



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

**CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGIA AVANZADA**

POSGRADO EN TECNOLOGIA AVANZADA

**"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
HAFNATO DE BARIO IMPURIFICADO
CON EUROPIO ($BaHfO_3: Eu^{3+}$) POR EL
MÉTODO DE CO-PRECIPITACIÓN"**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN TECNOLOGIA AVANZADA
P R E S E N T A

LIC. EN ING. FÍSICA G. AHMED AGUILAR DELGADO



Directores:

Dr. JOSÉ GUZMÁN MENDOZA
Dr. TEODORO RIVERA MONTALVO

México, D. F



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SI-14-215

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 14:00 horas del día 9 del mes de JULIO del 2014 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA - IPN para examinar la tesis titulada:
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HAFNATO DE BARIO IMPURIFICADO CON EUROPIO (BaHfO₂Eu²⁺) POR EL MÉTODO DE CO-PRECIPITACIÓN.

Presentada por el alumno:

AGUILAR
Apellido paterno

DELGADO
Apellido materno

GIOVANNI AHMED
Nombre(s)

Con registro:

B	1	2	0	3	2	6
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de: Maestría en Tecnología Avanzada

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis



DR. JOSÉ GUZMÁN MENDOZA



DR. TEODORO RIVERA MONTALVO



DR. MIGUEL ÁNGEL AGUILAR FRUTIS



DR. MANUEL GARZA HIPÓLITO



DR. FERNANDO TREJO ZARRAGA

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA
AVANZADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

DR. JOSÉ ANTONIO CALDERÓN ARENAS



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 9 del mes de Julio del año 2014, el (la) que suscribe Ing. Fis. Giovanni Ahmed Aguilar Delgado alumno(a) del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada, con número de registro B120326, adscrito(a) al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) Dr. José Guzmán Mendoza y Dr. Teodoro Rivera Montalvo y cede los derechos del trabajo titulado SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HAFNATO DE BARIO IMPURIFICADO CON EUROPIO ($BaHfO_3: Eu^{2+}$) POR EL MÉTODO DE CO-PRECIPITACIÓN, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones ahmed.zirhami@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ing. Fis. Giovanni Ahmed Aguilar Delgado
Nombre y firma del alumno(a)

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Politécnico Nacional

Por darme valiosas herramientas para mi vida.

A la UNAM (Instituto de Materiales) y al CINVESTAV (Departamento de Física) por
abrirme las puertas de tan prestigiadas instituciones.

Al Dr. José Guzmán Mendoza.

Por ser mi maestro, por incalculable paciencia y por creer en mí.

Al Dr. Manuel García Hipólito

Por su tiempo, ayuda y recomendaciones en este trabajo

Al Dr. Teodoro Montalvo Rivera

Por la orientación y apoyo brindado

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**)

Por la beca otorgada durante mis estudios

Dedicatoria

A mis padres
Irene Delgado Torres y Salvador Aguilar Ríos

A mi amada
Adriana Barriga Ríos

A mis hermanos
Heidi, Jesús y Salvador

A toda mi familia que siempre cree en mí.

Resumen

Se reportan las características estructurales, fotoluminiscentes, catodoluminiscentes y composición química del hafnato de bario impurificado con europio ($\text{BaHfO}_3:\text{Eu}$) en polvo, sintetizado por el método de co-precipitación.

Como materiales precursores se utilizaron: dióxido de bario (BaO_2), tetracloruro de hafnio (HfCl_4), cloruro de europio hexahidratado ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sodio (NaOH) para ajustar el pH. En estos precursores se utilizó agua desionizada como disolvente e hidratante.

El material sintetizado se caracterizó en su estructura cristalina mediante difracción de rayos X (DRX), en su composición química por espectroscopia por dispersión de energía (EDS), el tamaño de partícula por microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia de fuerza atómica (AFM), y en sus propiedades luminiscentes mediante espectroscopia fotoluminiscente (PL) y catodoluminiscente (CL).

El material sintetizado presentó la estructura cubica tipo peroskita correspondiente a la fase del hafnato de bario.

Los espectros de fotoluminiscentes obtenidos consisten en bandas asociadas a las transiciones electrónicas del europio trivalente 575, 597, 626 y 653 nm, los cuales se asignan a las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, respectivamente.

ABSTRACT

The structural characteristics are reported; photoluminescent properties, cathodoluminescence and chemical composition of hafnate barium doped with europium (BaHfO₃:Eu) powder synthesized by the co-precipitation method.

The precursor materials that were used for synthesis are: barium dioxide (BaO₂), hafnium tetrachloride (HfCl₄), europium chloride hexahydrated (EuCl₃·6H₂O) and sodium hydroxide (NaOH) to adjust pH.

The phase was characterized in its crystal structure by X-ray diffraction (DRX), its chemical composition by energy dispersive spectroscopy (EDS), the particle size by Scanning Electron Microscope (SEM) and Atomic Force Microscope (AFM), and their luminescent properties by photoluminescence spectroscopy (PL).

The structural results were presented in a cubic structure corresponding to the barium hafnate phase after thermal treatment.

The photoluminescence spectra obtained consist associated with the electronic transitions of trivalent europium 579, 591, 598, 612, 653 and 703 nm, which transitions are assigned $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ y 5D_0 and 7F_4 , respectively.

INDICE

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

ANTECEDENTES	4
OBJETIVOS	5

CAPITULO II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

LUMINISCENCIA	6
BIOLUMINISCENCIA	8
CÁTODOLUMINISCENCIA	8
ELECTROLUMINISCENCIA	8
FOTOLUMINISCENCIA	8
TERMOLUMINISCENCIA	8
IONES TRIVALENTES	13
NIVELES DE ENERGIA Y ESPECTRO DEL Eu^{3+}	15
DIAGRAMA DE DIKE	16
ABSORCIÓN Y EMISIÓN DE LA ENERGIA	17
DIAGRAMA DE COORDENADA CONFIGURACIONAL	18

CAPITULO III. TÉCNICA DE SÍNTESIS

ETAPAS Y FORMACIÓN DE UN PRECIPITADO	24
PRECIPITADOS COLOIDALES	24
PRECIPITADOS CRISTALINOS	25
COPRECIPITACIÓN	25

CAPITULO IV. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

DIFRACCIÓN DE RAYOS X	27
MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO	30
ESPECTROSCOPIA DE DISPERSION DE ENERGIA	32
MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA	33
ESPECTROSCOPIA FOTOLUMÍNISCENTE	34
ESPECTROSCOPIA CÁTODOLUMINISCENTE	37

CAPITULO V. CONDICIONES EXPERIMENTALES

CAPITULO I

INTRODUCCION

La humanidad y su desarrollo están directamente conectados por la evolución de más y mejores materiales, el conocimiento de las propiedades y la forma en la cual se fabrican brindan crecimiento a una sociedad. Los avances tecnológicos se cimentan en el entendimiento de las propiedades y las técnicas de síntesis, para caracterizarlos y poder procesarlos a gran escala.

Las constantes del desarrollo en los materiales es el continuo refinamiento de técnicas experimentales así como de la caracterización, ya que los materiales se encuentran regidos por leyes de la física, su comprensión posibilita la síntesis para emplearse en amplios espectros de aplicaciones. Dentro de la ingeniería de materiales se logran desarrollar materiales llamados luminiscentes, los cuales tienen una gran importancia dentro de la tecnología.

En las últimas décadas, se han realizado una amplia gama de aplicaciones que van desde objetos caseros como lámparas fluorescentes, pantallas de plasma y otros como láseres, tubos de rayos catódicos, dispositivos de centelleo, proyección de imágenes en radiografías y otras tantas que atañen a áreas tan amplias como la medicina.

Los materiales luminiscentes basados en este tipo de óxidos semiconductores y aislantes son muy promisorios para estas aplicaciones, debido a los valores amplios de sus brechas de energía [1] y a sus absorbencias bajas en la región visible del espectro.

La luminiscencia se da tanto en forma natural como artificial y los materiales luminiscentes son llamados de igual forma fósforos, son en su mayoría compuestos inorgánicos, estos pueden fabricarse en forma de polvo, películas ultra delgadas, etc.

Estos materiales por lo general son formados por una red o matriz de algún óxido metálico de la forma AO₃, donde A es un metal. Estos óxidos poseen gran estabilidad, amplia brecha energética o GAP; estas matrices o redes pueden ser dopadas o impurificadas con iones (tierras raras o lantánidos), estos iones son llamados activadores. Para las tierras raras, las transiciones intraconfiguracionales 4f → 4f brindan una estrecha banda de absorción y emisión.

Estos iones pueden ser activados por diversas fuentes, entre las cuales podemos mencionar fuentes de rayos X, radiación en el ultravioleta e incluso fuentes de electrones acelerados [2].

El hafnato de bario es un cristal compuesto de la unión de óxido de hafnio y bario, este compuesto toma la forma de perovskita la cual es un grupo de cristales, donde su fórmula química tiene el patrón: ABO₃, donde A y B son cationes de diferentes tamaños [3].

El óxido tipo perovskita BaHfO₃ se le asigna una celda pseudocúbica, específicamente, el átomo de Ba se ubica en la posición (0, 0, 0) del cubo, un átomo de Hf se encuentra en la posición central del cuerpo (1/2, 1/2, 1/2), y tres átomos de O centrados en las caras (1/2, 1/2, 0) formando un octaedro regular, como se representa en la Figura 1.

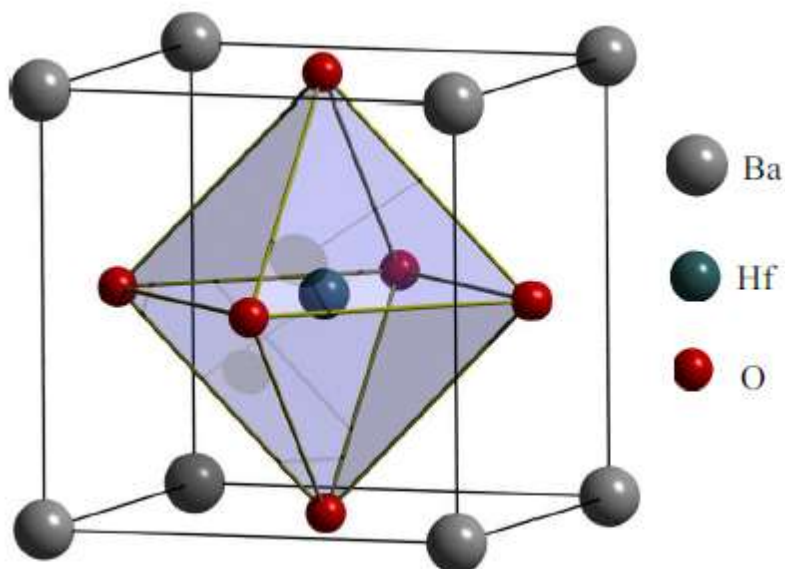


Fig. 1. Perovskita cubica de BaHfO₃.

Recientemente se estudian los óxidos tipo perovskita (ABO₃) como matriz por su estabilidad química y propiedades físicas variadas como alta densidad (8.5 g/cm³) y alto número atómico ($Z_{ef.} = 64.58$), esto los hace idóneos como materiales funcionales y promisorios para ser utilizados como dosímetros en el intervalo de los rayos X [4]. En la literatura se reportan diferentes metodologías para la obtención del BaHfO₃ (hidrotermal, combustión, espray pirolisis, etc.); algunas de ellas utilizan equipo especializado y de alto costo y altas temperaturas de síntesis.

En este trabajo se reporta las propiedades foto-luminiscentes y catodo-luminiscentes del hafnato de bario (BaHfO₃) impurificado con europio (BaHfO₃:Eu³⁺), este material fue sintetizado por el método de co-precipitación.

ANTECEDENTES

El estudio de nuevos y mejores materiales lleva al crecimiento de las sociedades y culturas. Las culturas que trascienden en la historia en buena medida han sido por tener, mejorar y aplicar la tecnología y el conocimiento a la vida cotidiana.

Dentro de la ciencia de materiales, el estudio de los óxidos tipo perovskita tienen un gran potencial como materiales funcionales por su amplia gama de propiedades físicas, tales como ferroelectricidad [5, 6], semiconductividad [7], piezoelectricidad y magnetoresistencia gigante [8,9] entre otras.

Se ha reportado que el BaHfO₃ dopado con algunos elementos como el cerio el cual le brindan de propiedades de centelleo notables y potencia de frenado alta, esto nos abre la posibilidad de usarlos en la física médica, especialmente en el rango de los rayos X médicos.[10]

En la literatura, se reportan diferentes métodos de síntesis para materiales de perovskita con base en el bario. Thomas et al.[11,12] usa la técnica de combustión de auto-inflamación, Zhang y Evetts preparan polvo de BaHfO, usando un método de “spray drying” y luego calcinado el polvo a 1150° C por aproximadamente 20 hrs [10], Tiannan Ye y Zhenghong Dong et al. Sintetizan nanoesferas y cristales de BaHfO₃ por la vía hidrotermal. Sin embargo nosotros proponemos la técnica de co-precipitación como una alternativa fácil y de menor costo, aplicable y reproducible a gran escala para la síntesis de óxidos tipo perovskita, en este caso el hafnato de bario BaHfO₃.

OBJETIVO GENERAL:

1. Sintetizar hafnato de bario en polvo de forma intrínseca e impurificada con iones de Eu³⁺, por la técnica de co-precipitación.
2. Determinar la mejor concentración de dopante en la matriz, que nos brinde la mayor intensidad luminiscente.

OBJETIVOS PARTICULARES:

1. Desarrollar el método de síntesis por co-precipitación para la obtención de polvos de hafnato de bario.
2. Caracterizar el material en su morfología, su composición química, tamaño de grano y propiedades luminiscentes, por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (TEM), espectroscopía por dispersión de energía (EDS) y espectroscopía foto y catodoluminiscente (PLy CL).

FUNDAMENTOS TEORICOS

El principio físico de que toda materia tiende a un estado de mínima energía, nos ayuda a entender que los excedentes de energía en un sistema generados por diferentes procesos (reacciones nucleares, excitación externa y absorción), son liberados en forma de radiación electromagnética.

Cuando el material absorbe energía, esta primero se convierte en vibraciones en la red cristalina, la cual es energía calorífica que se dispersa por todo el material y emitida de forma de radiación térmica la cual es característica de cada material y en el estado excitado los átomos regresan a un estado inicial, esta energía excedente es un espectro continuo [14]. Otro proceso sucede cuando esta energía llega a excitar los núcleos o electrones, generando transiciones y colisiones y de esta forma liberar energía en forma de fotones con energías de 1.7 a 3 eV. A este fenómeno se le llama luminiscencia.

Luminiscencia

La luminiscencia es la emisión de luz por un material, generalmente es debida a transiciones electrónicas de los átomos que componen el sistema emisor el cual tiene que ser previamente excitado. Una de las características más importantes de la luminiscencia para diferenciarse de la incandescencia es que la fuente de excitación no es térmica. La incandescencia es el fenómeno de luz debida a la energía calorífica.

Un material cuando alcanza cierta temperatura se da una emisión luminosa que es característica de cada sustancia y esto es debido a que cuando dicho material adquiere una temperatura determinada, sus átomos sufren choques que los llevan a estados excitados con la subsiguiente desexcitación y producción de radiación de un espectro continuo.

Por el contrario, la Luminiscencia es una forma de “luz fría” en la que la emisión de luz es provocada en condiciones de temperatura ambiente o temperaturas bajas. En este caso es la radiación luminosa emitida por los átomos cuando sus electrones pasan a un estado fundamental desde un estado excitado; esta transición se produce con la liberación de energía correspondiente a la diferencia de ambos estados. Dicha radiación emitida será menor que la incidente, estas emisiones incluyen a ondas electromagnéticas en la región visible (400 a 700 nm) y también el ultravioleta cercano (400 a 200 nm) y el infrarrojo cercano (800 a 2500 nm).

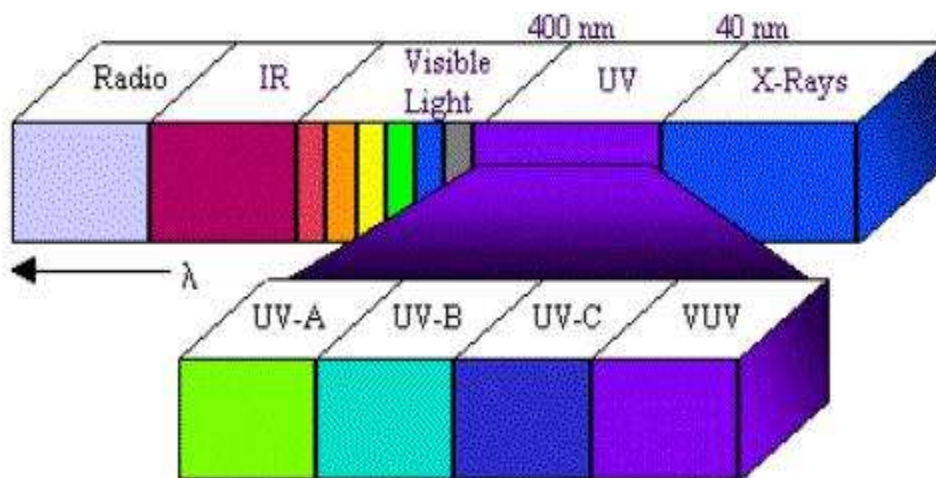


Fig. 2. Espectro electromagnético, IR, vis y UV.

Existen varias formas de generar el proceso luminiscente. Estos dependen de la fuente de excitación:

- La **Bioluminiscencia**, es la emisión de luz por ciertos organismos vivos, la cual, es producida por reacciones bioquímicas. La bioluminiscencia en los animales es un proceso químico complejo en el que la proteína luciferina acompañada de la enzima luciferasa, la molécula energética ATP y el oxígeno genera la luz bioluminiscente [15].
- La **Cátodoluminiscencia**, como su nombre lo indica, su fuente de excitación son electrones acelerados que colisionan con altas energías, dando origen a transiciones electrónicas en el material.
- La **Electroluminiscencia** es un proceso en el cual la emisión se da como respuesta a un campo eléctrico o bien a una corriente eléctrica que fluye a través del material.
- La **Fotoluminiscencia** en este proceso se usa una fuente de fotones con energías dentro del UV. Esta interacción se realiza entre los electrones del material y los fotones de la fuente, generando transiciones electrónicas que al desexcitarse se emite radiación luminiscente.
- En la **Termoluminiscencia** para este proceso primero se tiene que excitar el material por alguna fuente, para posteriormente calentar el material y que este emita luz debido a la recombinación de pares electrón-hueco que se encontraban confinados en trampas generadas por el primer proceso de excitación.

La emisión de luz en los procesos luminiscentes tiene un tiempo característico (τ) tiempo después en el que absorbe la radiación y esto subdivide el proceso en:

- Fluorescencia el tiempo entre la excitación y la emisión es de $\tau < 10^{-8}$ segundos. En los materiales fluorescentes, la emisión cesa tan pronto como se retira la fuente de excitación.
- Fosforescencia la emisión continúa con un tiempo de $\tau > 10^{-8}$ segundos después de la excitación. Los materiales fosforescentes continúan emitiendo radiación luminiscente por un tiempo considerable después de retirar la fuente de excitación.

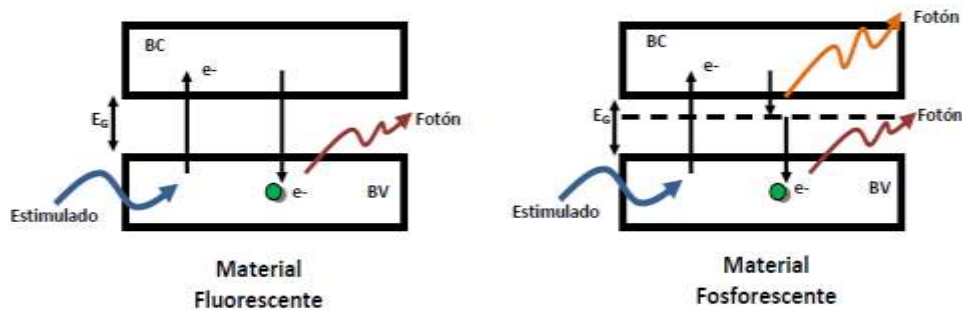


Fig. 3. Transición electrónica de materiales fosforescentes y fluorescentes.

Una forma de analizar lo que pasa en los sólidos es la llamada teoría de bandas; en un sólido macroscópico, N es del orden de 10^{23} , de modo que cada nivel se divide en un número muy grande de niveles energéticos llamados bandas. Los niveles dentro de una banda están espaciados casi continuamente.

Estas bandas de energía, llamadas bandas “permitidas”, se encuentran separadas unas de otras por brechas, denominadas bandas “prohibidas”, que no albergan ningún estado energético posible. El ancho de esta banda depende del tipo de átomos y del tipo de enlace en el sólido. Las bandas se designan por las letras *s*, *p*, *d*, etc. de acuerdo al valor del momento angular orbital del nivel energético al cual se encuentran asociadas. Figura 4.

Y en los cristales, por el principio de exclusión de Pauli dichas bandas solo pueden tener un máximo de $2(2l+1)N$ electrones, que corresponden a las orientaciones de su espín y a las $2l+1$ orientaciones del momento angular orbital.

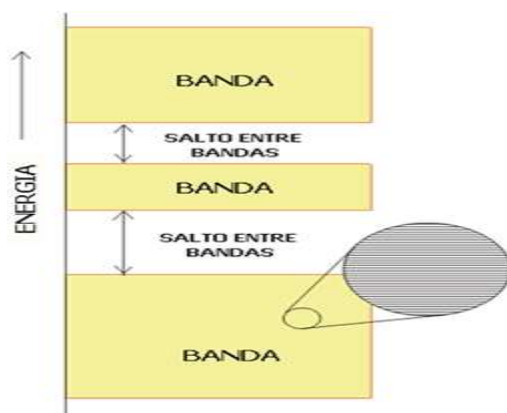


Fig. 4. Representación de la teoría de bandas.

La teoría de bandas energéticas clasifica los materiales en función del GAP, como se muestra esquemáticamente en la Figura 5 en metales, semiconductores y aislantes.

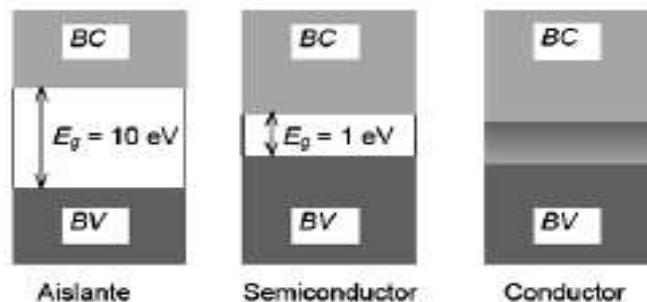


Fig. 5. Teoría de bandas para los materiales.

En los metales no existe el fenómeno de luminiscencia, debido a la existencia de un solapamiento entre la banda de valencia y conducción. La luminiscencia se da cuando una radiación incidente excita electrones del nivel de Fermi y los hace pasar a través del GAP, para llegar a la banda de conducción; Una vez que los electrones excitados regresan a la banda de valencia se emitirá un fotón. Cuando la longitud de onda de estos fotones emitidos se encuentra en el espectro visible se dice que hay luminiscencia.

Este fenómeno es producido por la interacción del dipolo eléctrico y el campo eléctrico de la radiación que incide, otra forma en la cual se producen estas transiciones es cuando el campo magnético de la radiación incidente interactúa con el centro óptico. Las transiciones eléctricas son más fuertes que las magnéticas, pero esto hace que sean permitidas.

Las transiciones electrónicas deben cumplir con reglas de selección para que estas se realicen.

- I. **Regla de selección de espín $\Delta S=0$:** Bajo esta regla las transiciones pueden ocurrir desde un estado singlete a singlete, o triplete a triplete, pero un cambio en la multiplicidad de espín queda prohibido.

En principio, una transición prohibida por esta regla, es posible, si existe un acoplamiento espín-órbita.

- II. **Regla de selección de Laporte:** la cual indica un cambio de paridad $\Delta l = \pm 1$. Por tanto las transiciones permitidas son $s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$, $d \rightarrow f$ y las prohibidas serían $s \rightarrow s$, $p \rightarrow p$, $d \rightarrow d$, $f \rightarrow f$, $s \rightarrow d$, $p \rightarrow f$, etc.

Las transiciones intraconfiguracionales $4f_n (f \rightarrow f)$ están prohibidas por las reglas de selección o de paridad como se mencionó anteriormente. Sin embargo, la mayoría de estas transiciones son parcialmente permitidas por el carácter dipolar eléctrico resultante de la combinación de éstos orbitales $4f$ con algunos orbitales de diferente paridad, por ejemplo $5d$ lo cual es posible cuando un ión de alguna tierra rara (TR^{3+}) ocupa un sitio en un campo cristalino. La red cristalina huésped puede ocasionar que gran número de transiciones sean transiciones dipolares eléctricas [16].

Lo anterior es de forma hipotética, ya que en la naturaleza no existen materiales o cristales perfectos, esto se debe a defectos en la red (impurezas y vacancias), estos defectos generan niveles de energía en la región prohibida conocidos como trampas. Figura 6.

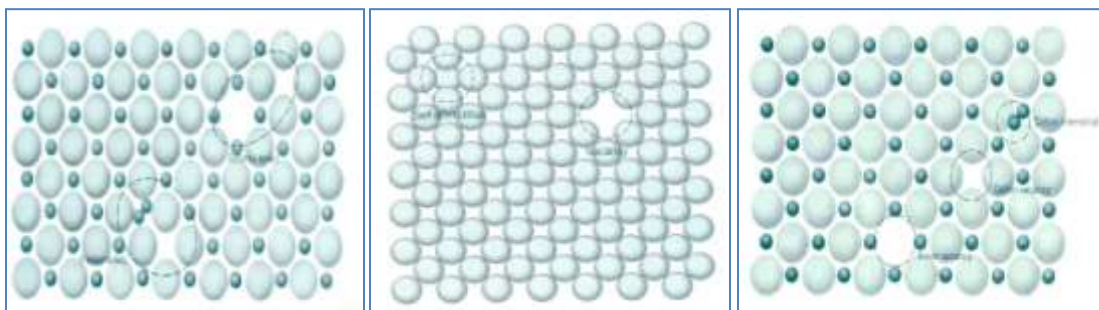


Fig. 6. Tipos de defectos.

En algunos casos, el electrón de la banda de conducción, puede pasar a un nivel intermedio de energía o trampa, desde el cual, se producirá la recombinación del par hueco-electrón. En tal caso, el electrón se encontrará en un estado similar al de un átomo o molécula en un estado metaestable; es decir, el electrón atrapado tendría que esperar hasta que por algún mecanismo, pudiera regresar a la banda de conducción, a este fenómeno se llama fosforescencia.

Los procesos de absorción y emisión óptica que se presentan en materiales que contienen iones de tierras raras y metales de transición ópticamente activos, se deben básicamente a la interacción de la luz que en ellos. Estos centros ópticamente activos son impurezas, las cuales se introducen en la red cristalina al momento del crecimiento, de la misma forma se generan defectos de red (centros de color), que proporcionan propiedades ópticas; debidas a una serie de niveles de energía dentro de la GAP y con esto la aparición de transiciones ópticas.

IONES TRIVALENTES

La finalidad principal de los centros ópticos es la de introducir nuevos niveles de energía en la banda prohibida del cristal para que las transiciones entre estos niveles produzcan nuevas bandas ópticas. Los centros más usados son iones de metales de transición y de tierras raras. En las tierras raras son comúnmente usados los iones lantánidos Figura 7.

Tabla periódica de los elementos

LANTANIDOS																					
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71								
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu								
Lantánidos los elementos químicos de las "tierras raras"																					
1																	2				
H																	He				
3	4															5	6	7	8	9	10
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
11	12															13	14	15	16	17	18
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	(113)	(114)	(115)	(116)	(117)	(118)				
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt													
ACTINIDOS																					
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103								
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr								

Fig. 7. Lantánidos en tabla periódica de los elementos.

Usualmente estos átomos son incorporados en los cristales en forma de cationes divalente o trivalente. Las tierras raras están caracterizadas por el llenado progresivo de las capas 4f o 5f de su configuración electrónica; las serie de los lantánidos está asociada con el llenado de la capa 4f.

La configuración electrónica es igual a la del Xenón ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$) que son orbitales con gran poder de penetración que se encuentran apantallados por los orbitales más externos ($5s^2$ y $5p^6$), adicionando en forma consecutiva la capa 4f según el número de electrones respectivamente.

Los átomos de los lantánidos pueden ser ionizados removiendo electrones sucesivamente; en la primera etapa se remueve un electrón de la capa $6s^2$. En la segunda etapa de ionización es removido el último electrón de la capa $6s^2$ y en su forma trivalente uno de los electrones de la capa 4f es adicionalmente removido.

Esto hace que los iones tengan transiciones electrónicas entre subniveles energéticos de configuración $4f^n$. Por otra parte, para los divalentes que contienen un electrón de más en el nivel f, lo que ayuda a transiciones ópticas entre los niveles $f \rightarrow d$.

Los iones TR^{3+} poseen propiedades ópticas cuando son incorporados a redes cristalinas.

- Las transiciones intraconfiguracionales se llevan a cabo en la región UV y Vis. del espectro electromagnético.
- Las bandas de absorción y de emisión asociadas a dichas transiciones son muy estrechas y sus posiciones son poco sensibles a la red que los contiene.
- Las vidas medias son relativamente largas.

Los iones lantánidos presentan el efecto de contracción que consiste en una disminución significativa y constante del tamaño de los átomos y de los iones a medida que aumenta el número atómico y la etapa de ionización. Esta es la razón por la cual las propiedades ópticas de los iones lantánidos trivalentes son afectadas solo ligeramente por los alrededores, y permanecen prácticamente constantes cuando son incorporados como impurezas.

Las reglas de selección prohíben las transiciones para un ion libre; es decir, las transiciones radiativas dentro de una misma configuración son prohibidas, puesto que los estados inicial y final tienen una misma paridad.

Van Vleck propone que dichas transiciones se debían a un mecanismo de tipo dipolar forzado, el cual ocurre entre estados de la configuración $4f^n$, esto es al introducir el ion dentro de sitio cristalográfico sin simetría de inversión, distorsionando su nube electrónica, esto permite parcialmente la combinación de estos orbitales $4f$ con algunos orbitales de diferente paridad.

Lo que permite una emisión luminiscente en la región visible, por efecto de la remoción de electrones de valencia, es decir las transiciones $4f^{n*} \rightarrow 4f^n$.

NIVELES DE ENERGÍA Y ESPECTRO DEL Eu^{3+}

El lantánido Europio (Eu, $Z = 63$), tiene gran aplicación como activador y se caracteriza por tener su capa $4f$ incompleta. La configuración electrónica del Europio es $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$, mientras que para el Eu^{3+} es $[\text{Xe}] 4f^6$ y presenta una emisión luminiscente roja, debido a transiciones $5d_0 \rightarrow 7f_j$ ($J=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$). El nivel $5D_0$ no presenta desdoblamiento debido a la influencia del campo cristalino en $J=0$, el desdoblamiento de la transición de emisión, lleva al desdoblamiento del campo cristalino de los niveles $7F_j$.

Cuando el ión ocupa una posición en la red cristalina con simetría de inversión, las transiciones entre los niveles de la configuración $4f^n$ son prohibidas (transiciones dipolares eléctricas). Pero estas transiciones pueden darse por interacciones dipolares magnéticas. Por otra parte, si no existe simetría de inversión en el sitio ocupado por el ión, los componentes impares del campo cristalino podrían mezclarse con los estados de paridad opuesta dentro de los niveles de la configuración $4f^n$, de esta manera, las transiciones dipolares eléctricas no están estrictamente prohibidas, por ello aparecen en el espectro como débiles líneas, a estas se les llama transiciones dipolares eléctricas forzadas.

El espectro de emisión del ion Eu³⁺, presenta cinco líneas espectrales correspondientes a cada una de las transiciones.

Transición	λ (nm)	intensidad
5D ₀ → 7D ₀	587	19
5D ₀ → 7D ₁	600	5
5D ₀ → 7D ₂	613	100
5D ₀ → 7D ₃	648	40
5D ₀ → 7D ₄	695	30

Tabla 1. Transiciones Eu³⁺

DIAGRAMA DE DIEKE

Una forma de determinar las transiciones $(2s+1)L_j \rightarrow (2s'+1)L'_j$ en los espectros de emisión de iones incorporados en una red cristalina, es el uso del llamado diagrama de Dieke. El cual fue obtenido a base de medir sistemáticamente espectros luminiscentes de diferentes iones de tierras raras, los cuales se incorporaron en una red de LaCl₃. Mostrando la energía de los estados $(2s+1)L_j$. Donde el ancho de cada estado nos indica la magnitud del desdoblamiento del campo El ancho de cada estado indica la magnitud del desdoblamiento del campo cristalino, mientras que el centro de gravedad de cada multiplete, da una aproximación de la localización del nivel energético de su ión libre correspondiente.

Cabe señalar que la energía de desdoblamiento y el centro de gravedad de los niveles de energía para los iones pueden variar debido a la incorporación en sistemas cristalinos diferentes.

Por tanto el número máximo de desdoblamientos (conocido como degeneración) para cada multiplete $(^{2s+1}L_J)$ es $(2j+1)$ para cada múltiplos enteros de J o $(J+ \frac{1}{2})$ para múltiplos no enteros de J.

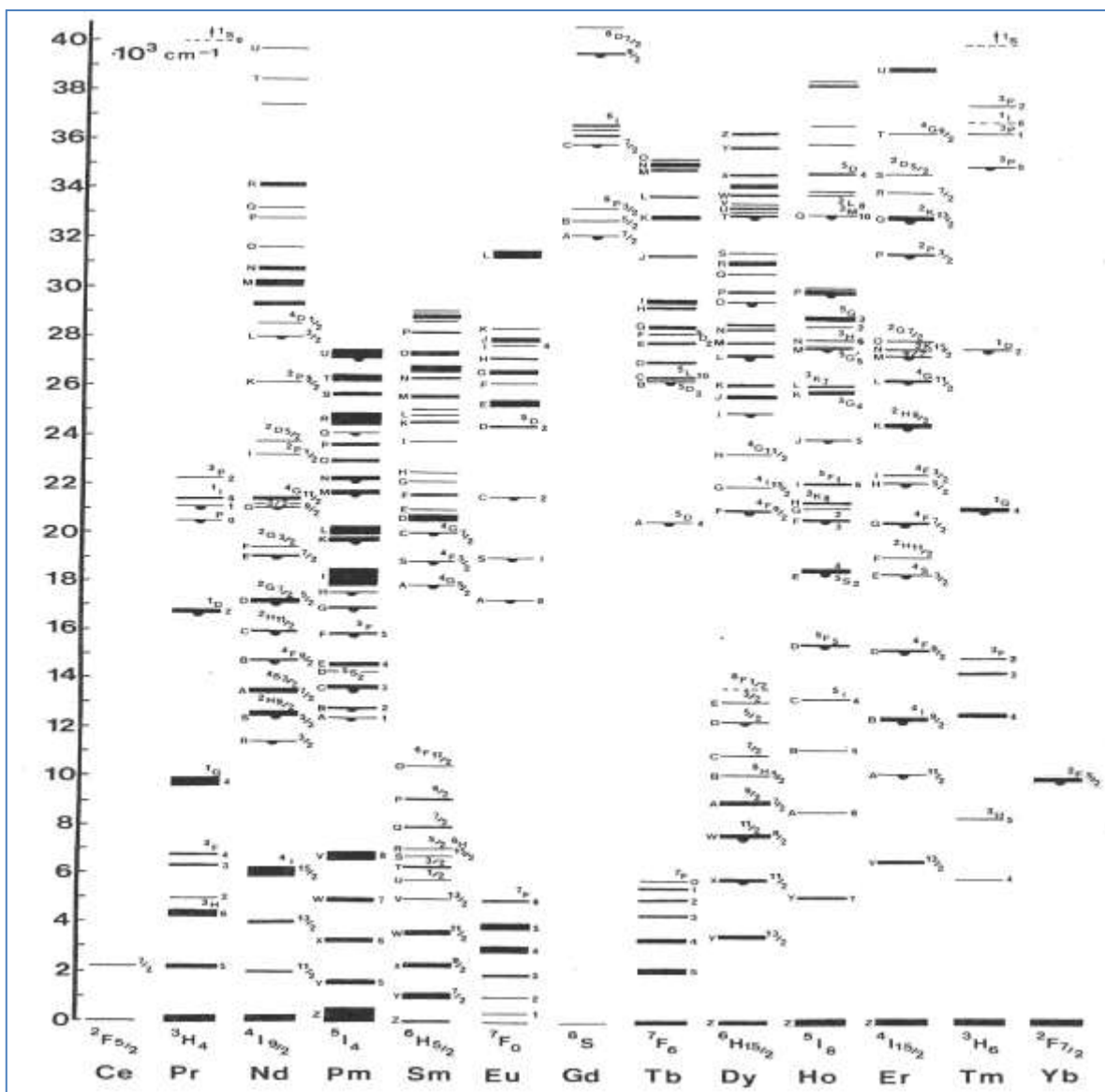


Figura 8. Diagrama de Dieke para iones de tierras raras.

ABSORCIÓN Y EMISIÓN DE LA ENERGÍA

Como se mencionó anteriormente, un material absorbe energía por algún método y una fracción de esa energía absorbida puede ser emitida en forma de radiación electromagnética con longitud de onda mayor que la longitud de onda incidente. La longitud de onda de la luz emitida es característica del material y no de la radiación incidente Figura 8.

Este fenómeno involucra dos etapas: la excitación de los niveles electrónicos (activador o impureza) y la subsecuente emisión de los fotones. Estas etapas pueden o no estar separadas por procesos intermedios. El retorno del estado excitado al nivel fundamental puede ser radiativo o no radiativo.

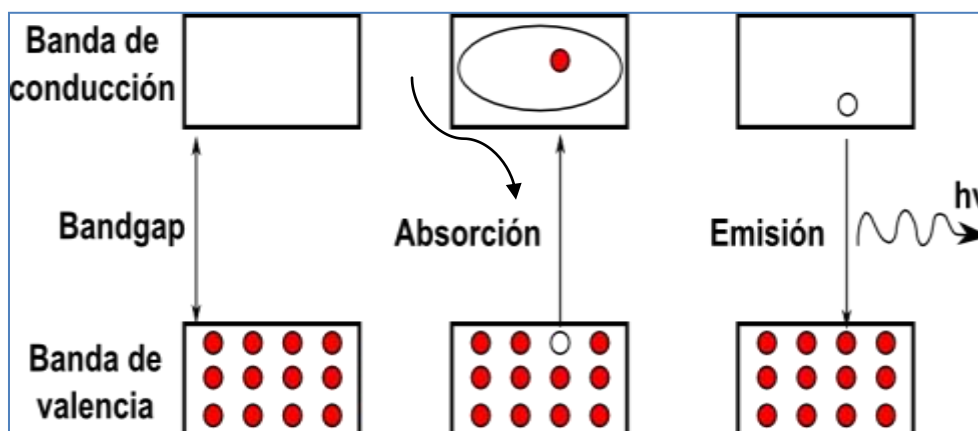


Fig. 8. Proceso absorción-emisión de energía.

Un proceso que también se presenta es cuando en la red cristalina se tiene un activador y un sensibilizador, el sensibilizador absorbe la radiación excitante para después ser transferida al activador.

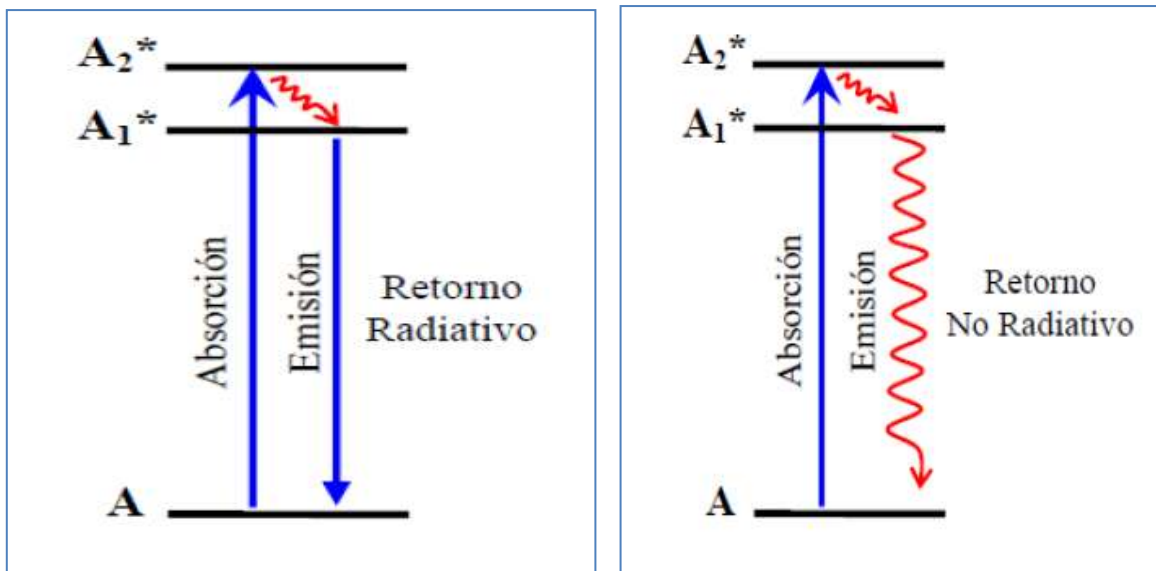


Figura 9. Procesos radiativo y no-radiativo.

DIAGRAMA COORDENADA CONFIGURACIONAL

Se sabe que un sistema cristalino, no se encuentra en forma estática; así mismo los centros luminiscentes situados dentro de una red cristalina. Se encuentran en un sistema que oscila, como el caso de enlaces iónicos, la posición de equilibrio está dada por la interacción de las fuerzas atractivas (debido a la diferencia de cargas de los iones) y las fuerzas repulsivas (debido a la repulsión de las nubes electrónicas de cada ion).

El resultado de estas interacciones da como resultado una curva característica que relaciona la energía de interacción y la distancia entre partículas, dado como resultado una distancia de máximo acercamiento r_v y una distancia de equilibrio r_0 , en torno a la cual se mantendrán vibrando los iones.

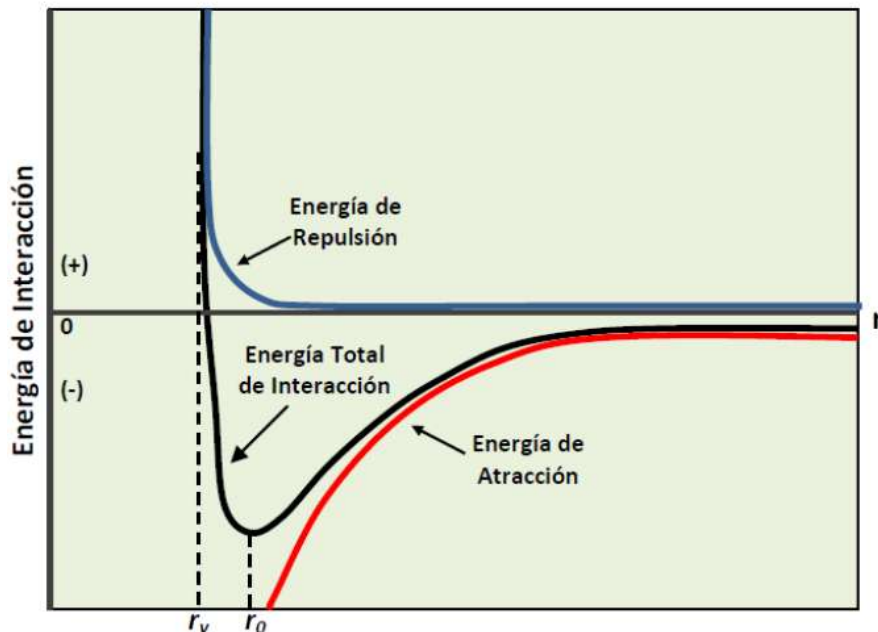


Figura 10. Distancia entre iones.

Estas consideraciones son posibles empleando la ley de Hooke (masa-resorte), que estudia la oscilación de los iones y su relación de energía como función cuadrática del desplazamiento, este resultado es una forma parabólica.

$$F = -k(r_1 - r_0)$$

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

Von Hippel propone un modelo que describe los espectros de absorción y emisión en el proceso luminiscente. Este diagrama representa curvas de energía potencial para el estado base y el estado excitado del centro luminiscente en función de una distancia entre los centros luminiscentes, a este modelo se le llama de

Coordenada Configuracional (CC) y describe los modos de vibración del centro luminiscente involucrado.

El modelo de coordenada configuracional considera que un ion se encuentra acoplado a la red vibracional, lo que hace que los iones circundantes vibren, distorsionando los estados electrónicos. Ahora si se considera que el ion está en reposo, los iones circundantes se mueven en fase (se acercan y alejan al mismo tiempo).

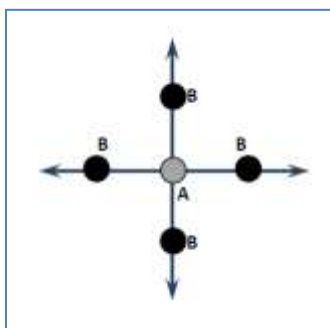


FIGURA 11.

El modelo de coordenada configuracional, reproduce una gráfica de la energía E , contra la distancia de entre los iones r .

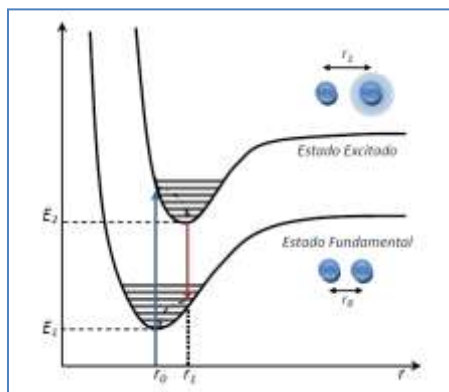


Figura 12. Coordenada configuracional.

Recordemos que el diagrama de coordenada configuracional se basa en las interacciones de fuerzas repulsivas y atractivas y que se puede usar la ley de Hooke y la energía potencial, descritas en las ecuaciones (1 y 2).

También recordamos que nuestro sistema no es clásico y que no es posible tratar de resolver por este enfoque; tenemos que prever y usar un enfoque cuántico y resolver la ecuación de Schrödinger para un oscilador armónico simple, donde la solución para niveles de energía permitidos es:

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

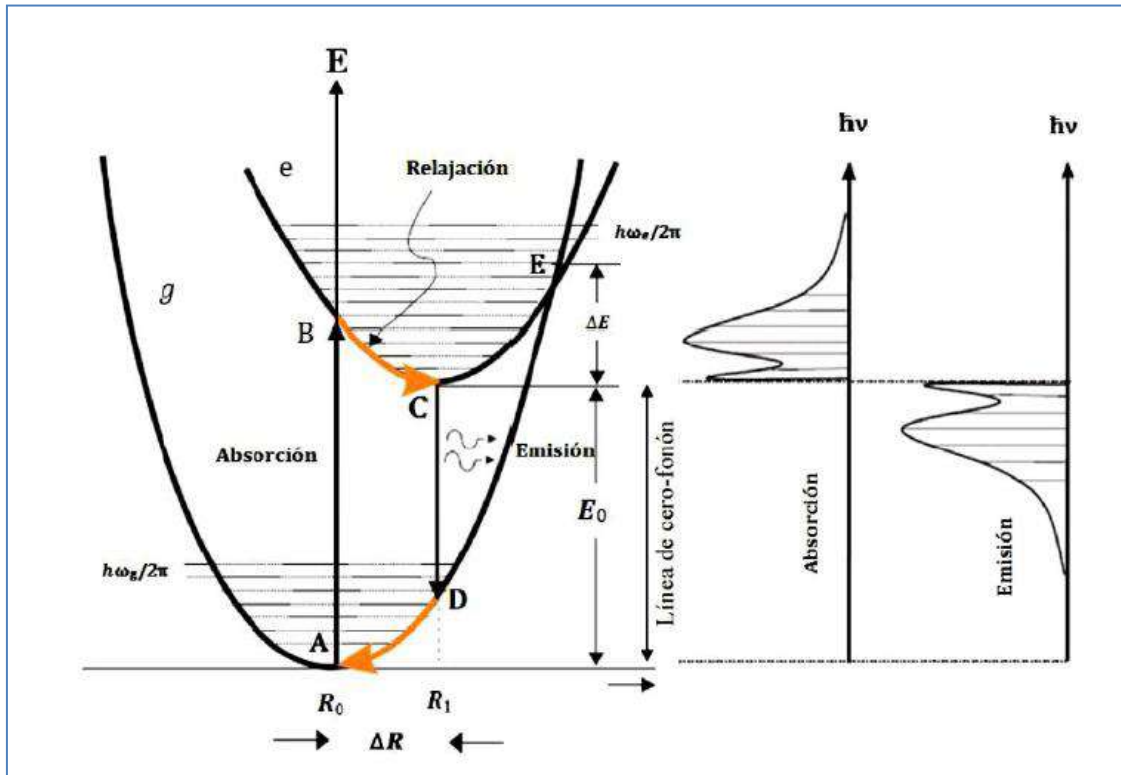


Figura 13. Luminiscencia en el diagrama de coordenada configuracional.

Este diagrama permite visualizar los diferentes fenómenos que se presentan en la luminiscencia, explica la diferencia de energía, y la longitud de onda λ entre la radiación absorbida y la radiación emitida, las cuales se deben a pérdidas por relajación y que son transformadas en vibraciones fonónicas. La diferencia de energía se conoce como corrimiento de Stokes y puede proporcionar información sobre la interacción entre el ión activador y los iones vecinos.

TÉCNICA DE SÍNTESIS

Existen diferentes rutas para la síntesis de materiales, las cuales se dividen en dos categorías: métodos físicos (deposición física de vapor y la implantación de iones). La segunda categoría es por métodos químicos (wet chemistry o química suave), que por la diversidad de protocolos y diversidad de productos de síntesis es una de las más utilizadas.

Los métodos de química húmeda para la síntesis de nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos implican por lo general la reducción de sales metálicas (nitratos o cloruros), con un agente reductor en presencia de un estabilizador coloidal. Las técnicas de química húmeda ofrecen mejor calidad en síntesis de partículas considerando lo siguiente:

- Producen partículas que ya están en la forma de una dispersión, por tanto se diseñan e implementan métodos que evitan la aglomeración.
- Las partículas se pueden hacer monodispersas; es decir, la mayoría del mismo tamaño dentro del rango.
- La composición química y morfología es controlada en un alto grado. Esto es importante con fines de investigación, donde la calidad debe ser alta para asegurar resultados reproducibles y significativos.

La precipitación es el resultado de un proceso de policondensación inorgánica que hace intervenir la hidrólisis de los iones metálicos en solución y la

condensación de complejos hidróxilos. Las diferentes etapas de precipitación son variadas y complejas y el comportamiento varía mucho de un elemento a otro.

Idealmente, la precipitación debe cumplir las siguientes exigencias:

1. El precipitado debe ser tan insoluble que la parte del constituyente buscado que quede en solución debe ser inferior al peso más pequeño que pueda detectarse con la balanza analítica (alrededor de 0,1 mg).
2. Los otros constituyentes presentes en la solución no deben ser precipitados por el reactivo ni impedir la precipitación del constituyente buscado.
3. La forma de precipitación no debe quedar contaminada con las sustancias solubles que hay en solución o se deben reducir al mínimo la contaminación.
4. El precipitado debe ser fácilmente filtrable y lavable, quedando libre de impurezas solubles.



ETAPAS Y FORMACION DE UN PRECIPITADO

Las etapas que pueden distinguirse en la formación de un precipitado son la nucleación, que es el proceso en el cual se juntan los átomos, iones o moléculas, para dar una partícula sólida estable y el crecimiento de partículas, que como su nombre lo dice crecen las partículas.

Otra variable importante que está estrechamente relacionada con las etapas de formación de un precipitado es el tamaño de las partículas. El mismo es muy variable, en un extremo se encuentran las suspensiones coloidales, cuyas partículas finas, del orden de 10^{-7} a 10^{-4} cm que son invisibles a simple vista, las mismas no tienen tendencia a sedimentar ni se filtran con facilidad. En el otro extremo tenemos las partículas que tienen dimensiones del orden de varias décimas de milímetro. La dispersión temporal de tales partículas en la fase líquida se llama suspensión cristalina. Las partículas de una suspensión cristalina tienden a sedimentar espontáneamente y pueden filtrarse con facilidad.

PRECIPITADOS COLOIDALES

Cuando una sustancia está dispersa en el seno de otra de forma que sus partículas tienen un tamaño alrededor de 100 ó 200 μm y se dice que está en estado coloidal. Las partículas dispersas son tan pequeñas, que no sedimentan bajo la acción de la gravedad, pueden atravesar filtros usuales.

PRECIPITADOS CRISTALINOS

En este caso las partículas son más grandes, y por lo tanto es más fácil separarlas por filtración o centrifugación. Los precipitados cristalinos están formados por partículas que tienen un ordenamiento regular y repetitivo en el espacio, lo que origina una red cristalina.

COPRECIPITACIÓN

Este es un fenómeno en el que algunos compuestos que en otras circunstancias son solubles, se eliminan de la solución durante la formación del precipitado. Conviene destacar que la solución no está saturada con las especies coprecipitadas. Existen distintos tipos de coprecipitación, ellos son: adsorción y oclusión.

Adsorción: es un proceso mediante el cual átomos, moléculas o iones se adhieren a una superficie. El efecto neto de la adsorción en la superficie es arrastrar como contaminante de superficie a un compuesto que en otras condiciones normalmente sería soluble.

Oclusión: es el proceso en el cual durante la formación del precipitado se van incorporando a él sustancias extrañas. Cuando un cristal crece con rapidez durante la formación del precipitado, pueden quedar atrapados u ocluidos iones extraños de la capa de contra ión dentro del cristal en crecimiento como la sobresaturación, y por lo tanto la velocidad de crecimiento disminuye a medida que avanza la precipitación, la cantidad de material ocluido es mayor en la parte del cristal que se forma primero.

Si el ión extraño tiene el tamaño adecuado y puede formar un compuesto con un ión del precipitado que tenga la misma estructura que el precipitado, es decir que sean isomorfos, el ión extraño puede depositarse en la red cristalina del precipitado en una posición normalmente ocupada por un ión del precipitado y se forma en este caso un cristal mixto o solución sólida.

La coprecipitación química es un método muy usado y parte de unas mezclas de cloruros, nitratos, peróxidos e hidróxidos, suspendidas en un medio alcalino en solución acuosa. La solución es sometida a varios procesos como calentamiento, decantación, estabilización, dispersión y calcinación. En la síntesis también es importante el control de parámetros tales como la concentración molar de las soluciones, temperatura, velocidad de reacción y pH; dado que estos parámetros influyen en el tamaño y propiedades de las partículas.



TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

La caracterización de materiales requiere obtener información detallada acerca del arreglo espacial de los átomos e identificar de manera precisa qué tipo de átomos ocupan los lugares específicos de la red. Esto también implica el poder identificar imperfecciones, impurezas, defectos, etc. La caracterización supone medir el mayor número de propiedades fisicoquímicas, como las electrónicas, magnéticas, ópticas, entre otras.

Difracción de Rayos X

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta, entre 0.1 y 100 Å, de alta energía que presenta propiedades de onda y partícula. Los rayos X se generan por medio de la aplicación de un voltaje entre un filamento catódico de tungsteno y una placa metálica anódica ya sea de cobre, cobalto, molibdeno o algún otro material adecuado. Un alto voltaje, entre 30kV y 50kV acelera los electrones hacia la placa metálica provocando que electrones de capas internas de átomos de la placa metálica experimenten transiciones hacia niveles excitados que, después de intervalos del orden de 10^{-8} seg, regresen a su estado base y, como consecuencia, la energía adicional sea emitida en forma de fotones, rayos X, con una longitud de onda del orden de Ångströms.

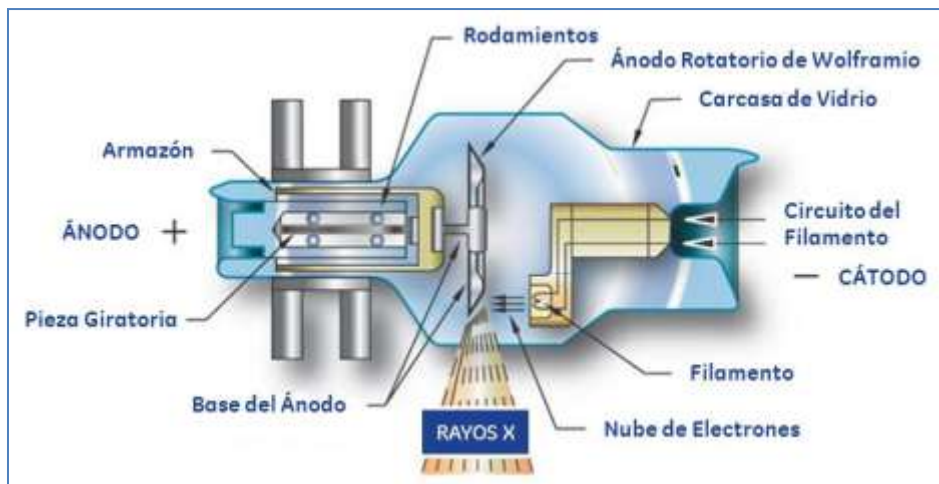


Fig. 6. Tubo de rayos X.

Cuando un haz de rayos X interactúa con un material arbitrario, los átomos de este material dispersan los rayos en todas las direcciones posibles. Sin embargo, en un sólido cristalino, a temperaturas suficientemente bajas, los átomos están arreglados periódicamente, lo que impone restricciones importantes a la forma en que se dispersan. Estas restricciones producen lo que se conoce como patrón de difracción. Históricamente existen dos puntos de vista en el estudio de la difracción de radiación electromagnética: el primero se debe a William L. Bragg y el segundo a Max von Laue.

En la descripción de Bragg, la difracción de rayos X es provocada por la interferencia constructiva de ondas dispersadas a partir de planos sucesivos de la red cristalina y se describe de la siguiente manera: sea un rayo incidente con vector de onda k que incide sobre un conjunto de planos paralelos, con un ángulo de incidencia θ . Este análisis se restringe al caso de dispersión elástica especular, de forma tal que el haz dispersado, con vector k' , también forma un ángulo θ con estos planos.

$$k' = k$$

El ángulo de desviación de este haz dispersado y el haz incidente es $\phi = 2\theta$. Si la separación entre planos vecinos se denota como d , la condición de Bragg para obtener interferencia constructiva es

$$2d \sin \theta = n\lambda = n \frac{2\pi}{k}$$

Es posible observar el fenómeno de difracción en un sólido cristalino debido a que las distancias interplanares atómicas son del mismo orden que la longitud de onda de la radiación.

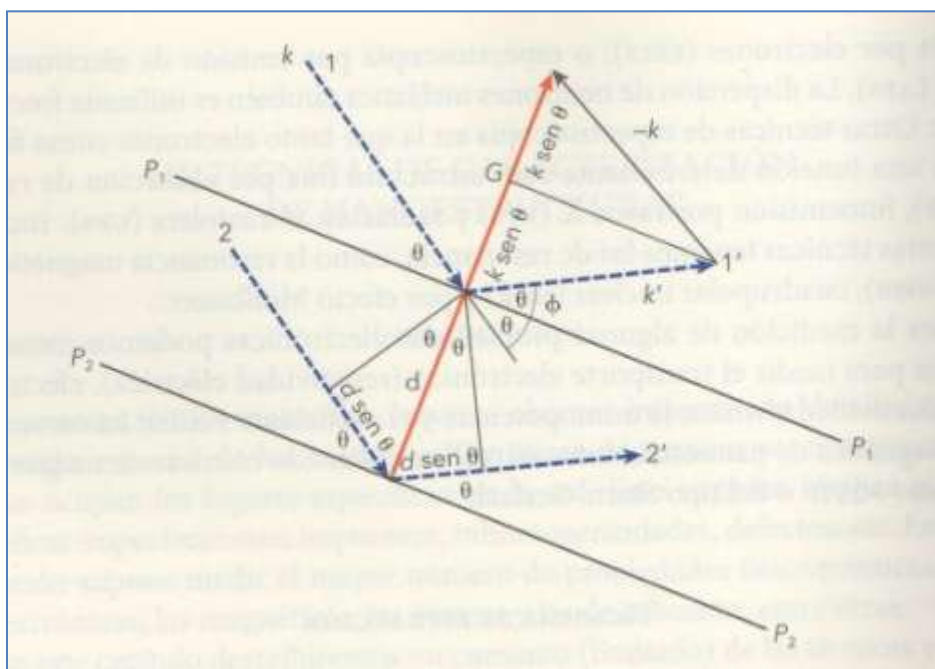


Fig. 7. Difracción de rayos X en un sólido cristalino

Esta técnica de caracterización se va a utilizar para determinar la estructura cristalina y las fases presentes en los compuestos sintetizados.

Ventajas de la técnica

- Es una técnica no destructiva, rápida, confiable y sencilla.

Desventajas de la técnica

- No nos permite realizar un análisis por elemento.
- No identifica fases que se encuentren en la muestra en una cantidad menor al 3%.

Microscopía Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido SEM (*Scanning Electron Microscope*) es desarrollado para vencer las limitaciones que presentan los microscopios ópticos (baja resolución y limitada profundidad de campo). Con esta técnica se colectan los electrones secundarios y de retroceso que son emitidos de la superficie del material bajo observación. Básicamente se enfoca un haz de electrones de 5 nm de diámetro con una corriente de 10^{-11} A, hacia la superficie de observación. De manera que el electrón con suficiente energía produce excitaciones tipo Auger. En esta se produce una emisión de electrones secundarios.

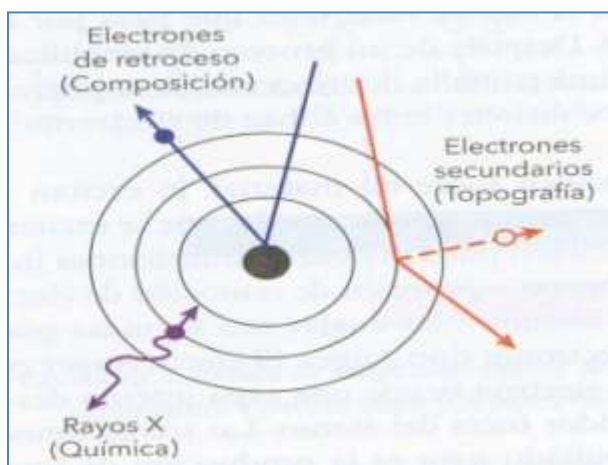


Figura X. Producción de electrones secundarios.

A altas energías, donde si son posibles las colisiones de tipo electrón-ión se obtiene una emisión característica de rayos X. Sobrepuesto a esta emisión se tendrá un espectro *Bremsstrahlung* debido a la rápida desaceleración de los electrones.

La energía del haz se disipa en el medio a una profundidad aproximada de 1 μm de la superficie. Los electrones secundarios por su número y baja energía, son detectables. Por otra parte los electrones de retroceso son particularmente útiles, ya que, de acuerdo con la teoría de dispersión de Rutherford, la sección de dispersión elástica depende del número atómico del sistema y esto en materiales con distinto número atómico, nos produce distintos espectros de estos electrones, consecuentemente esto nos brinda una técnica para diferenciar tipo de átomos.

Esta técnica nos permite analizar la morfología superficial de la muestra colectando los electrones secundarios y retrodispersados de la muestra, los cuales son registrados por detectores que convierten la señal en una imagen que es presentada en una pantalla.

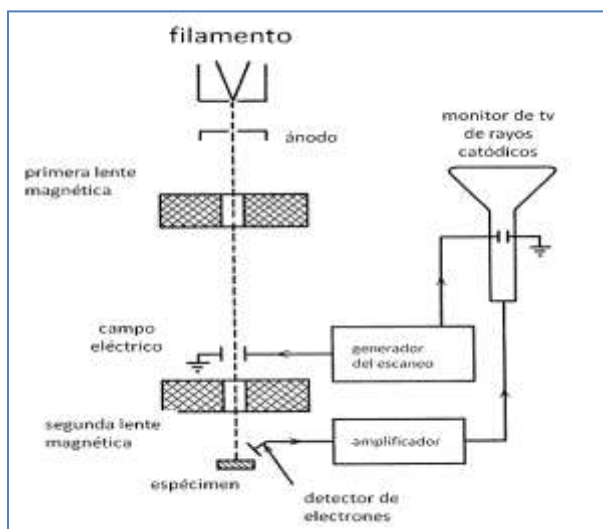


Figura X. Esquema de microscopio electrónico.

ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS)

Cuando el haz impacta sobre la muestra también se generan transiciones energéticas entre los electrones de la muestra, lo cual provoca la emisión de fotones (rayos X) con energías características de cada elemento presente. Para registrar los fotones emitidos se utiliza un detector de rayos X acoplado en un microscopio electrónico (SEM) para realizar el análisis de dispersión de energía EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy).

Ventajas de la técnica

- Se obtiene una muy buena resolución (≈ 10 nm).
- Se obtiene un mayor número de señales, por lo tanto se obtiene mayor información de la muestra.
- Se obtiene una imagen de detalles profundos de la superficie de la muestra, 3D.

Desventajas de la técnica

- En esta técnica es muy importante que haya un buen sistema de vacío, ya que si el filamento está rodeado por aire se quemaría.
- Se debe producir un haz coherente. Se debe tomar en cuenta que la trayectoria libre media de los electrones a presión atmosférica es de 1 cm, mientras que a 10^{-6} Torr pueden viajar casi 6.5 m. Si la columna estuviera llena de aire, los electrones se colapsarían con las moléculas de gas y nunca alcanzarían la muestra.
- Si las moléculas de gas reaccionaran con la muestra se podrían formar diferentes compuestos y se condensarían sobre la muestra. Esto podría modificar la composición química de la muestra.

MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

Cuando la distancia entre dos objetos empieza disminuir, llegará un momento en el cual se genera una influencia entre ellos. Esto es válido para los átomos y moléculas, con fuerzas de origen electromagnético. El microscopio de fuerza atómica AFM (Atomic Force Microscope) utiliza estas fuerzas de manera controlada para determinar la estructura de las superficies. La punta de prueba es extremadamente sensible a las fuerzas producidas en la superficie por creación y rompimiento de enlaces, escalones e imperfecciones. Las fuerzas que pueden medirse son del orden de 10^{-11} N, con velocidad de barrido de 200 nm/s.

Con la microscopía de fuerza atómica se complementará la caracterización de la superficie de la muestra, ya que con esta técnica se obtiene una mayor resolución y básicamente se obtendrá la morfología de la superficie, el tamaño y forma de los granos.

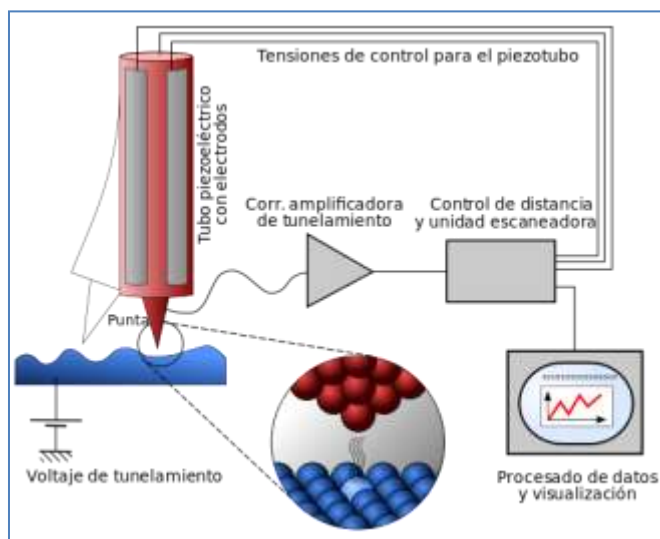


Figura X. Diagrama de de fuerza atómica.

Ventajas de la técnica

- Se pueden analizar una gran diversidad de muestras.
- No requiere de sistemas de vacío.
- Tiene resolución atómica.

Desventajas de la técnica

- No se puede analizar la porosidad de la muestra.
- Solamente se obtiene información de la morfología superficial de la muestra.

Espectroscopia Fotoluminiscente (PL)

Una técnica utilizada para conocer las propiedades luminiscentes de un material es la espectroscopia fotoluminiscente, dicha técnica, aprovecha un proceso conocido como fotoluminiscencia, en el cual, un material que ha sido excitado ópticamente emite luz.

La espectroscopia fotoluminiscente (PL) es una técnica óptica no destructiva, en la cual, una fuente de fotones de energía mayor a la banda gap del material en estudio, excita sus pares hueco-electrón, los cuales al recombinarse producen una emisión óptica. Este proceso radiativo, es la diferencia de energía entre los niveles involucrados en las transiciones electrónicas.

En esta técnica no es necesario mantener un control ambiental estricto de presión o temperatura, la técnica es de no contacto debido a que la muestra es foto iluminada. Se pueden analizar materiales con alta resistividad sin ninguna dificultad.

Sin embargo la principal limitación de esta técnica es su dependencia con los procesos radiativos, aquellos materiales en los que predominan los procesos no radiativos son difíciles de analizar por esta técnica.

En materiales luminiscentes una parte de la energía o toda, es liberada en forma de luz durante esta transición final, y midiendo la longitud de onda de la emisión, puede obtenerse información acerca de los niveles de acoplamiento energético y el tiempo de vida.

El espectrofluorímetro es el instrumento utilizado para realizar la caracterización de la fotoluminiscencia de un material. El espectrofluorímetro consiste de una fuente de luz de excitación que puede ser una lámpara de o laser, un juego de lentes para dirigir la luz hasta un monocromador de excitación, el cual selecciona la longitud de onda que incidirá en la muestra. Una vez que la señal ha interactuado con la muestra, la radiación emitida llega al monocromador de emisión y posteriormente es capturada por un detector que la procesa y envía la señal a una computadora, donde un programa especial grafica el espectro de excitación o emisión correspondiente.

En el estudio de la fotoluminiscencia, la configuración más común es para generar una emisión con luz de una cierta longitud de onda fija, así como para medir la intensidad de dicha emisión PL en una o en un rango de longitudes de onda. Ahora bien, si en lugar de hacer un barrido por las longitudes de onda de emisión, el monocromador se fija y la longitud de onda de la luz de excitación incidente se varía, se obtiene un espectro de excitación fotoluminiscente.

Espectro de excitación

Este espectro se obtiene fijando la longitud de onda de emisión en el monocromador de emisión y se hace un barrido en un intervalo de longitudes de onda para encontrar el valor óptimo que servirá para excitar la muestra.

Espectro de emisión

En este caso se fija la longitud de onda en el monocromador de excitación y se hace un barrido en un intervalo de longitudes de onda para determinar los picos característicos de emisión del material.

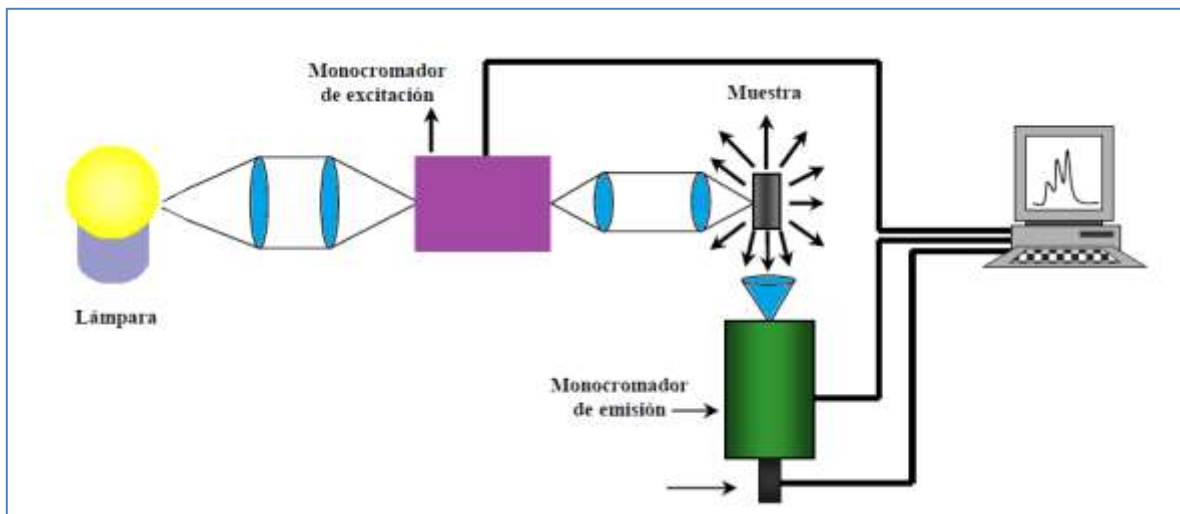


Figura X. diagrama de un espectrofluorímetro.

Espectroscopia cátodoluminiscente (CL)

Al chocar un haz de electrones en un material, parte de ellos golpean la superficie como electrones dispersados y otros penetran.

Los mecanismos en que se fundamenta la emisión de luz de un sólido son similares para las diferentes energías de excitación. En el caso particular de la cátodoluminiscencia, el fenómeno se presenta cuando un haz de electrones interacciona con un material que tiene propiedades luminiscentes, generando una emisión en el rango de la luz visible. Al igual que en los procesos ópticos, los electrones que inciden en el material puede ser reflejados, dispersados o absorbidos por el sólido.

La cátodoluminiscencia en un material, se obtiene con la ayuda de un cañón de electrones, una cámara de vacío y un detector, conectado adecuadamente con fibra óptica a un equipo para procesar y analizar la radiación emitida (espectrofluorímetro). La radiación emitida es transportada a través de la fibra óptica al monocromador y al detector del espectrofluorímetro para finalmente ser analizada y procesada por la computadora.

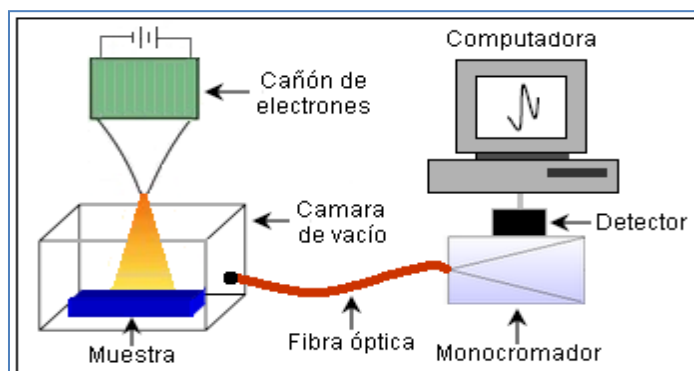


Figura X. Diagrama de cátodoluminiscencia.

CONDICIONES EXPERIMENTALES (desarrollo experimental)

La síntesis del hafnato de bario impurificado con Eu³⁺ se llevo a cabo por el método de co-precipitación y enseguida se detalla el proceso.

Para realizar al síntesis del hafnato de bario en forma intrínseca, se usaron los siguientes precursores.

- Cloruro de Hafnio(IV) (HfCl₄) con un peso molecular de 320.29 g/mol y un grado de pureza del 98% + < 2.7 Zr, de la marca Alfa-Aesar.
- Peróxido de bario (BaO₂) con un peso molecular de 169.36 g/mol, de la marca Aldrich.
- Hidróxido de Sodio (NaOH) con peso molecular 40 g/mol con un grado de pureza del 97%, de la marca Aldrich como estabilizador de pH y agente precipitador.

Además como precursor impurificante Eu³⁺, se utilizo Cloruro Hexahidratado de Europio(III) (EuCl₃•6H₂O) con PM de 366.41 g/mol y un grado de pureza del 99.99%, de la marca Aldrich.

La síntesis de BaHfO₃, se realizó hidratando y agitando magnéticamente 4 grs. de dióxido de bario (BaO₂) en 100 ml de agua desionizada, esto para formar Ba(OH)₂.

De la misma forma se disolvieron 4gr. del HfCl₄ en 100ml de agua desionizada y se le añade hidróxido de sodio (NaOH) y agita magnéticamente hasta que se alcanza un color blanco uniforme; posteriormente se mide el pH de tal forma que se obtenga un pH = 13; esta solución se deja reposar por alrededor de 30 a 45 minutos, hasta que se formen dos fases donde el precipitado resultante es Hf(OH)₄.

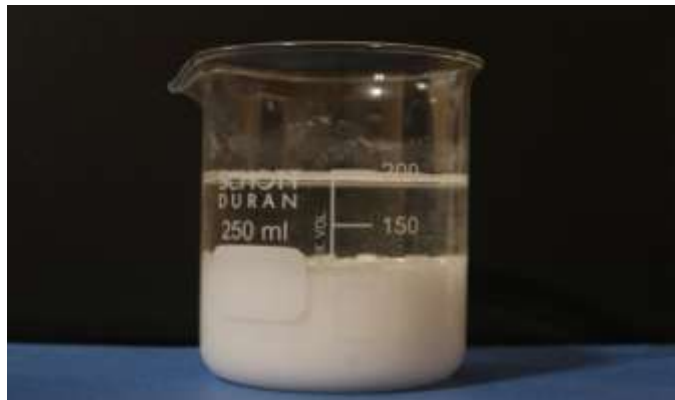


Figura X. precipitado Hf(OH)₄ resultante.

Posteriormente se retira la fase superior del precipitado el cual es agua con cloruro de sodio y se realiza un lavado para retirar los restos de cloro que puedan quedar en nuestro hidróxido.

Una vez obtenidos los hidróxidos se combinan en un vaso de precipitado, agitándolo magnéticamente por 5 minutos. Se hace evaporar el agua de la mezcla de hidróxidos, donde se emplea como sistema de calentamiento una tina de estaño fundido, la cual es controlada electrónicamente a una temperatura constante de 250° por un tiempo de 45 minutos hasta que el resultado es un polvo blanco sedimentado en el fondo y paredes del vaso.

Este polvo se recoge y se coloca en un crisol de alúmina y se somete a un tratamiento térmico de 800° C por un tiempo de 16 horas dentro de una mufla.

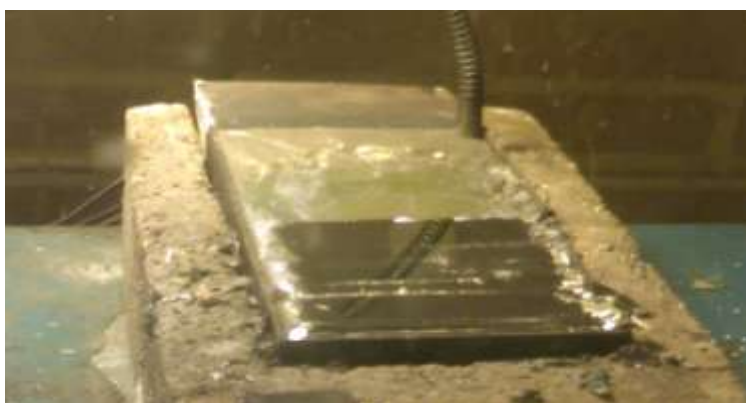
Para la síntesis de las muestras impurificadas se repite el procedimiento hasta el punto de la agitación de la mezcla de hidróxidos (Ba(OH)₂ y Hf(OH)₄); donde se procede a pesar el porcentaje de Cloruro Hexahidratado de Europio(III) (EuCl₃·6H₂O), con los valores de 0.5, 2, 5, 10, 15 y 20 % y se procede con el secado y el tratamiento térmico antes mencionados.

Los polvos de BaHfO₃ y BaHfO₃:Eu obtenidos se caracterizan mediante Difracción de Rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de dispersión de energía (EDS), microscopia de fuerza atómica (AFM) y espectroscopia foto y catodoluminiscente (PL y CL).

EQUIPO EMPLEADO EN EL PROCESO EXPERIMENTAL

Todos los reactivos fueron pesados en una balanza analítica Sartorius modelo CP64 con una capacidad máxima de 50g.

La temperatura a la cual la reacción se lleva a cabo la evaporación se realizó en una tina de estaño controlada electrónicamente.



La mufla marca Furnaces - Muffle 1500, Thermolyne, empleada en el tratamiento térmico.



CAPITULO VI

RESULTADOS

En este apartado se describen los resultados obtenidos de la caracterización de Hafnato de Bario (BaHfO₃), en polvo, obtenidas por el método de coprecipitación.

Donde se realizaron las siguientes técnicas.

- Análisis estructural por DRX.
- Morfología por SEM.
- Composición química por EDS.
- Propiedades luminiscentes se analizaron por PL y CL.

Análisis estructural por rayos X

La estructura cristalina de BaHfO₂ fue determinada empleando un difractómetro D8-Advance, marca BRUKER, cuya longitud de onda utilizada fue $\lambda=1.54183\text{\AA}$, correspondiente a la línea K α del cobre.

LA SIGUIENTE FIGURA muestran el patrón de difracción de rayos X (XRD) obtenido para la muestra de BaHfO₃ con tratamiento térmico a una temperatura de 800° C, por 16 horas.

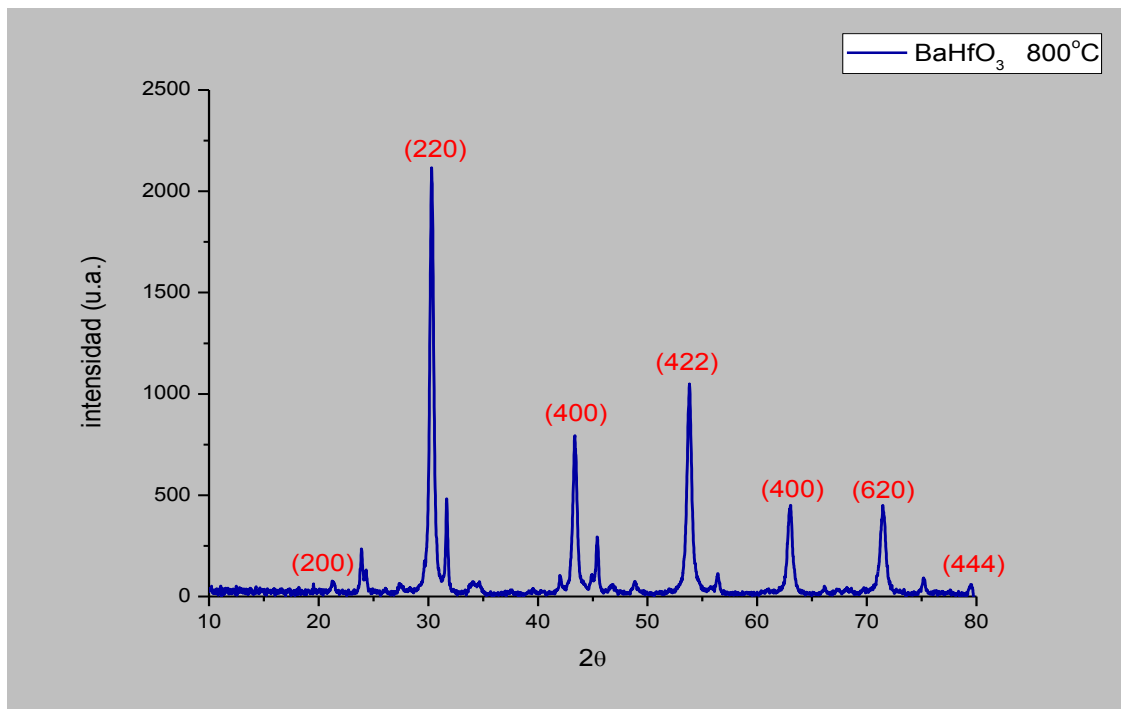


Figura X. Difractograma de BaHfO₃, sintetizado a 800°C.

SE PUEDE APRECIAR QUE EL difractograma presenta picos bien definidos, indicándonos que la estructura es cristalina y la estrechez de los picos nos indica que el tamaño de las partículas es relativamente grande.

Al ser indexados los picos del difractograma del polvo, se compararon con las cartas PCPDFWIN número 24-0102, la cual establece que este, a la fase cúbica del BaHfO₃, con grupo espacial Pm3m (221).

Se identificaron los picos de máxima intensidad centrados en $2\theta=30.33^\circ$, $2\theta=53.85^\circ$ los que corresponden a la orientación (220) y (422) respectivamente y que están asociadas a la fase cubica del hafnato de bario.

El tamaño de los cristales de BaHfO₃ sintetizado a 800 °C, fue determinado mediante la fórmula de Scherrer. Para lo cual se tomó el pico de mayor intensidad con dirección [220].

$$\tau = \frac{k\lambda}{B \cos \theta_B}$$

Donde τ es el tamaño del cristal, k es el factor de forma, λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X, B es FWHM (Full Width at Half Max) (en grados), θ_B es el ángulo de Bragg (en grados).

$$\tau = \frac{0.9(1.54)}{\left(\frac{30.50 - 30.12}{2}\right) \cos 15.152} = ??$$



Morfología por SEM.

La MORFOLOGÍA DEL MATERIAL SINTETIZADO Y LA composición química fue obtenida utilizando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM-6390LV. El cual cuenta con un detector de rayos X de silicio-litio marca Oxford modelo Pentafet. Las muestras no recibieron ningún tratamiento previo y sólo se aseguró que tuvieran una superficie plana.

En la figura XX se muestran las micrografías de microscopía electrónica de barrido de la muestra de BaHfO₃ sin impurificante, sintetizada a 800°C. En ellas se puede observar cristales del orden de 1 micra, lo cual está de acuerdo los valores estimados a partir de la ecuación de Scherrer.

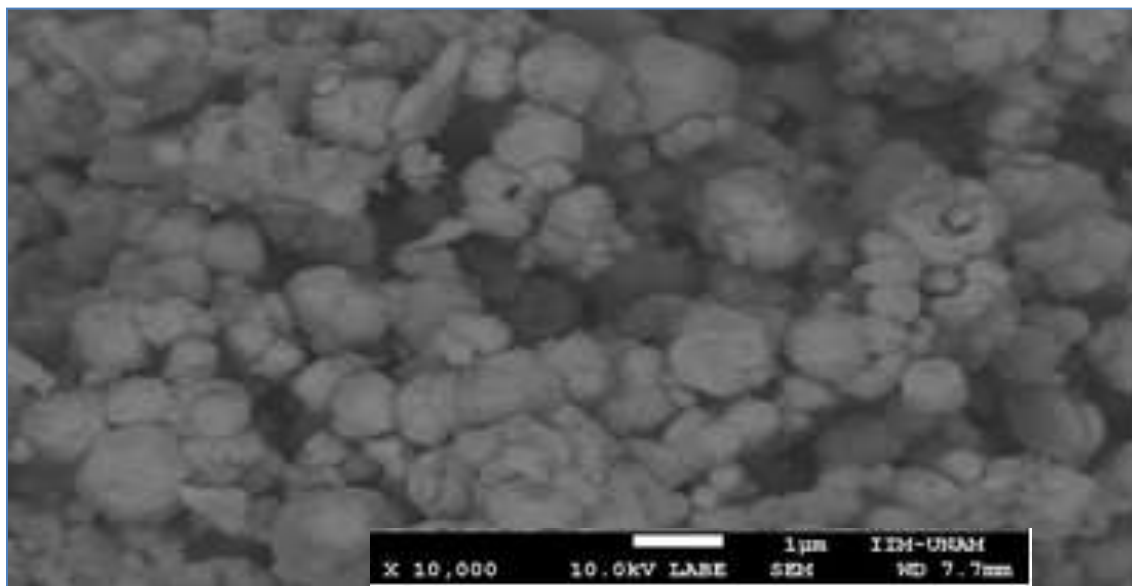


Figura X. Micrografía de polvo de BaHfO₃, temperatura de síntesis de 800°C y aumentos de 10000 X.

Composición química por EDS.

La composición elemental del polvo intrínseco e impurificado se determinó mediante espectroscopia por dispersión de energía (EDS). Bajo las condiciones en las cuales se realizaron las mediciones son: voltaje acelerador de 20 kV, distancia de trabajo de 10 mm, tiempo de adquisición de 100 seg.

En las Tablas (x a y), se muestran los porcentajes atómicos relativos de Hafnio, Oxígeno, Bario y Europio que fueron los elementos presentes en EL MATERIAL SÍNTETIZADO.

Elemento	Peso %	Atomico %
O	12.87	59.09
Ba	41.08	21.96
Hf	46.05	18.95

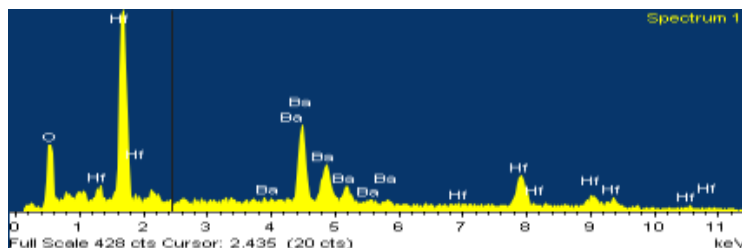


Tabla X. Porcentajes atómicos relativos en la muestra intrínseca.

En la Tabla X. se muestran los porcentajes atómicos relativos de la muestra impurificada con 5% de Europio.

Elemento	Peso %	Atomico %
O	13.00	58.50
Ba	51.85	27.17
Hf	32.93	13.28
Eu	2.22	1.05

Tabla x. Porcentajes atómicos relativos en la muestra dopada con 5% de Eu.

En la Tabla X. se muestran los porcentajes atómicos relativos de la muestra impurificada con 10% de Europio.

Elemento	Peso %	Atomico %
O	26.18	77.51
Ba	31.74	10.94
Hf	33.72	8.95
Eu	8.36	2.61

Tabla x. Porcentajes atómicos relativos en la muestra dopada con 10% de Eu.

En la Tabla X. se muestran los porcentajes atómicos relativos de la muestra impurificada con 15% de Europio.

Elemento	Peso %	Atomico %
O	20.69	71.73
Ba	34.40	13.89
Hf	37.28	11.59
Eu	7.63	2.79

Tabla x. Porcentajes atómicos relativos en la muestra dopada con 15% de Eu.

En la Tabla X. se muestran los porcentajes atómicos relativos de la muestra impurificada con 20% de Europio.

Elemento	Peso %	Atómico %
O	4.21	28.50
Ba	70.33	55.46
Hf	19.86	12.05
Eu	5.60	3.99

Tabla x. Porcentajes atómicos relativos en la muestra dopada con 20% de Eu.

En la tabla X comparamos el porcentaje ideal contra los valores obtenidos en las muestras intrínsecas E IMPURIFICADAS, los resultados de las mediciones por EDS para determinar la composición elemental del polvo intrínseco obtenido, muestran que la relación bario-hafnio-oxígeno, para la muestra intrínseca SE ACERCA MUCHO A la estequiometría esperada (BAHFO₃), así como también la muestra con el 5% de impurificante.

BaHfO ₃	Eu % (impurificante)					
	%	0%	5%	10%	15%	20%
O	60	59.09	58.50	77.51	71.73	28.50
Hf	20	21.96	27.17	10.94	13.89	55.46
Ba	20	18.95	13.28	8.95	11.59	12.05
Eu	0	0.0	1.05	2.61	2.79	3.99
total	100					
		v	v	x	x	x

Propiedades luminiscentes se analizaron por PL y CL

Las características fotoluminiscentes del polvo se midieron a temperatura ambiente, en un espectrofluorímetro Fluoro Max®-P con fuente de excitación emplea una lámpara de Xenón de emisión continua de 150-300 watts.

Se realizaron pruebas cualitativas sobre la intensidad luminiscente del polvo antes y después del tratamiento térmico, con una lámpara de mercurio Ultra-Violet products UVP, 8 W Modelo UVLMS 115V~60Hz 0.16 A, de tres longitudes de onda (254 nm, 302 nm y 365 nm).



Figura x. prueba de intensidad con longitud de onda 254nm, para polvo sin tratamiento.



Figura x. prueba de intensidad con longitud de onda 254nm, para polvo después del tratamiento térmico.

En la figura X se representa el espectro de excitación para la muestra de BaHfO₃:Eu³⁺ (al 15%) sintetizado a 800° C por 16 horas.

Este espectro fue tomado fijando la longitud de onda de emisión en 612 nm que corresponde a la banda con máxima intensidad (emisión roja) en el espectro de emisión. El espectro de excitación es la “huella digital” de las características de absorción que corresponden a las transiciones $4F^n - 4F^n$ de los iones de europio.

En este caso, se observan seis bandas centradas en 275, 323, 365, 384, 396 y 467 nm; las cinco últimas corresponden a las transiciones electrónicas de absorción ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ de los iones de Eu³⁺, respectivamente. La banda ancha centrada en 275 nm está asociada con la absorción de la matriz o anfitrión (BaHfO₃).

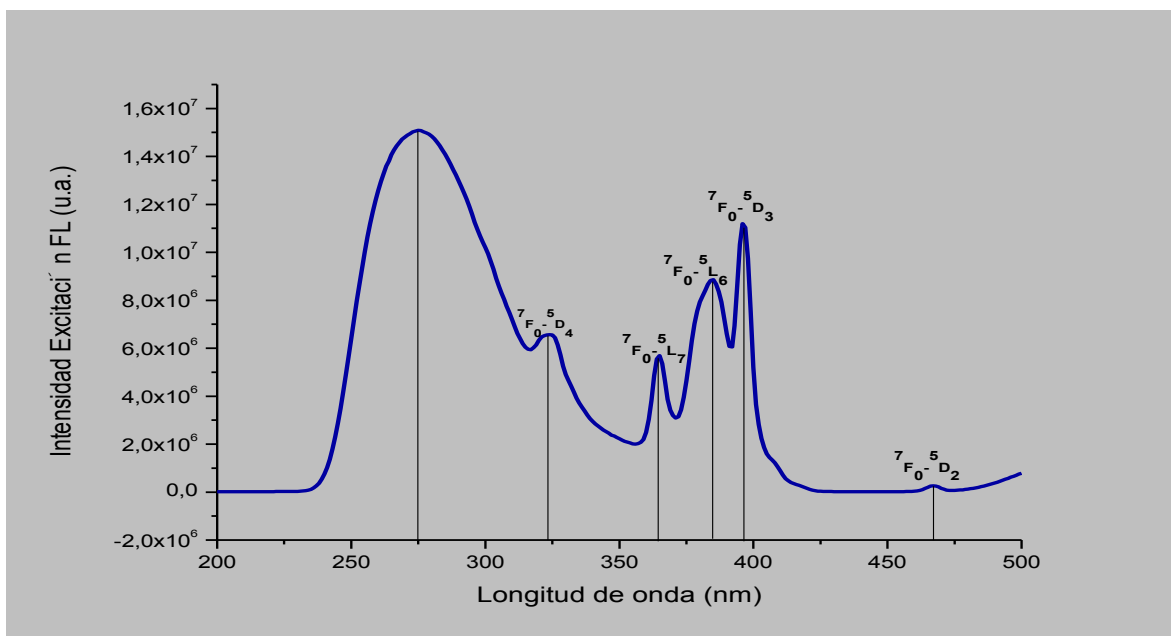


FIGURA X. Espectro de excitación para la muestra BaHfO₃: Eu (15%).

Esta energía está asociada con absorción de la matriz de BaHfO₃ y esta tiene que ser liberada por transiciones radiativas no observables en los espectros de emisión, esto nos podría indicar que se genera una transferencia de dicha energía hacia los iones del impurificante Eu.

Se seleccionó el pico a 275 nm como longitud de onda de excitación para obtener los espectros de emisión fotoluminiscente (FL) del polvo impurificado con europio y se realizó el barrido espectral de 400 a 800 nm.

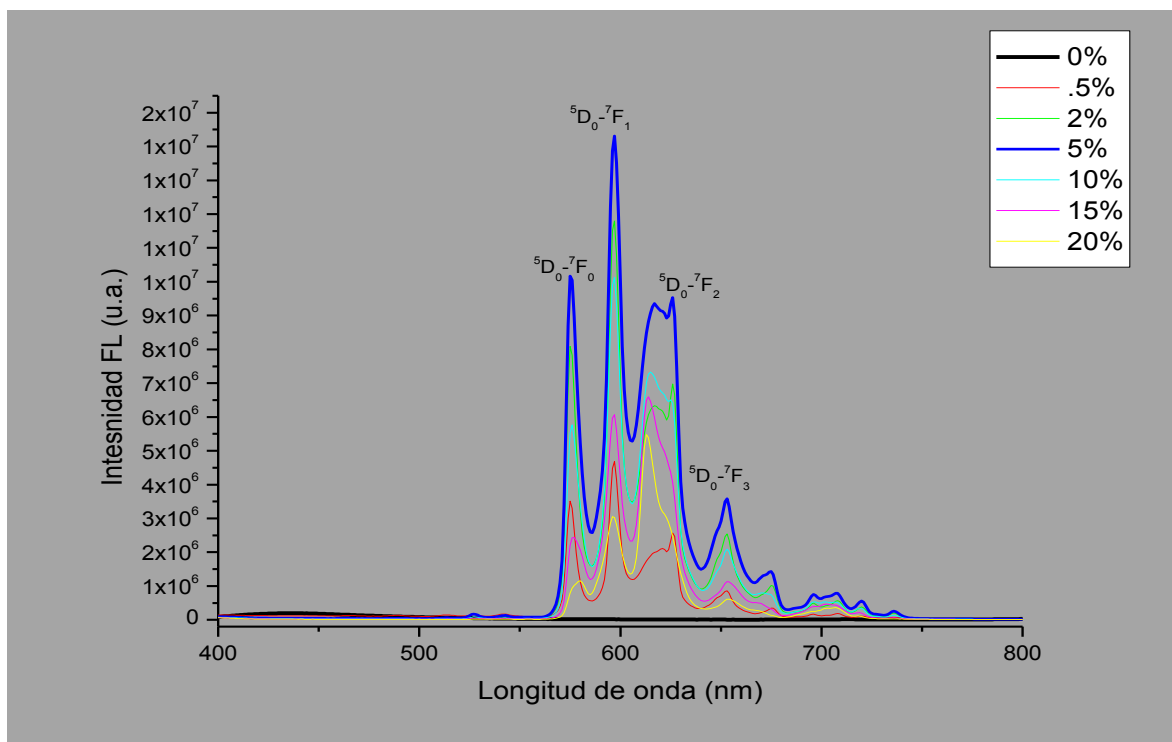
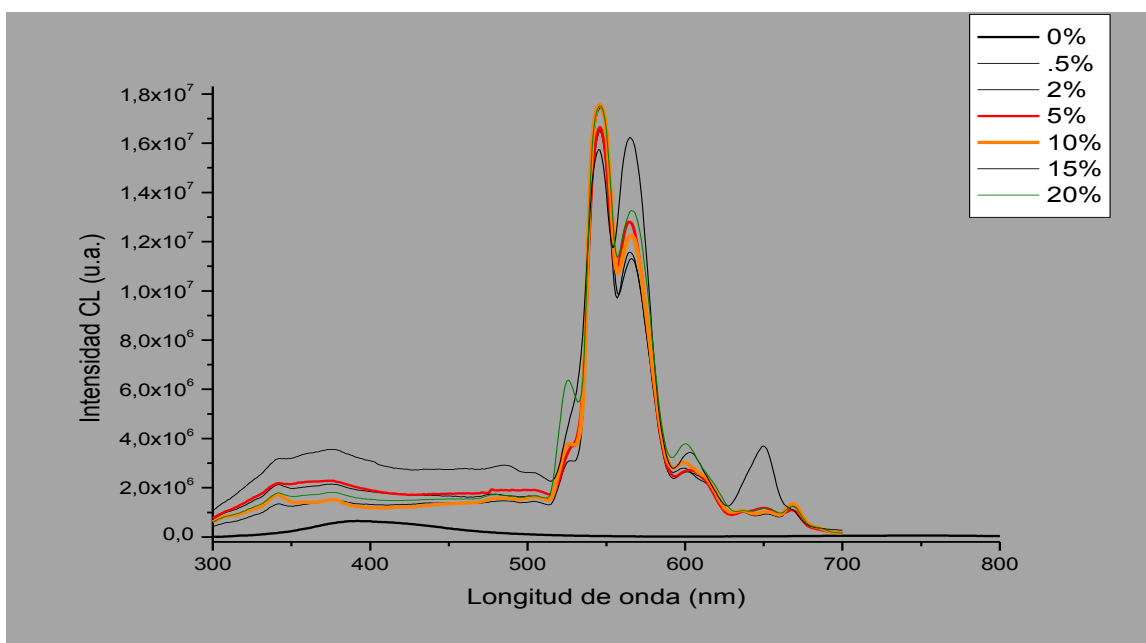


Figura X. espectro FL de las diferentes muestras impurificadas con Eu³⁺.

Donde el espectro de emisión generado con 275 nm se muestra en la figura X, presenta picos centrados 575, 597, 626 y 653 nm, los cuales son asociados con las

transiciones $^5D_0-^7F_0$, $^5D_0-^7F_1$, $^5D_0-^7F_2$ y $^5D_0-^7F_3$. Esta emisión va del color amarillo al rojo; siendo la emisión más intensa de un color naranja-amarillo (597nm).

Puede observarse que a medida que se incrementa el porcentaje de impurificante la intensidad FL también aumenta, alcanzando un valor grande con el porcentaje de 5% de Eu³⁺; a partir de este porcentaje se observa un decremento en la intensidad FL, a esto se le conoce como “*concentration quenching*”.



CONCLUSIONES:



BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. Vali, Lattice dynamics and electronic properties of the scintillator host material: Barium hafnate, *Solid State Communications* 147 (2008) 1–3.
- [2] A. J. Dekker. *Solid State Physics*. Macmillan & Co. LTD. (1970).
- [3] Hongsheng Zhao, Aimin Chang and Yunlan Wang, First-principles study of the structural, elastic, and electronic properties of the cubic perovskite BaHfO₃,
- [4] Aleksandra Grezer, Eugeniusz Zych, Leszek Kepinski, BaHfO₃:Ce sintered ceramic scintillators, *Radiation Measurements* 45 (2010) 386–388.
- [5] Samantaray C B and Sim H and Hwang H. Electronic structure and optical properties of barium strontium titanate (Ba_xSr_{1-x}TiO₃) using first-principles method. *Phys. B: Condens. Matter*, 351(1-2):158, 2004.
- [6] Samantaray C B and Sim H and Hwang H. The electronic structures and optical properties of BaTiO₃ and SrTiO₃ using first-principles calculations. *Microelectron. J.*, 36(8):725, 2005.
- [7] Frederikse H P R and Thurber W R and Hosler W R. Electronic Transport in Strontium Titanate. *Phys. Rev.*, 134(2A):A442, 1964.
- [8] Millis A J and Shraiman B I and Mueller R. Dynamic Jahn-Teller Effect and Colossal Magnetoresistance in La_{1-x}Sr_xMnO₃. *Phys. Rev. Lett.*, 77(1):175, 1996.
- [9] Colossal Magnetoresistive Oxides (Advances in Condensed Matter Science, Volume 2). CRC, 1 edition, 2000.
- [10] Anna Drag-Jarzabek, Magdalena Kosinska, Lukasz John, Lucjan B. Jerzykiewicz, and Piotr Sobota, Synthesis and Structural Characterization of a New Molecular Precursor for BaHfO₃: A Simple Approach to Eu-Based Phosphors, American Chemical Society, 2011.
- [11] A. H. Kitai., *Solid State Luminescence*, Chapman and Hall, Great Britain 1993.
- [12] Seliger, H.H. and McElroy, W.D. (1965). *Light: Physical and Biological Action*. New York: Academic Press.

22. G. Blasse and B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, (Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1994).

Frederikse H P R and Thurber W R and Hosler W R. Electronic Transport in Strontium Titanate. *Phys. Rev.*, 134(2A):A442, 1964.

Koonce C S and Cohen M L and Schooley J F and Hosler W R and Pfeiffer E R. Superconducting Transition Temperatures of Semiconducting SrTiO₃. *Phys. Rev.*, 163(2):380, 1967.

Wang H and Wang B and Li Q and Zhu Z and Wang R and Woo C H. First principles study of the cubic perovskites BiMO₃ (M = Al, Ga, In, and Sc). *Phys. Rev. B*, 75(24):245209, 2007.

[8] Baettig P and Schelle C F and LeSar R and Waghmare U V and Spaldin N A. Theoretical Prediction of New High-Performance Lead-Free Piezoelectrics. *Chem. Mater.*, 17(6):1376, 2005.

[9] Millis A J and Shraiman B I and Mueller R. Dynamic Jahn-Teller Effect and Colossal Magnetoresistance in La_{1-x}Sr_xMnO₃. *Phys. Rev. Lett.*, 77(1):175, 1996.

[10] Colossal Magnetoresistive Oxides (Advances in Condensed Matter Science, Volume 2). CRC, 1 edition, 2000.

[11] A. H. Kitai., *Solid State Luminescence*, Chapman and Hall, Great Britain 1993.

