



“PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPOLVOS
FOTOLUMINISCENTES DE $ZrO_2:Sm^{3+}$ OBTENIDOS
MEDIANTE EL MÉTODO DE POLIOL”

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:
INGENIERO INDUSTRIAL

PRESENTA:

Cruz Ortíz Carlos Ignacio

DIRECTORES DE TESIS:

Dr. Rafael Martínez Martínez

Dr. Guillermo Juárez López

Heroica Ciudad de Huajuapán de León, Oaxaca octubre de 2019.

Dedicatoria

Dedico este trabajo a mi madre, a mi padre y a mi hermano. Con cariño, admiración y gratitud invaluable.

Este trabajo es para mi Abuelita Aida y para sus hermanas, mis tías, Lili, Mary y Fina. Por todo su cariño, atenciones, el apoyo incondicional y por siempre creer en mí.

A mi familia, porque gracias a su apoyo y consejos he llegado a realizar una de mis más grandes metas, la cual constituye la herencia más valiosa que pudiera recibir.

Agradecimientos

A mi familia, sabiendo que no existirá una forma de devolver una vida de sacrificios y esfuerzos, quiero que sientan que el objetivo logrado también es de ustedes y que la fuerza que me ayudo a conseguirlo fue su apoyo.

A la máxima casa de Estudios, mi alma Mather la Universidad Tecnológica de la Mixteca, a su personal en general, ya que durante mis estudios me sentí en confianza con todos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la contribución técnica y otorgamiento de la BECA a Cruz Ortiz Carlos Ignacio con número de registro 28288 para la exitosa realización de este trabajo de investigación. A través del proyecto CB-2015-01 con clave número 258004. Titulado: “Nanoestructuras de Circonia impurificada con Tierras Raras obtenidas mediante las Técnicas de Poliol y Rocío Pirolítico Ultrasónico”.

Al Instituto de Física, dependiente del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Politécnico (Cinvestav-IPN) unidad Zacatenco CDMX, en especial al Dr. Ciro Falcony, por las facilidades otorgadas para la realización de los análisis de DRX, SEM, EDS, Fotoluminiscencia y Catodoluminiscencia.

A mis directores de tesis y amigos el Dr. Rafael Martínez y el Dr. Guillermo Juárez, y también, al Maestro Evaristo Isaac por todo su apoyo incondicional.

Resumen

La formación académica recibida como ingeniero industrial brinda la capacidad de aplicar los conocimientos de las ciencias básicas y de la ingeniería, interpretar y modelar procesos industriales, asimilar y adaptar la tecnología para producir, procesar y aplicar materiales de alto rendimiento. Por lo anterior se hacen productos innovadores y procesos competitivos, lo cual, es la base fundamental para el mejor uso de los recursos y una mayor protección del medio ambiente.

Particularmente, en este trabajo se presenta la síntesis de nanopulvos de óxido de circonio (ZrO_2) mediante el método de Poliol, a partir del precursor Nitrato de Circonio [$\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$], impurificado con iones trivalentes de Samario (Sm^{3+}), disuelto en un medio dietilenglicol (DTG). El método de Poliol se llevó a cabo en las etapas de disolución, homogeneización y nucleación. Los sólidos obtenidos se someten a tratamiento térmico en dos etapas con temperaturas diferentes. El producto resultante es un polvo fino de color blanco.

Los resultados experimentales revelan emisión en color naranja rojizo, característico del ion Sm^{3+} , al excitarlo con una lámpara LED comercial de $\lambda=405$ nm. La caracterización por DRX muestra que los polvos son del tipo polimórfico ya que se presenta la estructura monoclinica y tetragonal. El tamaño de cristal se calculó por la ecuación de Scherrer, obteniendo un tamaño promedio de 9.02 nm. El estudio de morfología mediante SEM, deja ver partículas semiesféricas y con vértices rectos asociados a la estructura monoclinica o tetragonal. El microanálisis EDS, indica que existe estequiometria en el compuesto $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$.

La emisión fotoluminiscente de los polvos manifiesta que la máxima intensidad se alcanza a $\lambda=614$ nm en la banda de transición $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$, a una $\lambda_{\text{ex}}=240$ nm y $\lambda_{\text{em}}=614$ nm, correspondiente a $[\text{Sm}^{3+}]=0.75\%$, indicada como M3, lo cual es corroborado por los estudios de Catodoluminiscencia. Así mismo, al utilizar $\lambda_{\text{ex}}=380$ nm y $\lambda_{\text{em}}=614$ nm se favorecen las bandas de emisión de la ZrO_2 y Sm^{3+} al mismo tiempo. El fenómeno luminiscente conocido como quenching se presenta al aumentar la concentración de iones $\text{Sm}^{3+}=1\%$, etiquetado como muestra M4.

Abstract

The academic training received as an industrial engineer provides the ability to apply knowledge of basic sciences and engineering, interpret and model industrial processes, assimilate and adapt technology to produce, process and apply high performance materials. This benefits the products and processes are innovative and competitive, which is the fundamental basis for the best use of resources and greater protection of the environment.

Singularly, the present work addresses the synthesis of nanoparticles of zirconium oxide (ZrO_2) produced by Polyol method, from zirconium nitrate [$\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$] as a precursor, doped with trivalent ions of samarium (Sm^{3+}) dissolved in a diethylene glycol medium (DTG). The Polyol method was carried out in the stages of dissolution, homogenization and nucleation. In the end there is a suspension that is filtered and dried. The solids obtained are subjected to heat treatment in two stages with different temperatures. The resulting product is a white and fine powder.

The experimental results reveal emission in reddish orange, characteristic of the Sm^{3+} ion, when excited with a commercial LED lamp of $\lambda = 405$ nm. The characterization by X-ray diffraction shows that the powders are of the polymorphic type since the monoclinic and tetragonal structures are present. The crystal size was calculated by the Scherrer equation, obtaining an average size of 9.02 nm. The study of morphology by SEM, shows hemispherical particles and with straight vertices associated with the monoclinic or tetragonal structure. The EDS microanalysis indicates that there is stoichiometry in the compound $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$.

The photoluminescent emission of the powders shows that the maximum intensity is reached at $\lambda = 614$ nm in the transition band ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$, at a $\lambda_{\text{ex}} = 240$ nm and $\lambda_{\text{em}} = 614$ nm, corresponding to $[\text{Sm}^{3+}] = 0.75\%$, indicated as M3, which is corroborated by the Catodoluminescence studies. Likewise, using $\lambda_{\text{ex}} = 380$ nm and $\lambda_{\text{em}} = 614$ nm, the emission bands of ZrO_2 and Sm^{3+} are favored at the same time. The luminescent phenomenon known as quenching occurs when the concentration of Sm^{3+} ions = 1% increases, indicated as sample M4.

Índice

| | |
|---|------------|
| Dedicatoria | ii |
| Agradecimientos | iii |
| Resumen | iv |
| Abstract | v |
| Índice | iv |
| Índice de Tablas | vi |
| Índice de Figuras | vii |
| Abreviaturas | x |
| Capítulo 1. Introducción | 1 |
| 1.1 Planteamiento del problema | 5 |
| 1.2 Justificación | 5 |
| 1.3 Hipótesis | 6 |
| 1.4 Objetivos..... | 7 |
| 1.4.1 Objetivo general | 7 |
| 1.4.2 Objetivos específicos..... | 7 |
| 1.5 Metas | 7 |
| Capítulo 2. Marco Teórico | 8 |
| 2.1 Propiedades de ZrO ₂ | 8 |
| 2.2 Fotoluminiscencia..... | 10 |
| 2.3 Cátodoluminiscencia | 13 |
| 2.4 Tierras raras | 14 |
| 2.4.1 Reglas de selección para transiciones ópticas | 16 |
| 2.5 Síntesis de nanopartículas..... | 17 |
| 2.5.1 Método de Poliol | 20 |

| | |
|--|-----------|
| 2.6 Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX)..... | 22 |
| 2.6.1 Método de cristal giratorio | 24 |
| 2.6.2 Método de polvos | 25 |
| 2.7 Caracterización por Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 25 |
| 2.8 Espectroscopía por energía dispersiva (EDS) | 27 |
| Capítulo 3. Metodología | 29 |
| 3.1 Síntesis de Materiales | 29 |
| 3.2 Caracterización de los materiales | 37 |
| Capítulo 4. Análisis de resultados | 41 |
| 4.1 Síntesis de ZrO ₂ | 41 |
| 4.2 Síntesis de ZrO ₂ :Sm ³⁺ | 45 |
| 4.3 Tratamiento Térmico | 47 |
| 4.4 Difracción de Rayos X (DRX) | 49 |
| 4.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)..... | 51 |
| 4.6 Espectroscopía por Energía Dispersiva (EDS)..... | 53 |
| 4.7 Luminiscencia..... | 56 |
| 4.7.1 Fotoluminiscencia (PL) | 57 |
| 4.7.2 Catodoluminiscencia (CL)..... | 65 |
| 4.7.3 Quenching por concentración..... | 67 |
| Capítulo 5. Conclusiones | 69 |
| Referencias | 71 |
| Glosario | 78 |
| Anexo | 81 |

Índice de Tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 3.1 Reactivos utilizados para la síntesis de nanopartículas. | 30 |
| Tabla 3.2 Equipo. | 30 |
| Tabla 3.3 Material de laboratorio. | 30 |
| Tabla 3.4 Porcentaje de dopante..... | 33 |
| Tabla 4.1 Etapas del Método de Poliol..... | 42 |
| Tabla 4.2 Cálculo de Tamaño de grano cristalino..... | 51 |
| Tabla 4.3 Contenido en % atómico (análisis semicuantitativo) | 54 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 Fenómeno de fotoluminiscencia. | 11 |
| Figura 2.2 Espectrofluorímetro..... | 12 |
| Figura 2.3 Diagrama de coordenada configuracional..... | 13 |
| Figura 2.4 Diagrama de nivel de energía para iones de tierras raras lantánidos trivalentes en cloruro de lantano. | 16 |
| Figura 2.5 Método sol-gel a) solución del precursor, b) condensación, c) gelación, d) secado de las nanopartículas sin necesidad de aplicar temperatura. | 19 |
| Figura 2.6 Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico. | 19 |
| Figura 2.7 Un haz de rayos X choca con la superficie del cristal formando un ángulo θ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R..... | 23 |
| Figura 2.8 Partes de un microscopio electrónico de barrido SEM. | 26 |
| Figura 3.1 Diagrama de etapas del método de Poliol. | 31 |
| Figura 3.2 Sistema Poliol optimizado. | 32 |
| Figura 3.3 Equipo de filtración marca JINTENG acoplado a una bomba de vacío THERMO SCIENTIFIC..... | 34 |
| Figura 3.4 Papel filtro MILLIPORE de 20 micrómetros..... | 34 |
| Figura 3.5 Diagrama de secuencia para el tratamiento térmico. | 35 |
| Figura 3.6 Horno con tubo de cuarzo. | 36 |
| Figura 3.7 Compresor de aire seco con diafragma. | 36 |
| Figura 3.8 Nanopolvos para caracterización. | 37 |
| Figura 3.9 Rejillas de cobre..... | 38 |
| Figura 3.10 Dados y botador para hacer pastillas de 7 mm de diámetro..... | 38 |
| Figura 3.11 Prensa con capacidad de 20 toneladas. | 39 |
| Figura 3.12 Porta muestras para equipo de espectrofluorescencia. | 39 |
| Figura 3.13 Diagrama de secuencia de Caracterización..... | 40 |
| Figura 4.1 Procedimiento propuesto para la síntesis de ZrO_2 por el método Poliol..... | 42 |
| Figura 4.2 (a) Solución inicial, (b) Etapa de disolución, (c) Etapa de homogenización, (d) Etapa de nucleación 1., (e) Etapa de nucleación 2, (f) Etapa de nucleación 3, (g) Sólidos | |

| | |
|--|----|
| recuperados de la filtración, (h) Sólidos secos, (i) Almacenamiento de los sólidos recuperados..... | 44 |
| Figura 4.3 (a) Etapa de nucleación, (b) Etapa de nucleación color café producto del dopante (c) Etapa de nucleación..... | 46 |
| Figura 4.4 (a) Sólidos recuperados, (b) Secado de sólidos..... | 46 |
| Figura 4.5 Etapas del tratamiento térmico..... | 48 |
| Figura 4.6 (a) Polvos tratados térmicamente, (b) Polvos excitados a 254 nm, (c) Polvos excitados a 302 nm, (d) Polvos excitados a 405 nm..... | 48 |
| Figura 4.7 Muestra intrínseca. | 50 |
| Figura 4.8 Comparación de difractogramas entre las muestras..... | 50 |
| Figura 4.9 (a) x100000 M0, (b) x200000 M0, (c) x100000 M1, (d) a x200000 M1, (e) a x100000 M2, (f) x200000 M2, (g) x100000 M3, (h) x200000 M3, (i) x100000 M4, (j) x200000 M4..... | 53 |
| Figura 4.10 Histograma de EDS muestra M0. | 54 |
| Figura 4.11 Histograma de EDS muestra M2. | 55 |
| Figura 4.12 Histograma de EDS muestra M3. | 55 |
| Figura 4.13 Histograma de EDS muestra M4. | 56 |
| Figura 4.14 Muestras montadas para el estudio de PL..... | 57 |
| Figura 4.15 Espectro de excitación $ZrO_2 = M0$, $\lambda_{em} = 417$ nm..... | 58 |
| Figura 4.16 Espectro de emisión $ZrO_2 = M0$, $\lambda_{ex} = 365$ nm..... | 58 |
| Figura 4.17 Espectro de excitación $ZrO_2:Sm^{3+} = M1$, $\lambda_{em} = 614$ nm..... | 59 |
| Figura 4.18 Espectro de emisión $\lambda_{ex} = 240$ nm muestra M1. | 60 |
| Figura 4.19 Espectro de emisión $\lambda_{ex} = 240$ nm muestra M2. | 60 |
| Figura 4.20 Espectro de emisión $\lambda_{ex} = 240$ nm muestra M3. | 61 |
| Figura 4.21 Espectro de emisión $\lambda_{ex} = 240$ nm muestra M4. | 61 |
| Figura 4.22 Espectros de emisión $\lambda_{ex} = 240$ nm muestras M1-M4. | 62 |
| Figura 4.23 Espectro de emisión $\lambda_{ex} = 380$ nm muestra M1. | 63 |
| Figura 4.24 Espectro de emisión $\lambda_{ex} = 380$ nm muestra M2. | 63 |
| Figura 4.25 Espectro de emisión $\lambda_{ex} = 380$ nm muestra M3. | 64 |
| <i>Figura 4.26 Espectro de emisión $\lambda_{ex} = 380$ nm muestra M4.</i> | 64 |
| Figura 4.27 Espectros de emisión $\lambda_{ex} = 380$ nm muestras M1-M4. | 65 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.28 Emisión de la muestra M3 por CL..... | 66 |
| Figura 4.29 Espectros de emisión por CL muestras M1-M4..... | 66 |
| Figura 4.30 Comparación de intensidad PL vs concentración a $\lambda_{ex}= 240$ nm..... | 67 |
| Figura 4.31 Comparación de intensidad PL vs concentración a $\lambda_{ex}= 380$ nm..... | 68 |
| Figura 4.32 Comparación de intensidad de CL vs concentración Sm^{3+} M1-M4. | 68 |

Abreviaturas

| | |
|------------------------------------|--|
| PVD | Deposición física de vapor |
| CVD | Deposición química de vapor |
| ZrO ₂ :Sm ³⁺ | Óxido de circonio dopado con samario |
| nm | Nanómetros |
| UV | Ultravioleta |
| PDF | Pattern Detection File / Archivo de Patrón de Detección |
| SEM | Microscopía electrónica de barrido |
| EDS | Espectroscopía por energía dispersiva |
| DRX | Difracción de rayos X |
| PL | Fotoluminiscencia |
| CL | Catodoluminiscencia |
| λ | Longitud de onda |
| λ_{em} | Longitud de onda de emisión |
| λ_{ex} | Longitud de onda de excitación |
| LPM | Litros por minuto |
| M0 | Muestra intrínseca |
| M1 | Muestra con 0.25% de dopante |
| M2 | Muestra intrínseca con 0.50% de dopante |
| M3 | Muestra intrínseca con 0.75% de dopante |
| M4 | Muestra intrínseca 1% de dopante |
| FWHM | Full width at half maximum (Ancho completo a la mitad como máximo) |

Capítulo 1.

Introducción

Un Ingeniero Industrial relacionado con ingeniería de materiales y procesos es de gran importancia hoy en día, ya que el desarrollo de nuevos materiales es considerado internacionalmente como una tecnología clave que marca tendencias en muchos campos industriales. Los grandes avances en telecomunicaciones, procesamiento de datos, energía, tecnología médica y ambiental, se basan principalmente en nuevos materiales con perfiles de propiedades hechos a la medida. Un ingeniero industrial dada su formación es capaz de aplicar los conocimientos de las ciencias básicas y de la ingeniería, de observar, interpretar y modelar sistemas y procesos industriales, así como de crear, innovar, asimilar y adaptar la tecnología y así producir, procesar y aplicar materiales de alto rendimiento. Este es un requisito previo para productos y procesos nuevos y competitivos, que son una base fundamental para el mejor uso de los recursos y una mayor protección del medio ambiente [1].

Por otra parte, en un proceso de manufactura se realizan operaciones de procesamiento que utilizan energía para modificar la forma, propiedades físicas o apariencia de una pieza con el fin de tener un nuevo material (producto final). El proceso de manufactura, visto como un proceso técnico tiene componentes como: el material de inicio, el proceso (que incluye el método o proceso, herramientas, energía, mano de obra y maquinaria), luego del proceso se obtendrá un material procesado y desperdicio.

La formación académica recibida, permite contar con los conocimientos necesarios para llevar a cabo procesos de Ingeniería en materiales, en particular para este trabajo de investigación se realiza la obtención del óxido de circonio ZrO_2 .

En la actualidad existe una creciente variedad de materiales, cada uno con sus características, aplicaciones, ventajas, limitaciones y costos. La clasificación de los materiales, de acuerdo a su estructura incluyen a: los metales, polímeros, cerámicos y composites. Donde los primeros

están las aleaciones ferrosas aceros al carbono, aleados, inoxidable y para herramientas, aleaciones no ferrosas aluminio, magnesio, cobre, níquel, titanio, superaleaciones, metales refractarios, berilio, zirconio, aleaciones de bajo punto de fusión y metales preciosos, que en general presentan buenas propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas [2].

Mientras que los polímeros ya sean: termoplásticos, termofijos y elastómeros son materiales orgánicos, los cuales son buenos aislantes eléctricos y térmicos. Por otro lado, los materiales cerámicos han ganado un enorme interés en las últimas décadas debido a sus propiedades químicas, físicas y mecánicas, lo que hace que puedan utilizarse en diversas aplicaciones. Dentro de estos nuevos materiales cerámicos, se encuentran los óxidos de circonio (ZrO_2) y titanio (TiO_2), como así también los óxidos mixtos constituidos por la combinación de ambos óxidos (ZrO_2-TiO_2). El TiO_2 en particular, es un material aplicado en fotocatalisis heterogénea, y electrocatalisis como electrodo [3], debido a su fuerte poder oxidante. Por otro lado, el óxido de circonio (ZrO_2) es un material cerámico y se distingue por su estructura atómica, microestructura, defectos, transformaciones de fase, procesamiento, dureza superior, alto índice de refracción, transparencia óptica, estabilidad química, estabilidad fototérmica y alto coeficiente de expansión térmica, que facilita la adhesión a sustratos metálicos, además de baja conductividad térmica y alta resistencia termo-mecánica [4]. Debido a que presenta excelentes propiedades mecánicas, dieléctricas, térmicas y ópticas, puede utilizarse en una variedad de aplicaciones fotónicas e industriales [4-8].

El óxido de circonio se ha utilizado ampliamente como filtro de interferometría y recubrimiento de espejos láser de potencia. Se ha informado de una considerable cantidad de trabajo sobre las propiedades mecánicas y físicas del ZrO_2 . Sin embargo, se ha desarrollado poca investigación sobre sus propiedades luminiscentes en forma de polvos y películas delgadas [9-12]. Una de las formas de obtener cerámicas sobre la base de fases estables de la circonio a alta temperatura, es en forma de nanopartículas [6,7]. Dentro de las propiedades ópticas, se tiene a la fotoluminiscencia, la cual no se debe confundir con la reflexión, la refracción o la dispersión de la luz durante el día o la iluminación brillante artificial [13]. Por otro lado, se distingue por el hecho de que la luz es absorbida por un tiempo significativo, y después emite luz de una frecuencia que es más baja que la luz absorbida. En la actualidad los materiales luminiscentes tienen una gran variedad de aplicaciones que incluye: pantallas

de televisión, de monitor de computadora, osciloscopios, pantallas de radar y pantallas en microscopios electrónicos [8].

Por otra parte, también se aplica en sistemas de iluminación, como lámparas fluorescentes estándar y compactas, así como para aplicaciones especiales tales como: camas de bronceado, sistemas de desinfección del agua, señalamientos de seguridad, además de aplicarse en la intensificación de rayos X y centelleo [13]. Por lo anterior, surge el interés de estudiar las propiedades ópticas de nuevos materiales, específicamente la luminiscencia, que se origina cuando las partículas excitadas (átomos, iones o moléculas) se relajan a niveles de menor energía, cediendo su exceso de energía en forma de fonones y emitiendo radiación en el espectro visible [14]. En otras palabras, cuando una radiación pasa a través de un medio o choca con él, este absorbe parte de la radiación, siendo distinta la absorción para las diferentes longitudes de onda que componen la mencionada radiación, fenómeno que revela que los medios tienen un poder selectivo de absorción [15]. Este fenómeno se distingue por la propiedad de emitir luz sin desprendimiento apreciable de calor y por lo tanto sin elevación de temperatura, debido a la absorción previa de radiaciones. El valor práctico de los materiales luminiscentes es su capacidad de transformar energía no visible en luz visible [16]. Las investigaciones que se han desarrollado alrededor del ZrO_2 , son debido a sus aplicaciones tecnológicas en el campo de la cerámica, catálisis, materiales optoelectrónicos y como recubrimientos protectores contra la corrosión, entre otros.

Para estos propósitos, se ha sintetizado y caracterizado a estos materiales en forma de nanopartículas [13-15], la síntesis se ha logrado por medio de dos rutas, la Deposición Física de vapor (PVD) y la deposición Química de vapor (CVD). Donde la primera puede llevarse a cabo por diversos métodos, partiendo de micropartículas y reduciendo el tamaño a través de molienda mecánica, calentamiento por inducción, hidrólisis con llama, entre otros. Mientras que, la síntesis química se lleva a cabo utilizando técnicas químicas o por la vía húmeda, siendo un proceso químico utilizado para fabricar materiales sólidos de alta pureza. Algunos de los métodos comúnmente utilizadas son: Sol-Gel, Micro emulsión, Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU), Redox, Hidrotermal o síntesis hidrotérmica y Poliol. Este último, el método de Poliol, desarrollado inicialmente para la preparación de nanopartículas

metálicas, se ha utilizado para la síntesis de nanopulvos de compuestos inorgánicos como óxidos, fosfatos o sulfuros con resultados muy satisfactorios [17-20].

Además, el realizar síntesis por la ruta química, y en particular utilizar el método de Poliol presenta diversas ventajas, como reproducibilidad, disponibilidad de reactivos y bajos costos de producción, sin embargo, las desventajas de estos métodos requieren de largos tiempos de preparación y condiciones experimentales especiales.

La nanotecnología se encuentra enfocada al diseño, creación, síntesis, control y manipulación de la materia a una escala menor que un micrómetro; es decir, a nivel de átomos y moléculas (nanomateriales) [21]. El método de Poliol es un método simple que permite un buen control del tamaño de las nanopartículas, siendo por debajo de 50 nm, en comparación con otros métodos para sintetizar, por ejemplo el método sol-gel con partículas de 54.1 nm [22].

Entre las aplicaciones que han sido reportadas, respecto a las técnicas CVD para sintetizar ZrO_2 , se encuentran en rodillos y guías para formar tubos de metal, hilos y como matriz para materiales luminiscentes al ser impurificado con tierras raras, Tb^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , entre otros [22]. Las tierras raras han sido, sin duda alguna, los elementos que mayor incidencia que han tenido en la preparación de los nuevos materiales. Por ello, no resulta extraño que la gran mayoría de los materiales que se utilizan en la vida cotidiana posean en su constitución una tierra rara y como ejemplo de ello cabe mencionar: pantallas de TV, equipos de sonido, lámparas fluorescentes, automóviles, pilas de combustible, imanes permanentes, etc. [23].

El diseño y fabricación de materiales avanzados, que contengan tierras raras, han desempeñado un papel fundamental en la ciencia de los materiales. Las tierras raras están constituidas por 17 elementos del grupo 3 de la tabla periódica, y poseen un comportamiento químico análogo, aunque sus propiedades físicas son muy diferentes [23]. Para muchas aplicaciones especiales en la ciencia, los óxidos impurificados con iones de tierras raras trivalentes son materiales luminiscentes prometedores por sus características electrónicas, ópticas y químicas, derivadas de sus electrones en los niveles 4f, rodeados por orbitales llenos en sus niveles exteriores $5s^2$ y $5p^6$ para el caso de tierras raras [23-26].

1.1 Planteamiento del problema

En la manufactura u obtención del ZrO_2 se han utilizado técnicas PVD y CVD, sin embargo existen pocos reportes de síntesis por el método de Poliol. Debido a las importantes propiedades, ópticas, optoelectrónicas y fisicoquímicas del ZrO_2 , es importante ofrecer métodos de obtención de este material, que sean económicos y sobre todo que permitan manipular con relativa facilidad el tamaño de la partícula, específicamente en escala nanométrica, además que posea reproducibilidad de resultados. El método de Poliol ofrece ser una muy buena opción para este propósito.

1.2 Justificación

La aplicación del método de Poliol permite obtener aspectos exploratorios científico-tecnológicos, además de aportar conocimiento en la manera de sintetizar nanopolvos, cuyo estudio y resultados deben reportarse como medio de contribución en la investigación, determinando las condiciones idóneas para sintetizar mediante el método de Poliol nanopolvos de $ZrO_2:Sm^{3+}$. Es importante mencionar, que para llevar a cabo esta investigación se requiere de profesionistas calificados, como los ingenieros industriales, que den respuestas mediante la experimentación, investigación, optimización e innovación, así como empleando las herramientas de las filosofías japonesas de calidad, cuyos productos aportan beneficios a la sociedad.

Además de que, gracias a estas herramientas con las que cuenta un ingeniero industrial, se pueden realizar investigaciones exitosas para sintetizar materiales con propiedades diferentes, como son las fotoluminiscentes, utilizando la técnica de Poliol como parte de las técnicas CVD. Después de realizar una exhaustiva revisión bibliográfica, la información obtenida con respecto al uso del precursor $ZrO(NO_3)_2$ y usando como dopante el Sm^{3+} , ha sido reportada relativamente poca investigación en la literatura especializada en la síntesis de este material, utilizando el método de Poliol, siendo muy pocos quienes hacen uso de este precursor.

De manera que, el estudio estará dedicado a obtener la síntesis de polvos fotoluminiscentes, así como lograr su caracterización estructural, composición química y óptica. Por consiguiente, en esta propuesta se plantea la incorporación de Sm^{3+} en la matriz de ZrO_2 para generar centros ópticamente activos, utilizando en este caso el precursor Nitrato de Circonio $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, y el $\text{SmCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ como compuesto que aporte el ion dopante Sm^{3+} , estudiando desde su síntesis hasta su caracterización, para relacionar su efecto nanométrico con la propiedad de la fotoluminiscencia. Además, una exigencia que reclama la nanotecnología a través de la manufactura

Dopar con Sm^{3+} presentará un tema interesante de trabajo que permitirá proyectarlos potencialmente sobre nuevas aplicaciones científicas y tecnológicas importantes. Del mismo modo, la nanotecnología se encuentra en plena evolución y hoy en día se desarrollan nuevos métodos de síntesis de partículas, que cada vez son más accesibles y a bajo costo como el que se plantea en este trabajo. En general, los parámetros cinéticos de operación que se determinen en esta propuesta, para este método, permitirán estudiar su relación con la estructura cristalina y la incorporación de centros luminiscentes. Referente a la formación de recursos humanos, se tiene la posibilidad de generar nuevas líneas de investigación con los nanopolvos sintetizados por el método de Poliol, que son muy atractivos para la industria, ya que es un método barato a comparación de otros, además se aprovechan las propiedades de los materiales luminiscentes para futuras aplicaciones tecnológicas.

1.3 Hipótesis

Es posible obtener nanopolvos fotoluminiscentes de $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$ por el método de Poliol, utilizando como precursores Nitrato de Circonio $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, y $\text{SmCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, debido a que los iones de Sm^{3+} constituyen sistemas con alta emisión luminiscente. Además, como el ZrO_2 posee distintas estructuras cristalinas la síntesis por el método de Poliol permitirá obtener alguna de las fases estable o la coexistencia de ellas.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Sintetizar mediante el método de Poliol nanopulvos fotoluminiscentes de $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$, utilizando como precursores Nitrato de Circonio $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, y $\text{SmCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, y caracterizarlos por DRX, MEB-EDS y Fotoluminiscencia

1.4.2 Objetivos específicos

- a) Obtener los parámetros de síntesis usando el método de Poliol.
- b) Establecer la temperatura para el tratamiento térmico de los nanopulvos obtenidos de $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$.
- c) Caracterizar mediante difracción de rayos X los nanopulvos de $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$ obtenidos, e identificar su estructura cristalina y tamaño de grano cristalino.
- d) Caracterizar mediante microscopía electrónica de barrido la morfología superficial de los nanopulvos de $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$.
- e) Obtener la composición química aproximada de los nanopulvos de $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$ mediante Espectroscopía por Energía Dispersiva EDS, y relacionarla con su estequiometría.
- f) Determinar mediante espectrofluorimetría las condiciones de excitación y estado de emisión de los nanopulvos obtenidos.

1.5 Metas

1. Establecer los parámetros de la síntesis de nanopulvos de $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$ por el método de Poliol y las condiciones de reproducibilidad, así como las temperaturas para su tratamiento térmico con el flujo de oxígeno.
2. Caracterizar los nanopulvos obtenidos para determinar: tamaño, estructura cristalina, morfología y composición química, mediante DRX, MEB y EDS, además de interpretar la influencia de estas propiedades con la fotoluminiscencia.
3. Concluir en los tiempos programados todos los objetivos de este proyecto.

Capítulo 2.

Marco Teórico

La importancia de emplear estructuras a una escala nanométrica radica en la posibilidad de controlar las propiedades de los materiales [27], al sintetizar materiales es posible lograr una escala nanométrica, permitiendo de esta manera obtener nuevos materiales que proporcionan estructuras con un desempeño sin precedentes y que son compactos [28]. A nivel mundial la nanotecnología se ha desarrollado de modo que los materiales obtenidos permiten satisfacer ciertas necesidades que los materiales convencionales no pueden cumplir por motivo de las principales características y propiedades que poseen.

Entre los grupos más importantes de materiales nanoestructurados se encuentra el grupo constituido por las nanopartículas. Entre las más comunes están las nanopartículas cerámicas, también conocidas como nanóxidos cerámicos. De acuerdo con las definiciones más ampliamente aceptadas, las dimensiones de estos nanóxidos particulados deben ser inferiores a 100 nm [29]. Las nanopartículas de óxidos cerámicos tienden a ser más o menos del mismo tamaño en las tres dimensiones; con dimensiones que van desde dos o tres nanómetros hasta unos pocos cientos de nanómetros cuando se tienen aglomerados.

2.1 Propiedades de ZrO_2

Particularmente en cuanto a los óxidos cerámicos, el óxido de zirconio (ZrO_2) presenta buenas propiedades catalíticas, conductoras, refractarias, mecánicas y de resistencia a la corrosión [30-33]. En comparación a las partículas de ZrO_2 , las nanopartículas de este mismo material presentan propiedades mejoradas en cuanto a: baja conductividad térmica, transparencia en el rango visible, alto índice de refracción, resistencia al rayado, resistencia mecánica, propiedades mejoradas de lubricación, aumento de la resistencia al ataque químico, aumento de la resistencia a la oxidación y al envejecimiento. Entre las aplicaciones más importantes de ZrO_2 están: la fabricación de pigmentos cerámicos, esmaltes de

porcelana, materiales aislantes, almacenamiento óptico, gafas de televisión estéreo, generadores magnéticos, transmisores dieléctricos, etc. [34-36].

El ZrO_2 salta a la vista en el campo de ciencia básica, como también en tecnología, por su baja conductividad térmica (2.0 a $3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), lo que sugiere que puede actuar como un recubrimiento de barrera térmica, además posee temperatura de fusión elevada, alto índice de refracción, dureza y barrera contra la corrosión. Por otro lado, la energía de los fotones emitidos por el ZrO_2 es 450 cm^{-1} , que es mucho menor comparado con Al_2O_3 (870 cm^{-1}) y SiO_2 (1100 cm^{-1}), pero mayor que Y_2O_3 ($300\text{-}380 \text{ cm}^{-1}$). Por lo tanto, el ZrO_2 es un material anfitrión apropiado para el desarrollo de materiales altamente luminiscentes, ya que es química y fotoquímicamente estable. Por otro lado, presenta un alto coeficiente de expansión térmica ($10.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), que lo hace ser fácil para adherirse sobre sustratos metálicos en forma de película. Posee un índice de refracción elevado (2.15 a 2.18) y un coeficiente de absorción muy bajo, propiedad aprovechada para numerosas aplicaciones ópticas [22]. Así como también su estructura atómica, microestructura, defectos y transformaciones de fase, dependen de la temperatura a presión constante.

Además, el ZrO_2 presenta tres estructuras polimórficas: monocíclica (m- ZrO_2) por debajo de 1170°C , tetragonal (t- ZrO_2) entre 1170°C y 2370°C y una fase cúbica (c- ZrO_2) por encima de 2370°C . Lo que lo hace un medio matriz ideal para aplicaciones fotónicas [4,8].

Generalmente el ZrO_2 requiere de un dopante para estabilizar su estructura debido a que el cambio de la estructura tetragonal a monoclinica es rápido, con un aumento de volumen de 3 a 5% , que promueve la formación de grietas. Este comportamiento reduce las propiedades mecánicas de este material durante el enfriamiento. En varias aplicaciones, especialmente con demandas mecánicas o estructurales, no es recomendable entonces usar el ZrO_2 sin dopante. Para las aplicaciones ingenieriles se requiere de un grado de dopaje total o parcial de estas estructuras cristalinas. El ZrO_2 parcialmente estabilizado puede presentar dos fases, cúbica y tetragonal o solo una fase tetragonal, mientras que el óxido totalmente estabilizado solo presenta la fase cúbica [37-39].

Para el caso de aceptación de iones dopantes tales como el Sm^{3+} en la matriz ZrO_2 , se plantea la posibilidad debido a los defectos presentes en su estructura. Pero ¿qué son los defectos?; las diversas imperfecciones en los sólidos cristalinos también se llaman defectos. Cualquiera

de los dos términos, imperfección o defecto, se refiere a desviaciones en el patrón regular de la estructura de la red cristalina. Se pueden catalogar como (1) defectos puntuales, (2) defectos de línea y (3) defectos de superficie. Los defectos puntuales son imperfecciones en la estructura cristalina que involucran un solo átomo o unos pocos átomos. Los defectos también pueden adoptar diversas formas, entre ellas, las vacancias, el defecto más simple, que involucra un átomo faltante dentro de la estructura de la red; las vacancias de pares de iones, también llamada defecto de Schottky, que implica un par faltante de iones de carga opuesta en un compuesto que tiene un balance de carga general; intersticial, una distorsión de la red producida por la presencia de un átomo adicional en la estructura; y ión desplazado, conocido como defecto de Frenkel, que ocurre cuando un ión se retira de una posición regular en la estructura de la red y se inserta en una posición intersticial que normalmente no está ocupada por tal ión. Los defectos formados por los desplazamientos de los átomos que forman el cristal se denominan defectos intrínsecos, mientras que los defectos formados por átomos extraños se denominan defectos extrínsecos o impurezas. Se pueden introducir defectos como resultado del equilibrio termodinámico, el dopaje durante el proceso de crecimiento del cristal y el tratamiento térmico, recocido o irradiación posterior al crecimiento con partículas energéticas o fotones [40]. El dopar a la matriz ZrO_2 con iones de Sm^{3+} se hace para observar la mejora de este material en cuanto a sus propiedades ópticas, tales como en el caso de la fotoluminiscencia.

2.2 Fotoluminiscencia

La fluorescencia y la fosforescencia se parecen en que la excitación se consigue mediante la absorción de fotones. Como consecuencia, se alude a menudo a los dos fenómenos con el término más general de fotoluminiscencia (PL). Las transiciones energéticas electrónicas que causan la fluorescencia no cambian el espín del electrón. Por esta razón, los estados excitados en los que hay fluorescencia presentan vida corta ($<10^{-5}$ s). En cambio, las emisiones de fosforescencia están acompañadas por un cambio en el espín del electrón, y los tiempos de vida de los estados excitados son mucho más largos, con frecuencia del orden de minutos o hasta horas. En la mayoría de los casos, la fotoluminiscencia, tanto si es de fluorescencia como de fosforescencia, se presenta a longitudes de onda más largas que las de la radiación

que se utiliza para la excitación [41]. Esto quiere decir que un electrón perturbado por una longitud de onda pasa de su estado base a un estado excitado con la absorción de fotones de alta energía, posteriormente pierde la energía que lo hace estar en ese estado para volver a su estado base, al momento que pierde toda la energía de excitación, se dice que hay un decaimiento y simultáneamente existe una emisión de fotones con energía mucho menor a los que absorbió [42] (Figura 2.1).

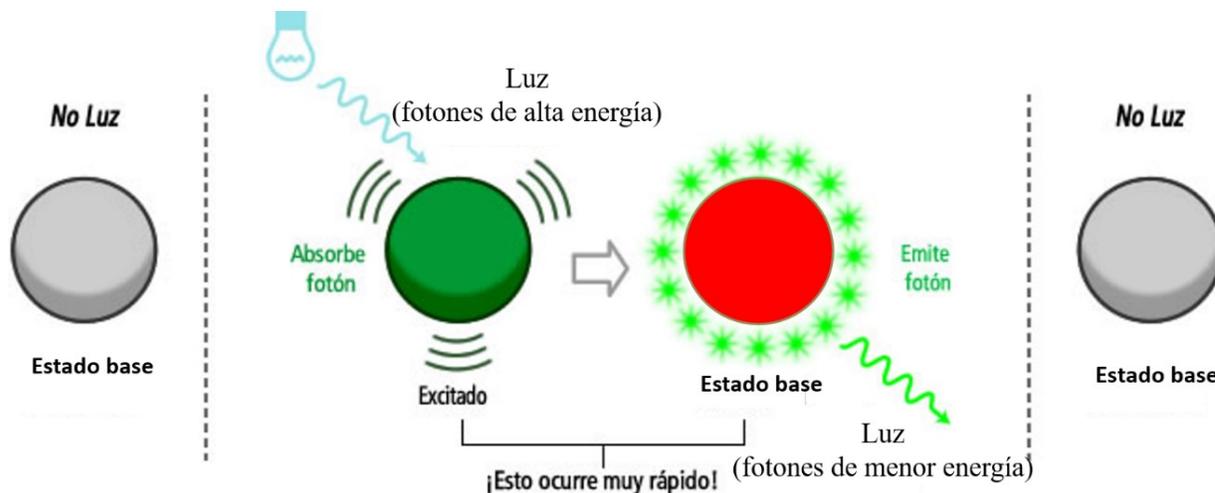


Figura 2.1 Fenómeno de fotoluminiscencia.

La medición de la intensidad de la fotoluminiscencia facilita la determinación cuantitativa de un conjunto de especies inorgánicas y orgánicas importantes cuando están presentes en cantidades de trazas. En la actualidad, el número de métodos fluorométricos es mucho más grande que la cantidad de aplicaciones de los procedimientos fosforescentes. Uno de los aspectos más interesantes de los métodos luminiscentes es su inherente sensibilidad, con límites de detección que son casi siempre de uno a tres órdenes de magnitud inferiores a los encontrados en la espectroscopía por absorción [43]. En efecto, en el caso de especies seleccionadas en condiciones controladas, se han detectado moléculas únicas mediante espectroscopia por fluorescencia [8].

Los espectros de fotoluminiscencia se miden utilizando un equipo llamado Espectrofluorímetro [44] (Figura 2.2). Se excita con una lámpara de xenón a una longitud de onda fija, entonces los electrones saltan a estados excitados permisibles. Cuando estos

electrones vuelven a sus estados de equilibrio, el exceso de energía se libera a través de la emisión de luz con energía igual a la diferencia de energía entre los estados de equilibrio y excitados. Esta luz emitida es entonces enfocada y recogida por un detector de fotones y la señal eléctrica de este se procesa con un fotómetro, entonces se presenta como una gráfica que indica la magnitud relativa de los espectros, sobre esta gráfica se miden las magnitudes del espectro y la señal integrada [45]. Se tienen 2 espectros, (i) espectro de excitación y (ii) espectro de emisión:

- i. El espectro de excitación se obtiene midiendo la intensidad de la luminiscencia a una longitud de onda fija en el monocromador de emisión.
- ii. En los espectros de emisión, la longitud de onda de mayor intensidad en el espectro de excitación se fija, el espectro de emisión se observa mediante un barrido a través del monocromador de emisión.

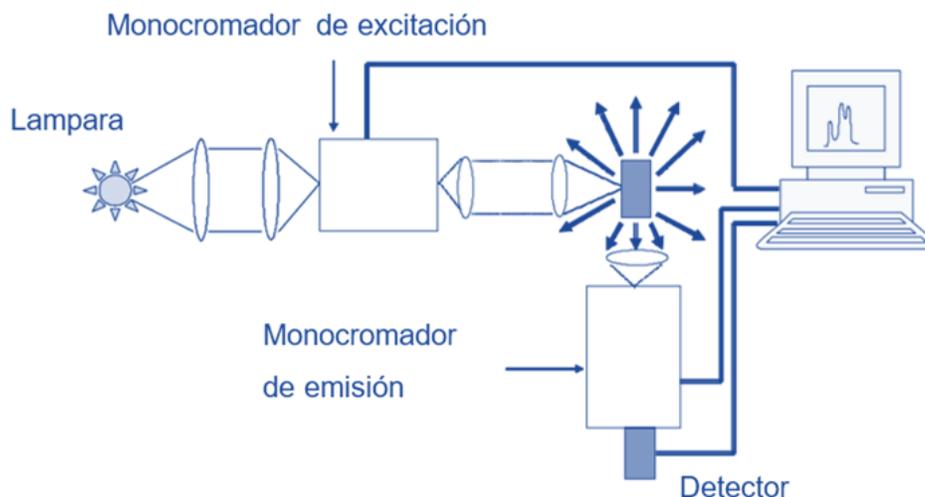


Figura 2.2 Espectrofluorímetro.

El fenómeno de emisión surge a partir del nivel de vibración más bajo del estado excitado, el electrón regresa al estado fundamental mediante la emisión de fotones. Por lo tanto, se encuentra la diferencia en la energía entre el máximo de la banda de excitación y la banda de emisión. Esta diferencia se llama el cambio de Stokes. La transferencia consiste en la absorción de la luz emitida por el ion mediante las especies especificadas [46].

En este lugar de transferencia, la emisión del donante debe coincidir con la absorción del aceptor, como se observa en el diagrama de coordenada configuracional [47] (Figura 2.3). Donde la transición de absorción $R_0 A \rightarrow B$ es por razones de claridad, dibujada como una sola línea (la transición con intensidad máxima). Después de la absorción, el sistema alcanza altos niveles de vibración del estado excitado. Posteriormente, se relaja al nivel vibratorio más bajo desde donde se produce la emisión $R_1 C \rightarrow D$ en una banda ancha. La compensación de la parábola está dada por ΔR . La luminiscencia también se puede producir bajo excitación con un haz de electrones, y en este caso se llama Cátodoluminiscencia.

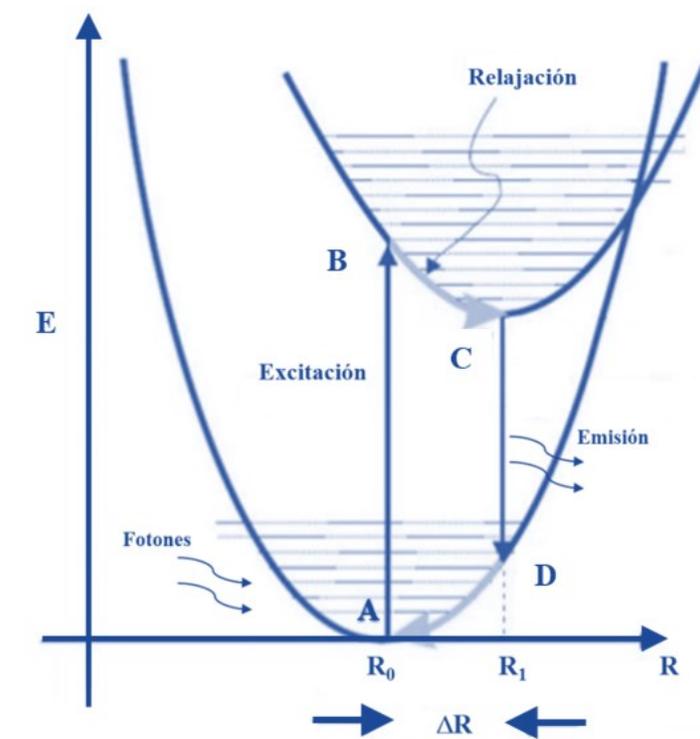


Figura 2.3 Diagrama de coordenada configuracional.

2.3 Cátodoluminiscencia

Hoy día, son muchos los materiales que son excitados ópticamente con un haz de electrones, como son las pantallas de los microscopios electrónicos de transmisión; los monitores de los osciloscopios; los detectores de rayos beta, tubos de radar, tubos con tiempos de decaimiento muy corto y las pantallas de alta resolución o dispositivos que hacen uso de los tubos de rayos

catódicos. Lo que indica que los estudios Cátodoluminiscentes de los materiales son muy importantes. Existen también, materiales que no manifiestan sus propiedades luminiscentes cuando se les excita con fotones (fotoluminiscencia) o campos eléctricos (electroluminiscencia), los cuales son los más usados hoy día que, sin embargo, si lo hacen cuando son excitados con electrones; el conocimiento de esas características ayuda a entender los mecanismos de emisión, lo cual redundará en la generación de conocimientos que ayudan a mejorar las propiedades de muchos materiales luminiscentes [47].

La Cátodoluminiscencia (CL) es similar a la fotoluminiscencia en casi todos los aspectos, excepto en la fuente de radiación, los electrones se utilizan para excitar la muestra en lugar de fotones. En Cátodoluminiscencia, un cañón de electrones genera un haz de electrones y luego impacta sobre un material luminiscente como un fósforo, lo que hace que el material emita luz visible. [45]. CL es la emisión de fotones de longitudes de onda características de un material que se encuentra bajo un bombardeo electrónico de alta energía. El aparato de electrones se produce de forma típica en un microscopio electrónico de barrido de microscopio eléctrico o en una conexión de microscopía CL a un microscopio petrográfico. La naturaleza de la CL en un material es una función compleja de la composición, la estructura reticular y la deformación o daño superpuestos a la estructura del material. Se ha informado que ZrO_2 exhibe baja energía de fonones, aumentando el número y la probabilidad de transiciones en las muestras con dopaje de tierras raras [48].

2.4 Tierras raras

Las tierras raras son elementos que presentan propiedades íntimamente relacionadas con sus configuraciones electrónicas, y en la mayoría de los casos se incorporan como dopantes y constituyendo solo un pequeño porcentaje en peso de la composición global del material óptico. Un material óptico se puede definir como un sólido que presenta fenómenos de interacciones (absorción, emisión, refracción, etc.) en el margen óptico correspondiente a radiaciones con longitudes de onda comprendidas entre 200 nm (ultravioleta) y 3 μ m. Constituyen un amplio grupo de materiales que pueden clasificarse en los siguientes tipos: luminiscentes, láseres, pigmentos y fibra óptica. La preparación de estos materiales y en general de casi la totalidad de los materiales ópticos requiere la utilización de tierras raras de

gran pureza [23]. Los materiales luminiscentes denominados también fósforos, son sólidos que, excitados con diferentes tipos de energía, emiten radiación en el rango del espectro electromagnético comprendido entre 200 nm y 3 μ m. La fuente de excitación utilizada frecuentemente se emplea para clasificar a su vez a los diferentes materiales luminiscentes [49]. Todos los fósforos consisten en un material huésped y un dopante emisor de luz llamado activador o centro luminiscente. La luminiscencia puede ser causada por la introducción de defectos de red, desviación a la estequiométrica y por la adición de ciertos átomos al sistema como se mencionó anteriormente. A menudo, cuando se introducen los átomos de impureza, los defectos y las desviaciones de la estequiometría se producen simultáneamente, ya sea por el reordenamiento de la red cristalina o por las condiciones de procesamiento físico y químico en las que se agrega la impureza [15].

En el caso concreto de las pantallas de TV el color rojo se obtiene mediante el oxisulfuro de itrio dopado con Eu ($Y_2O_2S:Eu^{2+}$). La investigación en el campo de la mejora de las propiedades luminiscentes, utilizando diferentes matrices dopadas con distintos elementos lantánidos, es un área muy activa y de gran interés actual debido a la demanda de aplicaciones cada vez más importantes como es la fabricación de monitores de ordenador de alta calidad, de grandes pantallas denominadas TV de proyección, pantallas planas, iluminaciones especiales, etc. [23]. Los iones de tierras raras que se usan más comúnmente para aplicaciones como fósforos, láseres y amplificadores son los llamados iones lantánidos. Los iones lantánidos se forman por ionización de una serie de átomos ubicados en la tabla periódica después del lantano: desde el átomo de Cerio (número atómico 58), que tiene una configuración electrónica externa $5s^2 5p^6 5d^1 4f^1 6s^2$, hasta el átomo de Iterbio (número atómico 70) con una configuración electrónica externa $5s^2 5p^6 4f^{14} 6s^2$. En los iones trivalentes, los electrones 5d, 6s y algunos 4f se eliminan, por lo que los iones trivalentes (3^+) tratan las transiciones entre los subniveles de energía electrónica de la configuración electrónica $4f^n$. Los iones lantánidos trivalentes tienen una configuración electrónica externa $5s^2 5p^6 4f^n$, donde n varía de 1 (Ce^{3+}) a 13 (Yb^{3+}) e indica el número de electrones en la carcasa sin relleno 4f. Los electrones $4f^n$ son, de hecho, los electrones de valencia que son responsables de las transiciones ópticas [47]. La interpretación de los espectros de absorción y luminiscencia de los iones de lantánido (RE) 3^+ en cristales se basa en mediciones espectrales sistemáticas realizadas en un huésped particular, el cloruro de lantano ($LaCl_3$).

Esos espectros fueron obtenidos por Dieke y colaboradores (1968) y proporcionaron un diagrama de nivel de energía (Figura 2.4) [46].

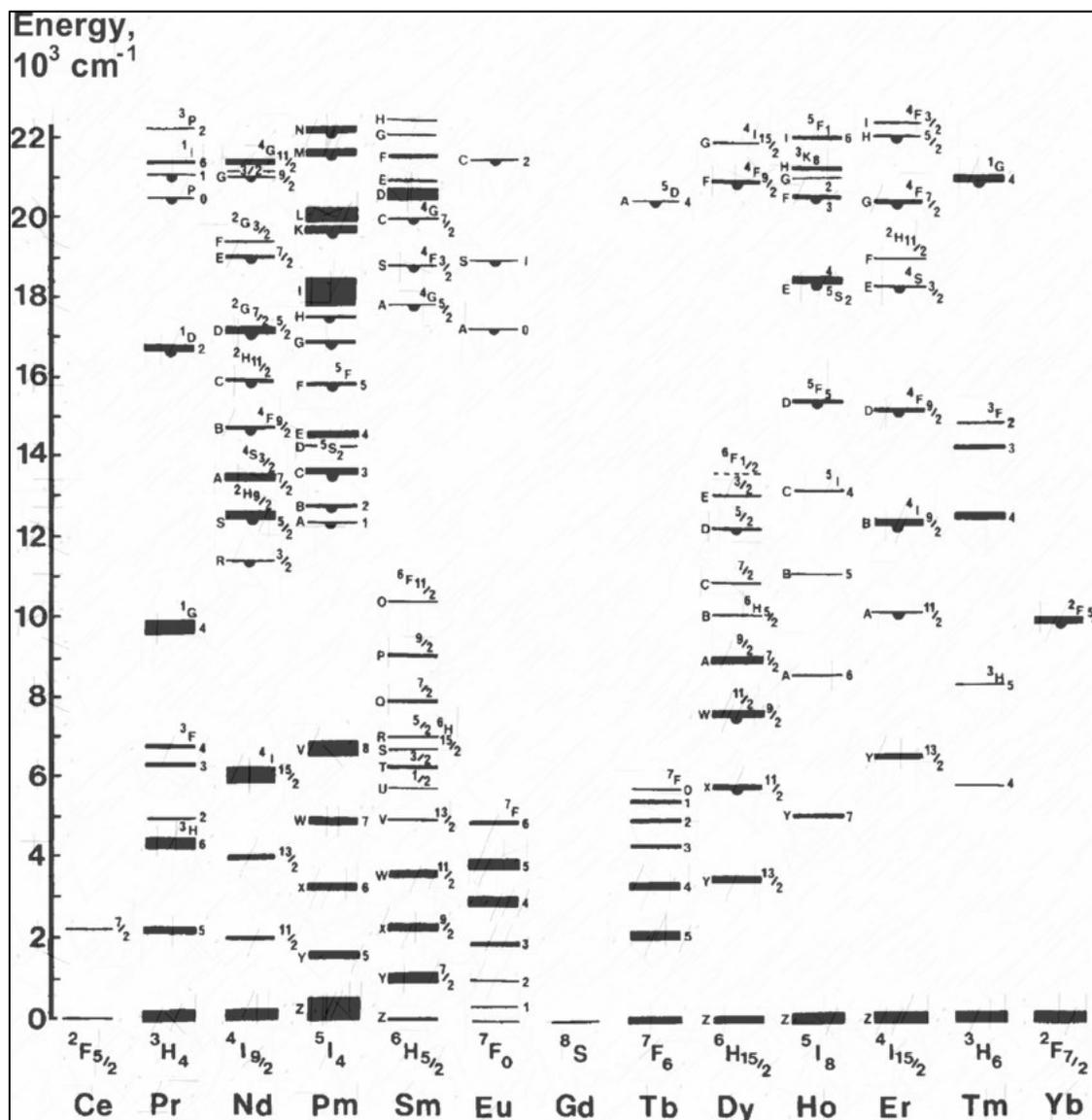


Figura 2.4 Diagrama de nivel de energía para iones de tierras raras lantánidos trivalentes en cloruro de lantano.

2.4.1 Reglas de selección para transiciones ópticas

Existen fundamentalmente dos reglas de selección en las transiciones electrónicas de los átomos: la regla de espín o multiplicidad y la de paridad de Laporte. La primera esta invalidada en átomos pesados debido a que la intensa interacción espín-órbita, mezcla

estados de distinto espín en los propios del esquema de acoplamiento intermedio. La segunda, se invalida por efecto de la perturbación del campo cristalino que rodea el ion cuando este se encuentra incorporado en una red. Un caso particularmente interesante resulta como consecuencia de las alteraciones que el campo cristalino produce en las reglas de selección de las transiciones entre los estados de la misma configuración, las cuales se encuentran prohibidas por la regla de paridad de Laporte. Este tipo de transiciones son de suma importancia en la espectroscopia. A ellas pertenecen las débiles bandas $d \rightarrow d$ en los metales de transición y las $f \rightarrow f$ en el grupo de las tierras raras trivalentes. Esta aparente violación a la regla de paridad es debida al campo cristalino que produce perturbaciones mezclando estados de distinta paridad dentro de los de paridad definida [46].

Un caso en que se aplican las modificaciones introducidas por la acción del campo cristalino es el de los iones pertenecientes al grupo de las tierras raras. Los electrones no contenidos en capas llenas para la serie de los lantánidos son electrones equivalentes concernientes a la configuración $4f^n$. Los niveles de menor energía corresponden a estados pertenecientes a esta configuración. Las transiciones con dipolos eléctricos entre estos estados se encuentran prohibidas por la regla de paridad de Laporte, por lo que idealmente se esperaría observar únicamente transiciones dipolares magnéticas y cuadrupolares eléctricas [46].

2.5 Síntesis de nanopartículas

Respecto a la síntesis de nanopartículas, esta se ha logrado por medio de dos rutas. La deposición de vapor física (PVD) por sus siglas en inglés, que puede llevarse a cabo por diversos métodos, partiendo de una micropartícula como molienda mecánica, calentamiento por inducción e hidrólisis con llama, entre otros. Estos métodos de síntesis son simples, de manera que se pueden sintetizar nanopartículas de una variedad de formas y naturaleza química, las desventajas que presentan es que tiene poco control del tamaño de partícula y difiere la forma estructural y composición [26].

Por otro lado, la síntesis química de nanopartículas usando técnicas químicas o por la vía húmeda, se conoce como deposición química de vapor (CVD) por sus siglas en inglés, este es un proceso químico usado para fabricar materiales sólidos de alta pureza [26]. Esta técnica

se caracteriza por ser versátil y dinámica, además de estar en constante evolución. Las técnicas de CVD siguen un mecanismo en común, donde la producción de las nanopartículas se basa en reducir una sal metálica que corresponde al agente precursor, posteriormente estos átomos actúan como centros de nucleación, dando lugar a la aglomeración atómica, finalmente son envueltos por moléculas estabilizantes que impiden que los átomos se sigan aglomerando. Algunas de las técnicas comúnmente utilizadas son: Método Sol-Gel, Método de Micro Emulsión, Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU), Método Redox, Hidrotermal o Síntesis Hidrotérmica y el Método de Poliol. La síntesis química presenta las ventajas de: buena reproducibilidad, disponibilidad de reactivos y los bajos costos de producción, pero estos métodos requieren de largos tiempos de preparación y condiciones experimentales especiales [27,50].

Se le llama proceso sol-gel al proceso en el cual una solución o sol se somete a una transición sol-gel. En esta transición la solución se convierte en una masa rígida y porosa mediante desestabilización, precipitación o supersaturación [51]. El gel obtenido se seca a temperatura ambiente (o ligeramente por encima) para reducir su contenido de agua. Por último, se calienta el material para eliminar el agua y el resto de materia orgánica atrapada en los poros, esto se puede observar de manera esquemática en la Figura 2.5 [26]. Otra técnica comúnmente utilizada para sintetizar compuestos es la técnica de Rocío Pirolítico, la cual consiste en una solución química atomizada que se impacta contra un sustrato caliente en donde se lleva a cabo la reacción pirolítica. Se tienen dos variantes de esta técnica: Rocío Pirolítico por Generación Neumática y Rocío Pirolítico por Generación Ultrasónica (RPU) [52]. Se requiere de un recipiente para la solución precursora, la cual contendrá en forma apropiada los constituyentes químicos que va a formar la película. Estos elementos servirán para la síntesis del material en forma de película delgada. En la técnica de RPU, a partir de la base del recipiente se generan pulsos ultrasónicos los cuales provocan un rompimiento de la solución acuosa formando un aerosol; el cual es transportado por un gas de arrastre (que puede ser aire, oxígeno, nitrógeno) y se conduce hasta el sustrato caliente, lo anterior, se puede observar de manera esquemática en la Figura 2.6 [53]. Por lo tanto; conocer a fondo los detalles de la solución precursora, así como los detalles de la descomposición térmica del proceso permite tener una mejor calidad de película depositada [54].



Figura 2.5 Método sol-gel a) solución del precursor, b) condensación, c) gelación, d) secado de las nanopartículas sin necesidad de aplicar temperatura.

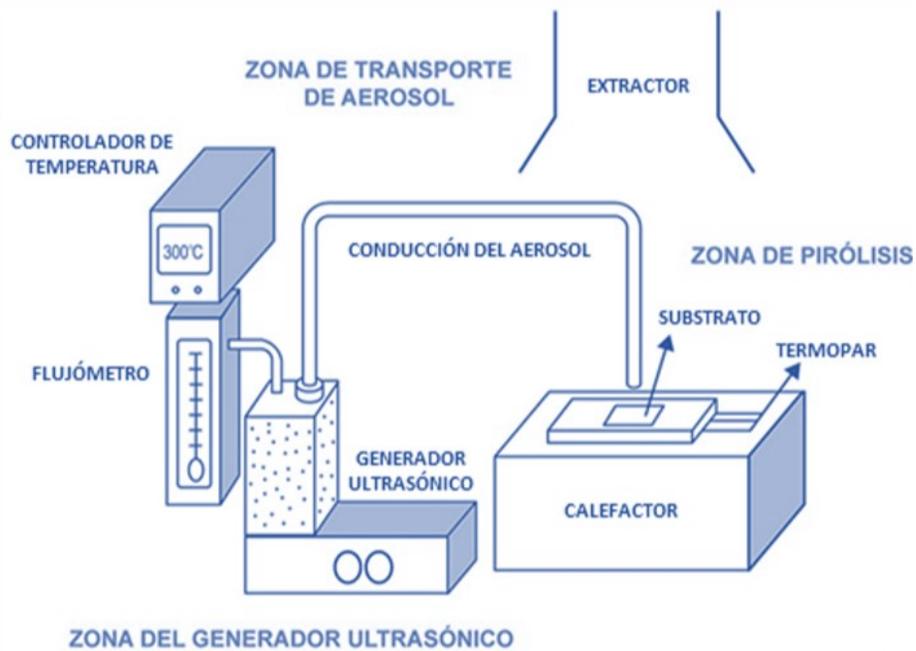


Figura 2.6 Técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico.

La obtención de nanopartículas constituye uno de los mayores retos para los investigadores debido a la dificultad que tiene la síntesis de éstas con sus propiedades, forma y tamaño [55]. En trabajos más recientes de síntesis de nanopartículas de ZrO_2 se han obtenido partículas de 20 nm de diámetro, para usarlas como aditivo en la formulación de concreto [56]. También en un estudio de la variación de la cristalización del óxido a diferentes temperaturas, se obtuvieron partículas de 10 nm de diámetro [57]. En torno a ZrO_2 , ya se han realizado múltiples trabajos alrededor del mundo sobre síntesis de nanopartículas a través de distintos métodos [3-8,10-12,22,]. Entre los métodos más empleados en estos trabajos están el de precipitación controlada, síntesis por plasma, deposición química en fase vapor, el método de Pechini y el método de sol-gel [29-39,50,56]. Pero existe poca evidencia de la síntesis de nanopartículas de ZrO_2 por el método de Poliol.

2.5.1 Método de Poliol

El método de Poliol se ha utilizado ampliamente para obtener nanopartículas, ya que utiliza soluciones no acuosas, como los agentes de la familia del Poliol que actúan como disolventes y agentes reductores a la vez. El uso de estos reactivos presenta la ventaja de que minimiza la oxidación superficial y aglomeración, además de que la síntesis permite controlar el tamaño y forma de las nanopartículas con el uso de agentes estabilizadores. Este método permite controlar las etapas de nucleación y crecimiento durante la síntesis, además hace posible la producción de partículas con características definidas, de forma uniforme, intervalo nanométrico con una estrecha distribución de tamaños, y con un bajo grado de aglomeración. El precursor sólido, que puede ser muy soluble (nitrato, cloruro, acetato) o sólo ligeramente soluble (óxido, hidróxido) se suspende en el Poliol líquido. El precursor y concentración del agente reductor influyen de manera significativa en la nucleación, crecimiento, aglomeración, así como en la distribución y tamaño de partícula [26].

El método de Poliol consiste en utilizar un compuesto metálico inorgánico o sal, el cual es dispersado en un líquido Poliol, o polialcoholes. La suspensión se agita y calienta a ciertas temperaturas establecidas, hasta tener la precipitación de las partículas [26]. El producto es un polvo fino de una determinada coloración, depende del compuesto precursor utilizado, se

recupera por medio de centrifugación o filtración. Posteriormente, para la obtención de la estructura cristalina, se somete a un tratamiento térmico.

El método de Poliol permite la preparación de polvos cerámicos, con características en las que distinguen alta pureza, composición química controlada como en la mayoría de las técnicas de vía húmeda, homogeneidad y tamaño de partícula nanométrico [41]. Prácticamente, la garantía de que ocurre la formación de partículas nanométricas es una serie de cambios de coloración en la solución en el proceso de síntesis. Es importante la caracterización de los materiales para así poder conocer acerca de sus propiedades luminiscentes, estructura cristalina y composición química.

Durante el procedimiento existen varias etapas para obtener ya sea nanopartículas o polvos nanoestructurados y esto depende de la elección del material precursor. De manera general se describen los procedimientos para obtener diferentes nanomateriales: para obtener partículas nanométricas por este método se deben controlar con precisión las etapas del proceso, donde la primera etapa del procedimiento consiste en la completa disolución de las sales precursoras, por ejemplo, LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) o bien un homólogo como el YCl_3 en una solución de la familia polialcoholes, bajo un estricto control de temperatura.

Posteriormente, la solución es llevada a una segunda etapa, donde cierto volumen de NaOH puede ser adicionado con la finalidad de controlar el PH de la solución, para que de esta manera se lleve a cabo la formación de un óxido estable. Luego de efectuar las dos primeras etapas, la solución llevada con agitación vigorosa y aumento de temperatura, la finalidad de esta etapa es favorecer la máxima germinación de las partículas.

La concentración en este caso puede ser establecida entre precursor y solvente, una cantidad de H_2O puede ser o no adicionada. Esta cantidad de agua puede provenir del solvente mismo, de los precursores hidratados o de la adición de una solución acuosa. Al final de esta etapa, la solución se muestra transparente y se supone la formación de complejos intermedios. Finalmente, una vez que el tiempo de geminación concluye, se tiene presencia de una suspensión blanca, la cual aparece de manera espontánea, indicando la presencia de partículas dispersas en el solvente polialcohol [58].

2.6 Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X proporciona un medio adecuado y práctico para la identificación de estructuras cristalinas y el ordenamiento y espaciado de los átomos en materiales cristalinos. La técnica de caracterización de difracción de rayos X es un método analítico capaz de suministrar información sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada material cristalino presenta su huella digital. Así, pueden compararse, un diagrama de una muestra desconocida vs patrones de difracción los cuales están contenidos en una base de datos y así, determinar las fases presentes en su estructura cristalina [59].

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. Los rayos X como radiación electromagnética se dispersa, los haces dispersados se caracterizan por mostrar un cierto orden, el cual es mayor o menor, conforme lo es el ordenamiento de los átomos en la materia que dispersa y estos haces pueden incluso tener simetría espacial cuando los átomos dispersores están colocados periódicamente en el espacio; tal es el caso de los átomos en un cristal. La dispersión de rayos X que están en posiciones ordenadas se llama difracción [59].

Para comprender esta técnica se debe hablar de la ley de Bragg, por lo que vale la pena recordar dos hechos geométricos (Figura 2.7) [59].

1. El haz incidente, el normal al plano reflectante, y el haz difractado son siempre coplanares.
2. El ángulo entre el haz difractado y el haz transmitido es siempre 2θ .

Es importante mencionar que 2θ , se conoce como el ángulo de difracción, y es este ángulo en lugar de θ , que generalmente se mide experimentalmente, entonces la ley de Bragg se escribe de acuerdo con la ecuación 1:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

donde n es un número entero que representa el orden de la difracción y d es la distancia interplanar del cristal.

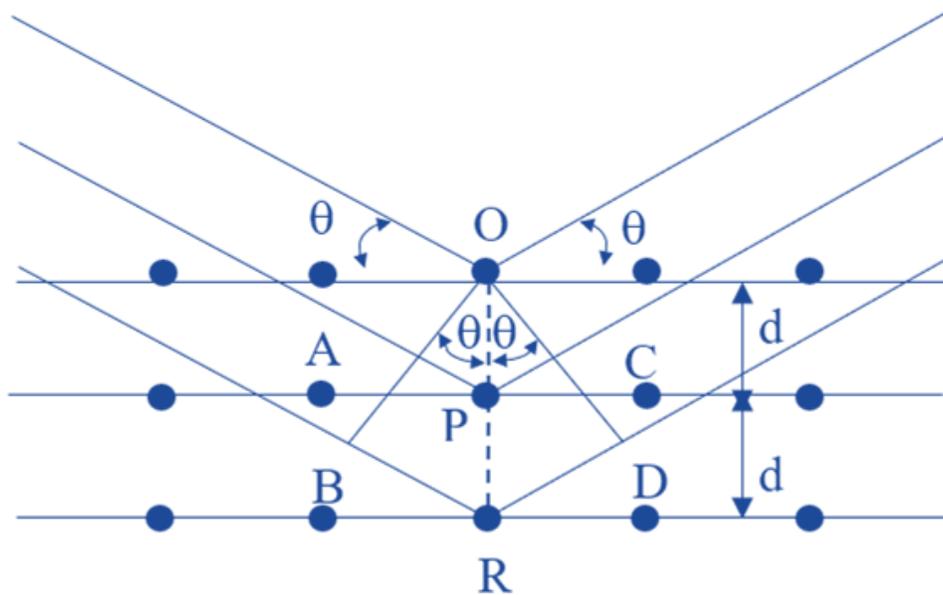


Figura 2.7 Un haz de rayos X choca con la superficie del cristal formando un ángulo θ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R.

Cabe señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición mostrada en la ecuación 2:

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (2)$$

El ángulo de difracción 2θ se determina por el espaciado entre un grupo particular de planos, con la ayuda de la Ley de Bragg, la distancia d se calcula a partir de una longitud de onda de la fuente conocida y del ángulo medido. Las intensidades de las líneas dependen del número y del tipo de centros atómicos de reflexión que existen en cada grupo de planos y las concentraciones relativas de los distintos planos. Generalmente, para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Sources) de la ICDD (International Center for Diffraction Data). En estas fichas se encuentran los ángulos de difracción, intensidades, espaciados reticulares, índices de Miller de los planos, así como otras características del

material (composición, color, punto de fusión, clasificación mineralógica, densidad) y las condiciones en que se hizo la difracción [60].

Por otro lado, con la máxima intensidad registrada en el difractograma, es posible medir el tamaño de los cristales individuales, esta medición se realiza con el ancho a la mitad de la máxima intensidad de la línea de difracción en 2θ , mejor conocido como FWHM (Full Width at Half Maximum), el cual es posible realizarlo mediante el uso de la ecuación de Sherrer, mostrada en la ecuación (3)

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3)$$

Donde:

D : Tamaño de grano

k : Constante 0.9

λ : Fuente de radiación de cobre $\alpha_1=1.54\text{\AA}$

θ_B : Ángulo de Bragg

Donde “B” es la mitad de la diferencia entre el ángulo de los dos extremos, correspondientes a la señal de máxima intensidad, representado en la ecuación 4.

$$B = \frac{1}{2} (\theta_2 - \theta_1) \quad (4)$$

2.6.1 Método de cristal giratorio

En el método de cristal giratorio, se monta un solo cristal con uno de sus ejes, o alguna dirección cristalográfica importante, normal a un haz monocromador de rayos X. Una película cilíndrica se coloca a su alrededor y el cristal gira alrededor de la dirección elegida, coincidiendo el eje de la película con el eje de rotación del cristal. A medida que el cristal gira, un conjunto particular de planos de enrejado hará, por un instante, el Ángulo de Bragg correcto para la reflexión del haz incidente monocromático, y en ese instante se formará un haz reflejado. Los haces reflejados se ubican nuevamente en conos imaginarios, pero ahora los ejes de los conos coinciden con el eje de rotación. El resultado es que los puntos en la película, cuando la película se presenta plana, se encuentran en líneas horizontales imaginarias. Como el cristal gira alrededor de un solo eje, el Ángulo de Bragg no toma todos

los valores posibles entre 0° y 90° para cada conjunto de planos. No todos los conjuntos, por lo tanto, son capaces de producir un haz difractado [60].

2.6.2 Método de polvos

En el método de polvos, el cristal a examinar se reduce a un polvo muy fino y se coloca en un haz monocromador de rayos X. Cada partícula del polvo es un pequeño cristal, o conjunto de cristales más pequeños, orientados al azar con respecto al haz incidente. Solo por casualidad, algunos de los cristales estarán orientados correctamente para que sus planos (100), por ejemplo, puedan reflejar el rayo incidente.

Otros cristales estarán orientados correctamente para sus reflexiones (110) y así sucesivamente. El resultado es que cada conjunto de planos de enrejado será capaz de tener una reflexión. La masa del polvo es equivalente, de hecho, a un solo cristal girado, no sobre un eje, sino sobre todos los ejes posibles [60].

2.7 Caracterización por Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las principales utilidades de la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) (Figura 2.8) [61] son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la preparación de las muestras. La técnica ha sido perfeccionada con las facilidades derivadas de la digitalización y tratamiento de las imágenes [43]. La microscopía electrónica es una de las técnicas con mayor aplicación en la Física, en las Ciencias Biológicas y en la Ciencia de Materiales [59]. Esto se debe principalmente a que permite obtener información sobre la forma, medida y distribución de entidades microestructurales como son:

- a) los precipitados
- b) los defectos cristalinos
- c) las transformaciones de fase

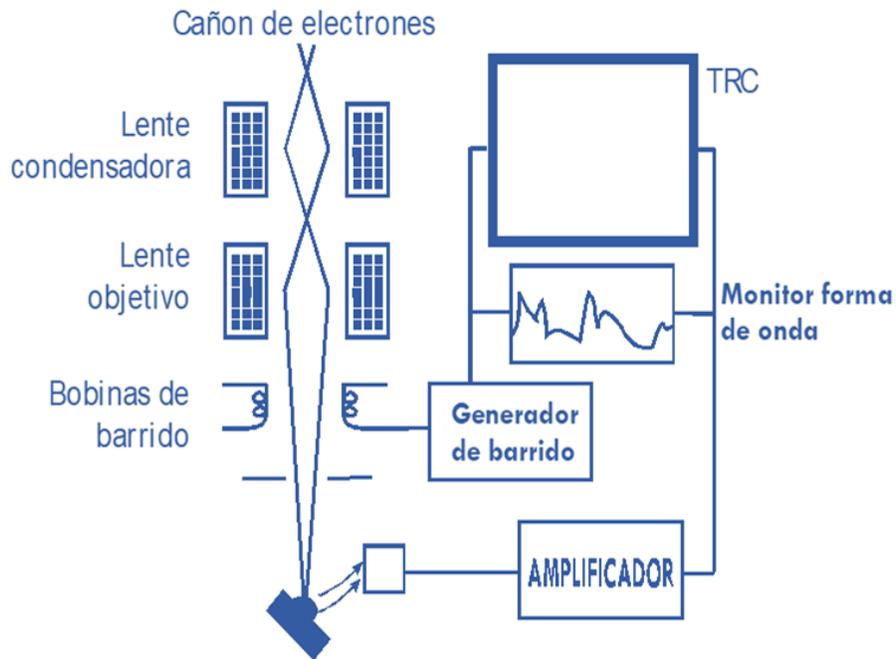


Figura 2.8 Partes de un microscopio electrónico de barrido SEM.

Los sistemas de lentes del condensador magnético y objetivo sirven para reducir la imagen a un tamaño final de un haz sobre la muestra de 5 a 200 nm. Con un SEM el barrido se lleva a cabo mediante los dos pares de bobinas localizadas entre las lentes objetivo; uno de los pares desvía el haz en la dirección x a lo largo de la muestra y el otro lo hace en la dirección y , así mediante movimientos rápidos del haz, la superficie de la muestra puede ser irradiada completamente con el haz de electrones. La señal de la muestra puede ser codificada y almacenada y que permite controlar la intensidad en un punto determinado del tubo de rayos catódicos (TRC). De este modo, este método de barrido produce un mapa de la muestra.

Una importante cualidad de la técnica SEM es la facilidad para la preparación de las muestras. Puesto que cuando son conductoras permiten ser estudiadas con facilidad ya que permiten minimizar los problemas asociados con la acumulación de carga. Las muestras no conductoras requieren un recubrimiento conductor, para evitar carga eléctrica y daño por radiación. Metalizados de Au^+ y grafito, son los más frecuentes por ser estos materiales muy buenos conductores del calor y la electricidad. Las interacciones de un sólido con un haz de electrones se pueden dividir en dispersiones elásticas (cambios de dirección de los electrones incidentes con pérdida despreciable de energía) y dispersiones inelásticas (cambios en la

energía de los electrones incidentes con cambios despreciables en su dirección). Esta interacción del electrón incidente con los electrones de las capas más internas del átomo da lugar al espectro de rayos X de líneas características de los elementos presentes en la muestra [61].

2.8 Espectroscopía por energía dispersiva (EDS)

Con la incorporación del detector de estado sólido al microscopio electrónico de barrido se abre la posibilidad de realizar un análisis de los elementos presentes en la muestra por medio de la espectroscopía por energía dispersiva (EDS). De esta manera puede obtenerse información topográfica, composicional rápida y simultáneamente de la misma área. La señal que se estudia es la correspondiente al espectro de emisión de rayos X. Los rayos X generados por bombardeo electrónico, pueden ser utilizados para identificar los elementos presentes en la muestra [62].

La señal de rayos X generada por la interacción del haz electrónico con la muestra, resulta de particular importancia dado que de ella proviene la información acerca de la composición química de la muestra. El microanálisis en el microscopio electrónico de barrido, se realiza midiendo la energía y la distribución de intensidades de la señal de rayos X generada por la interacción del haz de electrones con una pequeña área superficial de la muestra. El propósito del microanálisis es de llevar a cabo un análisis químico de un volumen muy pequeño del material, del orden de 1 micra cúbica [63].

Cuando el haz de electrones se hace incidir sobre la muestra, los átomos de cada uno de los elementos químicos presentes emiten un espectro característico de rayos X, dando lugar a un espectro combinado, el cual puede ser analizado para determinar la presencia de todos y cada uno de los elementos químicos en la muestra. Una vez que los elementos constituyentes han sido identificados, el porcentaje atómico de cada uno de los elementos puede ser determinado, comparando las intensidades de los rayos X provenientes de la muestra desconocida, con las intensidades de los rayos X de una muestra patrón [62]. Es importante hacer notar que la energía que se requiere para producir un estado de ionización siempre será mayor que la energía de la radiación emitida asociada. Esto se debe a que la vacancia inicial

se crea por el hecho de que un electrón es arrancado completamente del átomo, el cual es un proceso donde se requiere una energía más grande que la involucrada en cualquier transición electrónica subsiguiente. Las dos principales técnicas utilizadas en el microanálisis de rayos X son la espectroscopía de rayos X por dispersión de longitud de onda y la espectroscopia de rayos X por dispersión de energía.

Ambos sistemas colectan y analizan los rayos X que se producen cuando el haz de electrones incide sobre la muestra. La diferencia fundamental entre estas dos técnicas está en los detectores que se utilizan para medir la intensidad de los rayos X. Los rayos X son detectados por un dispositivo que produce pulsos proporcionales a la energía del fotón de rayos X incidente. Estos pulsos son primeramente convertidos a voltaje y posteriormente amplificados. Por último, esta señal es ordenada de acuerdo con su energía, mediante un dispositivo electrónico conocido como multicanal, para posteriormente generar el espectro de rayos X [62,63].

Capítulo 3.

Metodología

En este capítulo se describen los reactivos, materiales y equipos utilizados, las condiciones, secuencias y detalles experimentales revisados en la literatura para llevar a cabo la preparación de los precursores y la síntesis de $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$. Es importante aclarar que, en el contexto del presente trabajo de tesis, el término solución precursora se entiende por aquella solución que contiene una concentración de $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ en dietilenglicol que darán lugar a la formación de un sólido en suspensión, que será filtrado y finalmente por un tratamiento térmico adecuado se obtendrá la estabilización de alguna de las fases monoclinica, cúbica o tetragonal de ZrO_2 . La solución precursora va a contener iones Sm^{3+} aportados por el $\text{SmCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. La mayor parte de las reacciones que requieren calentamiento se llevan a cabo bajo reflujo, es decir, a la temperatura de ebullición normal del disolvente.

Estrictamente, el proceso se lleva a cabo en un dispositivo experimental con reflujo, para evitar la pérdida de disolvente por evaporación. El método utiliza tres temperaturas, una para cada etapa del proceso, 60 °C por 60 min para la disolución, 120 °C por 60 min para la homogeneización y 180 °C por 120 min para la nucleación [64].

Para llevar a cabo la síntesis de $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$, se realizó una revisión bibliográfica de las condiciones para un adecuado aprovechamiento del método de Poliol y además se analizaron los resultados obtenidos en cuanto a un tratamiento térmico del material obtenido. Como resultado de todo el análisis, se seleccionaron las mejores combinaciones de las condiciones para la obtención de ZrO_2 , basados también en la síntesis previa realizada en la UTM [65].

3.1 Síntesis de Materiales

Los reactivos que se utilizaron para la síntesis de los materiales de los sistemas estudiados en el presente trabajo, fueron de elevada pureza y se siguieron las normas de higiene y seguridad necesarias para la manipulación correcta según sus fichas de seguridad. En todos los casos,

se trabajó con los materiales adecuados para la seguridad en el laboratorio, tales como cubrebocas, gafas, guantes y bata, entre otros elementos de seguridad.

Los materiales y equipos especiales utilizados se presentan en las siguientes tablas:

Tabla 3.1 Reactivos utilizados para la síntesis de nanopartículas.

| |
|--|
| Nitrato de Circonio $Zr(NO_3)_2 \cdot x H_2O$ 99% [SIGMA-ALDRICH] |
| Cloruro de Samario Hexahidratado $SmCl_3 \cdot 6 H_2O$ 99% [SIGMA-ALDRICH] |
| Dietilenglicol Golden Bell |
| Alcohol etílico 96% Golden Bell |
| Aceite de silicón Reasol |

Tabla 3.2 Equipo.

| |
|---|
| Horno con tubo de cuarzo para tratamiento térmico |
| Catodoluminiscencia Luminoscope, modelo ELM-2MCA, RELION Co |
| Parrilla con aditamento de agitación magnética THERMO SCIENTIFIC |
| Bomba de agua llamada “Cabeza de poder” |
| Bomba de vacío THERMO SCIENTIFIC |
| Microscopio electrónico de barrido (MEB-EDS) |
| Difractómetro (DRX) |
| Espectrofluorímetro Edinburgh Instruments fluorescence spectrometer model FLS980 equipado con una esfera integradora para medir eficiencia cuántica Fluoromax |

Tabla 3.3 Material de laboratorio.

| |
|---|
| Guantes de látex AMBIDERM |
| Vaselina |
| Vaso de precipitado 250 ml PYREX |
| Espátula de acero inoxidable |
| Agitador magnético |
| Balanza [.001 g-20 g] Mini Digital Scale |
| Papel encerado |
| Termómetro [20 °C-400 °C] DUVE |
| Recipiente para el aceite PYREX OSTER |
| Matraz redondo de fondo plano con cuello largo 250 ml PYREX |
| Tubo refrigerante PYREX |
| Probeta milimétrica de 100 ml Kimax |
| Manguera flexible |
| Cubeta de agua 20L |
| Soporte universal |
| Pinzas de soporte universal |
| Equipo de filtración JINTENG |
| Papel filtro de 20 micrómetros MILLIPORE |
| Vial cilíndrico $\varnothing=3\text{cm}$ $h=2.5\text{cm}$ |

| |
|-------------------------------------|
| Tanque de oxígeno de uso industrial |
| Chalupa de alúmina (crisol) |
| Papel aluminio Reynolds Wrap |
| Cronómetro EXTECH INSTRUMENTS |
| Pinzas de acero inoxidable |

En cuanto a la síntesis de los materiales, se realizó una fase experimental la cual permitió con base a la observación de las etapas de disolución, homogeneización y nucleación, determinar los parámetros que hacen posible la síntesis de $ZrO_2:Sm^{3+}$, el diagrama de la Figura 3.1 muestra las etapas del método de Poliol.

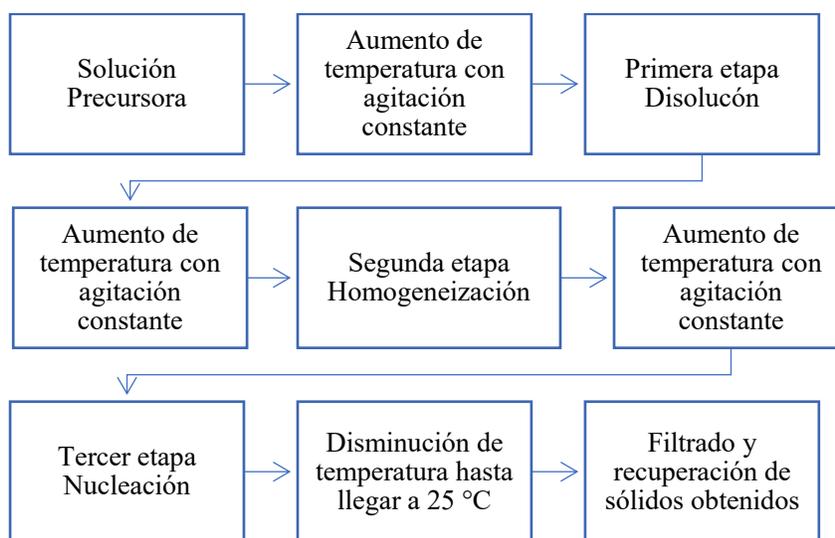


Figura 3.1 Diagrama de etapas del método de Poliol.

Para iniciar con el proceso de síntesis del $ZrO_2:Sm^{3+}$ fue necesario identificar la cantidad de precursor que se utilizará, basado en la síntesis de ZrO_2 a partir del precursor $Zr(NO_3)_2 \cdot x H_2O$ se emplearon 3g de material precursor en un volumen de 100 ml de DTG.

El sistema Poliol comúnmente utiliza un equipo Soxhlet, para este trabajo este se eliminó poniendo en su lugar una columna de condensación optimizando el sistema, tal como se ilustra en la Figura 3.2.

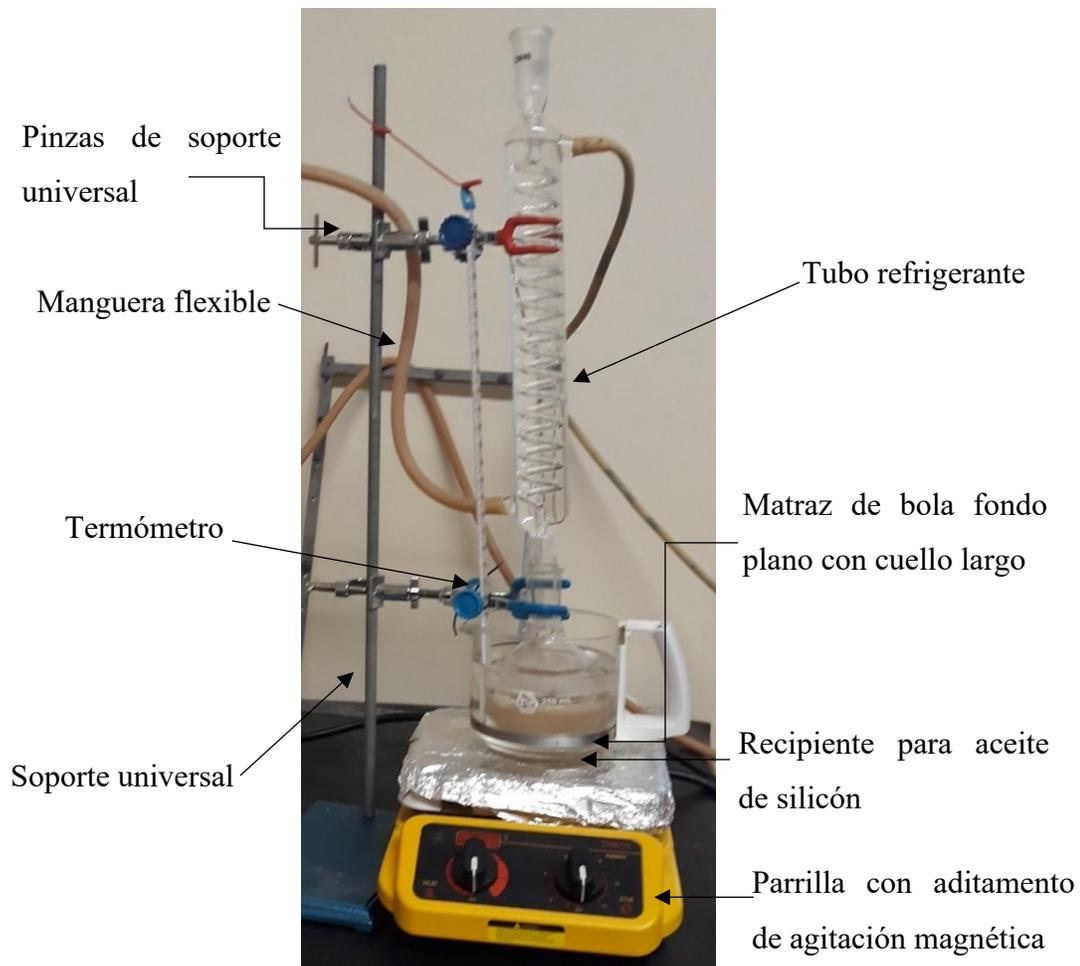


Figura 3.2 Sistema Poliol optimizado.

Para llevar a cabo la síntesis de nanopartículas de $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$, por el método de Poliol se procedió de la siguiente forma: Para iniciar se tomaron entonces 3g repartidos entre el material precursor, en este caso $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ y dopante $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ los cuales se pesan en una balanza analítica. Para la síntesis del ZrO_2 intrínseca (sin dopante Sm^{3+}) se pesaron 3g de material precursor únicamente.

Para el óxido dopado, se calcularon cuatro porcentajes de dopaje desde 0.25 hasta 1 por ciento en masa. Posteriormente se colocan en el matraz de bola de fondo plano. La relación de masas para cada muestra se puede observar en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Porcentaje de dopante

| Muestras | Dopaje | Zr(NO ₃) ₂ ·x H ₂ O | SmCl ₃ ·6 H ₂ O |
|----------|--------|---|---------------------------------------|
| M0 | 0% | 3.0 g | 0.0 g |
| M1 | 0.25% | 2.994 g | 0.006 g |
| M2 | 0.50% | 2.985 g | .015 g |
| M3 | 0.75% | 2.942 | .018 g |
| M4 | 1% | 2.97 g | .03 g |

Dentro del matraz se colocó también un volumen de 100 ml de DTG. Se monta en el sistema según la Figura 3.2. Una vez en el sistema Polioliol se comienza la variación de temperatura y la agitación magnética, para la fase de disolución se manejó una temperatura de 120 °C por un tiempo de 60 min, después de esta fase comenzó la fase de homogeneización aumentando la temperatura hasta 148 °C y a esta temperatura permaneció por 120 min, luego de efectuar las dos primeras etapas, la solución llevada con agitación vigorosa y aumento de temperatura, la finalidad de esta etapa es favorecer la máxima germinación de las partículas, la fase de nucleación la cual se llevó a cabo a 188 °C por un tiempo de 180 min. Al finalizar el tiempo de geminación se tiene una suspensión, la cual aparece de manera espontánea, indicando la presencia de partículas dispersas en la fase dispersante. Luego de haber pasado estas etapas la suspensión se deja enfriar hasta llegar a la temperatura ambiente.

Una vez concluido el proceso de Polioliol, fue necesario separar los sólidos suspendidos, para esto se utilizó un equipo de filtración marca JINTENG acoplado a una bomba de vacío marca THERMO SCIENTIFIC para minimizar el tiempo de filtrado, tal como se muestra en la Figura 3.3, además de filtros MILLIPORE de 20 micrómetros como los de la Figura 3.4 y abundante alcohol etílico para eliminar la mayor cantidad de orgánico posible.



Figura 3.3 Equipo de filtración marca JINTENG acoplado a una bomba de vacío THERMO SCIENTIFIC.



Figura 3.4 Papel filtro MILLIPORE de 20 micrómetros.

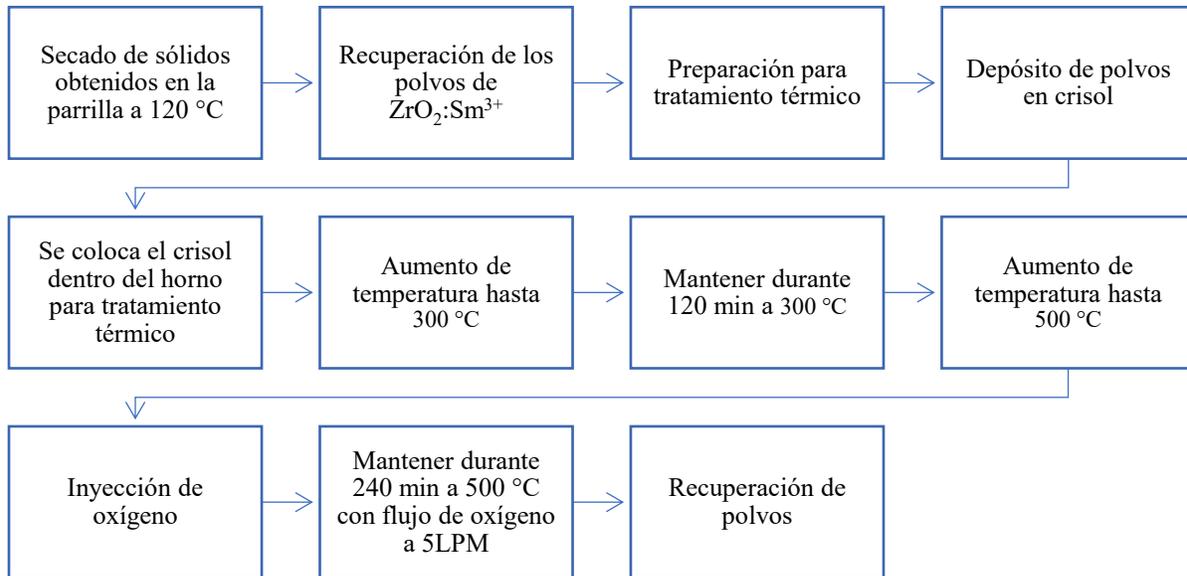


Figura 3.5 Diagrama de secuencia para el tratamiento térmico.

En el diagrama de la Figura 3.5 se muestra la secuencia del tratamiento térmico la cual fue: después de filtrarse, los sólidos recuperados en el papel filtro y se calentaron a 120 °C por 30 min, para eliminar el alcohol presente y de alguna manera “secar” los sólidos. Ya secos, se llevaron a tratamiento térmico en un horno de tubo de cuarzo. Se colocaron dentro del horno, aproximadamente en el centro de este y se elevó la temperatura hasta 300 °C, esto tomó 60 min y se dejaron a esta temperatura por 120 min, para así eliminar los posibles restantes de orgánico presentes. Posteriormente se lleva a una temperatura de 500 °C lo cual tardó 60 min, y permaneció a esta temperatura por 240 min, en presencia de un flujo de aire de 5 LPM. Finalmente se dejaron enfriar los polvos dentro del horno, el horno utilizado para dar el tratamiento térmico fue armado en la Universidad Tecnológica de la Mixteca y se ilustra en la Figura 3.6 y el flujo de oxígeno es generado por un compresor de aire seco como el que se muestra en el Figura 3.7.

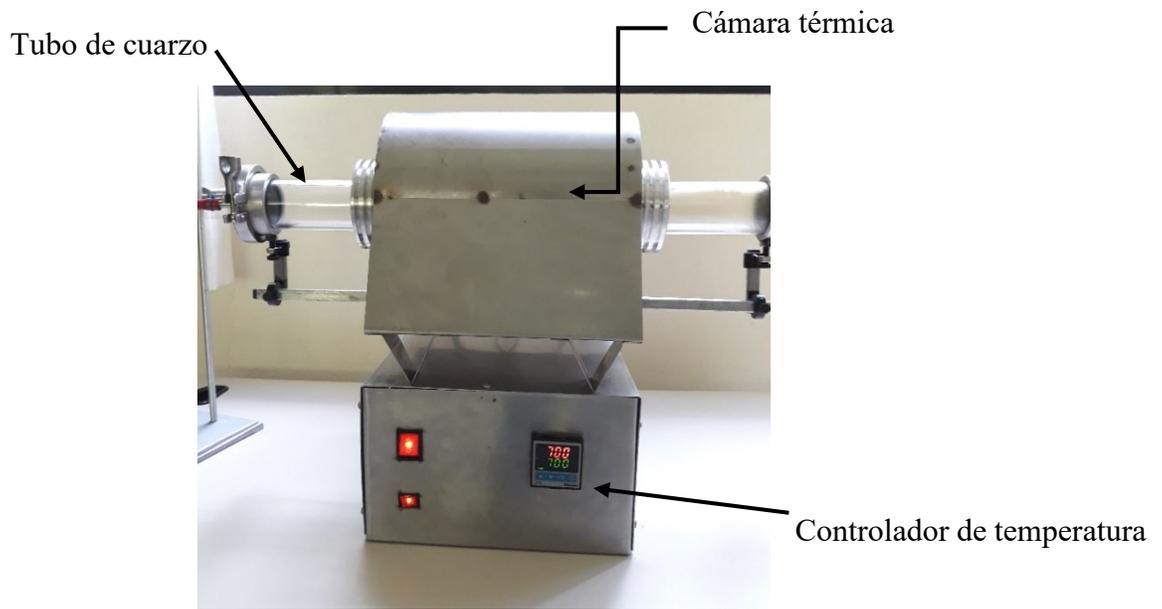


Figura 3.6 Horno con tubo de cuarzo.



Figura 3.7 Compresor de aire seco con diafragma.

Una vez obtenidos los nanopulvos se procedió a la caracterización de estos. Los nanopulvos listos para caracterizar se muestran en la Figura 3.8.



Figura 3.8 Nanopolvos para caracterización.

3.2 Caracterización de los materiales

Los nanopolvos sintetizados, se caracterizaron para identificar las fases presentes en el material mediante DRX, conocer su morfología y composición química con SEM y EDS, además de encontrar las longitudes de onda, que dan los espectros de excitación y emisión en la fotoluminiscencia.

La caracterización completa de los nanopolvos fue realizada en CINVESTAV IPN, en la caracterización por medio de Difracción de Rayos X se utilizaron los polvos directamente. Para el caso de la caracterización de morfología y composición (SEM-EDS) fue necesario un procedimiento para la preparación de las muestras, dado que se tienen muestras de partículas nanométricas se utilizan rejillas para atrapar polvo y realizar así las mediciones. Para cada muestra fue necesario mezclar los polvos con 50 μL de metanol, en una lavadora ultrasónica con 20 MHz, después de 10 minutos el metanol adquirió una apariencia turbia y 5 minutos después se disolvieron completamente los polvos. Se prepararon 5 rejillas de cobre (Figura 3.9) una para cada muestra de polvo. A las rejillas se les realizaron 10 baños de 2 μL del compuesto obtenido de la lavadora ultrasónica, y se dejan secar. Se utilizan rejillas de cobre dado que es fácil de eliminar la señal de Cu en los resultados y obtener datos reales.



Figura 3.9 Rejillas de cobre.

Para llevar a cabo la caracterización de luminiscencia, fue necesaria una adecuación del material, se tuvieron que hacer pastillas para poder caracterizar. Se utilizó una prensa de hasta 20 toneladas GIMBEL y dados de 7 mm de diámetro Figuras 3.10 y 3.11 respectivamente. El procedimiento consistió en colocar polvo entre los dados y acomodarlos bajo la prensa para ejercer una presión de 2 toneladas y así formar la pastilla. Se hicieron pastillas de cada muestra, y se sometieron a la caracterización de fotoluminiscencia y cátodoluminiscencia.



Figura 3.10 Dados y botador para hacer pastillas de 7 mm de diámetro.



Figura 3.11 Prensa con capacidad de 20 toneladas.

Aunque se contaba con un porta-polvos de excelente calidad para llevar a cabo la caracterización, fue necesario hacer las pastillas ya que tienen una mayor adaptabilidad al porta-muestras que se tiene en CINVESTAV el cual tiene dimensiones de 1.1 cm de ancho y 2.58 cm de largo que se ilustra en la Figura 3.12.



Figura 3.12 Porta muestras para equipo de espectrofluorescencia.

La caracterización de todas las muestras se llevó a cabo de manera secuencial como se muestra en el diagrama de la Figura 3.13.

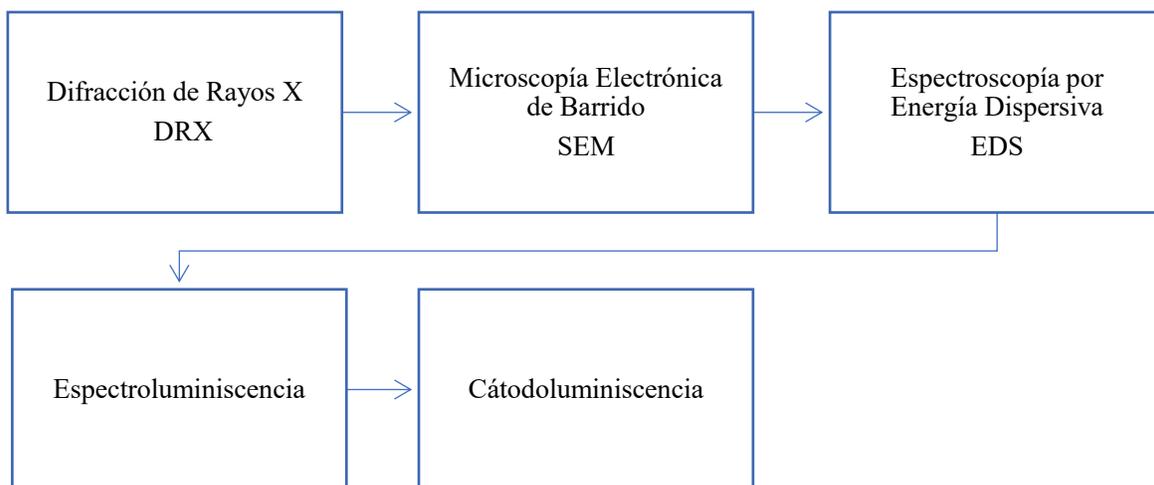


Figura 3.13 Diagrama de secuencia de Caracterización.

Capítulo 4.

Análisis de resultados

En este capítulo, se dan a conocer los resultados obtenidos de la síntesis polvos de $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$, por el método de Poliol, así como los resultados de su caracterización. El trabajo experimental consistió en aplicar y evaluar los parámetros obtenidos en trabajos anteriores realizados por el cuerpo académico UTMIX-CA-41 [65], con la finalidad de observar la factibilidad de aplicar el método de Poliol para la síntesis de ZrO_2 bajo diferentes condiciones de operación. Como resultado se establecieron nuevos parámetros, para poder impurificar el ZrO_2 con el ion Sm^{3+} , principalmente variando la concentración de esta tierra rara, con la intención de obtener la máxima emisión de $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$ al ser excitada con luz UV. Después de la síntesis, los polvos se caracterizaron por DRX, para identificar la estructura cristalina obtenida. También se observó la morfología superficial de las partículas por MEB y se realizó microanálisis por EDS con un sistema acoplado al mismo equipo. Finalmente se realizaron estudios de Fotoluminiscencia y Catodoluminiscencia con el objetivo de establecer a qué condiciones de excitación se presenta la máxima emisión de los polvos de $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$.

4.1 Síntesis de ZrO_2

Para llevar a cabo la síntesis de ZrO_2 , primero se realizaron pruebas a diferentes valores de la rampa de temperatura, propias de las etapas del proceso. Tal como se ha mencionado antes, se utilizó $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ como agente precursor mediante el método de Poliol, bajo las condiciones experimentales ya planteadas [65]. Después de varios experimentos se observó que no existen cambios de coloración importantes durante la primera etapa, correspondiente a la disolución, cuando la temperatura se mantuvo constante a $60\text{ }^\circ\text{C}$, a pesar de que el tiempo de permanencia fue de 120 min, lo cual hace innecesario utilizar esta temperatura, optando por prescindir de ella.

De tal manera, que el proceso sufrió adecuaciones respecto a las propuestas en trabajos de investigación previos, ya que ahora se planteó iniciar la etapa de disolución a la temperatura

de 120 °C manteniéndola constante durante 60 min. Con estas modificaciones se realizaron diferentes experimentos corroborando que, durante esta etapa del proceso el color de la solución cambia. Posteriormente, y retomando las condiciones ya planteadas, se utilizaron las dos etapas subsecuentes estudiadas; la de homogeneización, que se llevó a 148 °C, y la nucleación a 188 °C.

Los parámetros utilizados y fijados son mostrados en la Tabla 4.1. La metodología utilizada en este trabajo de investigación, síntesis de ZrO_2 a partir del precursor $Zr(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ por el método de Poliol, se muestra en la Figura 4.1.

Tabla 4.1 Etapas del Método de Poliol.

| Etapa | Temperatura (°C) | Tiempo (min) |
|----------------|-------------------------|---------------------|
| Disolución | 120 | 60 |
| Homogenización | 148 | 120 |
| Nucleación | 188 | 180 |

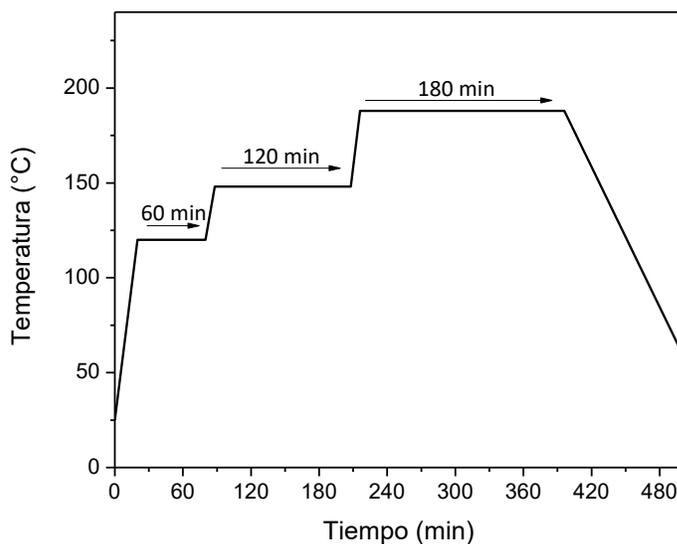


Figura 4.1 Procedimiento propuesto para la síntesis de ZrO_2 por el método Poliol.

Como parte de la metodología para realizar el proceso de síntesis, que se empleó rigurosamente y tras realizar por triplicado cada muestra, se determinó la secuencia de trabajo, descrita a continuación.

Para la muestra M0 la síntesis se realizó de esta de la siguiente manera:

Primero, se pesaron 3 gr del agente precursor $Zr(NO_3)_2 \cdot x H_2O$ en balanza analítica, y se trasladó posteriormente al matraz de bola, donde previamente se habían agregado 100 ml de DTG. La solución inicial (Figura 4.2(a)) se encontraba a temperatura ambiente y se colocó en el sistema Polioliol, fue sometida a las etapas del método de Polioliol, durante el proceso se hicieron presentes las siguientes características:

- Para la disolución, primero se elevó la temperatura que pasó de 25 °C a 120 °C, y se mantuvo esta temperatura durante un tiempo de 60 min, en los primeros 30 min se observó un cambio de coloración como se muestra en la Figura 4.2(b).
- Para la homogeneización, se incrementó la temperatura y se mantuvo a 148 °C durante un tiempo de 120 min, a los 50 min, en esta etapa se observó que la solución se tornó transparente, señal que se tomó como evidencia de que estaba ocurriendo la homogeneización (Figura 4.2(c)).
- Al concluir los 120 min se llevó a cabo la etapa de nucleación, elevando la temperatura a 188 °C y manteniéndola así por 180 min, en esta etapa a los 20 min se mostró un color ligeramente café (Figura 4.2(d)), después de 110 min de iniciada la nucleación se observó una variación en la intensidad del color café (Figura 4.2(e)), y el cual se intensificó aún más al transcurrir los 180 min de esta etapa (Figura 4.2(f)). Finalizando así la síntesis.
- Una vez transcurridos los 180 min a 188 °C de la muestra M0 se dejó enfriar, hasta que llegó a temperatura ambiente y se procedió a filtrar. Para realizar un filtrado correcto se requirió lavar constantemente con alcohol etílico el precipitado formado en la solución, para así reducir el orgánico DTG, vertiendo solución de síntesis y alcohol etílico simultáneamente hasta lograr el filtrado, obteniendo los sólidos producto de la síntesis (Figura 4.2(g)).
- Posteriormente, los sólidos producto de la síntesis se secaron en una parrilla de calentamiento a 120 °C durante 30 min (Figura 4.2(h)) almacenándose herméticamente en un vial para evitar posibles contaminaciones (Figura 4.2(i)). Finalmente, los polvos recuperados durante la filtración, se llevaron al tratamiento térmico.

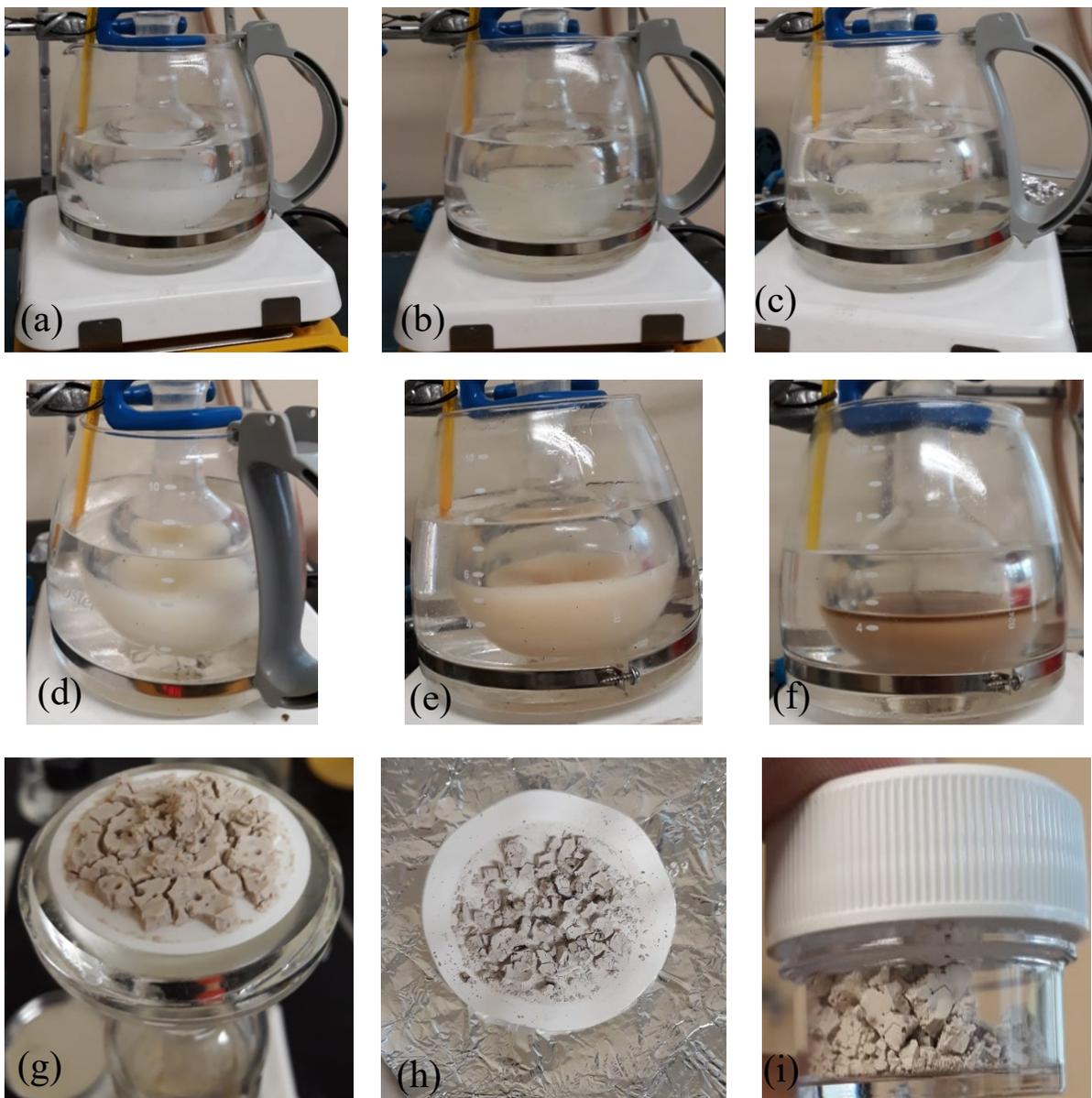


Figura 4.2 (a) Solución inicial, (b) Etapa de disolución, (c) Etapa de homogenización, (d) Etapa de nucleación 1., (e) Etapa de nucleación 2, (f) Etapa de nucleación 3, (g) Sólidos recuperados de la filtración, (h) Sólidos secos, (i) Almacenamiento de los sólidos recuperados.

4.2 Síntesis de $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$

El desarrollo de la síntesis de $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$, se llevó a cabo tomando en cuenta los resultados obtenidos de la muestra M0, y considerando que se obtuvieron 3g de ZrO_2 . Para impurificar con $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, las proporciones en masa se visualizan en la Tabla 3.4 de acuerdo con el porcentaje de dopaje. Cabe señalar que se identifica a 0.25% en masa de $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en la solución precursora, como muestra M1; seguido de 0.50%, 0.75% y 1%, como las muestras M2, M3 y M4 respectivamente.

Tabla 3.4 Porcentaje de dopante

| Muestras | Dopaje | $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ | $\text{SmCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ |
|----------|--------|---|--|
| M0 | 0% | 3.0 g | 0.0 g |
| M1 | 0.25% | 2.994 g | 0.006 g |
| M2 | 0.50% | 2.985 g | .015 g |
| M3 | 0.75% | 2.942 | .018 g |
| M4 | 1% | 2.97 g | .03 g |

Para el caso de la muestra M1, se observó la misma coloración en las etapas de disolución y homogenización, pero posteriormente al incrementar la temperatura a 188 °C se hizo evidente la influencia del $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ presente en la solución, transcurrido un tiempo de 20 min a esta temperatura, durante la etapa de nucleación, se presentó un cambio de coloración en la solución; es decir, en la muestra M1, se apreció un tono ligeramente café (Figura 4.3(a)), el cual pasado un tiempo de 90 min y manteniéndose constante la temperatura en 188 °C, se observa un nuevo cambio de coloración a color café más intenso (Figura 4.3(b)), y transcurrido un tiempo de 110 min a temperatura constante de 188 °C, la solución cambió a un color café todavía más intenso (Figura 4.3(c)).

Finalmente, la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente, concluyendo así las etapas de la síntesis.

Lo anterior demostró que las etapas propuestas en la metodología para llevar a cabo la síntesis del $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$ concuerdan con el método de Poliol de estudios anteriores en sus tres etapas, ya sea con o sin impurificante. Los sólidos obtenidos fueron recuperados de la misma manera en que se llevó a cabo para la muestra M0, así como el tratamiento térmico, el cual se describirá más adelante.

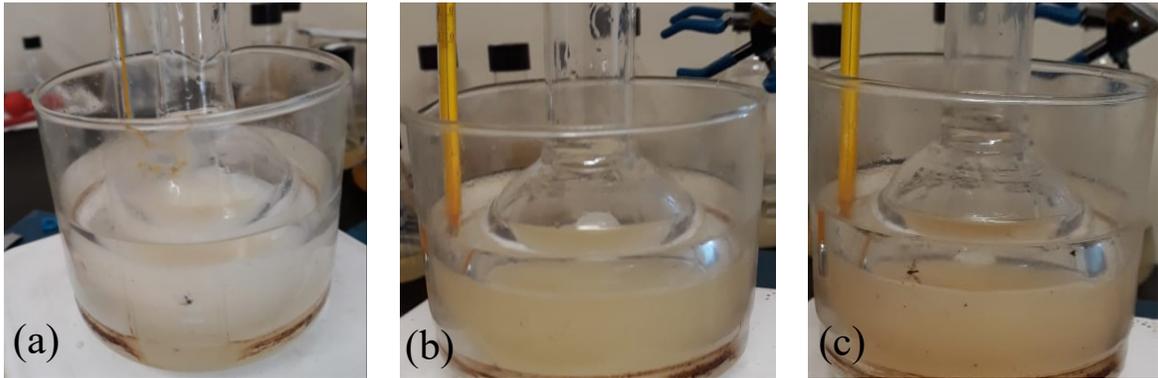


Figura 4.3 (a) Etapa de nucleación, (b) Etapa de nucleación color café producto del dopante (c) Etapa de nucleación.

Durante la etapa de filtración y el lavado con alcohol etílico para la muestra M1, los sólidos presentaron un aspecto distinto, observando un material de forma pastosa (Figura 4.4(a)), que al estar seco se observa con mayor claridad (Figura 4.4(b)). Posteriormente, los sólidos se recuperaron y se almacenaron para ser sometidos al tratamiento térmico. Cabe mencionar que se observó una diferencia en cuanto al aspecto de las muestras M1-M4 comparadas con la muestra M0, siendo que el proceso de todas las muestras se obtuvo bajo las mismas condiciones de filtrado.



Figura 4.4 (a) Sólidos recuperados, (b) Secado de sólidos.

4.3 Tratamiento Térmico

Para el tratamiento térmico aplicado a los polvos secos, estos se colocaron en crisoles de alúmina, los cuales se introdujeron en el horno de tubo de cuarzo, siguiendo una rampa de temperatura de 2 etapas, Figura 4.5. La primera etapa consistió en mantener los polvos a 300°C por 120 min, con el fin de eliminar todas las impurezas originadas por los residuos orgánicos utilizados en el proceso de Poliol, considerando que el punto de ebullición del DTG que es de 244.8 °C. Para la segunda etapa, la temperatura se elevó a 500 °C, y se mantuvo constante durante 240 min, inyectando un flujo de aire de 5 LPM, desde el momento en que se incrementó la temperatura. Es importante mencionar que la inyección de aire tuvo como finalidad oxidar los polvos y ocupar las posibles vacancias presentes o generadas en la primera etapa, logrando de esta manera estabilizar a la ZrO_2 en cualquiera de sus fases o la coexistencia de ellas, ya obtenidas durante el proceso de Poliol. Al finalizar el tratamiento, los polvos permanecieron dentro del horno de tubo de cuarzo hasta alcanzar la temperatura ambiente, lo cual lleva un tiempo aproximado 240 min. Pasado este tiempo, los polvos fueron extraídos y recuperados, se colocaron en un vial con sello hermético para evitar posibles contaminaciones con el medio ambiente.

El efecto del tratamiento térmico, provocó un cambio en la apariencia de los polvos llegando a ser un polvo fino de color completamente blanco (Figura 4.6(a)). El cambio de aspecto, es un indicativo de la posible presencia de polvos nanoestructurados de ZrO_2 y $ZrO_2:Sm^{3+}$. Cabe mencionar que, a los productos obtenidos se les realizó una inspección visual, haciéndoles inducir luz UV con una lámpara de mano a longitudes de onda de excitación de 254 y 302 nm, con la intención de corroborar si presentan emisión fotoluminiscente, también se utilizó una linterna que da una longitud de onda de 405 nm. En este caso se observó la muestra M1, la cual presenta una emisión en color rojo que es característico del elemento Samario, mostró la mejor emisión a 254 nm, mientras que a 302 nm y 405 nm la emisión disminuyó visualmente (Figuras 4.6(b)-4.6(d)).

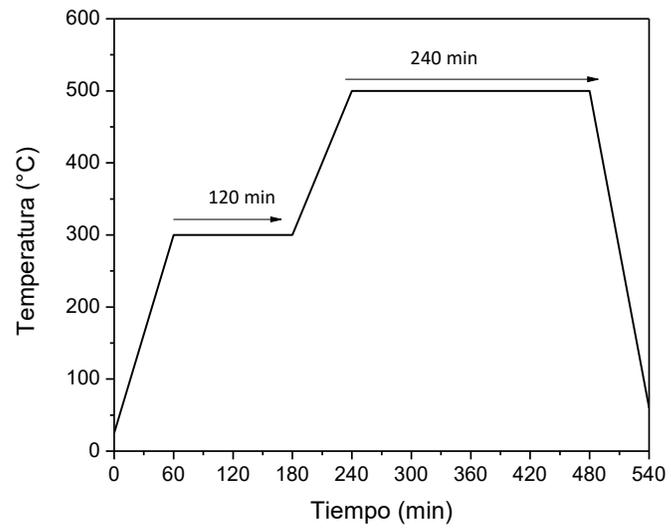


Figura 4.5 Etapas del tratamiento térmico.

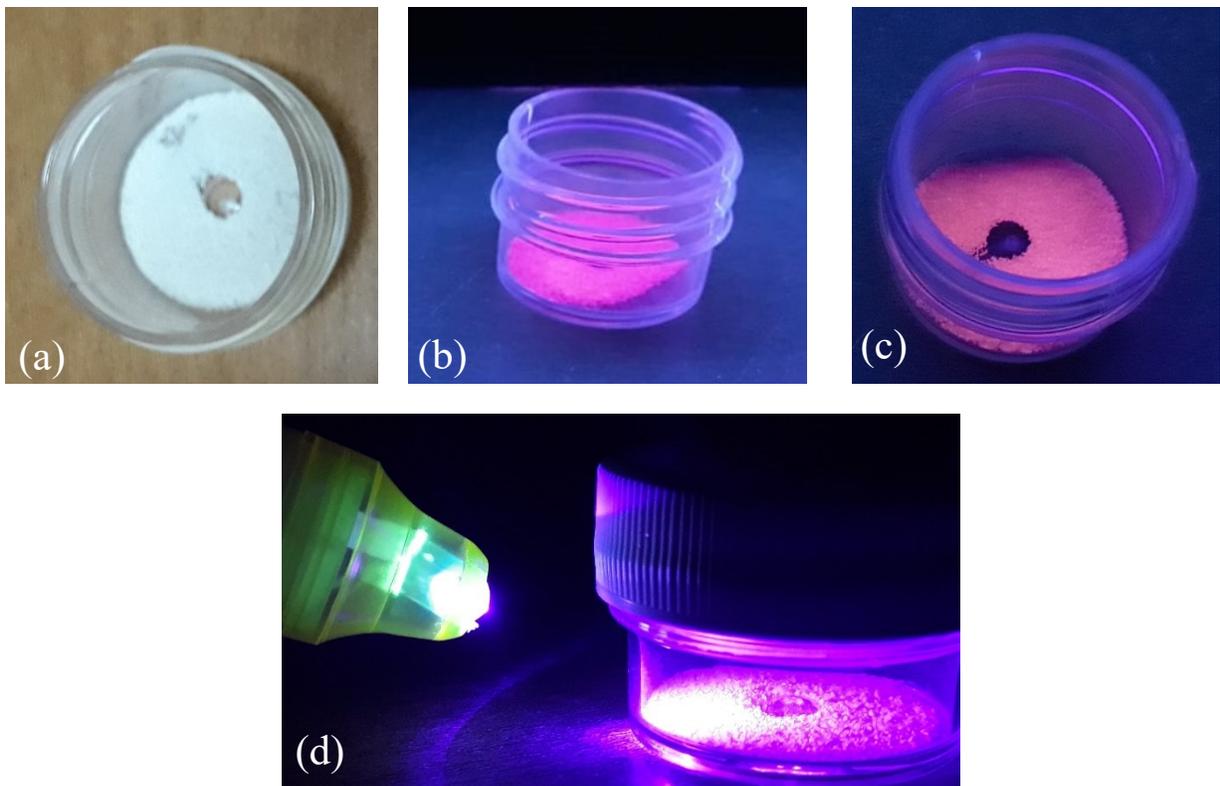


Figura 4.6 (a) Polvos tratados térmicamente, (b) Polvos excitados a 254 nm, (c) Polvos excitados a 302 nm, (d) Polvos excitados a 405 nm.

4.4 Difracción de Rayos X (DRX)

Para determinar la estructura cristalina de los polvos ZrO_2 y $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$, se realizó la caracterización por DRX. Generalmente, esta técnica se emplea para identificar las diferentes fases presentes obtenidas por algún método de síntesis de materiales, utilizando para ello patrones de difracción los cuales están contenidos en una base de datos, que para este caso de estudio se utilizó la JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Sources), perteneciente a la ICDD (International Center for Diffraction Data).

La caracterización se realizó a todas las muestras, comenzando por la intrínseca (M0), mostrado en el difractograma de la Figura 4.7, donde se identifica que los planos de menor intensidad corresponden a los planos cristalográficos de la fase monoclinica de acuerdo con el PDF-96-152-8985 e indicados en color azul, mientras que los planos de mayor intensidad corresponden a la fase tetragonal, de acuerdo con el PDF-96-230-0613 mostrados en color rojo. Posteriormente, se realizó la caracterización de los polvos con las diferentes concentraciones de dopante 0.25%, 0.50%, 0.75% y 1%. Al obtener los difractogramas, se compararon las estructuras cristalinas de todas las muestras con la intrínseca, tal como se observa en la Figura 4.8. Se puede observar una afectación en la fase monoclinica, lo que indican una posible influencia del ion Sm^{3+} que, al aumentar la concentración favorece la estabilización de la fase tetragonal del ZrO_2 .

Después de identificar las fases cristalinas, en las muestras analizadas de los polvos de ZrO_2 y $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$ sintetizados por el método de Poliol, se consideró el plano cristalográfico de mayor intensidad para la fase que fue más favorecida, que en este caso pertenece a la tetragonal correspondiente al plano (011). De tal manera que, este plano fue utilizado para determinar el tamaño de grano cristalino presente en los polvos, lo cual se realizó utilizando un método muy sencillo basado en la DRX, conocido como el método Scherrer y con el FWHM [60], mostrado en la ecuación 4.1.

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (4.1)$$

Donde: D: Tamaño de grano, k : Constante 0.9, λ : Fuente de radiación de cobre $\alpha_1=1.54\text{\AA}$
 θ_B : Ángulo de Bragg

Aquí “B” es la mitad de la diferencia entre el ángulo de los dos extremos correspondientes a la mitad de la máxima intensidad, representado por la ecuación 4.2

$$B = \frac{1}{2} (\theta_2 - \theta_1) \quad (4.2)$$

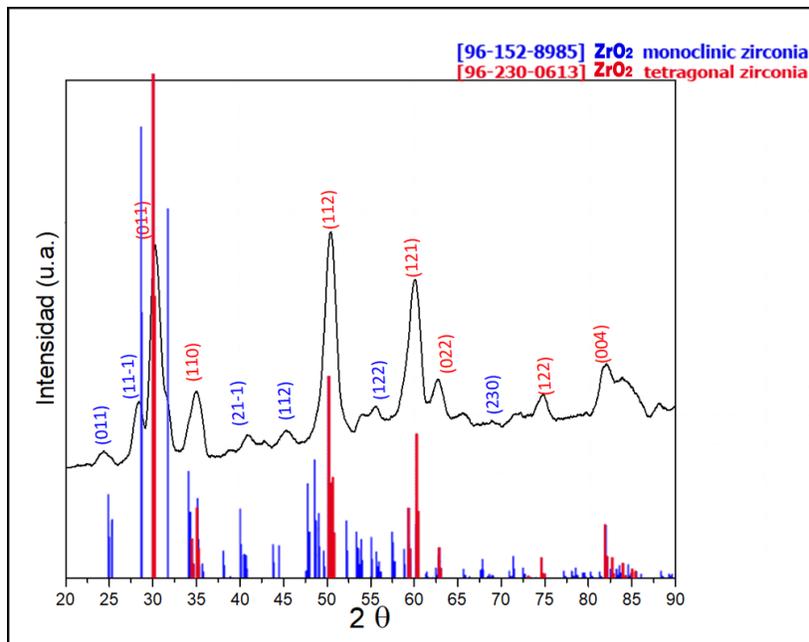


Figura 4.7 Muestra intrínseca.

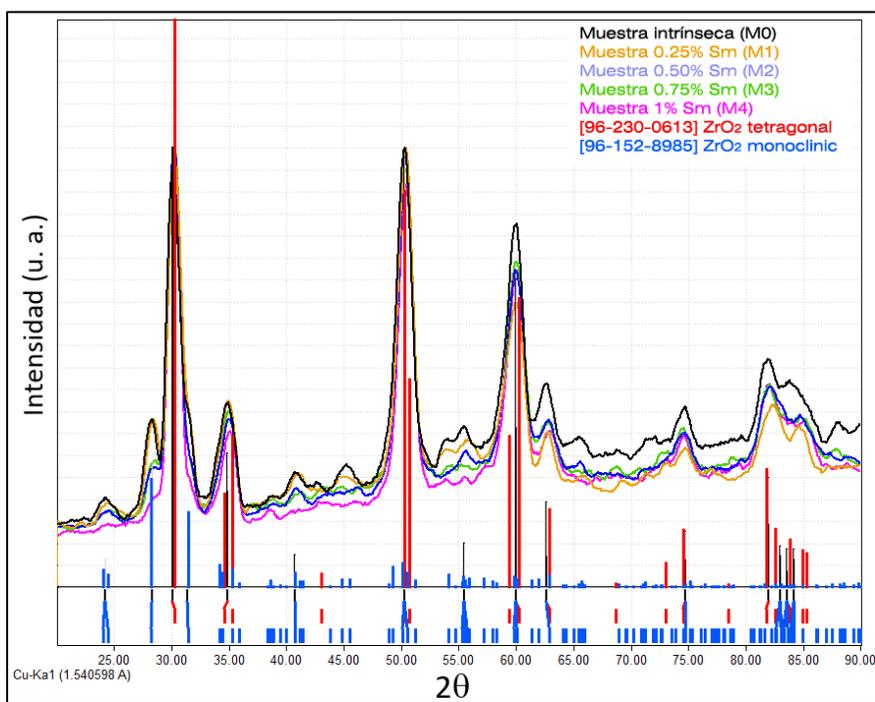


Figura 4.8 Comparación de difractogramas entre las muestras.

El cálculo del tamaño aproximado de grano cristalino para este caso, se realizó utilizando la ecuación 4.1 y con el FWHM correspondiente al plano de máxima intensidad. Los valores seleccionados para dicho propósito, fueron considerados como aquellos donde se presenta el inicio de la amplitud (ensanchamiento) para los valores de $\theta_2 - \theta_1$, mientras que para la constante K se tomó como valor 0.90 ya que no se tuvo un compuesto de forma pura. En la tabla 4.3 se expresan los valores utilizados para los cálculos, así como el tamaño de grano resultante para cada una de las muestras.

Tabla 4.2 Cálculo de Tamaño de grano cristalino.

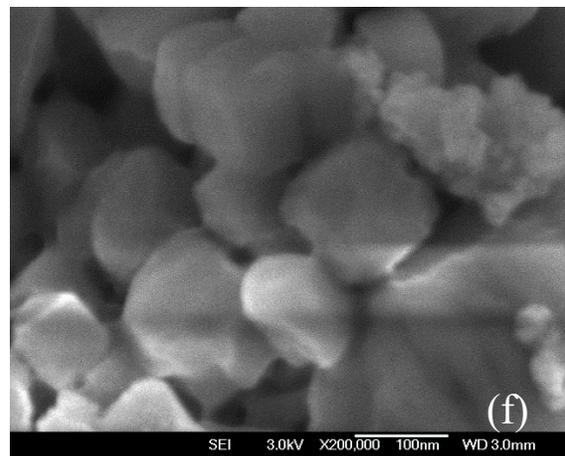
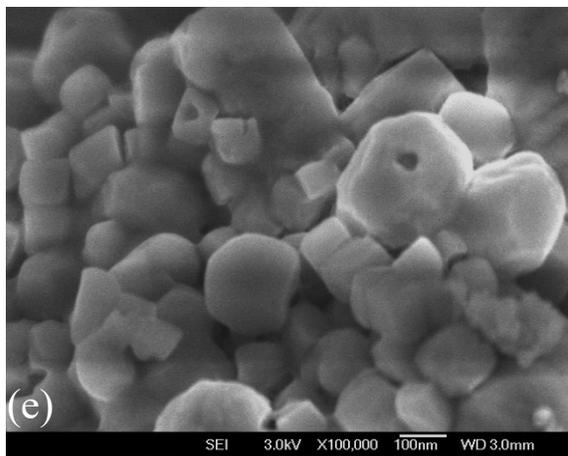
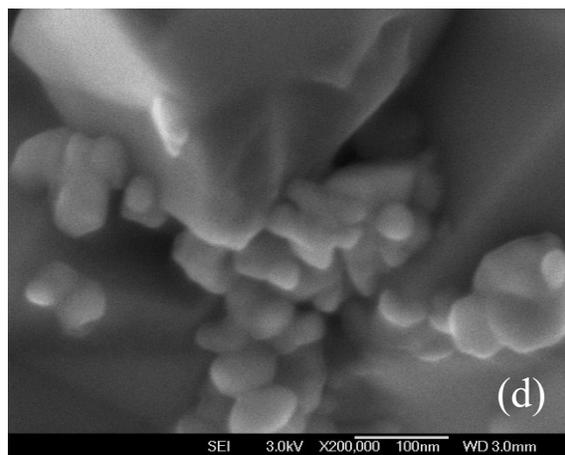
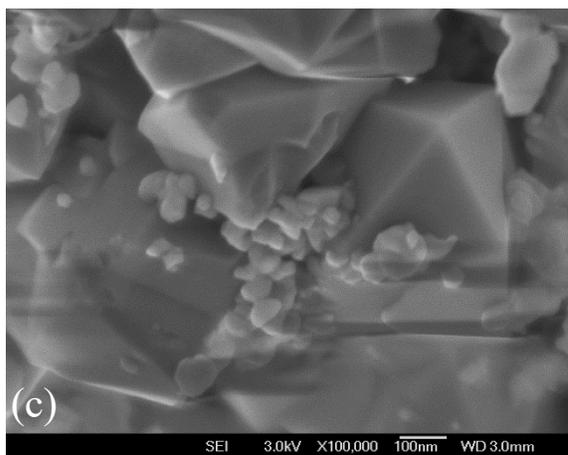
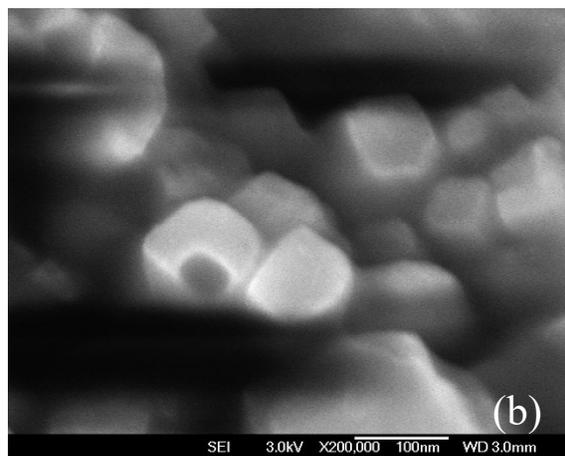
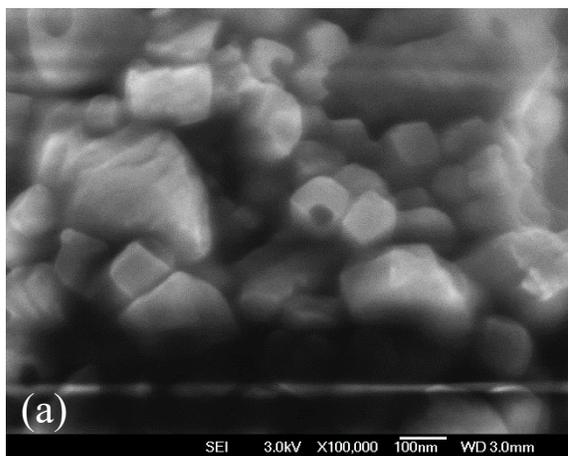
| Muestra | B (rad) | θ (rad) | D (nm) |
|---------|---------|----------------|--------|
| M0 | 0.0133 | 0.5282 | 10.0 |
| M1 | 0.0168 | 0.5287 | 7.9 |
| M2 | 0.0148 | 0.5278 | 9.0 |
| M3 | 0.0146 | 0.5283 | 9.1 |
| M4 | 0.0134 | 0.5280 | 10.0 |

Al realizar los cálculos de tamaño de grano cristalino, se observó que el grano cristalino más pequeño se obtiene en la muestra M1, teniendo un tamaño promedio de partícula de 9.0 nm entre las muestras con dopante, que es menor al tamaño de partícula sin dopar. Por lo tanto, bajo las condiciones de trabajo planteadas en esta investigación se puede determinar que se obtuvo un material nanoestructurado, puesto que se tiene incluida la fase tetragonal en mayor presencia para todas las muestras, que normalmente se obtiene con un tratamiento térmico por encima de 1170 °C.

4.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para conocer la morfología de ZrO_2 y $ZrO_2:Sm^{3+}$, se realizó un estudio de microscopía electrónica de barrido (SEM), resultando las micrografías que se muestran a continuación para cada muestra realizada, desde la intrínseca hasta las dopadas al 0.25%, 0.50%, 0.75% y 1% (Figuras 4.9(a)- 4.9(j)). En las micrografías se pueden apreciar las partículas a $\times 100000$ y a $\times 200000$, imágenes obtenidas con electrones secundarios. Para esta caracterización las muestras fueron montadas sobre una superficie conductora, utilizando en este caso rejillas de cobre y cinta de grafito, se observaron partículas de forma esféricas, semiesféricas, cúbicas y aglomeradas, con vértices tipo prismáticos los cuales están relacionados con la estructura

tetragonal y de tamaños no uniformes, pero prevaleciendo los menores a 100 nm, de acuerdo a la escala proporcionada por el mismo equipo.



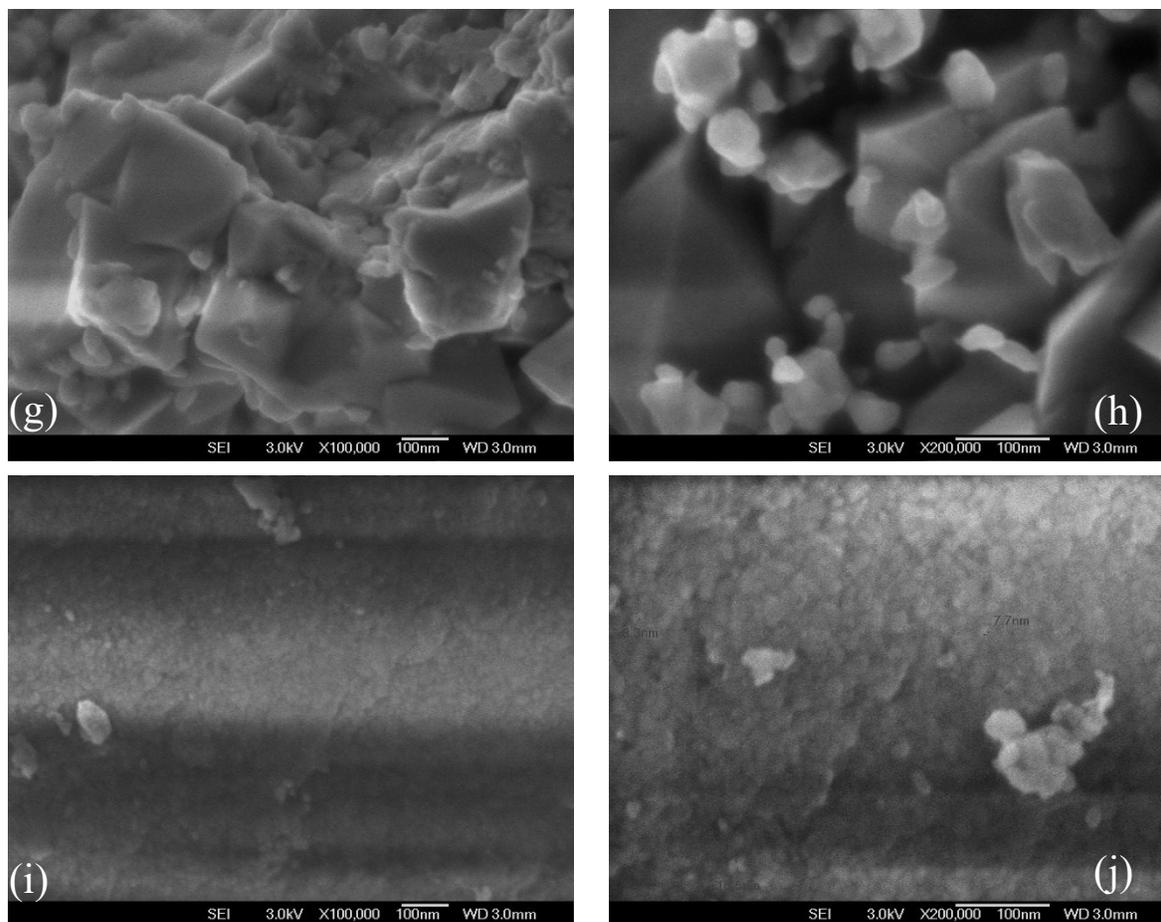


Figura 4.9 (a) x100000 M0, (b) x200000 M0, (c) x100000 M1, (d) a x200000 M1, (e) a x100000 M2, (f) x200000 M2, (g) x100000 M3, (h) x200000 M3, (i) x100000 M4, (j) x200000 M4.

4.6 Espectroscopía por Energía Dispersiva (EDS)

Se realizó un análisis químico tipo semicuantitativo, con la finalidad de conocer la composición química presente de los nanopulvos de ZrO_2 y $ZrO_2:Sm^{3+}$, usando Espectroscopía por energía dispersiva (EDS), que es un sensor acoplado al mismo SEM. Es importante mencionar que, no se realizó este análisis para la muestra dopada a 0.25% dado que es un porcentaje de dopaje insignificante, es decir el SEM no lo detectó, por lo que no fue posible contabilizarlo por esta técnica, además se tiene la presencia de cobre (Cu), el cual es producto de las rejillas que se utilizaron para montar las muestras. El microanálisis se realizó a las muestras intrínseca, dopadas a 0.50%, 0.75% y 1%, obteniendo los datos mostrados en la Tabla 4.4.

Tabla 4.3 Contenido en % atómico (análisis semicuantitativo)

| Muestra | Zr (% at) | O (% at) | Sm (% at) |
|---------|-----------|----------|-----------|
| M0 | 67.21 | 32.79 | - |
| M2 | 67.05 | 32.60 | 0.35 |
| M3 | 66.58 | 32.84 | 0.58 |
| M4 | 70.46 | 28.71 | 0.83 |

En la Figura 4.10 se muestra el histograma de EDS para M0 donde se observa el pico más intenso correspondiente al Oxígeno con una presencia del 32.79% at, seguido del pico de Circonio por 67.21% at. Se observaron después las muestras con samario las cuales tienen una presencia mucho menor a la unidad. De manera que en el histograma de EDS para la muestra M2 (Figura 4.11), observando un pico intenso de cobre que puede ser a una región del portamuestras no cubierto debidamente, mientras que los picos de Oxígeno, Circonio y Samario son de 67.05% at, 32.60% at y 0.35% at, respectivamente.

Lo correspondiente a la muestra M3 (Figura 4.12) y M4 (Figura 4.13) ya no se observa una presencia significativa del cobre, y la composición de la muestra M3 con respecto al Oxígeno, Circonio y Samario es de 66.58% at, 32.84% at y 0.58% at, mientras que para la muestra M4 se tienen 70.46% at, 28.71% at y 0.83% at, respectivamente. En general, se observó que el contenido de Oxígeno, Circonio y Samario tiene relación con la estequiometría del compuesto propuesto a ser sintetizado.

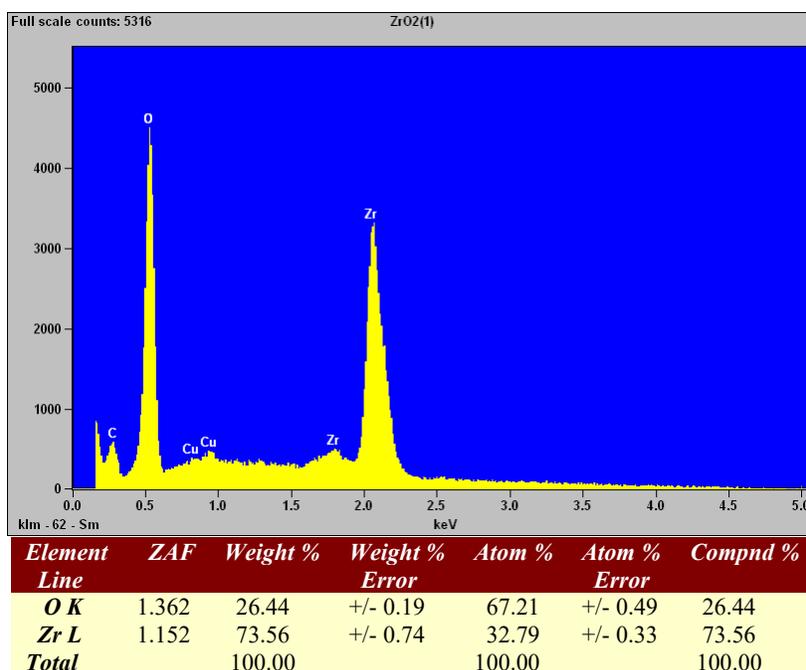


Figura 4.10 Histograma de EDS muestra M0.

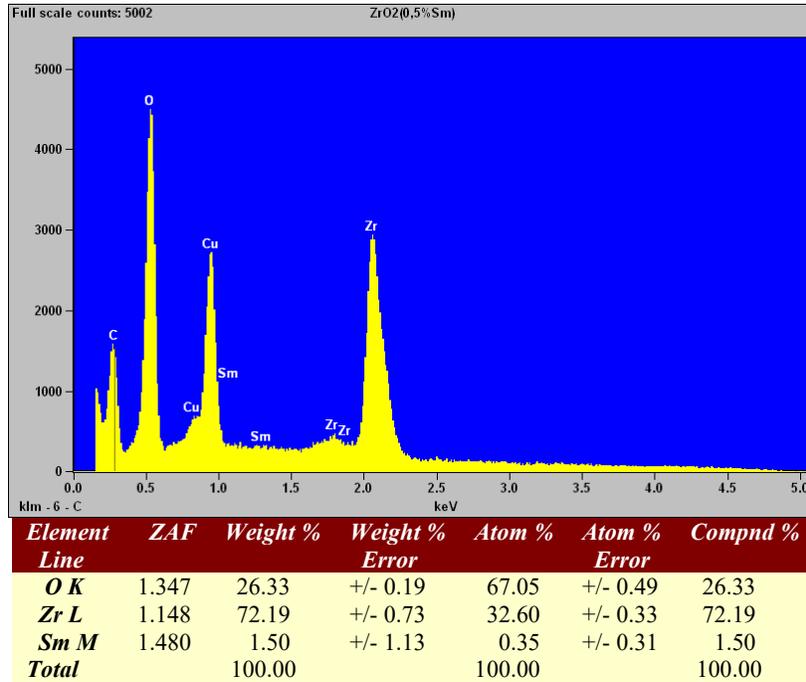


Figura 4.11 Histograma de EDS muestra M2.

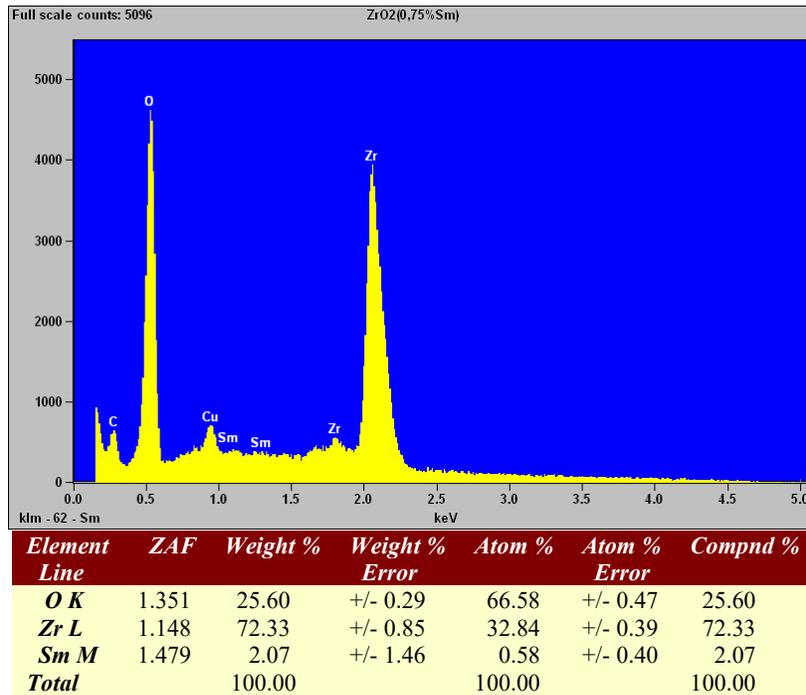


Figura 4.12 Histograma de EDS muestra M3.

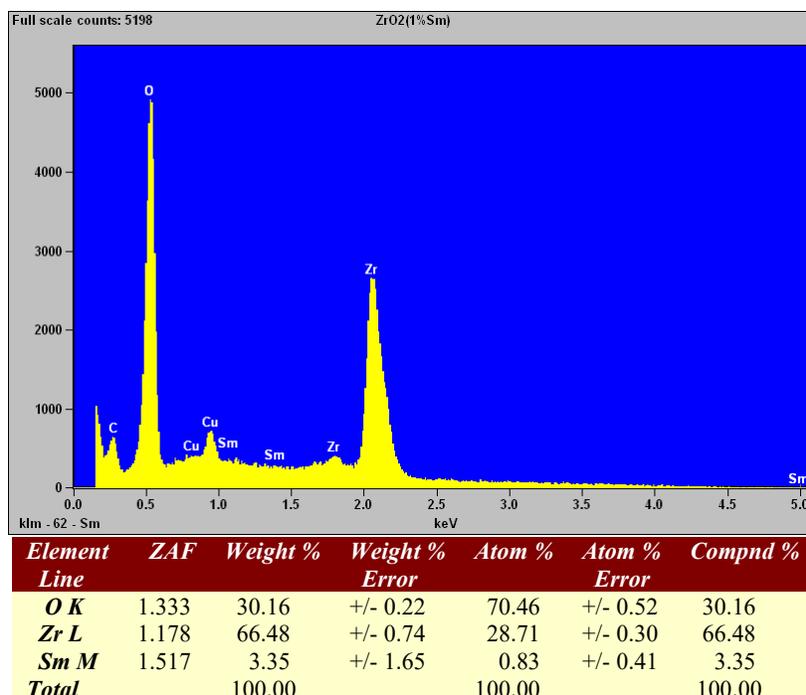


Figura 4.13 Histograma de EDS muestra M4.

4.7 Luminiscencia

La caracterización óptica de ZrO_2 y $ZrO_2:Sm^{3+}$ se realizó con dos equipos, uno para el análisis de Fotoluminiscencia, donde se utilizó un equipo marca Eninburgh Instruments FSL 980 y para Catodoluminiscencia (FluoroMaxP). Ambos equipos se encuentran en el CINVESTAV-IPN. Con el primer equipo, se realizó el estudio para poder identificar las longitudes de onda de los espectros de excitación donde presenta la mayor intensidad y de ahí obtener los espectros de emisión. Se observaron los comportamientos de cada muestra y se compararon los espectros de emisión a 240 nm, debido a que de las muestras M1-M4 se tienen los espectros de emisión a esta longitud de onda.

La comparación de los espectros de emisión a 380 nm no se realizó debido a que para la muestra M2 no se tuvo un espectro de excitación. Mientras que para la Catodoluminiscencia, consistió en excitar las muestras con ayuda de electrones, luego de observar los resultados se corroboró con lo observado en Fotoluminiscencia y las transiciones electrónicas a su máxima intensidad de emisión.

4.7.1 Fotoluminiscencia (PL)

Como se había observado previamente, se obtuvo una emisión de color rojo correspondiente al elemento samario al ser excitado con UV mostrando emisión en $\lambda = 254, 302$ y 405 nm; para determinar los espectros de máxima excitación y emisión, así como para determinar los diferentes estados referidos relacionados con los niveles energéticos en los cuales se dan las transiciones electrónicas.

Todas las muestras se montaron en el equipo de la misma manera (Figura 4.14), para este estudio no destructivo, fue necesario hacer pastillas como se mencionó en el capítulo 3.



Figura 4.14 Muestras montadas para el estudio de PL.

4.7.1.1 Fotoluminiscencia ZrO_2

Para este caso de estudio, primero se establecieron las condiciones de medición para la muestra M0, donde el espectro de excitación, se obtuvo fijando el monocromador a una $\lambda = 417$ nm, realizando un barrido de $\lambda = 230$ a 400 nm y utilizando un filtro de 300 nm para eliminar las mediciones que no están asociadas a las transiciones ópticas de la matriz intrínseca.

El pico más representativo por intensidad se encuentra a $\lambda = 365$ nm (Figura 4.15), la cual es considerada y establecida para obtener el espectro de emisión. fijando el monocromador a $\lambda_{ex} = 365$ nm, proveniente del espectro de excitación, el barrido se realizó a $\lambda = 400$ a 700 nm, utilizando un filtro de 400 nm, para cortar las mediciones que no están asociadas a las transiciones electrónicas del ion dopante, obteniendo los picos más representativos a máxima intensidad en $\lambda = 420$ y 440 nm (Figura 4.16).

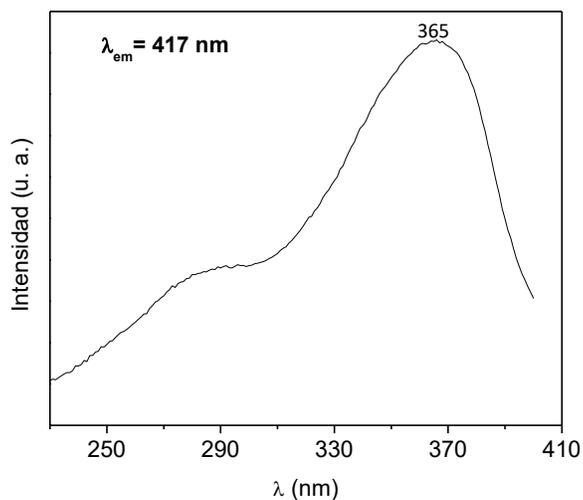


Figura 4.15 Espectro de excitación $ZrO_2=M0$, $\lambda_{em} = 417$ nm.

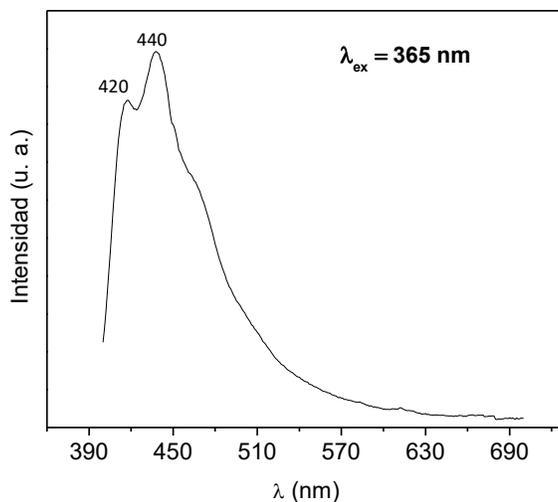


Figura 4.16 Espectro de emisión $ZrO_2=M0$, $\lambda_{ex} = 365$ nm.

4.7.1.2 Fotoluminiscencia $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$

Posteriormente, para obtener el espectro de excitación de la muestra M1-M4, se fijó el monocromador con $\lambda = 614 \text{ nm}$ y se realizó un barrido de $\lambda = 230$ a 400 nm , utilizando un filtro de 300 nm para cortar las mediciones que no están asociadas a las transiciones ópticas de la matriz intrínseca, el pico más representativo por intensidad se encuentra a $\lambda = 240 \text{ nm}$ (Figura 4.17) y se observa al final un pico a $\lambda = 380 \text{ nm}$. Por lo tanto, se fijan primero a $\lambda_{\text{ex}} = 240 \text{ nm}$ debido a que es el de máxima intensidad, posteriormente se fija en $\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$ para observar si se presenta el efecto de emisión tanto a la matriz intrínseca como al ion dopante.

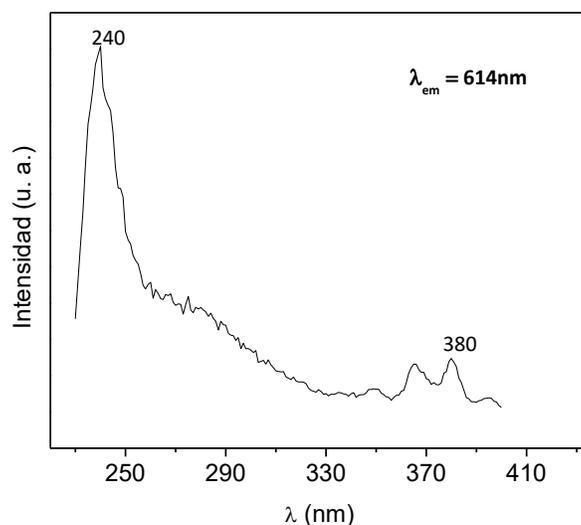


Figura 4.17 Espectro de excitación $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+} = \text{M1}$, $\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$.

4.7.1.3 Fotoluminiscencia $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$, $\lambda_{\text{ex}} = 240 \text{ nm}$.

Es importante señalar, que la longitud de onda de excitación obtenida para la muestra M0 se consideró como la misma para las demás muestras dopadas. Por lo tanto, para los espectros de emisión de las muestras M1-M4 se fijó el monocromador con $\lambda_{\text{ex}} = 240 \text{ nm}$, realizando un barrido de $\lambda = 400$ a 750 nm , utilizando un filtro de 400 nm para cortar las mediciones que no están asociadas a las transiciones electrónicas del ion dopante. Cabe mencionar que los picos a partir de los 700 nm provienen de la resonancia de las mediciones cortadas por el filtro. Los picos más representativos por intensidad se encuentran a 569 nm , 614 nm y 656 nm ,

correspondientes a las transiciones electrónicas ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ y ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ respectivamente, (Figuras 4.18-4.21) [4,22].

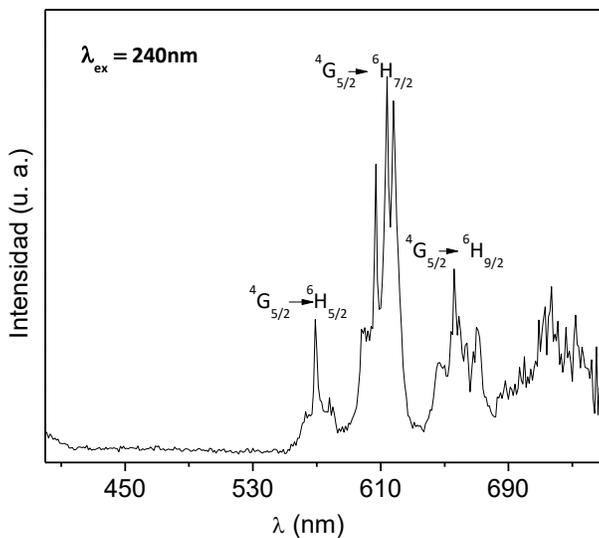


Figura 4.18 Espectro de emisión $\lambda_{ex} = 240$ nm muestra M1.

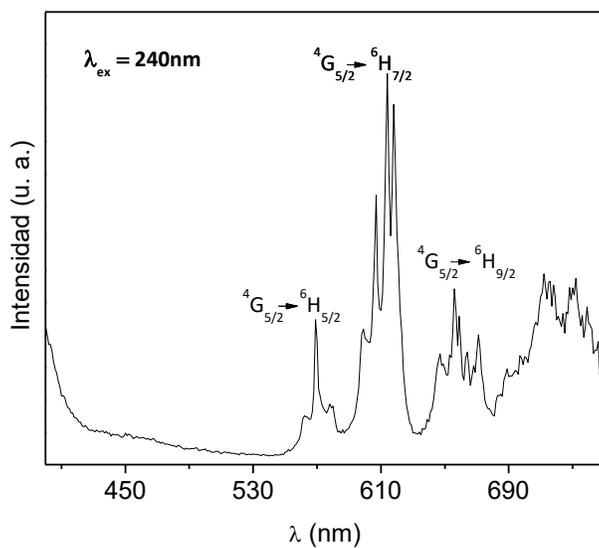


Figura 4.19 Espectro de emisión $\lambda_{ex} = 240$ nm muestra M2.

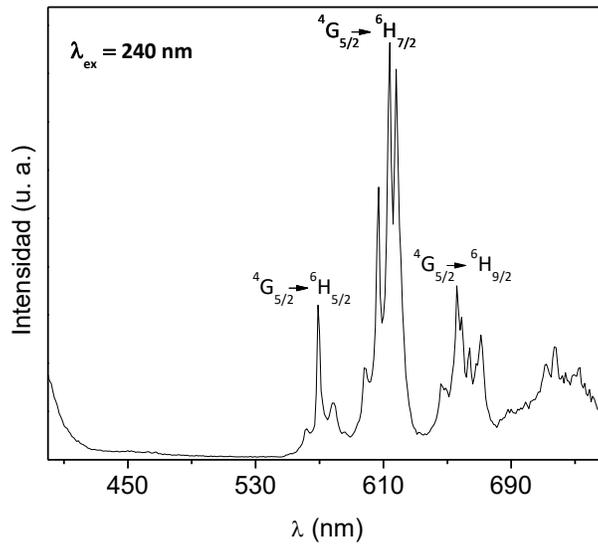


Figura 4.20 Espectro de emisión $\lambda_{ex} = 240$ nm muestra M3.

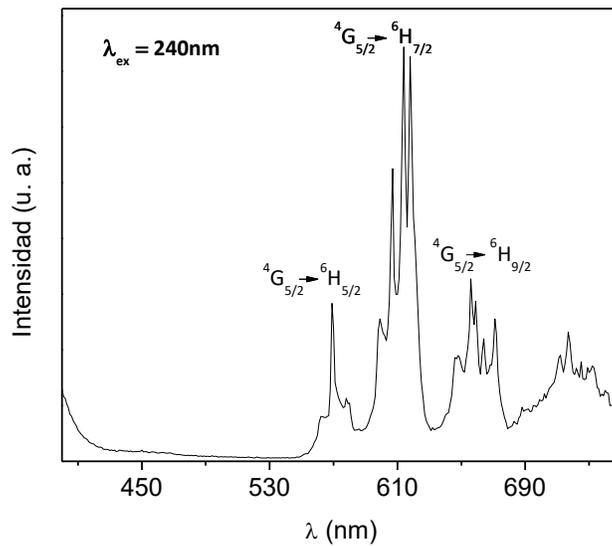


Figura 4.21 Espectro de emisión $\lambda_{ex} = 240$ nm muestra M4.

La incorporación del ion Sm^{3+} en la matriz de ZrO_2 , fue buena para todas las concentraciones utilizadas, ya que al comparar los espectros de forma integrada se observan todos los picos característicos del Sm^{3+} para las muestras M1-M4, excitadas a una $\lambda_{ex} = 240$ nm (Figura 4.22). Observando que en el rango de $\lambda = 607\text{-}618$ nm, se encuentran los picos de mayor intensidad, siendo que la muestra M1 indicada en color magenta es la de menor intensidad para este

intervalo. Mientras que la muestra M3, indicada en color negro, es la más intensa. Por otro lado, la muestra M4 indicada en color rojo, presenta una menor intensidad con respecto a la muestra M2, indicada en color azul, lo que sugiere que la muestra M3 es la concentración óptima, ya que brinda la mayor emisión por absorción, además de que después de esta concentración se presenta el fenómeno conocido en luminiscencia como “quenching” o “apagamiento luminiscente”, producto quizá de la saturación de iones Sm^{3+} en la matriz ZrO_2 . A lo cual, se puede decir que no necesariamente el incorporar altas concentraciones de impurificante, en este caso iones Sm^{3+} , se tendrá mayor emisión.

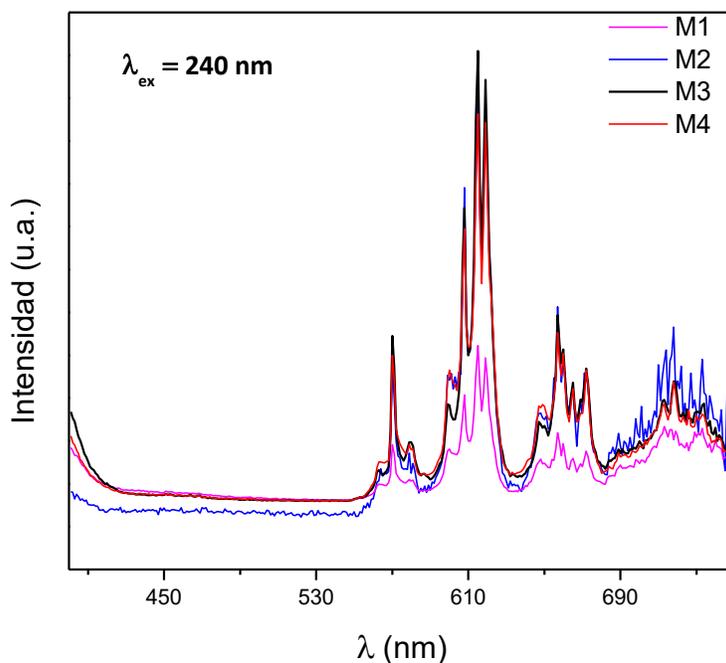


Figura 4.22 Espectros de emisión $\lambda_{ex}= 240 \text{ nm}$ muestras M1-M4.

4.7.1.4 Fotoluminiscencia $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$, $\lambda_{ex}= 380 \text{ nm}$.

Después se fijó el monocromador a $\lambda_{ex}= 380 \text{ nm}$ y se realizó un barrido de $\lambda= 400$ a 750 nm , colocando el filtro de 400 nm para cortar las mediciones que no están asociadas a las transiciones electrónicas del ion dopante. Observando un pico a $\lambda= 430 \text{ nm}$, correspondiente a la matriz intrínseca ZrO_2 y entre los picos más representativos por intensidad se encuentran los vistos con $\lambda_{ex}= 240 \text{ nm}$ a excepción de la distribución de las intensidades de estos, sus

transiciones electrónicas se muestran en la Figuras 4.23-4.26. Cabe mencionar que los picos a partir de los 700 nm provienen de la resonancia de las mediciones cortadas por el filtro.

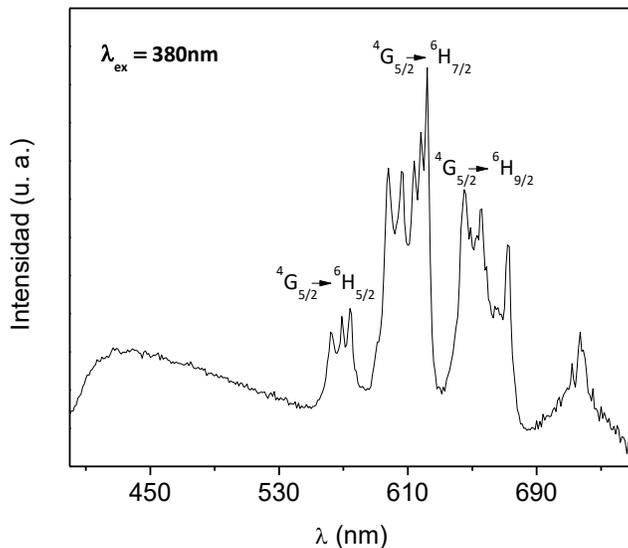


Figura 4.23 Espectro de emisión $\lambda_{ex} = 380\text{ nm}$ muestra M1.

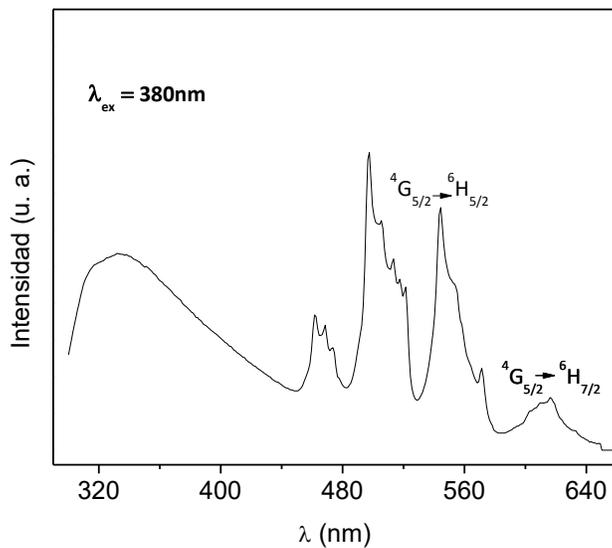


Figura 4.24 Espectro de emisión $\lambda_{ex} = 380\text{ nm}$ muestra M2.

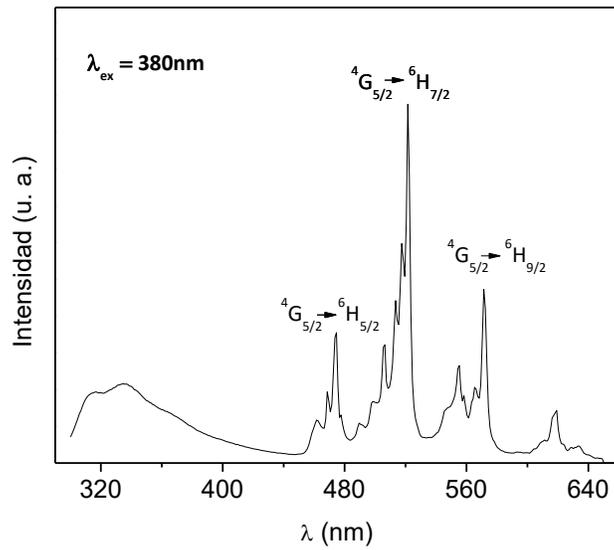


Figura 4.25 Espectro de emisión $\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$ muestra M3.

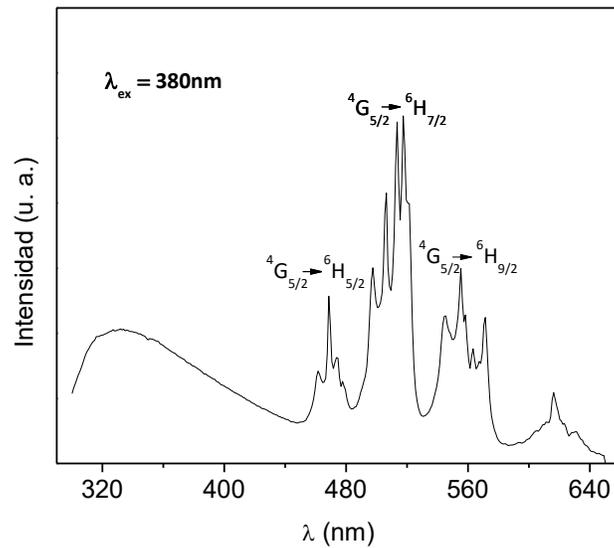


Figura 4.26 Espectro de emisión $\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$ muestra M4.

La comparación de los espectros de emisión al excitar con $\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$ se muestra en la Figura 4.27, se observó que existe una combinación de emisión entre el color azul de los 405 a los 500 nm correspondiente a la matriz intrínseca ZrO_2 y el color rojo de los 569 nm a los 700 nm proveniente del Sm^{3+} .

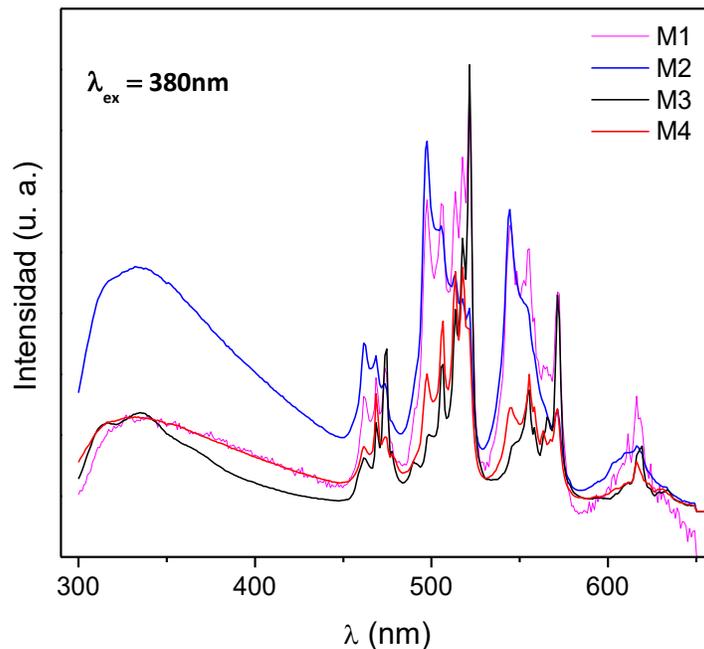


Figura 4.27 Espectros de emisión $\lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$ muestras M1-M4.

4.7.2 Catodoluminiscencia (CL)

Para todas las muestras, los espectros de emisión fueron obtenidos luego de ajustar la energía de excitación la cual fue de 10 kV y 3 mA. Se montaron las pastillas en este estudio destructivo y se observó la emisión más intensa correspondiente a la M3 en la Figura 4.28 al recibir la excitación de 10 kV, luego de analizar todos los espectros de emisión de las muestras M1-M4 se encuentra que el que tiene mayor intensidad es la muestra M3, mismo comportamiento que se observó en PL puesto que, los picos más significativos se centran en las transiciones $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ y $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ [4,22].

En el espectro de CL no se apreciaron los picos de 700 nm en adelante y esto es debido a que el barrido de longitudes de onda para luminiscencia fue en el rango de $\lambda = 400\text{-}750 \text{ nm}$, mientras que en este estudio se tiene un intervalo de $\lambda = 400\text{-}700 \text{ nm}$. La comparación de las muestras analizadas por este estudio se observa en la Figura 4.29 y se corroboró que un aumento de la concentración del ion Sm^{3+} en la muestra M3 causa un apagamiento, pues la intensidad de emisión disminuyó.

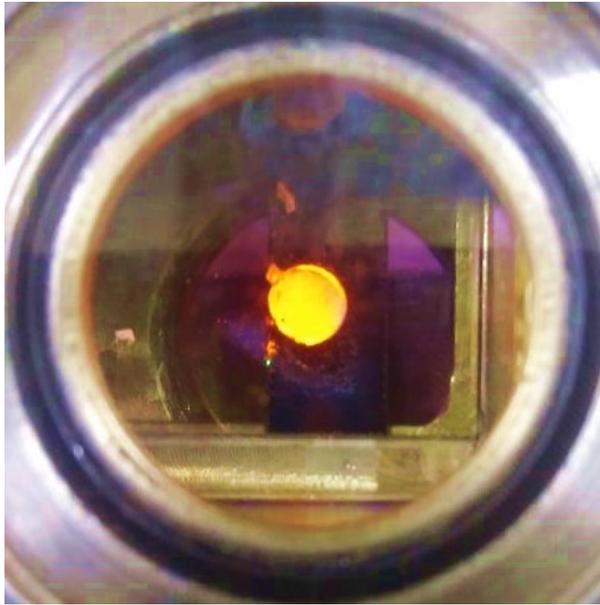


Figura 4.28 Emisión de la muestra M3 por CL.

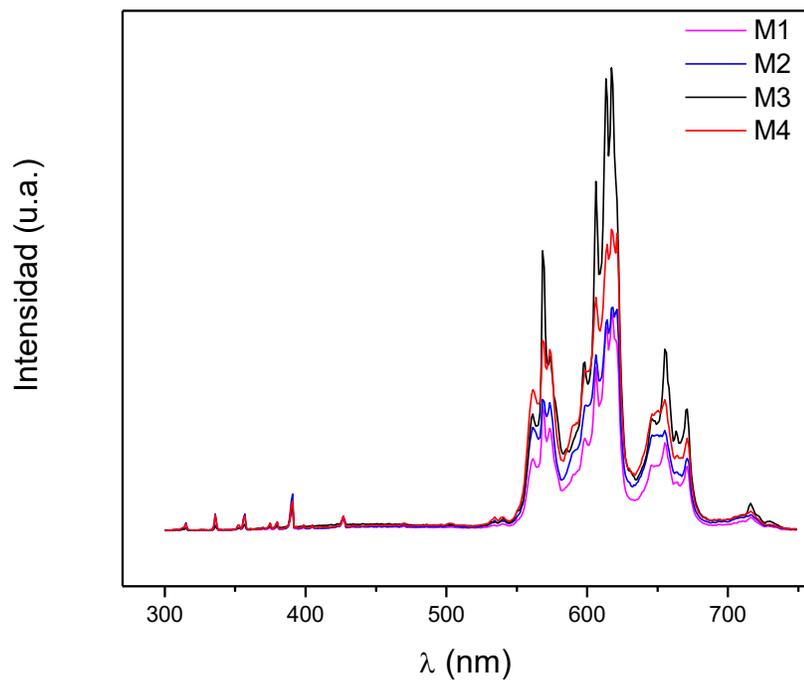


Figura 4.29 Espectros de emisión por CL muestras M1-M4.

4.7.3 Quenching por concentración

Se podría pensar que, al aumentar la concentración de iones Sm^{3+} , se incrementaría también la emisión, pero luego de observar los espectros de PL y CL, la muestra con mayor intensidad de emisión fue M3 y cuando se incrementó la concentración de esta muestra se presentó el fenómeno de apagamiento o quenching por concentración; es decir, que es la concentración máxima de iones Sm^{3+} que permite admitir la matriz de ZrO_2 para obtener la máxima intensidad de emisión. A continuación, en las Figuras 4.30 – 4.32 se muestran las gráficas de intensidad vs concentración de Sm^{3+} , para visualizar con mayor claridad este comportamiento. Cabe mencionar, que este análisis se realizó para CL en las $\lambda_{\text{ex}}= 240$ y $\lambda_{\text{ex}}= 380$ nm. A 240 nm quizá no es tan significativa la disminución de emisión en la concentración, sin embargo, en CL es una caída muy evidente. Además, el favorecimiento a la fase tetragonal con respecto a la monoclinica, puede estar asociado a la disminución de la luminiscencia, ya que estudios reportados en la literatura muestran que a medida que se incrementa el dopaje la intensidad de los picos de emisión disminuye [66].

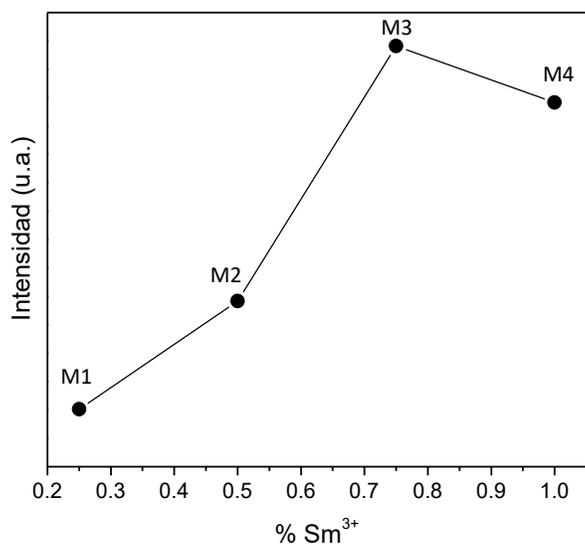


Figura 4.30 Comparación de intensidad PL vs concentración a $\lambda_{\text{ex}}= 240$ nm.

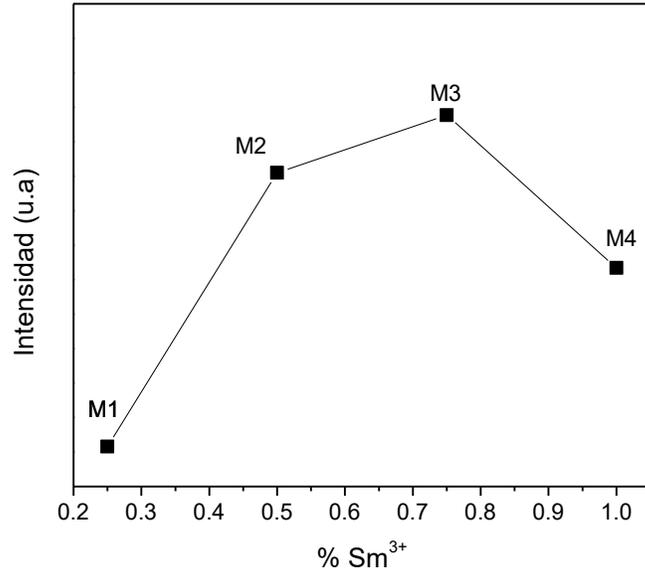


Figura 4.31 Comparación de intensidad PL vs concentración a $\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$.

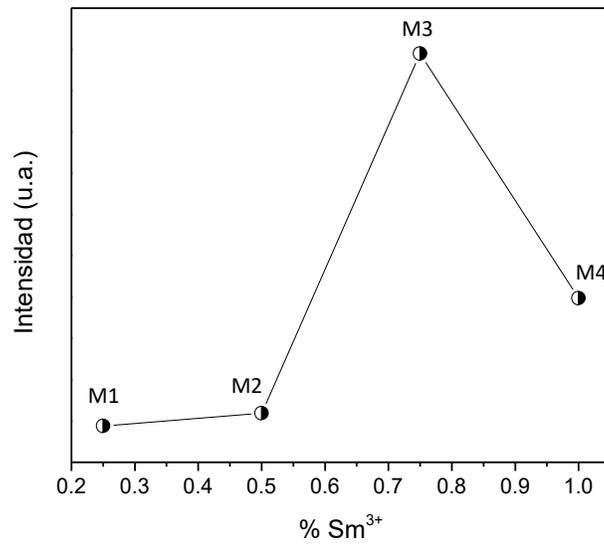


Figura 4.32 Comparación de intensidad de CL vs concentración Sm^{3+} M1-M4.

Capítulo 5.

Conclusiones

El proceso de síntesis de ZrO_2 por el método Poliol, se optimizó al determinar los tiempos para cada etapa del proceso, iniciando a temperatura de $120\text{ }^\circ\text{C}$ la etapa de disolución manteniéndola por 60 min, la etapa de homogeneización a $148\text{ }^\circ\text{C}$ por 120 min y la etapa de nucleación se llevó a temperatura de $180\text{ }^\circ\text{C}$ por un tiempo de 180 min. Luego de filtrar la suspensión resultante, a los sólidos se les realizó un tratamiento térmico en 2 etapas, la primera a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 120 min y la segunda a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 240 min en presencia de un flujo de aire de 5 LPM, resultando un polvo fino color blanco. Los parámetros optimizados para la síntesis, favorecen la incorporación del ion Sm^{3+} en la matriz ZrO_2 , logrando la emisión fotoluminiscente de $ZrO_2:Sm^{3+}$.

Los polvos presentan una estructura cristalina polimórfica, una mezcla de estructuras monoclinica (PDF-96-152-8985) y tetragonal (PDF-96-230-0613). A medida que se aumenta el dopaje se favorece la estructura tetragonal con respecto a la monoclinica. Los cálculos para el tamaño de partícula cristalina, de acuerdo a la ecuación de Scherrer, revelan que el tamaño más pequeño obtenido fue de 7.9 nm, mientras que el tamaño promedio fue de 9.0 nm. Por lo que se puede concluir que se tienen nanopartículas de tamaños nanométricos.

Las micrografías de SEM muestran un material sólido y homogéneo, apreciando algunas partículas semiesféricas y otras con vértices rectos asociados a una estructura cristalina. El microanálisis realizado por EDS, muestra que existe estequiometría correspondiente al compuesto esperado de la síntesis de ZrO_2 y $ZrO_2:Sm^{3+}$.

En cuanto a fotoluminiscencia se aprecia que el ion Sm^{3+} en la matriz ZrO_2 se incorporó en el campo cristalino de esta, mostrando la mayor intensidad de emisión a los 614 nm asociada a la transición $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$, a una $\lambda_{ex} = 240\text{ nm}$. Además, si pudiera aislarse esta máxima intensidad con filtros, sería buen candidato para aplicaciones de diodo-láser.

Al utilizar $\lambda_{\text{ex}} = 380$ nm, se favorecen las bandas de emisión de la ZrO_2 y Sm^{3+} al mismo tiempo, beneficiando principalmente a la ZrO_2 . Pero, al utilizar $\lambda_{\text{ex}} = 240$ nm prevalece la emisión del Sm^{3+} en color rojo, característico de este ion y se elimina la emisión de ZrO_2 .

El estudio de CL contribuye a asegurar lo observado en PL, donde la máxima intensidad luminiscente corresponde a muestra sintetizada, cuando la solución precursora tiene una concentración de $\text{Sm} = 0.75\%$ en masa, identificada como muestra M3. Del mismo modo, se corrobora que al aumentar la concentración de $\text{Sm} = 1\%$, se presenta el fenómeno luminiscente conocido como quenching o apagamiento luminiscente. Lo que indica que no necesariamente el aumentar la concentración de iones Sm^{3+} se tiene forzosamente mayor emisión luminiscente.

Debido a las características mostradas en luminiscencia, además de las propiedades físicas y térmicas, se puede considerar este material para nuevas investigaciones. El método de Poliol es una vía idónea para llevar a cabo la síntesis de nanopartículas con estructuras definidas.

Referencias

- [1] RTWH AACHEN University. Industrial Engineering M.Sc., Materials and Process Engineering Specialization.
[Http://www.rwth-aachen.de/cms/root/Studium/Vor-dem-Studium/Studiengaenge/Liste-Aktuelle-Studiengaenge/Studiengangbeschreibung/~bmoa/Wirtschaftsingenieurwesen-M-Sc-Fachric/?Lidx=1](http://www.rwth-aachen.de/cms/root/Studium/Vor-dem-Studium/Studiengaenge/Liste-Aktuelle-Studiengaenge/Studiengangbeschreibung/~bmoa/Wirtschaftsingenieurwesen-M-Sc-Fachric/?Lidx=1). Último acceso 01.16.19.
- [2] Askeland, D. R. (2011). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. International Thomson.
- [3] Gamba, S. N. (2014). *Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados de Zr, V y Ti*. (Tesis de Doctoral) Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE). Santa Fe, Argentina.
- [4] De la Rosa-Cruz, E., Diaz-Torres, L. A., Salas, P., Rodríguez, R. A., Kumar, G. A., Meneses, M. A., & Barbosa-García, O. (2003). *Luminescent properties and energy transfer in ZrO₂:Sm³⁺ nanocrystals*. *Journal of applied physics*, 94(5), 3509-3515.
- [5] Aldebert, P., & TRAVERSE, J. P. (1985). *Structure and ionic mobility of zirconia at high temperature*. *Journal of the American Ceramic Society*, 68(1), 34-40.
- [6] ACKERMANN, O. R., Garg, S. P., & Rauh, E. G. (1977). *High-temperature phase diagram for the system Zr*. *Journal of the American Ceramic Society*, 60(7-8), 341-345.
- [7] Sorek, Y., Zevin, M., Reisfeld, R., Hurvits, T., & Ruschin, S. (1997). *Zirconia and Zirconia-ORMOSIL Planar Waveguides prepared at room temperature*. *Chemistry of materials*, 9(3), 670-676.
- [8] Salas, P., De la Rosa-Cruz, E., Mendoza-Anaya, D., González, P., Rodríguez, R., & Castaño, V. M. (2000). *High temperature thermoluminescence induced on UV-irradiated tetragonal ZrO₂ prepared by sol-gel*. *Materials Letters*, 45(5), 241-245.
- [9] Samsonov, G. V. (2013). *The oxide handbook*. Springer Science & Business Media.
- [10] Ramos-Brito, F., Camarillo, E., García-Hipólito, M., Martínez-Martínez, R., Álvarez-Fragoso, O., & Falcony, C. (2006). *Photoluminescent spectroscopy measurements in*

nanocrystalline praseodymium doped zirconia powders. Journal of Physics D: Applied Physics, 39([10), 2079.

[11] García-Hipólito, M., Martínez, R., Álvarez-Fregoso, O., Martínez, E., & Falcony, C. (2001). *Cathodoluminescent and photoluminescent properties of terbium doped ZrO₂ films prepared by pneumatic spray pyrolysis technique*. Journal of luminescence, 93(1), 9-15.

[12] Ramos-Brito, F., García-Hipólito, M., Martínez-Martínez, R., Martínez-Sánchez, E., & Falcony, C. (2004). *Preparation and characterization of photoluminescent praseodymium-doped ZrO₂ nanostructured powders*. Journal of Physics D: Applied Physics, 37(5), L13.

[13] Shinde, K. N., Dhoble, S. J., Swart, H. C., & Park, K. (2012). *Introduction. in phosphate phosphors for solid-state lighting*. Springer, Berlin, Heidelberg.

[14] Blasse, G., & Grabmaier, B. C. (1994). *Energy transfer in Luminescent Materials*. Springer, Berlin, Heidelberg.

[15] Kitai, A. (Ed.). (2008). *Luminescent materials and applications (Vol. 25)*. John Wiley & Sons.

[16] Feldmann, C., Jüstel, T., Ronda, C. R., & Schmidt, P. J. (2003). *Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application*. Advanced Functional Materials, 13(7), 511-516.

[17] Groover, M. P. (2013). *Fundamentals of modern manufacturing: materials processes, and systems*. John Wiley & Sons.

[18] Balderas-Xicohténcatl, R., Martínez-Martínez, R., Rivera-Álvarez, Z., Santoyo-Salazar, J., & Falcony, C. (2014). *Photo and cathodoluminescence characteristics of dysprosium doped yttrium oxide nanoparticles prepared by Polyol method*. Journal of Luminescence, 146, 497-501.

[19] Feldmann, C. (2005). *Polyol-mediated synthesis of nanoscale functional materials*. Solid State Sciences, 7(7), 868-873.

- [20] Palchik, O., Kerner, R., Gedanken, A., Weiss, A. M., Slifkin, M. A., & Palchik, V. (2001). *Microwave-assisted Polyol method for the preparation of CdSe "nanoballs"*. Journal of Materials Chemistry, 11(3), 874-878.
- [21] Flores-Gonzalez, M. A., Ledoux, G., Roux, S., Lebbou, K., Perriat, P., & Tillement, O. (2005). *Preparing nanometer scaled Tb-doped Y₂O₃ luminescent powders by the polyol method*. Journal of Solid-State Chemistry, 178(4), 989-997.
- [22] De la Rosa-Cruz, E., Diaz-Torres, L. A., Salas, P., Castano, V. M., & Hernández, J. M. (2001). *Evidence of non-radiative energy transfer from the host to the active ions in monoclinic ZrO₂: Sm³⁺*. Journal of Physics D: Applied Physics, 34(14), L83.
- [23] Porcher, P., Puche, R. S., Maestro, P., & Cascales, C. (2000). *Tierras raras: materiales avanzados. In anales de la real sociedad Española de Química* (No. 4, pp. 11-26). Real Sociedad Española de Química.
- [24] Adlakha-Hutcheon, G., Khaydarov, R., Korenstein, R., Varma, R., Vaseashta, A., Stamm, H., & Abdel-Mottaleb, M. (2009). *Nanomaterials, nanotechnology. In nanomaterials: risks and benefits* (pp. 195-207). Springer, Dordrecht.
- [25] Rayner-Canham, G., Escalona García, R. L., & Escalona y García, H. (2000). *Química inorgánica descriptiva* (pp. 518-529). Pearson Educación.
- [26] Chamé, K. (2013). *Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas*. (Tesis de maestría), Centro de investigaciones en óptica, León, Gto. México.
- [27] Díaz, C. W. (2007). *Obtención de nanopartículas mediante el método de precipitación controlada: Caracterización e incorporación en matrices termoestables*. (Tesis de maestría). Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
- [28] Sánchez, T., Rodríguez, V., Martínez, M. (2005). *Nanociencia y Nanotecnología, La Tecnología Fundamental del siglo XXI*. Física para Todos/ Física no Mundo, 19-22.
- [29] Negahdary, M., Habibi-Tamijani, A., Asadi, A., Ayati, S. (2013). *Synthesis of zirconia nanoparticles and their ameliorative roles as additives concrete structures*. Journal of Chemistry, 2013. 1-7.

- [30] Villarreal, I., Rosas-Laverde, N., & Guerrero, V. H. (2017). *Síntesis de nanopartículas de Óxido de Zirconio*. Revista Politécnica–Enero, 38(2).
- [31] Jung Y., Kim H., Park J., Park D., Park J.H. (2015). *Effect of heat-treatment on phase formation and crystallization of sol–gel derived Al_2O_3 , $ZrO_2–Y_2O_3$, and Ta_2O_5 oxide coatings*. Journal of Asian Ceramic Societies, 3(2015), 217-220.
- [32] Pineda, F., Vargas, E., Martínez, C., Sancy, M., Rabagliati, F., Pavez, J., Páez, M. (2008). *Recubrimientos de zirconia dopados con nanopartículas para la protección de acero inoxidable*. Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile.
- [33] Riquezes, G., Liscano, S., Jiménez, H., Mata, A. (2012). *Influencia de la granulometría en la microestructura de los recubrimientos cerámicos de base zirconia obtenidos por termorociado*. Jornadas de Investigación UNEXPO. Julio 2012.
- [34] Nouri, E., Shahmiri, M., Rezaie, H. R., & Talayian, F. (2011). *Investigation of structural evolution and electrochemical behaviour of zirconia thin films on the 316L stainless steel substrate formed via sol–gel process*. Surface and Coatings Technology, 205(21-22), 5109-5115.
- [35] Slońska, A., Kaszewski, J., Wolska-Kornio, E., Witkowski, B., Mijowska, E., Karakitsou, V., ... & Godlewski, M. M. (2016). *Luminescent properties of $ZrO_2:Tb^{3+}$ nanoparticles for applications in neuroscience*. Optical Materials, 59, 96-102.
- [36] Wan, W., Feng, Y., Yang, J., Bu, W., & Qiu, T. (2016). *Microstructure, mechanical and high-temperature dielectric properties of zirconia-reinforced fused silica ceramics*. Ceramics International, 42(5), 6436-6443.
- [37] Bruni, Y. L. (2014). *Compositos del sistema $ZrO_2-CaO-Al_2O_3$ obtenidos por reacción-sinterización de zirconia y cemento de alta alúmina*. (Tesis doctoral). Universidad Nacional de La Plata. Buenos Aires, Argentina.
- [38] Orozco, G., Pérez, A., (2013). *Síntesis y Caracterización de ZrO_2* . Revista Politécnica. vol. 38, no 2, p. 7-7.

- [39] Santos, J., Trivinho, R., Pereira, E. (2013). *The influence of experimental conditions on the morphology and phase composition of Nb-doped ZrO₂ films prepared by spark anodization*. Corrosion Science, 73(2013), 99105.
- [40] Yukihiro, E. G., & McKeever, S. W. (2011). *Optically stimulated luminescence: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- [41] B. T. Meshesha, N. B., Francesc, J. E. Sueiras, (2009). *Polyol mediated synthesis & characterization of Cu nanoparticles: Effect of 1-hexadecylamine as stabilizing agent*. Nanotechnology, 1, 87-91.
- [42] Algunos fenómenos con Luz: Fluorescencia, Fosforescencia y Bioluminiscencia publicado el martes, 21 de diciembre de 2010.
[Http://ciencillamentehablando.blogspot.com/2010/12/algunos-fenomenos-con-luz-fluorescencia.html](http://ciencillamentehablando.blogspot.com/2010/12/algunos-fenomenos-con-luz-fluorescencia.html). Último acceso 02/06/2019
- [43] Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). *Principios de análisis instrumental*. Mcgraw-Hill Interamericana de España.
- [44] Ramos Guerra, A. I. (2011). *Películas Luminescentes de Óxido de Circonio Intrínsecas e Impurificadas con Europio y Terbio mediante la Técnica de Rocío Piroclítico Ultrasonico*. (Tesis de maestría). Instituto Politécnico Nacional. México.
- [45] Razeghi, M. (2009). *Fundamentals of solid state Engineering*. New York: Springer. 672-674
- [46] Solé, J., Bausa, L., & Jaque, D. (2005). *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. John Wiley & Sons.
- [47] Carbajal-Valdez, R., Guzmán-Mendoza, J., García-Hipólito, M., Álvarez-Fragoso, O., Álvarez-Pérez, M. A., & Falcony, C. (2013). *Catodoluminiscencia en películas de óxido de hafnio activadas con europio y terbio, depositadas por la técnica de RPU*. Revista mexicana de física, 59(4), 343-351.
- [48] Urlacher, C., Dumas, J., Serughetti, J., Mugnier, J., & Munoz, M. (1997). *Planar ZrO₂ waveguides prepared by the sol-gel process: Structural and optical properties*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 8(1-3), 999-1005.

- [49] Greidanus, F.J.A.M. & Zeper, W. B. (1990). *Magneto-Optical Storage Materials*. M.R.S. Bulletin. (USA) 15(4), 31-39.
- [50] C. D. Gutiérrez, R. Rodríguez, L. Arellano, et al., (2010). *Polvos nanométricos de zirconia por síntesis hidrotérmica micro-onda*. 181-189.
- [51] Martínez, J. R., Ruiz, F., De la Cruz-Mendoza, J. A., & Villaseñor-González, P. (1999). *Formación y caracterización de materiales vítreos preparados por la técnica sol-gel*. Revista Mexicana de Física, 45(5), 472-479.
- [52] Alexander Malik, Módulo 1. (2001). *Transparent conducting metal semiconductor films: Technology, characterization, and Applications in Optoelectronic Devices*. Curso INAOE. Tonantzintla, Pue.
- [53] García, M. P. (2016). *Estudio cinético orientado hacia el escalamiento industrial de la técnica RPU para el recubrimiento fotoluminiscente en artesanías de barro negro*. (Tesis de maestría). Universidad Tecnológica de la Mixteca.
- [54] Langlet, M., Joubert, J.C., Rao, C.N. (1992). *Chemistry of Advanced Materials*. Blackwell Science. Oxford, England, 55-79.
- [55] Sánchez, J. T., Rodríguez, V. V., & Duarte, J. M. M. (2005). *Nanociencia y nanotecnología: la tecnología fundamental del siglo XXI*. Revista iberoamericana de física, 1(1), 19-22.
- [56] Negahdary, M., Habibi-Tamijani, A., Asadi, A., Ayati, S. (2013). *Synthesis of Zirconia Nanoparticles and Their Ameliorative Roles as Additives Concrete Structures*. Journal of Chemistry, 1-7.
- [57] Li, F., Li, Y., Song, Z., Ma, F., Xu, K., Cui, H. (2015). *Evolution of the crystalline structure of zirconia nanoparticles during their hydrothermal synthesis and calcination: Insights into the incorporation of hydroxyls into the lattice*. Journal of the European Ceramic Society, 35(2015), 23612367.
- [58] Flores-González, M. A., Villanueva-Ibáñez, M., & Bazzi, R. (2009). *Preparación de nanopartículas y nanoestructuras luminiscentes de $Y_2O_3: Eu^{3+}, Tb^{3+}$ usando el método Poliol*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 48(3), 141-146.

- [59] Lyman, C. E., Newbury, D. E., Goldstein, J., Williams, D. B., Romig Jr, A. D., Armstrong, J., ... & Peters, K. R. (2012). *Scanning electron microscopy, X-ray microanalysis, and analytical electron microscopy: a laboratory workbook*. Springer Science & Business Media.
- [60] Cullity, B. D., & Stock, S. R. (1978). *Elements of X-ray Diffraction*. 2nd ed. Edison-Wesley Publishing Company Inc, USA.
- [61] Faraldos, M., & Goberna, C. (Eds.). (2011). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- [62] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer.
- [63] Pawley, J. (1984). *Low voltage scanning electron microscopy*. *Journal of microscopy*, 136(1), 45-68.
- [64] Chávarri, E. E. (2007). *Polyol synthesis and characterization of magnetic nanocrystalline cobalt and cobalt platinum*. (Tesis de maestría). Recinto Universitario de Mayagüez, Puerto Rico
- [65] Macedas, B. (2018). *Proceso para la obtención de nanopolvos de ZrO₂ utilizando Zr(NO₃)₄ como agente precursor a través de la técnica de Poliol*. (Tesis de licenciatura). Universidad Tecnológica de la Mixteca.
- [66] Nayak, P. K., Kao, W. J., Sahu, D., Huang, J. L., Sahu, D., & Huang, J. L. (2010). *Phase composition and photoluminescence properties of radio-frequency sputtered pure and Sm³⁺Doped ZrO₂ thin films*. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(10), 3481-3485.

Glosario

Agente Polioliol: Alcohol con varios grupos hidroxilo. Etilenglicol, Dietilenglicol, Trietilenglicol.

Átomo: Unidad constituyente más pequeña de la materia que tiene las propiedades de un elemento químico.

Caracterización: Determinar los atributos peculiares de un material, de modo que claramente se distinga de los demás.

Concentración: Proporción o relación masa/volumen, que se adiciona a un compuesto.

Configuración electrónica: Indica la manera en la cual los electrones se estructuran, comunican u organizan en un átomo de acuerdo con el modelo de capas electrónicas, en el cual las funciones de ondas del sistema se expresan como un producto de orbitales antisimetrizado.

Cúbica: Estructura cristalina que cumple que sus vértices son iguales y sus ángulos son todos de 90° .

Defectos: Perturbación en la periodicidad de la red de un sólido cristalino.

Disolución: Etapa del método de Polioliol en donde se dispersan los precursores en el agente Polioliol.

Electrón: Partícula subatómica con una carga eléctrica elemental negativa.

Estequiometría: Relaciones cuantitativas entre los reactivos y productos en el transcurso de una reacción química.

Fotón: Partícula elemental responsable de las manifestaciones cuánticas del fenómeno electromagnético.

Haz: Conjunto de rayos producidos de un mismo origen. Haz de luz, de electrones, etc.

Homogeneización: Etapa del método de Polioliol en donde la solución precursora presenta las mismas propiedades en toda la sustancia.

LED: Diodo emisor de luz

Monoclínica: Estructura cristalina donde el cristal se describe mediante vectores de distinta longitud.

Monocromador: Dispositivo óptico que sirve para medir la composición de la luz según su distribución de longitudes de onda (distribución espectral) ya sean electromagnéticas o no a partir de una fuente emisora que produzca una amplia gama de longitudes de onda.

Morfología: Disposición, distribución o forma de un material.

Nanopartículas: Partículas que poseen las tres dimensiones menores que 100 nm.

Nucleación: Etapa del método de Poliol donde se da el crecimiento de la partícula nanométrica por la aglomeración.

Óptica: Rama de la física que involucra el estudio del comportamiento y las propiedades de la luz, incluidas sus interacciones con la materia, así como la construcción de instrumentos que se sirven de ella o la detectan.

Orbital: Región del espacio definido por una determinada solución particular, espacial e independiente del tiempo, a la ecuación de Schrödinger para el caso de un electrón sometido a un potencial.

Oxidación: Reacción química donde un elemento cede electrones, y por lo tanto aumenta su estado de oxidación.

Polimorfo: Capacidad de un material sólido de existir en más de una forma o estructura cristalina.

Precursor: Sustancia indispensable o necesaria para producir otra mediante los compuestos químicos que constituyen una primera etapa en un proceso químico y que actúan como sustrato en las etapas posteriores.

Quenching: Cualquier proceso que produzca una disminución en la intensidad de la luminiscencia emitida por una determinada sustancia.

Reductor: Un agente reductor es aquel que cede electrones a un agente oxidante.

Síntesis: Producción de compuestos químicos a partir de compuestos simples o precursores químicos. El objetivo principal de la síntesis química, además de producir nuevas sustancias químicas, es el desarrollo de métodos más económicos y eficientes para sintetizar sustancias naturales ya conocidas.

Tetragonal: Estructura cristalina donde el cristal se caracteriza por tener apariencia de un prisma de base cuadrada, es decir, tiene 2 vértices iguales.

Tierras raras: Nombre común de 17 elementos químicos, entre ellos: escandio, itrio y los 15 elementos del grupo de los lantánidos (lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio).

Transiciones electrónicas: Cambio en el estado cuántico de un electrón, es decir se produce una transición electrónica cuando se produce un cambio en alguno de los cuatro números cuánticos que definen a un electrón.

Vacancias: Espacio vacío, que se origina cuando un átomo que está en la red cristalina, deja de estarlo. Provoca que los planos atómicos cercanos al hueco tengan una leve distorsión de compresión. En ocasiones este espacio vacío, es ocupado por un electrón.

Anexo



Instituto Tecnológico Superior de Acatlán de Osorio
Organismo Público Descentralizado del Gobierno del Estado de Puebla
"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

"Agosto 2019, mes del periodista Daniel Cabrera Rivera"

Asunto: Carta colaboración-agradecimiento.

Dr. Rafael Martínez Martínez
Profesor Investigador
Instituto de Física y Matemáticas
Universidad Tecnológica de la Mixteca
PRESENTE

At'n Pasante. Carlos Ignacio Cruz Ortíz
Universidad Tecnológica de la Mixteca
Ingeniería Industrial
PRESENTE

Mediante la presente quiero expresar mi **agradecimiento** por colaborar con la síntesis de nanopulvos de óxido de circonia (ZrO_2) y de óxido de circonia impurificada con iones de samario trivalente con propiedades fotoluminiscentes, que servirán para difundirse en la superficie de nanotubos de carbono de multipared (MWNTs), los cuales han sido previamente oxidados y purificados a través de mezclas de ácidos fuertes. Cabe mencionar que el material desarrollado por el alumno **Carlos Ignacio Cruz Ortíz**, motivo de su tesis; ha sido de inestimable valor para las investigaciones que desarrollo en mi línea de generación y aplicación de conocimientos (LGAC) vigente del programa de Ingeniería Electrónica denominada: **Nanomateriales y Energías Alternas** con Clave: **LGAC-2017-SACA-IIIND-02**, del Tecnológico Nacional de México.

Manifiesto que el alumno **Cruz Ortíz**, bajo la dirección del Dr. Martínez y del Dr. Guillermo Juárez se destaca por una formación académica contundente, la reproducibilidad del material (ZrO_2) hacen promisorios los resultados experimentales para aplicaciones en biomedicina y como refuerzo en materiales nanoestructurados.

Personalmente, quedo satisfecho por la contribución del **Pasante Carlos Ignacio Cruz Ortíz** de la carrera de Ingeniería Industrial-UTM, por su disposición y colaboración, ya que su apoyo ha sido crucial para generar más colaboraciones entre un servidor y el C.A. Ing. en Materiales Funcionales UTMIX-CA-41.

Reciban mis cordiales saludos.

Atentamente
Acatlán de Osorio, Puebla a 02 de septiembre de 2019

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO SUPERIOR
DE ACATLÁN DE OSORIO
DIVISIÓN DE LA CARRERA DE
INGENIERÍA ELECTRÓNICA

Dr. Yoákin Estévez Martínez
Profesor Asociado C del ITSAO

Ing. Juan José Rivera Toledo
Jefe del Depto de Ingeniería Electrónica del ITSAO



CARRETERA ACATLÁN-SAN JUAN IXCAQUITLA K.M. 5.5.
UNIDAD TECNOLÓGICA ACATLÁN DE OSORIO, PUEBLA,
C.P. 74949 Tels. (953) 53.41877 y 53.41878

e-mail: direccion.general@itsao.edu.mx

www.itsao.edu.mx

