



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLÁN

“Zirconia Nanoestructurada Dopada con Terbio (III):  
Síntesis y Propiedades Luminiscentes”

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A :

SANDRO IVAN REYES HUERTA

ASESOR: Dra. Ana Leticia Fernández Osorio

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
PRESENTE

ATN: I.A. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA  
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales  
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

**Zirconia Nanoestructurada Dopada con Terbio (III): Síntesis y Propiedades Luminiscentes.**

Que presenta el pasante: **Sandro Iván Reyes Huerta**

Con número de cuenta: **309279585** para obtener el Título de la carrera: Ingeniería Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO**.

**ATENTAMENTE**

**"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"**

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 22 de Enero de 2018.

**PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO**

	NOMBRE	FIRMA
<b>PRESIDENTE</b>	Dr. Juan Manuel Aceves Hernández	
<b>VOCAL</b>	Dra. Ana Leticia Fernández Osorio	
<b>SECRETARIO</b>	Dr. Adolfo Eduardo Obaya Valdivia	
<b>1er. SUPLENTE</b>	Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez	
<b>2do. SUPLENTE</b>	Q. Lidia Elena Ballesteros Hernández	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

## **DEDICATORIA**

A mi padre Armando Reyes Martínez por ser mi ejemplo a seguir. Esta tesis y todo lo que logre hacer será gracias a su fortaleza, virtudes y valores inculcados en mí.

A mi madre Monica Huerta González, por demostrarme siempre su cariño y apoyo incondicional, además de haberme dado la vida, siempre confió en mí.

Finalmente dedicada a mi pareja María Guadalupe Cervantes Barrientos, por ser el apoyo incondicional en mi vida, que con su amor y respaldo, me ayuda alcanzar mis objetivos.

## **AGRADECIMIENTOS**

La realización de este trabajo de tesis no hubiese sido posible sin la colaboración desinteresada de un gran número de compañeros y amigos que me apoyaron y alentaron durante varias etapas de la elaboración de la misma. Especialmente estoy agradecido con mis padres, por creer en mí, por apoyarme incondicionalmente durante mis estudios y brindarme los mejores consejos cuando más lo necesité.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán y principalmente a mi asesora, la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio por su invaluable ayuda, pero sobre todo por su paciencia y disposición para el desarrollo de esta investigación.

Doy gracias a los integrantes del jurado, al Dr. Juan Manuel Aceves Hernández, la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio, el Dr. Adolfo Eduardo Obaya Valdivia, la Dra. Yolanda Marina Vargas y a la Q. Lidia Elena Ballesteros Hernández por enriquecer con sus comentarios y sugerencias este trabajo de investigación.

Muy especialmente a mi pareja María Guadalupe Cervantes Barrientos quien ha sido mi mano derecha durante todo este tiempo, la ayuda que me ha brindado ha sido sumamente importante para la culminación de este proyecto, agradezco su apoyo y disposición para los tramites de esta investigación mientras yo trabajaba.

# Contenido

RESUMEN.....	1
OBJETIVOS .....	2
Objetivo general.....	2
Objetivos particulares.....	2
HIPÓTESIS .....	2
CAPÍTULO 1. Antecedentes .....	3
1.1 Nanociencia y nanotecnología.....	3
1.2 Luminiscencia.....	6
1.2.1 Historia .....	6
1.2.2 Materiales Luminiscentes .....	7
1.2.3 Aplicaciones.....	8
1.2.4 Bioluminiscencia.....	10
1.2.5 Conceptos básicos .....	11
1.2.6 Diagrama de Franck-Condon.....	15
1.2.7 Reglas de selección.....	16
1.2.8 Luminiscencia de lantánidos .....	18
Términos espectroscópicos de Russel-Saunders .....	19
1.2.9 Transiciones electrónicas del ion $Tb^{3+}$ .....	24
1.3 Soluciones Sólidas .....	24
1.3.1 Soluciones Solidas Sustitucionales .....	25
1.3.2 Soluciones Solidas Intersticiales.....	27
1.4 Zirconia ( $ZrO_2$ ) .....	30
1.5 Métodos de síntesis de $ZrO_2$ .....	35
1.5.1 Método de síntesis por precipitación controlada.....	35
1.5.2 Método de Sol-gel .....	36
1.5.3 Coprecipitación .....	38
1.6 Técnicas de caracterización .....	39
1.6.1 Difracción de Rayos X (Método de polvos) .....	39
1.6.2 Espectroscopía de fluorescencia (muestras sólidas) .....	44
1.6.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	45

CAPÍTULO 2 Trabajo Experimental .....	47
2.1 Síntesis de $Zr_{1-x}Tb_xO_2$ para $x=0.03, 0.06$ y $0.09$ M por el método de sol-gel. ....	47
CAPÍTULO 3 Resultados y Discusión .....	51
Se presentan los resultados del sistema $Zr_{1-x}Tb_xO_2$ para $x= 0, 0.03, 0.06$ y $0.09$ preparado mediante el método de sol-gel.....	51
3.1 Patrones de difracción .....	51
Tamaños de Partícula .....	61
3.2 Espectros de excitación.....	62
3.3 Espectros de Emisión .....	62
3.4 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión .....	64
Tabla general de resultados .....	65
CONCLUSIONES.....	67
REFERENCIAS .....	68
ANEXOS.....	73
Anexo 1: Cálculos Estequiométricos.....	73
Anexo 2: Tarjetas de Datos Cristalográficos .....	76

## RESUMEN

Los materiales luminiscentes también llamados fósforos, tienen la propiedad de emitir luz en la región visible e infrarrojo del espectro electromagnético cuando son excitados con diferentes tipos de energía. Estos materiales pueden ser de naturaleza orgánica e inorgánica siendo estos últimos, en su mayoría materiales sólidos que consisten de una estructura anfitriona dopada con impurezas.

Los materiales luminiscentes se aplican en sistemas de iluminación, en todo tipo de pantallas, en láser, en diodos emisores de luz (LED por su acrónimo en inglés) y como pigmentos, etc. En el área biomédica se utilizan en diagnósticos médicos, sensores biológicos y marcadores fluorescentes de pruebas biológicas y en la técnica de bio-imágenes.

En este trabajo de tesis se sintetizó el sistema  $ZrO_2: Tb^{3+}$ , es decir, se formaron las soluciones sólidas con estequiometría  $Zr_{1-x}Tb_xO_2$  para  $x= 0, 0.03, 0.06$  y  $0.09$ , mediante el método de reacción en estado sólido.

La composición química de los sistemas, así como la determinación de sus estructuras cristalinas y el tamaño de partícula, se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X (método de polvos).

Las propiedades de luminiscencia se determinaron mediante espectroscopía de fluorescencia.

La morfología de los sistemas se estudió mediante microscopía electrónica de barrido.

## **OBJETIVOS**

### Objetivo general

- Sintetizar zirconia nanoestructurada dopada con Tb(III),  $ZrO_2:Tb(III)$ , por medio del método de sol-gel, estudiar sus propiedades luminiscentes y determinar sus posibles aplicaciones.

### Objetivos particulares

- Sintetizar el sistema mediante el método de sol-gel.
- Determinar la composición química y las estructuras cristalinas obtenidas mediante difracción de rayos X.
- Determinar las propiedades luminiscentes de los sólidos obtenidos mediante espectroscopia de fluorescencia.
- Estudiar la morfología de los sistemas mediante microscopía electrónica de barrido.

## **HIPÓTESIS**

Las propiedades luminiscentes del sistema  $ZrO_2:Tb^{3+}$  dependerán de la concentración del ion  $Tb^{3+}$ .

# **CAPÍTULO 1. Antecedentes**

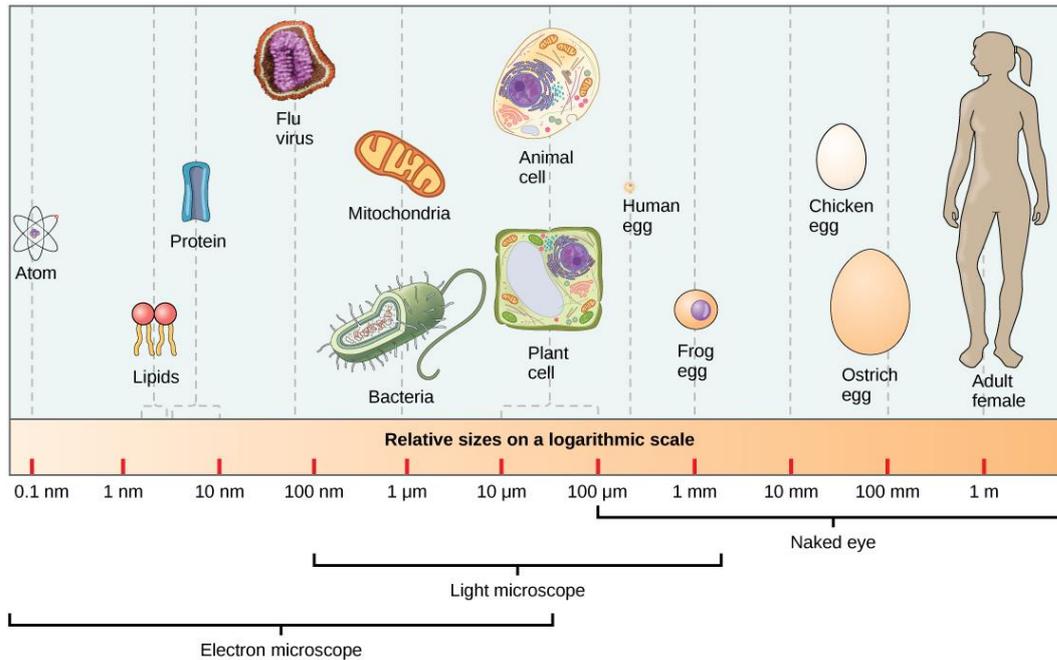
## **1.1 Nanociencia y nanotecnología**

Nanociencia es el estudio de estructuras funcionales hechas de partículas en las cuales al menos una de sus dimensiones es inferior a 100 nm, el régimen de nanoescala se define entre 1-100 nm, en donde las propiedades que presentan los sistemas son función del tamaño de partícula [1].

Las propiedades que presentan los sistemas en este régimen de nano escala son diferentes a las que presentan los mismos sistemas en escala micrométrica, esto se debe a la grande relación que existe entre el área superficial y el volumen. El estudio de dichas estructuras incluye los métodos de síntesis y el análisis de propiedades estructurales, propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas, químicas, el estudio de interacción con otras nanoestructuras, su interacción con ondas electromagnéticas, su interacción con medios biológicos, mediante las diferentes técnicas de caracterización [2].

La Nanociencia se ha ido consolidando a lo largo de las últimas décadas mediante la confluencia de varias disciplinas en un interés común por los fenómenos en la nanoescala. La nanociencia ha constituido el estudio de los fenómenos a escala molecular que tienen lugar dentro de las células o en determinados procesos químicos. Otro hito en este desarrollo ha sido el momento en que el hombre ha sido capaz de observar y manipular átomos y moléculas mediante herramientas tan sofisticadas como el Microscopio de Efecto Túnel (en inglés, Scanning Tunneling Microscope o STM) y todas las técnicas que de él se han derivado. De la misma manera el desarrollo de la Microscopía Electrónica convencional ha permitido una mejor caracterización de los sistemas, llegando a la resolución atómica a lo largo de la última década [3].

Nanotecnología es la aplicación de estas nuevas propiedades que presentan los materiales en el régimen de nano-escala (1-100 nm), ver figura 1.



**Figura 1: Escala nanométrica**

Las perspectivas que abre la Nanotecnología son impresionantes y será posible, a lo largo de las dos próximas décadas, obtener potenciales avances que ahora parecen de ciencia-ficción. Podemos citar entre otros:

El aumento en varios órdenes de magnitud de las capacidades actuales de almacenamiento de datos. A modo de ejemplo, un dispositivo de unos pocos centímetros cuadrados contendría la misma información que la almacenada en cientos de miles de libros.

Sintetizar materiales y productos de ‘abajo para arriba’ (bottom-up). Esto permitirá desarrollar procedimientos de manufactura que implicarán menos cantidad de materiales de partida, optimizando el consumo, y teniendo menos impacto medioambiental [4].

Desarrollar materiales 10 veces más resistentes que el acero pero que serán mucho más ligeros. Esto permitirá desarrollar mejores medios de transporte, más seguros, de menor consumo, lo que también determina un descenso en el consumo de combustibles fósiles. Estos desarrollos permitirían un avance sustancial en la fabricación de futuros vehículos y estaciones espaciales.

Desarrollar computadoras y sistemas de transferencia de datos más rápidos y de una mayor integración, que superarán en miles de veces a los sistemas actuales. Esto permitirá que la revolución tecnológica basada en las comunicaciones siga profundizando en la sociedad y llegue a muchas más personas por el abaratamiento de costos.

Diseñar y desarrollar sistemas destinados a la vehiculización de moléculas activas direccionadas hacia un órgano, tras su administración al organismo humano o animal. Esta vehiculización permitirá mejorar la eficacia terapéutica y reducir la toxicidad de los fármacos. El diseño de los sistemas irá especialmente dirigido a moléculas activas complejas destinadas al tratamiento del cáncer, así como a proteínas biotecnológicas (terapia génica). Fabricar sistemas de diagnóstico basados en moléculas complejas diseñadas para fines específicos.

Crear minúsculos sensores de muy bajo precio, capaces de controlar multitud de parámetros, de forma que muchos procesos industriales o de la vida cotidiana se hagan más precisos y seguros (conducción vial, detección de contaminantes, electrodomésticos inteligentes, etc.) [5].

Crear sistemas de extracción de contaminantes del agua y del aire, como son nanofiltros y nanoesponjas, de forma que el medio ambiente sea más limpio y permita un crecimiento sostenido en las grandes concentraciones urbanas que ya existen o surgirán a lo largo de las próximas décadas [6].

Está claro que la lista de aplicaciones es muy grande y que el impacto en la sociedad será decisivo. La implantación de la nueva forma de pensar es tan arrolladora que las diversas comunidades científicas se han apresurado a bautizar algunas de las parcelas donde trabajan con nombres donde el prefijo 'nano' es el indicador de este cambio de tendencia. Ya se habla de nanoquímica, nanomedicina, nanobiotecnología, nanoelectrónica, entre otras.

## 1.2 Luminiscencia

### 1.2.1 Historia

Desde que Joseph Swan en Gran Bretaña y Thomas Edison en los Estados Unidos, inventaron la bombilla de forma independiente en 1879, la tecnología de iluminación se ha vuelto indispensable en nuestra vida cotidiana, pues la sociedad moderna depende en gran medida de la capacidad de la humanidad para producir luz. En los primeros días, la luz se producía por medios químicos. Aunque esta es una forma muy ineficiente, el calor producido también permitió a nuestros predecesores desarrollar herramientas de metal y cocinar sus alimentos. Esta es una demostración muy temprana de cómo las capacidades tecnológicas mejoraron la vida de las personas. Más tarde, se desarrollaron fuentes de luz dedicadas, como velas y lámparas de aceite.

La luz generada eléctricamente, tiene sólo unos pocos siglos de antigüedad, y la evolución de estas fuentes es un claro ejemplo de cómo la comprensión de los procesos físicos y químicos nos llevó a la generación de luz.

En 1895, meses después del descubrimiento del Rayos X (Wilhelm Conrad Röntgen, 8 de noviembre de 1895), se utilizó el primer material luminiscente ( $\text{CaWO}_4$ ) en pantalla de rayos X [7].



**Figura 1.1: Descubrimiento de los rayos X en 1895**

En el siglo XX, las tecnologías de iluminación más eficientes de lámparas de descarga de gas, lámparas de tungsteno de halógeno y los Leds (del inglés “light emitting diodes”) se comercializaron para la iluminación. Las pantallas de cristal líquido y pantallas de plasma se han convertido en las tecnologías más prometedoras para la

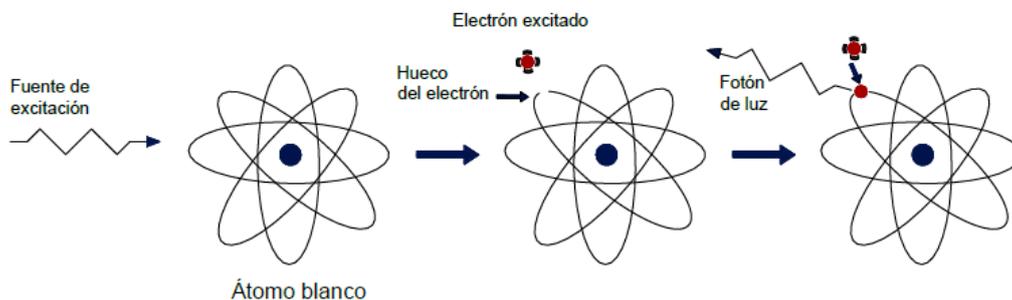
visualización. Se han desarrollado excelentes materiales luminiscentes para iluminación y visualización con un mayor rendimiento en brillo, gama de colores, eficiencia y vida útil. Por lo tanto, es fundamental comprender el mecanismo detrás de las nuevas tecnologías de luminiscencia.

### 1.2.2 Materiales Luminiscentes

La luminiscencia se define como el fenómeno donde un material previamente excitado emite radiación visible o infrarroja, sin elevar su temperatura [8].

Los materiales luminiscentes, también llamados fósforos, son en su mayoría materiales inorgánicos sólidos que consisten en una estructura cristalina anfitriona, por lo general dopada intencionalmente con impurezas, las cuales son cationes de metales de transición y de lantánidos. Las concentraciones de impurezas generalmente son bajas, en vista de que a concentraciones más altas, la eficacia del proceso de luminiscencia generalmente disminuye. Además, la mayoría de los fósforos tienen un color de cuerpo blanco [9].

Todos los materiales luminiscentes deben de contar con electrones, susceptibles a ser excitados, para que una vez excitados estos electrones puedan regresar a su estado basal (ver figura 1.2), como resultado de esa transición, se libera energía, se produce un fotón, y cuando está dentro de las longitudes de onda del rango visible se puede observar una luz característica [10].



**Figura 1.2: Representación del efecto de luminiscencia**

### 1.2.3 Aplicaciones

Los materiales luminiscentes se aplican en sistemas de iluminación, en todo tipo de pantallas, de láser, en diodos emisores de luz (leds), como sensores de radiación, como pigmentos para certificar autenticidad de documentos y billetes y como pigmentos de luminiscencia persistente que se utilizan en marcadores de salidas de emergencia y señalamientos de carreteras. En el área biomédica se utilizan en diagnósticos médicos, sensores biológicos y marcadores fluorescentes de pruebas biológicas y en la técnica de bio-imágenes.

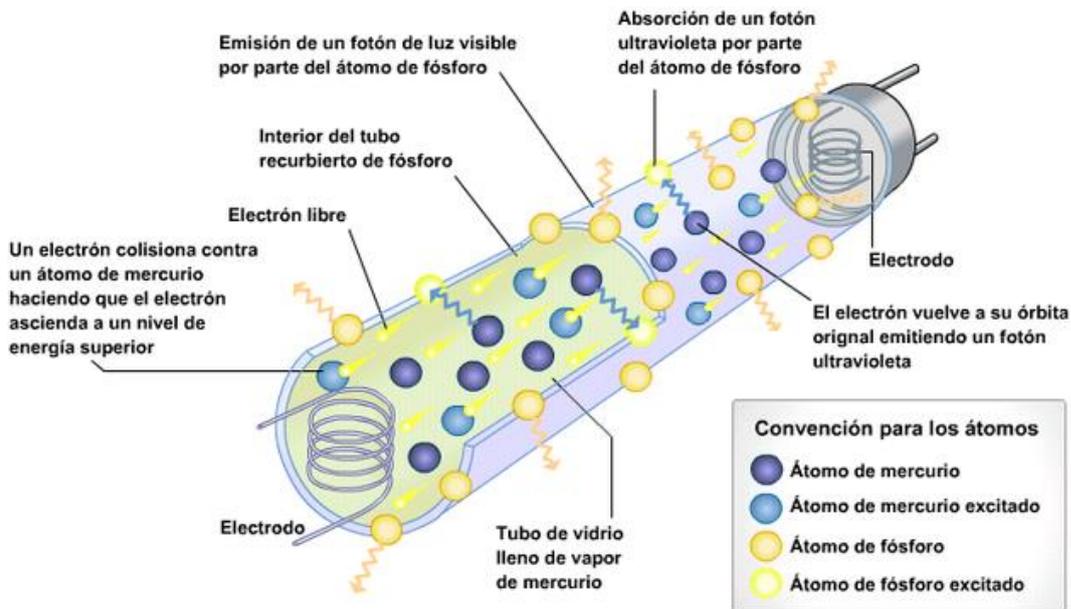


***Figura 1.3: Equipo diseñado para la verificación avanzada de autenticidad de pasaportes, tarjetas de identificación, documentos de viaje, sellos de pasaportes, billetes y otros***



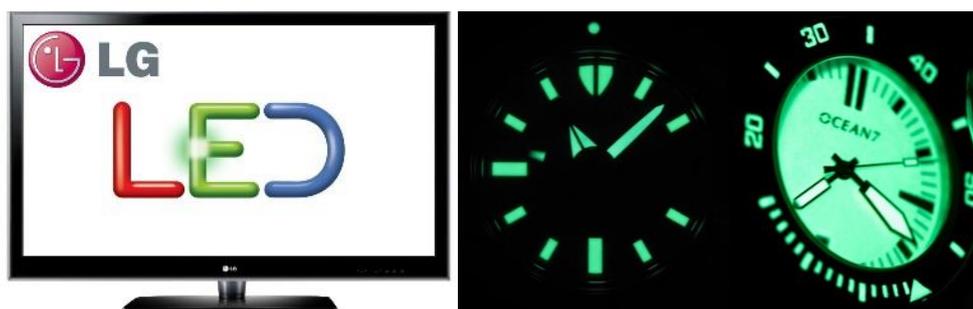
**Figura 1.4: Fotoluminiscencia aplicada en señalamientos**

En lámparas fluorescentes al pasar una corriente a través de Hg, la luz UV se genera como consecuencia de las transiciones electrónicas en los átomos de Hg. En la descarga de Hg a baja presión, la línea principal de emisión se encuentra a 254 nm. Esta luz es invisible y dañina; por lo tanto, tiene que convertirse en luz visible. Esto se hace mediante la aplicación de materiales luminiscentes. Al conectarse la corriente, un filamento que se encuentra en un extremo del tubo emite electrones. Éstos chocan con los átomos del vapor de mercurio, que llena el tubo a baja presión. Las colisiones provocan la excitación de los electrones del mercurio, y cuando estos electrones retoman su energía inicial el átomo de mercurio emite luz ultravioleta y visible. La sustancia que produce el efecto fluorescente se encuentra recubriendo el interior del tubo; absorbe la radiación lanzada por el Hg y emite, a cambio, luz visible con multitud de longitudes de onda, que se observa como luz blanca.



**Figura 1.5: Lámpara fluorescente. Una descarga de electrones desde el filamento excita el vapor mercurial en el tubo, produciendo una radiación ultravioletada. Los rayos ultravioleta hacen destellar el fósforo.**

Las imágenes de la pantalla de televisión también son consecuencia de fenómenos luminiscentes. La parte interior de la pantalla está recubierta con un material que fluoresce cuando un rayo procedente del tubo incide en la pantalla. Los relojes cuyas carátulas pueden observarse en la oscuridad contienen sustancias fosforescentes [11].



**Figura 1.6: Pantallas de televisión y de reloj con fenómenos luminiscentes.**

### 1.2.4 Bioluminiscencia

El fenómeno de bioluminiscencia se refiere a la producción de luz de algunos seres vivos en el que la energía que genera una reacción química se manifiesta como luz. La palabra es originada del griego bios que significa "vivo" y del latín lumen que

significa "luz". Es un fenómeno muy extendido en todos los niveles biológicos, principalmente en las especies marinas que viven en las profundidades.

La producción de bioluminiscencia en los animales es un proceso químico complejo en el que la oxidación de un sustrato de la proteína luciferina es catalizado por la enzima luciferasa. La luciferina acompañada de la enzima luciferasa, la molécula energética ATP (adenosín trifosfato) y el oxígeno genera la luz bioluminiscente.

La combinación entre la luciferina y el oxígeno provoca la oxidación de la luciferina dando lugar a la oxiluciferina. Esta reacción necesita del ATP para generar moléculas de oxiluciferina en estado excitado. Posteriormente los átomos de oxiluciferina vuelven a su estado fundamental generando luz visible. Muchos organismos emiten luz con una longitud de onda entre 440 nm y 479 nm [12].



***Figura 1.7: Luminiscencia en costas de Australia***

### **1.2.5 Conceptos básicos**

El fenómeno de luminiscencia involucra dos etapas absorción de energía y emisión de radiación electromagnética.

La etapa de absorción de energía también se conoce como energía de excitación. Dependiendo del tipo de excitación empleada se pueden observar diferentes tipos de luminiscencia como se muestra en la tabla 1.

**Tabla 1: Clasificación de los distintos tipos de luminiscencia según la forma de excitación**

Forma de excitación	Tipo de luminiscencia
<b>Absorción de radiación UV-Visible</b>	Foto-luminiscencia
<b>Reacción química</b>	Quimi-luminiscencia
<b>Reacción bio-química</b>	Bio-luminiscencia
<b>Recombinación iónica activada térmicamente</b>	Termo-luminiscencia
<b>Aplicación de un campo eléctrico</b>	Electro-luminiscencia
<b>Rayos Gamma (partículas de energía elevada)</b>	Radio-luminiscencia
<b>Fricción, compresión</b>	Tribo-luminiscencia
<b>Vibraciones sonoras</b>	Sono-luminiscencia
<b>Bombardeo de electrones</b>	Cátodo-luminiscencia

En este trabajo, los materiales fueron excitados con radiación UV-Visible, entonces se estudia el fenómeno de foto-luminiscencia.

Los fósforos inorgánicos deben su propiedad de ser emisores de luz (luminiscencia) a la presencia de defectos, ya sean algunos propios del cristal (intrínsecos) y otros generados por la incorporación de iones ajenos a la red (extrínsecos). Un sitio cristalino, conformado por el ion activador y sus ligantes, es llamado centro activador de luminiscencia [13].

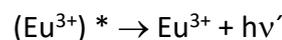
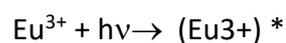
Una emisión o transición electrónica radiativa, es el resultado de una transición electrónica permitida que tiene alta probabilidad de ocurrir. Cuando el intervalo de tiempo que transcurre entre la absorción y la emisión es menor a  $10^{-8}$  s, el fenómeno se conoce como fluorescencia, para tiempos mayores se conoce como fosforescencia, pero esta definición no es muy consistente porque los intervalos de tiempo son completamente dependientes de la naturaleza de los sistemas observados y varían considerablemente.

Esta clasificación se hace mejor de acuerdo a la regla de selección de spin para transiciones de dipolo eléctrico. El término fluorescencia es asociado con transiciones permitidas de spin ( $\Delta S = 0$ ), y fosforescencia con transiciones prohibidas de spin ( $\Delta S \neq 0$ ). Sin embargo, como las configuraciones 4f implican un número alto de estados electrónicos, la emisión debida a transiciones 4f-4f no se clasifican como de fluorescencia o de fosforescencia, se nombran simplemente de luminiscencia [14].

Algunos ejemplos debida a transiciones 4f-4f son,  $\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$ , este sistema es de luminiscencia persistente, la emisión dura 40 minutos aproximadamente, después de haber retirado la fuente de excitación. También el sistema  $\text{Zn}_2\text{GaO}_4: \text{Mn}^{2+}$  presenta luminiscencia persistente durante 27 minutos aproximadamente.

Es importante denotar que la palabra fósforo no se refiere al elemento fósforo (P), sino al material que es capaz de presentar algún tipo de luminiscencia, pues la raíz de la palabra proviene del griego que significa “que da luz”.

En muchos casos la red anfitriona transfiere su energía de excitación al activador, por lo que la red anfitriona actúa como un sensibilizador. El proceso de luminiscencia puede resumirse en la siguiente ecuación, en donde  $h\nu$  y  $h\nu'$  representan la radiación electromagnética absorbida y emitida, respectivamente, y en donde el asterisco representa un estado excitado:

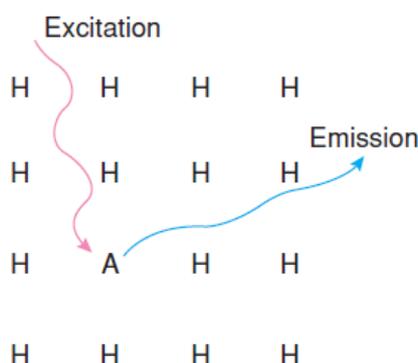


El modo de operación de los materiales luminiscentes, se basa en que la energía de la luz emitida es generalmente menor que la de excitación, y por lo tanto es de mayor longitud de onda. Este incremento efectivo en la longitud de onda se conoce como corrimiento de Stokes. La energía de la emisión de fluorescencia es menor que la energía de absorción [15].

Las transiciones ópticas en el ion activador se dan gracias a que la capa de valencia se encuentra electrónicamente incompleta. Por excelencia, los elementos que cumplen este requisito son los metales de transición y los elementos de tierras raras,

cuyas transiciones electrónicas están sujetas a la influencia electrostática que ejercen los átomos vecinos en la estructura cristalina, concepto mejor explicado por la teoría del campo cristalino.

En particular, los activadores del grupo de los lantánidos tienen propiedades íntimamente relacionadas con los orbitales 4f, pues la amplitud radial de su función es menor que la de los orbitales 5s y 5p, por lo que la estabilización del campo cristalino no influye en gran medida con sus propiedades espectroscópicas, como es el caso de los metales de transición, mostrando por lo general líneas espectrales definidas y prácticamente insensibles a la naturaleza de los ligantes. La figura 1.8 muestra el fenómeno de luminiscencia.



**Figura 1.8: Absorción de energía por parte del activador y posterior emisión**

Las transiciones electrónicas son saltos energéticos de los electrones de un estado a otro, lo que conduce a un cambio en el estado cuántico de éste. Este cambio puede verse reflejado en el término espectroscópico con el que se describe. Sin embargo, no todas las transiciones electrónicas están permitidas debido a la estructura de las especies, así como de los niveles energéticos. Las transiciones electrónicas permitidas son aquellas que se dan con mayor probabilidad y las prohibidas son las que se dan con menor probabilidad.

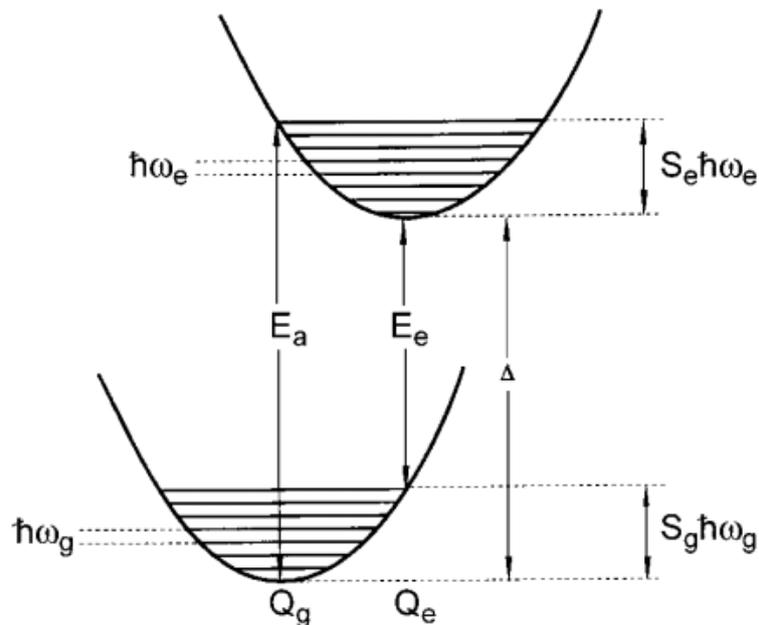
Estas transiciones se presentan cuando los electrones absorben energía, cuando la absorben de la radiación electromagnética el fenómeno se llama fotoluminiscencia, el cual se estudia en este trabajo de tesis.

### 1.2.6 Diagrama de Franck-Condon

La absorción de luz es un proceso extremadamente rápido. Por ello, cuando una molécula absorbe luz, lo hace sin ningún cambio en su geometría instantánea. A esto se le conoce como principio de Franck-Condon. Este principio es de mucha utilidad para entender la naturaleza de las transiciones ópticas de iones activadores en sólidos.

De acuerdo a este principio, la absorción de un fotón es un proceso instantáneo, el cual ocurre en intervalos de tiempo de  $10^{-15}$  a  $10^{-9}$  s, durante el cual la posición del núcleo; que es enormemente más pesado en contraste con los electrones, se mantiene fija. Las transiciones electrónicas ocurren en una escala de tiempo muy corta, comparada con el movimiento nuclear, así que la probabilidad de las transiciones electrónicas se calcula con la posición nuclear fija [16]. Por lo tanto, una transición electrónica se considera una transición vertical.

Durante la fase de absorción, los electrones se pueden mover, pero el núcleo no. El núcleo no tiene tiempo para ajustarse, se ajusta después del proceso de absorción, creando vibraciones. Esto se ilustra en la figura 1.9.



**Figura 1.9:** Diagrama de Franck-Condon para los estados fundamental y excitado de centros ópticos en sólidos.

En este diagrama, la abscisa representa la distancia entre núcleos,  $Q$ . Las dos curvas muestran la energía potencial del centro óptico como función de esta distancia, para los estados fundamental  $Q_g$  y excitado  $Q_e$ . La frecuencia de los fonones en el estado basal y el estado excitado se definen como  $\hbar\omega_g$  y  $\hbar\omega_e$  respectivamente. La excitación se representa por una línea vertical ( $E_a$ ), la cual atraviesa la curva superior más arriba del punto más bajo de la misma, en donde el centro luminiscente entra en una configuración de no equilibrio y necesita relajarse a un estado de baja energía.

Este proceso de relajación involucra vibraciones que transmite el centro activador a la red cristalina, a las frecuencias de estas vibraciones se les conoce como fonones. Las energías de relajación en el estado basal y excitado se pueden expresar como el producto de la energía del fonón y los llamados factores Huang-Rhys, siendo  $S_g$  para el estado basal y  $S_e$  para el estado excitado, proporcionando el número de fonones involucrados en los procesos de absorción y emisión, respectivamente.

La relajación se denota con la flecha vertical hacia abajo ( $E_e$ ). Este proceso toma lugar en tiempos que van de  $10^{-15}$  a  $10^{-9}$  segundos. Durante este, casi toda la energía de vibración en el centro excitado se pierde por energía de intercambio con fonones, produciendo calor en el sistema. Después de la relajación, el centro necesita relajarse aún más a través de una transición electrónica entre los niveles del estado excitado y del estado fundamental del electrón. Este proceso se llama luminiscencia. Comienza cerca del fondo de la curva de potencial superior, flecha vertical  $E_e$ , y atraviesa la curva de potencial inferior. Similar al proceso de absorción, la transición no llega hasta la parte más profunda del estado fundamental y parte de la energía se convierte en energía de vibración [17].

### **1.2.7 Reglas de selección**

Las transiciones electrónicas son saltos energéticos que conducen a un cambio en el estado cuántico de un electrón. Este cambio puede verse reflejado en lo que se conoce como “términos espectroscópicos”. Sin embargo, no todas las transiciones electrónicas están permitidas. Debido a esto, surgen ciertas reglas que permiten

seleccionar aquellas condiciones para las transiciones electrónicas permitidas y no permitidas, conocidas como reglas de selección, las cuales son las siguientes.

**Regla de selección de espín.** No se pueden modificar las orientaciones relativas del espín, es decir que las transiciones permitidas entre estados, implica que no exista variación de espín ( $\Delta S=0$ ).

**Regla de selección de Laporte.** En una molécula o ión que tiene centro de simetría, transiciones entre estados de la misma paridad (simetría con respecto al centro de inversión) son prohibidas.

Las únicas transiciones permitidas son aquellas que implican un cambio de paridad. Las transiciones permitidas por esta regla implican que  $\Delta l = \pm 1$ .

Los denominados números cuánticos ( $n$ ,  $l$  y  $m_l$ ), son la base de estas reglas de selección, sus valores determinan la energía y trayectoria de los electrones [18].

**$n$ = número cuántico principal;** determina el tamaño de la órbita y, en gran medida, la energía del electrón. Los valores que puede adoptar son,  $n=1, 2, 3, \dots$ , etc.

**$l$ = número cuántico secundario;** define la forma de la órbita (excentricidad de la elipse). Para cada valor de  $n$ , el número  $l$  sólo puede tomar los valores  $l=0, 1, 2, 3, \dots, n-1$ . A los cuales se les llaman, respectivamente, s, p, d, f, g, h, ..., etc. Esta magnitud está relacionada con el momento angular orbital asociado al electrón. En conjunto, los valores de  $n$  y  $l$  determinan las propiedades espaciales del movimiento orbital del electrón.

**$m_l$ =número cuántico magnético;** representa la orientación espacial de los orbitales contenidos en los subniveles energéticos. Los valores que asume  $m$  se encuentran en función del número cuántico " $l$ ", y está dado por la relación  $(2l+1)$ , lo que determina el número de orbitales para cada subnivel. Puede tomar valores de  $-l$ , pasando por cero, hasta  $+l$ .

**s=número cuántico espín;** determina el giro del electrón sobre su propio eje, el cual solo puede tener dos direcciones: en sentido de las manecillas del reloj y en sentido contrario, por lo tanto, sus valores numéricos son:  $-\frac{1}{2}$  o  $+\frac{1}{2}$ .

**Tabla 1.1: Números cuánticos en relación con los orbitales atómicos.**

<b>Orbital s</b>	<b>Orbital p</b>	<b>Orbita d</b>	<b>Orbital f</b>
$l=0$	$l=1$	$l=2$	$l=3$
$m_l=0$	$m_l=-1,0,1$	$m_l=-2,-1,0,1,2$	$m_l=-3,-2,-1,0,1,2,3$
2 electrones.	6 electrones.	10 electrones.	14 electrones.

Así como cada electrón posee un conjunto de números cuánticos, *también* existen análogos a estos, los numero cuánticos  $L$  (momento angular orbital total),  $S$  (momento angular del spin) y  $J$  (momento angular total), que representan el estado cuántico global del subnivel. Este conjunto de números es conocido como términos espectroscópicos y son de gran importancia para la identificación de las transiciones electrónicas mostradas en los espectros de emisión.

### 1.2.8 Luminiscencia de lantánidos

Los elementos de lantánidos o tierras raras son muy similares en sus propiedades químicas, tomó más de 100 años para separarlos de manera eficiente [19].

Los lantánidos se caracterizan por un llenado gradual del orbitales 4f, los cuales están rodeados de los orbitales  $5s^2$  y  $5p^6$  [20]. Entonces los orbitales 4f no participan en enlaces y las propiedades ópticas de estos iones son relativamente insensibles al medio que los rodea, por ejemplo, solventes, ligantes de coordinación, estructuras anfitrionas, etc. La ocupación incompleta de los orbitales 4f es la razón de las interesantes propiedades de luminiscencia que presentan. Las bandas de emisión se originan de transiciones electrónicas intra-configuraciones  $[\text{Xe}]4f^n \rightarrow [\text{Xe}]4f^n$  y fueron extensivamente estudiadas en el último siglo. La investigación llevó a la invención de lámparas fluorescentes, TV de color, fósforos de rayos X, de luminiscencia persistente, amplificadores de fibra óptica, telecomunicaciones, láseres de estado sólido, etc. [21]. Además de las bandas de emisión mencionadas, algunos iones lantánidos también

presentan bandas anchas de emisión debidas a transiciones  $[\text{Xe}]4f^n \rightarrow [\text{Xe}]4f^n-5d^1$ , y transiciones de transferencia de carga.

**Términos espectroscópicos de Russel-Saunders**

Para describir los estados electrónicos de los átomos o iones, se desarrollaron los términos espectroscópicos. Para la caracterización de transiciones electrónicas en un ión, son requeridos los datos del número de momento angular de orbital total, **L**, y número total de spin, **S**.

El spin total, **S**, del estado electrónico puede ser escrito como el vector suma del momento angular de spin de los electrones individuales [22].

$$\mathbf{S} = s_1 + s_2 + \dots$$

donde s es el spin del electrón individual y puede ser + 1/2 o -1/2

De manera similar el momento angular orbital total, **L**, es el vector suma de los momentos orbitales individuales de los electrones:

$$\mathbf{L} = l_1 + l_2 + \dots$$

donde l es el momento angular orbital de un electrón individual.

En notación espectroscópica los primeros símbolos de **L** son:

<b>L =</b>	0	1	2	3	4	5	6	7
Notación	S	P	D	F	G	H	I	J

y se continúan alfabéticamente.

Por acoplamiento **S** y **L**, es obtenido el momento angular total **J**. Si los valores de **S** y **L** son conocidos, el símbolo del término del estado puede ser escrito con los valores calculados de **J** como:  $^{2S+1}L_J$

El número 2S + 1 define la multiplicidad del spin. **J** puede ser expresado como el vector suma de S y L:  $J = L + S$

y **J** puede tomar valores enteros:  $L-S \leq J \leq L+S$ .....**Ecuación 1**

Conociendo la cantidad de electrones (n) en el orbital 4f se puede calcular el número (N) de posibles configuraciones electrónicas que el ion lantánido puede adquirir [23]:

$$N = 14! / n! (14-n)! \quad 0 \leq n \leq 14$$

El número N para los iones lantánidos se muestra en la tabla 1.2

**Tabla 1.2: Número de posibles configuraciones electrónicas de los iones lantánidos**

<b>Ln<sup>3+</sup></b>	<b>La<sup>3+</sup></b>	<b>Ce<sup>3+</sup></b>	<b>Pr<sup>3+</sup></b>	<b>Nd<sup>3+</sup></b>	<b>Pm<sup>3+</sup></b>	<b>Sm<sup>3+</sup></b>	<b>Eu<sup>3+</sup></b>	<b>Gd<sup>3+</sup></b>
	Lu <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>	Tm <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>	Ho <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>	Tb <sup>3+</sup>	
<b>N</b>	0/14	1/13	2/12	3/11	4/10	5/9	6/8	7
<b>N</b>	1	14	91	364	1001	2002	3003	3432

El término de estado fundamental de los iones se encuentra aplicando la regla de Hund: debe tener la más alta multiplicidad de spin y el más alto momento angular orbital total. El valor de **J** para el término de estado fundamental es calculado como sigue:

Sí  $n \leq 6$ , entonces  $J = L - S$

Sí  $n = 7$ , entonces  $J = S$

Sí  $n \geq 8$ , entonces  $J = L + S$

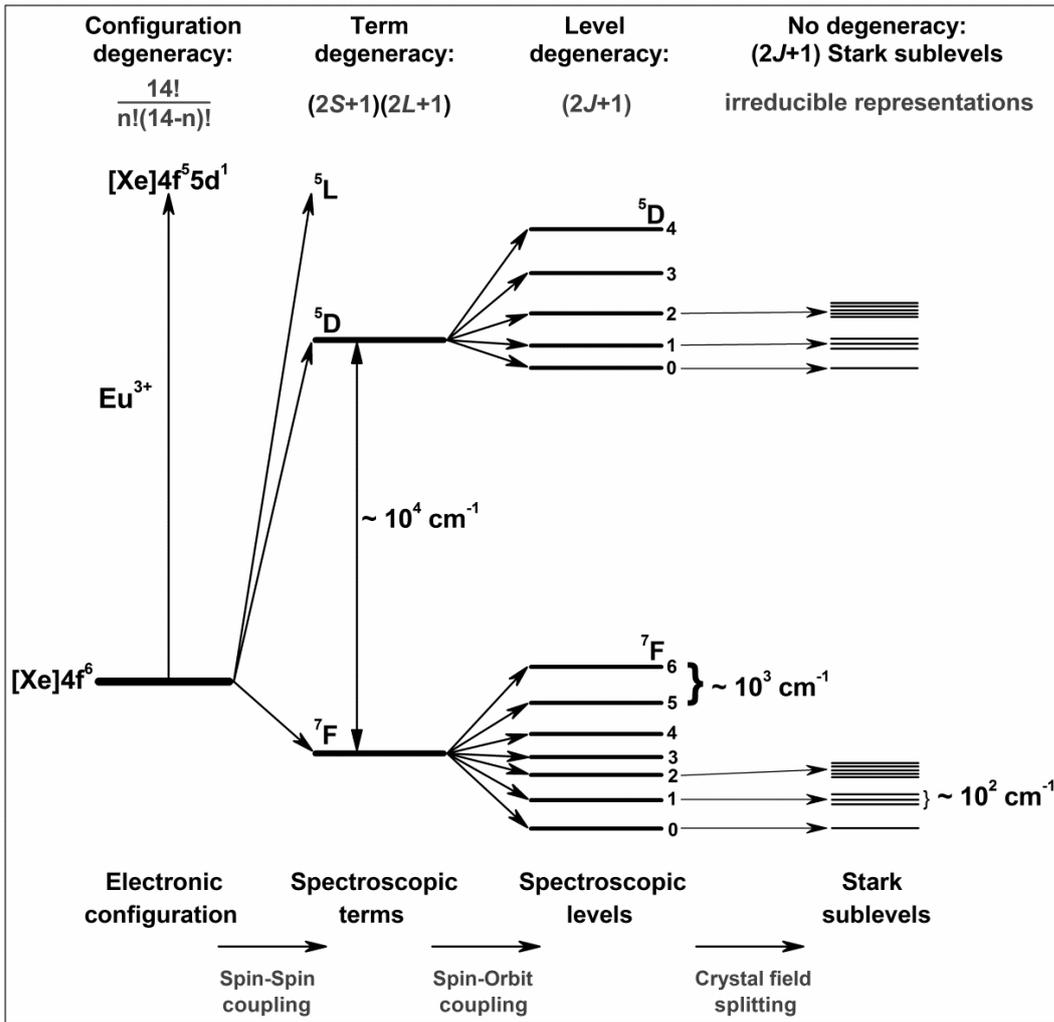
Las energías de los términos, son determinadas por una combinación de la repulsión inter-electrónica, acoplamiento spin-órbita y en un ambiente de coordinación, el campo ligando [24]. Estas interacciones que desdoblan los niveles de la configuración  $[Xe]4f^n$  se explican en la figura 1.10, donde el ion  $Eu^{3+}$  se toma como ejemplo.

La primera perturbación es causada por la repulsión electrónica (interacción de Coulomb) dentro de los orbitales 4f resultando en los términos con una energía de separación del orden de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ [25, 26].

Los términos espectroscópicos se desdoblán en algunos niveles  $J$  debido al acoplamiento spin-órbita (la segunda perturbación). El número de niveles  $J$  puede ser calculado empleando la ecuación 1. El acoplamiento spin-órbita lleva a niveles  $J$  separados por la energía en el orden de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  [27], Los niveles  $J$  pueden desdoblarse a su vez en los llamados sub-niveles de Stark, debido al efecto del campo ligando del poliedro de coordinación del ion lantánido. El desdoblamiento de los subniveles de Stark es en el orden de  $10^2 \text{ cm}^{-1}$  [28]. La máxima multiplicidad de los niveles  $J$  es  $(2J+1)$  y depende de la simetría del sitio del ion lantánido [29].

Entonces los iones lantánidos que presentan transiciones  $[\text{Xe}]4f^n \rightarrow [\text{Xe}]4f^n$  pueden ser usados como pruebas para clarificar la simetría de los sitios. El número de subniveles de Stark como función del sitio de simetría puede encontrarse en la literatura[30].

Además, si el ion es afectado por un campo magnético externo, las líneas espectrales se desdoblán debido al efecto Zeeman [31]. Todas las interacciones mencionadas se explican en la figura 1.10 para mejor visualización.



**Figura 1.10: Desdoblamiento de los niveles de energía de la configuración electrónica  $[Xe] 4f^6$  ( $Eu^{3+}$ ).**

Las reglas de selección mencionadas se aplican en las transiciones electrónicas de iones lantánidos.

Las transiciones electrónicas de iones lantánidos ocurren debido a la interacción de sus electrones con las componentes eléctricas o magnéticas de la radiación electromagnética. Sin embargo, no todas las transiciones son posibles, esto es porque además de la ley de conservación de energía, deben ser obedecidas la ley de conservación de momento angular y algunas reglas de simetría[32].

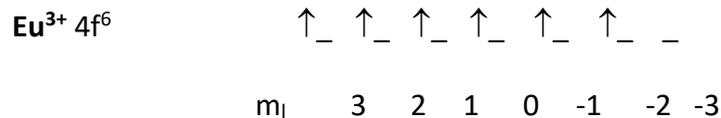
El estado inicial y final de las transiciones  $[Xe]4f^n \rightarrow [Xe]4f^n$  donde

[Xe] =  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ , tienen la misma paridad. Entonces, las transiciones de dipolo eléctrico son prohibidas por la regla de selección de Laporte, la cual requiere que la suma del momento angular de los electrones en el estado inicial y final debe cambiar por un entero impar.

La regla de selección de spin ( $\Delta S = 0$ ) viene del hecho de que la luz (radiación electromagnética) no afecta al spin. Sin embargo, esta regla se relaja porque átomos pesados tienen un largo acoplamiento spin-órbita (LS). La regla de selección de paridad se origina del hecho de que la absorción de luz a través de transiciones de dipolo eléctrico requiere un cambio del dipolo eléctrico.

De esta forma, el término espectroscópico estará dado por:  $^{2S+1}L_J$

Ejemplos:

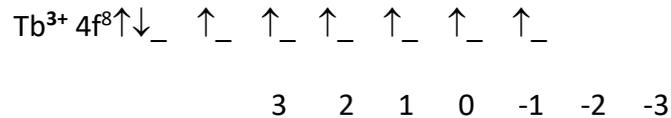


$$S = 6(1/2) = 3; \quad \sum m_l = (3+2+1-1-2) = 3 \quad L=3;$$

$$\text{Multiplicidad de spin} = 2S+1 = 2(3) + 1 = 7;$$

$$L+S = 3+3=6; \quad L-S=0$$

Por tanto, el término fundamental es  $\rightarrow^7F_0$



$$S = 6(1/2) = 3; \quad \sum m_l = 3 \quad L=3;$$

$$\text{Multiplicidad de spin} = 2S+1 = 2(3) + 1 = 7;$$

$$L+S=6 \quad L-S=0$$

Por tanto, el término fundamental es  $\rightarrow^7F_6$

### 1.2.9 Transiciones electrónicas del ion $Tb^{3+}$

El espectro de emisión de este ión muestra bandas ubicadas entre 440 – 622 nm.

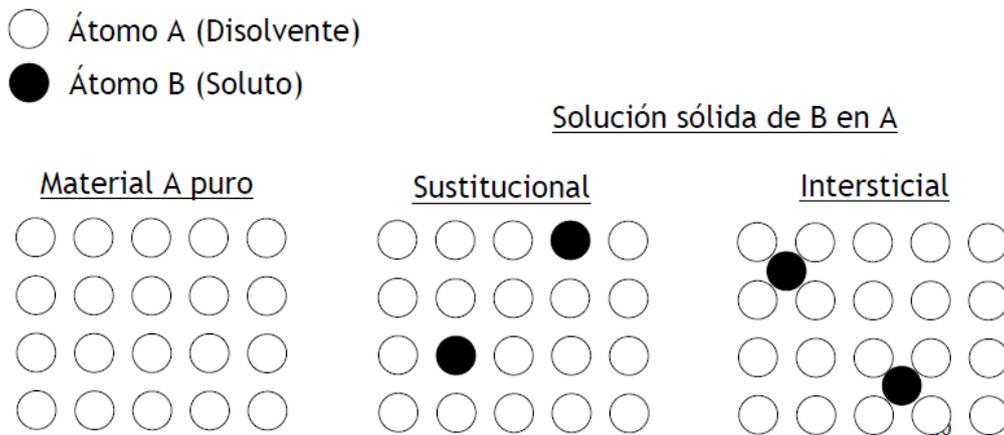
Hay dos grupos de bandas que aparecen, las emisiones en azul debajo de 450 nm de las transiciones  $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ ,  $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$  y  $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$  del ion  $Tb^{3+}$ , y las bandas en verde-amarillo y rojo, por arriba de 450 nm debidas a las transiciones  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ , y  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  del ion  $Tb^{3+}$  [33,34].

Es importante notar que en la mayoría de los sistemas dopados con  $Tb^{3+}$ , la intensidad de la emisión debida a las transiciones que se originan en  $^5D_3$ , son de menor intensidad que las transiciones que se originan en  $^5D_4$ , aún si la muestra lleva bajas concentraciones de  $Tb^{3+}$  (1 mol %).

### 1.3 Soluciones Sólidas

Los defectos que presentan los sólidos inorgánicos pueden ser intrínsecos, si están asociados con cristales estequiométricos o extrínsecos si están asociados con dopantes o impurezas. En el último caso, los dopantes ocupan sitios intersticiales o sustituyen átomos o iones en la estructura anfitriona. A medida que aumenta la concentración de dopante, por encima de  $\sim 0.1-1\%$ , es una práctica común referirse a los materiales como soluciones sólidas en lugar de materiales dopados, pero estos dos términos son intercambiables [35].

Una solución sólida es básicamente una fase cristalina que puede tener una composición variable. Al igual que ocurre con los cristales dopados, las soluciones sólidas simples son de dos tipos: soluciones sólidas sustitucionales, esto es, el átomo o ión que se está introduciendo reemplaza directamente un átomo o ión de la misma carga en la estructura principal; soluciones sólidas intersticiales, la especie introducida ocupa un sitio que está normalmente vacío y no hay iones o átomos que queden fuera. A continuación, se explican a en detalle algunas soluciones sólidas sustitucionales e intersticiales simples.



**Figura 1.11: Ejemplo de soluciones solidas**

### 1.3.1 Soluciones Solidas Sustitucionales

Un ejemplo de una solución sólida sustitucional, es la serie de óxidos formados al hacer reaccionar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a altas temperaturas. Tanto el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  presentan la estructura del corindón (hexagonal con iones  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ocupando dos tercios de los sitios octaédricos disponibles) y la solución sólida puede formularse como  $(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ ;  $0 \leq x \leq 2$ . En el intermedio  $x$ , los iones  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  se distribuyen al azar sobre los sitios octaédricos que están ocupados por  $\text{Al}^{3+}$  en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Por lo tanto, mientras que cualquier sitio en particular debe contener  $\text{Cr}^{3+}$  o  $\text{Al}^{3+}$ , la probabilidad de que sea una o la otra está relacionada con el valor de  $x$ . Cuando la estructura se considera como un todo y la ocupación de todos los sitios se promedia, es útil pensar en cada sitio es ocupado por un 'catión promedio' cuyas propiedades, número atómico, tamaño, etc., son intermedias entre las de  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$ .

Para formar una serie de soluciones sólidas sustitucionales simples, hay ciertos requisitos que deben cumplirse. Primero, los iones que se reemplazan deben tener la misma carga. Si este no fuera el caso, se requerirían otros cambios estructurales, con vacantes o intersticiales, para mantener la electro-neutralidad.

En segundo lugar, los iones que se sustituyen entre sí deben ser similares en tamaño. Experimentalmente se ha constatado que para la formación de soluciones sólidas en sistemas metálicos los tamaños de los iones no deben diferir del 15 %. Para soluciones sólidas en sistemas no metálicos, la diferencia de tamaño aceptable

limitante parece ser mayor que 15%, aunque es difícil cuantificar esto, en parte porque la formación de soluciones sólidas es a menudo muy dependiente de la temperatura. De este modo, pueden formarse soluciones sólidas extensas a altas temperaturas, mientras que, a temperaturas más bajas, éstas pueden ser más restringidas o prácticamente inexistentes.

Hay una explicación termodinámica simple para un aumento en la formación de solución sólida con el incremento de temperatura. Para que una solución sólida sea estable, debe tener una energía libre más baja que la correspondiente mezcla de fases sin formación de solución sólida. La energía libre puede separarse en entalpías y componentes de entropía de acuerdo con la ecuación (1.1).

$$(\Delta G = \Delta H - T\Delta S) \dots\dots \text{Ecuación 1.1}$$

consideremos el efecto sobre cada una en la formación de soluciones sólidas. El término de entropía siempre favorece la formación de soluciones sólidas, porque la entropía asociada con dos tipos de catión distribuidos al azar, sobre un conjunto de sitios en la estructura cristalina, es mucho mayor que la entropía de la correspondiente mezcla de dos fases estequiométricas de miembro final. El término de entalpía puede o no favorecer la formación de una solución sólida. Si la entalpía de formación es negativa, entonces la formación de la solución sólida es favorecida por los términos entalpía y entropía y las soluciones sólidas son estables a todas las temperaturas. Si la entalpía de formación es positiva, entonces los efectos de entalpía y entropía se oponen. La entalpía domina la energía libre a bajas temperaturas y no se forman extensas soluciones sólidas. Con el incremento de temperatura, el término  $T\Delta S$  aumenta en magnitud hasta una temperatura tal que es mayor que la entalpía positiva. En consecuencia, las soluciones sólidas son favorecidas por altas temperaturas.

En resumen, iones de diámetro similar (por ejemplo, Zr 0.86, Hf 0.85 Å) se sustituyen entre sí de forma fácil y forman extensas soluciones sólidas que son estables a todas las temperaturas; la entalpía de mezcla de tales iones de diámetro similar es probable que sea pequeña y la fuerza motriz para la formación de soluciones

sólidas es mayor. Con iones que difieren en tamaño en un 15-20%, las soluciones sólidas pueden formarse a altas temperaturas donde el término de entropía es capaz de compensar el término de entalpía positiva. Con iones que difieren en tamaño en más de ~ 30%, no se espera que se formen las soluciones sólidas.

Al considerar si se van a formar soluciones sólidas, un factor importante es la estructura cristalina de los dos miembros finales. En sistemas que presentan una solución sólida completa, es esencial que los miembros finales sean isoestructurales. Sin embargo, sólo porque dos fases son isoestructurales, no quiere decir que se formarán soluciones sólidas entre sí; por ejemplo, LiF y CaO tienen la estructura de la sal de roca, pero no forman soluciones sólidas porque requieren de altas energías para romper los cristales de LiF y CaO, ya que son estructuras de empaquetamiento compacto (FCC).

Algunos iones, especialmente iones de metales de transición, tienen una fuerte preferencia por una simetría o coordinación de sitio particular. Así,  $\text{Cr}^{3+}$  se encuentra casi siempre en sitios octaédricos y tiene fuerte desagrado por la coordinación tetraédrica, mientras que  $\text{Al}^{3+}$  de tamaño similar puede ocupar sitios tetraédricos u octaédricos. Tales preferencias del sitio impiden la formación de ciertas soluciones sólidas

Los silicatos y los germanatos son a menudo iso-estructurales y forman soluciones sólidas por reemplazo.

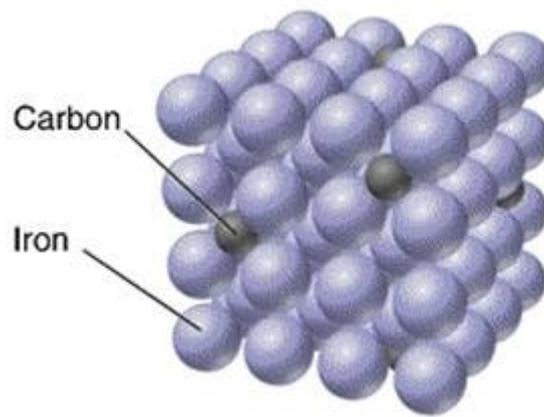
Los lantánidos, debido a su similitud de tamaño, son notoriamente buenos en la formación de soluciones sólidas, por ejemplo, en sus óxidos. De hecho, la gran dificultad experimentada por los primeros químicos en la separación de los lantánidos se debió a esta muy fácil formación de solución sólida.

### **1.3.2 Soluciones Sólidas Intersticiales**

Muchos metales forman soluciones sólidas intersticiales en las que átomos pequeños, especialmente H, C, B y N, entran en sitios intersticiales vacíos dentro de la estructura metálica huésped. El metal Pd es bien conocido por su capacidad de 'ocluidir' volúmenes enormes de gas  $\text{H}_2$  y el producto hidruro es una solución sólida intersticial,

PdH<sub>x</sub>:  $0 \leq x \leq 0.7$ , en la cual los átomos de H ocupan sitios intersticiales dentro de la estructura de metal fcc Pd [36].

Posiblemente, la solución sólida intersticial tecnológicamente más importante es la de C en los sitios octaédricos de fcc  $\gamma$ -Fe. Esta solución sólida es el punto de partida para la fabricación de acero. Es útil considerar por qué C se disuelve en  $\gamma$ -Fe pero no en bcc  $\alpha$ -Fe, ya que esto ilustra aspectos estructurales de la formación de soluciones sólidas intersticiales.

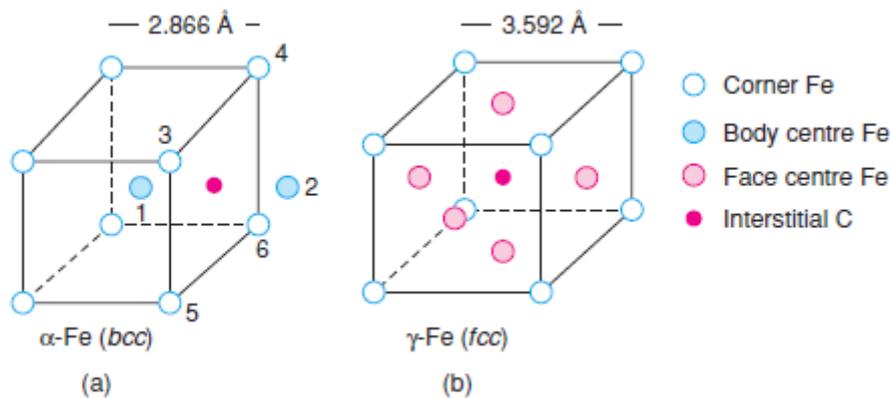


**Figura 1.12: Aleación intersticial de acero al carbón.**

El hierro existe en tres formas polimórficas: bcc  $\alpha$ , estable por debajo de 910 °C;  $\gamma$ , estable entre 910 y 1400 °C; y bcc (de nuevo)  $\delta$ , estable entre 1400 °C y en punto de fusión 1534 °C.  $\gamma$ -Fe puede disolver cantidades apreciables de C, hasta 2.06% en peso, mientras que las formas  $\alpha$  y  $\delta$  disuelven mucho menos C, hasta un máximo de 0.02 y 0.1% en peso, respectivamente.

Aunque el fcc  $\gamma$ -Fe es más densamente empaquetado que la estructura bcc  $\alpha$ , los agujeros intersticiales son más grandes, pero menos numerosos en  $\gamma$ -Fe. Las células unitarias de las dos formas se muestran en la figura 1.13, junto con los sitios intersticiales octaédricos en los centros de la cara del cubo en  $\alpha$ -Fe y en el centro del cuerpo en  $\gamma$ -Fe. Las distancias Fe-C y, por tanto, los tamaños de los sitios son mayores en  $\gamma$ -Fe que en  $\alpha$ -Fe. En  $\alpha$ -Fe, estos sitios también están muy distorsionados, como se muestra por el siguiente cálculo.

El borde de la celda unitaria cúbica en  $\alpha$ -Fe es 2.866 Å. En consecuencia, dos distancias Fe-C, que implican los átomos de Fe 1 y 2 en los centros de las células adyacentes, figura 1.13 (a), son  $a/2 = 1.433$  Å. Las otras cuatro distancias Fe-C, que involucran átomos de Fe 3-6 en las esquinas de la cara de la celda, son  $\sqrt{2}/2 = 2.03$  Å. En  $\gamma$ -Fe, Fig. 1.13 (b), los sitios octaédricos no son distorsionados y la distancia Fe-C es  $a/2 = 1,796$  Å. Este es el valor a temperatura ambiente. Es probable que la longitud del enlace a 900 °C sea un poco mayor, lo cual es entonces comparable con las distancias esperadas del enlace Fe-C, según se juzga por valores en el rango de 1.89-2.15 Å en, por ejemplo, Fe<sub>3</sub>C. Las dos distancias más cortas de 1.433 Å en  $\alpha$ -Fe son prohibitivamente cortas y hacen de este un sitio poco atractivo para un átomo de C intersticial.



**Figura 1.13: Sitios intersticiales para (a)  $\alpha$ -Fe y (b)  $\gamma$ -Fe**

En este trabajo, se estudia la solución sólida que puede formularse como  $Zr_{1-x}Tb_xO_2$ :

$$0 \leq x \leq 0.9$$

El tamaño de los radios se presenta a continuación:

$$Zr = 0.84 \text{ Å}$$

$$Tb = 1.04 \text{ Å}$$

Podemos observar que el tamaño de los de los iones se encuentra dentro del 15% permisible en los radios de los átomos.

## 1.4 Zirconia (ZrO<sub>2</sub>)

El ZrO<sub>2</sub> es un material cerámico muy utilizado por sus excelentes propiedades refractarias, debido a su alto punto de fusión de 2715 °C. Es un buen aislante eléctrico y presenta elevada dureza, resistencia mecánica, resistencia al desgaste y a la corrosión [37], además presenta una gran estabilidad térmica y química, dependiendo del polimorfo en el que se encuentre. La baja conductividad térmica y el bajo coeficiente de expansión térmico hacen que sea muy utilizado como revestimiento en barreras térmicas.



**Figura 1.14: ZrO<sub>2</sub> en forma de polvo**

Este tipo de material presentan una amplia gama de aplicaciones, que van desde la catálisis, la metalurgia hasta la biomedicina. Es un compuesto que se utiliza como sensor de gases, como detector de oxígeno, además se usa como electrolito sólido en celdas de combustibles debido a su elevada conductividad, cuando se dopa con Al<sup>3+</sup> como catalizadores y soportes catalíticos [38]. En vista de que su coeficiente de dilatación térmica es un 20% por debajo de la del hierro y su conductividad térmica alrededor de un tercio de otros cerámicos, es muy adecuado para componentes de motores térmicos, como por ejemplo camisas de cilindro y bujes para válvulas, a fin de mantener intacto el ensamble del motor de hierro fundido. Otra de sus destacadas aplicaciones es como cerámico en dispositivos médico [39], en la fabricación de coronas dentales y dentaduras [40].

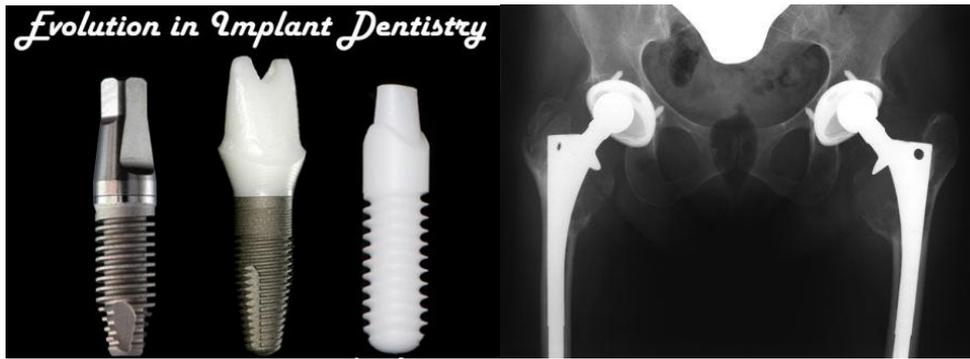


**Figura 1.15: Camisas de cilindro de Zirconia cerámica  $ZrO_2$**



**Figura 1.16: Coronas dentales de Zirconio cerámica**

Las cerámicas de zirconia son buenos biomateriales, presentan varias ventajas sobre otros materiales cerámicos debido a los mecanismos de endurecimiento, que operan en su microestructura y que pueden dar propiedades mecánicas muy interesantes [41]. Dado que son resistentes a la corrosión y tienen alta compatibilidad con el sistema óseo y muscular, es por eso que son utilizadas ampliamente hoy en día como material para implantes prótesis, en reemplazo total de cadera, implantes dentales y restauraciones, rellenos óseos y en la ingeniería del tejido. El riesgo de una infección es casi nulo debido a la inercia química del óxido de circonio en un medio ambiente fisiológico, la inserción de  $ZrO_2$  no presenta reacciones adversas en muestras de huesos o músculos, y además tiene buenas propiedades mecánicas y químicas.



**Figura 1.17: Cerámicas de zirconio como material para implantes y prótesis.**

Además, se sabe que el óxido de zirconio como recubrimiento para implantes puede tener numerosos efectos biológicos, como mejorar la osteointegración de un implante. Los análisis histológicos demuestran que el crecimiento óseo es más evidente alrededor de los accesorios con el recubrimiento de  $ZrO_2$  [42]. Un excelente acabado de la superficie del óxido de zirconio conduce a una baja fricción para la articulación y esto se debe a que la superficie del óxido se puede pulir fácilmente, dejando un nivel muy bajo de rugosidad residual.



**Figura 1.18: Óxido de zirconio como recubrimiento para implantes para mejorar la osteointegración.**

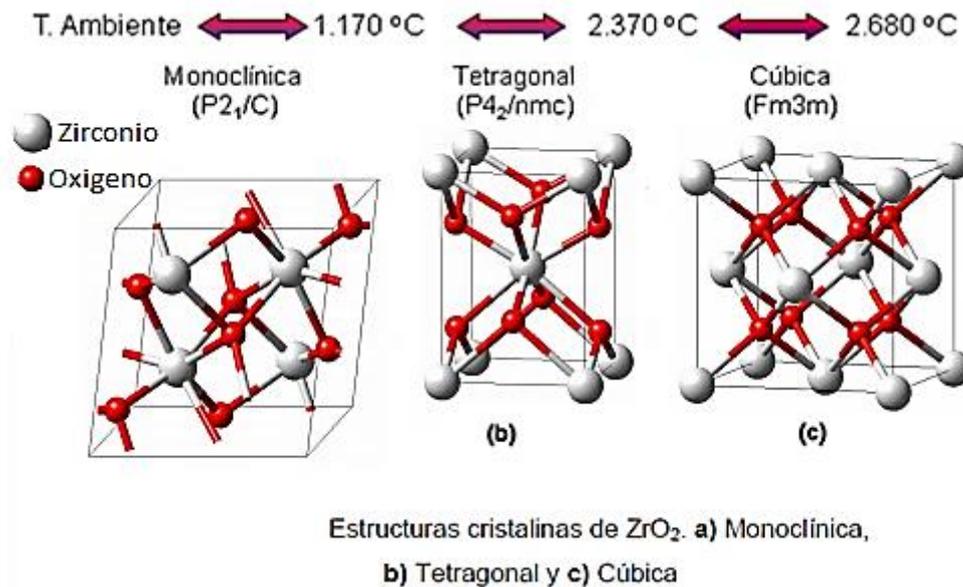
Otro ejemplo del uso del  $ZrO_2$  como catalizador en la síntesis del ácido acético salicílico (aspirina), que se ha sintetizado por una ruta ecológica utilizando catalizadores ácidos, como por ejemplo zirconia sulfatada nanocristalina y así también con titanía sulfatada y diferentes zeolitas. Entre todos estos catalizadores sólidos

estudiados, el óxido de zirconio sulfatado nanocrystalino mostró la mayor actividad catalítica y fue más eficaz (con el menor contenido de catalizador) para obtener un excelente rendimiento (95% en peso) de cristales de ácido acetil salicílico y se encontró que el catalizador regenerado térmicamente, mostró un rendimiento similar al obtenido con el catalizador fresco [43].



***Figura 1.19:  $ZrO_2$  como catalizador en la síntesis del ácido acetil salicílico***

El  $ZrO_2$  presenta tres fases cristalinas, la fase monoclinica, la tetragonal y la cúbica dependiendo de la temperatura. La fase monoclinica, pertenece al grupo espacial P21/C [44] y es estable a temperatura ambiente y por debajo de 1000 °C, mientras que por encima de 1170 °C, existe la fase tetragonal perteneciente al grupo espacial P42/C [45], que luego se transforma en la fase cúbica a partir de 2370 °C (Figura 1.20) [46], [47]. Las fases cúbica y tetragonal cristalizan con una estructura, ligeramente distorsionada de la fluorita ( $CaF_2$ ), con coordinación de ocho átomos de zirconio y en la estructura monoclinica, la coordinación es de 7.



**Figura 1.20: Estructuras cristalinas del  $ZrO_2$**

La fase tetragonal y la cúbica es posible obtenerlas solo cuando la zirconia se dopa con otros cationes, es decir se obtienen soluciones sólidas, que pueden ser estabilizadas a bajas temperaturas por diferentes métodos [48] .

La zirconia dopada presenta una mejora considerable en sus propiedades mecánicas y de conductividad, lo cual permite que dicha fase sea utilizada en un gran número de aplicaciones de alta temperatura.

Por otro lado, los fracasos observados clínicamente con los sistemas de coronas dentales compuestas por una capa de porcelana y otra de zirconia, van acompañados de una transformación de fase en la capa de óxido de zirconio, desde la fase tetragonal a la monoclínica. Dicha transformación de fases fue detectada por difracción de rayos X. Otro ejemplo de la importancia de la zirconia estabilizada es para la fabricación de dispositivos médicos, muy utilizados en ortopedia y odontología, donde un óxido de circonio estabilizado con  $Y_2O_3$  presenta mejores propiedades para este tipo de aplicaciones.

Es por ello que surge la necesidad de estudiar las transformaciones y estabilizaciones de las fases del  $ZrO_2$ . La velocidad a la que se produce la transformación de fases, es decir la cinética, se rige por diversos factores dependiendo

del mecanismo de transición de fase. Mediante la adición de ciertos óxidos metálicos como dopantes, es posible estabilizar las formas metaestables tetragonal y cúbica del óxido a temperatura ambiente o menores temperaturas que las que predice la termodinámica para la fase pura. Independientemente de la aplicación del material de zirconia, las propiedades finales dependerán tanto del tipo de óxido utilizado como de la cantidad introducida al sistema. Adicionalmente, se debe considerar el tamaño de partículas de los polvos obtenidos los cuales determinarán las características finales del producto.

## **1.5 Métodos de síntesis de ZrO<sub>2</sub>**

Hoy en día, resulta de mucho interés la obtención de materiales nuevos constituidos por partículas de tamaños nanométricos. En la mayoría de los casos, las propiedades de estos materiales son modificadas y mejoradas cuando se sintetizan materiales en la escala nanométrica en comparación de los mismos materiales obtenidos con tamaños de partícula mayores. Por ejemplo, la estructura electrónica, conductividad, reactividad, temperatura de fusión y cristalización, propiedades mecánicas y otras propiedades, varían cuando el tamaño de las partículas alcanza valores menores a un valor crítico (del orden de los nanómetros).

Los materiales basados en metales de transición existen en varias formas y su preparación involucra diferentes metodologías con una multitud de posibles esquemas de preparación, en ocasiones tan grande como el número de materiales conocidos, ya que estos métodos dependen de las propiedades que se requieran para el material y por ende de su aplicación. Se han implementado diversos métodos de preparación, cada uno con múltiples variaciones dependiendo del material obtenido. En ese sentido, las técnicas llamadas “vía húmeda” (coprecipitación, procesos sol-gel, método cerámico, entre otras) permiten la preparación de polvos cerámicos [49, 50].

### **1.5.1 Método de síntesis por precipitación controlada**

El método de precipitación controlada, permite controlar las diferentes etapas del proceso de síntesis a través de los registros de variación de pH, valoración potenciométrica, y de la conductividad específica, valoración conductimétrica del sistema.

Este es uno de los métodos más utilizados para obtener las diferentes estructuras cristalinas de zirconia nanométrica. En una investigación, Cabrera López et al. [51] presenta el proceso de síntesis de  $ZrO_2$  empleando el método de precipitación controlada. Como precursor se utilizó la sal metálica  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ . Los polvos cerámicos se caracterizaron con diferentes técnicas para determinar su composición química, estructura cristalina, morfología y tamaño de partícula. Las partículas presentaron un tamaño nanométrico.

Ceballos [52] también utiliza el método de precipitación controlada para sintetizar  $ZrO_2$  tetragonal estabilizado con óxido de calcio, CaO, donde las micrografías de los polvos cerámicos sintetizados evidenciaron la obtención de nanopartículas entre 10 nm y 100 nm de morfología

### **1.5.2 Método de Sol-gel**

El método de sol-gel presenta ciertas ventajas respecto a otros métodos de síntesis como son: posibilidad de obtener compuestos de elevada pureza, homogeneidad estructural y temperaturas de síntesis muy bajas lo que permite ahorrar energía y minimizar pérdidas por evaporación. Además de que se trata de un método relativamente sencillo de llevar a la práctica [53].

Una característica importante de este método es que usa precursores metalo-orgánicos y solventes orgánicos. A partir de este método, se puede controlar el tamaño de las partículas del sólido y las propiedades eléctricas y ópticas de los óxidos metálicos son dependientes de su tamaño.

Una definición sencilla establece que sol-gel es la preparación de materiales cerámicos a partir de un sol que se transforma en un gel, del cual se extraen luego los solventes. Un sol es una dispersión de partículas sólidas en un líquido con tamaño suficientemente pequeño (1-100 nm) para permanecer en suspensión. Un gel es un sólido consistente en al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida (un sol concentrado).

Para sintetizar sólidos a partir del método sol-gel, primero se prepara un sol de los reactivos. El sol se trata o bien se deja que forme un gel, que se calienta para: (i)

eliminar el disolvente, (ii) descomponer aniones precursores y (iii) permitir el reordenamiento de la estructura del sólido y favorecer la cristalización.

El método se puede resumir de la siguiente manera:

**Mezclado de los Precursores:** Esta etapa comprende desde la disolución de los alcóxidos en el disolvente elegido hasta la obtención de un sol compuesto de partículas coloidales submicrónicas. El tamaño de éstas y su entrecruzamiento depende básicamente del pH de operación y de la relación de hidrólisis.

**Formación del Gel:** Con el transcurso del tiempo, las partículas coloidales presentes en el sol se unen hasta conformar una estructura tridimensional. En el momento de la gelación, la viscosidad se incrementa repentinamente debido al crecimiento de las partículas. El sol se transforma en un gel.

**Maduración:** Esta etapa involucra el mantener al gel completamente inmerso en el disolvente inmediatamente después de su formación. Este periodo puede prolongarse por horas o días. Durante la maduración, las reacciones de policondensación continúan, además de los fenómenos de solubilización y re-precipitación. Estos fenómenos llevan a una disminución en la porosidad de la estructura, con la consecuente disminución en el área específica del gel.

**Secado del Gel:** Esta etapa se caracteriza por la remoción del disolvente ocluido dentro del gel. En este proceso existen tensiones que pueden destruir la estructura del gel a menos que el proceso de secado se controle, por ejemplo, a través del uso de surfactantes o por evaporación, entre otros. En este último tipo de secado, la estructura del gel permanece intacta y el material obtenido se denomina "aerogel". En cambio, cuando el disolvente es evaporado por calentamiento a presión atmosférica se colapsa la estructura del gel y el material obtenido se denomina "xerogel".

**Estabilización del Gel:** Un gel seco contiene aún alta concentración de grupos hidróxilos. El tratamiento a altas temperaturas provoca la deserción de tales especies y disminuye la sensibilidad del gel a la rehidratación produciéndose entonces un "gel estabilizado".

**Densificación del Gel:** Se conoce como una densificación del gel a muy altas temperaturas de hasta 1350-1500 °C. El gel poroso original es entonces transformado a un vidrio denso [54].

### 1.5.3 Coprecipitación

Viviane Viviana et al. [55] en un trabajo de investigación, sintetizan Zirconia-hidroxiapatita por el método de coprecipitación obtuvo la fase tetragonal y monoclinica, utilizando una temperatura máxima de trabajo de 1,400 °C.

En la síntesis de sistemas multicomponentes, los problemas son muy complejos. La coprecipitación rara vez permite obtener una buena homogeneidad macroscópica. En un sistema con dos o más compuestos metálicos, la composición del precipitado depende de las diferencias de solubilidad entre los componentes y la química que se produce durante la precipitación. Generalmente, bajo las condiciones de una velocidad de precipitación lenta o mezcla pobre dentro del medio de reacción, la coprecipitación es selectiva y el coprecipitado es heterogéneo en composición.

Después de la formación del coprecipitado, pueden llevarse a cabo tratamientos hidrotérmicos, que transforman precipitados amorfos en materiales cristalinos, con una estabilidad térmica y una acidez superficial mejoradas. Este procedimiento se aplica ampliamente para preparar tamices moleculares [56].

Dependiendo de la composición del precipitado formado, se distinguen dos rutas químicas en los procedimientos de coprecipitación. El caso más simple es el de la precipitación secuencial de compuestos. Esto ocurre cuando hay una gran diferencia en los productos de solubilidad de los compuestos implicados. Los denominados coprecipitados de hidróxidos, hidroxocarbonatos, oxalatos y formiatos que contienen dos o más metales diferentes, son generalmente no homogéneos en su composición. El dopaje o la sustitución de iones en estos precipitados es difícil debido a las diferentes reactividades implicadas.

La segunda posibilidad, es la formación por coprecipitación de un compuesto químico bien definido, que puede servir como precursor químico del cual se obtiene el catalizador final. El compuesto intermedio debe ser fácilmente descompuesto bajo

calcinación suave. Esta ruta se prefiere siempre que es deseada una mejor mezcla íntima de los componentes del catalizador. La proporción de metal en el compuesto precursor está, sin embargo, restringida a una estequiometría bastante rígida.

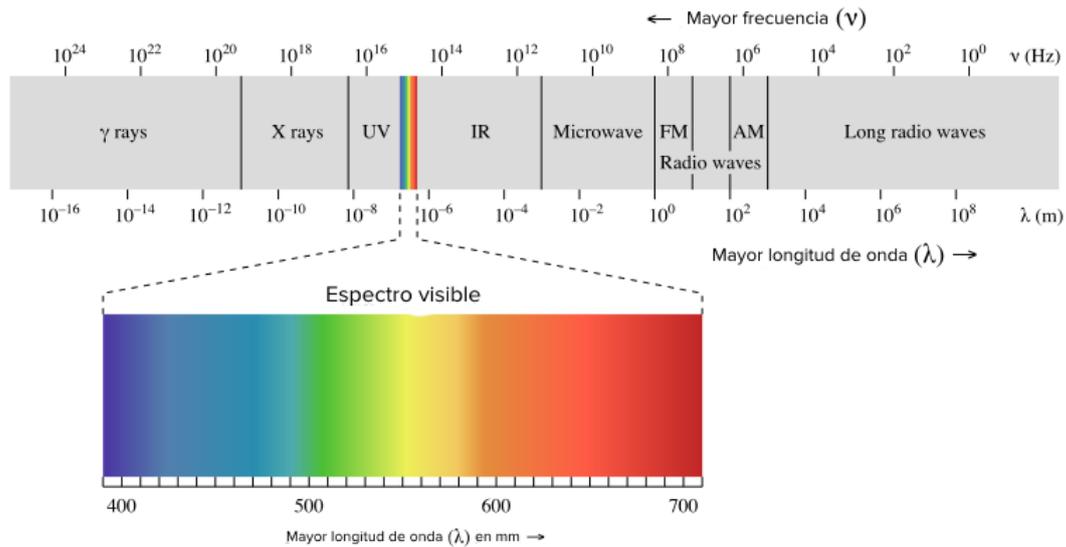
## **1.6 Técnicas de caracterización**

La primera pregunta que se hace acerca de una sustancia inorgánica es: ¿Qué es? Los métodos o técnicas utilizados para responder a esto se dividen en dos principales categorías, dependiendo de si la sustancia es o no molecular. Si la sustancia es molecular, puede ser sólida, líquida o gaseosa. Ninguna técnica es capaz de proporcionar una caracterización completa de un sólido. Por el contrario, se utilizan una variedad de técnicas en combinación. Las tres categorías principales de técnicas físicas son la difracción, la microscopía y la espectroscopia. Por lo tanto, la espectrometría de masas generalmente se usa para identificar compuestos orgánicos. La espectroscopía de infrarrojos proporciona información sobre los grupos funcionales presentes en la molécula: ácidos carboxílicos, cetonas, alcoholes, etc.

Si la sustancia es no molecular y cristalina, la identificación suele realizarse por Difracción de Rayos X de polvos (XRD). Cada sólido cristalino tiene su patrón característico de Rayos X que se utiliza como una “huella digital” para su identificación. Estos patrones de polvo de la mayoría de los sólidos inorgánicos conocidos se incluyen en un archivo de difracción de rayos X, método de polvo. Mediante el uso de un adecuado método de búsqueda, las muestras se pueden identificar de forma rápida y sin equivocaciones.

### **1.6.1 Difracción de Rayos X (Método de polvos)**

La difracción de rayos X se ha utilizado durante más de un siglo en dos áreas principales: para la identificación de huellas digitales de materiales cristalinos y para la determinación de su estructura. La difracción de rayos X se usa para confirmar la identidad de un material cristalino y la composición en el caso de ser una mezcla. Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda  $\sim 1 \text{ \AA}$  ( $10^{-10} \text{ m}$ ). Ocurren en la parte del espectro electromagnético, figura 1.21, entre los rayos  $\gamma$  y la región ultravioleta (UV).



**Figura 1.21: El espectro electromagnético**

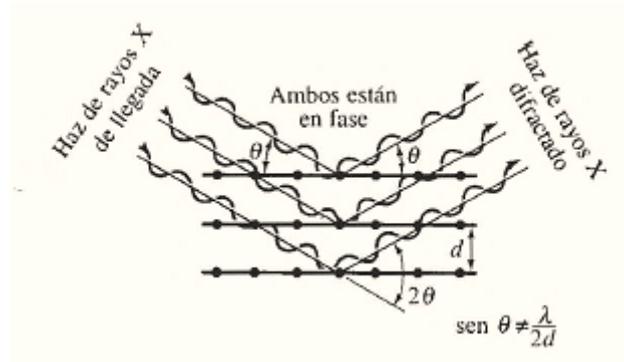
Los rayos X son generados a partir de la colisión de un haz de electrones acelerados a altas energías contra un blanco metálico, lo que origina transiciones electrónicas en las capas internas, produciendo fotones con valores discretos de energía, propias para cada tipo de átomo, conocidos como rayos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

Cuando un haz monocromático (de una sola longitud de onda), del mismo orden de magnitud que el espaciamiento atómico del material lo golpea, los rayos X se dispersan en todas direcciones. La mayor parte de la radiación dispersa por un átomo anula la dispersada por otros átomos. Sin embargo, los rayos X que golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados en vez de eliminados. Este fenómeno se conoce como difracción.

Los rayos X han sido difractados o el haz ha sido reforzado, cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg,

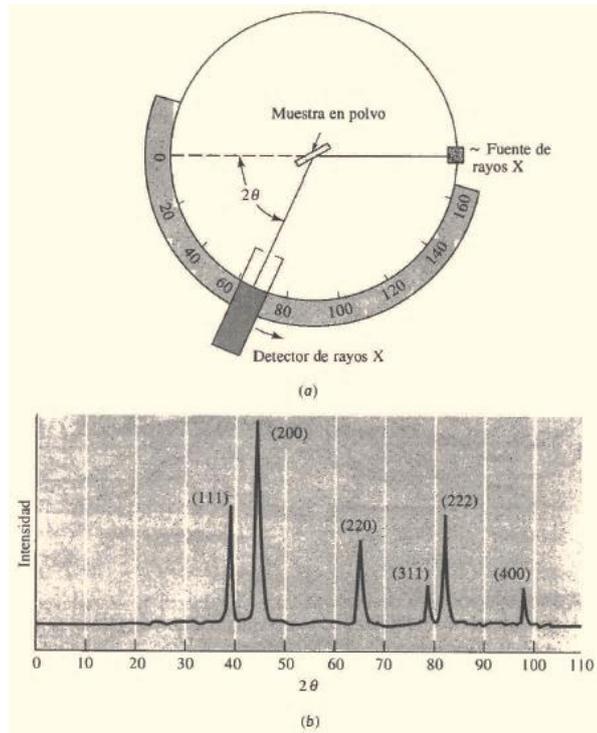
$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \dots \dots \dots \text{Ecuación 1.2}$$

dónde el ángulo  $\theta$  es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X y  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar entre los planos que causan el reforzamiento constructivo del haz (figura 1.21).



**Figura 1.21: Interacciones de Refuerzo entre rayos X y la estructura cristalina de un material**

Cuando el material se prepara en forma de polvo fino, siempre habrá algunas partículas de polvo cuyos planos (hkl) queden orientados en el ángulo  $\theta$  adecuado para satisfacer la ley de Bragg. Por tanto, se producirá un haz difractado, a un ángulo de  $2\theta$  en relación con el haz incidente. En un difractómetro, un detector móvil de rayos X registra los ángulos  $2\theta$  en los cuales se difracta el haz, dando un patrón característico de difracción (figura 1.22). Si se conoce la longitud de onda de los rayos X, se pueden determinar los espaciamientos interplanares y, finalmente, la identidad de los planos que causan dicha difracción.



**Figura 1.22: (a) Diagrama de un difractómetro, mostrando el haz incidente y el haz difractado, la muestra en forma de polvo y el detector de rayos X. (b) Patrón de difracción a partir de una muestra de polvo de oro.**

Si la red cristalina está libre de deformación y los cristales predominan de manera general en la muestra entonces se puede estimar el tamaño promedio de cristal empleando la fórmula de Scherrer:

$$\beta = \frac{k \times \lambda}{FWHM(S) \times \cos \theta} \quad \text{..... Ecuación 1.3}$$

Donde:

$\beta$  es el ancho de pico de difracción

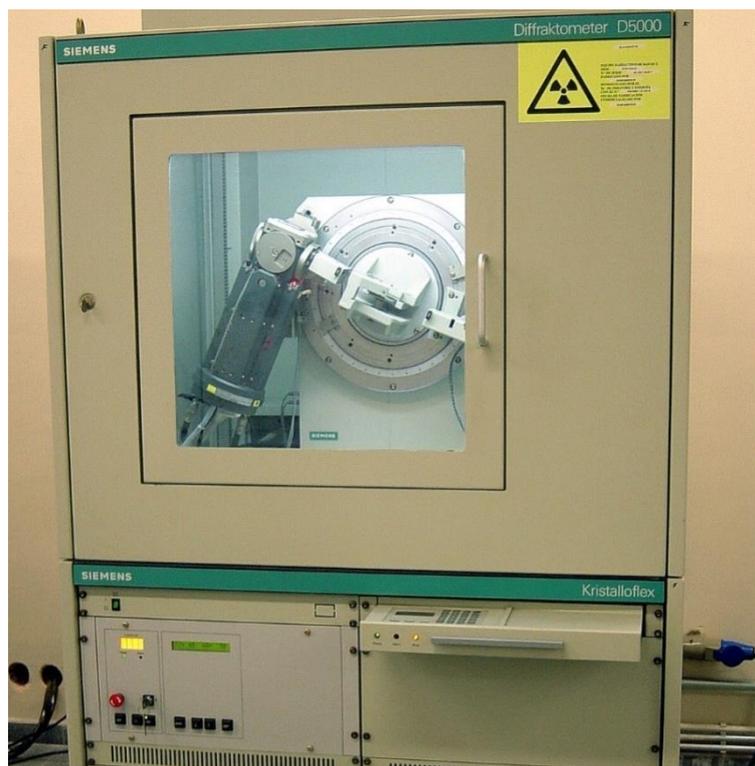
$k$  es el factor de forma del cristal y su valor es de 1.015

$\lambda$  es la Longitud de onda de la radiación utilizada ( $\lambda_{Cu}$ )

$\theta$  es la posición del pico de difracción.

La Difracción de Rayos X es un método efectivo para identificar las fases presentes en polvos policristalinos desconocidos. El análisis se efectúa mediante la comparación

de patrones de difracción recopilados de una muestra desconocida con los patrones de difracción de compuestos conocidos. El proceso automatizado se llama análisis de búsqueda/coincidencia (B/C). La XRD es una técnica importante para la manufactura de materiales de cerámica. Provee análisis de fase de materiales durante el proceso de manufacturación, desde los materiales en bruto hasta los productos finales [57]. Se empacaron varios polvos refractarios en porta-muestras aluminio redondos, y se anivelaron con un portaobjetos de vidrio. No se requirió ningún esfuerzo especial para controlar la orientación preferente de los granos. Se coleccionaron datos estándar  $\theta/2\theta$  usando el difractor Siemens modelo D5000. Los patrones experimentales fueron comparados con los barridos de difracción de compuestos puros almacenados en el Archivo de Difracción de Polvos (ADP) ICDD. Todos los barridos fueron alisados, theta-correctados. Los resultados de los análisis de búsqueda/coincidencia se presentan en las gráficas del capítulo 3.



**Figura 1.23: Difractor de Rayos X Siemens D5000**

### **1.6.2 Espectroscopía de fluorescencia (muestras sólidas)**

La Fluorescencia es un fenómeno físico mediante el cual ciertas sustancias absorben energía en forma de radiación electromagnética, emitiéndola en una longitud de onda mayor en un período de tiempo muy corto.

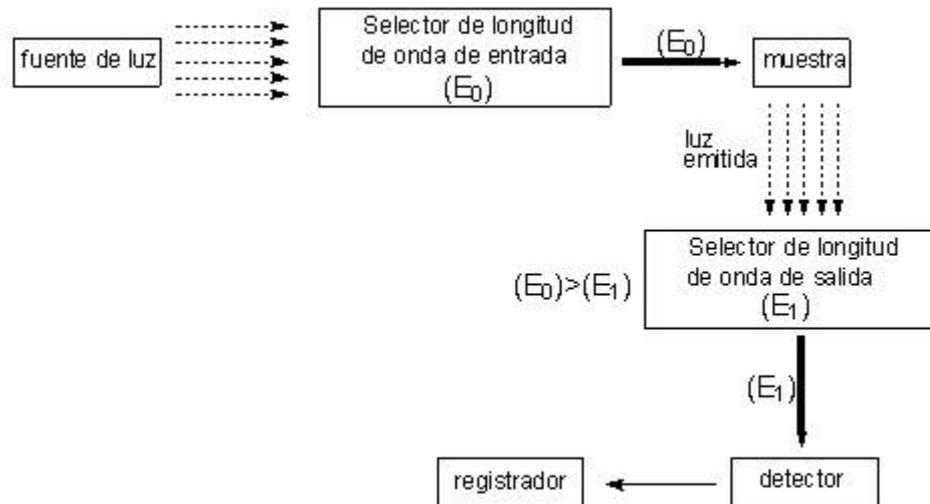
La espectroscopía de fluorescencia es un tipo de espectroscopia electromagnética que analiza la fluorescencia de una muestra. Se utiliza un haz de luz, por lo general luz ultravioleta, que excita los electrones de las moléculas de ciertos compuestos y provoca que emitan luz de una menor energía, generalmente luz visible (aunque no necesariamente).

La espectrometría de fluorescencia se refiere principalmente a estados vibracionales y electrónicos. En general, las especies objeto de examen tendrán un estado electrónico basal (un estado de baja energía) de interés, y un estado electrónico excitado de mayor energía. Dentro de cada uno de estos estados electrónicos hay diferentes estados vibracionales. En la espectroscopia de fluorescencia, primero se excita la muestra mediante la absorción de un fotón de luz, desde su estado electrónico basal a uno de los distintos estados vibracionales del estado electrónico excitado. Las colisiones con otras moléculas causan que la molécula excitada pierda energía vibracional hasta que alcanza el estado vibracional más bajo del estado electrónico excitado.

La molécula desciende luego a uno de los distintos niveles de vibración del estado electrónico basal, emitiendo un fotón en el proceso. Como las moléculas pueden caer a cualquiera de los diferentes niveles de vibración en el estado basal, los fotones emitidos tendrán diferentes energías y, por lo tanto, frecuencias. Así pues, mediante el análisis de las diferentes frecuencias de luz emitida por espectrometría de fluorescencia, junto con sus intensidades relativas, se puede determinar la estructura de los diferentes niveles de vibración.

En un experimento típico, se miden las diferentes frecuencias de luz fluorescente emitida por una muestra, manteniendo la luz de excitación a una longitud de onda constante. A esto se le llama espectro de emisión.

La fluorescencia de rayos X (FRX) tiene como finalidad principal el análisis químico elemental, tanto cualitativo como cuantitativo, de los elementos comprendidos entre el flúor (F) y el uranio (U) de muestras sólidas (filtros, metales, rocas, muestras en polvo, tejidos, etc. [58].



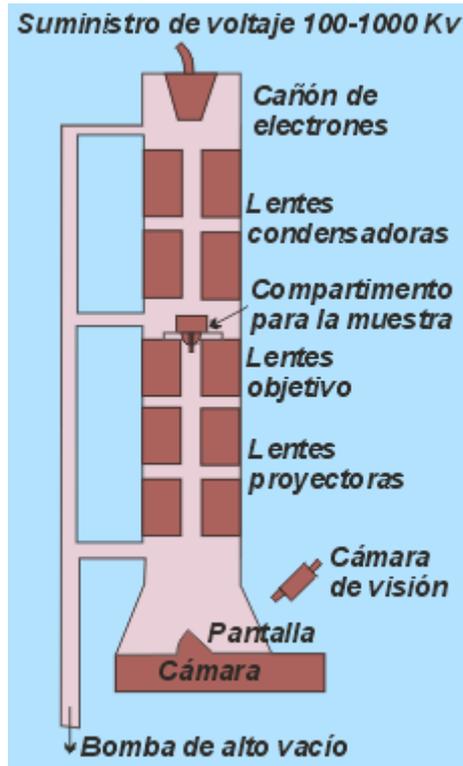
**Figura 1.24: Esquema de un equipo de medición de fluorescencia**

### 1.6.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos, que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado, colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una disposición entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final sobre una CCD (sensor que recoge la luz y la convierte en señal eléctrica) que puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes.

La imagen del TEM tal como se ha descrito ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina.

Además, si la muestra es cristalina, es decir, hay una estructura de planos periódica, puede ocurrir que varias familias de esos planos cumplan la ley de Bragg y difracten de forma coherente la onda electrónica incidente. Esto da lugar a un diagrama de difracción, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central (electrones transmitidos no desviados) que nos aportan información sobre la orientación y estructura de los cristales presentes [59].



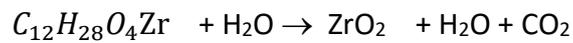
**Figura 1.25: Esquema de un microscopio de Transmisión Electrónica**

## CAPÍTULO 2 Trabajo Experimental

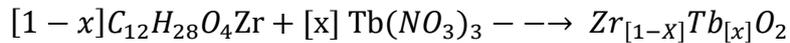
### 2.1 Síntesis de $Zr_{1-x}Tb_xO_2$ para $x=0.03, 0.06$ y $0.09$ M por el método de sol-gel.

Se utilizaron como precursores el isopropóxido de zirconio ( $C_{12}H_{28}O_4Zr$ ), el nitrato de terbio ( $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ), y metoxi etanol ( $C_3H_8O_2$ ).

La reacción química propuesta para la muestra sin dopar es:

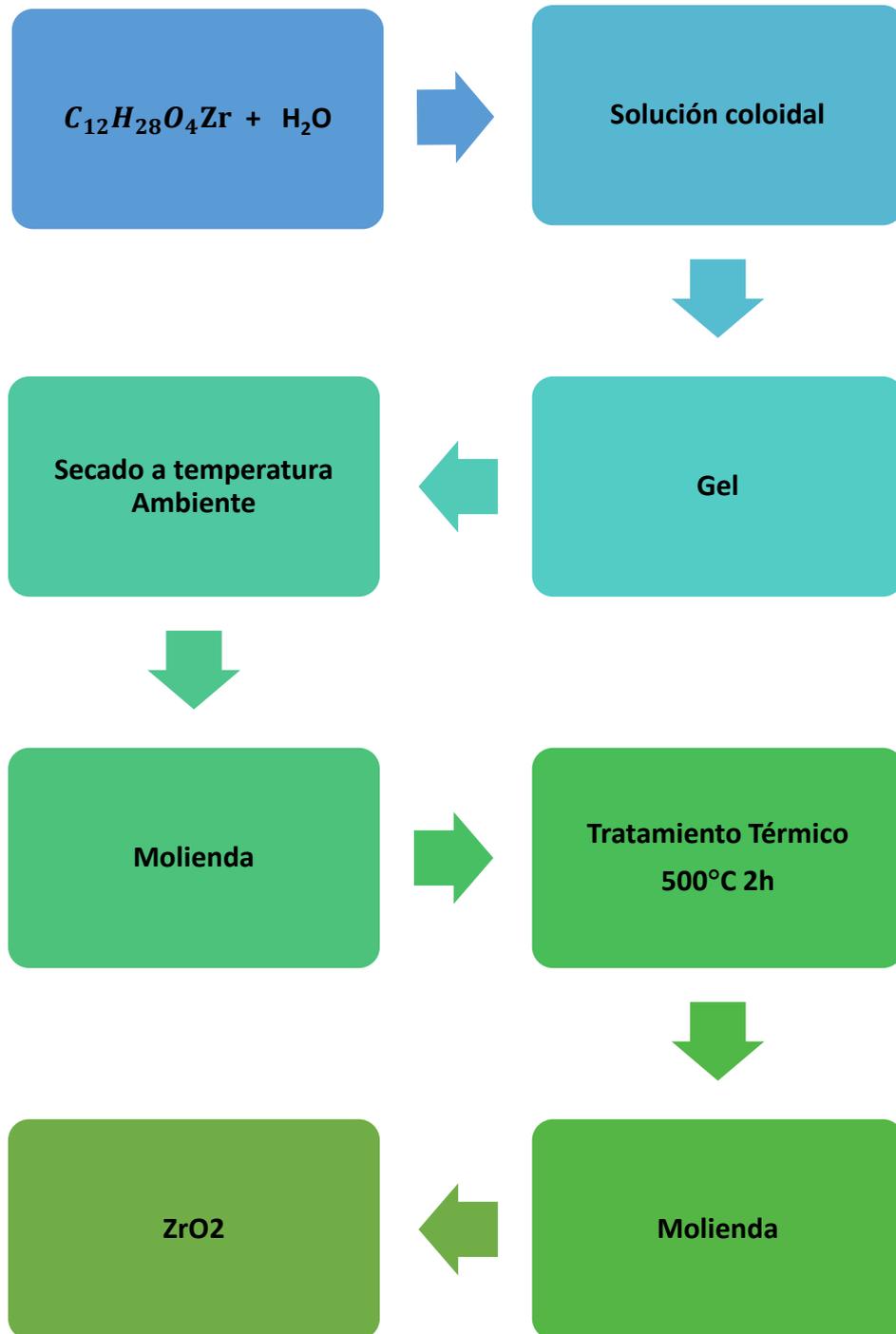


La reacción química para las muestras dopadas es:



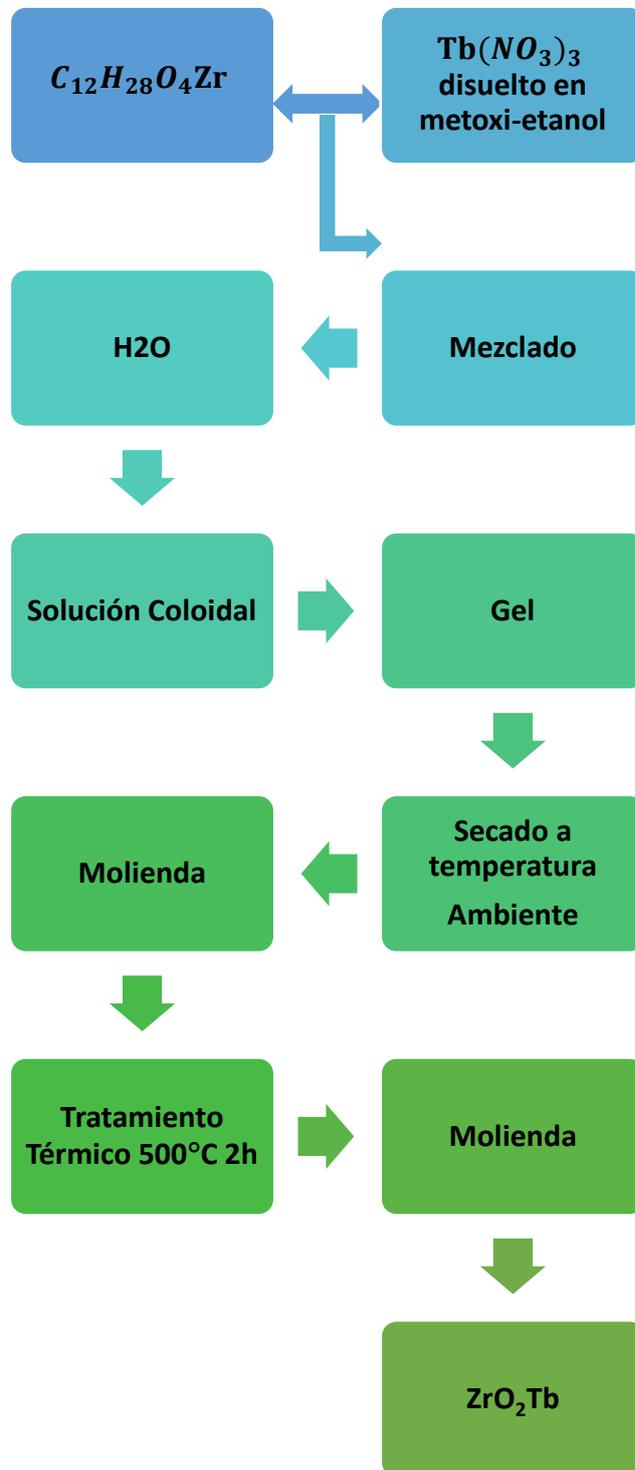
Para todos los casos se hicieron los cálculos estequiométricos y se pesó la cantidad adecuada de reactivos para obtener 2 g de producto (Anexo1)

La figura 2.1 muestra el diagrama de flujo para la síntesis de la muestra sin dopar.



*Figura 2.1: Metodología de síntesis sol-gel para el Zr O<sub>2</sub> puro.*

La figura 2.2 muestra el diagrama de flujo para las muestras dopadas



**Figura 2.2: Metodología de síntesis sol-gel para el Zr O<sub>2</sub> dopado con Tb<sup>3+</sup>.**

A continuación, se enuncia la lista de materiales utilizados durante la experimentación:

**Tabla 2: Lista de materiales**

EQUIPOS	MATERIALES	VIDRIERIA	REACTIVOS
Difractómetro de Rayos-X marca Siemens, Modelo D5000		4 vasos de precipitado de 100 mililitros	Propóxido de zirconio al 70% en solución 1-propanol
Microscopio electrónico de Transmisión TEM JEOL FasTem 2010	Mortero de ágata con pistilo	1 probeta de 25 mL	Nitrato de Terbio (III)
Espectrofotómetro de Fluorescencia marca Hitachi modelo F7000	Espátula		2-Metoxietanol
Mufla	4 crisoles de porcelana		
Balanza Analítica			

Los patrones de difracción y los espectros de excitación y emisión de las muestras se obtuvieron del difractómetro de rayos X y del espectrómetro de fluorescencia los cuales se encuentran en el Laboratorio de materiales cerámicos de la FESC Campo 1, las imágenes de microscopía electrónica de transmisión se obtuvieron del Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM, mediante el pago correspondiente.

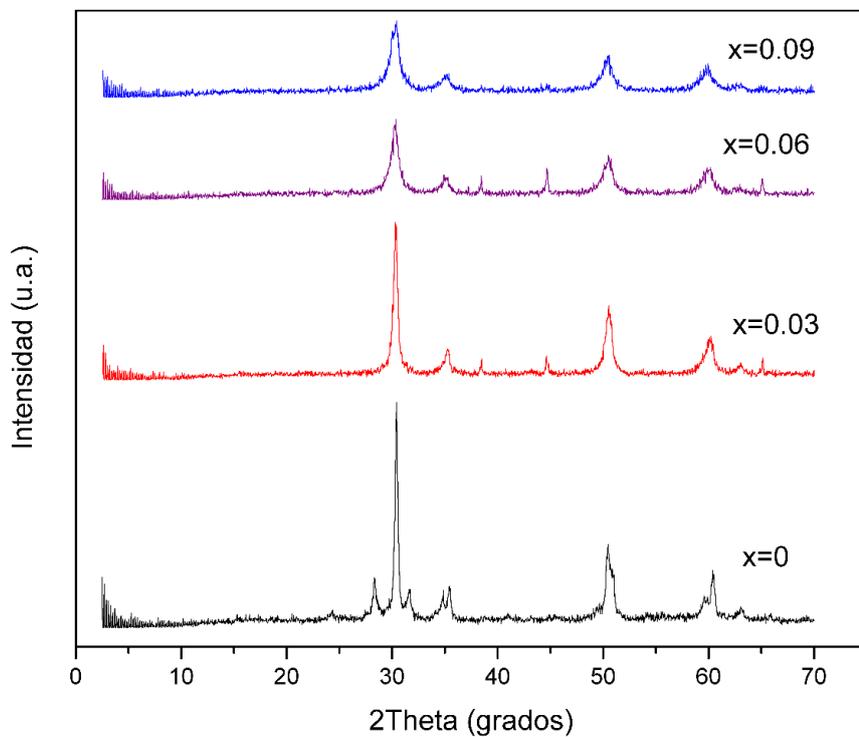
## CAPÍTULO 3 Resultados y Discusión

Se presentan los resultados del sistema  $Zr_{1-x}Tb_xO_2$  para  $x= 0, 0.03, 0.06$  y  $0.09$  preparado mediante el método de sol-gel.

### 3.1 Patrones de difracción

Se hicieron tratamientos térmicos de  $500-1000^{\circ}C$  por 2 horas cada temperatura con la finalidad de observar si existen transiciones de fase cristalina.

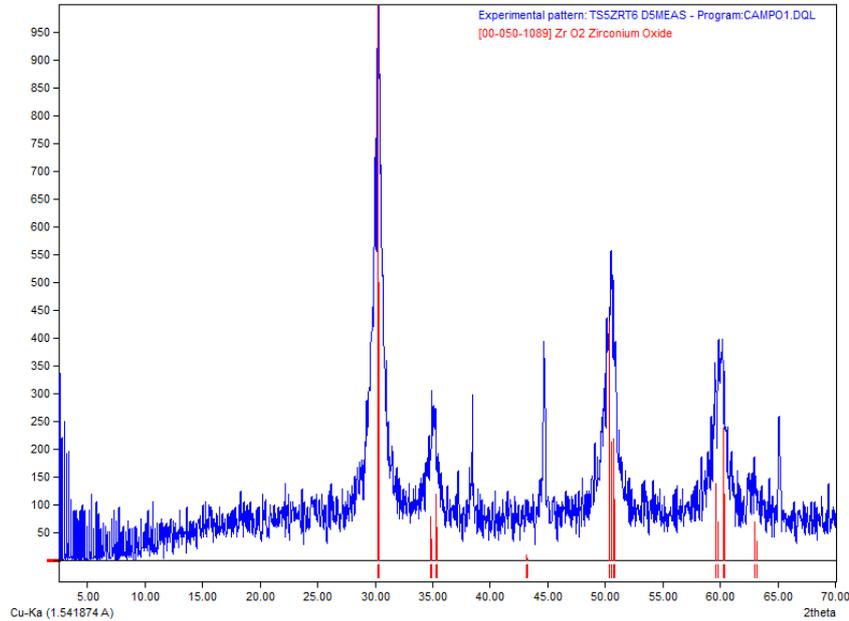
La figura 3.1 muestra los difractogramas de las muestras llevadas a  $500^{\circ}C$ .



**Figura 3.1: Patrones de difracción de las muestras  $Zr_{1-x}Tb_xO_2$  para  $x= 0, 0.03, 0.06$  y  $0.09$  llevadas a  $500^{\circ}C$  por 2 horas.**

Se observa que los patrones de difracción de las muestras dopadas con el ion  $Tb^{3+}$  son muy similares y diferentes al patrón de difracción que presenta la muestra sin dopar.

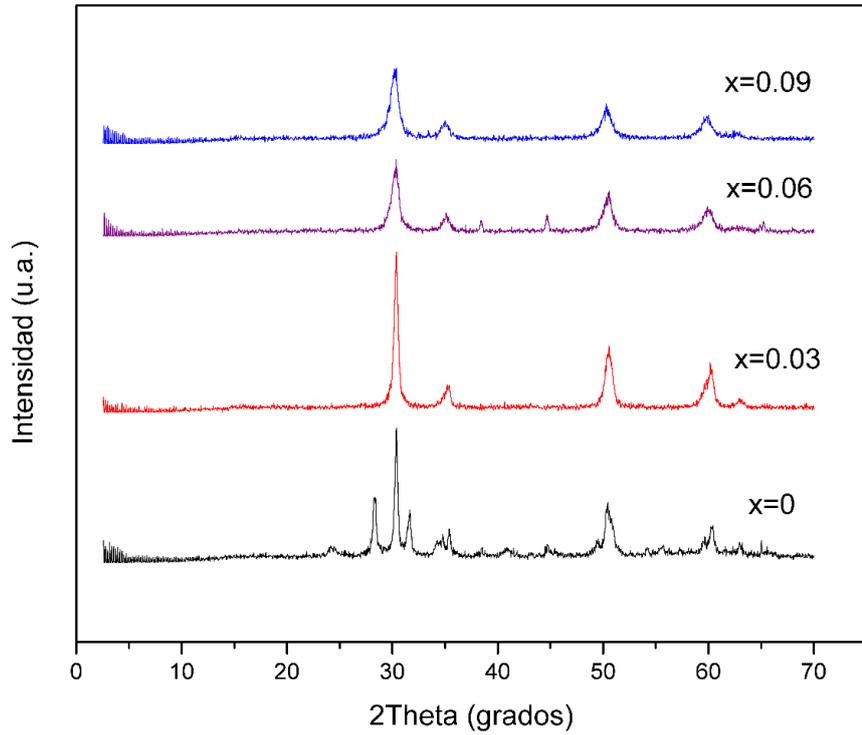
La figura 3.2 muestra la identificación de la muestra  $Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_2$  llevada a  $500^\circ C$  por 2 horas.



**Figura: 3.2 Identificación de la muestra  $Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_2$  llevada a  $500^\circ C$  por 2 horas.**

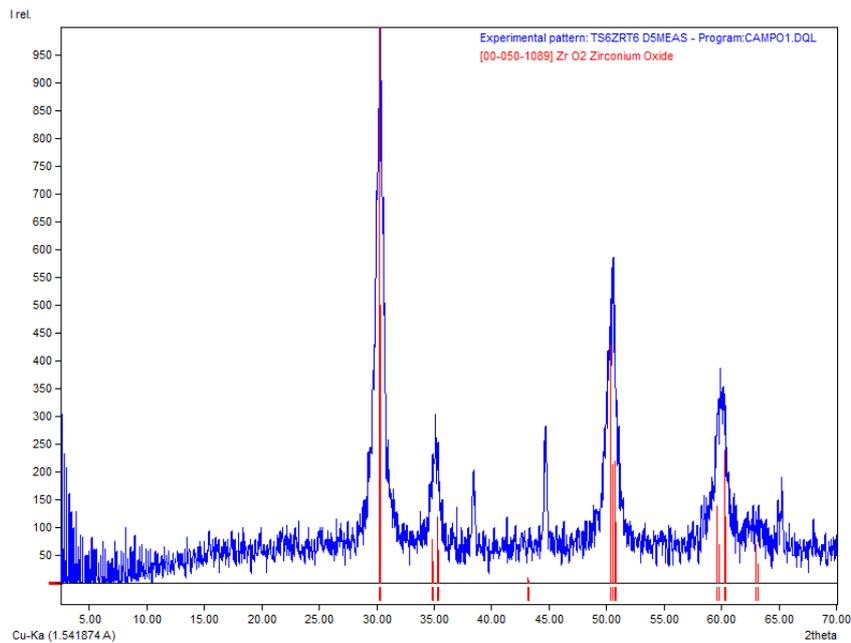
Se identifica el producto con la tarjeta de datos cristalográficos número 00-050-1089 del ICDD [ver Anexo 2] que representa al  $ZrO_2$  con estructura cristalina tetragonal, el grupo espacial es el  $P4_2/nmc$  con parámetros de red  $a=b= 3.5984 \text{ \AA}$  y  $c= 5.152 \text{ \AA}$  y ángulos  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . En esta muestra hay dos picos de difracción ubicados en 36, 44 y 65 grados que no corresponden a la fase cristalina, mismos que no fue posible identificar.

La figura 3.3 muestra los patrones de difracción de las muestras llevadas a  $600^\circ C$  por 2 horas.



**Figura 3.3: Patrones de difracción de las muestras llevadas a 600 °C por 2 horas.**

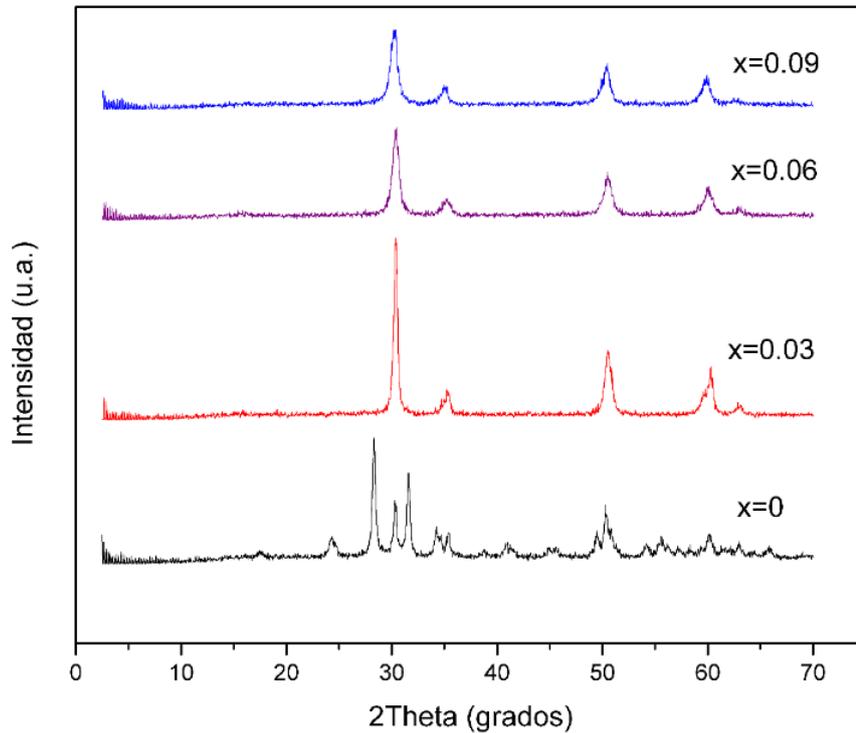
La figura 3.4 muestra la identificación de la muestra  $Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_2$  llevada a 600°C por 2 horas.



**Figura 3.4: Identificación de la muestra  $Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_2$  llevada a 600 °C por 2 horas.**

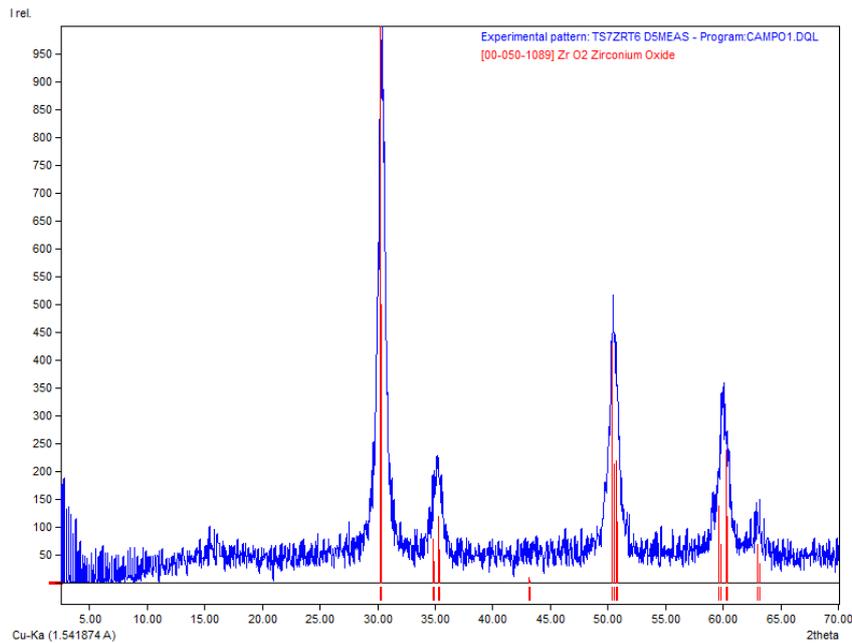
Se identifica el producto con la tarjeta número 00-050-1089 que representa al  $ZrO_2$  con estructura cristalina tetragonal, el grupo espacial es el  $P4_2/nmc$  con parámetros de red  $a=b= 3.5984 \text{ \AA}$  y  $c= 5.152 \text{ \AA}$  y ángulos  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . En esta muestra hay tres picos de difracción ubicados en 36, 44 y 65 grados que no corresponden a la fase cristalina, mismos que no fue posible identificar.

La figura 3.5 muestra los difractogramas de las muestras llevadas a  $700^\circ\text{C}$ .



**Figura 3.5: Patrones de difracción de las muestras llevadas a  $700^\circ\text{C}$  2h.**

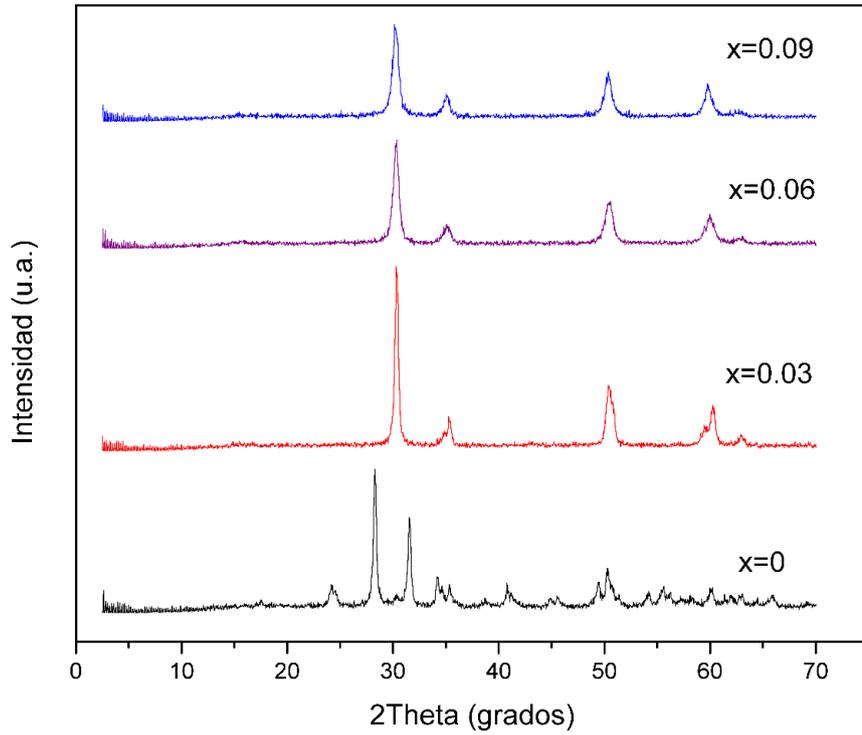
La figura 3.6 muestra la identificación de la muestra  $Zr_{1.94}Tb_{0.06}O_2$  llevada a  $700^\circ\text{C}$  por 2 h.



**Figura 3.6: Identificación de la muestra  $Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_2$  llevada a  $700^\circ\text{C}$  por 2 horas.**

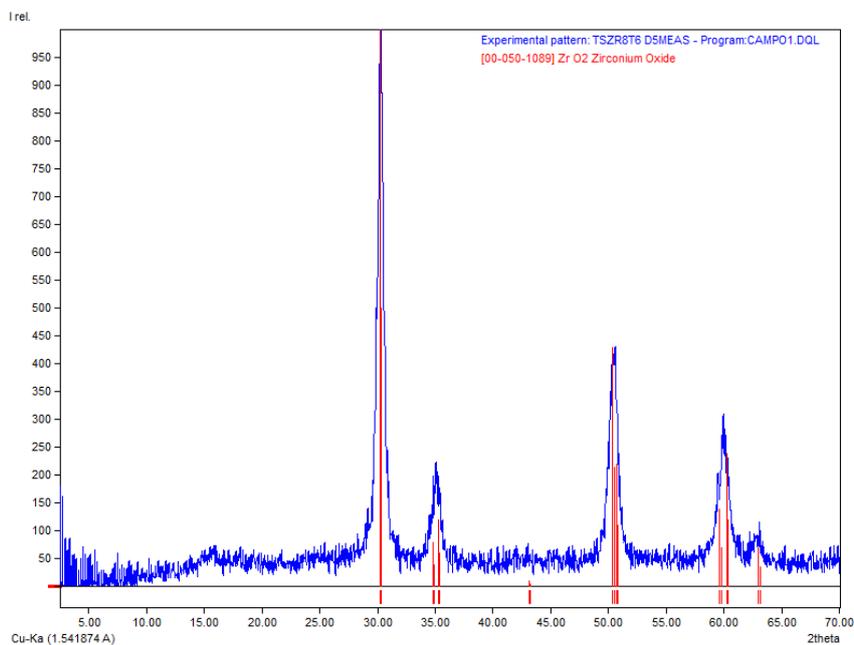
Se identifica el producto con la tarjeta número 00-050-1089 que representa al  $ZrO_2$  con estructura cristalina tetragonal, el grupo espacial es el  $P4_2/nmc$  con parámetros de red  $a=b= 3.5984 \text{ \AA}$  y  $c= 5.152 \text{ \AA}$  y ángulos  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . En esta muestra ya no aparecen los tres picos de difracción ubicados en 36, 44 y 65 grados que no corresponden a la fase cristalina.

La figura 3.7 muestra los patrones de difracción de las muestras llevadas a  $800^\circ\text{C}$  por 2 horas.



**Fig.3.7 Patrones de difracción de las muestras llevadas a 800 °C por 2 horas.**

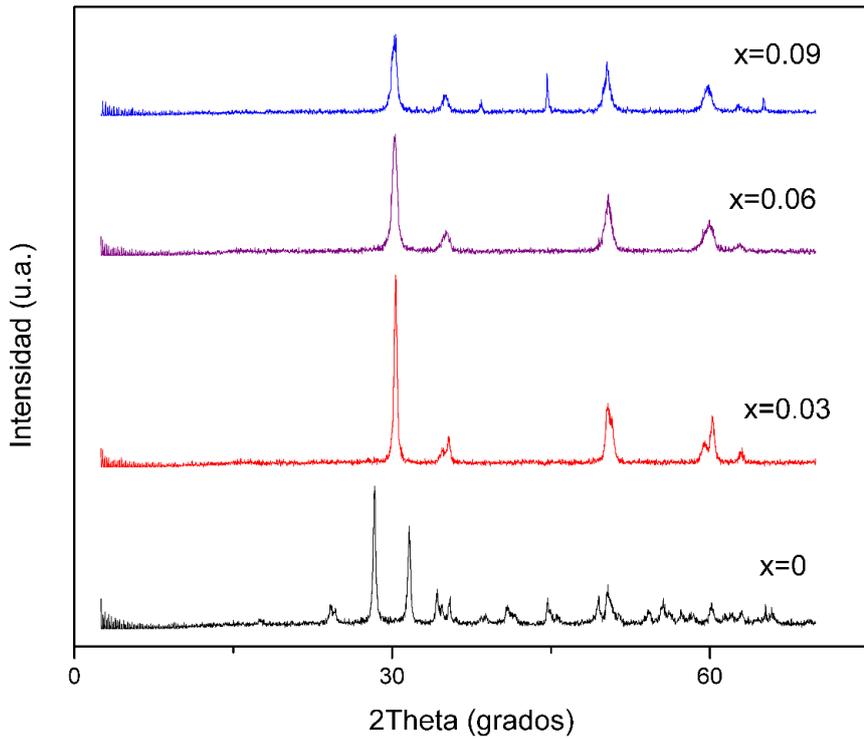
La figura 3.8 muestra la identificación de la muestra  $Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_2$  llevada a 800°C por 2 horas.



**Fig.3.8 Identificación de la muestra  $Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_2$  llevada a 800 °C por 2 horas.**

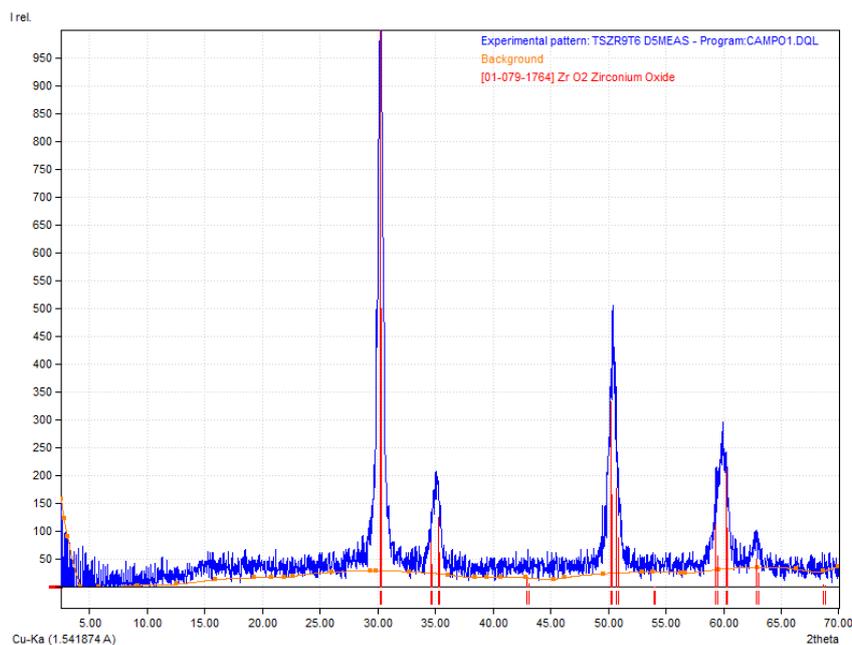
Se identifica el producto con la tarjeta número 00-050-1089 que representa al  $ZrO_2$  con estructura cristalina tetragonal, el grupo espacial es el  $P4_2/nmc$  con parámetros de red  $a=b= 3.5984 \text{ \AA}$  y  $c= 5.152 \text{ \AA}$  y ángulos  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ .

La figura 3.9 muestra los difractogramas de las muestras llevadas a  $900^\circ\text{C}$ .



**Figura 3.9: Patrones de difracción de las muestras llevadas a  $900^\circ\text{C}$  por 2 horas**

La figura 3.10 muestra la identificación de la muestra  $Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_2$  llevada a  $900^\circ\text{C}$  por 2 horas.

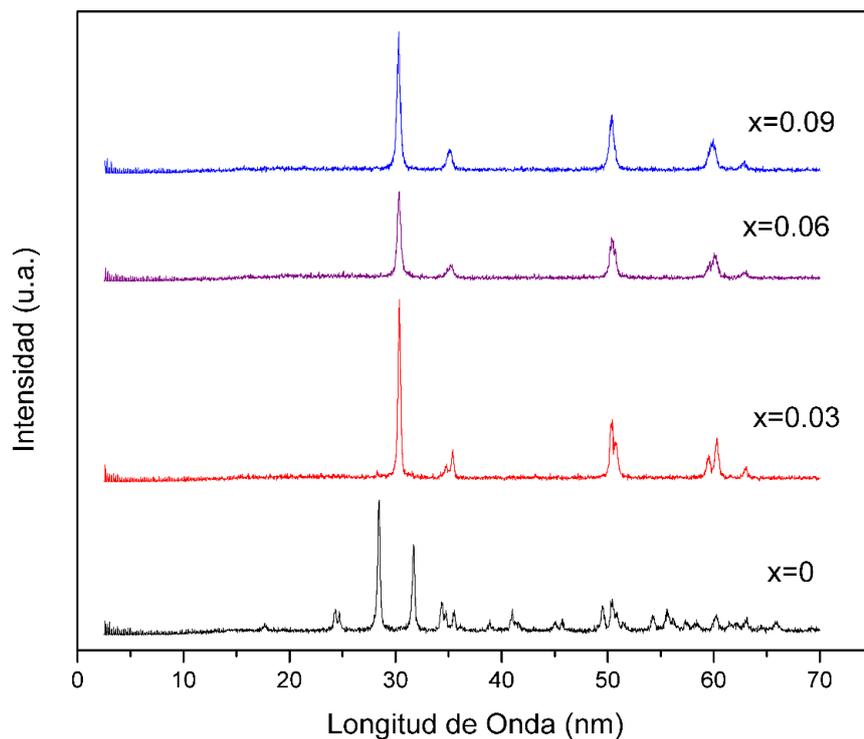


**Figura 3.10: Identificación de la muestra  $Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_2$  llevada a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas.**

Se identifica el producto con la tarjeta número 01-079-1764 como  $ZrO_2$  con estructura cristalina tetragonal, el grupo espacial que la representa es el  $P4_2/nmc$  con parámetros de red  $a=b= 3.5958\text{ \AA}$  y  $c=5.1844\text{ \AA}$  y ángulos  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ .

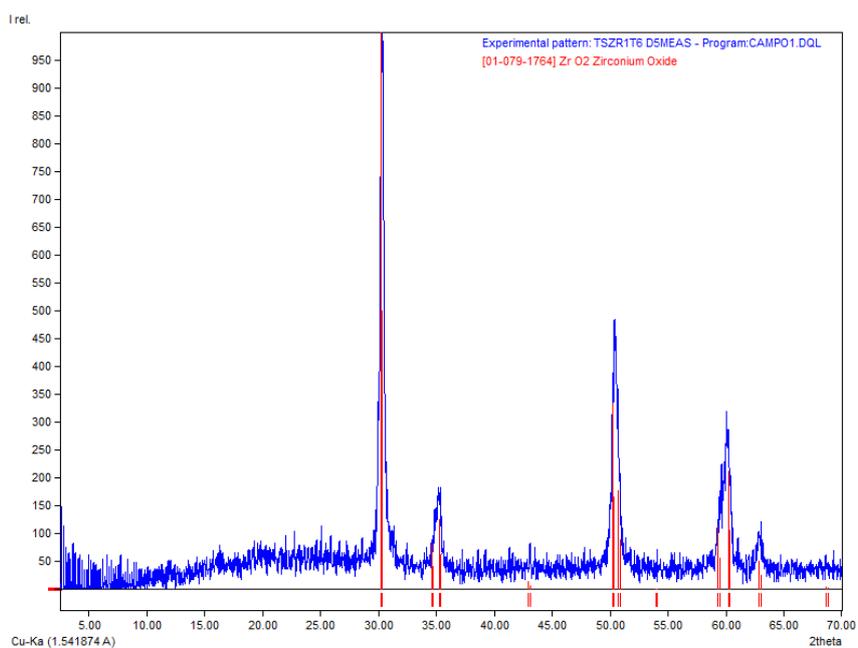
A esta temperatura se registra un cambio de fase cristalina, en donde es el mismo tipo de estructura con diferentes parámetros de red.

La figura 3.11 muestra los patrones de difracción de las muestras llevadas a  $1000^\circ\text{C}$  por 2 horas.



**Figura 3.11: Identificación de la muestra  $Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_2$  llevada a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas.**

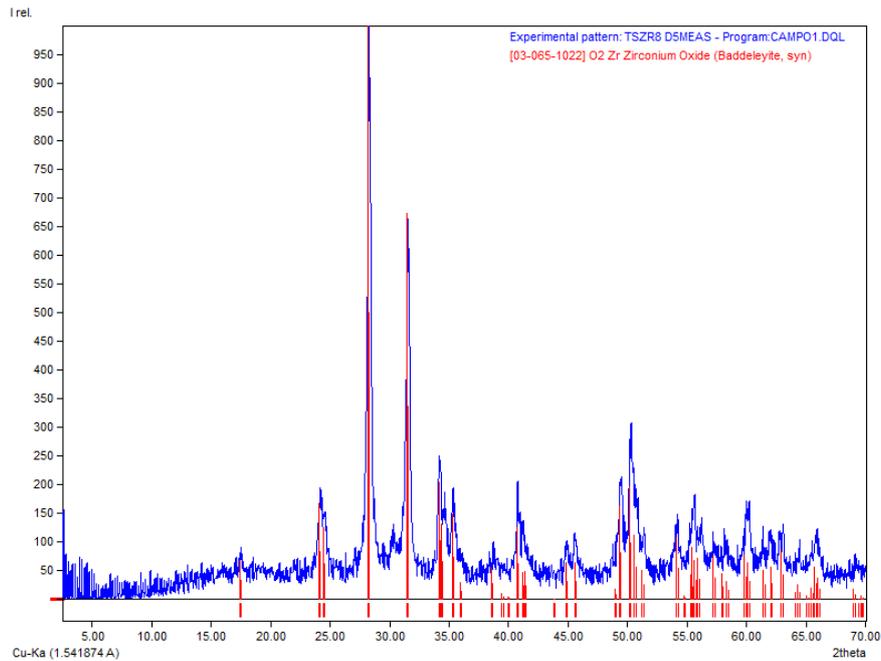
La figura 3.12 muestra la identificación de la muestra  $Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_2$  llevada a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas.



**Figura 3.12: Identificación de la muestra  $Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_2$  llevada a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas.**

Se identifica el producto con la tarjeta número 01-079-1764 como  $ZrO_2$  con estructura cristalina tetragonal, el grupo espacial que la representa es el  $P4_2/nmc$  con parámetros de red  $a=b= 3.5958 \text{ \AA}$  y  $c=5.1844 \text{ \AA}$  y ángulos  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ .

La figura 3.13 muestra la identificación de la muestra  $ZrO_2$  llevada a  $800^\circ\text{C}$  por 2h.



**Figura 3.13: identificación de la muestra  $ZrO_2$  llevada a  $800^\circ\text{C}$  por 2 horas.**

Las muestras sin dopar presentan un comportamiento diferente a las muestras dopadas, desde la temperatura de  $500^\circ\text{C}$  hasta la de  $1000^\circ\text{C}$  se forma el  $ZrO_2$  con estructura cristalina monoclinica, conocida como badeleyita. La muestra llevada a  $800^\circ\text{C}$  se identifica con la tarjeta número 03-065-1022 como  $ZrO_2$  con estructura monoclinica, el grupo espacial que la representa es el  $P21/c$ , con parámetros de red de  $a= 5.1459 \text{ \AA}$ ,  $b= 5.2115 \text{ \AA}$  y  $c = 5.3128 \text{ \AA}$ . Es bien conocido que cuando se quiere obtener zirconia cúbica o tetragonal solo es posible dopando la zirconia con otros metales, como  $Y^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  o  $Ca^{2+}$  [29].

### Tamaños de Partícula

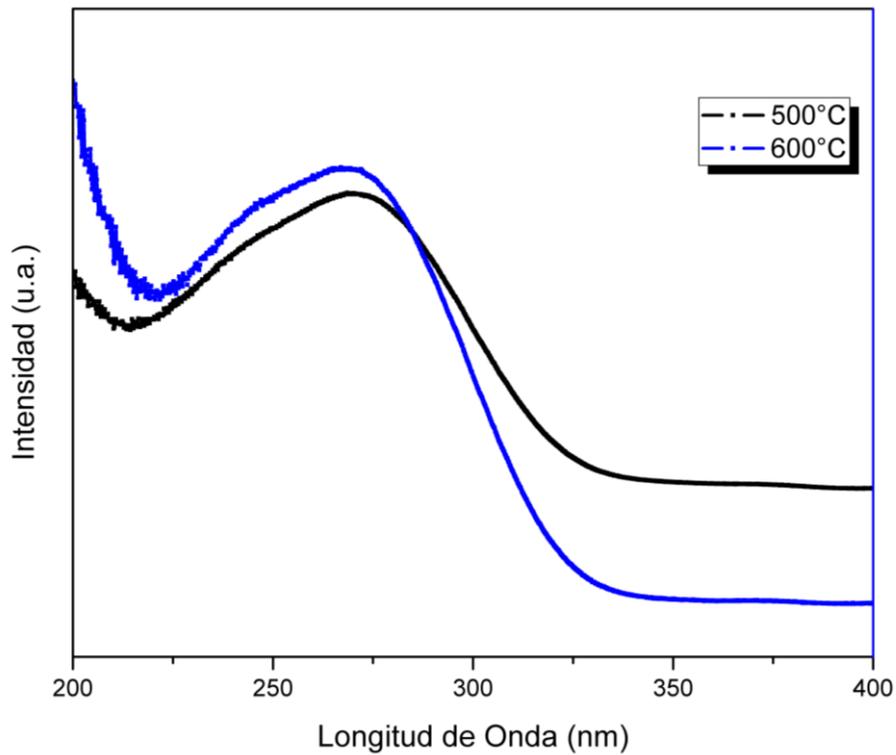
La tabla 3.1 muestra los tamaños de cristalito de las muestras a las diferentes temperaturas, calculados mediante la ecuación de Scherrer utilizando el software X Powder.

**Tabla 3.1: Tamaños de cristalito**

Sistema	Temperatura de calcinación (°C)	Tamaño de partícula (nm)
ZrO <sub>2</sub>	500°C	14.0
Zr <sub>0.97</sub> Tb <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub>		14.0
Zr <sub>0.94</sub> Tb <sub>0.06</sub> O <sub>2</sub>		8.0
Zr <sub>0.91</sub> Tb <sub>0.09</sub> O <sub>2</sub>		7.0
ZrO <sub>2</sub>	600°C	11.0
Zr <sub>0.97</sub> Tb <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub>		15.0
Zr <sub>0.94</sub> Tb <sub>0.06</sub> O <sub>2</sub>		10.0
Zr <sub>0.91</sub> Tb <sub>0.09</sub> O <sub>2</sub>		9.0
ZrO <sub>2</sub>	700°C	10.0
Zr <sub>0.97</sub> Tb <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub>		16.0
Zr <sub>0.94</sub> Tb <sub>0.06</sub> O <sub>2</sub>		10.0
Zr <sub>0.91</sub> Tb <sub>0.09</sub> O <sub>2</sub>		10.0
ZrO <sub>2</sub>	800°C	13.0
Zr <sub>0.97</sub> Tb <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub>		16.0
Zr <sub>0.94</sub> Tb <sub>0.06</sub> O <sub>2</sub>		11.0
Zr <sub>0.91</sub> Tb <sub>0.09</sub> O <sub>2</sub>		13.0
ZrO <sub>2</sub>	900°C	15.0
Zr <sub>0.97</sub> Tb <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub>		17.0
Zr <sub>0.94</sub> Tb <sub>0.06</sub> O <sub>2</sub>		9.0
Zr <sub>0.91</sub> Tb <sub>0.09</sub> O <sub>2</sub>		15.0
ZrO <sub>2</sub>	1000°C	15.0
Zr <sub>0.97</sub> Tb <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub>		22.0
Zr <sub>0.94</sub> Tb <sub>0.06</sub> O <sub>2</sub>		17.0
Zr <sub>0.91</sub> Tb <sub>0.09</sub> O <sub>2</sub>		19.0

### 3.2 Espectros de excitación

La figura 3.14 muestra los espectros de excitación de la muestra  $Zr_{0.01}Tb_{0.09}O_2$  a las temperaturas de 500 y 600 °C.

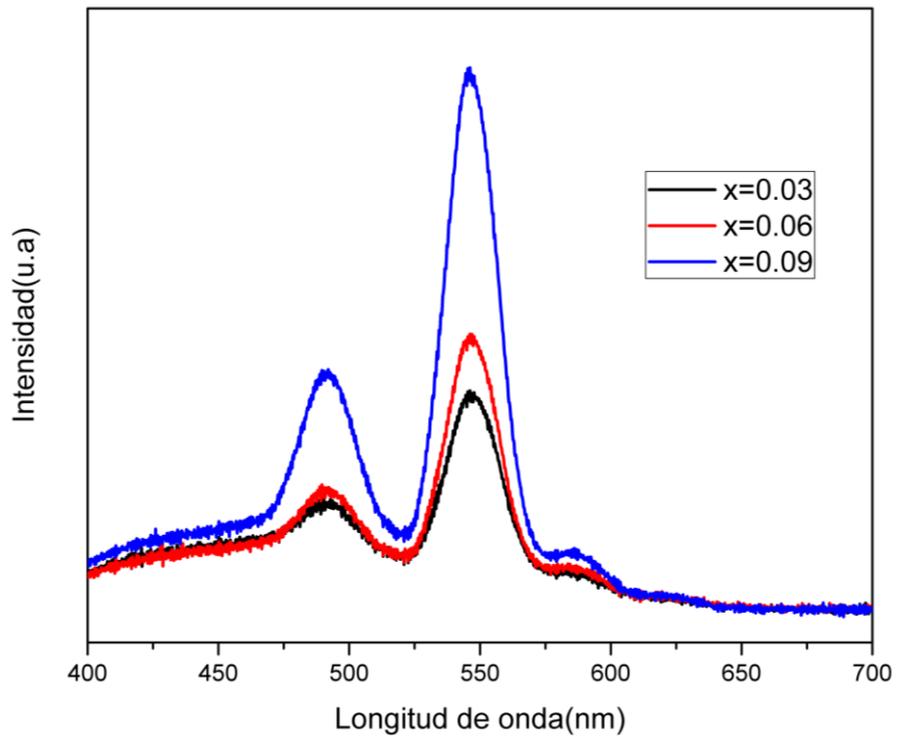


**Figura 3.14:** Espectros de excitación de la muestra  $Zr_{0.01}Tb_{0.09}O_2$  a las temperaturas de 500 y 600 °C.

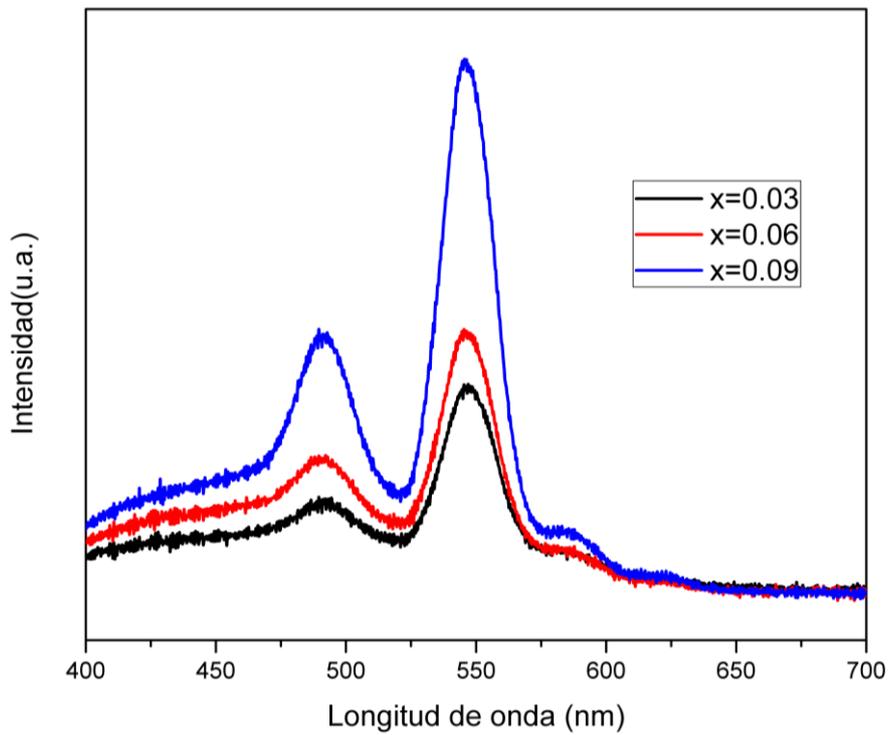
Se observa una banda de excitación (absorción) centrada en 265 nm, que corresponde a una transición de transferencia de carga del ion  $O^{2-}$  al ion  $Zr^{4+}$ .

### 3.3 Espectros de Emisión

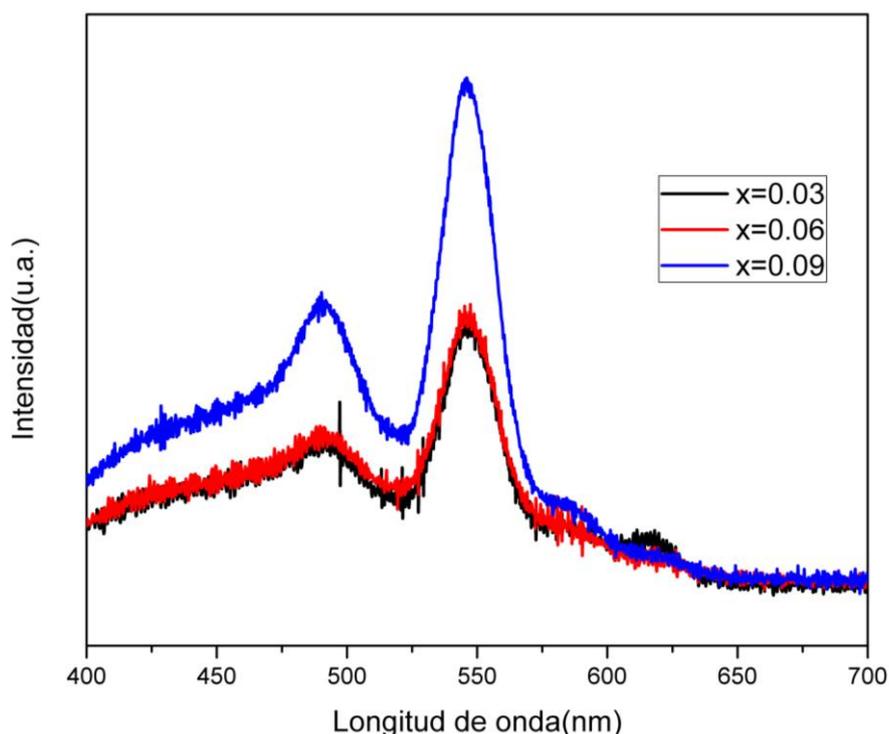
Las figuras 3.15, 3.16 y 3.17 muestran los espectros de emisión de las muestras llevadas a 500, 600 y 700°C, bajo una longitud de onda de excitación de 265 nm.



**Figura 3.15:** Espectros de emisión de las muestras llevadas a 500 °C bajo una longitud de onda de excitación de 265 nm.



**Figura 3.16:** Espectros de emisión de las muestras llevadas a 600 °C bajo una longitud de onda de excitación de 265 nm.



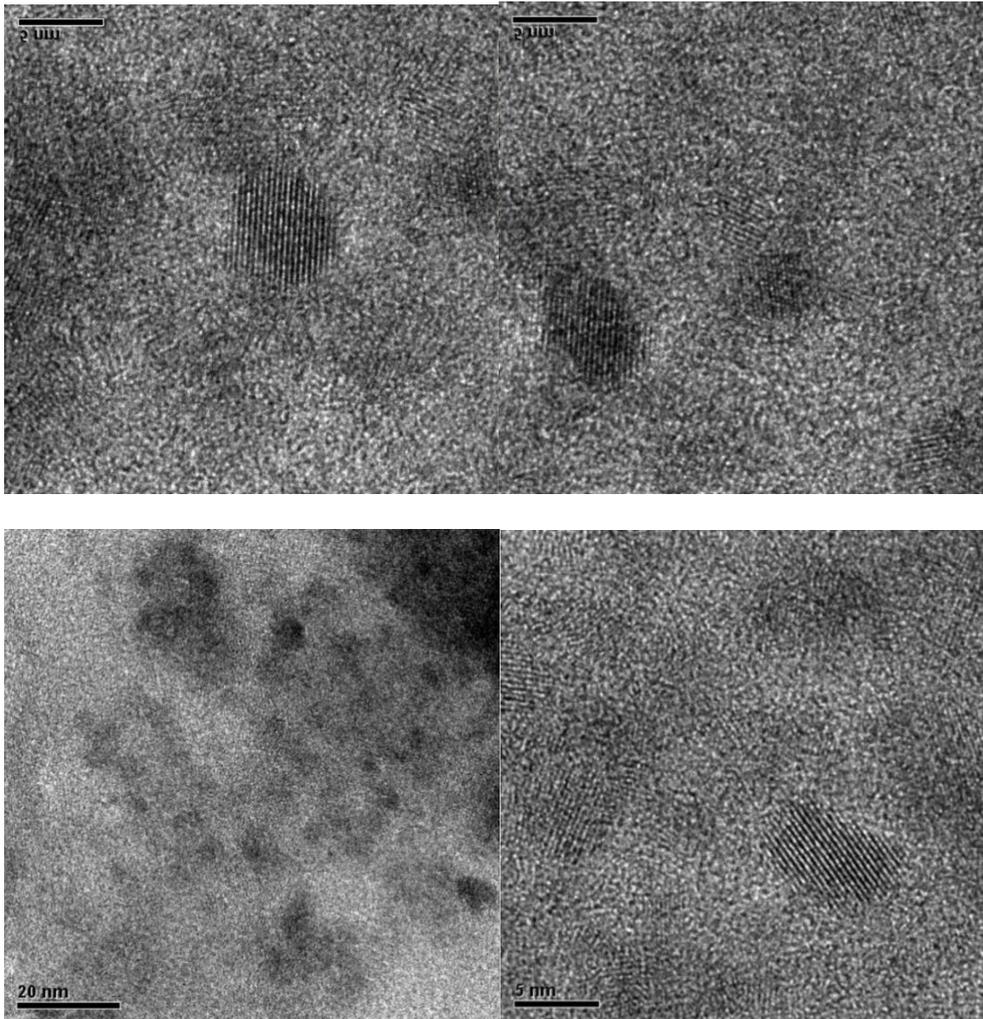
**Figura 3.17: Espectros de emisión de las muestras llevadas a 700 °C bajo una longitud de onda de excitación de 265 nm.**

En todos los espectros se observan tres bandas de emisión, centradas en 480, 548 y 585 nm que corresponden a transiciones electrónicas del ion  $Tb^{3+}$ . La banda centrada en 480 nm se asigna a la transición  $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ ; la banda centrada en 548 nm se asigna a la transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , y la banda centrada en 585 nm se asigna a la transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$

La banda más intensa es la ubicada en 548 nm la cual es una emisión de color verde. De las tres muestras dopadas la que presenta mayor intensidad de emisión es la muestra con  $x = 0.09$  o sea la muestra  $Zr_{0.01}Tb_{0.09}O_2$

### 3.4 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión

La figura 3.18 muestra imágenes de microscopía electrónica de transmisión de la muestra  $Zr_{0.91}Tb_{0.09}O_2$  llevada a 500°C.



**Figura 3.18:** Imágenes de TEM de la muestra  $Zr_{0.91}Tb_{0.09}O_2$  llevada a 500 °C.

Se observan nanopartículas de forma aproximadamente esféricas de diámetro entre 5-20 nm, que coincide con el tamaño calculado mediante la ecuación de Scherrer de datos de difracción.

#### **Tabla general de resultados**

La tabla 3.2 muestra los resultados de manera general de todos los sistemas estudiados en el presente trabajo.

**Tabla 3.2: Tabla general de resultados**

Temperatura de calcinación (°C)	Muestras identificadas	Estructura cristalina	Grupo espacial	Parámetros de red	Longitud de onda de excitación (nm)	Longitud de onda de emisión (nm)
500	Zr <sub>0.97</sub> Tb <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub> Zr <sub>0.94</sub> Tb <sub>0.06</sub> O <sub>2</sub> Zr <sub>0.91</sub> Tb <sub>0.09</sub> O <sub>2</sub>	Tetragonal	P42/nmc	a=3.5984 Å b=3.5984 Å c= 5.152 Å	265	548
600	Zr <sub>0.97</sub> Tb <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub> Zr <sub>0.94</sub> Tb <sub>0.06</sub> O <sub>2</sub> Zr <sub>0.91</sub> Tb <sub>0.09</sub> O <sub>2</sub>	Tetragonal	P42/nmc	a=3.5984 Å b=3.5984 Å c= 5.152 Å	265	548
700	Zr <sub>0.97</sub> Tb <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub> Zr <sub>0.94</sub> Tb <sub>0.06</sub> O <sub>2</sub> Zr <sub>0.91</sub> Tb <sub>0.09</sub> O <sub>2</sub>	Tetragonal	P42/nmc	a=3.5984 Å b=3.5984 Å c= 5.152 Å	265	548
800	Zr O <sub>2</sub>	Monoclínica	P21/c	a=5.1459 Å b=5.2115 Å c=5.3128 Å	265	548
	Zr <sub>0.97</sub> Tb <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub> Zr <sub>0.94</sub> Tb <sub>0.06</sub> O <sub>2</sub> Zr <sub>0.91</sub> Tb <sub>0.09</sub> O <sub>2</sub>	Tetragonal	P42/nmc	a=3.5984 Å b=3.5984 Å c=5.152 Å	265	548
900	Zr <sub>0.97</sub> Tb <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub> Zr <sub>0.94</sub> Tb <sub>0.06</sub> O <sub>2</sub> Zr <sub>0.91</sub> Tb <sub>0.09</sub> O <sub>2</sub>	Tetragonal	P42/nmc	a=3.5958 Å b=3.5958 Å c= 5.1814 Å	265	548
1000	Zr <sub>0.97</sub> Tb <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub> Zr <sub>0.94</sub> Tb <sub>0.06</sub> O <sub>2</sub> Zr <sub>0.91</sub> Tb <sub>0.09</sub> O <sub>2</sub>	Tetragonal	P42/nmc	a=3.5958 Å b=3.5958 Å c=5.1814 Å	265	548

## CONCLUSIONES

- Mediante el método de sol-gel fue posible obtener el sistema  $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$  en una sola fase cristalina tetragonal para las muestras dopadas y en fase monoclinica para la muestra sin dopar.
- El sistema  $\text{Zr}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_2$  para  $x= 0, 0.03, 0.06$  y  $0.09$  se llevó a temperaturas de 500, 600, 700, 800, 900 y  $1000^\circ\text{C}$ , mostrando que se conserva la fase tetragonal para las muestras dopadas.
- El sistema presenta tamaños de partícula ubicados entre 7 – 20 nm.
- Con el espectro de excitación se determinó que la longitud de onda de excitación del sistema es de 265 nm.
- Los espectros de emisión mostraron tres bandas de emisión que corresponden a transiciones electrónicas del ion  $\text{Tb}^{3+}$  en sitios de coordinación 6, siendo la más intensa la ubicada en 548 nm que corresponde a una emisión de color verde.
- La muestra que presentó mayor intensidad de emisión fue la muestra con 9% en mol de  $\text{Tb}^{3+}$ , es decir la muestra  $\text{Zr}_{0.91}\text{Tb}_{0.09}\text{O}_2$  en todas las temperaturas.
- Estas nanopartículas, podrían ser utilizadas para la fabricación de sensores luminiscentes con aplicaciones biomédicas.

## REFERENCIAS

- [1] Gogotsi, Y. (2006). *Nanomaterials Handbook*. Boca Raton Florida: CRC Press.
- [2] Chander, H. (2005). Development of nanophosphors. *Materials Science and Engineering*, 49, 113-155.
- [3] Eckhardt, H. (2010). *Nanoscience. The Science of the Small in Physics, Engineering, Chemistry, Biology and Medicine*. London New York: Springer.
- [4] Calva, J. L. (2007). *Educación, ciencia, tecnología y competitividad*, Ciudad Universitaria México: Porrúa.
- [5] Hosokawa, M. (Ed.). (2007). *Nanoparticle Technology Handbook*, Amsterdam Holanda: Elsevier.
- [6] Condori, S. B. (2010). NANOFILTROS Nanotecnología para solucionar el problema del agua. *Revista de información tecnología y sociedad*, 1, 84-86.
- [7] Blasse, G. & Grabmainer, B. (1994). *Luminescent Materials*, Berlin: Springer.
- [8] Gaft, M., Reisfeld, R. & Panczer, G. (2005). *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. (2<sup>nd</sup> ed.) Berlin: Springer.
- [9] Cees, R. (2006). *Luminiscence From Theory to Applications*. (1<sup>st</sup> ed.). Alemania: WILEY-VCH.
- [10] Yen, W. & Weber, M. (2004). *INORGANIC PHOSPHORS compositions, preparation and optical properties*. Boca Raton Florida: CRC Press.
- [11] Kitai, A. (2008). *Luminescent Materials and Applications*, Ontario. Canada: Wiley
- [12] Sáenz, C. & Nevárez, G. (2010). La bioluminiscencia de microorganismos marinos y su potencial biotecnológico. *Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila*, 2(3), 1-7.
- [13] Henderson, B. & Imbusch, G. (1989). *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. New York, United States: Oxford.

- [14] Cabriaes, R. (2004). Luminiscencia en polimeros semiconductores. *Ingeniería de Materiales*, 8 (23), 12-16.
- [15] Collins, J. (2006). *Luminescence spectroscopy of solids: localized systems*. In: Di Bartolo B., Forte O. (eds) *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, Dordrecht: Springer
- [16] Ter-Mikirtychev, V. (2014). *Fundamentals of Fiber Lasers and Fiber Amplifiers*. Suiza: Springer.
- [17] Burns, R. G. (1993). *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*. Reino Unido: Cambridge University Press.
- [18] Shriver, D. F., (Ed.). (2004). *Química Inorgánica*. Barcelona España: Reverté.
- [19] Kaminskii, A. (1990). *Laser Crystals: Their Physics and Properties (2<sup>nd</sup>ed.)*. New York, USA: Springer.
- [20] Weber, M. (1979). Rare Earth Lasers. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 4, 275-315.
- [21] Hänninen, P. & Härmä, H. (2011). *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*. New York, USA: Springer.
- [22] Lowe, J. & Peterson, K. (2006). *Quantum Chemistry 3rd ed*. California, USA: Elsevier Academic Press.
- [23] Yen, W., Shionoya, S. & Yamamoto, H. (2007). *Fundamentals of Phosphors*. Florida, USA: CRC Press.
- [24] Di Bartolo, B. & Forte, O. (2006). *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*. Boston, USA: Springer.
- [25] Sabbatini, N., Guardigli, M. & Lehn, J. (1993). Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. *Coordination Chemistry Reviews*, 123, 201-228.
- [26] Dewar, M. & Dougherty, R. (1980). *Teoría de las perturbaciones de los orbitales moleculares (PMO) en Química orgánica*. Nueva York, USA: Reverté.

- [27] Carnall, W. (1979). Chapter 24. The Absorption and Fluorescence Spectra of Rare Earth Ions in Solution. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 3, 171-208.
- [28] Wybourne, B. & Smentek, L. (2007). *Optical Spectroscopy of Lanthanides: Magnetic and Hyperfine Interactions*. Florida, USA: CRC Press.
- [29] Eliseeva, S. & Bunzli J. (2010). Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. *Chemical Society Reviews*, 39, 189-227
- [30] Görrler-Walrand, C. & Binnemans, K. (1998). Chapter 167 Spectral Intensities of f-f Transitions. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 25, 101-264.
- [31] Demtröder, W. (2010). *Atoms, Molecules and Photons: An Introduction to Atomic-, Molecular- and Quantum-Physics (2nd ed.)*. New York, USA: Springer.
- [32] Lakowicz, J. (2006). *Principles of Fluorescence Spectroscopy (3rd ed.)*. New York, USA: Springer.
- [33] Gray, H. (2003), *Principios básicos de química*, España: Reverté.
- [34] Cotton, S., (2006), *Lanthanide and Actinide Chemistry*, England: Wiley.
- [35] Smith F. (2006). *Fundamentos de Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. México: Mc Graw Hill
- [36] West R., A. (2014). *Solid State Chemistry and its Applications Second Edition Student Edition*. New Delhi, India: WILEY.
- [37] Kalpakjian, S., & Schmid, S. (2002). *Manufactura Ingeniería y Tecnología*. México: PEARSON EDUCACIÓN.
- [38] Lee, W. E. (1994). *Ceramic Microstructures*. London: CHAPMAN & HALL.
- [39] Manicone, P., Rosi, P., & Raffaelli, L. (2007). An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications. *Journal of Dentistry*, 35(11), 819-826.
- [40] Denry, I., & Kelly, J. (2008). State of the art of zirconia for dental applications. *Dental Materials*, 24 (3), 299-307.

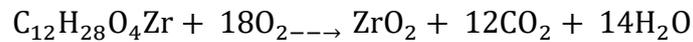
- [41] Piconi, C. & Maccauro, G. (1999). Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*, 20 (1), 1-25.
- [42] Sollazzo, V. (2008). Genetic effect of zirconium oxide coating on osteoblast-like cells. *Journal of Biomedical Materials Research part b*, 84 (2), 550-558.
- [43] Tyagi, B., Kumar M., M., & Vir Jasra, R. (2010). Solvent free synthesis of acetyl salicylic acid over nano-crystalline sulfated zirconia solid acid catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 317, 41-47.
- [44] McCullough, J., & Trueblood, O. (1959). The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO<sub>2</sub>). *Acta Cryst.* 12, 507-5011.
- [45] Teufer, G. (1962). The crystal structure of tetragonal ZrO<sub>2</sub>. *Acta Cryst.* 15, 1187.
- [46] Pierre, A., & Pierre, J. (1985). Structure and Ionic Mobility of Zirconia at High Temperature. *Journal of the American Ceramic Society*, 68, 34-40.
- [47] Howard, C. (1988). Structures of ZrO<sub>2</sub> polymorphs at room temperature by high-resolution neutron powder diffraction. *Acta Cryst., B* 44, 116-120.
- [48] Fernández Osorio A., Ramos Olmos L., Julián C.F. (2014). Black nanocrystalline cubic zirconia: Manganese-stabilized c-ZrO<sub>2</sub> prepared via the sol-gel method. *Materials Chemistry and Physics*, 147, 796-803.
- [49] Palacio Solano, L. (2014). Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en materiales de transición. *Revista Facultad de Ingeniería*, 32, 51-56.
- [50] Schwarz A., J., Contescu, C. & Contescu A. (1995). Methods for Preparation of Catalytic Materials. *Chemical Reviews*, 95, 447-510.
- [51] Cabrera J., Narváes J., & Rodríguez P. (2009). Síntesis de ZrO<sub>2</sub> nanométrico utilizando precipitación controlada. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 47, 20-28.
- [52] Ceballos D., & Rodríguez J. (2010). ZrO<sub>2</sub> Tetragonal Obtenido por el Método de Precipitación Controlada. *DYNA*, 78, 124-233.

- [53] Pabón G., E., Broja O., S., Ordóñez L., J., & Ramírez V. A. (2013). Síntesis y caracterización de óxidos mixtos sílice-titania preparados por método sol-gel t tratamiento térmico. *Revista EIA*, 10, 123-132.
- [54] Barrera, M., Chávez, M., Soto A., Velásquez C., Olvera, L. & Rivera, T. (2004). Síntesis de Óxido de Circonio Amorfo con Características Luminiscentes. *Departamento de Química, Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa*. México D.F, 1-9.
- [55] Viviane, S., Solares, F. & Zacarias R. (2001). Synthesis and characterization of calcia partially stabilized zirconia-hydroxyapatite powders prepared by co-precipitation method. *Ceramics International*, 27, 615-620.
- [56] Yashima, M., Ohtake, K., Kakihana M. & Yoshimura, M. (1994). Zirconia-13 mol % calcia solid solution synthesis by the polymerized complex and coprecipitation routes. *Journal of Materials Science Letters*, 13, 1564-1566.
- [57] Harold, K. & Leroy, A., (1974). *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. New York, USA; John Wiley.
- [58] García, J., Bausá, L. & Jaque, D. (2005). *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Madrid. España: John Wiley.
- [59] Williams, D. & Carter, C. (2009). *Transmission Electron microscopy: A textbook in materials science Vol I*. New York, USA: Press.

## ANEXOS

### Anexo 1: Cálculos Estequiométricos

Para preparar 2 gramos de  $ZrO_2$  sin dopar  $X=0$



**Tabla A 1:** Pesos moleculares de los elementos que componen el sistema de trabajo

Elemento	MM (g/mol)
Zr	91.224
O	15.999

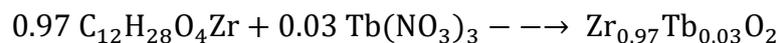
De acuerdo con la tabla A 1, el compuesto  $ZrO_2$  tiene una masa molar de 122.998 g/mol. Por medio de una relación estequiométrica, podemos obtener la cantidad de reactivos necesaria para sintetizar 2 gramos de producto:

$X_{mL} RA C_{12}H_{28}O_4Zr$

$$= 2 \text{ g RP } ZrO_2 \left[ \frac{1 \text{ mol } ZrO_2}{122.998 \text{ g RP } ZrO_2} \right] \left[ \frac{1 \text{ mol } C_{12}H_{28}O_4Zr}{1 \text{ mol } ZrO_2} \right] \left[ \frac{327.58 \text{ g R. P. } C_{12}H_{28}O_4Zr}{1 \text{ mol } C_{12}H_{28}O_4Zr} \right]$$

$$\left[ \frac{1 \text{ mL R. P. } C_{12}H_{28}O_4Zr}{1.058 \text{ g R. P. } C_{12}H_{28}O_4Zr} \right] \left[ \frac{100 \text{ mL RA } C_{12}H_{28}O_4Zr}{70 \text{ mL RP } C_{12}H_{28}O_4Zr} \right] = 7.1922 \text{ mL de RA } C_{12}H_{28}O_4Zr$$

Para preparar 2 g de  $ZrO_2$  dopada con Terbio  $X=0.03M$



**Tabla A 1.1** Peso molecular de compuestos para el sistema  $Zr_{0.97}Tb_{0.03}O_2$

Elemento	MM (g/mol)	Fracción mol	MM (g/mol) a la fracción mol
Zr	91.224	0.97	88.487
Tb	158.93	0.03	4.7679
O	15.999	2	31.998

De acuerdo con la tabla A 1.1, el compuesto  $Zr_{0.97}Tb_{0.03}O_2$  tiene una masa molar de 125.252 g/mol. Por medio de una relación estequiométrica, podemos obtener las cantidades de reactivos necesarias para sintetizar 2 gramos de producto:

**X<sub>mL</sub> RA C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Zr**

$$= 2 \text{ g } Zr_{0.97}Tb_{0.03}O_2 \left[ \frac{1 \text{ mol } Zr_{0.97}Tb_{0.03}O_2}{125.252 \text{ g } Zr_{0.97}Tb_{0.03}O_2} \right] \left[ \frac{0.97 \text{ mol } C_{12}H_{28}O_4Zr}{1 \text{ mol } Zr_{0.97}Tb_{0.03}O_2} \right] \left[ \frac{327.356 \text{ g RP } C_{12}H_{28}O_4Zr}{1 \text{ mol } C_{12}H_{28}O_4Zr} \right]$$

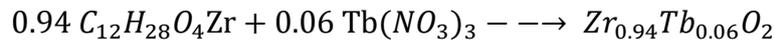
$$\left[ \frac{1 \text{ mL RP } C_{12}H_{28}O_4Zr}{1.058 \text{ g RP } C_{12}H_{28}O_4Zr} \right] \left[ \frac{100 \text{ mL RAC}_{12}H_{28}O_4Zr}{70 \text{ mL RP } C_{12}H_{28}O_4Zr} \right] = \mathbf{6.84 \text{ mL RA } C_{12}H_{28}O_4Zr}$$

**X g Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

$$= 2 \text{ g } Zr_{0.97}Tb_{0.03}O_2 \left[ \frac{1 \text{ mol } Zr_{0.97}Tb_{0.03}O_2}{125.251 \text{ g } Zr_{0.97}Tb_{0.03}O_2} \right] \left[ \frac{0.03 \text{ mol } Tb(NO_3)_3}{1 \text{ mol } Zr_{0.97}Tb_{0.03}O_2} \right] \left[ \frac{344.93 \text{ g RP } Tb(NO_3)_3}{1 \text{ mol } Tb(NO_3)_3} \right]$$

$$\left[ \frac{100 \text{ g RA } Tb(NO_3)_3}{99.9 \text{ g RP } Tb(NO_3)_3} \right] = \mathbf{0.1654 \text{ g RA } Tb(NO_3)_3}$$

**Para preparar 2 gramos de ZrO<sub>2</sub> dopada con Terbio X=0.06M**



**Tabla A 1.2** Peso molecular de compuestos para el sistema  $Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_2$

Elemento	MM (g/mol)	Fracción mol	MM (g/mol) a la fracción mol
Zr	91.224	0.94	85.75
Tb	158.93	0.06	9.5358
O	15.999	2	31.998

De acuerdo con la tabla A 1.2, el compuesto  $Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_2$  tiene una masa molar de 127.2838 g/mol. Por medio de una relación estequiométrica, podemos obtener las cantidades de reactivos necesarias para sintetizar 2 gramos de producto:

**X<sub>mL</sub> C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Zr**

$$= 2 \text{ g } Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_2 \left[ \frac{1 \text{ mol } Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_2}{127.2838 \text{ g } Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_2} \right] \left[ \frac{0.94 \text{ mol } C_{12}H_{28}O_4Zr}{1 \text{ mol } Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_2} \right] \left[ \frac{327.356 \text{ g RP } C_{12}H_{28}O_4Zr}{1 \text{ mol } C_{12}H_{28}O_4Zr} \right]$$

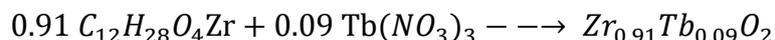
$$\left[ \frac{1 \text{ mL RP } C_{12}H_{28}O_4Zr}{1.058 \text{ g RP } C_{12}H_{28}O_4Zr} \right] \left[ \frac{100 \text{ mL RAC}_{12}H_{28}O_4Zr}{70 \text{ mL RP } C_{12}H_{28}O_4Zr} \right] = \mathbf{6.5286 \text{ mL RA } C_{12}H_{28}O_4Zr}$$

**X g Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

$$= 2 \text{ g } Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_2 \left[ \frac{1 \text{ mol } Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_2}{127.2838 \text{ g } Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_2} \right] \left[ \frac{0.06 \text{ mol } Tb(NO_3)_3}{1 \text{ mol } Zr_{0.94}Tb_{0.06}O_2} \right] \left[ \frac{344.93 \text{ g RP } Tb(NO_3)_3}{1 \text{ mol } Tb(NO_3)_3} \right]$$

$$\left[ \frac{100 \text{ g RA } Tb(NO_3)_3 * 6H_2O}{99.9 \text{ g RP } Tb(NO_3)_3} \right] = \mathbf{0.3255 \text{ g RA } Tb(NO_3)_3}$$

Para preparar 2 gramos de  $ZrO_2$  dopada con Terbio  $X=0.09M$



**Tabla A 1.3** Peso molecular de compuestos para el sistema  $Zr_{0.91}Tb_{0.09}O_2$

Elemento	MM (g/mol)	Fracción mol	MM (g/mol) a la fracción mol
Zr	91.224	0.91	83.01384
Tb	158.93	0.09	14.3037
O	15.999	2	31.998

De acuerdo con la tabla A 1.3, el compuesto  $Zr_{0.91}Tb_{0.09}O_2$  tiene una masa molar de 129.31554 g/mol. Por medio de una relación estequiométrica, podemos obtener las cantidades de reactivos necesarias para sintetizar 2 gramos de producto:

**X<sub>mL</sub> C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Zr**

$$= 2 \text{ g } Zr_{0.91}Tb_{0.09}O_2 \left[ \frac{1 \text{ mol } Zr_{0.91}Tb_{0.09}O_2}{129.31554 \text{ g } Zr_{0.91}Tb_{0.09}O_2} \right] \left[ \frac{0.91 \text{ mol } C_{12}H_{28}O_4Zr}{1 \text{ mol } Zr_{0.91}Tb_{0.09}O_2} \right] \left[ \frac{327.356 \text{ g RP } C_{12}H_{28}O_4Zr}{1 \text{ mol } C_{12}H_{28}O_4Zr} \right]$$

$$\left[ \frac{1 \text{ mL RP } C_{12}H_{28}O_4Zr}{1.058 \text{ g } C_{12}H_{28}O_4Zr} \right] \left[ \frac{100 \text{ mL RAC}_{12}H_{28}O_4Zr}{70 \text{ mL RP } C_{12}H_{28}O_4Zr} \right] = \mathbf{6.221 \text{ mL } C_{12}H_{28}O_4Zr}$$

**X g Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

$$= 2 \text{ g } Zr_{0.91}Tb_{0.09}O_2 \left[ \frac{1 \text{ mol } Zr_{0.91}Tb_{0.09}O_2}{129.31554 \text{ g } Zr_{0.91}Tb_{0.09}O_2} \right] \left[ \frac{0.09 \text{ mol } Tb(NO_3)_3}{1 \text{ mol } Zr_{0.91}Tb_{0.09}O_2} \right] \left[ \frac{344.93 \text{ g RP } Tb(NO_3)_3}{1 \text{ mol } Tb(NO_3)_3} \right]$$

$$\left[ \frac{100 \text{ g RA } Tb(NO_3)_3}{99.9 \text{ g RP } Tb(NO_3)_3} \right] = \mathbf{0.4806 \text{ g } Tb(NO_3)_3}$$

**Tabla A 1.4** Cantidades necesarias de cada uno de los reactivos

Sistema	Compuesto	Cantidad
ZrO <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Zr	7.1922 mL
Zr <sub>0.97</sub> Tb <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Zr	6.84 mL
	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.1654 g
Zr <sub>0.94</sub> Tb <sub>0.06</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Zr	6.5286 mL
	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.3255 g
Zr <sub>0.91</sub> Tb <sub>0.09</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Zr	6.221 mL
	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.4806 g

## Anexo 2: Tarjetas de Datos Cristalográficos

00-050-1089

Sep 12, 2017 6:13 PM (ma)

Status Primary QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Zr O2  
 Empirical Formula: O2 Zr Weight %: O25.97 Zr74.03 Atomic %: O66.67 Zr33.33  
 Compound Name: Zirconium Oxide

Radiation: CuK $\alpha$  : 1.5405 $\text{\AA}$  Filter: Ni Beta d-Spacing: Diff. Intensity: Diffractometer

SYS: Tetragonal SPGR: P42/nmc (137)  
 Author's Cell [ AuthCell a: 3.5984(5) $\text{\AA}$  AuthCell c: 5.152(1) $\text{\AA}$  AuthCell Vol: 66.71 $\text{\AA}^3$  AuthCell Z: 2.00  
 AuthCell MolVol: 33.35 ] Author's Cell Axial Ratio [ c/a: 1.432 ] Density [ Dcalc: 6.134g/cm $^3$  ]  
 SS/FOM: F(18) = 55.3(0.0136, 24) Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor)

Space Group: P42/nmc (137) Molecular Weight: 123.22  
 Crystal Data [ XtlCell a: 3.598 $\text{\AA}$  XtlCell b: 3.598 $\text{\AA}$  XtlCell c: 5.152 $\text{\AA}$  XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°  
 XtlCell : 90.00° XtlCell Vol: 66.71 $\text{\AA}^3$ XtlCell Z: 2.00 ]  
 Crystal Data Axial Ratio [ c/a: 1.432 a/b: 1.000 c/b: 1.432 ]  
 Reduced Cell [ RedCell a: 3.598 $\text{\AA}$  RedCell b: 3.598 $\text{\AA}$  RedCell c: 5.152 $\text{\AA}$  RedCell : 90.00°  
 RedCell : 90.00° RedCell : 90.00° RedCell Vol: 66.71 $\text{\AA}^3$  ]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: tP6.00 Prototype Structure: Zr O2 Prototype Structure (Alpha Order): O2 Zr  
 LPF Prototype Structure: Zr O2,tP6,137 LPF Prototype Structure (Alpha Order): O2 Zr,tP6,137  
 Subfile(s): Ceramic (Bioceramic), Inorganic, Metals & Alloys, Primary Pattern Entry Date: 03/19/1998  
 Last Modification Date: 01/12/2013  
 Cross-Ref PDF #'s: 01-088-1007 (Alternate), 04-005-4207, 04-005-4479, 04-005-4504, 04-006-0278, 04-012-8132

### References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Malek, J., Benes, L., Mitsuhashi, T. Powder Diffr. 12, 96 (1997).

Database Comments: Additional Patterns: See PDF 01-088-1007. General Comments: t-Phase. Tetragonal phase is stable between 1170 C and 2370 C. Pattern taken on metastable phase at room temperature. Sample Preparation: An ammonia solution was added to a solution of "Zr O Cl2" to form a gel. The partially dried gel was slowly heated to 600 C under nitrogen, then quenched to room temperature. Unit Cell Data Source: Rietveld or profile fit analysis.

**d-Spacings (18) - 00-050-1089 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056 $\text{\AA}$**

2	d( $\text{\AA}$ )	I	h	k	l	*	2	d( $\text{\AA}$ )	I	h	k	l	*	2	d( $\text{\AA}$ )	I	h	k	l	*
30.2700	2.950200	100	0	1	1		59.6102	1.549700	14	0	1	3		82.4750	1.168540	6	0	3	1	
34.8111	2.575040	8	0	0	2		60.2052	1.535800	24	1	2	1		84.1955	1.148990	4	1	1	4	
35.2553	2.543610	12	1	1	0		62.9673	1.474910	7	2	0	2		84.9171	1.141060	3	2	2	2	
43.1384	2.095290	1	0	1	2		73.4644	1.287930	3	0	0	4		85.2234	1.137740	3	1	3	0	
50.3767	1.809890	43	1	1	2		74.5378	1.272020	5	2	2	0		94.7153	1.047150	3	0	2	4	
50.7107	1.798750	22	0	2	0		81.9713	1.174440	11	1	2	3		95.4772	1.040800	9	1	3	2	

**d-Spacings (18) - 00-050-1089 (Variable Slit Intensity) - Cu K1 1.54056 $\text{\AA}$**

2	d( $\text{\AA}$ )	I	h	k	l	*	2	d( $\text{\AA}$ )	I	h	k	l	*	2	d( $\text{\AA}$ )	I	h	k	l	*
30.2700	2.950200	100	0	1	1		59.6102	1.549700	27	0	1	3		82.4750	1.168540	16	0	3	1	
34.8111	2.575040	10	0	0	2		60.2052	1.535800	47	1	2	1		84.1955	1.148990	11	1	1	4	
35.2553	2.543610	14	1	1	0		62.9673	1.474910	15	2	0	2		84.9171	1.141060	8	2	2	2	
43.1384	2.095290	2	0	1	2		73.4644	1.287930	7	0	0	4		85.2234	1.137740	8	1	3	0	
50.3767	1.809890	71	1	1	2		74.5378	1.272020	12	2	2	0		94.7153	1.047150	9	0	2	4	
50.7107	1.798750	37	0	2	0		81.9713	1.174440	28	1	2	3		95.4772	1.040800	26	1	3	2	

Status Alternate **QM:** Star **Pressure/Temperature:** Ambient **Chemical Formula:** Zr O2  
**Empirical Formula:** O2 Zr **Weight %:** O25.97 Zr74.03 **Atomic %:** O66.67 Zr33.33 **ANX:** AX2  
**Compound Name:** Zirconium Oxide

**Radiation:** CuK $\alpha$  : 1.5406 $\text{\AA}$  **d-Spacing:** Calculated **Intensity:** Calculated **I/Ic:** 9.88

**SYS:** Tetragonal **SPGR:** P42/nmc (137)

**Author's Cell [ AuthCell a: 3.5958(1) $\text{\AA}$  AuthCell c: 5.1844(2) $\text{\AA}$  AuthCell Vol: 67.03 $\text{\AA}^3$  AuthCell Z: 2.00  
 AuthCell MolVol: 33.52 ] Author's Cell Axial Ratio [ c/a: 1.442 ]  
**Density [ Dcalc: 6.105g/cm $^3$  Dstruc: 6.1g/cm $^3$  ] SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0001, 32)  
 Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor) R-factor: 0.036****

**Space Group:** P42/nmc (137) **Molecular Weight:** 123.22

**Crystal Data [ XtlCell a: 3.596 $\text{\AA}$  XtlCell b: 3.596 $\text{\AA}$  XtlCell c: 5.184 $\text{\AA}$  XtlCell : 90.00 $^\circ$  XtlCell : 90.00 $^\circ$   
 XtlCell : 90.00 $^\circ$  XtlCell Vol: 67.03 $\text{\AA}^3$ XtlCell Z: 2.00 ]  
**Crystal Data Axial Ratio [ c/a: 1.442 a/b: 1.000 c/b: 1.442 ]  
 Reduced Cell [ RedCell a: 3.596 $\text{\AA}$  RedCell b: 3.596 $\text{\AA}$  RedCell c: 5.184 $\text{\AA}$  RedCell : 90.00 $^\circ$   
 RedCell : 90.00 $^\circ$  RedCell : 90.00 $^\circ$  RedCell Vol: 67.03 $\text{\AA}^3$  ]****

**Crystal (Symmetry Allowed):** Centrosymmetric

**Pearson:** tP6.00 **Prototype Structure:** Zr O2 **Prototype Structure (Alpha Order):** O2 Zr

**LPF Prototype Structure:** Zr O2,tP6,137 **LPF Prototype Structure (Alpha Order):** O2 Zr,tP6,137

**Subfile(s):** Alternate Pattern, Ceramic (Bioceramic), Inorganic, ICSD Pattern, Metals & Alloys **Entry Date:** 07/27/2010

**Last Modification Date:** 01/17/2013 **Cross-Ref PDF #'s:** 01-079-1763 (Deleted)

#### References:

**Type** **DOI** **Reference**

Primary Reference Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997).

Additional Reference Bondars, B.Ya., Heidemane, G., Grabis, J., Laschke, K., Boysen, H., Schneider, J., Frey, F. Golden Book of Phase Transitions, Wroclaw 1, 1 (2002).

Structure "Powder diffraction investigations of plasma sprayed zirconia". Bondars, B., Heidemane, G., Grabis, J., Laschke, K., Boysen, H., Schneider, J., Frey, F. J. Mater. Sci. 30, 1621 (1995).

#### d-Spacings (43) - 01-079-1764 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056 $\text{\AA}$

2	d( $\text{\AA}$ )	I	h	k	l	*	2	d( $\text{\AA}$ )	I	h	k	l	*	2	d( $\text{\AA}$ )	I	h	k	l	*
30.2230	2.954680	999	1	0	1		82.5386	1.167800	34	3	0	1		122.1674	0.879991	1	3	0	4	
34.5734	2.592200	81	0	0	2		83.6819	1.154730	26	1	1	4		124.2384	0.871434	27	2	1	5	
35.2696	2.542610	126	1	1	0		84.8831	1.141430	18	2	2	2		126.1895	0.863779	29m	0	0	6	
42.9775	2.102760	15	1	0	2		85.2837	1.137090	15	3	1	0		126.1895	0.863779	m	3	2	3	
50.2196	1.815180	334	1	1	2		90.1487	1.087930	1	3	0	2		127.1834	0.860026	27	4	1	1	
50.7363	1.797900	178	2	0	0		94.2159	1.051380	26	2	0	4		128.6216	0.854766	22	3	1	4	
53.9322	1.698660	1	2	0	1		95.4155	1.041310	64	3	1	2		130.1686	0.849328	8	4	0	2	
59.2780	1.557590	113	1	0	3		99.5139	1.009130	3	2	1	4		130.6922	0.847538	4	3	0	3	
60.2008	1.535900	212	2	1	1		101.2755	0.996286	19	1	0	5		132.9357	0.840150	1	1	0	6	
62.8520	1.477340	50	2	0	2		102.9058	0.984892	18	3	0	3		137.4611	0.826583	1	4	1	2	
68.6225	1.366500	4	2	1	2		103.7248	0.979340	35	3	2	1		140.6199	0.818116	11	1	1	6	
72.9263	1.296100	16	0	0	4		108.3683	0.949905	1	3	1	3		145.9546	0.805573	19	3	3	2	
74.5865	1.271310	40	2	2	0		111.6975	0.930786	1	3	2	2		146.6733	0.804045	21	4	2	0	
78.3564	1.219310	3	1	0	4		116.1433	0.907589	17	2	2	4								
81.7347	1.177240	69	2	1	3		117.9331	0.898950	12	4	0	0								

#### d-Spacings (43) - 01-079-1764 (Variable Slit Intensity) - Cu K1 1.54056 $\text{\AA}$

2	d( $\text{\AA}$ )	I	h	k	l	*	2	d( $\text{\AA}$ )	I	h	k	l	*	2	d( $\text{\AA}$ )	I	h	k	l	*
30.2230	2.954680	1000	1	0	1		74.5865	1.271310	98	2	2	0		102.9058	0.984892	59	3	0	3	
34.5734	2.592200	97	0	0	2		78.3564	1.219310	12	1	0	4		103.7248	0.979340	110	3	2	1	
35.2696	2.542610	151	1	1	0		81.7347	1.177240	177	2	1	3		108.3683	0.949905	8	3	1	3	
42.9775	2.102760	26	1	0	2		82.5386	1.167800	91	3	0	1		111.6975	0.930786	8	3	2	2	
50.2196	1.815180	546	1	1	2		83.6819	1.154730	71	1	1	4		116.1433	0.907589	60	2	2	4	
50.7363	1.797900	296	2	0	0		84.8831	1.141430	51	2	2	2		117.9331	0.898950	44	4	0	0	
53.9322	1.698660	7	2	0	1		85.2837	1.137090	44	3	1	0		122.1674	0.879991	8	3	0	4	
59.2780	1.557590	218	1	0	3		90.1487	1.087930	8	3	0	2		124.2384	0.871434	96	2	1	5	
60.2008	1.535900	411	2	1	1		94.2159	1.051380	78	2	0	4		126.1895	0.863779	104m	0	0	6	
62.8520	1.477340	105	2	0	2		95.4155	1.041310	186	3	1	2		126.1895	0.863779	m	3	2	3	
68.6225	1.366500	14	2	1	2		99.5139	1.009130	14	2	1	4		127.1834	0.860026	97	4	1	1	
72.9263	1.296100	41	0	0	4		101.2755	0.996286	61	1	0	5		128.6216	0.854766	81	3	1	4	

Status Alternate **QM:** Blank **Pressure/Temperature:** Ambient **Chemical Formula:** O<sub>2</sub>Zr  
**Empirical Formula:** O<sub>2</sub>Zr **Weight %:** O25.97 Zr74.03 **Atomic %:** O66.67 Zr33.33  
**Compound Name:** Zirconium Oxide **Mineral Name:** Baddeleyite, syn

**Radiation:** CuK $\alpha$  : 1.5406 $\text{\AA}$  **d-Spacing:** Calculated **Intensity:** Calculated **I/Ic:** 4.64

**SYS:** Monoclinic **SPGR:** P21/c (14)

**Author's Cell [ AuthCell a: 5.1459(4) $\text{\AA}$  AuthCell b: 5.2115(4) $\text{\AA}$  AuthCell c: 5.3128(4) $\text{\AA}$  AuthCell : 99.222(1) $^\circ$   
AuthCell Vol: 140.64 $\text{\AA}^3$  AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 35.16 ]  
**Author's Cell Axial Ratio [ c/a: 1.032 a/b: 0.987 c/b: 1.019 ]**  
**Density [ Dcalc: 5.82g/cm $^3$  Dstruc: 5.82g/cm $^3$  SS/FOM: F(30) = 207.4(0.0039, 37)**  
**Temp:** 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor)**

**Space Group:** P21/a (14) **Molecular Weight:** 123.22

**Crystal Data [ XtlCell a: 5.313 $\text{\AA}$  XtlCell b: 5.212 $\text{\AA}$  XtlCell c: 5.146 $\text{\AA}$  XtlCell : 90.00 $^\circ$  XtlCell : 99.22 $^\circ$   
XtlCell : 90.00 $^\circ$  XtlCell Vol: 140.64 $\text{\AA}^3$  XtlCell Z: 4.00 ]  
**Crystal Data Axial Ratio [ c/a: 0.969 a/b: 1.019 c/b: 0.987 ]**  
**Reduced Cell [ RedCell a: 5.146 $\text{\AA}$  RedCell b: 5.212 $\text{\AA}$  RedCell c: 5.313 $\text{\AA}$  RedCell : 90.00 $^\circ$   
RedCell : 99.22 $^\circ$  RedCell : 90.00 $^\circ$  RedCell Vol: 140.64 $\text{\AA}^3$  ]****

**Crystal (Symmetry Allowed):** Centrosymmetric

**Pearson:** mP12.00 **Prototype Structure:** Zr O<sub>2</sub> **Prototype Structure (Alpha Order):** O<sub>2</sub>Zr  
**LPF Prototype Structure:** Zr O<sub>2</sub>-b,mP12,14 **LPF Prototype Structure (Alpha Order):** O<sub>2</sub>Zr,mP12,14

**Subfile(s):** Inorganic, NIST Pattern, Mineral Related (Mineral , Synthetic), Common Phase, Forensic, Alternate Pattern, Superconducting Material, Metals & Alloys

**Entry Date:** 02/11/2005 **Last Modification Date:** 01/17/2013 **Cross-Ref PDF #s:** 03-065-1024 (Alternate)

#### References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference Structure		Calculated from NIST using POWD-12++. R.J.Hill & L.M.D.Cranswick J. Appl. Crystallogr. 27, 802-8 (1994).

**Database Comments:** Additional Patterns: See PDF 03-065-1024. NIST M&A collection code: N 63394 40301. Temperature Factor: IB=O,Zr. Minor Warning: No Rfactor reported/abstracted. Significant Warning: Reported temperature factors are outside the range 0.001<U<0.1.

#### d-Spacings (198) - 03-065-1022 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056 $\text{\AA}$

2	d( $\text{\AA}$ )	I	h	k	l	*	2	d( $\text{\AA}$ )	I	h	k	l	*	2	d( $\text{\AA}$ )	I	h	k	l	*
17.4449	5.079390	68	1	0	0		55.8902	1.643700	73	1	3	0		73.5895	1.286050	m	-3	1	3	
24.0545	3.696570	169	0	1	1		57.1769	1.609730	75m	3	1	0		74.6869	1.269850	15	4	0	0	
24.4513	3.637480	125	1	1	0		57.1769	1.609730	m	-3	1	1		75.0614	1.264440	36	0	4	1	
28.1831	3.163730	999	-1	1	1		57.8656	1.592200	46	-1	3	1		75.2303	1.262020	20	1	4	0	
31.4731	2.840110	674	1	1	1		58.2797	1.581870	31	-2	2	2		76.4460	1.244950	20	-4	1	1	
34.1673	2.622070	205	0	0	2		59.7780	1.545750	77	1	3	1		76.9344	1.238260	3	-1	4	1	
34.3880	2.605750	131	0	2	0		60.0580	1.539210	65	-3	0	2		77.2676	1.233750	7	4	1	0	
35.3115	2.539690	148	2	0	0		61.3715	1.509380	50	1	1	3		77.3836	1.232190	6	0	3	3	
35.9076	2.498880	29	-1	0	2		61.9880	1.495840	57	-2	1	3		77.5688	1.229710	7	-1	3	3	
38.5484	2.333550	54	0	2	1		62.8467	1.477450	86m	3	1	1		78.0833	1.222890	8m	1	0	4	
39.4363	2.283030	10	2	1	0		62.8467	1.477450	m	-3	1	2		78.0833	1.222890	m	-4	0	2	
39.9798	2.253240	5	-1	1	2		64.0947	1.451660	12	0	2	3		78.6873	1.215010	5m	1	4	1	
40.7348	2.213200	126	-2	1	1		64.2955	1.447610	25m	0	3	2		78.6873	1.215010	m	-2	1	4	
41.1623	2.191200	47	1	0	2		64.2955	1.447610	m	-1	2	3		78.8827	1.212490	20m	3	3	0	
41.3779	2.180280	49	-1	2	1		64.9890	1.433830	7	2	3	0		78.8827	1.212490	m	-3	3	1	
43.7960	2.065340	1	1	2	1		65.3711	1.426370	21	-1	3	2		80.3729	1.193720	4	2	2	3	
44.8336	2.019920	64	1	1	2		65.6986	1.420050	57m	2	2	2		80.6750	1.190010	3m	1	1	4	
45.5298	1.990640	65m	2	1	1		65.6986	1.420050	m	3	2	0		80.6750	1.190010	m	-4	1	2	
45.5298	1.990640	m	-2	0	2		65.9078	1.416050	37	-2	3	1		81.2894	1.182560	5m	3	2	2	
48.9402	1.859600	19	-2	1	2		68.9232	1.361270	19	1	3	2		81.2894	1.182560	m	-3	2	3	
49.2598	1.848280	162	0	2	2		69.4463	1.352290	1	2	3	1		81.6078	1.178750	15	-1	2	4	
50.1145	1.818740	197	2	2	0		69.6318	1.349140	7	1	2	3		82.2513	1.171150	5	0	2	4	
50.5656	1.803570	113	-1	2	2		70.2099	1.339440	5	-2	2	3		82.5541	1.167620	16m	0	4	2	
51.1957	1.782840	51	-2	2	1		71.0735	1.325270	18m	3	2	1		82.5541	1.167620	m	1	3	3	
54.1047	1.693650	108m	2	0	2		71.0735	1.325270	m	-3	2	2		83.1010	1.161320	21m	4	1	1	
54.1047	1.693650	m	3	0	0		71.2935	1.321720	40	-1	0	4		83.1010	1.161320	m	-2	3	3	
54.6844	1.677060	6	1	2	2		71.9650	1.311030	8	0	0	4		83.2842	1.159230	13	2	4	0	
55.2815	1.660350	44	2	2	1		72.1030	1.308860	12	-2	3	2		83.6331	1.155280	4	-1	4	2	
55.3920	1.657300	92	0	1	3		72.4863	1.302880	10	0	4	0		83.8672	1.152650	14m	3	3	1	
55.6114	1.651280	69m	0	3	1		72.6440	1.300440	10	2	1	3		83.8672	1.152650	m	-3	3	2	
55.6114	1.651280	m	-1	1	3		73.5895	1.286050	4m	3	1	2		84.1253	1.149770	19m	-2	4	1	

2	d(A)	I	h	k	l	*	2	d(A)	I	h	k	l	*	2	d(A)	I	h	k	l	*
84.1253	1.149770	m	-4	2	1		100.8072	0.999645	m	-4	3	2		115.7841	0.909370	3	4	4	0	
84.8758	1.141510	13	4	2	0		101.1601	0.997110	8	5	1	0		116.0510	0.908045	1	5	2	1	
86.1579	1.127780	12	-3	0	4		101.3913	0.995461	15m	3	4	1		116.6929	0.904895	10m	2	1	5	
86.9171	1.119870	2	1	4	2		101.3913	0.995461	m	4	2	2		116.6929	0.904895	m	3	2	4	
87.4071	1.114850	17	2	4	1		101.5339	0.994449	6	-3	4	2		116.9544	0.903626	4	-3	2	5	
88.1822	1.107040	18m	1	2	4		102.9065	0.984887	1	-5	1	2		117.7264	0.899928	2	5	0	2	
88.1822	1.107040	m	-4	2	2		103.1862	0.982978	4m	4	3	1		118.1625	0.897870	8m	0	3	5	
88.5389	1.103500	24	3	1	3		103.1862	0.982978	m	-1	2	5		118.1625	0.897870	m	4	2	3	
89.3472	1.095600	9	2	0	4		103.8765	0.978324	3m	1	1	5		118.7278	0.895236	4	0	5	3	
89.8049	1.091200	22	-4	1	3		103.8765	0.978324	m	-4	1	4		118.9343	0.894283	1	-1	5	3	
90.6268	1.083430	6	4	2	1		104.6857	0.972968	1	0	2	5		119.5105	0.891650	2m	1	4	4	
91.3032	1.077160	8	4	0	2		105.3610	0.968580	5	0	5	2		119.5105	0.891650	m	-4	4	2	
91.8513	1.072160	2	2	1	4		106.0035	0.964473	4m	2	5	0		119.9201	0.889801	5	-5	2	3	
92.9360	1.062470	3	2	3	3		106.0035	0.964473	m	3	0	4		120.4143	0.887596	16m	3	5	0	
93.7529	1.055350	13m	3	3	2		106.3996	0.961973	12	-1	5	2		120.4143	0.887596	m	-3	5	1	
93.7529	1.055350	m	-3	3	3		106.9100	0.958788	5	-2	5	1		120.8749	0.885565	21m	-2	3	5	
94.1584	1.051870	7	-1	3	4		107.2404	0.956747	3m	-2	2	5		120.8749	0.885565	m	-5	3	1	
94.7974	1.046460	9	0	3	4		107.2404	0.956747	m	-5	2	1		122.3607	0.879173	7	4	4	1	
95.0147	1.044640	8	0	4	3		107.9445	0.952454	10	5	1	1		122.8940	0.876937	7	5	3	0	
95.1971	1.043120	10	-1	4	3		108.6259	0.948369	3	3	1	4		123.6885	0.873662	5m	0	0	6	
95.5682	1.040050	5	-1	1	5		108.9073	0.946702	12m	3	3	3		123.6885	0.873662	m	-5	0	4	
96.1863	1.035000	18	-3	2	4		108.9073	0.946702	m	5	2	0		124.9437	0.868622	11m	0	6	0	
96.5072	1.032410	24m	3	4	0		109.8435	0.941239	11m	1	5	2		124.9437	0.868622	m	-4	1	5	
96.5072	1.032410	m	-3	4	1		109.8435	0.941239	m	4	1	3		125.4705	0.866555	6m	2	2	5	
97.0330	1.028210	18	0	1	5		110.2513	0.938899	13m	2	5	1		125.4705	0.866555	m	-2	5	3	
97.4193	1.025160	9m	4	3	0		110.2513	0.938899	m	-4	3	3		126.2331	0.863612	6m	-3	5	2	
97.4193	1.025160	m	-4	2	3		110.7589	0.936018	14	-5	2	2		126.2331	0.863612	m	-4	3	4	
97.9485	1.021030	14	1	5	0		110.9205	0.935109	12	2	4	3		126.6619	0.861983	4m	0	1	6	
98.6184	1.015880	6	5	0	0		111.8920	0.929717	12m	-3	4	3		126.6619	0.861983	m	-5	1	4	
98.8223	1.014330	9	-2	3	4		111.8920	0.929717	m	-4	2	4		127.5693	0.858595	1	-2	1	6	
99.4174	1.009850	23m	-2	1	5		112.2315	0.927863	9	-1	4	4		128.0291	0.856909	11	0	6	1	
99.4174	1.009850	m	-5	1	1		112.9217	0.924142	4	0	4	4		129.0415	0.853268	2	3	4	3	
100.1509	1.004420	4	1	4	3		113.0641	0.923382	8	-2	5	2		129.2030	0.852696	2	-3	4	4	
100.3505	1.002960	8	-5	0	2		114.5804	0.915454	1	4	3	2		129.7930	0.850628	2	5	2	2	
100.8072	0.999645	14m	1	3	4		114.8986	0.913828	4	-4	4	1		130.3743	0.848622	3	-1	6	1	