

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE ZrO_2
PUROS Y DOPADOS CON IONES DE Er^{3+}
PREPARADOS POR EL MÉTODO SOL-GEL**

Tesis que presenta

Raúl Gutiérrez Enríquez

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias (Física)

México, CDMX, 25 de julio de 2019

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE ZrO_2 PUROS Y
DOPADOS CON IONES DE Er^{3+} PREPARADOS POR EL
MÉTODO SOL-GEL

Tesis que presenta:

Fís. Raúl Gutiérrez Enríquez

Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias (Física)

Asesora:

Dra. Rebeca Sosa Fonseca

México, CDMX. Julio 2019

JURADO CALIFICADOR



Presidente

Dr. Abraham Nehemías Meza Rocha

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas BUAP



Secretario

Dr. Gerardo Muñoz Hernández

Departamento de Física UAM-I



Vocal

Dra. Rebeca Sosa Fonseca

Departamento de Física UAM-I

Con mucho cariño a mis padres.

A mis hermanos por su apoyo incondicional.

*“Es justamente la posibilidad de realizar un sueño
lo que hace a la vida interesante”*

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado en el laboratorio de espectroscopia del área de Fenómenos Ópticos y de Transporte en la Materia, así como en el laboratorio de Química Orgánica, Departamentos de Física y Química de la UAM-I; bajo la dirección de los profesores Dra. Rebeca Sosa Fonseca y Dr. Miguel Ángel García Sánchez, respectivamente, a quienes agradezco su constante atención, y discusiones de los resultados del presente trabajo.

Así como también les expreso mi gratitud por su apoyo, confianza y trato cordial que me brindaron, que es una muestra de la gran calidad humana que los caracteriza. Hago un reconocimiento al I.Q. Eduardo Salas Báñales, por haberme enseñado los reactivos e instrumentos del laboratorio de Química, utilizados para la síntesis del sol-gel. También a la Dra. Alma M. Arrieta Castañeda por la determinación en las concentraciones de los elementos y la morfología de los sistemas.

A mi madre Eduwiges Enríquez y padre Raúl Gutiérrez, por todo el apoyo, comprensión y cariño que siempre me han brindado. Agradezco a mis hermanos Erick y Efraín por las atenciones y todas las horas que les debo.

Agradezco a Keren Alfaro muy en especial, por su ayuda, bondad y cariño.

A mis amigos Daniel Huerta y Marisol Gómez por su invaluable amistad y apoyo en todas las discusiones que se dieron a lo largo de nuestros trabajos de investigación.

Finalmente agradezco al consejo nacional de ciencia y tecnología, CONACYT, por el apoyo brindado durante mis estudios de Maestría.

Índice general

0.1. Resumen	8
0.2. Introducción	10
1. Fundamentos teóricos	12
1.1. Coeficientes de Einstein	12
1.1.1. Diagrama de coordenada configuracional	16
1.2. Transiciones permitidas y reglas de selección	20
1.3. Lantánidos y su configuración electrónica	26
1.3.1. Espectros atómicos de iones lantánidos en sólidos	29
1.3.2. Matrices dopadas con lantánidos trivalentes	32
2. Proceso de síntesis y caracterización	34
2.1. Algunas aplicaciones	39
2.2. Catálisis	40
2.3. Técnicas de caracterización	43
2.3.1. Espectroscopia UV-VIS-NIR	43
2.3.2. Espectroscopia fotoluminiscente	46
2.3.3. Difracción de rayos X (DRX)	47
2.3.4. Espectroscopia (SEM/EDS)	51
3. ZrO_2 desarrollo experimental y discusión	55
3.1. Síntesis de xerogel de ZrO_2	56
3.1.1. Propiedad óptica, estructural y morfológica del xerogel de ZrO_2	59
3.1.2. Espectroscopia de absorción UV-VIS	59
3.1.3. Fotoluminiscencia: espectroscopia fotoluminiscente	60
3.1.4. Estructura cristalina: difracción de rayos X	65

3.1.5.	Caracterización morfológica y química: Espectroscopia SEM/EDS	66
3.2.	Desarrollo experimental y discusión del ZrO_2 con catálisis	71
3.2.1.	Síntesis de xerogeles de ZrO_2 con catálisis	71
3.2.2.	Propiedad óptica, estructural y morfológica del xerogel de ZrO_2 con catálisis	74
3.2.3.	Espectroscopia de absorción UV-VIS-NIR	74
3.2.4.	Fotoluminiscencia: espectroscopia fotoluminiscente	75
3.2.5.	Estructura cristalina: difracción de rayos X	81
3.2.6.	Caracterización morfológica y química: Espectroscopia SEM/EDS	82
4.	$ZrO_2 : Er^{3+}$ desarrollo experimental y discusión	88
4.1.	Síntesis de xerogeles de $ZrO_2 : Er^{3+}$ sin catálisis	89
4.2.	Síntesis de xerogeles de $ZrO_2 : Er^{3+}$ con catálisis	91
4.3.	Propiedad óptica, estructural y morfológica del xerogel de $ZrO_2 : Er^{3+}$	93
4.3.1.	Espectroscopia de absorción UV-VIS-NIR	95
4.3.2.	Fotoluminiscencia: espectroscopia fotoluminiscente	99
4.3.3.	Estructura cristalina: difracción de rayos X	103
4.3.4.	Caracterización morfológica y química: Espectroscopia SEM/EDS	104
5.	Conclusiones y perspectivas	110
6.	Bibliografía	113

Índice de figuras

1.1.1. Modelo de Einstein para la luminiscencia.	13
1.1.2. Diagrama de coordenada configuracional.	17
1.1.3. Sistema vibracional simétrico.	18
1.1.4. Proceso de luminiscencia analizado con el modelo de coordenada configuracional.	20
1.3.1. Diagrama de niveles de energía de iones de tierras raras estudiados por Dieke [27]	28
1.3.2. Diagrama esquemático del desdoblamiento de los niveles de energía de los iones lantánidos trivalentes, debido a las distintas contribuciones del hamiltoniano total del sistema.	31
2.0.1. Esquema del proceso sol-gel.	35
2.0.2. Secuencia sol-gel en la obtención de materiales.	37
2.0.3. Rigidez entre las partículas.	38
2.0.4. Formación del aerogel y xerogel.	38
2.2.1. Diagrama energético de una reacción catalizada y sin catalizar.	41
2.3.1. Diagrama esquemático de un espectrofotómetro de UV/VIS/NIR.	45
2.3.2. Diagrama general de un espectrofluorómetro.	46
2.3.3. Diagrama esquemático de un equipo de difracción de rayos X.	48
2.3.4. Difracción de rayos X por un cristal.	48
2.3.5. Efecto del tamaño de cristal en el patrón de difracción de rayos X.	51
2.3.6. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM).	53
3.1.1. Apariencia del gel de óxido de zirconio de acuerdo con las relaciones presentadas en el cuadro 3.3	58
3.1.2. Espectro de absorción del xerogel de ZrO_2	59

3.1.3. Espectro de emisión del xerogel de ZrO_2 con $\lambda_{exc} = 380\text{ nm}$	60
3.1.4. Espectro de emisión del xerogel de ZrO_2 excitando en 380 nm, 340 nm y 330 nm.	61
3.1.5. Apariencia del xerogel monolítico de ZrO_2 con emisión en verde.	63
3.1.6. Espectro de excitación del xerogel de ZrO_2 en 582 nm y 516 nm.	64
3.1.7. Comparación de los espectros de absorción, emisión ($\lambda_{exc} = 380\text{ nm}$) y excitación ($\lambda_{em} = 582\text{ nm}$) del xerogel de ZrO_2	65
3.1.8. Patrón de difracción de rayos-X en polvo de ZrO_2	66
3.1.9. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) para el xerogel de ZrO_2	67
3.1.10. Imagen por la microscopía electrónica de barrido (SEM) para átomos de carbono, oxígeno y zirconio presente en el xerogel de ZrO_2	67
3.1.11. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) para el xerogel de ZrO_2 en cinco áreas distintas.	68
3.1.12. Espectros de EDS de la muestra de ZrO_2 amorfo.	69
3.2.1. Apariencia de las soluciones de ZrO_2 preparadas con a) 0.3 ml de HCl , b) 0.35 ml de HCl	72
3.2.2. Apariencia de los xerogeles de ZrO_2 de acuerdo con las relaciones presentadas en el cuadro 3.5.	73
3.2.3. Espectro de absorción UV-VIS-NIR del ZrO_2 con catálisis ácida.	74
3.2.4. Espectro de emisión del xerogel de ZrO_2 con catálisis excitando en 380 nm.	76
3.2.5. Espectro de emisión del xerogel de ZrO_2 con catálisis excitando en 380 nm, 340 nm y 330 nm.	77
3.2.6. Apariencia de la emisión del xerogel de ZrO_2 con catálisis.	78
3.2.7. Espectro de excitación del xerogel de ZrO_2 en 582 nm y 516 nm.	79
3.2.8. Comparación de los espectros de absorción, emisión ($\lambda_{exc} = 340\text{ nm}$) y excitación ($\lambda_{em} = 582\text{ nm}$) del xerogel de ZrO_2 con catalizador.	80
3.2.9. Patrón de difracción de rayos-X del ZrO_2 en polvo.	81
3.2.10. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) para el xerogel de ZrO_2 con catálisis.	82
3.2.11. Imagen de la microscopía electrónica de barrido (SEM) para átomos de carbono, oxígeno y zirconio presente en el xerogel de ZrO_2 con catálisis.	83

3.2.12. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) para el xerogel de ZrO_2 con catálisis en cinco áreas distintas.	84
3.2.13. Espectros EDS de la muestra con catálisis de ZrO_2 amorfo.	85
4.1.1. Apariencia del xerogel de $ZrO_2 : Er^{3+}$ de acuerdo con las relaciones presentadas en el cuadro 4.1.	90
4.2.1. Xerogeles de $ZrO_2 : Er^{3+}$ preparados a diferentes concentraciones de $ErCl_3$	92
4.3.1. a) Espectro de absorción del $ZrO_2 : Er^{3+}$ en fase líquida con y sin catalizador, b) Espectro de absorción en fase líquida y sólida del $ZrO_2 : Er^{3+}$ con catalizador.	95
4.3.2. Espectro de absorción de $ZrO_2 : Er^{3+}$ en fase líquida a diferentes concentraciones de $ErCl_3$	96
4.3.3. Espectro de absorción de $ZrO_2 : Er^{3+}$ en fase sólida.	97
4.3.4. Diagrama parcial de niveles de energía característico del Er^{3+} en ZrO_2	98
4.3.5. Espectro de emisión del xerogel de $ZrO_2 : Er^{3+}$ excitando en 360 nm y 378 nm.	99
4.3.6. Apariencia de la emisión del xerogel de $ZrO_2 : Er^{3+}$	100
4.3.7. Comparación del espectro de absorción y emisión del $ZrO_2 : Er^{3+}$ al excitar en 378 nm, adjuntando la emisión del ZrO_2 excitando en 340 nm.	101
4.3.8. Espectro de excitación del xerogel de $ZrO_2 : Er^{3+}$ con una longitud de onda de emisión en 575 nm.	102
4.3.9. Espectro de excitación del xerogel de $ZrO_2 : Er^{3+}$ con una longitud de onda de emisión en 653 nm.	103
4.3.10. Patrón de difracción de rayos-X del $ZrO_2 : Er^{3+}$ en polvo.	104
4.3.11. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) para el xerogel de $ZrO_2 : Er^{3+}$	105
4.3.12. Imágenes de la microscopía electrónica de barrido (SEM) para átomos de carbono, oxígeno, zirconio, cloro y erbio para el xerogel de $ZrO_2 : Er^{3+}$	106
4.3.13. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) para el xerogel de $ZrO_2 : Er^{3+}$ en cinco áreas distintas.	107
4.3.14. Espectros EDS de la muestra con catálisis de $ZrO_2 : Er^{3+}$	108

Índice de cuadros

1.1. Configuración electrónica de los átomos e iones lantánidos, en paréntesis se encuentra la nomenclatura del término que designa al estado base.	27
2.1. Principales alcóxidos usados en el proceso sol-gel [17]-[19].	35
2.2. Algunas propiedades de recubrimientos depositados por sol-gel [73].	39
3.1. Propiedades químicas del ZrO_2 [89, 94, 95, 96].	56
3.2. Reactivos utilizados para xerogeles de ZrO_2 [68, 99, 100].	57
3.3. Relaciones volumétricas utilizadas para sintetizar xerogeles de ZrO_2	58
3.4. Estadística de la composición química del xerogel de ZrO_2 en porcentaje peso.	70
3.5. Relaciones volumétricas utilizadas para sintetizar xerogeles de ZrO_2 con catálisis ácida.	73
3.6. Ancho espectral del ZrO_2 sin y con catálisis ácida.	78
3.7. Estadística de la composición química del xerogel de ZrO_2 con catálisis en porcentaje peso.	86
4.1. Relaciones volumétricas utilizadas para sintetizar xerogeles de ZrO_2 : Er^{3+}	90
4.2. Relaciones volumétricas utilizadas para sintetizar xerogeles de ZrO_2 : Er^{3+} con 0.46 % mol de $ErCl_3$	91
4.3. Concentraciones utilizadas para sintetizar xerogeles de ZrO_2 : Er^{3+} con catálisis ácida.	92
4.4. Transiciones características del Er^{3+} en una matriz de ZrO_2	98
4.5. Estadística de la composición química del xerogel de ZrO_2 : Er^{3+} en porcentaje peso.	109

0.1. Resumen

En este trabajo se presentan los resultados de la caracterización óptica de xerogel de ZrO_2 puros y dopados con iones de Er^{3+} ; los cuales tienen forma de monolitos transparentes. Utilizando como precursor el propóxido de zirconio, cloruro de erbio como dopante y como catalizador ácido clorhídrico. El trabajo está orientado fundamentalmente, al análisis de los cambios de las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas del material bajo los efectos del catalizador y la impurificación a diferentes concentraciones. La caracterización óptica de los materiales se llevó a cabo con las técnicas de absorción, emisión y excitación en la región del UV-VIS-NIR. Los espectros de absorción del ZrO_2 sin catalizador muestran una banda intrínseca desde 220 nm hasta 450 nm. Los espectros de emisión fueron tomados con tres diferentes longitudes de onda de excitación en 380 nm, 340 nm y 330 nm, la gráfica resultante muestra una banda de emisión máxima en 503 nm, 498 nm y 484 nm, respectivamente; razón por la cual es responsable del color verde que identifica al óxido de circonio. Se midieron los espectros de excitación en 516 nm y en 582 nm, en ambos se observa una banda ancha con un intensidad máxima en 467 nm y en 450 nm, respectivamente. Se determinó que el uso de un catalizador no sólo aumenta la velocidad de reacción del proceso sol-gel, también hace que las bandas de absorción y emisión sean más angostas, por lo que se obtienen espectros característicos del ZrO_2 puro con menos remanente orgánico, mejorando las propiedades ópticas de nuestro material. En los espectros de absorción del $ZrO_2 : Er^{3+}$ con y sin catálisis se observan las bandas características del ion de Er^{3+} , correspondiente a las transiciones de tipo dipolar eléctrico que van del $^4I_{15/2}$ a los estados excitados $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ (378 nm), $^4I_{15/2} \rightarrow ^2G_{9/2}$ (406 nm), $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ (451 nm), $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ (488 nm), $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ (520 nm), $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ (543 nm) y $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ (653 nm), respectivamente. La información obtenida en el espectro de absorción se uso para construir el diagrama de niveles de energía, característico de nuestro material. Los espectros de emisión se midieron con dos longitudes de onda de excitación en 360 nm y 378 nm, en la primera medición se excita a la matriz de ZrO_2 y en la segunda longitud de onda se excita al ion lantánido en la transición $^2G_{9/2}$, en ambos casos se presentan bandas de reabsorción justo donde el ion Er^{3+} absorbe. Estas bandas de reabsorción corresponden a las transiciones que van del estado base $^4I_{15/2}$ a los niveles superiores $^4F_{5/2}$ (448 nm), $^4F_{7/2}$ (480 nm), $^2H_{11/2}$ (518 nm) y $^4F_{9/2}$ (660

nm) asociadas a un mecanismo de transferencia de energía radiativa entre el ZrO_2 y los iones de erbio.

Finalmente, se presentan los estudios por microscopia SEM/EDS con la finalidad de determinar la morfología y la composición química de cada uno de los monolitos. Este estudio presenta una distribución homogénea de los principales átomos que conforman a los monolitos de ZrO_2 y $ZrO_2 : Er^{3+}$, mostrando una buena incorporación de los iones de Er^{3+} en la matriz. Con la técnica de difracción de rayos X se observa la existencia de una fase amorfa para todos los monolitos.

0.2. Introducción

El desarrollo tecnológico se ha apoyado fuertemente en el diseño y la ingeniería de materiales. En particular se han diseñado nuevos materiales con mejores propiedades fisicoquímicas como catalíticas [1], dieléctricas [2], ópticas [3] y mecánicas [4], entre otras. Los estudios de estos materiales están dirigidos hacia la síntesis, caracterización y aplicación. Entre los materiales investigados son los sistemas vítreos [5]-[7] por sus aplicaciones tecnológicas implementadas en la tecnología opto-electrónica, en telecomunicaciones, industria metalmeccánica, medicina, etc.[8]-[11].

En la búsqueda del objetivo de obtener materiales modernos, el llamado método Sol-Gel ha sido uno de los que ha destacado en la producción de estos materiales. Debido a que los métodos tradicionales para la síntesis de sólidos están basados en tratamientos a elevada presión y/o temperatura, tal como el método de fabricación tradicional o la obtención de vidrios por fusión que sólo son estables a bajas temperaturas (307°C) [12].

El método sol-gel es una ruta de síntesis muy versátil que se caracteriza por las bajas temperaturas a las que se sintetizan materiales, permitiendo la incorporación de especies orgánicas. Esta ruta permite obtener materiales de gran pureza y homogeneidad a escala molecular. Por otro lado, el control del método de procesado permite variar la morfología de los materiales sintetizados y así obtener partículas[13], películas [14], monolitos [15] o fibras [16].

Este método es utilizado para la obtención de óxidos metálicos, a partir de precursores como lo son el tetraetilortosilicato (TEOS), etóxido de aluminio, propóxido de titanio y zirconio [17]-[19]. Este último precursor es utilizado para obtener materiales de óxido de zirconio (ZrO_2) que tiene un gran interés en el campo de la fotónica, debido a sus propiedades físicas y químicas.

En este sentido, con el método sol-gel, se lleva a cabo la síntesis de compósitos de óxido de zirconio (ZrO_2) puros y dopados con iones de erbio ($ZrO_2 : Er^{3+}$), que permite generar materiales vítreos en forma de monolitos con la propiedad de ser transparentes. En el presente trabajo, nos centramos en los estudios de las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas de estos materiales. Se analiza el efecto sobre las propiedades ópticas de la síntesis sol-gel realizada con y sin catálisis ácida, modificando la concentración del catalizador sobre los compósitos de ZrO_2 y $ZrO_2 : Er^{3+}$. Este estudio muestra diferencias tanto en las propiedades luminiscentes como en la composición del

material, las cuales nos permite evaluar estos nuevos materiales para aplicaciones de interés científico y tecnológico.

La investigación realizada en este trabajo se presenta en cinco capítulos como se describe a continuación.

- En el Capítulo 1 se presenta un resumen de los fundamentos teóricos de los procesos luminiscentes, la interacción de la luz con la materia y las reglas de selección para las transiciones electrónicas. Adicionalmente se proporcionan los niveles de energía conocidos para los lantánidos.

- En el Capítulo 2 se da una breve descripción del proceso de sol-gel como técnica de síntesis y de las técnicas experimentales empleadas para la caracterización, tales como la espectroscopia ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (UV-VIS-NIR), espectroscopia fotoluminiscente, difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (SEM/EDS).

- En el Capítulo 3 se explica el desarrollo experimental para la preparación de los materiales de óxido de zirconio (ZrO_2) a partir de su alcóxido, además de adicionar un catalizador como es el ácido clorhídrico para formar monolitos vítreos en menor tiempo de secado. También se hacen los estudios para la caracterización de sus propiedades ópticas, estructurales y morfológicas del material sintetizado, así como la discusión de resultados de las mediciones obtenidas.

- En el Capítulo 4 se describe el desarrollo experimental para formar una matriz de ZrO_2 a partir de su alcóxido, impurificado con Er^{3+} (a partir del $ErCl_3$) y utilizando ácido clorhídrico como un catalizador. Se presentan los resultados del estudio y caracterización de las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas de las muestras, asimismo de un análisis de las mediciones obtenidas.

- Por último, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones y perspectivas del trabajo.

Capítulo 1

Fundamentos teóricos

La mayoría de las cosas que vemos a nuestro alrededor son visibles bajo ciertas circunstancias porque parte de la luz que incide sobre ellas desde una fuente primaria, como el sol o una lámpara eléctrica, se dispersa. Hay otros fenómenos que ocurren cuando la radiación electromagnética incide sobre la materia, los cuales se conocen como: reflexión, refracción, dispersión, transmisión, y a nivel atómico los procesos de absorción y emisión.

En algunos casos, al incidir radiación electromagnética sobre un material puede ser absorbida y posteriormente emitida o bien transformarse en otro tipo de energía, como calor. El interés fundamental de este trabajo se enfocara en las propiedades ópticas de materiales como son los espectros de absorción, fluorescencia y excitación.

1.1. Coeficientes de Einstein

Los mecanismos de absorción y emisión fueron explicados en 1916 por Einstein, pensó que el campo de radiación puede causar pérdida o ganancia de energía en los átomos. Supuso un proceso con dos estados atómicos de energía, superior e inferior, y transiciones entre los dos por absorción o emisión de un fotón de energía igual a la diferencia de energía entre ellos. Si un átomo absorbe un fotón, incrementa su energía electrónica por la energía del fotón y queda en el estado energético superior o estado excitado. Un átomo en el estado excitado de energía puede emitir un fotón espontáneamente y quedar en el estado de energía electrónica inferior o estado base. La energía del fotón emitido es igual a la diferencia de energía entre el estado excitado y el estado

base electrónico. La emisión espontánea desde el estado excitado de un átomo puede ocurrir en ausencia de radiación incidente. En la emisión inducida o estimulada, la interacción de un átomo en un estado excitado con un campo electromagnético causa una transición electrónica desde el estado de energía excitado al estado de energía inferior; la diferencia de energía entre los dos estados es transferido al campo electromagnético. El fotón creado en el proceso es idéntico en frecuencia, fase, polarización, y dirección de propagación a los fotones del campo incidente. Einstein postuló cada uno de estos procesos con un coeficiente de probabilidad.

Einstein consideró una colección de átomos en equilibrio térmico. El número de átomos en los estados superior e inferior es constante. En el equilibrio térmico, la rapidez con que los átomos del sistema sufren transiciones del estado inferior al superior (absorción), debe ser igual al número transiciones por unidad de tiempo que ocurren en la dirección del estado superior al inferior (emisión).

Consideremos un sistema de dos niveles de energía E_1 y E_2 ($E_1 < E_2$) con N_1 átomos que están en el estado 1 y N_2 átomos que están en el estado 2, donde $N_1 + N_2 = N$. De acuerdo a este modelo hay tres posibles procesos radiativos, los cuales modifican la población de cada uno de los niveles de energía del sistema [20], como se presenta en la Figura 1.1.1.

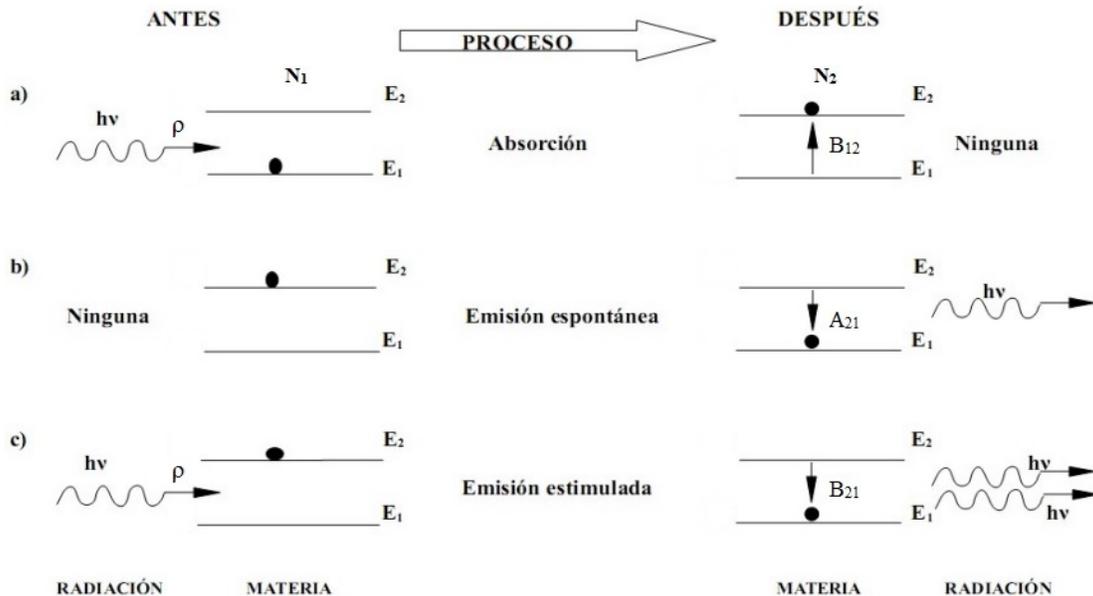


Figura 1.1.1: Modelo de Einstein para la luminiscencia.

En presencia de radiación electromagnética de densidad $\rho(\nu_{12})$ con la frecuencia apropiada, un átomo en el nivel 1 puede experimentar una transición que lo lleve al estado 2 por medio de la absorción de un fotón de energía $h\nu_{12}$, siendo ésta la diferencia de energía entre los estados 1 y 2, donde $\nu_{12} = (E_2 - E_1)/h$. La probabilidad de que la transición sea llevada a cabo, se encuentra dada por $B_{12}\rho(\nu_{12})$, donde B_{12} indica la probabilidad de que un fotón de energía $h\nu_{12}$ sea absorbido por el sistema, y en consecuencia el número total de transiciones que puedan ocurrir por unidad de tiempo está dado por la expresión $N_1B_{12}\rho(\nu_{12})$. Ver Figura 1.1.1 a).

Un átomo que inicialmente se encuentra en el nivel 2, puede experimentar una transición espontánea al nivel 1, mediante un proceso de relajamiento con la emisión de un fotón de energía $h\nu_{12}$. La probabilidad por unidad de tiempo de que ocurra tal proceso se define por el coeficiente A_{21} . Entonces el número de transiciones por unidad de tiempo está dado por N_2A_{21} . Esto se representa en la Figura 1.1.1 b).

Otra posible transición entre los niveles 1 y 2 de un átomo, se presenta cuando este se encuentra inicialmente en el estado 2, puede experimentar una transición estimulada debida a la presencia de radiación de densidad $\rho(\nu_{12})$, la cual lo lleva al nivel 1 mediante un proceso que involucra la emisión de un fotón de energía $h\nu_{12}$. Así, la probabilidad de que una transición de éste tipo ocurra es $B_{21}\rho(\nu_{12})$, por lo tanto, el número total de transiciones que ocurren por unidad de tiempo, está dado por $N_2B_{21}\rho(\nu_{12})$. Este proceso se ilustra en la Figura 1.1.1 (c).

Los coeficientes B_{12} , A_{21} y B_{21} son conocidos como los “coeficientes de Einstein”, y para obtener la relación entre ellos suponemos que el sistema se encuentra contenido en una cavidad de cuerpo negro en equilibrio termodinámico a temperatura T. Entonces la condición establece que la densidad de energía espectral $\rho(\nu)$ asociada con la radiación debe cumplir la ley de distribución de Planck.

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \left(\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \right) \quad (1.1.1)$$

Por el principio del equilibrio termodinámico la velocidad a la que los átomos del sistema sufren transiciones (radiativa) hacia abajo $2 \rightarrow 1$ debe ser igual al número de transiciones que ocurren de forma ascendente de $1 \rightarrow 2$. Esto implica que a la temperatura T se satisfaga la igualdad:

$$A_{21}N_2 + B_{21}N_2\rho(\nu_{12}) = B_{12}N_1\rho(\nu_{12}) \quad (1.1.2)$$

reordenando tenemos que la densidad espectral satisface la siguiente relación:

$$\rho(\nu_{12}) = \frac{A_{21}N_2}{B_{12}N_1 - B_{21}N_2} = \frac{A_{21}}{B_{12}(N_1/N_2) - B_{21}} \quad (1.1.3)$$

Cuando el sistema se encuentra en una condición de equilibrio termodinámico, el cociente entre las poblaciones N_1 y N_2 de cada uno de sus niveles de energía está dada por la ecuación de Boltzmann:

$$\frac{N_1}{N_2} = \left(\frac{g_1}{g_2}\right) e^{\Delta E/kT} \quad (1.1.4)$$

donde $\Delta E = E_2 - E_1$ debe ser igual a la energía suministrada por la radiación electromagnética para producir la transición, que es igual a $h\nu_{12}$, al sustituir esto en la ecuación 1.1.4 y luego en la ecuación 1.1.3, la densidad espectral $\rho(\nu)$ debe satisfacer la siguiente relación:

$$\rho(\nu_{12}) = \frac{A_{21}}{B_{12}\left(\frac{g_1}{g_2}\right) e^{h\nu_{12}/kT} - B_{21}} \quad (1.1.5)$$

Esta es similar a la expresión de Planck de la ecuación 1.1.1, al compararla con la ecuación 1.1.5 se obtiene de forma explícita la relación entre los coeficientes B_{12} , A_{21} y B_{21} .

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21} \quad (1.1.6)$$

$$A_{21} = \frac{8\pi h\nu_{12}^3}{c^3} B_{21} = \frac{g_1}{g_2} \frac{8\pi h\nu_{12}^3}{c^3} B_{12} \quad (1.1.7)$$

El coeficiente A_{21} se relaciona con el tiempo de vida media de la transición de 2 a 1. Además los coeficientes de Einstein nos permiten entender las principales características de un proceso luminiscente [20]. A partir de la expresión dada en la ecuación 1.1.7 se observa que para que el sistema alcance el equilibrio termodinámico a la temperatura T , es necesario considerar la existencia de los procesos de "emisión estimulada" cuya probabilidad está dada en términos del coeficiente B_{12} de Einstein.

En dicho modelo (el de dos niveles, Figura 1.1.1), sólo se ha considerado la interacción de radiación electromagnética con un ión libre, de modo que, no se ha tomado en cuenta ningún tipo de interacción entre el ion absorbedor y el medio que lo contiene. No obstante, nos interesa el estudio de las propiedades luminiscentes de algunos iones cuando estos se encuentran incorporados en la red de un sólido amorfo o cristalino.

Entonces es necesario modificar el modelo la Figura 1.1.1, con el objetivo de poder estudiar las principales consecuencias que tiene sobre la absorción y la emisión de radiación electromagnética; considerando la interacción entre el átomo o molécula y la red cristalina que lo contiene. Para esto recurrimos al estudio del “diagrama de coordenada configuracional” el cual trata de modelar las principales características observadas en los procesos luminiscentes que ocurren en los sistemas sólidos.

1.1.1. Diagrama de coordenada configuracional

El modelo de la coordenada configuracional (CC) fue propuesto por Von Hippel en 1936 [21], éste permite describir cualitativamente los espectros de absorción y emisión del proceso luminiscente mediante un diagrama donde se representan las curvas de energía potencial para el estado base y excitado del centro luminiscente en función de una coordenada configuracional, que describe los modos de vibración del centro luminiscente involucrado como se ve en la Figura 1.1.2

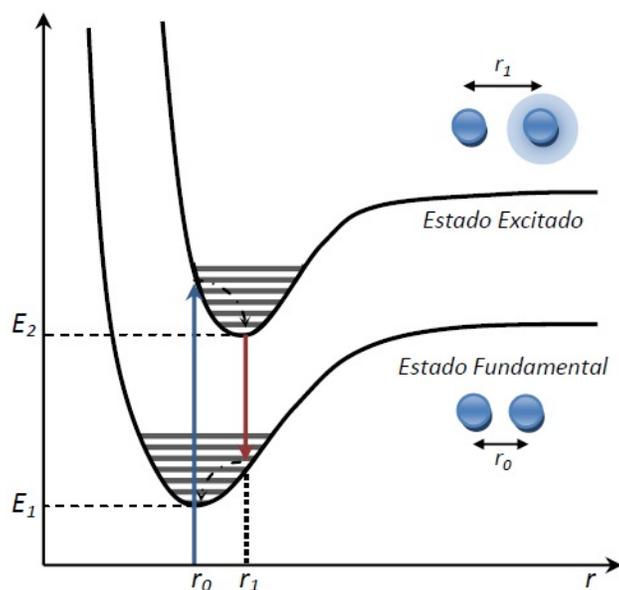


Figura 1.1.2: Diagrama de coordenada configuracional.

En este tipo de modelos se supone que la fuerza que unen al centro luminiscente con los iones de su alrededor en el sólido obedecen la ley de Hooke. De esta forma la energía es una función cuadrática del desplazamiento de la posición de equilibrio y de ahí la forma de las curvas mostradas.

Si se compara el movimiento de los electrones con el del núcleo se puede ver que éstos se mueven 10^3 veces más rápido, de forma tal que el electrón siempre ocupa un estado de energía estacionario correspondiente a cada posición del núcleo.

Este modelo consiste en considerar que un ion A se encuentra acoplado a la red vibracional, con lo que los iones que lo rodean vibrarán alrededor de este, distorsionando los estados electrónicos del ion A , como se muestra en la Figura 1.1.3, ahora bien, si consideramos que este se encuentra en reposo, y que los iones circundantes se mueven en fase, es decir que se acercan y alejan al mismo tiempo, esto dará como resultado un sistema simétrico.

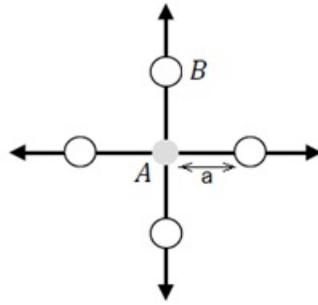


Figura 1.1.3: Sistema vibracional simétrico.

Las vibraciones entre el centro luminiscente y los átomos vecinos (ligandos) son representadas mediante funciones cuadráticas considerando la vibración como un oscilador armónico simple que se relacionan con la ley de Hooke, con lo que la fuerza y la energía potencial quedaran dadas por las siguientes ecuaciones:

$$F = -k(r_1 - r_0) \quad (1.1.8)$$

$$E = \frac{1}{2}k(r_1 - r_0)^2 \quad (1.1.9)$$

donde r_0 es la distancia de equilibrio (mínima distancia) entre el centro luminiscente y los ligandos.

Puesto que este sistema representa un problema a nivel molecular, no es posible resolverlo utilizando únicamente la mecánica clásica, si no que se requiere un enfoque desde la mecánica cuántica, la solución para el problema del oscilador armónico simple, se encuentra resolviendo la ecuación de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi = E\psi \quad (1.1.10)$$

La solución nos da los niveles de energía permitidos para el oscilador como:

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (1.1.11)$$

donde n es el número cuántico principal y ν es la frecuencia del oscilador armónico cuántico. Por tanto, la mecánica cuántica nos indica los niveles de energía permitidos dentro de las funciones cuadráticas descritas por la mecánica clásica.

El proceso de luminiscencia interpretado por el modelo de la coordenada configuracional esta presentado en la Figura 1.1.4, en este se muestran las curvas de energía potencial de los centros luminiscentes en función de la coordenada configuracional R , que representa la distancia de separación promedio de equilibrio entre los iones de la impureza y los iones de la red cristalina [22]. El proceso es el siguiente, al haber una absorción de radiación electromagnética el ion pasa del punto A (del estado base) al punto B, de un estado excitado. La transición $A \rightarrow B$ (absorción de energía) es vertical debido a que esta se lleva a cabo en un tiempo menor que el necesario para que el núcleo del centro luminiscente se mueva apreciablemente en la red (lo que es conocido como principio de Franck-Condon). En el momento en que el centro óptico se encuentra en el estado B, la distribución de iones del sistema se “ajusta” para que el centro ópticamente activo alcance un nuevo punto de equilibrio (metaestable) en el punto C, por lo que el sistema presentara una relajación de $B \rightarrow C$ hacia la posición de equilibrio del estado excitado cediendo en el proceso el exceso de energía en forma vibracional a la red. Una vez que el centro ha alcanzado la posición de equilibrio en el estado excitado, este regresa a su estado fundamental por medio de una transición $C \rightarrow D$ vertical, generando así la emisión de radiación electromagnética, cuya energía es la diferencia de $(E_C - E_D)$. La energía absorbida por el sistema es $E_{abs} = E_A - E_B$ y la energía emitida es $E_{em} = E_C - E_D$ con $E_{abs} > E_{em}$.

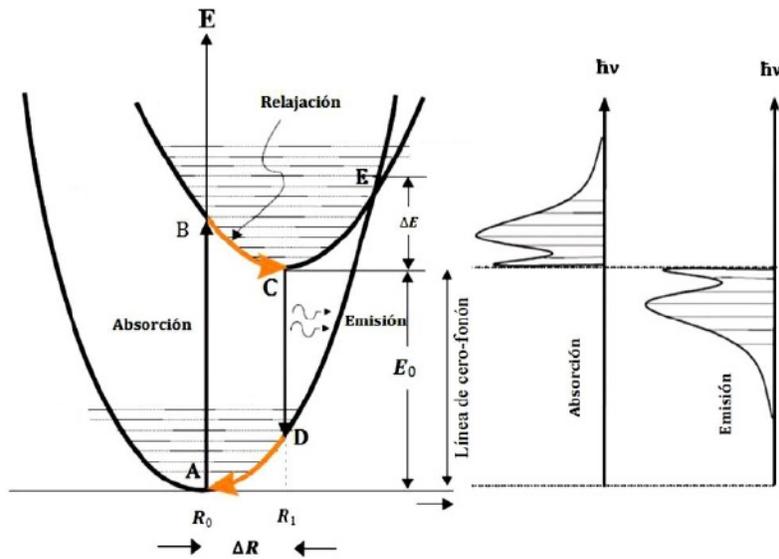


Figura 1.1.4: Proceso de luminiscencia analizado con el modelo de coordenada configuracional.

La energía emitida en forma de fotones por el centro luminiscente siempre es menor que la energía absorbida, debido a la liberación de energía por el centro luminiscente, tanto en el estado excitado como en el estado fundamental, a la red cristalina. Esta diferencia de energía ($E_{abs} - E_{em}$) se conoce como *corrimiento de Stokes* [22], el cual se observa experimentalmente en este tipo de sistemas.

Finalmente el sistema regresa del estado D al estado de mínima energía, estado base A, a través de un proceso no radiativo (energía disipada en vibraciones del entorno), el cual es el resultado de la interacción del ion con las vibraciones de la red que lo contiene, que permite al sistema regresar a su configuración original.

De esta forma, el modelo como el descrito en la Figura 1.1.4 permite estudiar las principales características de los procesos luminiscentes, que se observan en los sólidos, en los que es necesario que se tomen en cuenta los efectos que producen este tipo de fenómenos, y la interacción del ion con los elementos de la red que lo contiene.

1.2. Transiciones permitidas y reglas de selección

Físicamente la luminiscencia puede ser explicada por la excitación de electrones en estado base a un estado excitado. Cuando el electrón regresa de su estado original

(estado base) la energía ganada durante la excitación puede ser liberada mediante la emisión de un fotón para dar lugar a la emisión de luz. En el caso de un sistema cristalino se sabe que las impurezas entran en forma sustitucional en la posición del catión de la red y para preservar (mantener) la neutralidad eléctrica se genera en la red diversos mecanismos de compensación de carga, la más común es la creación de una vacante positiva. Dicha vacante puede ocupar diferentes posiciones en la red cristalina, en particular se ha detectado que está vacante se forma en posición de primero o segundo vecino de la impureza, con la que se genera un par impureza-vacante (I-V), con carácter dipolar eléctrico. A continuación se presenta un breve tratamiento teórico sobre el origen de las transiciones ópticas cuya naturaleza es de tipo dipolar eléctrico.

La interacción del campo electromagnético con un ión ópticamente activo incorporado en un sistema sólido se puede tratar de manera semiclásica. En este contexto, los iones son considerados desde el punto de vista de la mecánica cuántica y el campo electromagnético es tratado semiclásicamente [23].

Como antecedente se puede considerar que antes de la interacción de la radiación electromagnética con el ion, este se encuentra en alguno de sus estados estacionarios, descrito por la función de onda Ψ la cual satisface la ecuación de Schrödinger, dada por

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.2.1)$$

donde Ψ es la función de onda y \hat{H} es el operador hamiltoniano [24].

Al incidir radiación electromagnética sobre el sistema se puede considerar como una perturbación y su evolución temporal del sistema estará dada por la ecuación de Schrödinger.

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \quad (1.2.2)$$

$$\hat{H}\psi = \left(\hat{H}_0 + \hat{H}_1 \right) \psi \quad (1.2.3)$$

donde \hat{H}_0 es el operador hamiltoniano por el sistema sin perturbar, y \hat{H}_1 es el operador hamiltoniano debida a la perturbación [24].

Para construir el operador hamiltoniano del sistema, recurrimos al principio de correspondencia entre las formulaciones clásicas y cuánticas. De esta manera, el hamiltoniano

niano H de una partícula cargada en presencia de un campo de radiación electromagnética en términos de los potenciales electromagnéticos (en unidades gaussianas)[23], esta dado por

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + e\phi \quad (1.2.4)$$

Sabemos que $\vec{p} = -i\hbar\nabla$, sustituyendo en la ecuación 1.2.4 tenemos

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar\nabla - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + e\phi \quad (1.2.5)$$

$$\hat{H} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{ie\hbar}{2mc} \left[(\hat{A} \cdot \nabla) + (\nabla \cdot \hat{A}) \right] + \frac{e^2 A^2}{2mc^2} \right\} + e\phi \quad (1.2.6)$$

Donde m es la masa y e es la carga del electrón, ϕ y \hat{A} son los potenciales escalar y vectorial asociados al campo electromagnético.

Así la ecuación de Schrödinger se escribe como [23]:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{ie\hbar}{2mc} \left[(\hat{A} \cdot \nabla) + (\nabla \cdot \hat{A}) \right] + \frac{e^2 A^2}{2mc^2} + e\phi \right\} \psi \quad (1.2.7)$$

Si suponemos que el campo de radiación electromagnético está sujeto a la norma de Coulomb, es decir $(\nabla \cdot \vec{A}) = 0$ y regresando a la variable \vec{p} , la ecuación 1.2.7 puede reescribirse como:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{e}{2mc} (\vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{e^2 A^2}{2mc^2} + e\phi \right\} \psi \quad (1.2.8)$$

De la ecuación anterior podemos identificar que el hamiltoniano del sistema contiene dos contribuciones, una formada por el sistema sin perturbar (ion libre) \hat{H}_0 , y la otra debida a la perturbación (interacción ion-radiación electromagnética) \hat{H}_1 , las cuales denotamos respectivamente como:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + e\phi \quad (1.2.9)$$

$$\hat{H}_1 = \frac{e}{2mc} (\vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{e^2 A^2}{2mc^2} \quad (1.2.10)$$

En la mayoría de los casos de interés, la magnitud del potencial vectorial \vec{A} asociado con la radiación electromagnética que incide sobre un sistema iónico, resulta ser lo suficientemente pequeña en comparación con la magnitud de \hat{H}_0 por lo que el segundo término de \hat{H}_1 (proporcional a A^2) pueda ser ignorado en la solución del problema, con lo cual el sistema estará dado por la ecuación:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + e\phi + \frac{e}{2mc} (\vec{A} \cdot \vec{p}) \right\} \psi \quad (1.2.11)$$

A partir del sistema anterior se puede buscar la solución de la ecuación 1.2.11 en el contexto de la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo, considerando a \hat{H}_0 como el hamiltoniano del sistema sin perturbar y a \hat{H}_1 como el hamiltoniano de una perturbación.

Por otra parte sabemos que el campo electromagnético que se propaga por el espacio esta descrito por las ecuaciones de Maxwell, las cuales se escriben en términos del campo eléctrico E y magnético B , estas ecuaciones son las siguientes [25]:

$$\nabla \cdot \vec{E} = \rho \quad (1.2.12)$$

$$\nabla \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (1.2.13)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.2.14)$$

$$\nabla \times \vec{B} - \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \vec{J} \quad (1.2.15)$$

donde ρ y \vec{J} son las densidades de carga y corriente respectivamente.

Estas ecuaciones se pueden expresar en términos de los potenciales de campo \vec{A} y ϕ de la siguiente manera:

$$\vec{E} = -\nabla\phi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (1.2.16)$$

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad (1.2.17)$$

Para el caso de propagación de radiación electromagnética en el vacío ($\rho = 0; \vec{J} = 0$), es posible considerar al potencial escalar asociado a esta, como nulo ($\phi = 0$), sin que se pierda generalidad.

Bajo estas condiciones se tiene que el potencial \vec{A} cumple con siguientes ecuaciones[25]

$$\nabla \cdot \vec{A} = 0 \quad (1.2.18)$$

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.2.19)$$

Por lo que el potencial A satisface la ecuación de la onda, cuya solución es de la forma

$$\vec{A} = A_0 \hat{\varepsilon} \left[e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \right] \quad (1.2.20)$$

Donde $\hat{\varepsilon}$ es el vector unitario el cual determina la dirección de polarización del campo electromagnético y \vec{k} es el vector de onda.

Por otra parte tenemos que el término \hat{H}_1 de la ecuación 1.2.11 da origen a diferentes tipos de interacción entre la radiación electromagnética y el sistema sobre el cual incide. Cada un de ellas contribuye de manera distinta a la probabilidad de transición del sistema entre sus niveles de energía.

De la expresión para \hat{H}_1 dada por la ecuación 1.2.11 y sustituyendo \vec{A} dado por la ecuación 1.2.20 se tiene la siguiente ecuación

$$\hat{H}_1 = \frac{eA_0}{2mc} (\vec{p} \cdot \hat{\varepsilon}) \left[e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \right] \quad (1.2.21)$$

Para el caso cuando la radiación electromagnética, que incide sobre el sistema iónico, presenta una longitud de onda (ultravioleta) mucho mayor que las dimensiones lineales del espacio en donde se mueven las partículas cargada, con las cuales interacciona, es posible desarrollar en serie los exponenciales de la ecuación 1.2.21 obteniéndose

$$e^{\pm i(\vec{k} \cdot \vec{r})} = 1 \pm i (\vec{k} \cdot \vec{r}) + \frac{i^2}{2} (\vec{k} \cdot \vec{r})^2 + \dots \quad (1.2.22)$$

Recordando que la probabilidad de transición del sistema del estado $i \rightarrow f$ está dada en términos de los elementos de matriz dados por $M_{if} = \langle i | \hat{H}_1 | f \rangle$, tenemos

$$M_{if} = \frac{ie\hbar}{2mc} \left\langle i \left| A_0 \left[1 \pm i (\vec{k} \cdot \vec{r}) + \frac{i^2}{2} (\vec{k} \cdot \vec{r})^2 + \dots \right] \cdot \nabla \right| f \right\rangle \quad (1.2.23)$$

donde se observa que los términos del desarrollo, dan origen a diferentes tipos de interacción entre el sistema iónico y la radiación electromagnética. De modo que, se habla de transiciones $i \rightarrow f$ del tipo dipolar eléctrico, dipolar magnético, cuadrupolar eléctrico o magnético, etc.[23]

El elemento de matriz M_{if} asociado a la probabilidad de que el sistema atómico sufra una transición $i \rightarrow f$, contendrá términos de la forma

$$\langle i | \hat{r} | f \rangle \quad (1.2.24)$$

Si el elemento de matriz de la interacción (perturbación) entre el estado i y el estado f , H_{fi} es nulo, entonces la probabilidad de transición también se anula. Es decir, a partir de los elementos de matriz $H_{fi} = \langle \psi_f | \hat{H}_1 | \psi_i \rangle$ podemos obtener las reglas de selección, que indican aquellas transiciones que son prohibidas (y por tanto de probabilidad de transición nula). Para que la probabilidad de transición sea diferente de cero, deben cambiar los factores que aparecen en la misma, de modo que las funciones de onda ψ_i y ψ_f deben ser de paridad distinta.

Esta condición establece que las transiciones dipolares eléctricas se lleven a cabo entre estados de paridad distinta, se les conoce como “regla de selección de Laporte”, que indica que debe existir un cambio de paridad. La probabilidad con que se produce una transición dipolar eléctrica en un centro óptico activo, estará dada en términos de los coeficientes de Einstein, por la siguiente ecuación

$$B_{if} = B_{fi} = \frac{4\pi e^2}{3\hbar^2} |\langle i | \hat{r} | f \rangle|^2 \quad (1.2.25)$$

$$B_{if} = \frac{c^3}{8\pi h\nu^3} A_{fi} \quad (1.2.26)$$

Además de la regla de Laporte, las transiciones dipolares eléctricas están sujetas a otra regla de selección, que determinan los casos donde es probable que una transición óptica de este tipo pueda ser observada en un sistema atómico. Esta regla se basa del hecho de que las funciones de onda para el espín del sistema resultan ser mutuamente

ortogonales.

$$\Delta S = 0 \tag{1.2.27}$$

Por lo que las transiciones permitidas entre estados implican que no haya variación de espín. A esta regla de selección se le conoce como “regla de selección de espín” y junto con la regla de selección de Laporte, determinan los casos en los que es posible esperar una transición del tipo dipolar eléctrica.

1.3. Lantánidos y su configuración electrónica

El nombre “Lantánido” procede del elemento químico lantano, que suele incluirse dentro del grupo 6 de la tabla periódica, dando un total de 15 elementos desde el número atómico 57 (el lantano) al 71 (el lutecio), también llamados tierras raras. El lantano aunque es incluido en este grupo no tiene electrones ocupando el orbital f , mientras que los catorce siguientes elementos tienen éste orbital $4f$ parcial o totalmente lleno, por lo que se comienza con el Cerio. Los Lantánidos poseen una configuración electrónica igual a la del Xenón ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$) con dos o tres electrones externos ($6s^2$ o $5d6s^2$), adicionando en forma consecutiva la capa $4f$ según el número de electrones. En el Cuadro 1.1, se muestra la configuración electrónica para los lantánidos en sus distintas etapas de ionización [26].

Número Atómico	Símbolo	Lantánido	Átomo I	Ion TR ⁺ II	Ion TR ²⁺ III	Ion TR ³⁺ IV
58	Ce	Cerio	$4f^2 5d 6s^2 (^1G_4)$	$4f^2 5d 6s (^2G_{7/2})$	$4f^2 (^3H_4)$	$4f (^2F_{5/2})$
59	Pr	Praseodimio	$4f^3 6s^2 (^4I_{9/2})$	$4f^3 6s (^3I_4)$	$4f^3 (^4I_{7/2})$	$4f^2 (^3H_4)$
60	Nd	Neodimio	$4f^4 6s^2 (^2I_4)$	$4f^4 6s (^6I_{7/2})$	$4f^4 (^3I_4)$	$4f^3 (^4I_{9/2})$
61	Pr	Prometio	$4f^5 6s^2 (^6H_{5/2})$	$4f^5 6s (^7H_2)$	$4f^5 (^6H_{5/2})$	$4f^4 (^4I_4)$
62	Sm	Samario	$4f^6 6s^2 (^7F_0)$	$4f^6 6s (^8F_{1/2})$	$4f^6 (^7F_0)$	$4f^5 (^6H_{5/2})$
63	Eu	Europio	$4f^7 6s^2 (^8S_{7/2})$	$4f^7 6s (^9S_4)$	$4f^7 (^8S_{7/2})$	$4f^6 (^7F_0)$
64	Gd	Gadolinio	$4f^7 5d 6s^2 (^2D_2)$	$4f^7 5d 6s (^{10}D_{3/2})$	$4f^7 5d (^6D_2)$	$4f^7 (^8S_{7/2})$
65	Tb	Terbio	$4f^9 6s^2 (^6H_{15/2})$	$4f^9 6s (^7H_8)$	$4f^9 (^6H_{15/2})$	$4f^8 (^7F_6)$
66	Dy	Disproσιο	$4f^{10} 6s^2 (^2I_8)$	$4f^{10} 6s (^6I_{17/2})$	$4f^{10} (^3I_8)$	$4f^9 (^6H_{15/2})$
67	Ho	Holmio	$4f^{11} 6s^2 (^4I_{15/2})$	$4f^{11} 6s (^5I_8)$	$4f^{11} (^4I_{15/2})$	$4f^{10} (^2I_8)$
68	Er	Erbio	$4f^{12} 6s^2 (^2H_6)$	$4f^{12} 6s (^4H_{13/2})$	$4f^{12} (^3H_6)$	$4f^{11} (^4I_{15/2})$
69	Tm	Tulio	$4f^{13} 6s^2 (^2F_{7/2})$	$4f^{13} 6s (^3F_4)$	$4f^{13} (^2F_{7/2})$	$4f^{12} (^2H_6)$
70	Yb	Iterbio	$4f^{14} 6s^2 (^1S_0)$	$4f^{14} 6s (^2S_{1/2})$	$4f^{14} (^1S_0)$	$4f^{13} (^2F_{7/2})$
71	Lu	Lutecio	$4f^{14} 5d 6s^2 (^2D_{3/2})$	$4f^{14} 6s (^1S_0)$	$4f^{14} 6s (^2S_{1/2})$	$4f^{14} (^1S_0)$

Cuadro 1.1: Configuración electrónica de los átomos e iones lantánidos, en paréntesis se encuentra la nomenclatura del término que designa al estado base.

Las tierras raras se ionizan removiendo electrones sucesivamente; en la primera etapa se remueve un electrón de la capa $6s^2$. En la segunda etapa de ionización se remueve el último electrón de la capa $6s^2$ y para la forma trivalente se ioniza uno de los electrones de la capa $4f$, respectivamente. Los lantánidos presentan transiciones ópticas relativamente eficientes dentro del nivel $4f$ de su configuración electrónica. La mayoría de los iones de tierras raras trivalentes tienen una emisión luminiscente en la región visible del espectro o en el infrarrojo cercano. Estos han sido ampliamente estudiados por Dieke [27] y otros [28]-[30], ver Figura 1.3.1. Estos niveles se ven débilmente afectados por el medio ambiente que los rodea, ya que están cubiertos por los electrones $5s^2$ y $5p^6$. Las transiciones en $4f$ son muy cercanas y exhiben múltiples estructuras derivadas de las interacciones electrónicas, emitiendo desde los niveles de energía excitados múltiples canales radiativos.

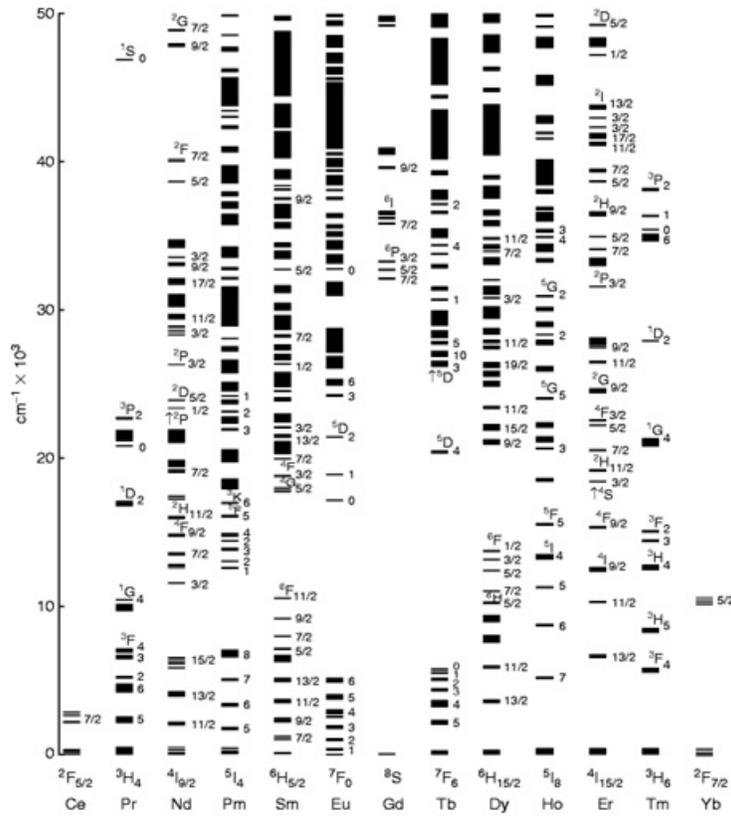


Figura 1.3.1: Diagrama de niveles de energía de iones de tierras raras estudiados por Dieke [27] .

Este diagrama muestra la energía de los estados $^{2S+1}L_J$ para los iones $(RE)^{3+}$ en $LaCl_3$. El ancho de cada estado indica la magnitud del desdoblamiento del campo cristalino. Este desdoblamiento puede variar ligeramente cuando el ión es incorporado a cristales diferentes a $LaCl_3$.

El diagrama de Dieke, también brinda información útil para predecir o asignar el espectro de emisión correspondiente al ión trivalente de las tierras raras, además de una variedad de niveles donde no existe emisión. La probabilidad de una emisión radiativa de un nivel excitado de energía de un ión de $(RE)^{3+}$ está relacionada a la separación energética entre dos niveles próximos.

En principio, cualquier elemento de la tabla periódica puede ser utilizado para incorporarse en un cristal. Entre los centros ópticos con aplicaciones tecnológicas más relevantes, se encuentran los iones formados por los metales de transición y las tierras raras. Esto a su vez presenta una amplia gama de aplicaciones tecnológicas como la

fabricación de fósforos químicos utilizados en televisión a color, en la fabricación de láseres, en la fabricación de detectores de radiación, convertidores ópticos de luz no visible en luz visible, dispositivos optoelectrónicos, fibras ópticas, memorias ópticas, etc.[31]-[38].

1.3.1. Espectros atómicos de iones lantánidos en sólidos

Los iones de tierras raras pueden presentar diferentes niveles de ionización, correspondientes al vaciado progresivo de las capas $6s^2$ o $5d6s^2$ y $4f$. Para los iones de lantánidos trivalentes manifiestan bandas angostas y poco intensas correspondientes a transiciones intraconfiguracionales $4f$, situadas fundamentalmente en la región visible del espectro electromagnético y bandas anchas e intensas ubicadas en la región ultravioleta, correspondiente a transiciones $4f$. La contribución de las restantes capas no afecta a la posición relativa de los niveles de energía dada su simetría esférica [39, 40].

La estructura de los niveles de energía surge en primera instancia de tres interacciones: la repulsión Coulombiana entre los electrones del ion en cuestión, el acoplamiento espín-órbita y el campo eléctrico debido a los ligandos que rodean al ion. El Hamiltoniano completo para los electrones ópticamente activos dentro de un material se escribe como:

$$H = H_0 + H_{Coul} + H_{SO} + H_{SCF} \quad (1.3.1)$$

donde H_0 contiene los términos de la energía cinética y la energía potencial para cada uno de los electrones de valencia $4f$, describe la interacción de cada electrón con el núcleo del ion, el cual se considera esféricamente simétrico:

$$H_0 = \sum_{i=0}^n -\frac{p_i^2}{2m_i} - \frac{Z_{eff}e^2}{r_i} \quad (1.3.2)$$

donde e es la carga del electrón, Z_{eff} , es el potencial efectivo debido al núcleo y a los electrones cerca del núcleo, i se refiere a los electrones, $4f$; p_i , r_i y m_i son el operador del momento, el operador de posición y la masa del i -ésimo electrón, respectivamente. La suma se realiza sobre todos los electrones y este término nos da la independencia de los orbitales atómicos del electrón $4f$.

La energía de interacción (repulsión) Coulombiana entre los electrones $4f$ está dada

por el término:

$$H_{Coul} = \sum_{i,j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.3.3)$$

En donde r_{ij} , es el operador de posición entre el i -ésimo y el j -ésimo electrón. H_{Coul} desdobra el estado de configuración, en un número de estados de diferente energía, cada uno de los cuales está caracterizado por los valores de L y de S . A estos se les conoce como los términos LS.

La siguiente interacción que se toma en cuenta, es el acoplamiento espín-órbita, que tiene la forma:

$$H_{SO} = \sum_{i=1}^n \xi(r_i) s_i l_i \quad (1.3.4)$$

donde $\xi(r_i)$ es la intensidad de acoplamiento espín-órbita y s_i como l_i son los operadores de espín y del momento angular orbital para el i -ésimo electrón, respectivamente.

Finalmente, la interacción con los iones de la matriz, que rodean al ion lantánido (el campo cristalino estático) es de la forma:

$$H_{SCF} = \sum_{q,k,i} B_q^k [C_q^k]_i \quad (1.3.5)$$

Donde B_q^k son los parámetros del campo cristalino estático, C_q^k son los operadores tensoriales esféricos y nuevamente la suma es sobre los electrones ópticamente activos (4f). La forma exacta del campo cristalino, en el que están presentes los operadores C_q^k y los valores de B_q^k , está determinado por la simetría del sitio del ion lantánido en la red y la intensidad de la interacción con los ligandos que lo rodean.

Dependiendo del tamaño del término del campo cristalino, H_{SCF} , en comparación con los términos H_0 , H_{Coul} , H_{SO} , se hacen tres aproximaciones para llegar a la solución de la ecuación de Schrödinger.

a) Campo cristalino débil: $H_{SCF} \ll H_{SO}$, H_{Coul} , H_0 . En este caso, los niveles de energía del ión libre se ven ligeramente perturbados por el campo cristalino. Las funciones de onda del ión libre son usadas para aplicar la teoría de perturbaciones, siendo H_{SCF} el hamiltoniano de perturbación sobre los estados $^{2S+1}L_J$. Esta aproximación es

la que se utiliza para describir los niveles de energía de los iones trivalentes de tierras raras, ya que los electrones de valencia ($4f$) de estos iones están protegidos por los electrones de los niveles $5s^25p^6$.

b) Campo cristalino intermedio: $H_{SO} \ll H_{SCF} < H_{Coul}$, en este caso el campo cristalino es más fuerte que la interacción spin-órbita, pero sigue siendo menos importante que la interacción entre los electrones de valencia. Aquí, el campo cristalino es considerado una perturbación de los términos $^{2S+1}L_J$. Esta aproximación se aplica para centros formados por metales de transición en algunos cristales.

c) Campo cristalino fuerte: $H_{SO} < H_{Coul} < H_{SCF}$, en esta aproximación, el campo cristalino domina sobre las interacciones spin-órbita y las electrón-electrón; y se aplica a los iones de metales de transición en algunos ambientes cristalinos.

Los efectos de estas interacciones se muestran en el diagrama de la Figura 1.3.2, en el que se muestra el desdoblamiento de los niveles de energía de los iones lantánidos trivalentes debido a las diferentes contribuciones de Hamiltoniano.

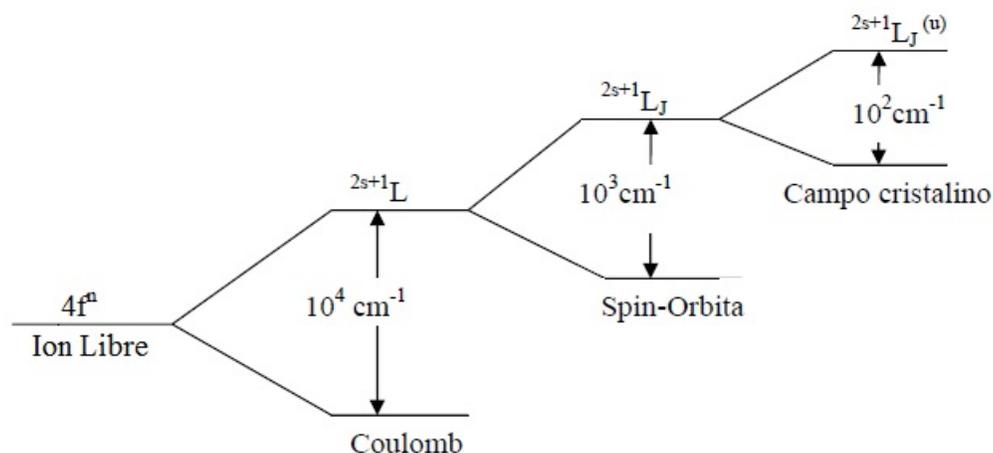


Figura 1.3.2: Diagrama esquemático del desdoblamiento de los niveles de energía de los iones lantánidos trivalentes, debido a las distintas contribuciones del hamiltoniano total del sistema.

1.3.2. Matrices dopadas con lantánidos trivalentes

Los iones trivalentes de los lantánidos tienen una configuración electrónica exterior igual a: $5s^25p^64f^n$, donde n varía entre 1 y 13, e indica el número de electrones en la capa $4f$, la cual está incompleta. La mayoría de los iones de las tierras raras trivalentes, tienen una emisión luminiscente en la región visible del espectro o en el infrarrojo cercano, debido a las transiciones $4f^n$ de los electrones de valencia. Debido a que los electrones de valencia están protegidos por los niveles $5s$ y $5p$, se ven débilmente afectados por los iones ligados del cristal, situación que corresponde al caso de campo cristalino débil.

Consecuentemente el término de interacción spin-órbita en el Hamiltoniano para el ión libre domina sobre el término del campo cristalino. Esto provoca que los estados $^{2s+1}L_J$, se vean ligeramente perturbados cuando estos iones son incorporados al cristal. En cuanto al efecto del campo cristalino, este produce un ligero desplazamiento en la energía de estos estados y un desdoblamiento de niveles adicionales. Sin embargo, la cantidad en el desplazamiento energético y el desdoblamiento son mucho más pequeños que el desdoblamiento spin-órbita, y por lo tanto, el espectro óptico de los iones trivalentes de las tierras raras es prácticamente igual al del ión libre; esto implica también, que las características principales del espectro serán similares de un cristal a otro.

Se han estudiado matrices como son Y_2O_3 , $NaCl$, TiO_2 , ... dopados con tierras raras o iones activos, como son Yb y Eu [41]-[45]. Cuando un ión de tierra rara se encuentra inmerso en un sólido, la interacción con los iones de la matriz produce perturbaciones en el ión debido al campo cristalino. Las evidencias más notables de la interacción ión activo-red son:

- La presencia de líneas espectrales que no existen en los espectros del ión libre y que se originan de transiciones permitidas por la interacción ión-red.
- La dependencia con la temperatura, tanto de la posición de los niveles de energía como del ancho de la banda.
- Se produce transiciones no radiativas que son explicadas por la interacción del ión con la energía fonónica de la red cristalina.

Si observamos el espectro óptico, ya sea de absorción o de emisión de un ion lantáni-

do cuando es incorporado a distintas matrices sólidas, nos encontramos inmediatamente con un gran número de líneas o bandas en la región UV-VIS-IR del espectro electromagnético. Dichas bandas corresponden a las transiciones configuracionales características de ese ion. Las bandas son estrechas y sus posiciones son poco sensibles a la red que los contiene.

Recientemente se ha incrementado el interés en el estudio del óxido de zirconio (ZrO_2) dopado con tierras raras para producir emisión fotoluminiscente en el rango visible del espectro [46]-[49]. Esta matriz tiene una energía fonónica de 470 cm^{-1} , que con baja energía incrementa las probabilidades de transiciones radiativas en muestras dopadas con tierras raras,[50, 51].

Además se obtiene diferentes emisiones en la región visible del espectro con nanocristales de ZrO_2 dopados con diferentes tierras raras para incrementar su eficiencia al ser excitadas con luz ultravioleta o luz infrarroja [52]-[54]. Se ha obtenido emisión verde y roja en nanocristales de $ZrO_2 : Er$ en función de la concentración del ión y de la longitud de onda de excitación [46, 55]. Así como una fuerte emisión verde con nanocristales de $ZrO_2 : Yb^{3+} - Ho^{3+}$ y una emisión azul en función de la concentración del ión Yb^{3+} y Tm^{3+} [47, 56, 57].

Capítulo 2

Proceso de síntesis y caracterización

El proceso sol-gel es una técnica ampliamente difundida en la fabricación de un gran número de materiales en el que pueden obtenerse productos como cerámicos, polvos, fibras o de mayor volumen como monolitos, además de permitir la obtención de ellos ya sea como estructuras moldeadas o en forma de recubrimientos delgados.

Su origen está registrado por el año de 1846 [58] cuando se produjo el primer alcóxido metálico, en el año de 1939 Geffcken [59] usó los alcóxidos para producir materiales por esta misma técnica, para el año de 1955 Della y Rustum Roy [60] lograron preparar compuestos a partir de tetraóxido de silicio y también usando sales de nitratos metálicos. Los alcóxidos hoy en día han sido plenamente estudiados, generalmente se utilizan como precursores los alcóxidos de silicio, aluminio, titanio y zirconio; por lo que la formación de xerogeles en forma de monolito es solo una de las presentaciones que se obtienen con esta técnica. La ventaja de este proceso respecto de las técnicas químicas convencionales es que este proceso se realiza a temperaturas relativamente menores, en las que es posible formar una red vítrea a baja temperatura. Además que permite la incorporación de elementos ópticamente activos para modificar sus propiedades ópticas de manera controlada [61].

En este proceso se forman los soles y geles en la solución por hidrólisis, seguido de una condensación de los precursores moleculares que polimerizan formando una red continua con una elevada área específica y de porosidad [62]; la Figura 2.0.1 presenta esquemáticamente las rutas de presentación que se pueden seguir con el proceso sol-gel [63]. La síntesis de materiales monolíticos de óxidos metálicos puede realizarse a partir de dos precursores: de una solución acuosa con sales inorgánicas ó de una solución

orgánica de alcóxidos.

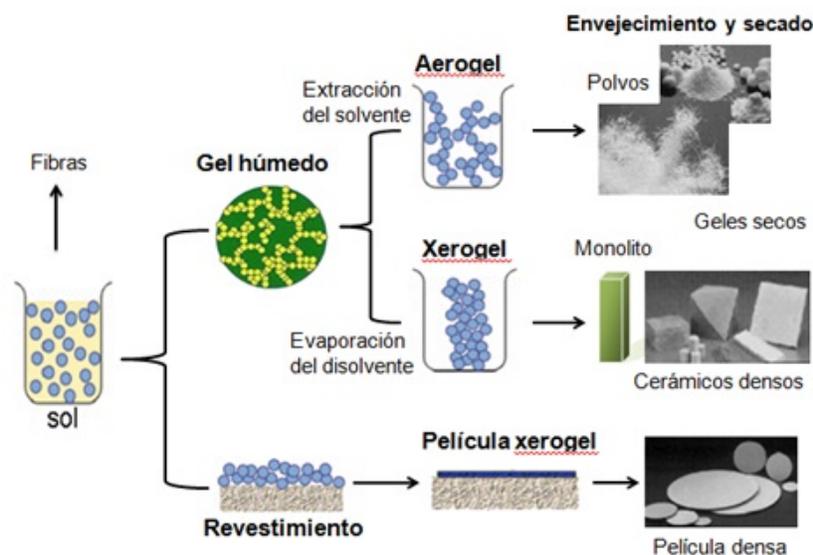


Figura 2.0.1: Esquema del proceso sol-gel.

Los precursores más utilizados en el proceso sol-gel se muestran en el Cuadro 2.1.

Nombre	Fórmula
Tetraetil ortosilicato (TEOS)	$Si(OC_2H_5)_4$
Trimetil borato	$B(OCH_3)_3$
Etoxido de aluminio	$Al(OC_2H_5)_3$
Isopropoxido de titanio	$Ti(OC_3H_7)_4$
Isopropoxido de zirconio	$Zr(OC_3H_7)_4$

Cuadro 2.1: Principales alcóxidos usados en el proceso sol-gel [17]-[19].

La hidrólisis y condensación de los precursores moleculares son la base de la química del proceso de sol-gel, dando a esta técnica muchas de las ventajas conocidas respecto a otros métodos convencionales de preparación, tales como, elevada homogeneidad, alta pureza y fases cristalinas a bajas temperaturas. Estas dos etapas se mencionan a continuación.

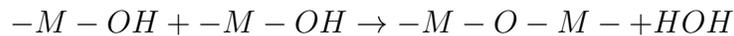
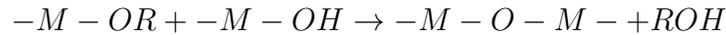
Hidrólisis: En esta etapa los reactivos se hidrolizan y condensan para formar un gel. La hidrólisis ocurre cuando el alcóxido y el agua son mezclados, utilizando como disolvente el alcohol correspondiente, es decir el alcohol con el mismo radical del alcóxido.

En nuestro caso se utilizó isopropóxido de zirconio por tal motivo se usó isopropanol como disolvente. La reacción general [63] se puede escribir como



donde M = Si, Al, Zr o Ti y R = radical.

Condensación: Durante la reacción de condensación se dice que reaccionan entre si los grupos intermediarios formados en la reacción de hidrólisis para generar redes poliméricas del tipo -M-O-M-, que generalmente las dos alternativas para su formación ocurren con las siguientes reacciones, [64, 65] :



Estas reacciones conducen a la formación de un gel a partir de cadenas poliméricas cuyo monómero es un óxido, en nuestro caso el dióxido de zirconio, que a su vez conducirá a la formación de un sólido. Este es el momento de la formación de un sol, mismo que puede prepararse en diferentes medios [66]: medio ácido (pH 3-6), medio básico (pH 8-12) o medio neutro (pH 7). En medio básico las partículas iniciales (alcóxido, disolvente, agua, amoniac) tienen un diámetro aproximado de 10 Å y van aumentando su tamaño gradualmente, y cuando se forma un gel se obtienen materiales macroporosos (diámetro de poro grande). Si la reacción se lleva a cabo con un pH 7 el tamaño de las partículas iniciales es variable desde 25 a 200 Å, el resultado es un gel con poros grandes y pequeños. Si el medio es ácido el tamaño de partícula inicial así como del gel es uniforme y varía entre 10 y 30 Å. Es común el empleo de solventes [67], catalizadores ácidos o básicos, agentes estabilizantes [68] , o aditivos químicos para controlar el secado [69] del gel.

En el presente trabajo se decidió utilizar agua destilada y un medio ácido para la formación del sol, pensando en la caracterización óptica cuando se formaran xerogeles teniendo en cuenta la homogeneidad para posibles aplicaciones.

Durante el proceso de formación de un sólido ocurren varias etapas de posgelación, es

decir, existe una secuencia Sol-Gel en la obtención de materiales, esto se puede explicar en la Figura 2.0.2 .

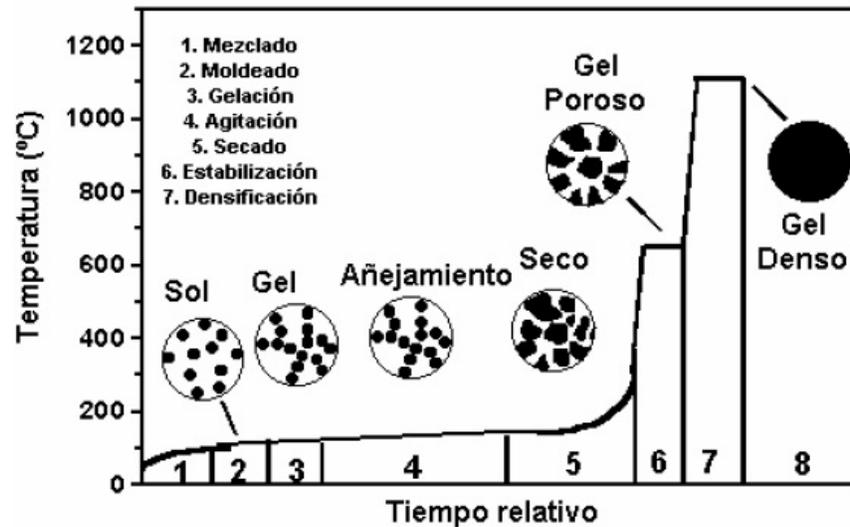


Figura 2.0.2: Secuencia sol-gel en la obtención de materiales.

Al pasar el tiempo las partículas coloidales crecen uniéndose entre si, formando una red estructural tridimensional, el sol se convierte en gel cuando éste puede soportar un esfuerzo elásticamente. Esto se define como punto de gelación o tiempo de gelación, t_g . No hay una energía de activación que pueda ser medida, por lo que no se puede medir con precisión el punto en que el sol cambia de un fluido viscoso a un gel elástico. Las características físicas del gel dependen grandemente del tamaño de las partículas y la extensión de la interconexión de las cadenas, previo a la gelación.

Añejamiento: El añejamiento (o envejecimiento) del gel, consiste en mantener el gel por un período de tiempo, desde horas hasta días, completamente inmerso en líquido. Algunas de sus características en esta etapa son: reducción de la interface sólido-líquido, aumenta la viscosidad, disminución del área superficial y aumenta la rigidez, Figura2.0.3.

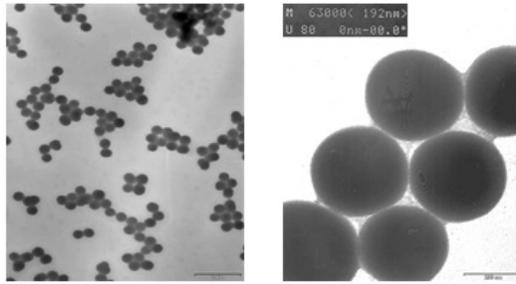


Figura 2.0.3: Rigidez entre las partículas.

Durante el envejecimiento, la poli-condensación continúa, y esta es una etapa clave para algunos sistemas, donde dependiendo del tipo de líquido la estructura inicial del gel puede ser manejada o modificada por una reprecipitación, adicionalmente el estado de agregación de las partículas se puede manipular para obtener una textura deseada.

Secado: Durante el secado se presenta una contracción considerable de la red [66], el líquido se remueve de la estructura porosa interconectada para obtener la red tridimensional que forma el sólido, ya sea por medio de un calentamiento suave para formar un sólido poroso llamado xerogel; o bien, si la eliminación es bajo condiciones supercríticas, se tiene la formación de un sólido con muy baja densidad y altamente poroso llamado aerogel [70, 71]. Ver Figura 2.0.4 . Algunas de sus características en esta etapa son: deshidratación, poros pequeños, evita la formación de interfaces sólido-vapor, geles secos.

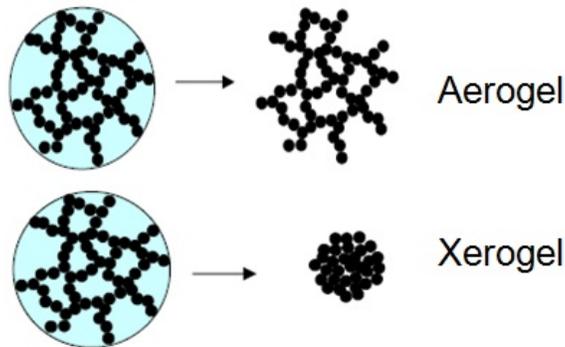


Figura 2.0.4: Formación del aerogel y xerogel.

Cuando el gel se ha secado, aún contiene una gran cantidad de grupos hidroxilos en la superficie de los poros. Al aplicar tratamientos térmicos entre el rango de 500-800 °C

estos grupos se desorben y se disminuye así el ángulo de contacto y la sensibilidad del gel a tensiones de rehidratación, que lleva consigo la evaporación de agua, evaporación del disolvente y desaparición de residuos orgánicos, obteniéndose un gel estabilizado.

De forma general podemos resumir el proceso Sol-Gel de tal manera que a partir de la preparación de la solución hasta la formación de un sólido se pueden enumerar las etapas de: mezclado, gelación, secado y densificación.

2.1. Algunas aplicaciones

Desde el origen del proceso Sol-Gel se han sintetizado nuevos materiales, la intención de la presente sección es dar un breve bosquejo de las aplicaciones de estos materiales.

El método es aplicable en protectores anticorrosivos, cerámicos vítreos, soportes de catalizadores, nanofilamentos, recubrimientos antireflectantes, sensores, dieléctricos, láseres sintonizables, material base de fibra óptica, vidrios de porosidad controlada, entre otros más, [72].

Los óxidos de silicio, zirconio, aluminio y titanio tienen propiedades especiales al ser depositados en diversos sustratos, inclusive combinación de ellos presentan propiedades interesantes, el Cuadro 2.2 muestra algunos resultados relevantes:

Composición	Sustrato	Propiedad
Oxido Simple: SiO_2 Al_2O_3 TiO_2	Silicon Metal Vidrio	Barrera antioxidación Protección contra la erosión Reflección Selectiva
Oxido Doble: $SiO_2 - B_2O_3$ $SiO_2 - Al_2O_3$ $SiO_2 - TiO_2$	Vidrio Vidrio Vidrio	Recubrimiento antirreflección Microdureza Reflección selectiva
Oxido Triple : $Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2$	Vidrio	Resistencia Alcalina

Cuadro 2.2: Algunas propiedades de recubrimientos depositados por sol-gel [73].

Es importante mencionar que para la presente investigación no se realizó trabajo experimental encaminado a la mezcla con diversos tipos de alcóxidos, sólo se utilizó el isopropóxido de zirconio con el fin de obtener ZrO_2 y el dopamiento con iones de Er^{3+} .

2.2. Catálisis

En muchos mecanismos de reacción existe una etapa elemental, con una velocidad menor que la del resto de etapas, que limita la velocidad global de la reacción. Para conseguir que la reacción transcurra a mayor velocidad una opción sería aumentar la temperatura; sin embargo, esto podría hacer disminuir la concentración en el equilibrio del producto que deseamos, o bien dar lugar a reacciones secundarias que consuman el producto deseado, o que generen impurezas. Para evitar todo esto suele ser útil el empleo de un catalizador.

El término catalizador fue introducido por J. J. Berzelius en 1835 para referirse a cualquier sustancia que con su mera presencia provocara reacciones químicas que de otro modo no ocurrirían. Más tarde en 1902, W. Ostwald dio una definición más ajustada y definió un catalizador como una sustancia que cambia la velocidad de una reacción química sin ser modificada por el proceso. En 1981, finalmente la definición aceptada por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) es la siguiente: “*un catalizador es aquella sustancia que incrementa la velocidad de la reacción sin alterar la energía libre de Gibbs estándar de la misma; el proceso se denomina catálisis y la reacción en que está involucrado un catalizador se denomina reacción catalizada*” [74]. Existen reacciones catalizadas en las que el catalizador sufre algún tipo de transformación, por ejemplo, una descomposición, siendo esta transformación independiente de la reacción principal, sin embargo en este caso se suele hablar de reacciones promovidas y al catalizador se le denomina promotor.

A las sustancias que disminuyen la velocidad de la reacción se les conoce como *inhibidores* o *catalizadores negativos*, y su aplicación industrial más importante es la reducción de reacciones secundarias hacia productos no deseados.

Una reacción catalizada ocurre por una ruta alternativa a la de la reacción sin catalizar, como se puede ver en la Figura 2.2.1. Cada reacción tiene lo que se conoce como una energía de activación, que es la energía que deben tener dos moléculas con el fin de reaccionar. Una energía muy elevada de activación puede hacer que sea casi imposible que una reacción ocurra, que es donde los catalizadores entran en juego. Un catalizador es una sustancia que acelera una reacción sin que ella misma se consuma. La característica general de la catálisis es que la reacción catalítica tiene un menor cambio de energía libre de la etapa limitante hasta el estado de la reacción no catalizada correspondiente,

resultando en una mayor velocidad de reacción a la misma temperatura. Los catalizadores funcionan mediante la reducción de la energía de activación requerida, por lo que puede tener lugar una reacción más fácilmente. Sin embargo, el origen mecánico de la catálisis es complejo [75]-[78] .

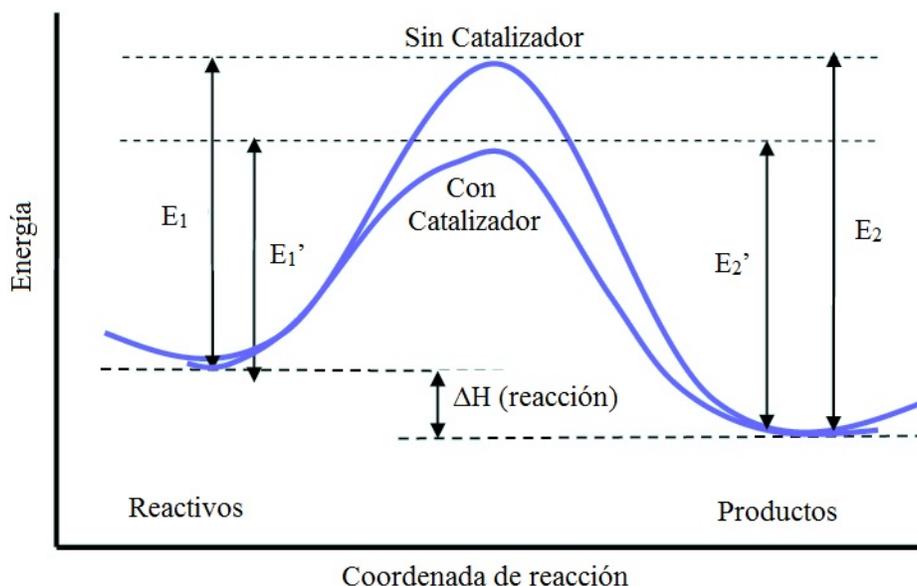


Figura 2.2.1: Diagrama energético de una reacción catalizada y sin catalizar.

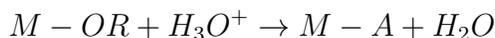
Ostwald y Arrhenius se dieron cuenta de que la capacidad de un ácido para catalizar ciertas reacciones dependía de la conductividad eléctrica de la disolución y no de la naturaleza del anión. La conductividad es una medida de la fuerza del ácido y por lo tanto de la concentración de protones (H^+), de manera que asumieron que la catálisis ácida efectiva depende únicamente de los protones. Lo mismo se vio para la catálisis básica, la velocidad dependía de la conductividad pero no de la naturaleza del catión, lo que indicaba que la especie catalítica era el ión hidroxilo (OH^-) [79].

Una manera importante de controlar los procesos de hidrólisis y de condensación es por el valor del pH del agua empleada en la hidrólisis. Se usan ácidos como HCl , HNO_3 , o bases como NH_4OH , $NaOH$ [80].

Catálisis ácida: La catálisis ácida principalmente es usada para reacciones orgánicas químicas, y lleva a cabo la ruptura de los reactivos a formas reactivas, como el hidrógeno en la hidrogenación catalítica (adición de hidrógeno a un compuesto químico

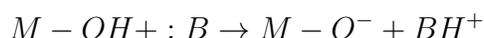
insaturado usando un catalizador metálico para acelerar la reacción). Cuando se utiliza como catalizador un ácido como HCl , HNO_3 , la condensación se efectúa rápidamente por medio de la formación de especies tales como $M(OH)_x(OR)_{2x}$.

Los grupos OR cargados negativamente pueden ser protonados fácilmente por medio de iones H_3O^+ :



En estas condiciones la transferencia del protón y la partida del grupo saliente ya no son pasos controlantes de la velocidad. Por tanto, todos los grupos OR pueden ser hidrolizados mientras que hayan sido agregada suficiente cantidad de agua como reactivo. Con esta aseveración podemos entonces decir que la velocidad de la hidrólisis se incrementara con el uso de un catalizador ácido. Esto parece ser general para todos los alcóxidos [80, 81].

Catálisis Básica: La catálisis básica es usada preferentemente en las reacciones biológicas, en la cual se utiliza como catalizador una base como NH_4OH o $NaOH$, la condensación se realiza por medio de la formación de especies tales como $M - O^-$.



Este reactivo precursor de condensación ataca al átomo M. De esta manera, se forman polímeros fuertemente ramificados. La condensación y la hidrólisis en medio básico se efectúa a la mitad de las cadenas, originando polímeros compactos y altamente ramificados [67, 80]. En general las reacciones catalizadas por ácidos o bases son complejas y tienen varios términos que tienen que ser tratados químicamente.

2.3. Técnicas de caracterización

Los materiales sintetizados en forma de monolito requieren ser caracterizados físico-químicamente, esto consiste en una caracterización estructural, morfológica y óptica. Los materiales estudiados en el presente trabajo generan algún tipo de respuesta física o química si son expuestos a estímulos externos. Estas propiedades deben ser estudiadas y correlacionadas con las caracterizaciones realizadas a fin de obtener un material óptimo. En la presente sección detallaremos las técnicas de caracterización utilizadas, estas fueron: Espectroscopia UV-VIS-NIR, Espectroscopia fotoluminiscente, Difracción de rayos X (DRX), Microscopía SEM y mediciones de espectroscopia de dispersión de energía (EDS).

2.3.1. Espectroscopia UV-VIS-NIR

La Espectroscopia Ultravioleta-Visible-Infrarrojo cercano (abreviada como UV-VIS-NIR) es una técnica no destructiva en la que se hace incidir a la muestra fotones con energías que van desde el ultravioleta cercano hasta el infrarrojo cercano (longitud de onda de 200 nm a 3300 nm aproximadamente). Es una técnica analítica común para el análisis de muestras sólidas, líquidas y gaseosas.

La luz, en el rango ultravioleta y visible, posee energía suficiente para promover electrones externos a niveles de energía superiores. Las posiciones de las bandas y las intensidades de las transiciones electrónicas que ocurren consecuentemente, nos brindan información concerniente al tipo de diagrama de niveles o de energía.

La identificación de los elementos que componen la muestra, así como la concentración y la distribución de estos, se realizó mediante la técnica de espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS).

A continuación se describirá la técnica y el equipo utilizado.

Mediante esta técnica se obtiene información sobre la variación de la intensidad de luz que absorbe el material, en función de la energía de luz incidente a través de un parámetro denominado densidad óptica (O.D.), definido como:

$$O.D. = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (2.3.1)$$

donde I_0 , I son las intensidades de la luz incidente y transmitida respectivamente. La cual proviene de la definición de transmitancia que está definida como,

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.3.2)$$

esta definición combinada con la ley de Beer-Lambert, la cual establece que cuando un haz de luz monocromática incide en forma perpendicular a un medio absorbedor, la razón de la radiación absorbida por el medio de espesor x , es proporcional a la intensidad de la radiación; esto es,

$$-\frac{dI}{I} = \alpha dx \quad (2.3.3)$$

Al hacer la integración de la ecuación 2.3.3 tenemos:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\Delta x)} \quad (2.3.4)$$

Cambiando los logaritmos en base 10 se tiene

$$\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\alpha (\Delta x) \log_{10} e \quad (2.3.5)$$

Despejando $\alpha (\Delta x)$ resulta

$$2.303 \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \alpha (\Delta x) \quad (2.3.6)$$

Sustituimos la densidad óptica (O.D.) en la ecuación 2.3.6

$$2.303 O.D. = \alpha (\Delta x) \quad (2.3.7)$$

Finalmente llegamos a la relación del coeficiente de absorción al despejar α :

$$\alpha = \frac{2.303 O.D.}{\Delta x} (cm^{-1}) \quad (2.3.8)$$

Los espectros de absorción se midieron en un espectrofotómetro UV-VIS-NIR Cary Varian 5E. Este aparato equipado con dos lámparas, una de tungsteno-halógeno y otra de deuterio, ambas permiten obtener un espectro de absorción en un intervalo de 200 nm a 800 nm para el UV-VIS-NIR con una resolución de 0.05 nm para sólidos (cristalinos,

amorfos) y líquidos. Equipo con el que cuenta la universidad autónoma metropolitana unidad Iztapalapa, edificio R, laboratorio de química inorgánica.

En este equipo Cary Varian 5E, se selecciona la radiación de incidencia proporcionada por la lámpara y es enfocada por una filtro sobre la ranura de entrada de un monocromador de barrido digital. La luz es dividida por un dispersor de luz, un haz es reflejado por un espejo hacia una muestra de referencia y el otro haz de luz se hace incidir en la muestra, después la luz es enviada a un fotodiodo sensible a la incidencia de la luz UV-VIS-NIR, luego la luz es colimada y enviada a la rejilla de difracción, obteniéndose la dispersión de la radiación. La longitud de onda de la luz monocromática depende de la posición angular de la rejilla de difracción. La radiación monocromática pasa a través de la apertura e ingresa al compartimiento que contiene la muestra y es enfocada en el centro de la celda por una lente, una segunda lente enfoca el haz sobre el detector que mide la intensidad de la radiación que le llega y la compara con una señal de referencia, hay un procesamiento de datos por medio de una micro computadora incorporada al sistema, y es así como se obtiene la lectura en forma de grafico, [82]-[85]. Los datos espectrales de absorción se presentan como gráficas de absorción versus longitud de onda. En la Figura 2.3.1 se tiene un diagrama de un espectrofotómetro UV-VIS-NIR.

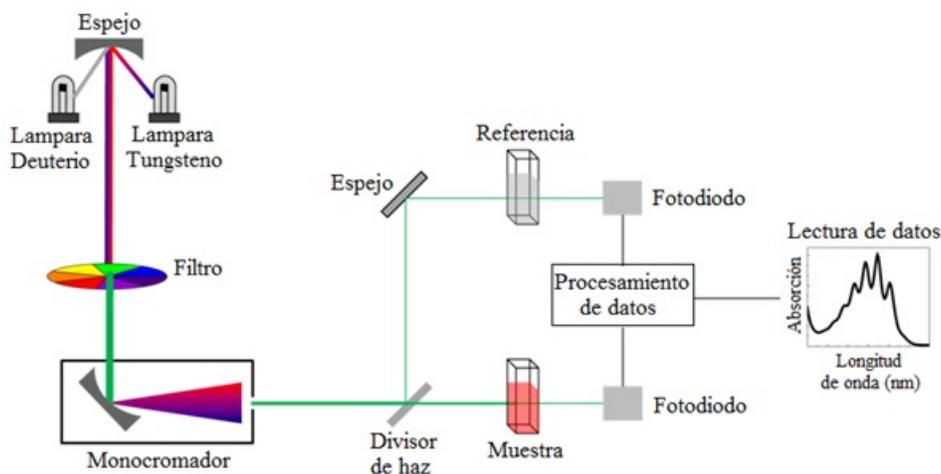


Figura 2.3.1: Diagrama esquemático de un espectrofotómetro de UV/VIS/NIR.

2.3.2. Espectroscopia fotoluminiscente

Los espectros de fotoluminiscencia se obtuvieron con un espectrofluorómetro Perkin-Elmer LS-5, equipado con una lámpara de xenón de 150 watts y 10 μ s de ancho de pulso. Que se encuentra en el departamento de física de la universidad autónoma metropolitana unidad Iztapalapa, edificio T.

La espectroscopia fotoluminiscente es una técnica de caracterización óptica, que permite analizar las propiedades luminiscentes de un material que ha sido excitado ópticamente; además de permitir la identificación de transiciones electrónicas, nos permite identificar algunos átomos y moléculas.

En la espectroscopia fotoluminiscente se produce excitando a la muestra con una longitud de onda en la que el material absorbe, generalmente se utilizan longitudes de onda 250 nm a 400 nm.

La intensidad fotoluminiscente dependerá de la concentración de los átomos o moléculas ópticamente activos y de que la probabilidad de emisión sea distinta de cero.

Normalmente los experimentos de fotoluminiscencia se realizan empleando un espectrofluorómetro, como el que se muestra esquemáticamente en la Figura 2.3.2, el cual consiste en una fuente de excitación, que puede ser una lámpara de xenón o un laser sintonizable, la óptica del equipo permite enviar la luz hacia un monocromador y de ahí al detector.

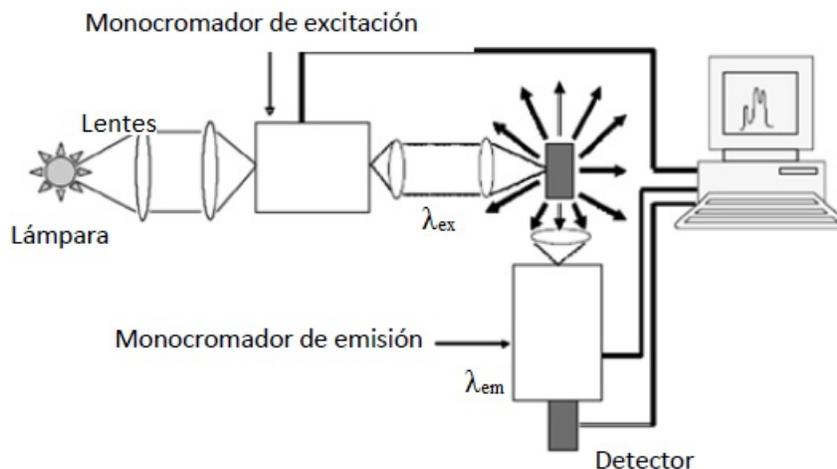


Figura 2.3.2: Diagrama general de un espectrofluorómetro.

Es de importancia saber que la salida de la fuente de excitación y el detector se

encuentran en un ángulo de 90° , con el fin de que solo sea obtenida la radiación luminiscente proveniente de la muestra.

La información obtenida del experimento es presentada en forma de un espectro, donde se grafica la intensidad de luz emitida por el material contra longitud de onda. Del experimento es posible obtener dos espectros, uno de emisión y otro de excitación.

El espectro de emisión se obtiene fijando el monocromador de excitación a una longitud de onda dada (λ_{ex}); y la intensidad de la luz emitida es medida a diferentes longitudes de onda haciendo un barrido con el monocromador de emisión, con el fin de cubrir el espectro en la región UV-VIS-NIR (de 350 nm a 800 nm).

El espectro de excitación se obtiene fijando el monocromador de emisión a una longitud de onda dada (λ_{em}); y se hace un barrido con el monocromador de excitación en un intervalo de longitudes de onda para encontrar el valor óptimo que servirá para excitar la muestra.

El espectro de excitación consiste en registrar la intensidad de la frecuencia de excitación dejando la frecuencia de emisión fija (por lo general se fija en la frecuencia o longitud de onda donde la emisión es máxima), sabiendo que esta emisión proviene de un proceso de absorción.

2.3.3. Difracción de rayos X (DRX)

Cuando una carga eléctrica, el electrón por ejemplo, se acelera o desacelera, radia energía electromagnética. Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética cuyo dominio de frecuencias se encuentra en el intervalo limitado entre los 3×10^{17} - $5 \times 10^{19} Hz$.

Los rayos X son generados a partir de hacer colisionar un haz de electrones acelerados a altas energías con un blanco metálico, lo que origina transiciones electrónicas en las capas internas, produciendo fotones con valores discretos de energía propias para cada tipo de átomo, conocidos como rayos X característicos, [86].

Los componentes principales del Difractómetro de Rayos X se muestran en la figura 2.3.3. Estos son: el tubo de rayos X (T), el porta muestra (M) y el detector D, todo montado sobre un goniómetro. La relación existente entre el haz incidente y el detector que registrara los rayos X difractados es de un ángulo 2ϑ , el cual está relacionado con la interacción constructiva de los haces dispersados, como puede observarse en la figura.

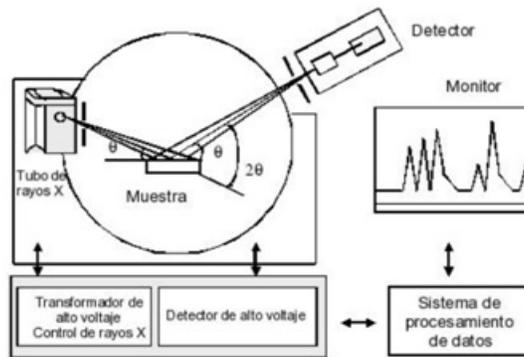


Figura 2.3.3: Diagrama esquemático de un equipo de difracción de rayos X.

La difracción de rayos X la podemos explicar como la suma de dos fenómenos, la dispersión y las interacciones constructivas y destructivas de los rayos X, donde la estructura cristalina del material actúa como una rejilla de difracción. Al incidir los rayos X a la estructura ordenada de un cristal, éste se comporta como una rejilla de difracción, porque las distancias entre los centros de dispersión (separación entre los átomos en un cristal) son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, dando lugar a interferencias constructivas y destructivas, a diferencia de la luz visible, cuya longitud de onda es mucho mayor que la distancia interatómica en una red cristalina. La difracción se esquematiza en la Figura 2.3.4.

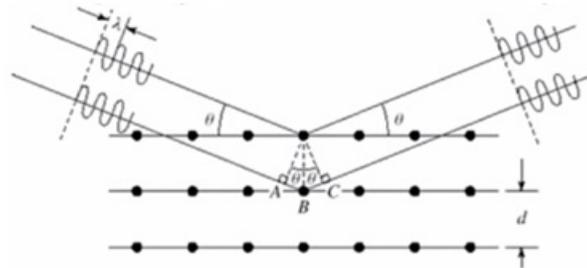


Figura 2.3.4: Difracción de rayos X por un cristal.

De este esquema se deduce la llamada Ley de Bragg, que nos da las condiciones para que la interferencia constructiva se produzca con un haz que incide sobre el material con ángulo de incidencia ϑ :

$$\overline{ABC} = n\lambda$$

$$\overline{AB} = \overline{BC} = d \sin \theta$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.3.9)$$

donde (n) es el orden de difracción, (λ) es la longitud de onda del rayo incidente, (θ) es el ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal, y (d) es la distancia interplanar de los planos de difracción, que se puede hallar a partir de la siguiente ecuación:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.3.10)$$

siendo (a) el parámetro de red, y (h, k, l) los índices de Miller del plano en cuestión.

Para conocer la estructura cristalina de un material se utiliza un aparato conocido como difractómetro. El difractómetro consiste en una fuente de rayos X y un detector (Figura 2.3.3). El detector recibe un conjunto de máximos de difracción provenientes de una muestra irradiada con rayos X producidos en la fuente, dicho detector puede formar un ángulo variable con el haz incidente, cuando la muestra gira un ángulo θ , el detector gira 2θ . Cada máximo de difracción está caracterizado por dos parámetros, su distancia interplanar d (en Å o nm) y su intensidad I (en cuentas por segundo). Bajo estos parámetros, el patrón de difracción es único para cada material por lo que se le considera como una “huella digital” de cada fase cristalina.

En el análisis estructural de los materiales, podemos distinguir tres metodologías que utilizan la difracción de rayos X. Estos métodos difieren por las condiciones de sus variables λ y ϑ .

- El método de polvos, en el cual la longitud de onda λ de los rayos X se mantiene constante y se varía el ángulo ϑ . Este método es empleado para polvos donde los cristales quedan acomodados de forma aleatoria, y serán solo los cristales orientados en la condición de difracción los que tendrán el aporte al patrón de difracción.
- El método del cristal rotante, en el que la longitud de onda λ de los rayos X se mantiene constante y se varía el ángulo ϑ sobre un eje fijo que es el mismo del cilindro que envuelve al cristal. Este método se usa para el análisis de monocristales.

- El método de Laue, En el cual se hace incidir un espectro continuo de rayos X a un ángulo ϑ fijo, de forma tal que para cada longitud de onda λ existirá un ángulo ϑ' en el cual difractara.

La información obtenida a partir de la difracción de un sólido es a través de un gráfico conocido como difractograma. Un difractograma de rayos-x recoge los datos de intensidad dispersada en función del ángulo de difracción (2ϑ) obteniéndose una serie de picos.

Los picos también proporciona información útil sobre la muestra analizada que puede ser cristalina o amorfa. Esto sucede de la siguiente manera: un sólo átomo dispersa un haz incidente de rayos-x en todas las direcciones del espacio, pero un gran número de átomos que se encuentran ordenados de manera periódica en tres dimensiones (formando un cristal) dispersan los rayos-x únicamente en unas pocas direcciones. Lo hacen así debido a que la ordenación periódica de los átomos origina una interferencia destructiva de los rayos dispersados en todas direcciones excepto en aquellas que predice la Ley de Bragg, indicando la estructura cristalina del material. Los sólidos amorfos tienen estructuras caracterizadas por una ausencia de periodicidad y sólo se mantiene el orden de corto alcance. El difractograma en este caso no presenta ninguna línea.

Cuando se usa un cristal muy pequeño (menor de $0.1\mu\text{m}$) se produce un ensanchamiento del pico de difracción. Esto permite determinar el tamaño promedio de grano, D , usando la ecuación de Debye y Scherrer [82, 87]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.3.11)$$

donde λ es la longitud de onda del haz de rayos X, θ el ángulo de difracción tomada para la máxima intensidad y β es el ancho del pico de difracción, usualmente medido en radianes en la mitad de su intensidad máxima, como se muestra en la Figura 2.3.5, en el cual se observa el efecto del tamaño de cristal en el ancho el pico del patrón de difracción, a menor tamaño de cristal el ancho del pico se ampliara y a mayor tamaño de cristal el pico será más estrecho.

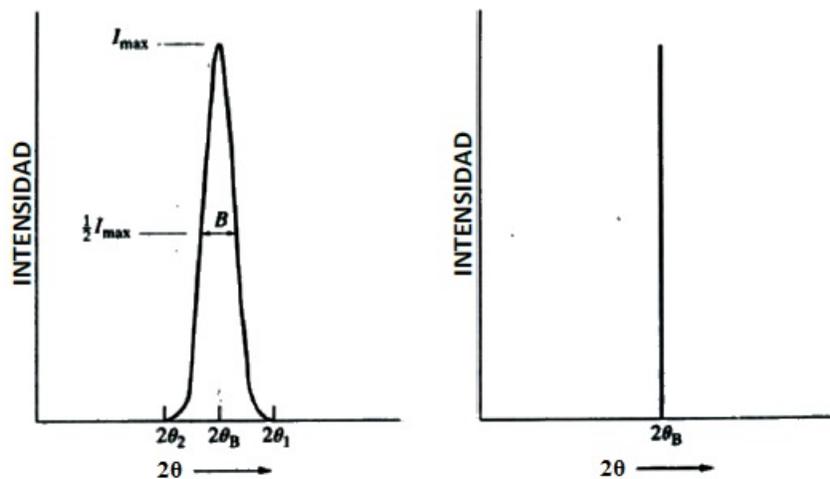


Figura 2.3.5: Efecto del tamaño de cristal en el patrón de difracción de rayos X.

Para el presente trabajo, los difractogramas de rayos X tomados en los sólidos fueron obtenidos en un difractómetro Siemens D-5000, equipado con un monocromador de grafito, $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54 \text{ \AA}$, en la región de bajo ángulo (de 0.5° a 10° en la escala 2θ). Equipo con el que cuenta la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa, edificio T.

2.3.4. Espectroscopia (SEM/EDS)

Para estudiar la superficie de los sólidos, la microscopia electrónica de barrido SEM (Scanning Electron Microscopy), es una de las técnicas más importantes y utilizadas, ya que brinda información acerca de la topografía, morfología, distribución de un elemento específico, diferencias de composición y estructura, así como la presencia y localización de defectos en los materiales. Además, permite conocer la composición elemental de micro-volúmenes con la ayuda de los rayos X.

Puesto que la microscopia electrónica de barrido es una herramienta a la que se

recurre para la formación de imágenes de una muestra, tiene un sistema conocido como lentes, en el que se utilizan lentes convergentes y divergentes para desviar los rayos de luz y aumentar así la imagen de la muestra. En lugar de utilizar lentes de vidrio, los microscopios electrónicos utilizan lentes electromagnéticas. Estas lentes generan campos eléctricos y magnéticos de modo que su interacción con los electrones hace que sus trayectorias diverjan o converjan en un punto.

En la microscopia electrónica de barrido se utiliza un haz de electrones con una energía entre 2 y 100 keV o más, barre la superficie de la muestra, generando un gran número de efectos, los cuales incluyen la emisión de electrones secundarios de baja energía, así como electrones auger de la superficie de la muestra; además de la producción de rayos X en el interior del material y electrones primarios y retrodispersados. El análisis de las imágenes obtenidas proporciona información de la composición y la distribución de los elementos contenidos en la muestra.

Las señales producidas, son recogidas por un detector de rayos X o electrones que se encuentra dentro del microscopio; estas, son enviadas a un monitor que esta sincronizado con el barrido de frecuencias del haz, para producir una imagen ampliada en tiempo real del objeto de estudio. La ampliación es modificada, manteniendo el tamaño de la imagen constante mientras que se aumenta o disminuye el área escaneada por el haz de electrones, ver Figura 2.3.6.

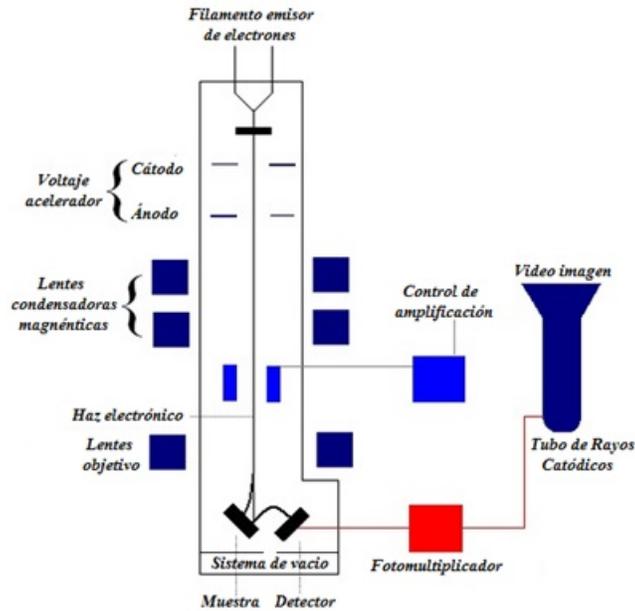


Figura 2.3.6: Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

La instrumentación consiste básicamente de la columna de electrones, lentes magnéticas, cámara de vacío, la estación de control, fuente de poder y los módulos de barrido, son las partes principales que forman un microscopio electrónico de barrido. Usualmente este microscopio va acompañado de un detector de estado sólido de rayos X para los análisis de EDS. Las imágenes principales producidas por el SEM son de tres tipos: Por electrones secundarios, por electrones retrodispersados, y de rayos X [88].

La espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), es una técnica donde se mide la intensidad de la emisión de rayos X provenientes de una muestra como función de la energía de los fotones, para identificar y cuantificar los porcentajes atómicos de concentración de cada elemento presente en la muestra bajo estudio.

En esta técnica, los electrones experimentan un gran número de colisiones elásticas e inelásticas a través de su paso por el material, hasta que finalmente pierden toda su energía y por lo tanto se detienen. En silicio por ejemplo, la profundidad de penetración resultante de los electrones es de aproximadamente $50\mu\text{m}$ y en la dirección perpendicular sus rangos son casi del doble, debido a los electrones retrodispersados.

En un espectro de EDS, la intensidad de los rayos X es usualmente graficada contra la energía. El espectro, consiste de varios picos que son aproximadamente formas

Gaussianas, los cuales son característicos de los elementos contenidos en el volumen analizado.

La espectroscopia (SEM/EDS) tiene una aplicación común de forma cualitativa para identificar variaciones de las composiciones en diferentes partes de una muestra, de manera general y en base a los resultados puede ser sometida a un análisis más detallado.

La caracterización por espectroscopia (SEM/EDS) es en un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (HRSEM) modelo Joe 7600F, que también cuenta con un detector de estado sólido de rayos X para los análisis de EDS, que puede detectar todos los elementos de la tabla periódica, a partir del boro, siempre y cuando estos se encuentran en cantidad suficiente. Esta parte de la investigación fue realizada en colaboración con la Dra. Alma Mireya Arrieta Castañeda de el laboratorio Central de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa.

Capítulo 3

ZrO_2 desarrollo experimental y discusión

El óxido de zirconio es un material que tiene un gran interés en el campo de la fotónica, debido a sus propiedades físicas y químicas, algunas de las ventajas físicas que tiene son; su elevada dureza, alto índice de refracción (del orden de 2.16 a 550 nm), transparencia óptica, que puede ser utilizado en la fotónica y aplicaciones industriales. También es química y térmicamente estable, resistente a altas temperaturas y a la corrosión, baja conductividad térmica (aislante), alta resistencia termomecánica, es utilizado como material para recubrimientos en motores de reactores nucleares, por resistir las elevadas temperaturas que se producen en el interior del mismo, y para recubrir materiales que trabajen en medios ácidos además, puesto que el ZrO_2 es un material biocompatible, desde hace varios años viene siendo utilizado en la fabricación de implantes quirúrgicos y prótesis, dada su alta resistencia al desgaste [89]-[92]. Actualmente ha sido considerado como un buen material para la dosimetría termoluminiscente [93]. Las propiedades químicas se encuentran en el Cuadro 3.1.

Fórmula molecular	ZrO_2
Otros nombres	Óxido de zirconio, dióxido de zirconio o zirconia
Masa molar	123.218 g/mol
Densidad	5680 kg/m ³ ; 5.68g/cm ³
Punto de fusión	2988 K (2715 °C)
Punto de ebullición	4573 K (4300 °C)
Índice de refracción	2.16 a 550nm
Solubilidad	<i>HF, HSO₄, HNO₃ y HCl</i>

Cuadro 3.1: Propiedades químicas del ZrO_2 [89, 94, 95, 96].

La zirconia en estado natural a presiones atmosféricas exhibe tres redes de Bravais bien definidos: monoclinica (23°C-1150°C), tetragonal (1150°C-2370°C), cúbica (2370°C-2650°C). Aunque en estado puro no existe en la naturaleza, se encuentra en los minerales badeleyita y circón (silicato de zirconio).

A este nivel suele explicarse que el cristal tiene una estructura molecular perfectamente ordenada, llamada estructura cristalina, como se vio en las estructuras anteriores, además el ZrO_2 también puede presentar una estructura amorfa, es decir con una estructura desordenada o poco ordenada que carecen de formas y caras definidas a escala atómica. Las moléculas de los sólidos amorfos están distribuidas azarosamente cuyas propiedades físicas son idénticas en todas las direcciones [97].

Existen semiconductores amorfos que se emplean en las memorias de ordenador y en celdas solares gracias a sus propiedades ópticas fotovoltaicas, a su transparencia, solidez y facilidad para crear materiales de gran superficie [97, 98].

Debido a la importancia tecnológica y a los requerimientos de las nuevas tecnologías, se están diseñando nuevos materiales por métodos convencionales como la técnica sol-gel, disolución-precipitación, fundición, moldeo, síntesis hidrotermal de polvos cerámicos, etc.

3.1. Síntesis de xerogeles de ZrO_2

Los monolitos hechos por la técnica sol-gel son secados a temperatura ambiente y de forma controlada para evitar fracturas en el material, esto principalmente se debe a las tensiones superficiales que se presentan durante la evaporación del solvente, las cuales son originadas por la existencia de una interface líquido-vapor en la estructura de

poro que puede causar grietas y la ruptura del gel. Para evitar las fracturas, el secado, que involucra deformación de la red y transporte de líquido a través de los poros, debe hacerse suavemente y de manera controlada para obtener un material sin solventes.

La incorporación de material orgánico en vidrios convencionales no es algo habitual ya que las altas temperaturas necesarias para procesar el vidrio causan la inmediata descomposición del material orgánico. En matrices sol-gel, sin embargo, es posible ya que el proceso de obtención de vidrio se realiza a temperatura ambiente.

En este capítulo se mostrarán los resultados obtenidos al sintetizar y caracterizar xerogeles de ZrO_2 por el método sol-gel. A continuación se detalla el proceso de síntesis y la caracterización de los xerogeles.

Para la primera etapa de este trabajo de investigación se realizó la síntesis de xerogeles en forma monolítica de óxido de zirconio por el método sol-gel, a partir de la relación molar 2: 4: 8: 1 de $Zr(OPr^n)_4 : H_2O : Pr^nOH : acac$ respectivamente. En el Cuadro 3.2 se encuentran los reactivos y la utilidad en la reacción.

Reactivos	Fórmula molecular	Relación molar	Utilidad en la reacción
Propóxido de zirconio $Zr(OPr^n)_4$	$Zr(C_3H_7O)_4$	2	Precursor que tiene una estructura menos compleja al disolverse en un alcohol similar (ROH).
Agua (Destilada)	H_2O	4	Establece el carácter equilibrado de la reacción de hidrólisis.
1-Propanol (Pr^nOH)	C_3H_8O	8	Alcohol que disocia y solvata a la molécula formada por unidades estructurales similares.
Acetilacetona (Acac)	$C_5H_8O_2$	1	Agente estabilizante para atenuar la reactividad de los alcóxidos de zirconio, lo que genera estructuras más estables.

Cuadro 3.2: Reactivos utilizados para xerogeles de ZrO_2 [68, 99, 100].

Con la finalidad de evitar la fractura de los sistemas, se agrega a la mezcla 0.06 ml de gelificante dimetilformamida (C_3H_7NO) con 99,9 % de pureza, como agente controlador del secado, el cual permite obtener xerogeles de mayor resistencia [99, 101].

El método de síntesis para la obtención del sol, acuerdo con el Cuadro 3.3, consiste en adicionar 0.06 ml de dimetilformamida con una pipeta de capacidad de 2 ± 0.01 ml a una solución acuosa que contiene 1.2 ml de alcohol propílico, 0.42 ml de acetilacetona y 0.31 ml de agua destilada, se deja en un agitador magnético durante 10 min a 850 rpm, para después agregar el precursor con 3.8 ml de propóxido de zirconio $Zr(C_3H_7O)_4$ y

durante 5 min se agita a velocidad moderada. Una vez alcanzada la homogenización se vierte en pequeñas celdas de polimetilmetacrilato (PMMA) de 3.5 ml.

[Zr(OPr ⁿ) ₄	Pr ⁿ OH	Acac	H ₂ O	DMF]ml	Aspecto
3.8	1.2	0.42	0.31	0.06	Material transparente y sin fractura

Cuadro 3.3: Relaciones volumétricas utilizadas para sintetizar xerogeles de ZrO_2 .

La muestra se prepara por triplicado y es colocada en celdas, se cubren herméticamente con parafilm y se hace un pequeño orificio del diámetro de un alfiler para permitir una gelificación lenta y la evaporación de solventes tenga una manera de salir, para la formación del monolito mediante secado a temperatura ambiente por 12 semanas. Los geles formados así sufren una una contracción y se separen de la celda como se puede ver en la Figura 3.1.1, esto corresponde al proceso de envejecimiento y secado de todas las muestras.



Figura 3.1.1: Apariencia del gel de óxido de zirconio de acuerdo con las relaciones presentadas en el cuadro 3.3

Después de obtener los xerogeles en forma monolítica, se realizó un estudio sistemático de las características ópticas, estructurales y morfológicas de las muestras sintetizadas, por las técnicas de espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS-NIR), espectroscopia fotoluminiscente, difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia (SEM/EDS).

3.1.1. Propiedad óptica, estructural y morfológica del xerogel de ZrO_2

El trabajo de caracterización experimental consistió en la medición de los espectros de absorción y de fotoluminiscencia en la región del UV-VIS-NIR del espectro electromagnético. La caracterización estructural de los xerogeles se hizo a través de la difracción de rayos X (DRX). Por otra parte, para determinar la morfología superficial y conocer la composición química de los monolitos se utilizó un microscopio de barrido de electrones (SEM) con aditamentos de espectroscopia de energía dispersa (EDS). Estos estudios se hicieron para todas las muestras de ZrO_2 sin aplicarles ningún tratamiento térmico.

3.1.2. Espectroscopia de absorción UV-VIS

El espectro de absorción de la muestra de ZrO_2 se observa en la Figura 3.1.2, los estudios fueron obtenidos en condiciones de temperatura ambiente, y fue medido de 350 nm a 800 nm.

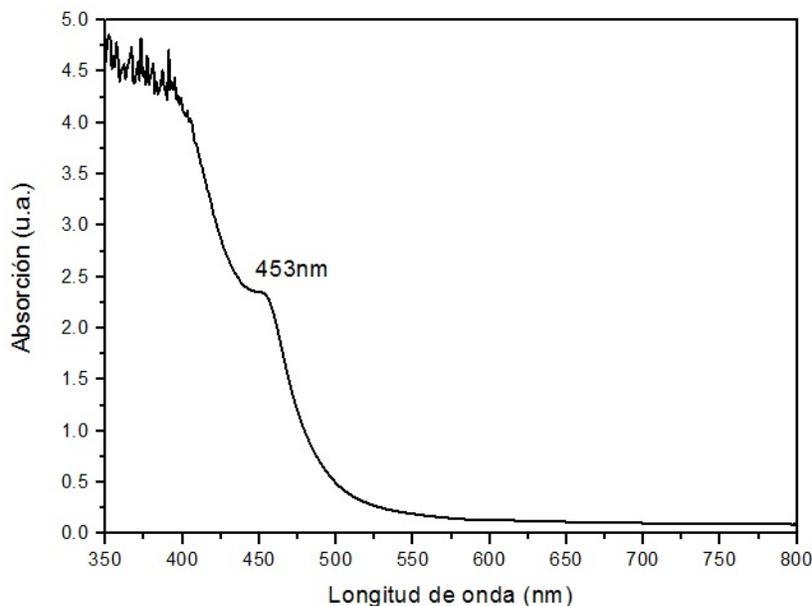


Figura 3.1.2: Espectro de absorción del xerogel de ZrO_2 .

La gráfica obtenida indica que el xerogel en forma sólida presenta una banda de absorción hasta el azul, aproximadamente hasta los 450 nm característica del óxido de zirconio, a partir de ahí el material es ópticamente transparente. En la misma gráfica se observa que sobresale un pequeño “hombro” de baja intensidad en 453 nm, el cual puede atribuirse a que no se tiene un compuesto sintetizado completamente, la composición está formada por zirconio y residuos orgánicos. Más adelante con el estudio de EDS se presenta la composición química del xerogel de ZrO_2 .

3.1.3. Fotoluminiscencia: espectroscopia fotoluminiscente

Espectro de emisión.

Los espectros de emisión fotoluminiscentes para el xerogel de ZrO_2 , son medidos a temperatura ambiente. Se utilizaron tres diferentes longitudes de onda de excitación para el análisis, estas fueron 380 nm, 340 nm y 330 nm.

En la figura 3.1.3 se muestra el espectro de emisión característico del xerogel de ZrO_2 , en el rango de 410 nm a 700 nm, obtenido en la longitud de onda de excitación en $\lambda_{exc} = 380 nm$.

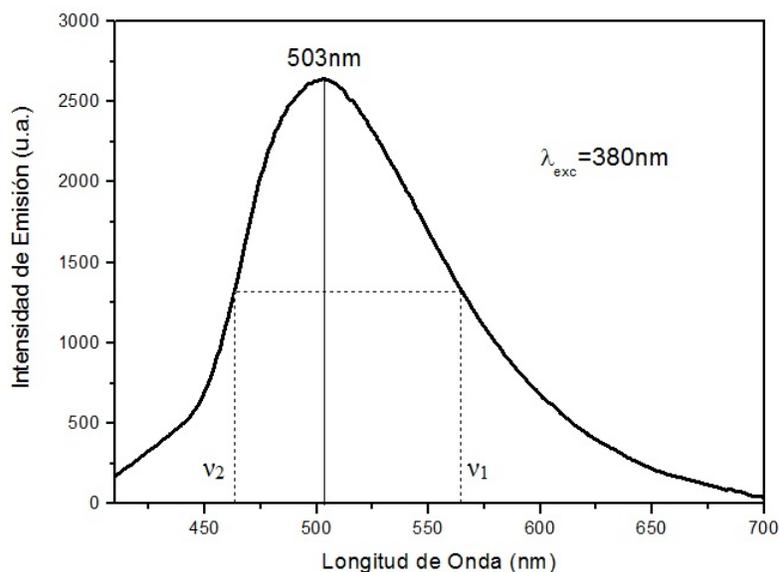


Figura 3.1.3: Espectro de emisión del xerogel de ZrO_2 con $\lambda_{exc} = 380 nm$.

El espectro de intensidad de luz versus longitud de onda, consiste de una banda ancha que cubre gran parte de la región visible, cuya intensidad máxima de emisión está centrada en una longitud de onda en 503 nm.

Para saber una especulación de la banda compuesta y ver el rango donde el material tiene la emisión máxima se puede hacer la medición del FWHM (del inglés Full Width at Half Maximum), que viene dada por la diferencia entre los dos valores extremos de la longitud de onda a la mitad de su valor máximo de la emisión, en este caso abarca la frecuencia de $\nu_1 = 17705 \text{ cm}^{-1}$ a $\nu_2 = 21598 \text{ cm}^{-1}$, por lo que la anchura total a media altura de la banda resulta ser $\Delta\nu = 3893 \text{ cm}^{-1}$. Generalmente se toma el valor del FWHM en unidades de cm^{-1} , que corresponde a una de las características espectroscópicas del material,[102].

El segundo espectro de emisión del ZrO_2 , se midió a una longitud de onda de excitación en $\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$ en el rango de 370 nm a 700 nm, como se observa en la Figura 3.1.4 (banda en línea de trazos). A manera de comparación se muestran las tres emisiones en la gráfica.

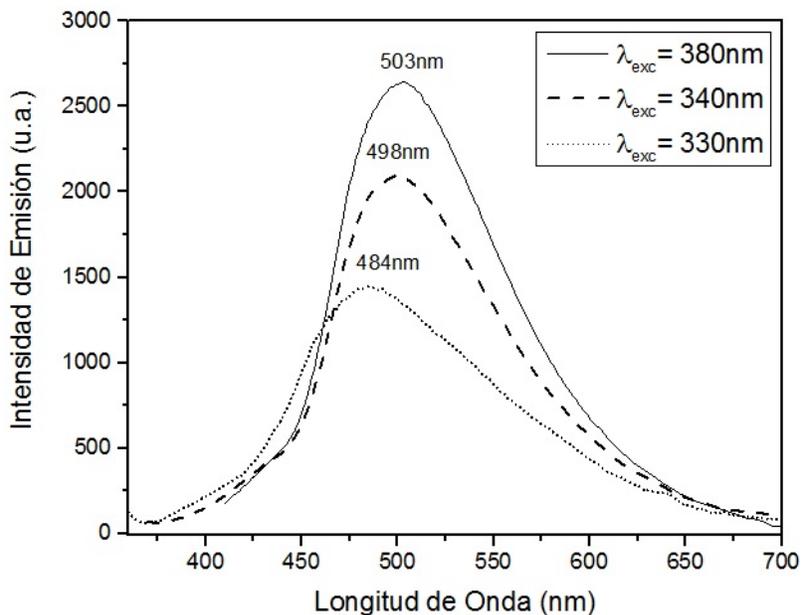


Figura 3.1.4: Espectro de emisión del xerogel de ZrO_2 excitando en 380 nm, 340 nm y 330 nm.

A partir de la gráfica se observa que la emisión consiste de una banda amplia de menor intensidad a la emisión en $\lambda_{exc} = 380 \text{ nm}$, que cubre parte del rango visible, con la intensidad máxima de emisión centrada a una longitud de onda en 498 nm. Los dos valores extremos de la longitud de onda a la mitad de su valor máximo de la emisión es de $\nu_1 = 17698 \text{ cm}^{-1}$ a $\nu_2 = 21676 \text{ cm}^{-1}$, entonces la anchura total a media altura de la banda viene siendo $\Delta\nu = 3978 \text{ cm}^{-1}$.

Posteriormente se realizo un tercer espectro de emisión del ZrO_2 en las mismas condiciones que se hicieron en las anteriores mediciones, se midió a una longitud de onda de excitación en $\lambda_{exc} = 330 \text{ nm}$ en el rango de 360 nm a 700 nm, como se observa en la Figura 3.1.4 (banda en línea punteada).

En la gráfica se distingue una banda de emisión con menor intensidad que las anteriores longitudes de onda de excitación, que cubre parte del rango visible, con la intensidad máxima de emisión centrada a una longitud de onda en 484 nm. Los valores extremos de la longitud de onda a la mitad de su valor máximo de la emisión es de $\nu_1 = 17686 \text{ cm}^{-1}$ a $\nu_2 = 22637 \text{ cm}^{-1}$, por lo que la anchura total a media altura de la banda resulta de $\Delta\nu = 4951 \text{ cm}^{-1}$.

En las tres gráficas anteriores se observa claramente una emisión en la región verde del espectro electromagnético, el máximo de dichas emisiones cambia con la longitud de onda de excitación. La anchura total a media altura de la banda también cambia con la longitud de onda de excitación, en $\lambda_{exc} = 380 \text{ nm}$ es de $\Delta\nu = 3893 \text{ cm}^{-1}$ cuyo máximo se encuentra en 503 nm. Para una longitud de onda de excitación en $\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$ la anchura a media altura es de $\Delta\nu = 3978 \text{ cm}^{-1}$ y cuyo máximo se encuentra en 498 nm. Análogamente para la banda obtenida a una longitud de onda de excitación $\lambda_{exc} = 330 \text{ nm}$ es de $\Delta\nu = 4951 \text{ cm}^{-1}$ con un máximo centrado en 484 nm, que son correspondientes a la matriz.

Se identifica que la emisión con mayor ancho de banda es obtenida con una longitud de onda de excitación en $\lambda_{exc} = 380 \text{ nm}$. De hecho, la emisión se ve a simple vista como una luz verde muy intensa como se presenta en la Figura 3.1.5. Esto quizas es debido a que la densidad de fotones de la luz incidente es mayor para esta longitud de onda, que es de $2.87 \times 10^{20} \frac{\text{fotones}}{\text{s}}$.



Figura 3.1.5: Apariencia del xerogel monolítico de ZrO_2 con emisión en verde.

La formación del espectro de emisión corresponde a la transición entre el estado base y el estado excitado del ZrO_2 . Aquí se observa que la emisión no es sólo del ZrO_2 sino además de los residuos orgánicos que puede pertenecer a los grupos ($O - H$) y ($C - O$); es decir, la banda de emisión corresponde a la respuesta óptica del ZrO_2 más la emisión de algunos residuos orgánicos que todavía están presentes en el material. Estas bandas son asociadas al ZrO_2 y coinciden con algunas reportadas en la literatura, por ejemplo: en 320 nm [103], 351 nm [104], y 367 nm [105], longitudes de onda similares a las utilizadas en este trabajo de investigación. Es importante mencionar que en la mayoría de los trabajos citados se hacen tratamientos térmicos y trabajan con polvos, cristales o películas delgadas.

Espectro de excitación

La medición de los espectros de excitación para el xerogel de ZrO_2 se hizo en dos longitudes de onda, en 516 nm y en 582 nm, a temperatura ambiente. La única razón por la cual se eligieron estas longitudes de onda, es para obtener la banda completa del espectro de excitación. Las gráficas correspondientes se muestran en la Figura 3.1.6, a manera de comparación se muestran los dos espectros en la misma figura.

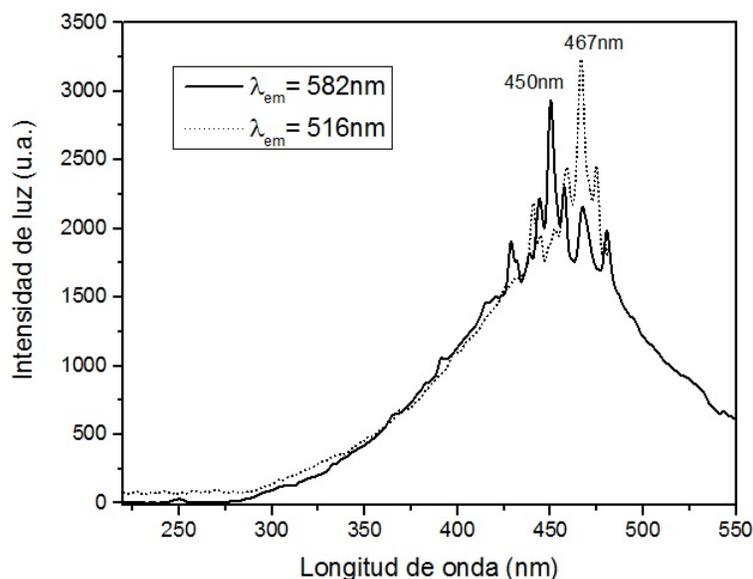


Figura 3.1.6: Espectro de excitación del xerogel de ZrO_2 en 582 nm y 516 nm.

El espectro de excitación medido en $\lambda_{em} = 516\text{nm}$ se midió de 220 nm a 480 nm, Figura 3.1.6 (línea punteada); en la cual se puede apreciar una banda ancha correspondiente al ZrO_2 , con una intensidad máxima centrada en una longitud de onda 467 nm. El segundo espectro de excitación del monolito de ZrO_2 se midió en $\lambda_{em} = 582\text{nm}$, Figura 3.1.6 (línea continua). Esta gráfica muestra también una banda ancha de 300 nm a 550 nm correspondiente al ZrO_2 , con una intensidad máxima centrada en 450 nm. El espectro de excitación nos determina las longitudes de onda con las cuales se puede producir la emisión de la molécula en estudio, como se puede apreciar en la Figura 3.1.7.

A manera de comparación en la Figura 3.1.7 se muestran los espectros de absorción, emisión y excitación de los monolitos de óxido de zirconio; la línea delgada (continua) muestra el espectro de absorción y la línea punteada el espectro de emisión, que se obtuvo en la longitud de onda de excitación en $\lambda_{exc} = 380\text{nm}$.

En esta figura se puede observar que para obtener los espectros de emisión y excitación completos se tenía que usar una banda de excitación menor a la del máximo de excitación, dado que hay un traslape entre las bandas de excitación y de emisión.

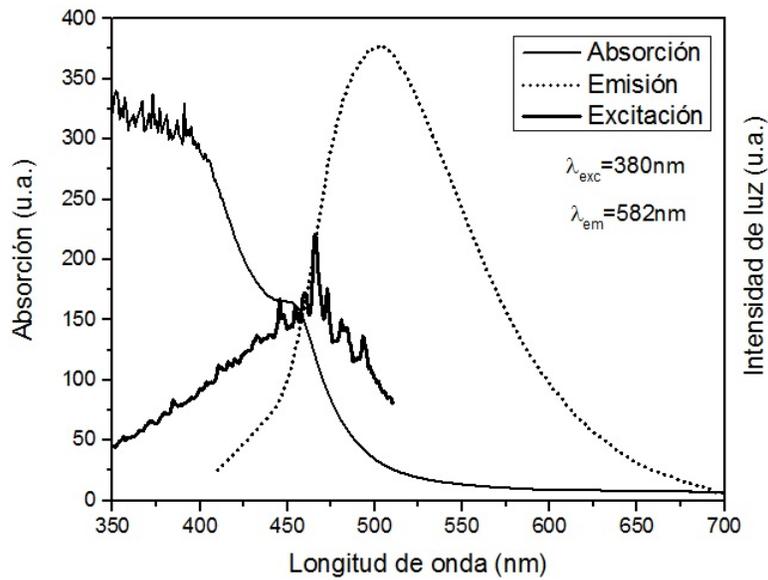


Figura 3.1.7: Comparación de los espectros de absorción, emisión ($\lambda_{exc} = 380 nm$) y excitación ($\lambda_{em} = 582 nm$) del xerogel de ZrO_2 .

3.1.4. Estructura cristalina: difracción de rayos X

La estructura del xerogel de ZrO_2 es observada a partir de difracción de rayos X en condiciones de ángulo rasante, sintetizado y secado a temperatura ambiente. Las muestras fueron molidas y preparadas en polvo. Los barridos fueron en escala 2θ con intervalos de 0.03° y un tiempo de integración de 0.3s en cada punto. En la Figura 3.1.8 se observa el patrón de difracción de rayos-X del xerogel de ZrO_2 .

Los resultados muestran que los xerogeles en su forma monolítica son amorfos, lo cual era de esperarse ya que el ZrO_2 presenta estructuras definidas sólo cuando se le realiza tratamiento térmico a más de $700^\circ C$, [106].

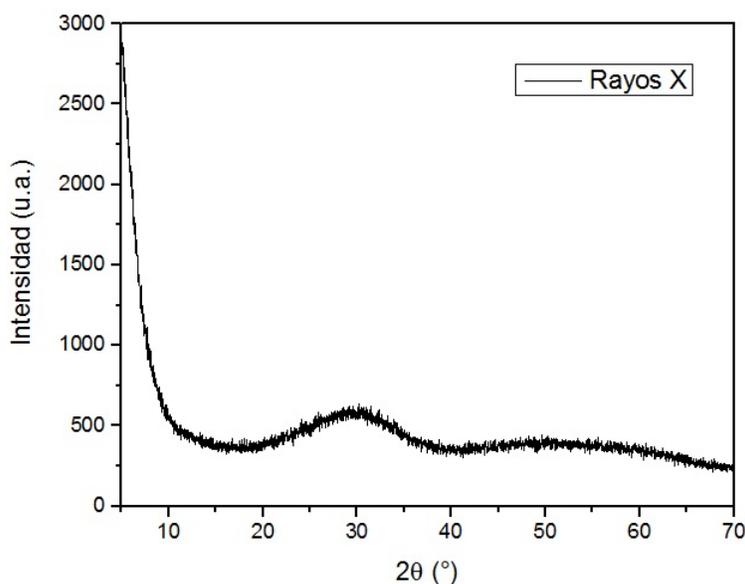


Figura 3.1.8: Patrón de difracción de rayos-X en polvo de ZrO_2 .

Con el método de síntesis descrito anteriormente se obtuvo una estructura vítrea, es decir, se tiene una distribución azarosa de sus moléculas, cuyas propiedades físicas son idénticas en todas las direcciones (isotropía). Que identifica a un material amorfo.

3.1.5. Caracterización morfológica y química: Espectroscopia SEM/EDS

Los estudios de la caracterización morfológica se hicieron por microscopía electrónica de barrido (SEM) y la composición química con espectroscopia por dispersión de energía (EDS), para el xerogel de ZrO_2 sin tratamiento térmico. Se utilizó un pequeño fragmento del monolito para realizar los estudios. Estos estudios son realizados con un haz de electrones que irradiaron la muestra con una energía de 15 keV, suficiente para penetrar el material y excitar las moléculas de zirconio y oxígeno, en un vacío de $9.6 \times 10^{-5} Pa$. De esta manera se hace un análisis de estas formas de emisión, que proporcionan información acerca de la muestra. La imagen del SEM para el ZrO_2 se presenta en la Figura 3.1.9 con una magnificación de $90 \mu m$, en el que se muestra un análisis cualitativo de la superficie del xerogel, en la cual observamos un material que no presenta grandes poros, aunque sí irregularidades y fisuras.

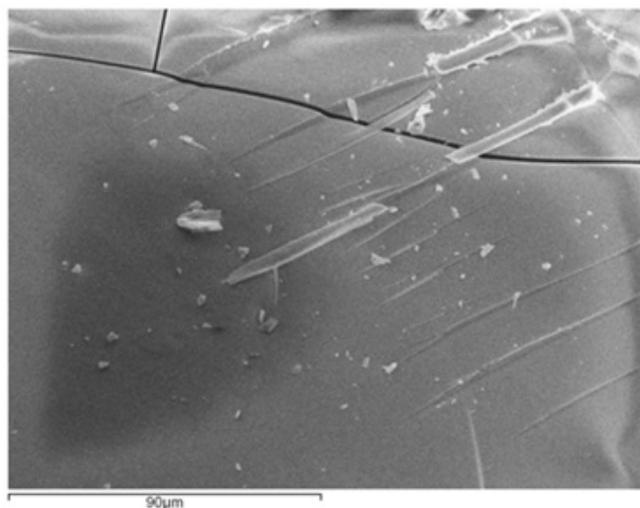


Figura 3.1.9: Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) para el xerogel de ZrO_2 .

El instrumento permite la observación y caracterización superficial del material, entregando información de la composición química de nuestro xerogel, así como un análisis cualitativo de la distribución de todos los elementos, como se presenta en la Figura 3.1.10, en el que se observa la distribución uniforme de átomos de carbono, oxígeno y zirconio que están presentes en el material sintetizado.

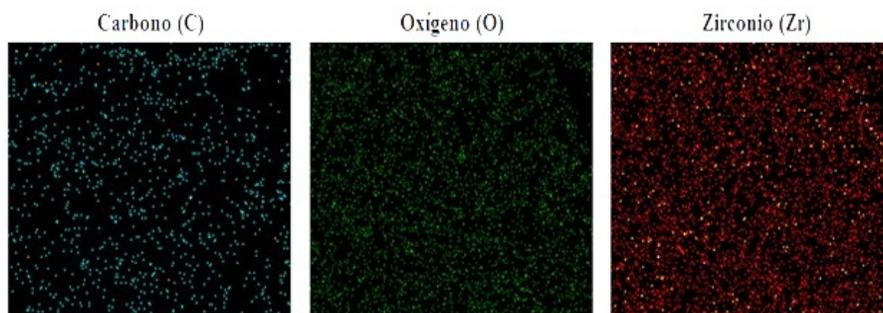


Figura 3.1.10: Imagen por la microscopía electrónica de barrido (SEM) para átomos de carbono, oxígeno y zirconio presente en el xerogel de ZrO_2 .

Esto muestra que sólo tenemos átomos de los reactivos utilizados sin tener impurezas no deseadas. Los resultados de la microscopia SEM/EDS revelaron que los xerogeles se

sintetizan homogéneamente al obtener un análisis de las soluciones sólidas. Posteriormente se mostraran los espectros de EDS y se cuantifica la composición química para evaluar cuanto carbono (C) está presente en nuestro material.

Se realizó un mapeo en cinco áreas diferentes, para garantizar un mejor resultado porcentual en la composición química de la muestra bajo estudio, como se ve en la Figura 3.1.11 con una magnificación de $90\ \mu m$.

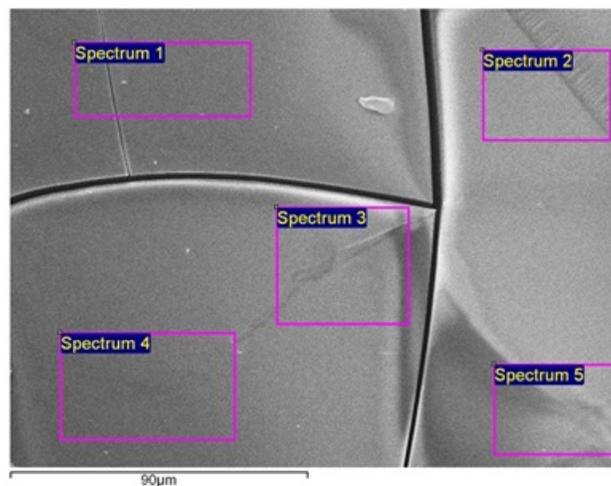


Figura 3.1.11: Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) para el xerogel de ZrO_2 en cinco áreas distintas.

Se obtuvo el patrón de rayos-X característico emitido por el sólido (espectro de EDS) en cada una de las regiones de análisis, el cual se muestra en la Figura 3.1.12 . En éste se observa, la emisión de rayos-X correspondiente a los elementos de C, O y Zr, como función de la energía de los fotones. Por lo que el xerogel está formado únicamente por estos tres elementos químicos.

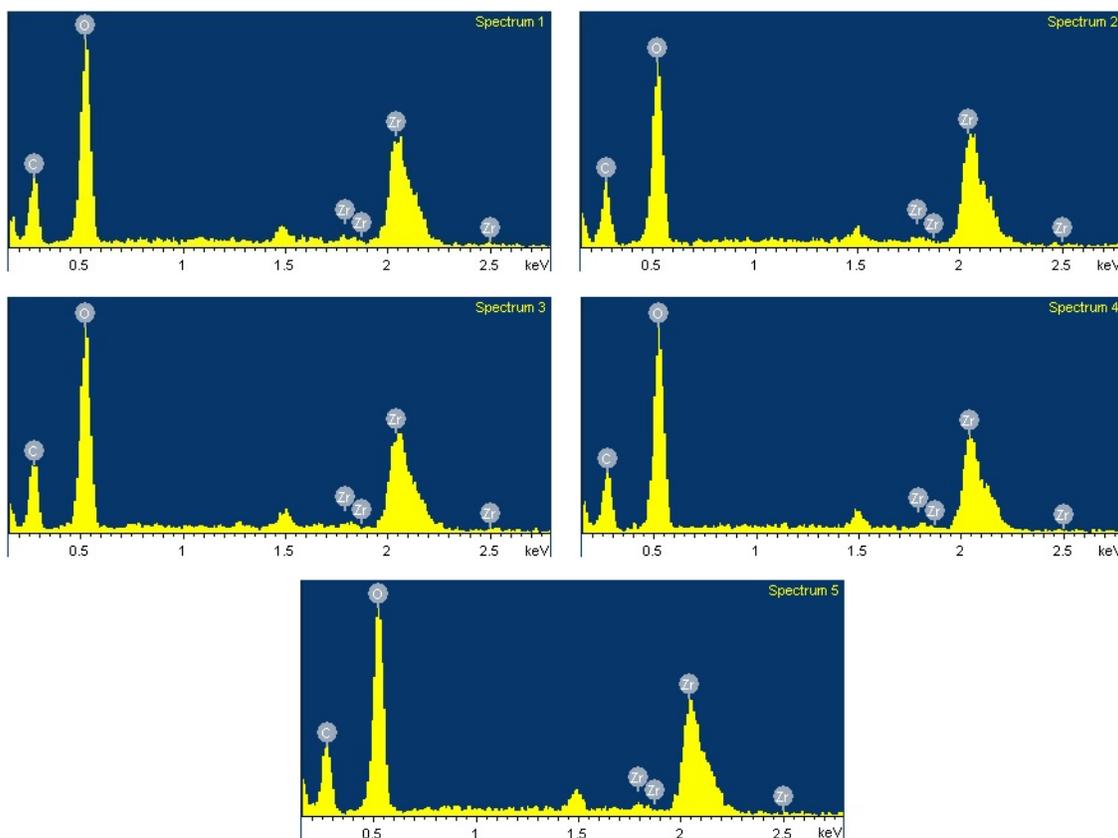


Figura 3.1.12: Espectros de EDS de la muestra de ZrO_2 amorfo.

La banda localizada en 1.5 keV se debe a que la medición se hizo sobre un soporte (porta muestra) de aluminio y es la emisión de rayos-X correspondiente a éste elemento, por lo que se omitió en el análisis de conteo.

Los estudios obtenidos son cuantitativos para realizar una estadística de las cantidades de cada elemento presentes en el material, como se observa en el Cuadro 3.4, en el cual se presentan los datos en términos de porcentaje peso, junto con el cálculo del promedio y su desviación estándar de los elementos que contiene la muestra. Estos resultados son de 26.07 ± 1.29 para carbono, 51.65 ± 1.54 para oxígeno y 22.28 ± 1.69 para zirconio, en porcentaje peso, respectivamente.

La presencia de una gran cantidad de oxígeno puede deberse a la presencia de compuestos ($C - O$) y ($O - H$), como se menciono anteriormente. Para eliminar estos residuos se pretende hacer un tratamiento térmico debido a que el porcentaje de oxígeno esperado para ZrO_2 es de 26% en porcentaje peso.

	Carbono (C)	Oxígeno (O)	Zirconio (Zr)	Total
Spectrum 1	26.21	51.91	21.88	100.00
Spectrum 2	25.63	49.39	24.98	100.00
Spectrum 3	28.07	51.57	20.37	100.00
Spectrum 4	24.52	53.72	21.76	100.00
Spectrum 5	25.94	51.64	22.42	100.00
Promedio % Peso	26.07	51.65	22.28	100.00
Desv. Estándar	1.29	1.54	1.69	

Cuadro 3.4: Estadística de la composición química del xerogel de ZrO_2 en porcentaje peso.

El monolito resultante tardó 12 semanas de secado a temperatura ambiente, tiene una apariencia sólida, transparente y homogéneo, cuyo volumen representa aproximadamente el 65 % del volumen de la solución líquida inicial, con un color amarillo oscuro que es debido a la presencia del propóxido de zirconio $Zr(OPr)_4$ además de tener la presencia de residuos orgánicos.

Los xerogeles que dieron mejor resultado fueron aquellas en que primero se mezclan el propóxido de zirconio más acetilacetona en alcohol propílico. Además se observa que una mayor cantidad de alcohol propílico genera xerogeles opacos o quebradizos, y una cantidad mayor de dimetilformamida genera xerogeles opacos, mientras que una cantidad grande de agua promueve la aparición de precipitado que probablemente contiene zirconio.

3.2. Desarrollo experimental y discusión del ZrO_2 con catálisis

En esta parte de la investigación se obtienen xerogeles de ZrO_2 transparentes en menor tiempo de gelación, esta es una de las variables que pueden controlarse durante el proceso de síntesis. De esta manera la hidrólisis y la condensación se pueden acelerar o frenar utilizando el catalizador correspondiente.

La síntesis de nuevos materiales es una de las ramas de la ciencia de materiales más importante en la actualidad. Los avances en la tecnología exige la búsqueda de materiales con estructura y propiedades específicas (ya sean físicas, mecánicas, ópticas, eléctricas, físico-químicas, etc.) que los hagan adecuados para alguna aplicación, [107]-[110]. A medida que se va describiendo la síntesis de nuevos materiales, resulta de gran interés explorar el uso de catalizadores en alcóxidos metálicos. Que es la razón de caracterizar los materiales sintetizados a partir de un catalizador ácido en este trabajo de investigación.

A continuación se detalla el proceso de síntesis y la caracterización de los xerogeles de ZrO_2 , obtenidos a partir del propóxido de zirconio $Zr(C_3H_7O)_4$ y del catalizador ácido clorhídrico (HCl).

3.2.1. Síntesis de xerogeles de ZrO_2 con catálisis

Se sintetizaron xerogeles de óxido de zirconio mediante el proceso sol-gel, usando ácido clorhídrico (HCl) como catalizador de la reacción de hidrólisis, principalmente usado en reacciones orgánicas químicas. El uso de este catalizador fue con el objeto de aumentar la velocidad de reacción sin alterar su estequiometría. Se determina un tiempo de envejecimiento en el que el gel resultante consolida su estructura vítrea en un período más reducido.

Una vez determinada la forma estable del xerogel de ZrO_2 en forma de monolito y transparente, se sintetizaron monolitos equivalentes, utilizando las relaciones antes descritas (Cuadro 3.2), con un ligero cambio en los reactivos, es decir, agregando a la mezcla una solución acidificada de ácido clorhídrico (HCl) disuelto en agua destilada, para aumentar la velocidad de la reacción del proceso sol-gel.

Con la finalidad de evitar la fractura de los sistemas, se agrega a la mezcla gelificante

dimetilformamida (C_3H_7NO) con 99,9 % de pureza, como agente controlador del secado, el cual permite obtener xerogeles de mayor resistencia.

En esta parte de la investigación se decidió usar ácido clorhídrico (HCl) a $pH = 1$, usando 1 ml de HCl en 10 ml de agua destilada (H_2O) para obtener una concentración molar con 0.1M de HCl , y generar materiales con características similares al ZrO_2 sin catálisis.

El método de síntesis para la obtención del sol, consiste adicionando 0.06 ml de dimetilformamida (DMF) con una pipeta de capacidad de 2 ± 0.01 ml a una solución acuosa con 1.2 ml de alcohol propílico (Pr^nOH), 0.42 ml de acetilacetona (acac) y acidificada con 0.3 ml de ácido clorhídrico, se deja en un agitador magnético durante 10 min a 850 rpm, para después agregar el precursor con 3.8 ml de propóxido de zirconio $Zr(C_3H_7O)_4$ y durante 5 min se agita a velocidad moderada. Una vez alcanzada la homogenización se vierte en pequeñas celdas de polimetilmetacrilato (PMMA) de 3.5 ml, seguido de un secado a temperatura ambiente. La síntesis anterior es la que presenta mejores resultados para xerogeles de ZrO_2 monolítico y transparente, el cual obtiene una forma estable sin fracturas, esta es la muestra con 0.3 ml de HCl del Cuadro 3.5. La apariencia del sol se presenta en la Figura 3.2.1 a).

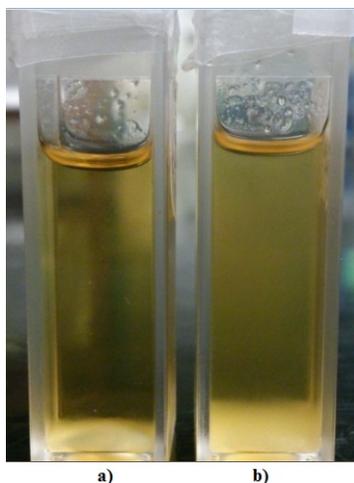


Figura 3.2.1: Apariencia de las soluciones de ZrO_2 preparadas con a) 0.3 ml de HCl , b) 0.35 ml de HCl .

Para evaluar el efecto de la concentración en las propiedades y características físicas de los monolitos, se realizaron tres concentraciones diferentes, variando las concentra-

ciones del ácido clorhídrico como se presenta en el Cuadro 3.5.

$[\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4]$	Pr^nOH	Acac	DMF	HCl]ml	Aspecto
3.8	1.2	0.42	0.06	0.1	Material transparente con fractura
3.8	1.2	0.42	0.06	0.2	Material transparente y poco quebradizo
3.8	1.2	0.42	0.06	0.3	Material transparente y sin fractura

Cuadro 3.5: Relaciones volumétricas utilizadas para sintetizar xerogeles de ZrO_2 con catálisis ácida.

Cabe mencionar que también se hicieron muestras en concentraciones superiores a 0.3 ml de ácido clorhídrico, pero al mezclar los reactivos con el propóxido de zirconio la solución se volvía más concentrada, con una apariencia opaca y con precipitado, de tal manera que pierde la propiedad de ser transparente, como se observa en la Figura 3.2.1 b) . Por lo que se decido trabajar en concentraciones menores a 0.35 ml de HCl .

Las soluciones que presentaron transparencia se prepararon por triplicado y es colocada en celdas de polimetilmetacrilato (PMMA) de 3.5 ml, nuevamente se cubren con parafilm y se le hace un pequeño orificio del diámetro de un alfiler para permitir la entrada de aire para una gelificación lenta, se deja reposar a temperatura ambiente por 8 semanas hasta que los geles formados tengan una contracción y se separen de la celda como se observa en la Figura 3.2.2.

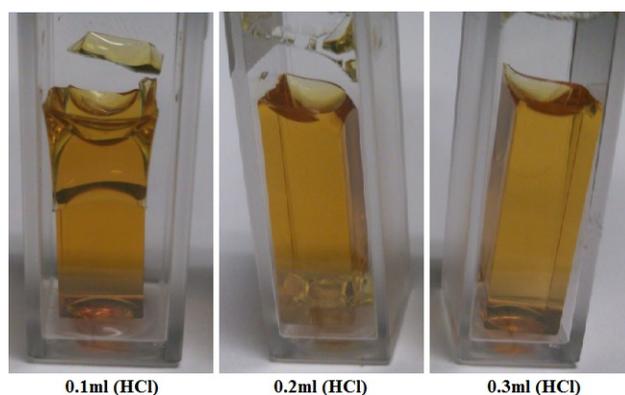


Figura 3.2.2: Apariencia de los xerogeles de ZrO_2 de acuerdo con las relaciones presentadas en el cuadro 3.5.

3.2.2. Propiedad óptica, estructural y morfológica del xerogel de ZrO_2 con catálisis

El análisis de las propiedades fotoluminiscentes, estructurales y morfológicas se hicieron específicamente sólo para la muestra con 0.3 ml de HCl del Cuadro 3.5 . Comenzamos con los resultados obtenidos de la caracterización óptica a partir de los espectros de absorción y fotoluminiscentes en la región UV-VIS-NIR del espectro electromagnético. Todas las mediciones son tomadas a temperatura ambiente y se tuvo el cuidado de mantener las condiciones experimentales sin cambios, como mantener constante la velocidad de barrido en el análisis, así como tener fijas las rejillas de emisión y excitación, además de fijar la muestra en el equipo de medición.

3.2.3. Espectroscopia de absorción UV-VIS-NIR

El espectro de absorción del xerogel de ZrO_2 con catálisis ácida se observa en la Figura 3.2.3 y es medido de 350 nm a 800 nm.

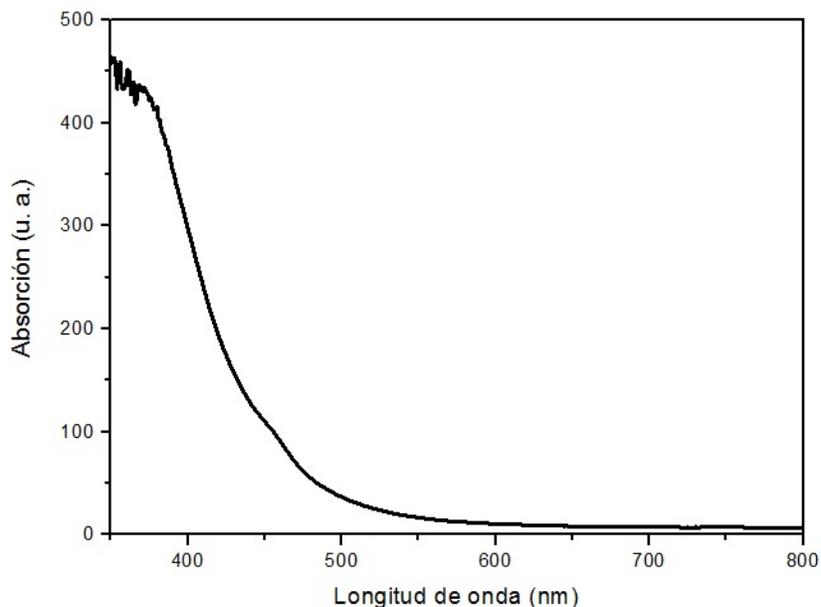


Figura 3.2.3: Espectro de absorción UV-VIS-NIR del ZrO_2 con catálisis ácida.

Esta gráfica indica que el xerogel en forma de monolito desarrolla una banda de absorción hasta el azul, aproximadamente hasta los 450 nm característica del óxido de

zirconio [106, 107], a partir de ahí el material es ópticamente transparente. También se observa menor cantidad de residuos orgánicos en el material, esto se puede observar al comparar con el espectro de absorción de la Figura 3.1.2, puesto que la pequeña hombro ubicado en 453 nm se desvanece en el espectro de absorción del ZrO_2 con catálisis, aún sin tener un tratamiento térmico. Esto se debe al catalizador que se utilizó en la síntesis del material, en el instante de hacer la mezcla de todos los reactivos la evaporación de los residuos orgánicos fue más eficiente. Cabe mencionar que las muestras de 0.1 ml y 0.2 ml de HCl, tuvieron las mismas características aunque su tiempo de gelación fue mayor, de 12 y 10 semanas, respectivamente.

3.2.4. Fotoluminiscencia: espectroscopia fotoluminiscente

Espectro de emisión

Se utilizaron tres diferentes longitudes de onda de excitación para obtener el espectro de emisión del xerogel en análisis, las cuales fueron 330 nm, 340 nm, 380 nm; igual que en el estudio anterior para su comparación.

En la Figura 3.2.4 se muestra el espectro de emisión característico del xerogel de ZrO_2 con catálisis, en el rango de 410 nm a 750 nm, obtenido en la longitud de onda de excitación en $\lambda_{exc} = 380 \text{ nm}$.

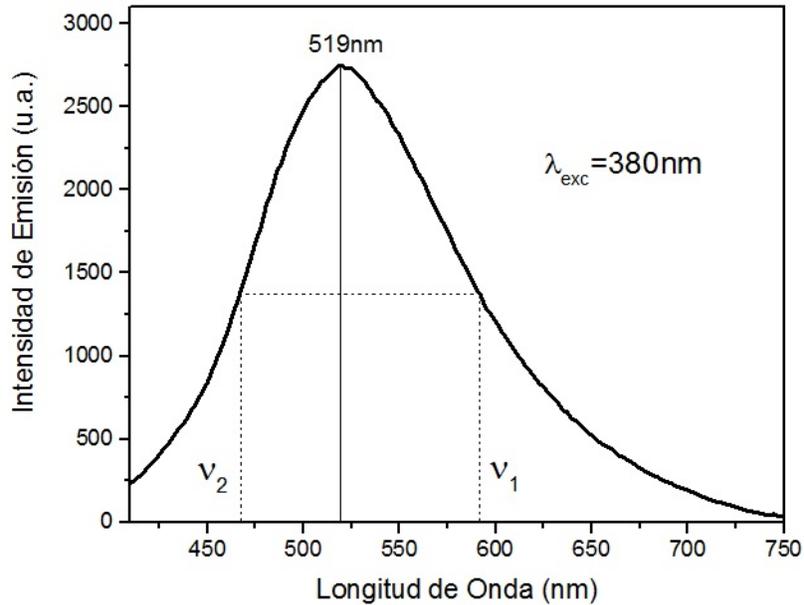


Figura 3.2.4: Espectro de emisión del xerogel de ZrO_2 con catálisis excitando en 380 nm.

En la gráfica de intensidad de luz versus longitud de onda, consiste de una banda ancha que cubre gran parte de la región visible, con la intensidad máxima de emisión centrada a una longitud de onda en 519 nm.

Para tener una mejor suposición de la banda compuesta y ver el rango donde el material tiene la emisión máxima, se puede hacer la medición del FWHM (la anchura a media altura que presenta el pico de emisión), en este caso contiene la frecuencia de $\nu_1 = 16899 \text{ cm}^{-1}$ a $\nu_2 = 21417 \text{ cm}^{-1}$, por lo que la anchura total a media altura de la banda resulta ser $\Delta\nu = 4518 \text{ cm}^{-1}$.

El segundo espectro de emisión del ZrO_2 se midió a una longitud de onda de excitación $\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$ en un rango de 370 nm a 750 nm, como se observa en la Figura 3.2.5 (banda en línea de trazos). A manera de comparación se muestran las tres emisiones en la gráfica.

A partir de la gráfica se observa que la emisión para $\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$ es de menor intensidad a la emisión en $\lambda_{exc} = 380 \text{ nm}$, que cubre parte del rango visible, con la intensidad máxima de emisión centrada a una longitud de onda en 516 nm. El FWHM de la banda espectral abarca desde la frecuencia de $\nu_1 = 17114 \text{ cm}^{-1}$ a $\nu_2 = 21643 \text{ cm}^{-1}$, entonces la anchura total a media altura de la banda viene siendo $\Delta\nu = 4529 \text{ cm}^{-1}$.

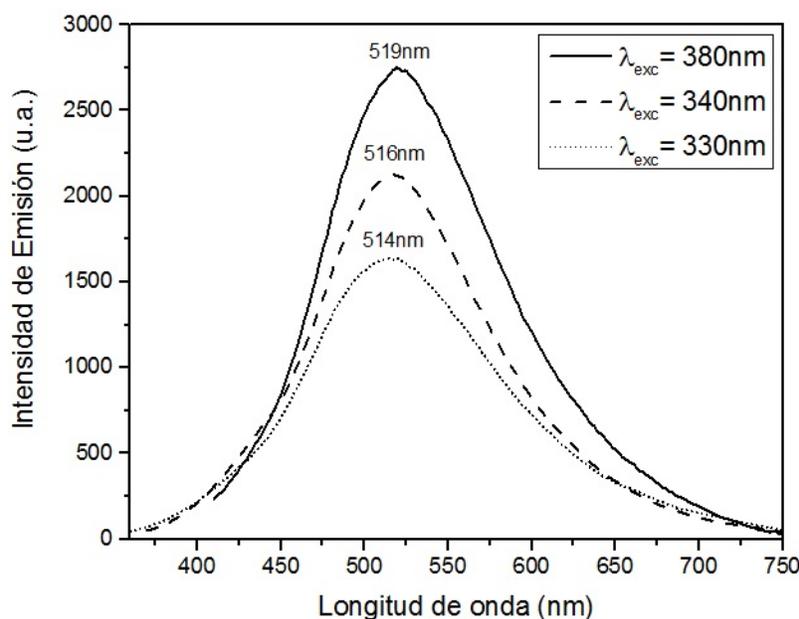


Figura 3.2.5: Espectro de emisión del xerogel de ZrO_2 con catálisis excitando en 380 nm, 340 nm y 330 nm.

Después se realizó un tercer espectro de emisión del ZrO_2 con catálisis en las mismas condiciones que se hicieron en las anteriores mediciones, se midió a una longitud de onda de excitación de $\lambda_{exc} = 330 \text{ nm}$ en el rango de 360 nm a 750 nm , como se observa en la Figura 3.2.5 (banda en línea punteada).

En la gráfica se distingue una banda de emisión con una intensidad menor a las anteriores longitudes de onda de excitación, que cubre parte del rango visible, con la intensidad máxima de emisión centrada a una longitud de onda en 514 nm . Los dos valores extremos de la longitud de onda a la mitad de su valor máximo de la emisión es de $\nu_1 = 16917 \text{ cm}^{-1}$ a $\nu_2 = 21919 \text{ cm}^{-1}$, por lo que la anchura total a media altura de la banda viene siendo $\Delta\nu = 5002 \text{ cm}^{-1}$. De esta manera se pueden determinar semicuantitativamente las diferencias en las intensidades de luz del ZrO_2 excitando a distintas longitudes de onda.

La anchura a media altura para una longitud de onda de excitación en $\lambda_{exc} = 380 \text{ nm}$ es de $\Delta\nu = 4518 \text{ cm}^{-1}$ con un máximo centrado en 519 nm , para una longitud de onda de excitación en $\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$ es de $\Delta\nu = 4529 \text{ cm}^{-1}$ cuyo máximo se encuentra en 516 nm . Análogamente para el ancho de banda obtenida a una longitud de onda de excitación $\lambda_{exc} = 330 \text{ nm}$ es de $\Delta\nu = 5002 \text{ cm}^{-1}$ con un máximo en los 514 nm , que

son correspondientes a la matriz. Se identifica que la banda con mayor ancho espectral es obtenida con una longitud de onda de excitación en $\lambda_{exc} = 380\text{ nm}$. Esto quizá es debido a que la densidad de fotones de la luz incidente es mayor para esta longitud de onda. La emisión del monolito se ve como una luz verde muy intensa como se presenta en la Figura 3.2.6 .



Figura 3.2.6: Apariencia de la emisión del xerogel de ZrO_2 con catálisis.

En la gráfica de intensidad de luz emitida versus longitud de onda consiste de una banda ancha que cubre gran parte de la región visible, la formación de estos espectros es debido a la relajación del sistema liberando la energía previamente absorbida. La emisión es principalmente del ZrO_2 , sin embargo aún quedan algo de residuos orgánicos.

Es evidente que la síntesis de las muestras con ácido clorhídrico se obtienen mejores resultados de la banda de emisión característica del ZrO_2 , dado que: 1) disminuye el ancho de la banda y 2) la longitud de onda del máximo de la banda es prácticamente la misma.

Nuevamente, las bandas obtenidas están asociadas al ZrO_2 y coinciden con algunas reportadas en la literatura [103]-[105]. Por claridad se presentan los resultados en el Cuadro 3.6.

λ_{exc}	ZrO_2 S/catálisis ($\Delta\nu$)	ZrO_2 C/catálisis ($\Delta\nu$)
330nm	4951 cm^{-1}	5002 cm^{-1}
340nm	3978 cm^{-1}	4529 cm^{-1}
380nm	3893 cm^{-1}	4518 cm^{-1}

Cuadro 3.6: Ancho espectral del ZrO_2 sin y con catálisis ácida.

Espectro de excitación

Los espectro de excitación fotoluminiscentes para el xerogel de ZrO_2 sin tratamiento térmico se observan en la Figura 3.2.7. Se utilizaron dos diferentes longitudes de onda de emisión para el monolito en análisis, estas fueron 516 nm y 582 nm. La única razón por la cual se eligieron estas longitudes de onda, es para obtener la banda completa del espectro de excitación. En la gráfica se han juntado los dos espectros de excitación a manera de comparación.

El espectro de excitación medido en $\lambda_{em} = 516 \text{ nm}$ se midió de 220 nm a 480 nm, como se observa en la gráfica (línea punteada); en la cual se puede apreciar una banda amplia correspondiente al ZrO_2 , con una intensidad máxima centrada en una longitud de onda 466 nm.

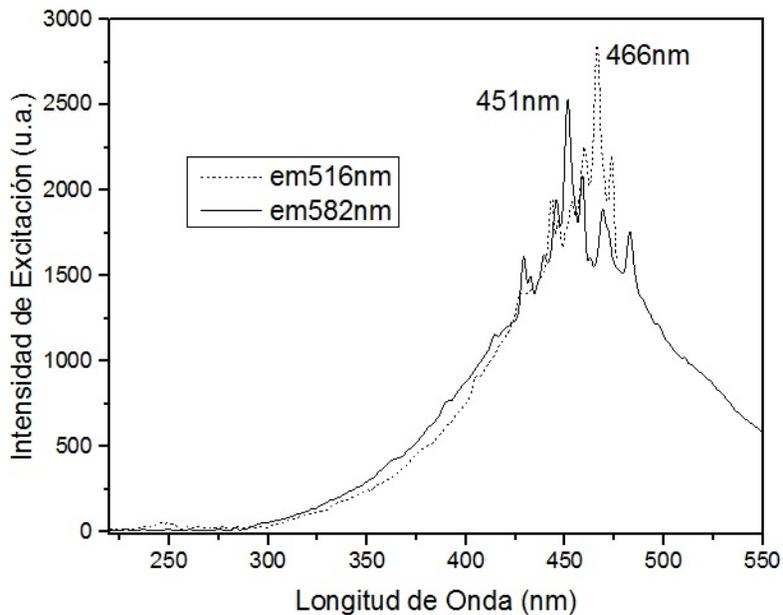


Figura 3.2.7: Espectro de excitación del xerogel de ZrO_2 en 582 nm y 516 nm.

El segundo espectro de excitación del ZrO_2 se midió a una longitud de onda de excitación en $\lambda_{em} = 582 \text{ nm}$, Figura 3.2.7 (línea continua).

Esta gráfica muestra también una banda ancha de 300 nm a 550 nm correspondiente al ZrO_2 , con una intensidad máxima centrada en 450 nm. El espectro de excitación

nos determina las longitudes de onda con las cuales se puede producir la emisión de la molécula en estudio, como se puede apreciar en la Figura 3.2.8.

A manera de comparación en la Figura 3.2.8 se muestran los espectros de absorción, emisión y excitación de los monolitos de óxido de zirconio; la línea delgada (continua) muestra el espectro de absorción y la línea punteada el espectro de emisión, que se obtuvo en la longitud de onda de excitación en $\lambda_{exc} = 380 \text{ nm}$.

En esta figura se puede observar la manera de obtener los espectros de emisión y excitación completos, de tal forma que se utilizó una banda de excitación menor a la del máximo de excitación, dado que hay un traslape entre las bandas de excitación y de emisión.

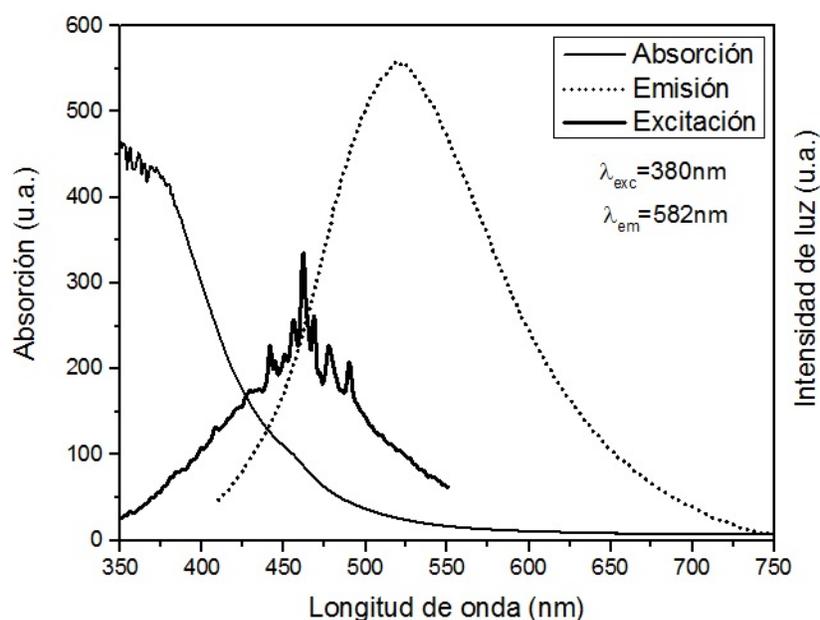


Figura 3.2.8: Comparación de los espectros de absorción, emisión ($\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$) y excitación ($\lambda_{em} = 582 \text{ nm}$) del xerogel de ZrO_2 con catalizador.

3.2.5. Estructura cristalina: difracción de rayos X

La estructura del xerogel de ZrO_2 con catálisis es observada a partir de la difracción de rayos X (XRD) en condiciones de ángulo rasante. Las muestras fueron molidas y preparadas en polvo. Los barridos fueron en escala 2θ con intervalos de 0.03° y un tiempo de integración de 0.3 s en cada punto. En la Figura 3.2.9 se presenta el patrón de XRD para el ZrO_2 preparado por el método sol-gel a partir del propóxido $Zr(C_3H_7O)_4$, en el cual se observa una amplia dispersión difusa en ángulos inferiores, que es la característica de desorden estructural y por lo tanto confirma la naturaleza amorfa de los xerogeles preparados.

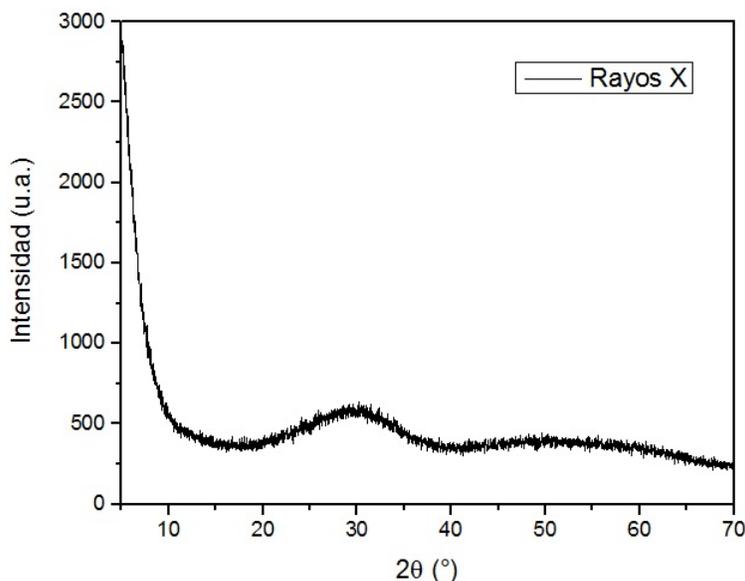


Figura 3.2.9: Patrón de difracción de rayos-X del ZrO_2 en polvo.

Este comportamiento, puede explicarse si se considera que a estas temperaturas una cierta cantidad de compuestos orgánicos se encuentran aún presentes en el xerogel, interfiriendo en la señal observada.

Con el método de síntesis descrito anteriormente se obtuvo una estructura vítrea (amorfo), es decir, se tiene una distribución azarosa de sus moléculas, cuyas propiedades físicas son idénticas en todas las direcciones, esto debido a que el ZrO_2 presenta estructuras definidas sólo cuando se le realiza tratamiento térmico [106].

3.2.6. Caracterización morfológica y química: Espectroscopia SEM/EDS

Los estudios de la caracterización morfológica se hicieron por microscopía electrónica de barrido (SEM) y la composición química con espectroscopia por dispersión de energía (EDS), para el xerogel de ZrO_2 con catálisis ácida y sin tratamiento térmico. Se utilizó un pequeño fragmento del monolito para realizar los estudios. Estos estudios son realizados con un haz de electrones con los que irradian la muestra a una energía de 15 keV, suficiente para penetrar el material y excitar las moléculas de zirconio y oxígeno, en un vacío de $9.6 \times 10^{-5} Pa$. El haz barre la superficie de la muestra, generando un gran número de efectos, los cuales incluyen la emisión de electrones secundarios y retrodispersos de baja energía, que son recogidos por un detector de electrones para formar una imagen. De esta manera se hace un análisis de estas formas de emisión, que proporcionan información acerca de la muestra. La imagen del SEM para el ZrO_2 con catálisis se presenta en la Figura 3.2.10 con una magnificación de $100 \mu m$, en el que se muestra un análisis cualitativo de la superficie del xerogel, en la cual observamos un material que no presenta grandes poros, aunque sí irregularidades y fisuras.

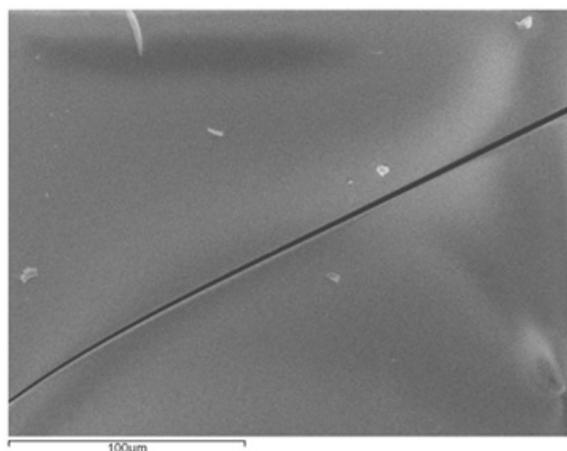


Figura 3.2.10: Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) para el xerogel de ZrO_2 con catálisis.

El equipo nos proporciona un estudio de la composición química de nuestro xerogel, así como un análisis cualitativo de la distribución de todos los elementos, como se presenta en la Figura 3.2.11.

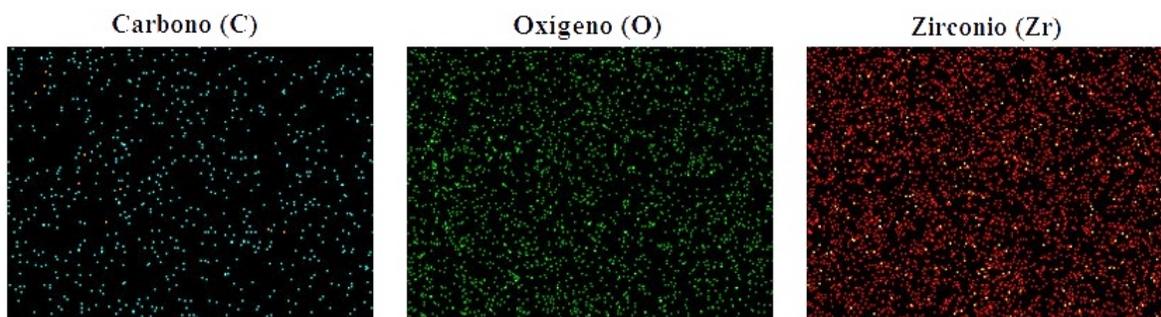


Figura 3.2.11: Imagen de la microscopía electrónica de barrido (SEM) para átomos de carbono, oxígeno y zirconio presente en el xerogel de ZrO_2 con catálisis.

En esta figura se observa la distribución uniforme de átomos de carbono, oxígeno y zirconio que están presentes en el material sintetizado, por lo que sólo tenemos átomos de los reactivos utilizados sin tener impurezas no deseadas. Posteriormente se mostraran los espectros de EDS y se cuantifica la composición química para evaluar cuanto carbono (C) está presente en nuestro material.

Los resultados de la microscopia SEM/EDS revelaron que los xerogel se sintetizan homogéneamente al proporcionar un análisis de las soluciones sólidas. Por otra parte, no se detectó presencia alguna de átomos de cloro (Cl) debido a nuestro catalizador.

Otro de los efectos generados por el haz de electrones que barre la muestra, son los rayos X característicos, por lo que el microscopio va acompañado de un detector de estado sólido de rayos X para el análisis de EDS. Esta técnica nos permitió medir la intensidad de la emisión de rayos X característicos provenientes del xerogel, como función de la energía de los fotones, para identificar y cuantificar los porcentajes atómicos de concentración de cada elemento.

Se realizo un mapeo en cinco áreas diferentes, para garantizar un mejor resultado porcentual en la composición química de la muestra bajo estudio, como se muestra en la Figura 3.2.12 con una magnificación de $70 \mu m$.

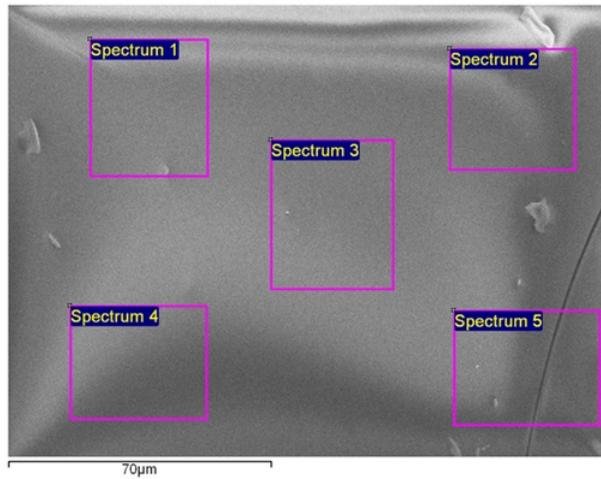


Figura 3.2.12: Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) para el xerogel de ZrO_2 con catálisis en cinco áreas distintas.

También se obtuvo el patrón de rayos X característico emitido por el sólido (espectro de EDS) en cada una de las regiones de análisis, el cual se muestra en la Figura 3.2.13.

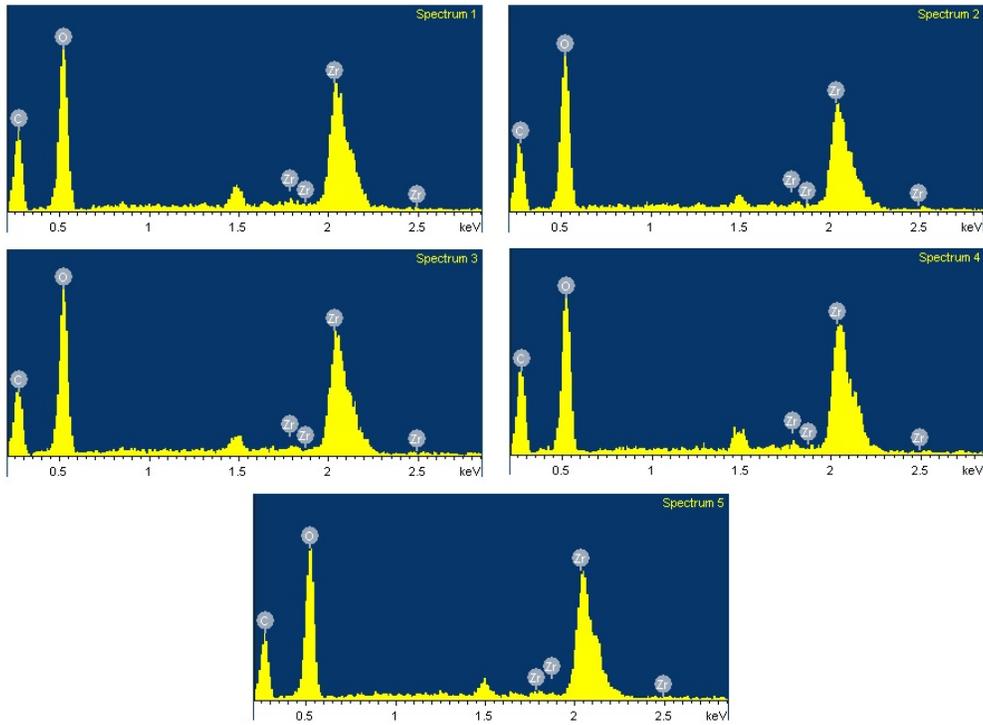


Figura 3.2.13: Espectros EDS de la muestra con catálisis de ZrO_2 amorfo.

En estos espectros de EDS se observa la emisión de rayos-X correspondiente a los elementos de C, O y Zr, como función de la energía de los fotones. Lo que confirma que el sólido está formado únicamente por estos tres elementos químicos.

La banda localizada en 1.5 keV se debe a que las mediciones se hicieron sobre un soporte (porta muestra) de aluminio y es la emisión de rayos-X correspondiente a éste elemento, por lo que se omitió en el análisis de conteo.

Los estudios obtenidos son cuantitativos para realizar una estadística de las cantidades de cada elemento presentes en el material, como se observa en el Cuadro 3.7, en el cual se presentan los datos en términos de porcentaje peso, junto con el cálculo del promedio y su desviación estándar de los elementos que contiene la muestra. Estos resultados son de 30.64 ± 1.81 para carbono, 44.35 ± 1.77 para oxígeno y 25.01 ± 0.91 para zirconio, en porcentaje peso, respectivamente.

	Carbono (C)	Oxígeno (O)	Zirconio (Zr)	Total
Spectrum 1	31.84	43.50	24.66	100.00
Spectrum 2	29.66	46.26	24.07	100.00
Spectrum 3	29.23	45.83	24.94	100.00
Spectrum 4	33.23	41.91	24.87	100.00
Spectrum 5	29.22	44.26	26.52	100.00
Promedio % peso	30.64	44.35	25.01	100.00
Desv. Estándar	1.81	1.77	0.91	

Cuadro 3.7: Estadística de la composición química del xerogel de ZrO_2 con catálisis en porcentaje peso.

La presencia de altos contenidos de oxígeno puede estar asociado a la presencia de compuestos ($C - O$) y ($O - H$), como se menciono anteriormente. Sin embargo el oxígeno se encuentra en menor cantidad en comparación con la síntesis sin catálisis ácida. Para eliminar estos residuos se pretende hacer un tratamiento térmico debido a que el porcentaje de oxígeno esperado para ZrO_2 es de 26 % en porcentaje peso.

Los resultados fueron satisfactorios al obtener xerogeles en su forma de monolito en un menor tiempo de secado. El xerogel con 0.1 ml de HCl tardó 12 semanas, el xerogel con 0.2 ml de HCl tardó 10 semanas y el xerogel con 0.3 ml de HCl tardó 8 semanas de secado. Por lo que la concentración de ácido clorhídrico afecta directamente al tiempo de secado en las muestras de ZrO_2 .

Los monolitos resultantes tiene una apariencia sólida, transparente y homogéneo, cuyo volumen representa aproximadamente el 65 % del volumen de la solución líquida inicial, con un color amarillo claro que es debido a la presencia del propóxido de zirconio $Zr(OPr)_4$, además de tener residuos orgánicos. Todo esto sin tener un tratamiento térmico.

En general los estudios se hicieron para caracterizar al material en fase sólida, como es todo un proceso de caracterización el tratamiento térmico se le va a dar dependiendo

de la aplicación o del uso que se otorgue al material.

Los xerogeles que dieron mejor resultado fueron aquellas en que primero se mezclan el propóxido de zirconio más los solventes con acetilacetona en alcohol propílico y ácido clorhídrico. Además se observa que una mayor cantidad de ácido clorhídrico genera xerogeles opacos con precipitado, mientras que una concentración menor genera materiales con las mismas características a los xerogeles de óxido de zirconio sin catálisis.

Capítulo 4

$ZrO_2 : Er^{3+}$ desarrollo experimental y discusión

Entre los elementos lantánidos, el erbio es de especial interés, ya que puede jugar un papel importante como ión activo, debido a su diversidad de líneas espectrales es utilizado como dopante en amplificadores de fibra óptica, almacenaje óptico, meteorología, comunicaciones y medicina [111, 112]. Las bandas de absorción en este ión Er^{3+} se encuentran en 377 nm ($26\,515\text{cm}^{-1}$) y 520 nm ($19\,248\text{cm}^{-1}$) que son las bandas más intensas, y las bandas de emisión se encuentran en 651nm (15360cm^{-1}), 544 nm ($18\,420\text{cm}^{-1}$) y 519 nm ($19\,250\text{cm}^{-1}$), lo que genera una emisión esencialmente verde [113, 114]. S. Tanabe y sus colaboradores han dedicado sus esfuerzos a mejorar la eficiencia cuántica y las propiedades espectroscópicas con la variación de los componentes químicos en algunas matrices vítreas [115]. El funcionamiento de las fibras ópticas dopadas con Er^{3+} , ha revolucionado los usos de estos materiales en telecomunicaciones de alta velocidad, permitiendo el desarrollo de fibras ópticas de gran capacidad. El ensanchamiento de las transiciones ópticas de Er^{3+} en las matrices vítreas, permite transmitir varias longitudes de onda simultáneamente por un mismo canal [116].

En este capítulo se mostrarán los resultados obtenidos sobre la síntesis y caracterización de xerogeles en forma de monolito transparente de ZrO_2 dopado con iones de erbio trivalente ($ZrO_2 : Er^{3+}$) preparados por el método sol-gel a temperatura ambiente, usando cloruro de erbio ($ErCl_3$) como dopante y dimetilformamida (C_3H_7NO) como agente controlador del secado, el cual permite obtener xerogeles de mayor resistencia. Para aumentar la velocidad de la reacción del proceso sol-gel se agrego a la mezcla una

solución de ácido clorhídrico (HCl) disuelto en agua destilada.

Las soluciones que presentaron transparencia se prepararon por triplicado y colocados en celdas de polimetilmetacrilato (PMMA) de 3.5ml, se cubren herméticamente con parafilm y se dejan reposar a temperatura ambiente hasta que los geles formados tengan una contracción y se separen de la celda.

Los xerogeles impurificados con $ErCl_3$ son obtuvieron a concentraciones de 0.7%, 0.53%, 0.35%, 0.18% en porcentaje molar. Una vez obtenidas las muestras se realizaron las mediciones correspondientes.

4.1. Síntesis de xerogeles de $ZrO_2 : Er^{3+}$ sin catálisis

Iniciamos la síntesis de xerogeles sin catalizador, adicionando un lantánido trivalente usando el cloruro de erbio ($ErCl_3$) a baja concentración, es decir, en menor cantidad que el disolvente, usando agua destilada (H_2O) y 1-propanol (C_3H_8O) para disolver el lantánido, y así poder encontrar las condiciones óptimas para xerogeles de óxido de zirconio dopados con erbio trivalente ($ZrO_2 : Er^{3+}$), que permitieran obtener el material deseado. Los reactivos utilizados se describen en el Cuadro 3.2 (de la primera síntesis), para obtener la forma estable del xerogel de ZrO_2 , para luego adicionar a la mezcla homogénea una solución de 0.13M de cloruro de erbio.

Para evitar la fractura de los sistemas, se agrega a la mezcla 0.06 ml de gelificante dimetilformamida (C_3H_7NO) con 99,9% de pureza, como agente controlador del secado, el cual permite obtener xerogeles de mayor resistencia [99, 101].

El método de síntesis para la obtención del sol, acuerdo con el Cuadro 4.1, consiste en mezclar 0.21gr de cloruro de erbio ($ErCl_3$) en una solución con 0.31 ml de agua y 1.2 ml de alcohol propílico (PrnOH). La mezcla se mantiene en agitación constante en un agitador magnético durante 30 minutos a 850 *rpm* hasta disolverse completamente. Por separado se mezclan 0.06 ml de dimetilformamida (C_3H_7NO) y 0.42 ml de acetilacetona (acac), agitándose durante 10 min para después agregar la solución con erbio. Ya obtenida la solución anterior se agrega rápidamente al precursor con 3.8 ml de propóxido de zirconio, $Zr(C_3H_7O)_4$, y durante 10 min se agita a velocidad moderada. Una vez alcanzada la homogenización se vierte en pequeñas celdas de polimetilmetacrilato (PMMA) de 3.5 ml, y se cubren herméticamente con parafilm.

Zr(OPr ⁿ) ₄	Pr ⁿ OH	Acac	DMF	H ₂ O	ErCl ₃	Apariencia
3.8 ml	1.2 ml	0.42 ml	0.06 ml	0.3 ml	0.21 gr	Material transparente y sin fractura

Cuadro 4.1: Relaciones volumétricas utilizadas para sintetizar xerogeles de $ZrO_2 : Er^{3+}$.

La muestra se prepara por triplicado, se le hace un pequeño orificio al parafilm del diámetro de un alfiler para permitir la entrada de aire y tenga una gelificación lenta, de esta manera comienza el proceso de envejecimiento y secado, se deja reposar a temperatura ambiente por 12 semanas hasta que los geles formados tengan una contracción y se separen de la celda como se puede ver en el xerogel de la Figura 4.1.1 .

El monolito resultante tiene una apariencia sólida y transparente, con un color amarillo oscuro que es debido a la presencia del propóxido de zirconio $Zr(OPr)_4$.



Figura 4.1.1: Apariencia del xerogel de $ZrO_2 : Er^{3+}$ de acuerdo con las relaciones presentadas en el cuadro 4.1.

Los xerogeles que dieron mejor resultado fueron aquellos en que primero se mezclan el propóxido de zirconio más el dopante en alcohol propílico con agua. Hasta el momento no se encuentra dificultades con el método de síntesis, además de obtener materiales transparentes y sin fractura que es ideal para propósitos de esta investigación. A partir de esto se pretende aumentar y disminuir la concentración del dopante para obtener el material óptimo. Las concentraciones del Cuadro 4.1 son las que presentan mejores resultados para la síntesis de xerogeles de óxido de zirconio dopado con iones de erbio trivalente.

4.2. Síntesis de xerogeles de $ZrO_2 : Er^{3+}$ con catálisis

Se sintetizaron xerogeles de $ZrO_2 : Er^{3+}$ mediante el proceso sol-gel, usando ácido clorhídrico (HCl) como catalizador de la reacción de hidrólisis, principalmente usado en reacciones orgánicas químicas. La utilidad del HCl fue con el objeto de aumentar la velocidad de reacción sin alterar su estequiometría.

Una vez determinada la forma estable del xerogel de $ZrO_2 : Er^{3+}$ transparente y en forma de monolito se sintetizaron monolitos equivalentes.

Se hacen muestras de ZrO_2 dopadas a diferentes concentraciones de $ErCl_3$ para observar las intensidades de absorción de las transiciones del erbio con respecto a la concentración del dopante, y así seleccionar la concentración más óptima. Además de adicionar un catalizador para obtener xerogeles en menor tiempo de secado y menor cantidad de remanente orgánico como se presentó en las secciones anteriores.

Se sintetizaron diferentes volúmenes de cloruro de erbio ($ErCl_3$), usando 0.3 ml de ácido clorhídrico (HCl), que genera materiales con características similares a diferentes concentraciones del dopante, para poder así encontrar las condiciones adecuadas de los xerogeles de óxido de zirconio dopados con erbio trivalente ($ZrO_2 : Er^{3+}$).

El método de síntesis para la obtención del sol, acuerdo con el Cuadro 4.2, consiste en mezclar 0.21 gr de cloruro de erbio en 0.3 ml de ácido clorhídrico. La mezcla se mantiene en agitación en un agitador magnético durante 30 min a 850 rpm hasta que se disuelve completamente. Por separado se disuelve 0.06 ml de dimetilformamida (DMF) a una solución acuosa con 1.2 ml de alcohol propílico (Pr^nOH) y 0.42 ml de acetilacetona (acac), se agita durante 10 min para después agregar la mezcla acidificada con erbio. Ya obtenida la solución anterior se le agrega rápidamente al precursor con 3.8 ml de propóxido de zirconio, $Zr(C_3H_7O)_4$, y se agita a velocidad moderada. Una vez alcanzada la homogenización se vierte en pequeñas celdas de polimetilmetacrilato (PMMA) de 3.5 ml .

$Zr(OPr^n)_4$	Pr^nOH	Acac	DMF	HCl	$ErCl_3$	Apariencia
3.8 ml	1.2 ml	0.42 ml	0.06 ml	0.3 ml	0.21 gr	Material transparente y sin fractura

Cuadro 4.2: Relaciones volumétricas utilizadas para sintetizar xerogeles de $ZrO_2 : Er^{3+}$ con 0.46% mol de $ErCl_3$.

Para evaluar el efecto de la concentración en las características ópticas del material, se realizaron otras cuatro concentraciones diferentes, variando solamente cloruro de erbio, estas se presentan en el Cuadro 4.3. La síntesis que presento mejor resultado para fines prácticos de esta investigación, fue la muestra con 0.7% mol de $ErCl_3$.

$ErCl_3$ (gr)	$ErCl_3$ (%mol)	Apariencia
0.079	0.18	Transparente y sin fractura
0.158	0.35	Transparente y frágil
0.238	0.53	Transparente y quebradizo
0.317	0.7	Transparente y sin fractura

Cuadro 4.3: Concentraciones utilizadas para sintetizar xerogeles de $ZrO_2 : Er^{3+}$ con catálisis ácida.

La apariencia de los xerogeles de $ZrO_2 : Er^{3+}$ de acuerdo con las relaciones presentadas en el cuadro 4.3 se presentan en la Figura 4.2.1.

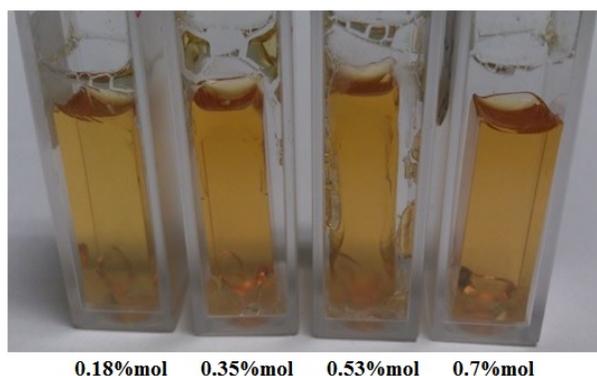


Figura 4.2.1: Xerogeles de $ZrO_2 : Er^{3+}$ preparados a diferentes concentraciones de $ErCl_3$.

Cabe mencionar que también se hicieron muestras en concentraciones superiores a 0.7% mol de cloruro de erbio, pero al mezclar los reactivos con el propóxido de zirconio la solución se volvía muy concentrada y la reacción era muy rápida, de tal forma que los reactivos no alcanzaban una mezcla homogénea, por lo que la muestra perdía la propiedad de ser transparente. Debido a esto no se hicieron concentraciones mayores a la misma.

Después de obtener los xerogeles en forma de monolito, se realizó un estudio sistemático de las características ópticas y estructurales de las muestras sintetizadas, por las técnicas de espectroscopia UV-VIS-NIR, espectroscopia fotoluminiscente, difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia (SEM/EDS).

4.3. Propiedad óptica, estructural y morfológica del xerogel de $ZrO_2 : Er^{3+}$

Se ha reportado que el ZrO_2 presenta bajo consumo de energía de fonones, aumentando el número y la probabilidad de transiciones radiativas en muestras dopadas de tierras raras [117]. Este hecho ha aumentado el interés por dopar óxido de zirconio con tierras raras para aplicaciones fotónicas [118]. La caracterización óptica se ha reportado en diferentes muestras de ZrO_2 dopado con lantánidos trivalentes, por ejemplo, en Pr^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} y Er^{3+} [119]-[123]. Los materiales reportados son especialmente películas delgadas, polvos, nano partículas y polímeros, en fase amorfa y cristalina.

Los avances en la tecnología exige la búsqueda de materiales con estructura y propiedades específicas (ya sean físicas, mecánicas, ópticas, eléctricas, físico-químicas, etc.) que los hagan adecuados para alguna aplicación, [107]-[110]. A medida que se va describiendo la síntesis de nuevos materiales, resulta de gran interés explorar el uso de lantánidos en alcóxidos metálicos. Por lo que en este trabajo de investigación se caracterizaron materiales sintetizados a partir de una matriz de ZrO_2 dopados con un lantánido trivalente (Er^{3+}). Este lantánido es usado principalmente como elemento activo en la fabricación de láseres de estado sólido, en amplificaciones como en las fibras ópticas. Junto con el Eu^{3+} (que emite en rojo), Er^{3+} (que emite en verde) y Nd^{3+} (que emite en azul) puede tener aplicaciones como fósforo de luz blanca.

La caracterización del xerogel $ZrO_2 : Er^{3+}$ se lleva a cabo por medio de técnicas de fotoluminiscencia, rayos X y con la técnica SEM/EDS con la finalidad de identificar sus propiedades ópticas de composición y morfológicas. Las mediciones de absorción se realizaron en las dos fases líquidas y sólidas, con la finalidad de observar diferencias antes y después del proceso de secado.

El trabajo consistió fundamentalmente, en la medición de los espectros de absorción de los xerogeles de $ZrO_2 : Er^{3+}$ con y sin catálisis. Posteriormente se obtuvieron los espectros fotoluminiscencia en la región del UV-VIS-NIR, además de hacer los estudios de difracción de rayos X y espectroscopia SEM/EDS.

Estos últimas mediciones se hicieron únicamente para la muestra de 0.7% mol de $ErCl_3$ del Cuadro 4.3 , ya que fue la que presentó el mejor espectro de absorción.

4.3.1. Espectroscopia de absorción UV-VIS-NIR

El espectro de absorción en fase líquida del $ZrO_2 : Er^{3+}$ con y sin catalisis se observa en la Figura a)4.3.1.

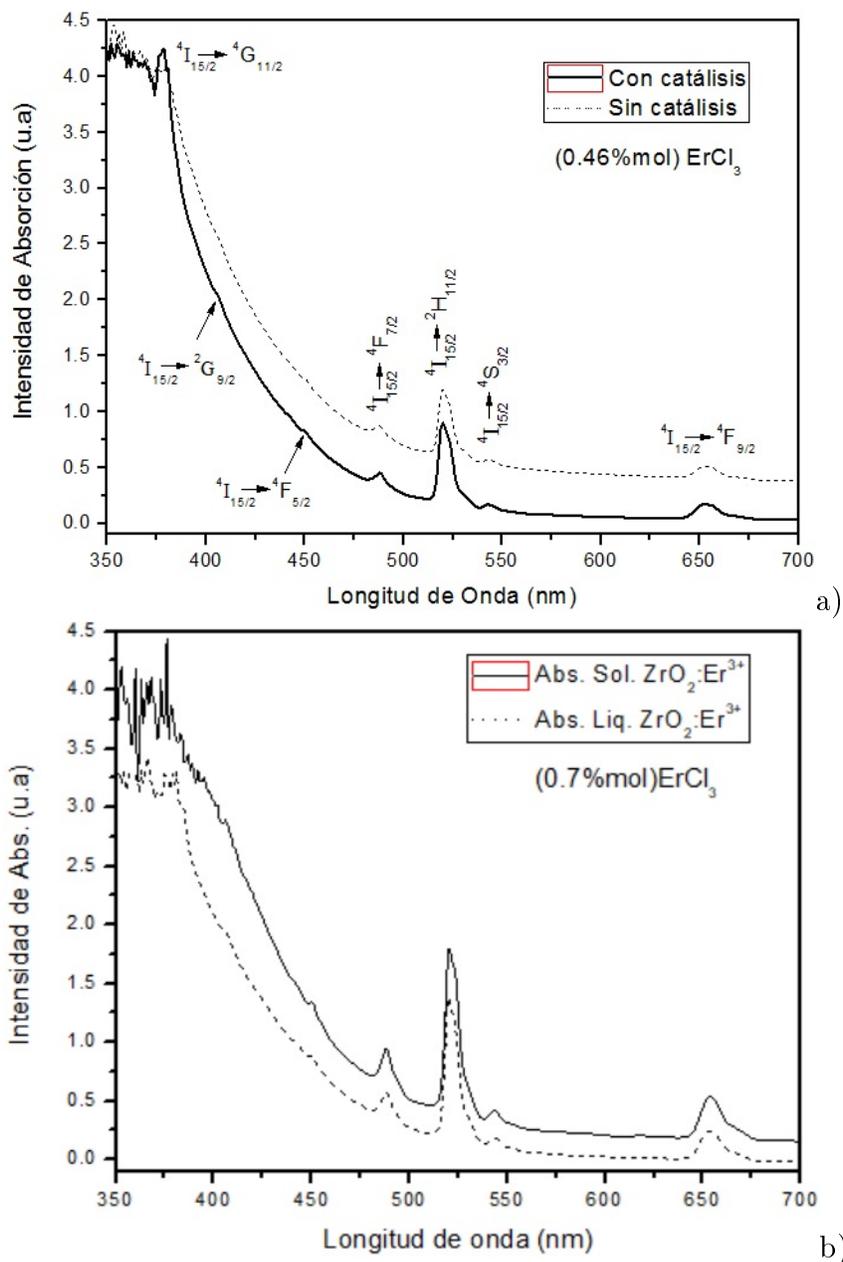


Figura 4.3.1: a) Espectro de absorción del $ZrO_2 : Er^{3+}$ en fase líquida con y sin catalizador, b) Espectro de absorción en fase líquida y sólida del $ZrO_2 : Er^{3+}$ con catalizador.

A manera de comparación se muestran las dos absorciones en la Figura b) 4.3.1 de los espectros de absorción en fase líquida y sólida. Los estudios fueron obtenidos en condiciones de temperatura ambiente y son medidos de 350 nm a 700 nm. En la gráfica obtenida se observan las bandas típicas de las transiciones del ión dopante que van del estado base $^4I_{15/2}$ a los estados excitados pertenecientes a la configuración $4f^{11}$ del ion Er^{3+} centradas en 378 nm, 406 nm, 451 nm, 488 nm, 520 nm, 543 nm y 653 nm, que corresponden a las transiciones $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2G_{9/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ y $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ respectivamente. Esto nos confirma que el ion Er^{3+} se encuentra incorporado a la solución acuosa del ZrO_2 . Estas bandas están asociadas a las transiciones del Er^{3+} y coinciden con las reportadas en la literatura [27, 28, 124, 125, 126, 127].

Los mejores resultados se obtuvieron con las muestras sintetizadas con catálisis como se puede observar en la figura anterior las transiciones $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ (378 nm), $^4I_{15/2} \rightarrow ^2G_{9/2}$ (406 nm) y $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ (451 nm) se pueden identificar con más claridad, que es uno de los propósitos del presente trabajo.

En la Figura 4.3.2 se presentan a manera de comparación los cuatro espectros de absorción de las muestras del Cuadro 4.3, en fase líquida.

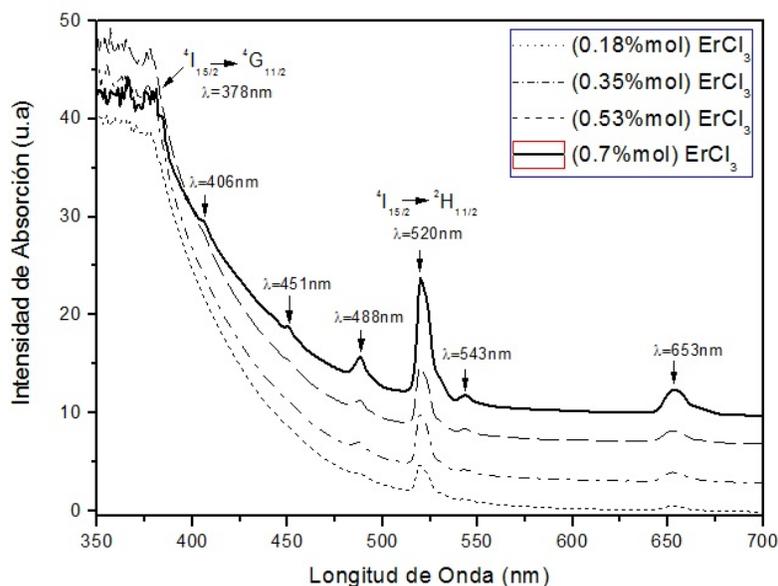


Figura 4.3.2: Espectro de absorción de $ZrO_2 : Er^{3+}$ en fase líquida a diferentes concentraciones de $ErCl_3$.

Estos estudios fueron obtenidos en condiciones de temperatura ambiente y son medidos de 350 nm a 700 nm, los espectros indican una banda de absorción hasta el azul, aproximadamente hasta los 450 nm característica del óxido de zirconio. La gráfica muestra bandas angostas, asociadas a las transiciones características del Er^{3+} , mencionadas al inicio de este apartado y se observa también que la intensidad de dichas bandas aumenta conforme aumenta la concentración del dopante.

La muestra de 0.7% mol de $ErCl_3$ es la que presenta mejores resultados con una intensidad de absorción mayor a las demás concentraciones, por lo que se decidió llevar a cabo las mediciones de fluorescencia, de excitación y de SEM/EDS sólo para esta muestra. El espectro de absorción del $ZrO_2 : Er^{3+}$ en fase sólida de la muestra con 0.7% mol de $ErCl_3$ se presenta en la Figura 4.3.3, medido de 350 nm a 700 nm. En la gráfica se identifica la absorción intrínseca del óxido de zirconio y las transiciones típicas del Er^{3+} .

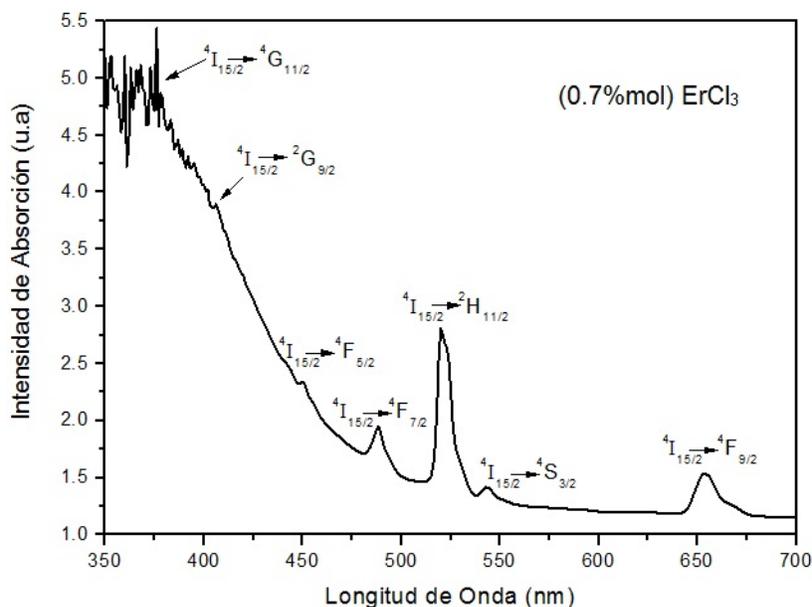


Figura 4.3.3: Espectro de absorción de $ZrO_2 : Er^{3+}$ en fase sólida.

En el Cuadro 4.4 se presentan las transiciones encontradas en el espectro de absorción que van del estado base $^4I_{15/2}$ a los diferentes estados excitados, estos resultados son comparados con los reportados en la literatura. Observamos que las transiciones con mayor intensidad son $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ y $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$, estas son llamadas transiciones

hipersensibles dada su alta probabilidad debido al cambio en $J = 2$.

Transición $\leftarrow 4I_{15/2}$	Longitud de Onda Experimental (nm)	Número de Onda Experimental (cm^{-1})	Longitud de Onda Reportada (nm)	Número de Onda Experimental (cm^{-1})
$4F_{9/2}$	653	15 314	654	15290
$4S_{3/2}$	543	18 416	545	18348
$2H_{11/2}$	520	19 231	522	19157
$4F_{7/2}$	488	20 492	488	20492
$4F_{5/2}$	451	22 173	451	22173
$2G_{9/2}$	406	24 630	405	24691
$4G_{11/2}$	378	26 455	378.5	26420

Cuadro 4.4: Transiciones características del Er^{3+} en una matriz de ZrO_2 .

A partir del espectro de absorción podemos hacer un diagrama parcial de niveles de energía del dopante Er^{3+} en la matriz de ZrO_2 , como se presenta en la Figura 4.3.4, es parcial debido a que sólo incluimos las transiciones que aparecen en la medición del espectro de absorción, que fue realizada en esta parte de la investigación.

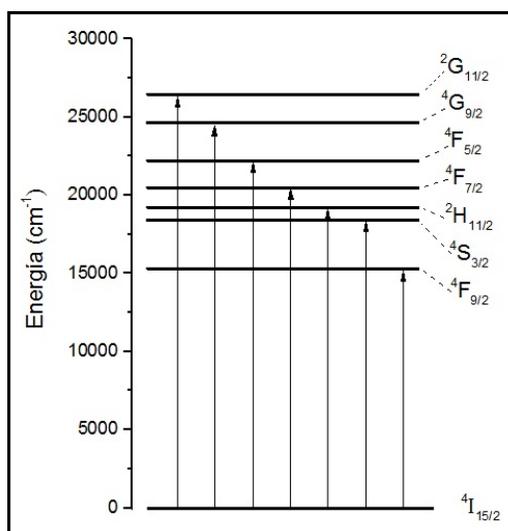


Figura 4.3.4: Diagrama parcial de niveles de energía característico del Er^{3+} en ZrO_2 .

4.3.2. Fotoluminiscencia: espectroscopia fotoluminiscente

Espectro de emisión

En la Figura 4.3.5 se presenta el espectro de emisión característico del xerogel de $ZrO_2 : Er^{3+}$ con catalizador a una concentración de 0.7% mol de $ErCl_3$ y sin tratamiento térmico, tomado a temperatura ambiente. Se utilizaron dos diferentes longitudes de onda de excitación para el monolito en análisis, la primera medición se hizo excitando a la matriz de ZrO_2 con una longitud de onda de excitación en 360 nm (línea superior), en el rango de 390 nm a 700 nm, y la segunda medición se realizó excitando al lantánido de Er^{3+} para la transición $^4G_{11/2}$, con una longitud de onda de excitación en 378 nm (línea inferior), en el rango de 410 nm a 700 nm. La intensidad de los espectros fue ajustada con el fin de hacer la comparación de sus formas.

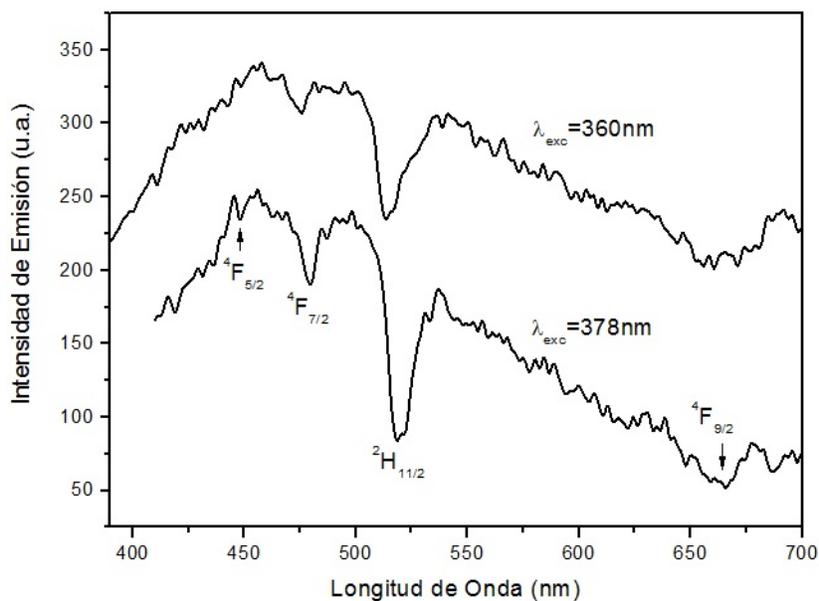


Figura 4.3.5: Espectro de emisión del xerogel de $ZrO_2 : Er^{3+}$ excitando en 360 nm y 378 nm.

En la gráfica se observa la emisión de una banda ancha con estructura que cubre parte del rango visible, esto debido a la emisión de la matriz de ZrO_2 , los espectros de emisión muestran una señal de ruido considerable debido a la medición, por otra parte, no se detectó emisión alguna del erbio al excitar de manera resonante en las diferentes bandas de absorción de este ion, dentro de la resolución de nuestro espectrofluorómetro.

Es posible obtener materiales de buena calidad con esta técnica una vez que se someten a tratamientos térmicos y se pueda tener un material con estructura cristalina (trabajo a futuro).

Además en ambas gráficas se aprecian sumideros en la banda intrínseca del ZrO_2 justo donde el Er^{3+} presenta bandas de absorción, de tal forma que no se observa ninguna emisión del ion, sólo de la matriz. Estos sumideros corresponden a las transiciones que van del estado base $^4I_{15/2}$ a los niveles superiores $^4F_{5/2}$ (448 nm), $^4F_{7/2}$ (480 nm), $^2H_{11/2}$ (518 nm) y $^4F_{9/2}$ (660 nm). Este comportamiento se puede relacionar con procesos de transferencia y migración de energía; de la gráfica se infiere que existe un proceso de interacción radiativo entre la red vítrea y los iones de Er^{3+} , como resultado de una interacción óptica. La energía absorbida por el lantánido se libera en forma no radiativa por modos fonónicos en la matriz.

Cabe indicar que estas muestras dopadas se hicieron con catálisis para tener un mínimo de residuos orgánicos, como se hizo ver en las muestras de óxido de zirconio puro. Bajo las mismas condiciones de excitación se ha reportado previamente la emisión del tetraetilortosilicato (TEOS) de vidrios sol-gel, en la que se observa una banda de emisión ancha, localizada en la misma región del espectro electromagnético [128, 129], pero sin la estructura que se observan en nuestras muestras.

En las longitudes de onda 360 nm y 378 nm, el monolito tiene una emisión de baja intensidad en la región verde del espectro electromagnético, que es observable a simple vista como se presenta en la Figura 4.3.6.



Figura 4.3.6: Apariencia de la emisión del xerogel de $ZrO_2 : Er^{3+}$.

Para entender mejor lo que ocurre en este proceso y determinar la estructura del espectro de emisión del $ZrO_2 : Er^{3+}$, mostramos una comparación entre los espectros

de emisión del $ZrO_2 : Er^{3+}$ cuando es excitada en la región UV ($\lambda = 378$ nm) y el ZrO_2 con el espectro de absorción del $ZrO_2 : Er^{3+}$, como se presenta en la Figura 4.3.7. Por claridad incluimos el espectro de emisión del óxido de zirconio sin dopar (línea punteada) obtenido con una longitud de onda de excitación en 340 nm y se ajustó la intensidad de los espectros para el análisis cualitativo.

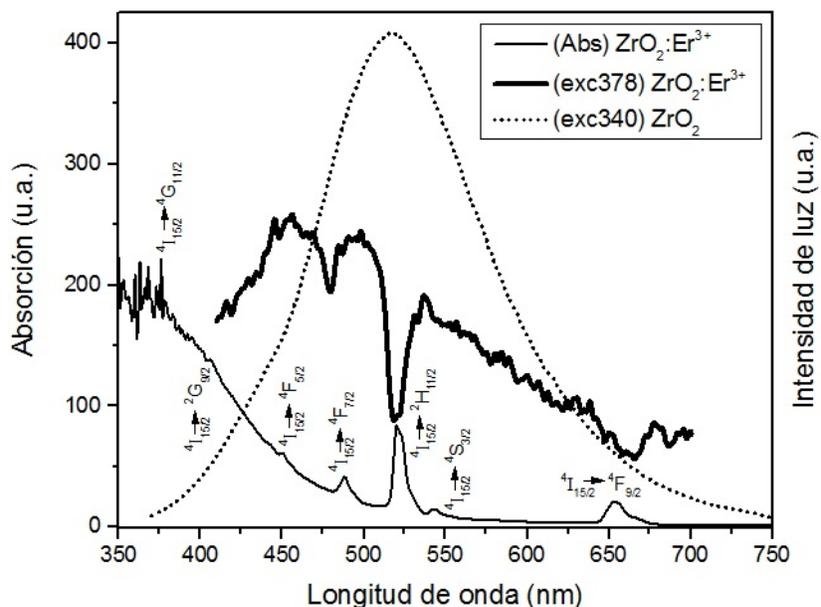


Figura 4.3.7: Comparación del espectro de absorción y emisión del $ZrO_2 : Er^{3+}$ al excitar en 378 nm, adjuntando la emisión del ZrO_2 excitando en 340 nm.

En esta figura observamos que existe una buena correlación entre los máximos de absorción de los iones de erbio (línea delgada) con los mínimos de la emisión intrínseca de la matriz del $ZrO_2 : Er^{3+}$ (línea gruesa) y viceversa. Este resultado es indicativo de un proceso de transferencia de energía radiativa entre la matriz vítrea y los iones de erbio presentes en el material.

Cabe mencionar que este espectro se obtuvo a una longitud de onda $\lambda = 378$ nm que es justo una de las bandas de absorción propias del erbio trivalente; sin embargo no se observa emisión alguna, sólo se ve la de la matriz con los huecos ya mencionados. Cuando emite el ZrO_2 , el erbio absorbe de esa emisión intrínseca y dado que no se observa emisión de los iones de Er^{3+} , regresan a su estado base a través de modos vibracionales de la red. En este sentido se ha reportado en la literatura que impurezas de lantánidos trivalentes en matrices vítreas, pueden presentar transiciones no radiativas

multifónicas de alta energía hacia el estado base [130, 131].

Espectro de excitación

Se tomaron los espectros de excitación con la finalidad de entender el comportamiento óptico del erbio en la matriz, nuevamente no se observaron las bandas de absorción del erbio aunque se tomaron los espectros en donde emite sólo la matriz y 653nm que corresponde a una transición del erbio $^4F_{9/2}$.

Los espectros de excitación fotoluminiscentes para el xerogel de $ZrO_2 : Er^{3+}$ con catálisis a una concentración de 0.7% mol de $ErCl_3$, son tomados a temperatura ambiente. Se utilizaron dos diferentes longitudes de onda de emisión para el monolito en análisis, estas fueron 575 nm y 653 nm.

El primer espectro de excitación para el $ZrO_2 : Er^{3+}$ se presenta en la Figura 4.3.8, el cual se hizo a una longitud de onda de emisión fija en $\lambda_{em} = 575 \text{ nm}$, es medido de 220 nm a 540 nm. La gráfica presenta tres sumideros en 472 nm, 485 nm y 523 nm que coinciden con las transiciones electrónicas de excitación $^4I_{13/2} \rightarrow ^2K_{15/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ y $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ del Er^{3+} , respectivamente. La presencia de sumideros en el espectro de excitación puede representar como un filtro de la luz de excitación en la matriz.

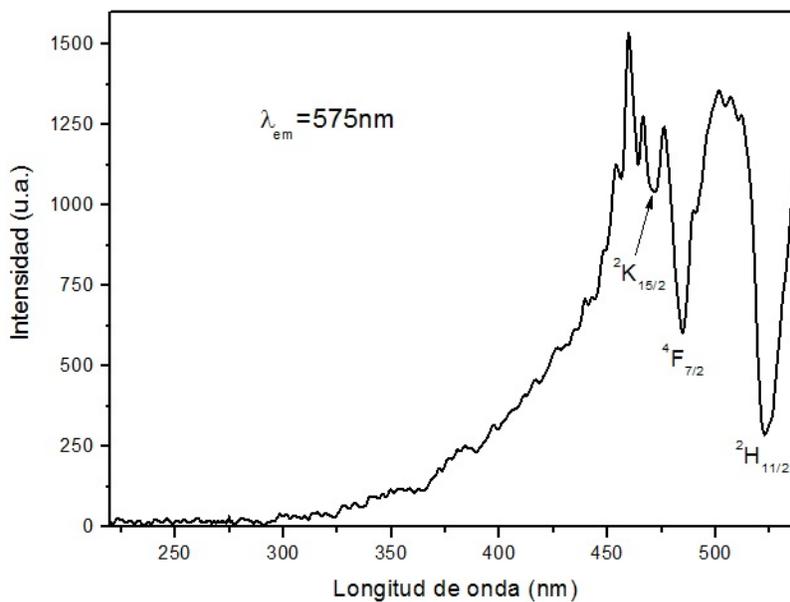


Figura 4.3.8: Espectro de excitación del xerogel de $ZrO_2 : Er^{3+}$ con una longitud de onda de emisión en 575 nm.

Se pueden observar huecos en 523 nm asociado a una de las bandas hipersensibles que corresponde a la transición ${}^2H_{11/2}$, y el hueco ubicado en 472 nm asociada a la transición ${}^2K_{15/2}$ del ion de erbio, esta transición no se observa en el espectro de absorción de la muestra de $ZrO_2 : Er^{3+}$.

El segundo espectro de excitación para la muestra dopada se realizó fijando la emisión en $\lambda_{em} = 653 \text{ nm}$, y monitoreando la excitación de 220 nm a 620 nm, como se observa en la Figura 4.3.9. La gráfica presenta cuatro huecos en 455 nm, 469 nm, 512 nm y 538 nm que corresponden a las transiciones electrónicas de excitación ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$, ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^2K_{15/2}$, ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ y ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ del ion Er^{3+} , respectivamente. Nuevamente, parece ser que los sumideros que aparecen justo donde el lantano absorbe son como filtros en el espectro de excitación de la matriz.

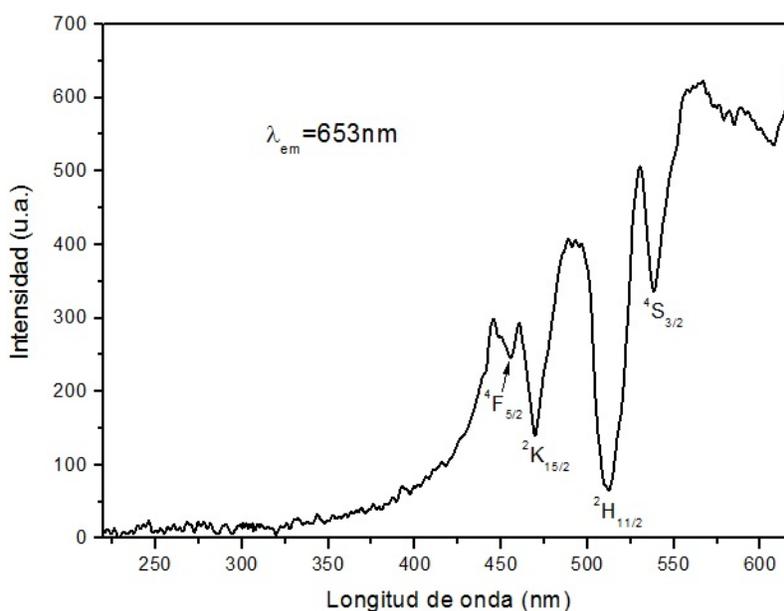


Figura 4.3.9: Espectro de excitación del xerogel de $ZrO_2 : Er^{3+}$ con una longitud de onda de emisión en 653 nm.

4.3.3. Estructura cristalina: difracción de rayos X

La estructura del xerogel de $ZrO_2 : Er^{3+}$ con catálisis a una concentración de 0.7%mol de $ErCl_3$, ha sido registrado a partir de la difracción de rayos X (XRD) en condiciones de ángulo rasante, donde las muestras fueron molidas y preparadas en polvo. Los barridos fueron en escala 2θ con intervalos de 0.03° y un tiempo de integración de

0.3 s en cada punto. En la Figura 4.3.10 se presenta el patrón de XRD, que ha mostrado una amplia dispersión difusa en ángulos inferiores, que es la característica de desorden estructural y por lo tanto confirma la naturaleza amorfa de los xerogeles preparados por el método sol-gel.

Con el método de síntesis descrito anteriormente se obtuvo una estructura vítrea (amorfo), es decir, se tiene una distribución azarosa de sus moléculas, cuyas propiedades físicas son idénticas en todas las direcciones, esto debido a que el ZrO_2 presenta estructuras definidas sólo cuando se le realiza tratamiento térmico [106]. Por otra parte, no se observó ninguna estructura cristalina por parte del $ErCl_3$ en el análisis de difracción de rayos X.

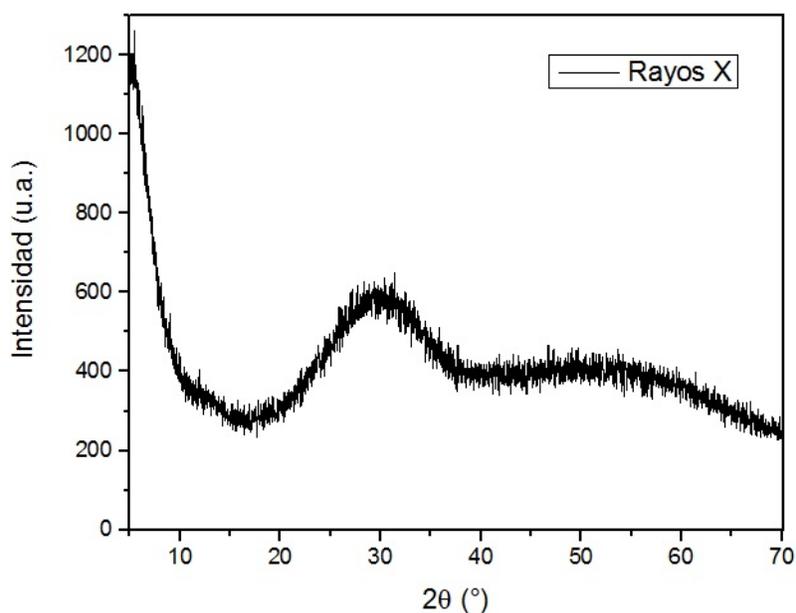


Figura 4.3.10: Patrón de difracción de rayos-X del $ZrO_2 : Er^{3+}$ en polvo.

4.3.4. Caracterización morfológica y química: Espectroscopia SEM/EDS

Los estudios de la caracterización morfológica se hicieron por microscopía electrónica de barrido (SEM) y la composición química con espectroscopia por dispersión de energía (EDS), para el xerogel de $ZrO_2 : Er^{3+}$ con catálisis ácida a una concentración de 0.7 % mol de $ErCl_3$ y sin tratamiento térmico. Sólo se necesitó un pequeño fragmento del

monolito para realizar los estudios.

Estos estudios son realizados con un haz de electrones a un voltaje de aceleración de 15 keV, suficiente para penetrar el material y excitar las moléculas de zirconio, oxígeno y erbio, en un vacío de $9.6 \times 10^{-5} Pa$. El haz barre la superficie de la muestra, generando un gran número de efectos, los cuales incluyen la emisión de electrones secundarios y retrodispersos de baja energía, que son recogidos por un detector de electrones para formar una imagen. De esta manera se hace un análisis de las formas de emisión, que proporcionan información acerca de la muestra.

La imagen del SEM para el $ZrO_2 : Er^{3+}$ se presenta en la Figura 4.3.11 con una magnificación de $90 \mu m$, en el que se muestra un análisis cualitativo de la superficie del xerogel, en la cual observamos un material que no presenta grandes poros, aunque sí irregularidades y fisuras a nivel μm .

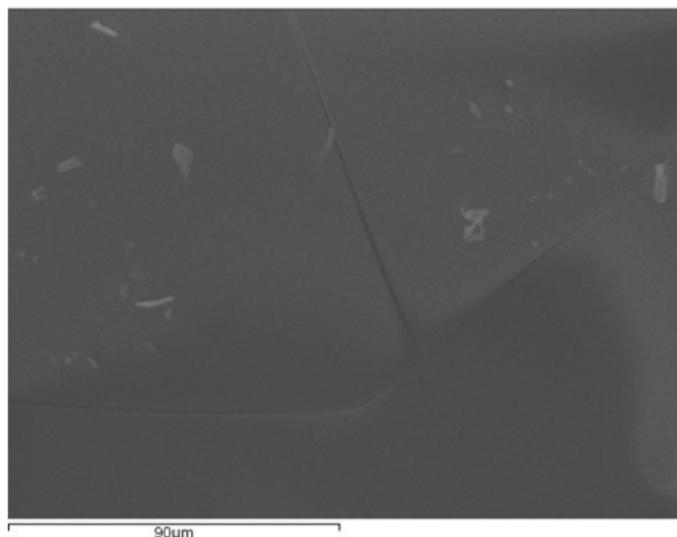


Figura 4.3.11: Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) para el xerogel de $ZrO_2 : Er^{3+}$.

El equipo nos proporciona un estudio de la composición química de nuestro xerogel, así como un análisis cualitativo de la distribución de todos los elementos, como se presenta en la Figuras 4.3.12, en el que se observa la distribución uniforme de átomos de carbono, oxígeno, zirconio, cloro y erbio, que están presentes en el material sintetizado, además nos muestra que la distribución de erbio es uniforme y sin cúmulos que pudieran afectar la medición de las propiedades ópticas, esto muestra que sólo tenemos átomos

de los reactivos utilizados sin tener impurezas no deseadas.

Los resultados revelaron que el xerogel se sintetiza homogéneamente al obtener un análisis de las soluciones sólidas. También se detectó la presencia de átomos de cloro (Cl) esto debido a nuestra impurificación de $ErCl_3$. Posteriormente se mostraran los espectros de EDS y se cuantifica la composición química para evaluar cuanto carbono (C) está presente en nuestro material.

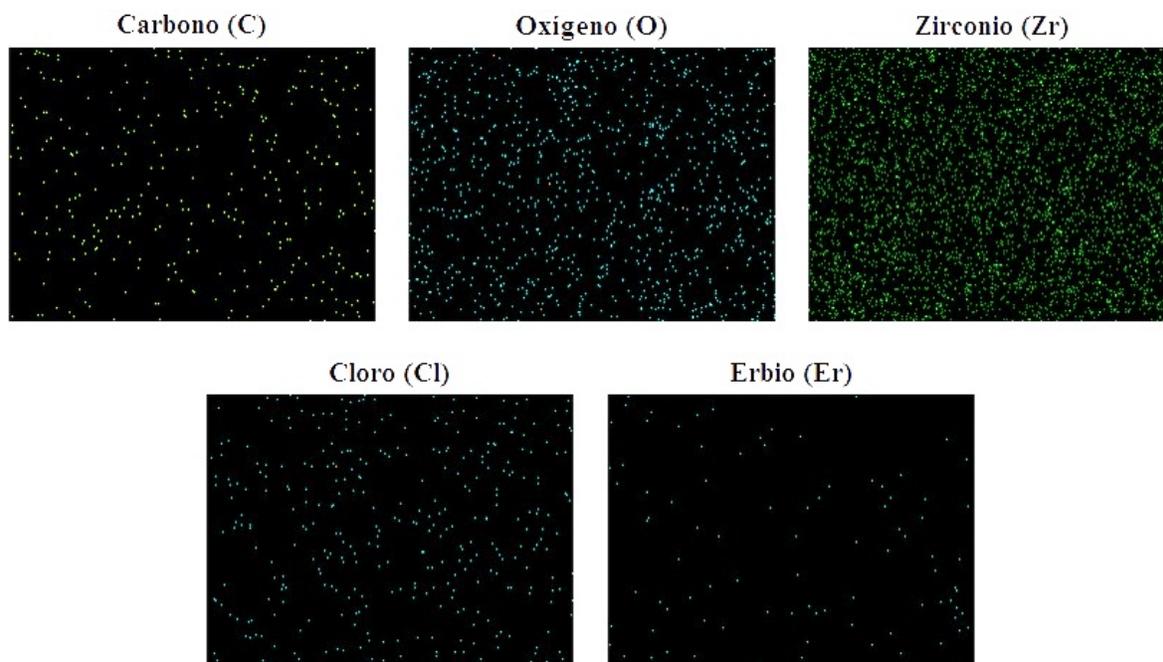


Figura 4.3.12: Imágenes de la microscopía electrónica de barrido (SEM) para átomos de carbono, oxígeno, zirconio, cloro y erbio para el xerogel de $ZrO_2 : Er^{3+}$.

Otro de los efectos generados por el haz de electrones que barre la muestra, son los rayos X característicos, por lo que el microscopio va acompañado de un detector de estado sólido de rayos X para el análisis de EDS.

Esta técnica nos permitió medir la intensidad de la emisión de rayos X característicos provenientes del xerogel, como función de la energía de los fotones, para identificar y cuantificar los porcentajes en peso de la concentración de cada elemento.

Se realizó un mapeo en cinco áreas diferentes para garantizar un mejor resultado porcentual en la composición química de la muestra bajo estudio, como se ve en la

Figura 4.3.13.

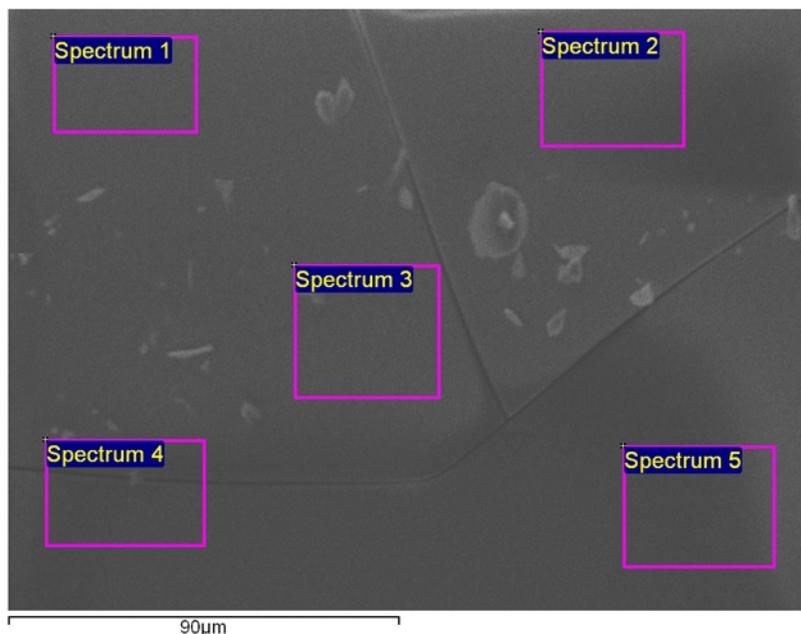


Figura 4.3.13: Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) para el xerogel de $ZrO_2 : Er^{3+}$ en cinco áreas distintas.

Se obtuvo el patrón de rayos X característico emitido por el sólido (espectro de EDS) en cada una de las regiones de análisis, el cual se muestra en la Figura 4.3.14 . En estos espectros de EDS se observa la emisión de rayos-X correspondiente a los elementos de C, O, Zr, Cl y Er como función de la energía de los fotones.

La banda localizada en 1.5 keV se debe a que las mediciones se hicieron sobre un soporte de aluminio y es la emisión de rayos-X correspondiente a éste elemento, por lo que se omitió en el análisis de conteo.

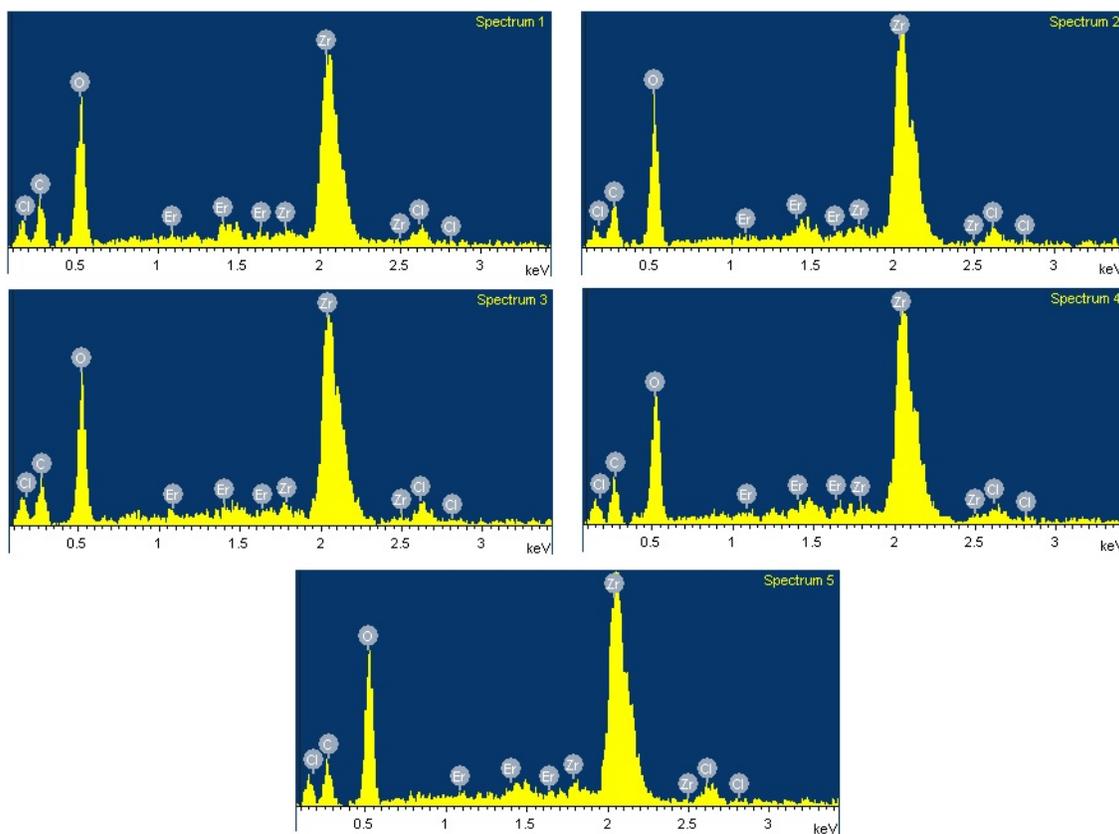


Figura 4.3.14: Espectros EDS de la muestra con catálisis de $ZrO_2 : Er^{3+}$.

Los estudios obtenidos son cuantitativos para realizar una estadística de las cantidades de cada elemento presentes en el material, como se observa en el Cuadro 4.5 , en el cual se presentan los datos en términos de porcentaje peso, junto con el promedio y su desviación estándar de los elementos que contiene la muestra. Estos resultados son de 19.75 ± 2.05 para carbono, 37.78 ± 1.51 para oxígeno, 38.16 ± 1.55 para zirconio, 1.72 ± 0.33 para cloro y 2.59 ± 1.41 para erbio, en porcentaje peso, respectivamente.

Nuevamente, el alto contenido de oxígeno en nuestras muestras puede deberse a la presencia de compuestos ($C - O$) y ($O - H$), como se mencionó anteriormente. Esto mismo está sucediendo con el porcentaje de carbono, ya que el elemento se encuentra en la muestra desde el inicio de la síntesis, y que se pretende eliminar con un tratamiento térmico. Por otra lado, se detectó la presencia de átomos de cloro (Cl) y de erbio (Er) en bajo porcentaje debido a la concentración de $ErCl_3$, lo que nos asegura tener iones de Er^{3+} incorporados en la matriz para fines prácticos de esta investigación.

	Carbono (C)	Oxígeno (O)	Zirconio (Zr)	Cloro (Cl)	Erbio (Er)	Total
Spectrum 1	20.68	37.09	35.66	1.71	4.87	100.00
Spectrum 2	17.76	37.59	39.86	1.75	3.04	100.00
Spectrum 3	18.48	39.41	38.06	2.01	2.03	100.00
Spectrum 4	22.88	35.73	38.74	1.18	1.48	100.00
Spectrum 5	18.94	39.10	38.47	1.94	1.55	100.00
Promedio % Peso	19.75	37.78	38.16	1.72	2.59	100.00
Desv. Estándar	2.05	1.51	1.55	0.33	1.41	

Cuadro 4.5: Estadística de la composición química del xerogel de $ZrO_2 : Er^{3+}$ en porcentaje peso.

Los resultados fueron satisfactorios al obtener todos los xerogeles en su forma de monolito en un tiempo de secado de 8 semanas. Estos monolitos tiene una apariencia sólida, transparente y homogéneo, cuyo volumen representa aproximadamente el 65 % del volumen de la solución líquida inicial, con un color amarillo claro como se observa en la Figura 4.2.1 que es debido a la presencia del propóxido de zirconio $Zr(OPr)_4$. Todo esto sin tener un tratamiento térmico.

En general los estudios se hicieron para caracterizar al material en fase sólida, como es todo un proceso de caracterización el tratamiento térmico se le va a dar dependiendo de la aplicación o del uso que se otorgue al material.

Los xerogeles que dieron mejor resultado fueron aquellas en que primero se mezclan el cloruro de erbio con el ácido clorhídrico más los solventes con acetilacetona, alcohol propílico y dimetilformamida, para después mezclar en el propóxido de zirconio. Además se observa que una mayor cantidad de cloruro de erbio genera una rápida gelificación de la muestra sin ser homogénea, mientras que una concentración menor genera materiales con las mismas características a la primera síntesis.

La muestra con 0.7 % mol de $ErCl_3$ del Cuadro 4.3, es la que presenta mejores resultados para la caracterización óptica de xerogeles de $ZrO_2 : Er^{3+}$.

Capítulo 5

Conclusiones y perspectivas

El ZrO_2 con y sin catálisis ácida presenta una banda ancha de absorción desde los 200 nm hasta los 450 nm, región en la que el material es ópticamente activo; mientras que, de los 450 nm a los 800 nm, el material no absorbe y su color es amarillo verdoso.

Los monolitos de ZrO_2 puros tienen una emisión intrínseca que consiste de una banda ancha que va desde los 400 nm hasta los 650 nm, en la región verde del espectro electromagnético. Cuando se le excita con una luz ultravioleta de longitud de onda 380 nm, el ZrO_2 emite una luz verde muy intensa que lo hace ver como un buen material ópticamente activo de gran potencial para aplicaciones en la tecnología óptica.

El uso de un catalizador en la síntesis de las muestras no sólo reduce tiempo de gelación sino que también se reduce la presencia de residuos orgánicos; diferencias que se perciben con los cálculos de los anchos de banda (FWHM).

Para la muestra sólida de $ZrO_2 : Er^{3+}$ se identifican las transiciones características del erbio en el espectro de absorción, que coinciden con las reportadas en la literatura y con las cuales se obtiene el diagrama de niveles de energía del Er^{3+} en la matriz del ZrO_2 .

En el espectro de emisión para la muestra $ZrO_2 : Er^{3+}$ con 0.7% mol de $ErCl_3$ se observa que el lantánido absorbe parte de la luz emitida por la matriz, justo en las posiciones de las bandas de absorción del lantánido trivalente. Esto muestra una evidencia la existencia de un mecanismo de transferencia de energía radiativa red \rightarrow Erbio, efecto que hasta donde conocemos no ha sido reportado previamente. Dado que no se observa emisión del erbio es posible que haya un mecanismo de relajación de tipo

fonónico, una posible solución a esto, sería la calcinación del material y alcanzar una estructura cristalina.

El material dopado es útil ópticamente, de acuerdo con lo discutido sobre los huecos en los espectros de emisión y excitación se puede usar como filtro de luz; es decir se puede ver la luz en aquellas frecuencias donde el lantánido no absorbe.

En cuanto a la estructura de los xerogeles de ZrO_2 y $ZrO_2 : Er^{3+}$, el análisis de los difractogramas de rayos X revela que los monolitos tiene una estructura prácticamente amorfa para los materiales sintetizados a temperatura ambiente. Los estudios por microscopia electrónica de barrido SEM/EDS revelaron que los materiales se sintetizan homogéneamente con morfologías similares, que confirma una distribución uniforme de todos los elementos que conforman a los monolitos. En estas mediciones se observa la incorporación de los iones de erbio en la matriz. La presencia de cloro significa que aún existe material orgánico afectando la estequiometría del óxido de zirconio, lo cual se piensa eliminar con un tratamiento térmico. Esta parte no se llevo a cabo en esta primera etapa del estudio, dado que se requiere determinar la temperatura a la cual se obtiene una fase cristalina del óxido de zirconio.

En este trabajo se pudo obtener de manera controlada la composición del material para obtener materiales homogéneos y transparentes; lo cual hace que el sol-gel sea un método viable para la formación de monolitos de ZrO_2 puros y dopados.

- Se obtuvieron monolitos transparentes de ZrO_2 con un secado a temperatura ambiente por 12 semanas.
- Se determinaron las relaciones molares de las componentes químicas que permitieron mezclar un catalizador a la matriz de óxido de zirconio utilizando ácido clorhídrico, en el que se obtuvieron xerogeles transparentes con un secado a temperatura ambiente por 8 semanas, y con la reducción de material orgánico.
- Usando una concentración de HCl de 0.3 ml se logró incorporar a la matriz de óxido de zirconio iones de erbio trivalente, con un secado a temperatura ambiente de 8 semanas.

Perspectivas:

- Determinar las temperaturas a las cuales es posible eliminar los materiales orgánicos y de ser posible obtener una estructura cristalina del material. Con la finalidad de optimizar las propiedades ópticas del material.
- Se evaluara al ZrO_2 para ser utilizado como detector de radiación UV y/o como protector de radiación.
- El aspecto más importante del monolito de $ZrO_2 : Er^{3+}$ es su comportamiento de interacción no radiativa Erblio \rightarrow red en el espectro de emisión, probablemente debido a que se obtiene una mezcla de fase amorfa, esta propiedad física se pretende perder cuando el sólido tenga un tratamiento térmico a altas temperaturas, para obtener un material cristalino.
- Medir otras propiedades del material para evaluar otras posibles aplicaciones como la medición de índices de refracción y estudios de termoluminiscencia para su aplicación como dosímetros.

Capítulo 6

Bibliografía

- [1] Reza Pournajaf, S. A. Hassanzadeh-Tabrizi. *J Sol-Gel Sci Technol*, 75, (2015), pp. 360–365.
- [2] Rajababu Chintaparty, Bhavani Palagiri, Ramamanohar Reddy Nagireddy, Venkata subba Reddy Immareddy, Madhuri W. *Mater. Letters*, 161, (2015), pp. 770–773.
- [3] Kun Tang, Shulin Gu, Jiagao Liu, Jiandong Ye, Shunming Zhu, Youdou Zheng. *J. Alloy. Compd.*, 653, (2015), pp. 643-648.
- [4] Ruta Stankeviciute, Arturas Zalga. *J Therm Anal Calorim*, 118, (2014), pp. 925–935.
- [5] Y. Zhou, S. S. Wang, H. L. Liu, Y. L. Lam, Y. C. Chan, and C. H. Kam, *EEE J.*, 8, (1996), p. 109.
- [6] L. Lee and D. S. Tsai, *J. Mater. Sci. Lett.*, 13, (1994), p. 615.
- [7] S. Biswal, S. P. O'Connor and S. R. Bowman, *Appl. Opt.*, 44, (2005), p. 3093.
- [8] E. A. Falcao, A. Steimacher, A.N. Medina, J.R.D. Perreira, A.C. Bento, M.L. Baesso, C.M.R. Remédios and J.M. Sasaki. *J. Phys. IV France*, 125, (2005), p. 391.
- [9] S. Taminuizu, T. Suzuki, M. Shiiki, C. Okazaki. Ithaca, Nueva York, USA, 9, (2001), p. 393.
- [10] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. R. Duarte, A. M. Neto, and L. C. M. Mirandaa, J. A. Sampaio and T. Catunda, S. Gama and F. C. G. Gandra, *J. Appl Phys.*, 85, (1999), p. 8112.

- [11] Silva K. C., Sakai O. A., Steimacher A., J. of Appl. Phys., 7, (2007), p. 102.
- [12] J. M. Fernandez Navarro, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 28 (1989) 6, p. 449-459.
- [13] Isobe, H., Kaneko, K., Porous silica particles prepared from silicon tetrachloride using ultrasonic spray method. J. Colloid Interf. Sci., 212 (1999) 234-241.
- [14] Yoshida, K., Tanagawa, M., Kamada, K., Hatada, R., Bada, K., y col., Silica coatings formed on nobel dental casting alloy by the sol-gel dipping process. J. Biomed. Mater. Res., 46 (1999) 221-227.
- [15] Cho, S.B., Nakanishi, K., Kokubo, T., Soga, N., Ohtsuki, C., y col., Dependence of apatite formation on silica gel on its structure: effect of heat treatment. J. Am. Ceram. Soc., 78 (1995) 1769-1774.
- [16] Sakka, S., Yoko, T., Fibers from gels. J. Non-Cryst. Solids, 147 (1992) 394-403.
- [17] F. Belleville, H.G. Floch SPIE 1758 Sol-gel Optics 43-47, (1992).
- [18] H. Dislich and P. Hinz, J. Non Cryst. Solids, 48, pp 11 (1982).
- [19] H. Schroeder and G. Gliemeroth, U. S. Patent 3,597, 252; August 3, (1971).
- [20] Anne P. Thorne, Spectrophysics, Chapman and Hall, Londres, second ed., 1988.
- [21] C. Clifford y J. H. Schulman, Luminescence in Solids, vol. 5, Academic Press, Solid State Physics, 1957.
- [22] B. Di Bartolo, Optical Interactions in Solids, Wordl Scientific, 2a. ed., USA, 2010.
- [23] L. I. Schiff, Quantum Mechanics, McGraw Hill, 3a. Ed., Nueva York, 1968.
- [24] D. J. Griffiths, Introduction to Quantum Mechanics, Person Prentice Hall, 2da. Ed., USA, 2005.
- [25] J. D. Jackson, Classical Electrodynamics, John Wiley & Sons, 3a. Ed., USA, 1999.
- [26] Brian G. Wybourne, *Spectroscopic properties of rare earths*, Wiley - Interscience Publication, John Wiley and Sons Inc., New York, London, Sydney, 1965.

- [27] G. H Dieke, *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*, John Wiley & Sons, USA, 1968.
- [28] Boyn, R., *4f-4f Luminescence of rare-earth centers in II-VI compounds*. Phys. Status Solidi B, 148, (1988), p. 11.
- [29] W. T. Carnall, G. L. Goodman, k. Rajnak, R. S. Rana, J. Chem. Phys, 90, (1989), pp. 3443- 3457.
- [30] Shionoya, S., ed. Phosphor handbook. *Laser and optical science and technology*. CRC Press: Boca Raton, FL. 921. second ed. 1999.
- [31] T. Gregorkiewicz and J.M. Lange, MRS Bulletin, 24, (1999), pp. 27-31.
- [32] M.E. Fragrli, G. Compagni, A. Licciardeilo, O. Pugiish, J. of pol. Sci., 36, (1998), p. 655.
- [33] Qijin zhpng, J. of Pol. Science, B:PoL Phys., 35, (1997), pp. 101-106.
- [34] U. Lemmer, A. Ochse, M. Deussen, R. E Mahrt, E. O. Gobel, H. Bassler, P. Haring Bolivar, G. - Wegmann, H. Kun, Synthetic Metals, 78, (1996), pp. 289-293.
- [35] P. Rajagopatan, A.T. Tsaisas and W.M. Risen Jr., J. Polym Science, 34, (1996), p. 151.
- [36] Q. J. Zhmg, P. Wang, X. F. Sun, Y. Zhai, P. Dai, AppL Phys. Len. 72, (1998), p. 407.
- [37] N. A. Bakr, A. F. Mansour, M. Hammn, J. ofpol Sci., 74, (1999), pp. 3316-3323.
- [38] Jianrong Feng, Mitchell A. W i d , Alex Siemiucnik, J. ofpol. Sci., 36, (1998), p. 1115.
- [39] G. H. Dike, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Jhon Wiley Sons, 1^a. Ed., USA, 1968, pp. 53-54.
- [40] S. Hüfner, *Optical Spectral of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press, 1a Ed., New York, 1978, pp.14-15.

- [41] Vetrone, F., J.C. Boyer, J. A. Capobianco, A. Speghini, and M. Bettinelli. *J. Phys. Chem. B*, 107, (2003), pp. 10747-10752.
- [42] Hinojosa, S., O. Barbosa-Garcia, M. A. Meneses-Nava, J. L. Maldonado, E. de la Rosa-Cruz, and G. Ramos-Ortiz. *Opt. Mater.*, 27, (2005), pp. 1839-1844.
- [43] Vetrone, F., J. C. Boyer, J. A. Capobianco, A. Speghini, and M. Bettinelli. *J. Appl. Phys.*, 96, (2004), pp. 661-667.
- [44] Graeve, O. A. and J. O. Corral. *Opt. Mater.*, 29, (2006), pp. 24-30.
- [45] Lianhua Tian and S. I. Mho. *J. Lumin.*, 122, (2007), pp. 99-103.
- [46] De la Rosa Cruz, E., L. A. Diaz Torres, P. Salas, R. A. Rodriguez, G. A. Kumar, M. A. Meneses, J. F. Mosino, J. M. Hernandez, and O. Barbosa Garcia. *J. Appl. Phys.*, 94, (2003) pp. 3509-3515.
- [47] Patra, A., S. Saha, M. Alencar, N. Rakov, and G. S. Maciel. *Chem. Phys. Lett.*, 407, (2005), pp. 477-481.
- [48] Maciel, G.S. and A. Patra. *J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys.*, 21, (2004), p. 681-684.
- [49] Moon, B. K., I.M. Kwon, J. H. Jeong, C. S. Kim, S. S. Yi, P. S. Kim, H. Choi, and J. H. Kim. *J. Lumin.*, 122, (2007), pp. 855-857.
- [50] Qin, G., J. Lu, J. F. Bisson, Y. Feng, K. I. Ueda, H. Yagi, and T. Yanagitani. *Solid State Commun.*, 132, (2004), pp. 103-106.
- [51] De, G., Qin, J. Zhang, Y. Wang, C. Cao, and Y. Cui. *J. Lumin.*, 119, (2006) pp. 258-263.
- [52] Patra, A., P. Ghosh, P. S. Chowdhury, M. Alencar, B. W. Lozano, N. Rakov, and G. S. Maciel. *J. Phys. Chem. B*, 109, (2005), pp. 10142-10146.
- [53] Patra, A., C. S. Friend, R. Kapoor, and P. N. Prasad. *J. Phys. Chem. B*, 106, (2002), pp. 1909-1912.
- [54] Speghini, a., M Bettinelli, P. Riello, S. Bucella, and A. Benedetti. *J. Mater. Res.*, 20, (2005), pp. 2780-2791.

- [55] Diaz Torres, L. A., E. De la Rosa Cruz, P. Salas, and C. Angeles Chavez. J. Phys D-Appl. Phys., 37, (2004), pp. 2489-2495.
- [56] E. De la Rosa, P. Salas, H. Desirena, C. Angels, and R. A. Rodriguez. Appl. Phys. Lett., 87, (2005), pp.1-3.
- [57] E. De la Rosa, P. Salas, L. A. Diaz Torres, A. Martinez, and C. Angeles. J. Nanosci. Nanotechnol., 5, (2005.), pp. 1480-1486.
- [58] J. J. Ebelmen, Justus Liebigs Ann., Chem. 57, (1846), p. 331.
- [59] W. Geffcken and E. Berger, Deutsches Reichspatent, German Patent 746, (1939), p. 411.
- [60] D. M. Roy and R. Roy, American Mineralogist, 40, (1955), p. 147.
- [61] A. J. Ikushima, Journal of Non-Crystalline Solids, 178, (1994), pp 1-8.
- [62] J. Livage, M. Henry, and C. Sánchez., Prog. Solid. St. Chem., 18, (1988), p. 259.
- [63] C. J Brinker, and G. Scherer, *Sol-Gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press Inc., New York, 1990.
- [64] G. Carturan, V. Gottardi and M. Grazizni, J. of Non Crystalline Solids, 29, (1978), p. 41 .
- [65] D. P. Partlow and B. E. Yoldas, J. of Non Crystalline Solids, 46, (1984), p. 153.
- [66] T. López y A. Romero, “El proceso sol-gel”, Universidad Autónoma Metropolitana, No. 6, Mayo-Agosto (1992).
- [67] K. C. Chen, T. Tsuchiya, and J. D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids 81, (1986), p. 227.
- [68] J. C. Debsikdar, J. Non-Cryst. Solids 86, (1986), p. 241.
- [69] D. R. Ulrich, Amer. Ceram. Soc Bull, 64 , (1985), p. 1444.
- [70] Gómez, R., López, T., Bokhimi, X., Muñoz, E., Boldú, J. L., J. Catal., 181, (1999), p. 285.

- [71] Suh, D. J., Park, T. J., J. Chem. Mat., 8, (1996), p. 509.
- [72] Z. A. C. Scnepp, R. Gonzales-McQuire, S. Mann, Adv. Mater., 18, (2006), pp.1869-1872 .
- [73] M. R. Palomino Merino, *Propiedades ópticas de películas compósitos $TiO_2:Co^{2+}$, $TiO_2:Er^{3+}$ y $TiO_2:Eu^{3+}$ crecidas mediante Sol-Gel*. Tesis de doctorado. UAM-I. Enero 2003.
- [74] P. Bosch Giral, J. F. García de la Banda, J. Pérez Pariente, M. Toural Quiroga. *Protagonistas de la química en España: los orígenes de la catálisis*, CSIC, España Madrid, 2010.
- [75] Atkins, P. W., de Paula, J. *Química Física*, 8ª edición, Ed. Médica Panamericana, Madrid, 2008.
- [76] Levine, I. N. *Fisicoquímica*, 5ª edición, vol. 2, McGraw Hill, Madrid, 2004.
- [77] Laidler, K. J. *Chemical Kinetics*, 3rd edition, Harper & Row, Publishers, New York, 1987.
- [78] Bertrán-Rusca, J.; Núñez-Delgado, *Química Física*, vol. 2, Ed. Ariel, Barcelona, 2002.
- [79] H. Dupont Durst, George W. Gokel, *Química orgánica experimental*, Ed. Reverte, Barcelona, España, 1985.
- [80] María Luisa Ojeda Martínez, *Nanomateriales mesoporosos tipo MCM-41, SBA-15 y SBA- 16 obtenidos por Métodos Sol-Gel de Autoensamblaje: Aspectos texturales y mecanismo de formación por sondas espectroscópicas*. Tesis de doctorado en ciencias, UAMI, 2005.
- [81] R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, J. Am. Chem. Soc. 72, (1950), p. 1605.
- [82] W. Estrada, J. Solís, J. Rodríguez, *Materiales basados en recubrimientos delgados de óxidos metálicos para el control ambiental y un uso eficiente de la energía*, Guzlop, Lima-Perú, 2012.

- [83] C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer, Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, 1990.
- [84] L. L. Hench and D. R. Ulrich, Ultrastructure processing of ceramics, glasses, and composites, John Wiley and Sons, Inc. 1984.
- [85] Rebeca Sosa Fonseca, Propiedades ópticas de iones metálicos trivalentes del grupo de las tierras raras incorporados en sólidos cristalinos y amorfos, Tesis de doctorado en ciencias, UAMI, 2002.
- [86] B. D. Cullity, S.R. stock, Elements of X-Ray Diffraction, Prentice Hall, New Jersey, USA, 2001.
- [87] B. D. Cullity, Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley, 2nd edition, Reading, 1978.
- [88] C. P. Poole y F. J. Owens, Introducción a la Nanotecnología, Ed. Reverté, España, 2007.
- [89] Z. W. Zhao, B. K. Tay, G. Q. Yu and S. P. Lau, J. Phys., Cond. Matt. 15, (2003), pp. 7707-7715.
- [90] B. D. Cullity, in Elements of X-ray Difraccion, 2nd ed., Addison-Wesley, Reading, Mass. 1978, p. 284.
- [91] Harrison H. D. E., McLamed N. T. and Subbarao E. C., J. Electrochem. Soc. 23, (1962), p. 110.
- [92] Mcleod H. A., Thin Film Optical Filters 2nd ed., (Bristol: Hilger), 1986, p. 519.
- [93] J. Azorín Nieto, Rev. Int. Contam. Ambient. 21 (Supl. 1) 2005, pp. 97-100.
- [94] Kalpakjian, S., Schmid, S.R., "Manufactura, ingeniería y tecnología", Pearson education, 4a ed. México, 2002.
- [95] Restrepo G, Marín JM, Rios L, Mejía MI, Macías M, et al. Dyna. Rev. Fac. Nac. Minas, 73, (2006), p. 67.

- [96] Holleman-Wiberg's, Inorganic Chemistry, Nils Wiberg. Edition 34th, Alemania, 1995.
- [97] Turnbull, D. Under what conditions can a glass be formed? *Contemp. Phys.* 10, (1969), pp. 473-488.
- [98] M. Barrera Salgado, M. Chávez Granados, A. M. Soto Estrada, C. Velásquez Ordóñez, M. A. García Sánchez, L. Olvera Tenorio, T. Rivera Montalvo. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 09340 México, D.F.
- [99] E. Salas Bañales. *Macrociclos tetrapirrolicos atrapados o unidos a xerogels de óxido de zirconio*. Tesis de maestría en química. UAM-I. Octubre 2012.
- [100] De G., Catterjee A., Ganguli D., *J. Mater. Sci. Lett.* 9, (1990), p. 845.
- [101] Y. C. Yang, J. R. Ward, R. P. Seiders, *Inorg. Chem.*, 24, (1985), p. 1765.
- [102] Antonio Ferrer Soria, Física nuclear y de partículas, 3ª edición Universidad de Valencia, 2015.
- [103] E. De la Rosa-Cruz, L. A. Diaz-Torres, P. Salas, V. M. Castaño, J. M. Hernández, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 34, (2001), pp. 83-86.
- [104] G. Ehrhart, B. Capoen, O. Robbe, F. Beclin, Ph. Boy, S. Turrell, M. Bouazaoui. *Optic. Mat.* 30, (2008), pp. 1595-1602.
- [105] Takeshi Otsuka, Yoshiki Chujo, *J. Mater. Chem.*, 20, (2010), pp. 10688-10695.
- [106] Gloria Restrepo, Juan M. Marín, Luis Rios, M. Isabel Mejía, Manuel Macías, José A. Navío, *ISSN*, 150, (2006), pp. 67-74.
- [107] A. T. Bell, The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis; *Science*, 299, (2003), pp.1688-1691.
- [108] H. H. Kung and M. C. Kung, *Appl. Catal. A*, 246, (2003), pp. 193-196.
- [109] D. R. Rolison, Catalytic nanoarchitectures - The importance of nothing and the unimportance of periodicity; *Science*, 299, (2003), pp. 1698-702.

- [110] M. Sano, A. Kamino, J. Okamura, and S. Shinkai, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 41, (2001), pp. 49-52.
- [111] S. Jiang, T. Luo, B. C. Hwang, G. Nunzi-Conti, M. Myers, D. Rhonehouse, S. Honkane, N. Peyghambarian. *Opt. Eng.* 37, (1998), p. 3282.
- [112] Taccheo S., Laparta P., and Svelto O. *Appl. Phys. Lett.* 68, (1996), p. 2621.
- [113] K. Binneams, R. Van Deun, C. Görrler-Walrand, J. L. Adam, *J. Non-Cryst. Sol.* 238, (1998), pp. 11-29.
- [114] Daqin Chen, Yuansheng Wang, Yunlong Yu, En Ma, Lihua Zhou, *J. Solid State. Chem.* 179, (2006), pp. 532-537.
- [115] S. Tanabe, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 259 (1999), pp. 1-9.
- [116] S. A López Rivera, J. Martina, A. Flórez, V. Balassone, *J. Lumin.* 106, (2004), pp. 291-299.
- [117] C. Urlacher, J. Dumas, J. Serughetti, J. Mugnier, M. Muñoz; *J. Sol-gel Science and Tech.*, 8, (1997), p. 999.
- [118] B. Savoini, J. E. Muñoz Santiuste, R. Gonzalez. *Phys. Rev.*, B, 56, (1997), p. 5856.
- [119] F. Ramos Brito, C. Alejo Armenta, M. García Hipólito, E. Camarillo, J. Hernández, H. Murrieta, C. Falcony, *Opt. Mater.*, 30, (2008), p. 1840.
- [120] D. H. Cho, M. Mizuhata, S. Deki, *J. Ceram. Soc. Japan*, 115, (2007), p. 608.
- [121] J. Ovenstone, R. Withnall, J. Silver, *J. Mater. Res.*, 23, (2008), p. 1854.
- [122] S. Lange, I. Sildos, M. Hartmanova, J. Aarik, V. Kiisk, *J. Non-Cryst. Solids.*, 354, (2008), p. 4380.
- [123] L. A. Gómez, G. S. Maciel, C. B. de Araújo, A. Patra, *J. Appl. Phys.*, 103, (2008), p. 053507.
- [124] R. Sosa, I. Földvári, A. Watterich, A. Muñoz, R. S. Maillard, G. Kungel, *J. Lumin.*, 111, (2005), pp. 25-35.

- [125] S. Arunkumar, K. Marimuthu, *J. Alloys Comp.*, 627, (2015), pp. 54-68.
- [126] Elkin M. Ulloa, Ancízar Flórez, R. Cabanzo, J. Valdivieso, *Rev. Latin Am. Metal. Mater.*, S1, 1, (2009), pp. 403-415.
- [127] L. A. Diaz-Torres, O. Meza, D. Solis, P. Salas, E. De la Rosa, *Opt. Laser. Engin.*, 49, (2011), pp. 703-708.
- [128] M. Shafer, V. Casta Ro, W. Krokow, R. Figat and G. Ruben, *Mater Rex Sot. Symp. Procc.*, 73, (1986), p. 331.
- [129] J. García, M. A. Mondragón, C. Tellez, S. A. Campero, V. M. Castano, *Mater. Chem. Phys.*, 41, (1995), p. 15.
- [130] F. Durville, E. G. Behrens and R. C. Powell, *Phys. B* 34, (1986), p. 4213.
- [131] E. G. Behrens, R. C. Powell, D. H. Blackburn and D. C. Cranmer, *J. Chem. Phys.* 98, (1993), p. 6083.

Presentaciones del trabajo

Los resultados científicos fueron presentados y discutidos en congresos internacionales.

Congresos

“VII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum”. Octubre 2014.

El trabajo fue expuesto en presentación Oral, se adjunta la constancia obtenida.

“7° Congreso Internacional de Ingeniería Física”. Noviembre 2014.

El trabajo fue presentado en Poster, se adjunta la constancia así como el cartel exhibido.

“VII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum”. Septiembre 2015.

El trabajo fue presentado en Poster, se adjunta la constancia así como el cartel exhibido.

“XV International Symposium on Solid State Dosimetry”. Septiembre 2015.

El trabajo fue expuesto en presentación Oral, se adjunta la constancia obtenida.



VII International Conference on Surfaces,
Materials and Vacuum
October 6 - 10, 2014
Ensenada, Baja California

**Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología
de Superficies y Materiales**

The Conference Organizing Committee certifies that

Raúl Gutiérrez Enriquez, Rebeca Sosa Fonseca
presented the following oral contribution

192- SGE

"Synthesis and Characterization of ZrO₂ Pure and Doped
with Er³⁺ Ions by sol-gel Method"

Dra. Claudia Mendoza Barrera
President SMCTSM



Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

Azacapotzalco

Otorga el presente

Reconocimiento

a: **R. Gutiérrez Enríquez**

Por su destacada participación en la presentación del trabajo

Optical characterization of ZrO₂ monolith with Er³⁺ ions incorporated by sol-gel method

en el marco del 7 Congreso Internacional de Ingeniería Física organizado por la División de Ciencias Básicas e Ingeniería del 24 al 28 de noviembre del 2014.

México, D.F., a 26 de noviembre de 2014

Dr. Luis Enrique Noreña Franco
Director
División de Ciencias Básicas e Ingeniería



R. Gutiérrez Rodríguez¹, M. A. Gutiérrez-Sánchez¹ y R. Sosa-Fernández¹
¹ Dpto. Física, Universidad Autónoma de Tampoco, Tampoco, P. O. Box 22-214, 23010 Tampoco, D. F.
 rdg@uata.mx; mag@uata.mx; rsof@uata.mx



Abstract

Sol-gel is a soft method of chemistry that left synthesized materials with high purity and a good control of the composition of the samples. It is important to design materials with optical properties because of its technologies applications in several optoelectronic devices. In this research we present the optical properties of ZrO₂ doped with Er³⁺ ions prepared by sol-gel method in a monolith. The characterization of this ion was investigated by absorption, emission and excitation of spectra with concentrations of ZrO₂:Er³⁺ (0.5%mol). It was measured at room temperature, respectively. The characteristic lines of Er³⁺ ions can be observed in ZrO₂:Er³⁺, they can be also used to make the diagram levels. The principal transitions of absorption observed are ⁴F_{3/2}→⁴G_{11/2, ⁴F_{3/2}→⁴G_{9/2, ⁴F_{3/2}→⁴F_{5/2, ⁴F_{3/2}→⁴F_{7/2, ⁴F_{3/2}→⁴H_{11/2, ⁴F_{3/2}→⁴H_{9/2, ⁴F_{3/2}→⁴H_{8/2, ⁴F_{3/2}→⁴F_{5/2. In order to get more information we take the EDS analysis to confirm the composition in our samples, too. These data of the ZrO₂:Er³⁺ are presented and discussed.}}}}}}}}

Liquid phase

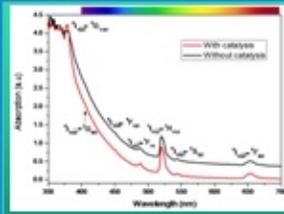


Figure 1. Absorption spectra of ZrO₂:Er³⁺ in liquid phase. With catalyst and without catalyst of HCl.

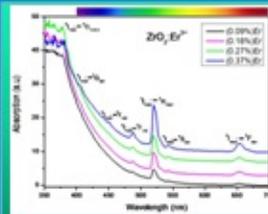


Figure 2. Absorption spectra of ZrO₂:Er³⁺ in liquid phase.

Wavelength (nm)	0.05% Er ³⁺	0.1% Er ³⁺	0.15% Er ³⁺
330	13.274	18.416	19.201
380	18.416	20.460	22.173
480	20.460	24.630	28.403
520	22.173	24.630	28.403
590	24.630	28.403	28.403
650	28.403	28.403	28.403

Table 1. Shows the typical transitions of Er³⁺ ion.



Aspects in ZrO₂:Er³⁺ gel as concentration of the solution prepared by the sol-gel.

Table 2. Concentration of prepared samples without acid catalyst (HCl).

Concentration	0.05%	0.1%	0.15%	0.2%	0.25%	0.3%	0.35%	0.4%
Material	Transparent and resistant							

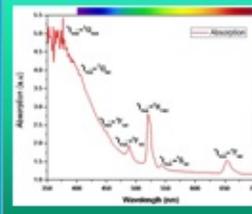
Table 3. Concentration of prepared samples with acid catalyst (0.1 M of HCl).

Concentration	0.05%	0.1%	0.15%	0.2%	0.25%	0.3%	0.35%	0.4%
Material	Transparent and resistant							

Table 4. Monolith with different concentrations of erbium chloride (ErCl₃).

Concentration	Transparency
0	Transparent and resistant
R	Transparent and breakable
S	Transparent and breakable
T	Transparent and resistant

Solid phase



Wavelength (nm)	0.05% Er ³⁺	0.1% Er ³⁺	0.15% Er ³⁺
330	13.274	18.416	19.201
380	18.416	20.460	22.173
480	20.460	24.630	28.403
520	22.173	24.630	28.403
590	24.630	28.403	28.403
650	28.403	28.403	28.403

Figure 3. Absorption spectra of ZrO₂:Er³⁺ monolith. It is shown the absorption transitions of the Er³⁺ ion in 322 nm in 100 nm steps.

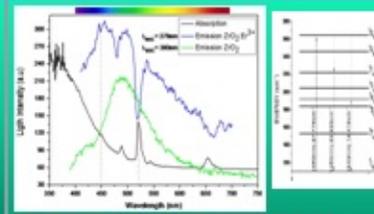
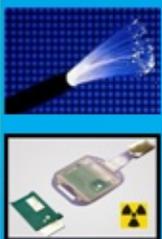


Figure 4. Both the absorption spectra in ZrO₂:Er³⁺ and emission spectra of the ZrO₂:Er³⁺ in various concentrations. Both of the portions of the absorption transitions of the Er³⁺ ion are the optical transition.



Conclusions

High quality optical ZrO₂:Er³⁺ monoliths were synthesized by sol-gel method. The absorption bands of these ions were more intense with increasing dopant concentration. The optical characteristics of the Er³⁺ ion were in agreement with the literature and it is made the diagram level of this ion in ZrO₂.

The green emission of the host is modified by the absorption lines of Er³⁺ ions, this means that the optical properties of the doped samples of ZrO₂ shown an evidence for an active mechanism of radiative energy transfer between the host and the Er³⁺ ions has been identified.

Bibliography

- [1] Kappelman, S., Schmid, S.R., "Manufactura, ingeniería y tecnología", Pearson education, México, 2002, p.206.
- [2] Resnago G., Mann JM, Rios L, Mejía M, Medina M, et al. Dyna. Rev. Pac. Pac. Nimes, 73 (2006) 87.
- [3] Holleman-Wiberg's Inorganic Chemistry, Nils Wiberg, Edition 34th 1995, Alemania
- [4] S. Sales Sañudo, Tetraglycidic macrocycles trapped or joined in zirconium oxide aerogel. Master's thesis in chemistry, UAM.
- [5] Ward, D.A., Ko, S.M., Chem. Mat. 5 (1993) 265
- [6] López, T., Navarro, J., Gómez, R., Novaro, G., Figueroa, F., et al., Appl. Catal. A, 125 (1995) 217.



*VIII International Conference on Surfaces,
Materials and Vacuum
September 21 -25, 2015
Puebla, Puebla*

**Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología
de Superficies y Materiales**

The Conference Organizing Committee certifies that

Raúl Gutiérrez Enríquez, Rebeca Sosa Fonseca, Alma
Mireya Arrieta Castañeda, Miguel Ángel García Sánchez

presented the following poster contribution

177- SGE

"Study by EDS and X- ray of ZrO₂ pure and doped with
trivalent erbium, synthesized by the Sol- gel technique"

Dr. Juan Hernández Rosas
President SMCTSM

Study by EDS and X-ray of ZrO_2 pure and doped with trivalent erbium, synthesized by the Sol-gel technique.

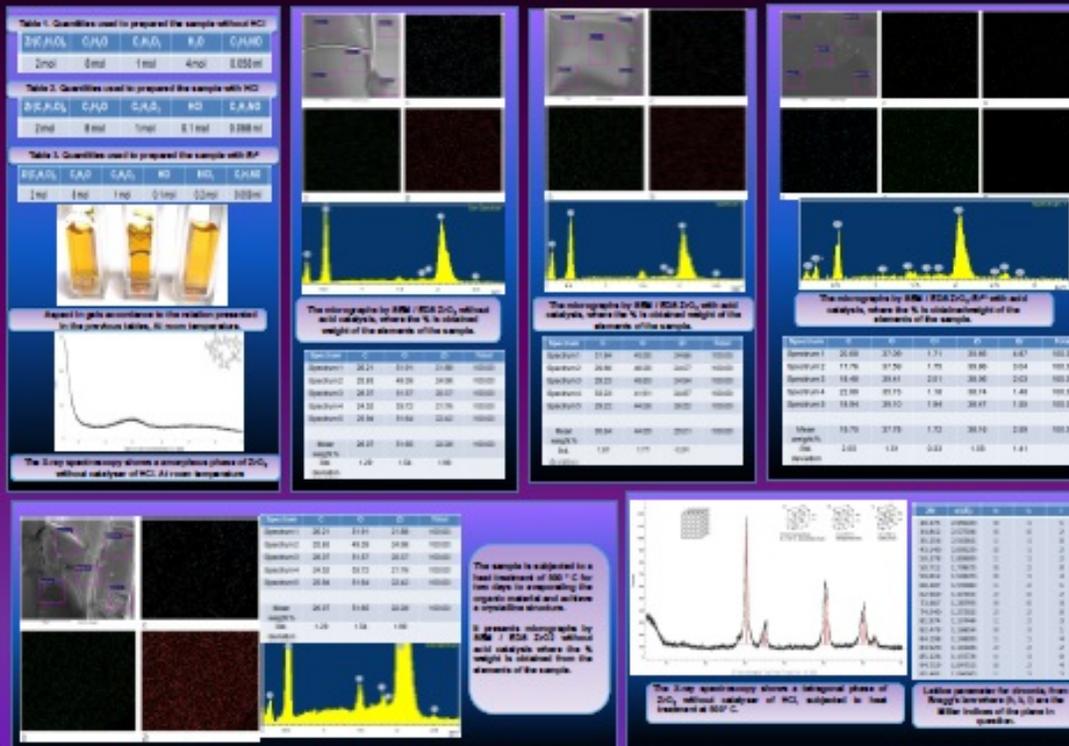


R. Guadalupe Escobedo¹, Alena Miryam Arana Casarrella², M. A. García-Sánchez³ y R. Susa Fuentes⁴
¹ Física Department, ² Química Department, Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa,
 P.O. Box 55 534, 06340 México, D. F.
 rge@unam.mx; amiramy@unam.mx; magarcia@unam.mx; rsusa@unam.mx

Abstract

Sol-gel is a soft method of chemistry that left synthesized materials with high purity and a good control of the composition of the samples. It is important to design materials with optical properties because of its technologies applications in several optoelectronic devices. In this research we present the analysis by microscopy SEM/EDS and X-ray about the effects on spectroscopic properties and morphological changes caused by the reduction of organic material is presented. These were made in both two different drying process, room temperature and annealing at 500 °C in a matrix of ZrO_2 and in a $ZrO_2:Er^{3+}$, respectively. Additionally, these monolithic materials were synthesized with and without acid catalysis by the Sol-gel method. The results of microscopy SEM/EDS revealed that materials are synthesized homogeneously with a resolution of 90µm, which provides an analysis of the solid solutions, which confirm predominance in oxygen concentration in the matrix, against a little erbium concentration in $ZrO_2:Er^{3+}$ sample, about 2%wt, approximately. The X-ray spectra shows a tetragonal structure due to the heat treatment.

RESULTS



Conclusions

High quality structure in the ZrO_2 and $ZrO_2:Er^{3+}$ monoliths were synthesized by sol-gel method. The samples of pure zirconia without catalysis has a composition of 52% wt in oxygen and 22% wt of zirconium; where the other 26% wt corresponds to remnants organic matter of the synthesis. On different way the sample with catalysis has a 44/25% wt composition of oxygen and zirconium, approximately, and the other 31% wt corresponds to remnants organic matter. There is a minimum change of concentration with the use of an acid catalyst. The X-ray spectroscopy shows a structural change of amorphous to a crystalline phase, when the sample of ZrO_2 is subjected to heat treatment at 500° C. This is only done with the sol-gel method.

Bibliography

- [1] E. De la Rosa-Cruz, L. A. Diaz-Torres, P. Salas, R. A. Rodríguez, G. A. Nemer, M. A. Menees, J. F. Morales, J. M. Hernández, *J. Appl. Phys.* **94**, 3509 (2003).
- [2] Gloria Restrepo, Juan M. Merlo, Luis Rizo, M. Isabel Mejía, Manuel Madro, José A. Navro, *ISSN*, **150**, pp. 67-74, 2008.
- [3] Helmut Wlberg's Inorganic Chemistry, Hilt Wlberg. Edition 3th 1985, Kluwer
- [4] E. Salas-Balboa, Nanocrystalline macropores trapped or joined in zirconia alumina xerogel. Master's thesis in chemistry UNAM
- [5] Wlad, D.A., No, E.V., *Chem. Abstr.* **5** (1962) 846.
- [6] J.C. Delafontaine, *J. Non-Cryst. Solids*, **89** (1986) 291.

XV
International Symposium
on Solid State Dosimetry
ISSSD 2015



The University of Guanajuato
Certificate to:

R. Gutiérrez, R. Sosa, A.M. Arrieta

For the presentation of the work entitled: "*Síntesis y caracterización óptica de ZrO₂ puro y dopado con iones de Er³⁺ para su aplicación como dosímetro termoluminiscente*", at the XV INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SOLID STATE DOSIMETRY, held in Leon, Mexico from September 26th to 30th, 2015.

PhD. Modesto Sosa Aquino
Organizing Committee
Chairman

PhD. Juan Azorín Nieto
Mexican Society of Irradiation and Dosimetry
Chairman



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00078

Matrícula: 2131802136

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
ÓPTICA DE ZrO₂ PUROS Y
DOPADOS CON IONES DE Er³⁺
PREPARADOS POR EL MÉTODO
SOL-GEL.**

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 25 del mes de julio del año 2019 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. ABRAHAM NEHEMIAS MEZA ROCHA
DRA. REBECA SOSA FONSECA
DR. GERARDO MUÑOZ HERNANDEZ



Raúl Gutiérrez Enriquez
RAÚL GUTIÉRREZ ENRIQUEZ
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)

DE: RAUL GUTIÉRREZ ENRIQUEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

Rosalía Serrano de la Paz
MTRA. ROSALÍA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

Jesús Alberto Ochoa Tapia
DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

Abraham Nehemias Meza Rocha
DR. ABRAHAM NEHEMIAS MEZA ROCHA

VOCAL

Rebeca Sosa Fonseca
DRA. REBECA SOSA FONSECA

SECRETARIO

Gerardo Muñoz Hernández
DR. GERARDO MUÑOZ HERNANDEZ