de la fase hexagonal de BaAl_2O_4 comparados con los planos cristalinos de las muestras sintetizadas de BaAl_2O_4 y BaAl_2O_4 : Ce.	43

Bibliografía

1. Álvarez J. (2020). *Degradación fotocatalítica de naproxeno utilizando gama-alúmina sintetizada mediante la metodología: Sol-gel, precipitación y sol-gel modificado con surfactantes*. Centro universitario de la Ciénega , Tesis.
2. Arenas L. & Montemayor S. . (2011). *El elemento cerio en la nanotecnología*. CienciAcierta, Vol. 28, 12-15
3. Askeland D. (1998). *Ciencia e ingeniería de los materiales*. México. International Thomson Editores, S. A. de C. V.
4. Bautista J., Ortiz C., Parada B.. (2008). *Conformación de películas tipo sol-gel para aplicaciones anticorrosivas* . Colombia: Jotamar Ltda
5. Betancourth D., Gómez C., Mosquera J. (2010). *Análisis por difracción de rayos X de rocas provenientes de región esmeraldífera*. Scientia et Technica Año XVI, No. 44, 257-260pp.
6. Benítez M., Pérez L., Pena P.. (2013). *Alúminas porosas: El método de bio replica para la síntesis de alúminas estables de alta superficie específica*. Sociedad española de Cerámica y Vidrio , Vol. 52, 251-267pp.
7. Brinker, Jeffrey C. (1990). *Sol-Gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. USA: Academic Press, Inc.
8. Carballo L., Galindo H.. (2001). *Estudio de los Procesos Sol-gel para la Obtención de un Aglutinante Apropriado para el Peletizado de Alúmina*. Revista Ingeniería e Investigación, No. 49, 57-63pp.
9. Challa K. (2013). *UV-VIS and photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*. USA: Springer.
10. Cui S., Chen G., Chen Y.. (2018). *Preparation and luminescent properties of new YAG: Ce³⁺ phosphor in glass (PIG) for white LED applications*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics
11. Cullity B. (1978). *Elements of X Ray diffraction*. USA: Addison-Wesley Publishing Company, Inc.

12. Estrada M. & Reza G.. (2010). *Síntesis y caracterización de películas nanoporosas de Al₂O₃*. Superficies y Vacío, Vol. 23 (2), 1-5pp.
13. Faraji A., NAdafan m., Dehghani Z. (2020). *Structural and Optical Coefficients Investigation of γ -Al₂O₃ Nanoparticles using Kramers-Kronig Relations and Z-scan Technique*. Journal of Asian Ceramic Societies, 1-8pp.
14. Furetta. (2003). *handbook of thermoluminescence*. Singapore: world scientific publishing company
15. Gedekar K., Wankhede S., Moharril S. (2017). *d-f luminescence of Ce³⁺ and Eu²⁺ ions in BaAl₂O₄, SrAl₂O₄ and CaAl₂O₄ phosphors*. Journal of Advanced Ceramics, Vol 6(4), 341-350pp.
16. Gomes M., Andrade A., Rezende M. (2017). *Production of Eu-doped BaAl₂O₄ at low temperature via an alternative sol-gel method using PVA as complexing agent*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 102, 74-78pp.
17. Gómez C., Peralta S., Torres L. (2017). *Photocatalytic activity of MAl₂O₄ (M = Mg, Sr and Ba) for hydrogen production*. Fuel, 188, 197-204.
18. Hong M., Flores S., Altamirano M.. (2011). *Estudio de reflectancia de espejos para un concentrador solar fresnel lineal*. Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente, Vol. 15, 08.191-08197.
19. Kaur J., Jaykumar B., Dubey V. (2013). *Optical properties of rare earth-doped barium aluminate synthesized by different methods-A Review*. Res Chem Intermed.
20. Kim H., Rooh G., Khan A. (2017). *New Tl₂LaBr₅: Ce³⁺ crystal scintillator for γ -rays detection*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 849, 72-75pp.
21. Klein L. (1988). *Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and specialty shapes*. U.S.A: Noyes Publications
22. Kore B., Dhoble N., Dhoble S. (2014). *Study of anomalous emission an irradiation effect on the thermoluminescence properties of barium aluminate*. Journal of luminescence, 150, 59-67.
23. Livage J., Sanchez C., Henry M. (1988). *The chemistry of the sol-gel process*. Solid State Ionics, 32/33, 633-638pp.

24. López T. & Romero A.. (1992). *El proceso Sol-Gel*. Contactos, 6, 69-76pp
25. Mao Q., Yuan Q., Ji Z. (2016). *Effects of boric acid on structural and luminescent properties of BaAl₂O₄:(Eu²⁺, Dy³⁺) phosphors*. Res Chem Intermed, 42, 6557-6566.
26. Miniscalco W. (2001). *Optical and Electronic Properties of Rare Earth Ions in Glasses*. Taylor & Francis
27. Murphy A.B. (2007). *Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 91, 1326-1337.
28. Myrick M. Simcock M., Maranowski M. (2011). *The Kubelka-Munk Diffuse Reflectance Formula Revisited*. Applied Spectroscopy Reviews, 46:2, 140-165.
29. Omagari S. (2019). *General Introduction*. In: *Energy Transfer Processes in Polynuclear Lanthanide Complexes*. Springer, Singapur
30. Opohorski M & Bozzano P. (2013). *Microscopia electrónica de barrido en la caracterización de materiales* . Ciencia e investigación, Vol. 63, N.3, pp.43-53.
31. Recio del Bosque F.. (2012). *Química inorgánica*. México: McGraw-Hill S.A. de C.V.
32. Rezende M., Montes P., Valerio M. (2012). *X-ray excited optical luminescence of Ce-doped BaAl₂O₄*. Journal of luminescence, 132, 1106-1111.
33. Righini G. & Ferrari M. (2005). *Photoluminescence of rare-earth-doped glasses*. Rivista del nuovo cemento, Vol. 28, N. 12.
34. Rodrigues L., Stefani R., Carvalho C.. (2009). *Persistent luminescence of Eu²⁺ and Dy³⁺ doped barium aluminate (BaAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺) materials*. Optical materials, Vol. 31, 1815-1818pp.
35. Saez R., Cascales C., Porcher P. (2000). *Tierras raras- materiales avanzados*. Anales de la Real Sociedad Española de Química, 2, 11-26.
36. Saucedo J.. (2014). *Introducción al estudio de los materiales multiferroicos*. Revista de la escuela de Física, UNAH, Vol. II, No. 1, 11-37.
37. Shirai T., Watanabe H., Fuji M. (2009). *Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders*. Vol. 9, 23-31

38. Skoog D., Holler F., Crouch S. (2008). *Principios de análisis instrumental*. Sexta edición. México: Cengage Learning Editores, S.A. de C.V.
39. Suriyamurthya N., B.S. Panigrahi. (2007). *Luminescence of BaAl₂O₄: Mn²⁺, Ce³⁺ phosphor*. Journal of Luminescence, Vol 127,483–488.
40. Torraca G. (1981). *Solubilidad y disolventes en los problemas de conservación*. ICCROM
41. Trinker L., Berzina B., Levsjutina Z. (2012). *Photoluminescence of Al₂O₃ nanopowders of different phases*. Optical Materials, Vol. 34, 1553-1557.
42. Wako A., Dejene F., Swart H. (2013). *Combustion synthesis, characterization, and luminescence properties of barium aluminate phosphor*. Journal of rare earths, Vol 32, No. 9, 806-811.
43. Wang S., Zhuang C., Yuan Y., Xiang X. (2014). *Synthesis and Photoluminescence of γ -Al₂O₃ and C doped γ -Al₂O₃ Powders*. Transactions of the Indian Ceramic Society, 73:1, 37-42.
44. Wang S., Gao H., Fang L. (2018). *Synthesis and Characterization of BaAl₂O₄ Catalyst and its Photocatalytic Activity Towards Degradation of Methylene Blue Dye*. Z. Phys. Chem., aop, 1-21pp.
45. Wang S., Wang Y., Gao H. (2020). *Synthesis and characterization of BaAl₂O₄: Ce and Mn-Ce co-doped BaAl₂O₄ composite materials by a modified polyacrylamide gel method and prediction of photocatalytic activity using artificial neural network (ANN) algorithm*. Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 221, 165363; 1-10pp.
46. Wang X., Jia D. (2002). *Site dependent thermoluminescence of long persistent phosphorescence of BaAl₂O₄:Ce³⁺*. Optics Communications, Vol. 204, 247-251.
47. Whitten K., Peck M., Stanley G. (2015). *Química*. México: Cengage Learning Editores, S.A. de C.V.
48. Xu J., Chen W., Zeng R. (2014). *A carbon-free sol-gel method for preparation of Lu₃Al₅O₁₂: Ce³⁺ phosphors for potential applications in laser scintillators and LEDs*. Materials Letters, 133, 1-4pp.
49. Xing D., Gong M., Qiu X. (2006). *A bluish green barium aluminate phosphor for PDP application*. Materials Letters, 60, 3217-3220.

50. Yu Z., Zhang N., Chang D. (2001). *Blue photoluminescent properties of pure nanostructured $g\text{-Al}_2\text{O}_3$* . J. Mater. Res, Vol. 16, No. 7, 1890-1893.
51. Zhang H., Zhang H., Liu Y. (2016). *A novel blue-emitting $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_2(\text{B}_2\text{O}_5)$: Ce^{3+} phosphor for application in near-UV white LEDs*. Journal of Alloys and Compounds, 688, 1225-1232.
52. Zhai B., Ma Q., Xiong R.. (2015). *Blue–green afterglow of $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Dy}^{3+}$ phosphors*. Materials Research Bulletin, Vol. 75, 1-6pp.
53. Zhong J., Liang H., Su Q. (2007). *Luminescence of $\text{NaGd}(\text{PO}_3)_4$: Ce^{3+} and its potential application as a scintillator material*. Chemical Physics Letters, 445, 32-36.
54. Ziyaiddin M., Nameeta B. (2018). *Luminescence Properties of BaAl_2O_4 : Eu^{2+} Phosphors*. International Research Journal of Engineering and Technology, 05, 3656-3660