

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS



PREPARACIÓN Y ESTUDIO DEL ÓXIDO DE ALUMINIO
DOPADO CON

EUROPIO $(Eu_xAl_{1-x})_2O_3$

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

FÍSICO

PRESENTA:

OSCAR OZUNA SÁNCHEZ

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA. MARZO DE 2003

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS

PREPARACIÓN Y ESTUDIO DEL ÓXIDO DE ALUMINIO DOPADO CON
EUROPIO ($\text{Eu}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$)

TESIS PROFESIONAL

QUE PRESENTA

OSCAR OZUNA SÁNCHEZ

APROBADO POR:



DR. GUSTAVO ALONSO HIRATA FLORES.

DIRECTOR DE TESIS



DR. JESÚS ANTONIO DÍAZ
HERNÁNDEZ

SINODAL



DR. MARIO HUMBERTO
FARIÁS SÁNCHEZ

SINODAL

AGRADECIMIENTOS

*"Yo no entiendo casi nada y me muevo torpemente, pero el espacio es hermoso,
silencioso, perfecto.
Yo no entiendo casi nada, pero comparto el azul, el amarillo y el viento."*

¿Chillida

A mi familia, por su apoyo

Al Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores, por su supervisión, su apoyo y sus valiosos comentarios

Al Dr. Nikifor Rakov Gómez, por sus invaluable discusiones y por haberme ayudado a escribir este trabajo

A la Profesora Joanna McKittrick, por su colaboración y comentarios

A los doctores Mario Humberto Farías Sánchez y Jesús Antonio Díaz Hernández, por su revisión y comentarios

Al personal técnico del CCMC-UNAM, por su ayuda

A mis amigos, por su cariño

A todas las personas que quiero y que me quieren, por ayudarme a crecer como persona

A todas las personas que admiro, por su ejemplo


A los necios...

Y a todos en general, ya saben, se les agradece todo... hasta lo fingido

RESUMEN de la tesis de Oscar Ozuna Sánchez presentada como requisito parcial para la obtención de la Licenciatura en Física. Ensenada, Baja California, México. 12 de enero de 2003.

Preparación y estudio del óxido de aluminio dopado con europio ($\text{Eu}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$).

Resumen aprobado:



Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores

Los materiales luminiscentes han sido tema de estudio debido a sus diversas aplicaciones que van desde la iluminación fluorescente hasta dispositivos láser, pantallas planas y algunos tipos de dispositivos optoelectrónicos. Se espera que una nueva generación de materiales ópticos de emisión se base en el uso de impurezas aisladas en matrices cerámicas. En este campo son de especial interés las propiedades ópticas de los materiales activados con iones de tierras raras. Actualmente se están desarrollando diferentes técnicas y métodos de síntesis para la producción de diversos materiales huésped. En muchos de estos estudios se usa el ion de europio como sonda experimental del ambiente cristalino debido a que su estructura de niveles de energía es sensible a él. Entre los materiales huésped que se están investigando se encuentra la alúmina. Éste es un material con significativa importancia tecnológica debido a que posee una gran transparencia a la radiación electromagnética que va desde longitudes de onda en el ultra-violeta hasta el infrarrojo cercano, excelentes propiedades mecánicas y buena estabilidad química. En este trabajo se utilizó una modificación del método de síntesis por combustión a baja temperatura ($< 300^\circ\text{C}$) a presión atmosférica y a diferentes presiones de argón para producir polvos de alúmina dopada con europio usando como precursores nitrato de aluminio, nitrato de europio e hidracina como combustible reductor. A presión atmosférica se obtuvo α -alúmina microcristalina. Los polvos así obtenidos producidos bajo presión de argón consistieron en su mayor parte de la fase tipo espinel de óxido de aluminio, la γ -alúmina. Esta técnica probó ser ventajosa porque produjo α -alúmina dopada con europio en el estado de obtención, tal y como se determinó usando difracción de rayos-X. Inicialmente la cantidad de material en fase α varió con la concentración atómica de europio pero todas las muestras se transformaron completamente a α -alúmina después de un recocido a 1300°C por 2 h en aire. Las mediciones de catodoluminiscencia y el análisis espectral mostraron que los iones de europio reemplazan primero al aluminio en la red de la α -alúmina pero ocupando un sitio fuertemente distorsionado, entonces (con una mayor temperatura de recocido) transforman localmente el ambiente cristalino para formar la estructura cristalina del óxido de aluminio europio. Los resultados muestran que la α -alúmina dopada con europio es un prometedor material catodoluminiscente. Las mediciones de fotoluminiscencia mostraron que este material también es un candidato para ser un emisor en rojo excitado con longitud de onda ultravioleta larga. Todos estos resultados proveen evidencia de que ésta es una técnica prometedora para la síntesis de una amplia variedad de materiales cerámicos nano-estructurados.

ABSTRACT

Luminescent materials have been the subject of many studies due to their multiple applications that include fluorescent lighting, lasers, flat panel displays and all sorts of optical devices. A new generation of emissive optical materials relies on the use of isolated impurities in ceramic matrices. The optical properties of rare earth activated materials are of special interest in this field. Different host materials as well as techniques and methods of synthesis are being developed. Many of these studies use the europium ion, as an experimental probe of the ion crystalline environment because of its relatively simple energy level structure is sensitive to it. Among the host materials being investigated to date we find alumina. This is a material with a significant technological importance because of the large optical transparency from ultra-violet to near infrared wavelength, excellent mechanical properties and good chemical stability. In this work a modified combustion synthesis initiated at low-temperature (<300 °C) under atmospheric or modest argon pressure has been used to prepare europium doped alumina powders using precursors of aluminum nitrate, europium nitrate and hydrazine, a reductive non-carbonaceous fuel. The as-synthesized powders produced under argon pressure yield mostly nanocrystalline γ -alumina. Microcrystalline α -alumina was obtained with the same technique under atmospheric pressure. This technique proved advantageous because it produced the europium doped α -alumina in the as-synthesized powder material, as determined using X-ray diffraction. The amount of as-synthesized α phase material varied with europium atomic concentration but all the samples were completely transformed to α -alumina via post-synthesis annealing at 1300°C for 2 hours in air. Cathodoluminescence measurements and spectral analysis show that europium ions first replace aluminum in the α -alumina lattice but in a strongly shifted site and then (with higher temperature annealing) transform their local crystalline environment to form aluminum europium oxide crystal structure. The results show europium doped α -alumina as a promising cathodoluminescent phosphor. Photoluminescence measurements show that this material is also a candidate for a red-emitting phosphor excited at long ultraviolet wavelength. Furthermore, these results provide evidence that this is a very promising technique for the synthesis of a wide range of nanostructured ceramic materials.

ÍNDICE.

a) Contenido

1. INTRODUCCIÓN	
1.1 Luminiscencia.....	1
2. ANTECEDENTES	
2.1 Radiación.....	3
2.2 Materiales luminiscentes basados en tierras raras.....	3
2.3 El ion trivalente del europio.....	5
2.4 El óxido de aluminio.....	6
2.5 Intentos previos de síntesis del material.....	9
2.6 La síntesis por combustión.....	10
3. METODOLOGÍA	
3.1 Procedimiento experimental.....	11
3.2 Técnicas de análisis estructural	
3.2.1 Difracción de rayos-X.....	12
3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión.....	13
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	
4.1 El óxido de aluminio.....	17
4.2 El óxido de aluminio dopado con europio.....	24
5. CONCLUSIONES.....	32
6. LITERATURA CITADA.....	34

b) Figuras

Figura 1. Diagrama de niveles de energía del Eu^{3+}	6
Figura 2. Sección transversal del microscopio electrónico de transmisión.....	14
Figura 3. Señales producidas en la interacción del haz con la muestra.....	15
Figura 4. Patrones de difracción de rayos-X de los polvos así obtenidos de Al_2O_3 sintetizados bajo diferentes condiciones.....	18
Figura 5. Patrones de difracción de rayos-X de los polvos obtenidos bajo presión de argón.....	21
Figura 6. Micrografías de transmisión de electrones de los polvos obtenidos.....	23
Figura 7. Espectros de difracción de rayos-X de $(\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ obtenida través de los procesos directo e indirecto.....	25
Figura 8. Espectros de CL de Al_2O_3 dopada al 0.5 % con tratamiento térmico a varias temperaturas.....	28
Figura 9. Espectros de CL de Al_2O_3 dopada con Eu a varias concentraciones.	29
Figura 10. Espectros de FL de Al_2O_3 dopada con Eu a varias concentraciones.....	31

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Luminiscencia

La luminiscencia es un fenómeno que ha cautivado la imaginación del hombre desde tiempos inmemoriales. Desde la curiosa producción de la luz nocturna de las luciérnagas hasta las gigantescas auroras boreales son fenómenos particularmente llamativos. Sin embargo, entender este fenómeno no es trivial y para obtenerse una explicación satisfactoria ha sido necesario esperar el surgimiento de la física cuántica.

Los átomos son los ladrillos con los que se forma la materia y los electrones rodean a los núcleos de estos átomos. El papel de los electrones es muy importante, sobre todo el de los electrones que se encuentran en orbitales a mayor distancia del núcleo. Son estos electrones exteriores los que les permiten interactuar con otros átomos al compartirlos, ya sea cediéndolos, quitándolos o repartiéndolos por igual entre dos o más átomos. Estos electrones exteriores tienden a permanecer en el estado de energía más bajo posible, al cual se le llama estado base. A veces, ocurren fenómenos capaces de agregar energía a estos átomos, elevándolos a estados energéticos que se llaman excitados. Cuando un átomo se encuentra excitado, tiende a perder energía hasta regresar al estado base. Cuando libera el exceso de energía, emitiendo un fotón, se dice que hay emisión radiativa. Las características del fotón emitido las determinan tanto el material en cuestión como la fuente de excitación. Existen materiales que bajo ciertas

condiciones emiten fotones con la energía adecuada para ubicarlos en lo que llamamos luz visible o en las fronteras de esta región del espectro electromagnético. Cuando esto ocurre decimos que tenemos luminiscencia.

La fotoluminiscencia (FL) ocurre cuando se irradia con fotones la superficie de un material. El rango de energía de los fotones puede variar desde la luz visible, el ultravioleta, los rayos-X y los rayos gamma. Se ha visto que, en general, la luminiscencia así producida tiene longitudes de onda iguales o mayores a las de la radiación electromagnética incidente. Normalmente, cuando hay diferencia, ésta se debe a que parte de la radiación incidente se emplea en otras formas de excitación no radiativas, como incrementos en la vibración de átomos y moléculas. Los materiales fotoluminiscentes encuentran aplicación en dispositivos de iluminación, como las lámparas fluorescentes, donde las emisiones en la región del ultra-violeta (UV), típicamente del mercurio ($\lambda = 254 \text{ nm}$), excitan estos materiales que se encuentran en forma de recubrimiento. También, suelen aplicarse en dispositivos más complejos de emisión de luz coherente (rayos láser).

La cátodoluminiscencia (CL) ocurre cuando la fuente de excitación son electrones energéticos (5-10 keV). Estos electrones excitan las redes cristalinas del material huésped, el cual, después, cede su energía a los centros de color mediante transferencias no radiativas. Los materiales catodoluminiscentes se utilizan en pantallas de información como el televisor (Blasse et al., 1994).

2. ANTECEDENTES

2.1 Radiación

Para que un material emita en la región visible del espectro se requiere que sus átomos emitan energía en un cierto nivel determinado por la ecuación de Einstein $E = hv = hc/\lambda$, donde E es la energía del fotón emitido, ν es su frecuencia, λ es la longitud de onda correspondiente a dicha frecuencia y h y c son las constantes de Planck y de la velocidad de la luz en el vacío, respectivamente. De esta manera, la energía requerida está entre los 1.8 y los 3.1 electronvoltios (eV).

2.2 Materiales luminiscentes basados en tierras raras

Los iones de las tierras raras (TR) se caracterizan por tener una estructura electrónica similar, donde los electrones de la capa incompleta $4f$ están blindados de sus alrededores por los orbitales llenos $5s^2$ y $5p^6$. De esta manera, la influencia de la red huésped en las transiciones dentro de la configuración $4f$ es pequeña (aunque esencial) (Blasse et al., 1994). La similitud de su estructura electrónica, también, permite que todos ellos interactúen con un carácter trivalente. Las propiedades ópticas de estos iones trivalentes de tierras raras (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+} y Tm^{3+}) en diferentes materiales huéspedes han sido extensamente estudiadas por muchos años. A pesar de que hay un

gran número de reportes en este tema, en años recientes ha habido una considerable atención enfocada en partículas de tamaños sub-micrométrico/nanométrico dopadas con iones de TR, a raíz de que se ha demostrado que una reducción en el tamaño de las partículas resulta, frecuentemente, en un mejoramiento de sus propiedades estructurales, electrónicas y ópticas (Barnes et al., 2000).

El interés en los nanocristales dopados con TR se debe también a su potencial para la fabricación de dispositivos como amplificadores ópticos, materiales luminiscentes para pantallas de información en aplicaciones opto-electrónicas y microláseres de dimensión sub-micrométrica (Williams et al., 1998; Polman, 1997). Para todo esto, se requiere que las partículas basadas en TR estén sintetizadas e integradas con sustratos funcionales como monocristales, microesferas cerámicas y nanofibras. Se ha demostrado que dichos materiales, especialmente las cerámicas construidas a partir de nanocristales se caracterizan por tener propiedades ópticas pronunciadas (Bhargava et al., 1994). Otra necesidad tecnológica actual es el desarrollo de materiales luminiscentes que emitan en el rojo y que puedan ser excitados a longitudes de ondas UV largas ($\lambda = 360-400$ nm), con el fin de mejorar la emisión blanca en fuentes de luz de estado sólido.

2.3 El ion trivalente de europio

Entre los diferentes átomos de TR comúnmente usados para dopar diferentes materiales, los iones de europio (Eu^{3+}) han atraído especial atención debido a que tienen un gran potencial para aplicaciones en algunos campos de la óptica, tal como materiales luminiscentes, dispositivos electroluminiscentes, amplificadores ópticos o láseres y dispositivos de almacenaje óptico de alta densidad (Barnes et al., 2000; Can et al., 1995; Gedanken et al., 2000; Nogami et al., 1996; Verdozzi et al., 1998). El espectro de emisión del Eu^{3+} se compone de líneas de emisión que se van desde el visible hasta el IR cercano. Además, el Eu^{3+} tiene una estructura de niveles de energía relativamente simple, especialmente el múltiple $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ que permite determinar la simetría microscópica alrededor del sitio, haciéndolo ideal para sondear el ambiente cristalino. Las interacciones entre los diferentes estados energéticos de este múltiple pueden ser de diversos tipos, pero las más importantes corresponden a las de dipolo magnético y eléctrico, respectivamente $j = 1, 2$. La primera, difícilmente varía con el campo cristalino, en tanto que la segunda, es una transición forzada por éste. A continuación, se muestra una parte del diagrama de niveles de energía del ion Eu^{3+} .

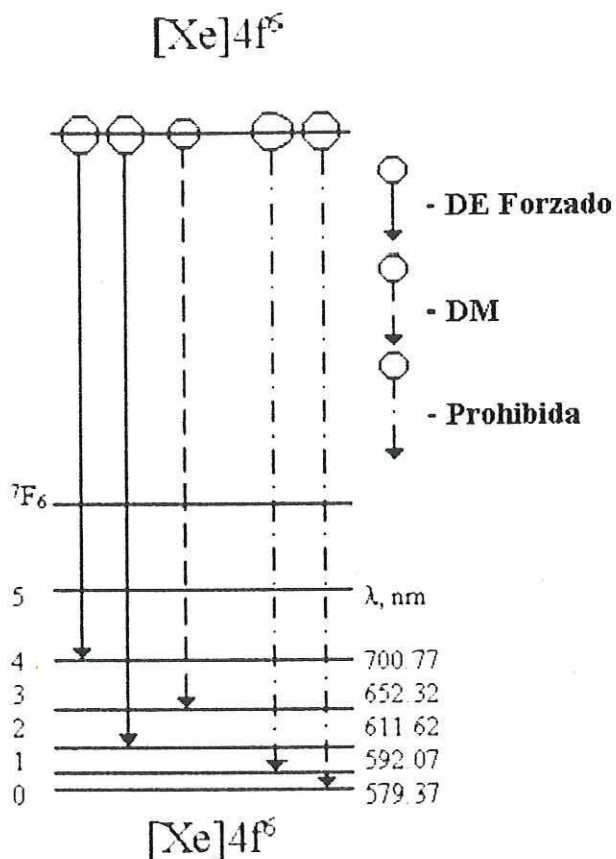


Figura 1. Diagrama de niveles de energía del Eu^{3+} . Las flechas indican algunas de las transiciones posibles. Estas transiciones son por dipolo eléctrico (DE) forzado, dipolo magnético (DM) y prohibidas. También se asume que las transiciones ocurren desde el nivel de excitación más bajo, el 5D_0 .

2.4 El óxido de aluminio

Entre los materiales investigados hasta la fecha, se han realizado pocos estudios en el óxido de aluminio (alúmina, Al_2O_3) dopado con TR (Can et al., 1995; Kaplyanskii et al., 1998; Krebs et al., 2001; Pillonnet-Minardi et al., 2001; Ishizaka et al., 2002). El Al_2O_3 es un material con una significativa importancia tecnológica debido a su gran ancho de banda (~ 9.9 eV), alto punto de fusión ($\sim 2050^\circ\text{C}$), estabilidad química en

ambientes corrosivos y excelentes propiedades mecánicas. También, debido a su gran transparencia, que va desde longitudes de onda en el UV hasta el IR cercano, se le ha considerado un material ideal para ser dopado con Eu^{3+} (Verdozzi et al., 1998). La alúmina se fabrica, principalmente, a través del proceso Bayer, que se usa a nivel mundial en el procesamiento industrial de bauxitas (McCauley et al., 2001). Se han reportado muchas modificaciones estructurales de los óxidos de aluminio, siendo $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ la única fase estable. Los óxidos de aluminio se usan como substratos electrónicos, biocerámicas, cerámicas estructurales y como soportes para catalizadores. La fuerza, resistencia a la fatiga y la dificultad a fracturarse de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ policristalina son función del tamaño del grano y del porcentaje de refuerzo del sinterizado. Las propiedades tribológicas superiores de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se presentan sólo cuando los granos son muy pequeños ($< 4 \mu\text{m}$) y con una distribución muy angosta del tamaño del grano (Cristel et al., 1988). Por otro lado, la alúmina de fase γ , un derivado de tipo espinel, tiene propiedades interesantes en muchos campos, por ejemplo en el campo de la catálisis, debido a que es una fase meta-estable que puede acomodar iones de impurezas como elementos activos (i.e. metales preciosos) y aditivos (i.e. TR). El área superficial y la estabilidad química son, inherentemente, los parámetros más importantes para las aplicaciones en catálisis. Debido a que se requiere un menor tamaño de partícula para mejorar el área superficial, las nanopartículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pueden ser usadas para este fin (Burtin et al., 1987). La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no aparece de manera natural y se ha obtenido a través de métodos químicos como el sol-gel (Yoldas et al., 1980), la precipitación (Dudeney et al., 1991) y la síntesis guiada por láser (Borcella et al., 1993).

La fase α - Al_2O_3 es termodinámicamente estable en condiciones normales de presión y temperatura. Se puede preparar α - Al_2O_3 de alta pureza por tratamiento térmico de los hidróxidos de aluminio, sintetizados, a su vez, por métodos químicos; tal es el caso de la boehmita (AlOOH) que sufre la siguiente secuencia de fases de transición: $\text{AlOOH} \rightarrow (250 \text{ }^\circ\text{C}) \rightarrow \gamma \rightarrow (850 \text{ }^\circ\text{C}) \rightarrow \theta \rightarrow (1150 \text{ }^\circ\text{C}) \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 (Iler, 1961; Dwivedi et al., 1985; Tsukada et al., 1999). Las transformaciones de la AlOOH a la θ - Al_2O_3 son topotácticas, lo que significa que ocurren entre estructuras cristalinas similares, teniendo, por esto, bajas energías de activación. En contraste, la transición de fase de la γ - Al_2O_3 , con estructura tipo espinel, a la α - Al_2O_3 , con una estructura tipo rombohédral, produce un cambio significativo y requiere de un proceso de alta energía. Debido a que la temperatura de formación de la α - Al_2O_3 es alta, es difícil evitar la aglomeración de los polvos. En diversos estudios se sembraron geles de boehmita con partículas de α - Al_2O_3 y se reportó una aceleración en la cinética de formación, pero sólo se consiguió una disminución en la temperatura de transformación de $\sim 50^\circ\text{C}$ (Messing et al., 1985; Kumagai et al., 1984; McArdle et al., 1993; Bagwell et al., 1999). Similarmente, a través de un proceso de sol-gel, se reportó que se podía reducir la temperatura de enucleación de la α - Al_2O_3 a 600°C sembrando con partículas que tenían una estructura similar a la α - Al_2O_3 . Sin embargo, la completa transformación de $\gamma \rightarrow \alpha$ no ocurrió hasta temperaturas $> 1100^\circ\text{C}$ (Youn et al., 1999). Hasta ahora, las temperaturas de síntesis de α - Al_2O_3 más bajas reportadas se han logrado a través del

método de síntesis por combustión. Usando este método, se han reportado muchos materiales de alta temperatura (Munir, 1988; Pampuch, 1999). A pesar de que la temperatura de ignición, típicamente, es de $\sim 500^{\circ}\text{C}$, la temperatura de reacción puede exceder los 1500°C . En un estudio, se obtuvieron polvos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con tamaños cristalinos entre 0.2 y $0.8 \mu\text{m}$ encendiendo los precursores a, precisamente, 500°C (Kingsley et al., 1988). La meta principal de todos estos métodos es lograr la síntesis a baja temperatura para producir polvos en un estado finamente dividido, con grandes áreas superficiales y sin invertir demasiada energía. Sin embargo, no se han reportado métodos de síntesis que puedan producir α o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ rápida y continuamente, de tamaño nanométrico, con una composición y estructura bien definidas.

2.5 Intentos previos de síntesis del material

Hasta la fecha, estos materiales de Al_2O_3 dopado con TR sólo se han sintetizado por técnicas como el sol-gel, la implantación por haz iónico y la preparación sonoquímica (Can et al., 1995; Kaplyanskii et al., 1998; Krebs et al., 2001; Pillonnet-Minardi et al., 2001; Ishizaka et al., 2002; Gedanken et al., 2000). En general, en estos estudios se obtuvieron alúminas de transición dopadas con TR, pero no consiguieron $\alpha\text{-(Al}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ en una sola fase. En esta investigación, reportamos la síntesis y caracterización de polvos de α y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopados con TR sintetizados a través de un método modificado de síntesis por combustión.

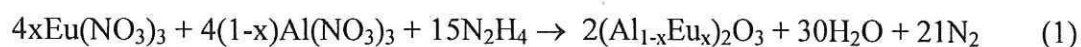
2.6 La síntesis por combustión

La síntesis por combustión de nitratos metálicos (oxidantes) y un combustible carbonoso (reductor) es una técnica en la que una reacción exotérmica auto-sostenida puede encenderse a temperaturas relativamente bajas (McKittrick et al., 1999). También, es una técnica excelente para preparar materiales nanocristalinos debido a su bajo costo, alto rendimiento y la posibilidad de lograr polvos de alta pureza de óxidos complejos de una o multi-fases en el estado de obtención (García et al., 2001). Debido a que la mezcla de los reactivos ocurre al nivel molecular, en solución, se obtiene una alta homogeneidad y, debido a que las impurezas de los precursores se vaporizan durante la combustión, también se obtiene alta pureza de los polvos. Del mecanismo de los procesos involucrados, también, es evidente que se evita tener que remover los grupos OH, que normalmente resulta ser un paso inevitable que requiere energía extra y ocurre durante las transformaciones del hidróxido de aluminio.

3. METODOLOGÍA

3.1 Procedimiento experimental

Los polvos de $(Al_{1-x}Eu_x)_2O_3$ para $x = 0-0.15$ (desde 0 %, pura alúmina, hasta 15 % de concentración de Eu) se prepararon usando nitrato de aluminio ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), nitrato de europio ($Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) e hidracina ($N_2H_4 \cdot H_2O$) como un combustible reductor que previene la contaminación por carbón. La reacción es exotérmica y ocurre a $\sim 280^\circ C$ (temperatura de auto-ignición), de acuerdo a la reacción:



Los nitratos se vierten en un vaso de precipitado y se disuelven en ~ 25 ml de agua deionizada antes de agregar la hidracina dentro de una cámara de guantes (bajo atmósfera de argón por razones de seguridad). Una vez agregado y mezclado ligeramente el combustible, se introduce el vaso dentro del reactor. En este momento, empieza el proceso de calentamiento. La temperatura se monitorea a través de un termopar colocado dentro del reactor. A partir de este punto se usan diferentes condiciones de procesamiento. En el procedimiento 1 (#1, síntesis directa), no se permite que se acumule la presión de Ar dentro de la cámara de reacción. Mientras se introduce el Ar, la cámara está constantemente ventilada hasta que la temperatura interna alcanza $200^\circ C$. En este momento se suspende el flujo de Ar, pero la válvula de salida permanece abierta. Más detalles de este procedimiento se pueden encontrar en otras fuentes (García et al., 2001). En el procedimiento 2 (#2, síntesis indirecta),

después de los primeros 15 min de flujo de Ar se cierra la válvula de salida, permitiendo que el flujo de Ar presurice la cámara del reactor hasta 0.2-0.6 MPa. En este momento, también se cierra la válvula de entrada, suspendiendo así el flujo de Ar y permitiendo que la reacción ocurra en un ambiente cerrado. En el #2, cuando empieza la reacción, la presión dentro del reactor es ~1.3-1.5 MPa y, para cuando se ha completado la reacción (que dura sólo un instante), la presión alcanza hasta ~5-6 MPa debido a los gases producidos durante la reacción. Después de que ocurre la reacción, se apaga el calentador y se abre la válvula de salida (#2) para dejar escapar el agua y el nitrógeno, hasta que la presión dentro del reactor baja a 0.1 MPa (presión atmosférica). En este momento, en todos los experimentos, para evitar el regreso de agua condensada a la cámara de reacción se restablece el flujo de Ar. Debido a la naturaleza exotérmica de la reacción y a pesar de que el calentador está apagado, la temperatura del reactor se incrementa hasta ~330-360°C antes de empezar a enfriarse hasta temperatura ambiente.

3.2 Técnicas de análisis estructural

3.2.1 Difracción de rayos-X

Los rayos-X se producen al incidir electrones de alta energía sobre un metal y se encuentran en el intervalo de longitud de onda 0.01-10 nm. Los electrones penetran en el metal, desacelerándose y emitiendo una radiación llamada Bremsstrahlung, sobre la cual están superpuestos unos cuantos picos de alta intensidad. Estos picos tienen su

origen en la interacción de los electrones incidentes con los electrones de las capas internas de los átomos: una colisión expulsa un electrón y otro electrón, de mayor energía, desciende a la vacante, emitiendo el exceso de energía como un fotón de rayos-X. Dado que la longitud de onda de los rayos X es comparable a la distancia interplanar en un cristal, cuando los rayos X son dirigidos hacia el material (cristalino o policristalino) son dispersados en todas las direcciones pero, debido a la distribución uniforme de los átomos en estos materiales, en ciertas direcciones se producirán interferencias constructivas. De acuerdo al análisis de Bragg, estas direcciones nos permiten determinar las distancias interplanares. Estas distancias son características de cada estructura cristalina y un estudio detallado nos permite identificar unívocamente cuáles componen un determinado material (Beiser, 1980).

3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión

El microscopio electrónico de transmisión está conformado principalmente por un cañón de electrones (su fuente de iluminación), las lentes condensadoras, la lente objetiva, las lentes intermedias y la lente proyectora. En la figura 2 se presentan esquemáticamente los componentes del microscopio electrónico de transmisión convencional.

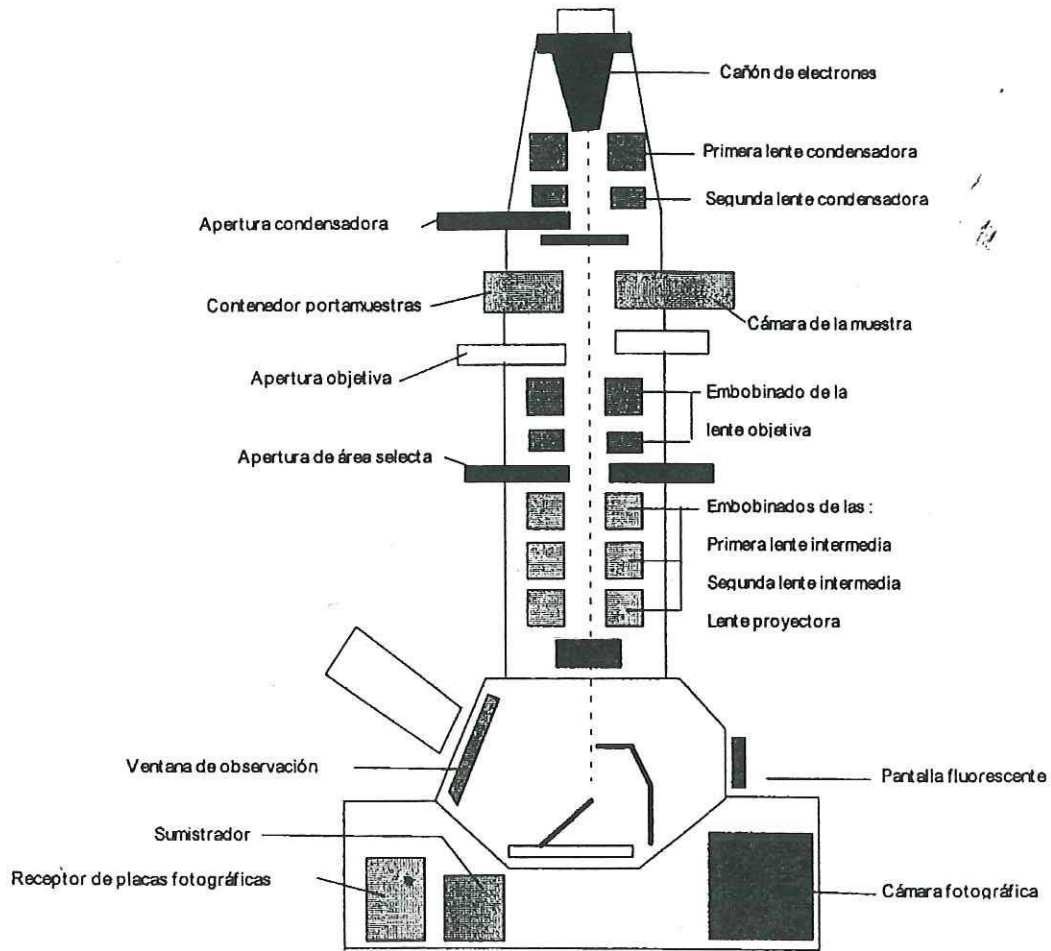


Figura 2. Sección transversal del microscopio electrónico de transmisión.

Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra, se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de ésta. Las señales son: electrones retrodispersados, electrones secundarios, rayos X, electrones transmitidos, electrones difractados, electrones absorbidos y electrones Auger. Estas señales se presentan en la figura 3.

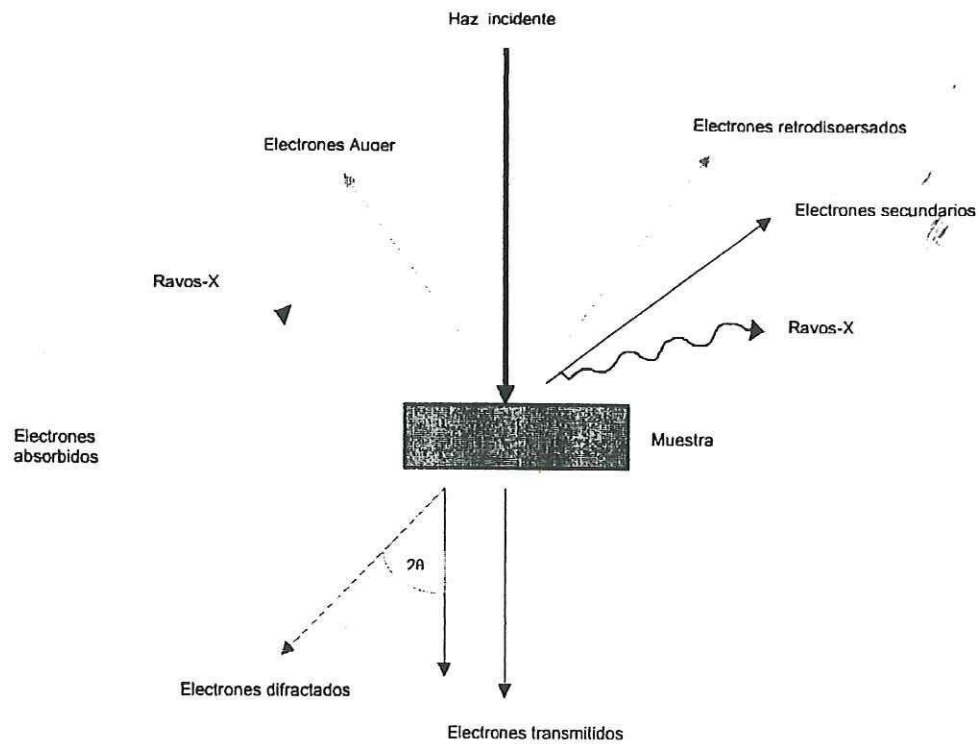


Figura 3. Señales producidas en la interacción del haz con la muestra.

Los electrones retrodispersados y secundarios dan información sobre la superficie, permitiendo obtener una imagen topográfica de la muestra y son la fuente de información para la microscopia electrónica de barrido. Los electrones absorbidos, con el detector adecuado, dan información sobre la resistividad de la muestra. Los electrones que atraviesan la muestra se clasifican en dos tipos: los transmitidos, es decir, aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente y los difractados, que son aquellos que son desviados de su dirección de incidencia. Los haces transmitidos y difractados son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión.

La amplificación de la imagen se realiza a partir de la imagen producida por la lente objetiva, que sirve como objeto para la lente intermedia, la cual producirá una segunda imagen que a su vez, es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en la pantalla o en una placa fotográfica.

El microscopio electrónico de transmisión tiene tres aperturas (ver figura 2), las cuales realizan diferentes funciones. La apertura condensadora permite obtener un haz electrónico homogéneo y reduce la aberración cromática. La apertura objetiva se utiliza para permitir el paso de un solo haz del conjunto de haces difractados y el haz transmitido. Si la imagen es producida dejando pasar sólo el haz transmitido, se observa una imagen de campo claro.

Usando un difractómetro θ - 2θ excitado con la radiación CuK_α ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) se obtuvieron patrones de difracción de rayos-X (XRD). La microscopía electrónica de transmisión se llevó a cabo en un JEOL modelo JEM-2010[‡] operado a 200 keV. Para determinar el área superficial se llevaron a cabo experimentos de absorción de N_2 Brunauer-Emmett-Teller (BET) a -196°C en un equipo Gemini 2600 de Micromeritics*.

[‡] JEOL, Tokio, Japón.

* Micromeritics, Norcross, GA, USA.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 El óxido de aluminio

Usando una reacción de síntesis por combustión entre el nitrato de aluminio y el combustible hidracina a presión atmosférica o a baja presión de argón (0.2 MPa) se obtuvieron α -Al₂O₃ microcristalina y γ -Al₂O₃ nanocristalina a temperaturas <300°C, respectivamente.

En la Figura 4 se muestran los patrones de XRD de los polvos así obtenidos, sintetizados bajo tres diferentes condiciones de procesamiento. De la Figura 4a es evidente que, sin presurizar el reactor se logró la síntesis directa de ~100 % de α -Al₂O₃. Lo anterior concuerda con los resultados de Kingsley y Patil, quienes formaron α -Al₂O₃ usando nitrato y urea como precursores (Kingsley et al., 1988). Este resultado es interesante porque la α -Al₂O₃ es difícil de sintetizar sin tratamientos a alta temperatura, que incrementan drásticamente el tamaño de los cristales. El patrón de XRD de los polvos que se formaron usando el #2 a 0.2 MPa (Figura 4b) muestra la presencia de ambas fases, los pequeños y anchos picos de la γ -Al₂O₃ y los picos afilados de la α -Al₂O₃. En la Figura 4c (#2 a 0.6 MPa), los picos corresponden a la fase cristalina γ -Al₂O₃. La anchura de estos picos implica la presencia de cristales muy pequeños. El tamaño medio de los cristales, que fue estimada usando la fórmula de Sherrer, es del orden de ~25 nm. Adicionalmente, con el método de BET se determinaron áreas

superficiales específicas de $7\text{m}^2/\text{g}$ para la muestra preparada a través de #1 y $104\text{m}^2/\text{g}$ para la muestra preparada a través de #2 a 0.6 Mpa; estos resultados concuerdan con los obtenidos por McHale (McHale et al., 1997).

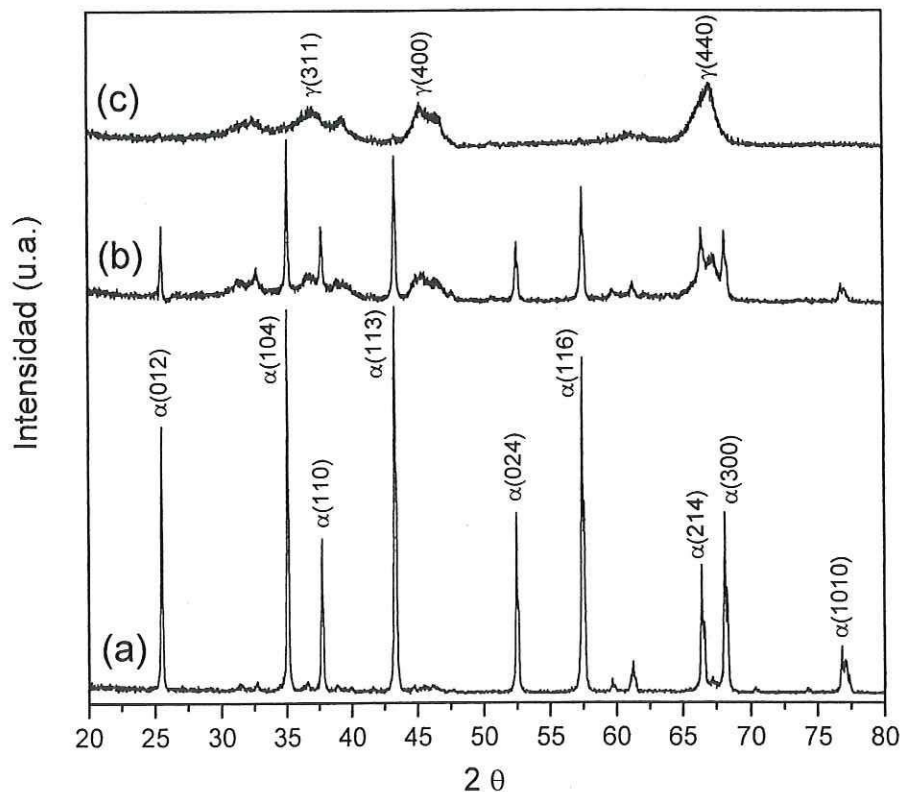
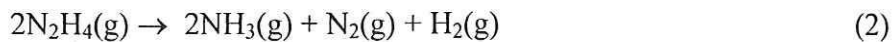


Figura 4. Patrones de difracción de rayos-X de los polvos así obtenidos de Al_2O_3 sintetizados bajo diferentes condiciones: a) #1, a presión atmosférica (0.1 MPa). b) #2, bajo una presión de 0.2 MPa. c) #2, bajo presión de 0.6 MPa.

Aunque son varios los factores que afectan la síntesis de los polvos, se encontró que el más relevante de ellos es la presión inicial. Estos resultados pueden ser explicados de la siguiente manera: a los 135°C se descompone el $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ liberando

oxígenos (O(g)) que tienen un volumen molar mayor, la hidracina también se descompone (prueba de ello es que del reactor sale un olor a amoníaco (NH₃) mientras éste se calienta y es ventilado con Ar en #1), siguiendo probablemente la siguiente ecuación:



La descomposición da como resultado gases con un volumen molar mayor y que son capaces de penetrar el resto del material dentro del vaso. La reacción se inicia a una temperatura de ~280°C. La entalpía de reacción se determinó como la diferencia entre las entalpías de formación de los productos y los reactivos y resultó ser ~ -9980 kJ/mol, tanto para la síntesis de α como para la de γ -Al₂O₃. Este valor es indicativo de que hay suficiente energía presente como para permitir la completa cristalización del producto. Las entalpías de formación de los reactivos y de los productos a diferentes temperaturas fueron consultadas en las tablas termodinámicas (Cox et al., 1989; Scott et al., 1949; Mah, 1951; ICSU-CODATA Task Group, 1972). El mayor efecto del cambio en el parámetro de la presión inicial (en #2) es en la ayuda que ésta proporciona al proceso de permeación del combustible. Si se consigue que el combustible penetre profundamente dentro de los espacios porosos, los gases producidos durante la combustión logran romper las partículas en formación, deteniendo así el mecanismo de aglomeración y crecimiento de los cristales, que es el responsable de que se formen cristales más grandes. De esta manera es que un incremento en la presión, al momento que ocurre la reacción, resulta en cristales más pequeños. Adicionalmente, como el área superficial está relacionada con el tamaño del cristal, los valores obtenidos para la γ -Al₂O₃ (104

m^2/g) y para la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($7 \text{ m}^2/\text{g}$) nos dan información acerca de la diferencia en las energías superficiales de ambas fases. McHale et al. demostraron que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene menor energía superficial que la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, volviéndose energéticamente estable con respecto a la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ para áreas superficiales mayores que $125 \text{ m}^2/\text{g}$ y termodinámicamente estable (menor entropía) para áreas superficiales mayores que $100 \text{ m}^2/\text{g}$ a temperatura ambiente o $75 \text{ m}^2/\text{g}$ a 527°C (McHale et al., 1997).

El mecanismo de permeación del combustible y el de la combustión gas-sólido no están bien entendidos aún y se presentan a sí mismos como tareas complejas y difíciles; son campos donde aún se requiere realizar más investigación.

La Figura 5 muestra los patrones de XRD de los polvos obtenidos por #2 con diferentes tratamientos térmicos. Es claro que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es estable hasta una temperatura superior a los 1100°C . La transformación completa a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ocurre arriba de los 1200°C . El tamaño cristalino medio, estimado utilizando la fórmula de Sherrer, resultó de $\sim 60 \text{ nm}$. Este resultado es indicativo de la buena estabilidad térmica de los polvos obtenidos por este método.

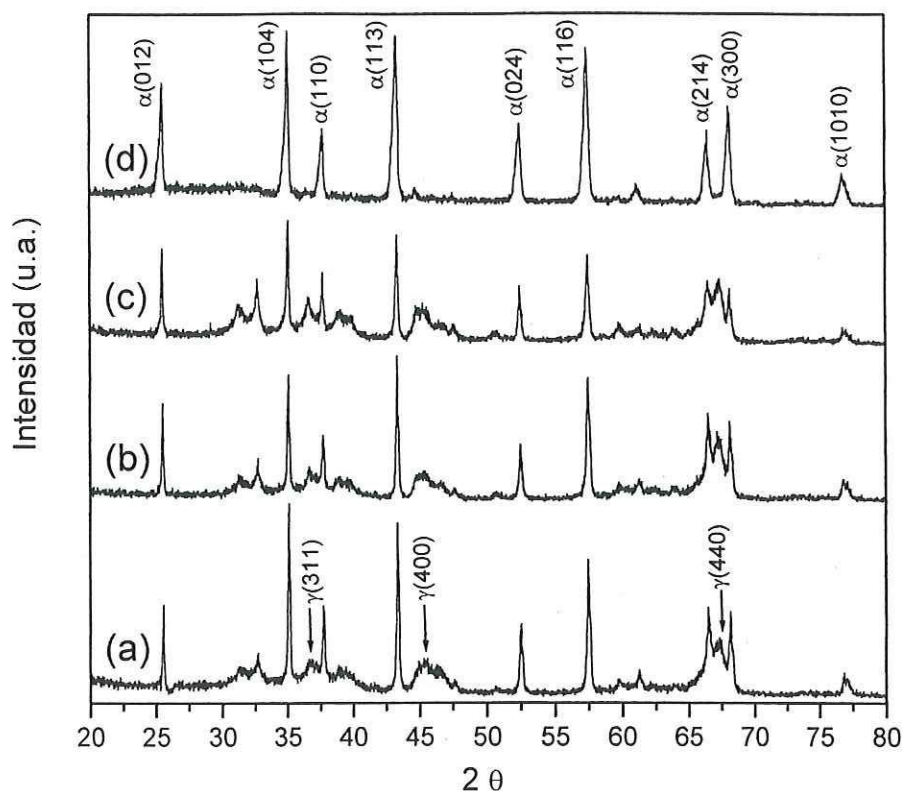


Figura 5. Patrones de difracción de rayos-X de los polvos obtenidos bajo presión de Ar de 0.2 MPa (#2) y con tratamiento térmico en aire por 2 h a varias temperaturas: a) sin hornear, b) 900°C, c) 1000°C y d) 1200°C.

Mediante las imágenes de TEM de los polvos obtenidos a través de #1, presentadas en la Figura 6a, es evidente que en este estudio se logró la formación de partículas bien cristalizadas. Esta imagen muestra un microcristal de α - Al_2O_3 así obtenida (de $\sim 0.6 \mu\text{m}$), rodeado por un pequeño volumen de nanocristales (γ - Al_2O_3) de diferentes tamaños (5-20 nm). Estos cristales grandes son los responsables de los picos angostos observados en el patrón de XRD de la Figura 4a. La Figura 6b muestra la

imagen de TEM de α - Al_2O_3 nanocrystalina (~ 55 nm) obtenida por tratamiento térmico de los polvos producidos mediante #2 (a 0.2 MPa) a 1200°C por 2 h. En el patrón de XRD correspondiente (Figura 5d), se observan picos anchos que resultan del tamaño menor de estos cristales. Este resultado es interesante porque usualmente el calentar γ - Al_2O_3 nanocrystalina resulta en α - Al_2O_3 sub-micro y microcrystalina debido a un incontrolable crecimiento y aglomeración de los cristales durante el sinterizado. La Figura 6c muestra la imagen de TEM de los polvos sin hornear obtenidos a través de #2 (a 0.6 MPa); aquí, los cristales aparecen como fibras teniendo un tamaño promedio de ~ 5 nm de ancho y ~ 40 nm de largo. Esto último contrasta con otras micrografías de TEM de la γ - Al_2O_3 , que muestran esferas, plaquetas y estructura vermicular (Reller et al., 1989; Reardon et al., 1998). Recientemente, usando un proceso de formación de fibras inducido por un surfactante, Zhu et al. produjeron γ - Al_2O_3 con una morfología de fibras similar a la de la Figura 6c y demostraron que esta morfología tiene baja propensión al sinterizado (Zhu et al., 2002). Esto explica la síntesis de α - Al_2O_3 nanocrystalina inclusive después del proceso de calentamiento que, como ya se explicó, resulta en el crecimiento descontrolado de los cristales.

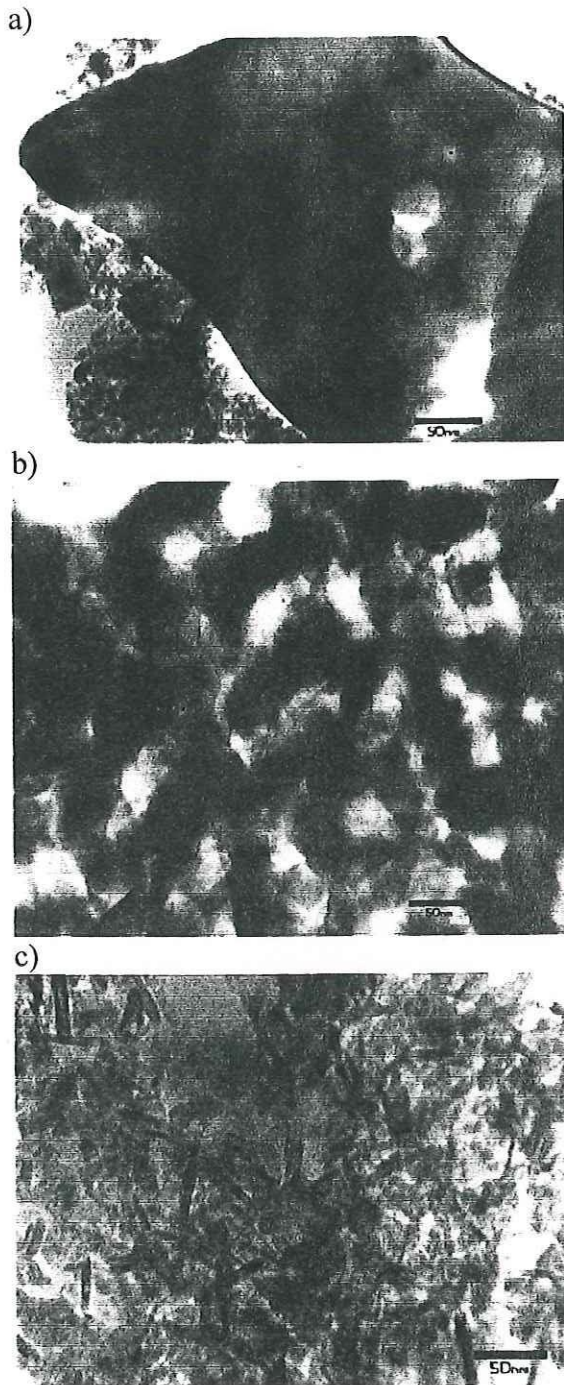


Figura 6. Micrografías de TEM de los polvos obtenidos mediante: a) procedimiento #1 (0.1 MPa), sin hornear, b) procedimiento #2 (0.2 MPa), con tratamiento a 1200°C por 2 h (estas dos micrografías muestran la fase cristalina α - Al_2O_3) y c) procedimiento #2 (0.6 MPa), sin hornear, mostrando sólo nanocristales de γ - Al_2O_3 .

4.2 El óxido de aluminio dopado con europio

La preparación de los polvos de α y γ - $(Al_{1-x}Eu_x)_2O_3$ se llevó a cabo siguiendo los dos diferentes mecanismos de síntesis, la síntesis directa (#1) e indirecta (#2). Los patrones de difracción de rayos-X (XRD) para los polvos de $(Al_{1-x}Eu_x)_2O_3$ ($x = 0, 0.005$ y 0.015) obtenidos a través de la síntesis directa (síntesis por combustión a presión atmosférica) se muestran en la Figura 7a. A partir de los picos exhibidos en los patrones de XRD, es evidente que el proceso directo favorece la formación de la α - $(Al_{1-x}Eu_x)_2O_3$ en el estado de obtención. También se puede ver de esta figura que el incremento en la concentración de Eu de la muestra da lugar a la aparición de la γ - $(Al_{1-x}Eu_x)_2O_3$ e inhibe la formación de la fase α - Al_2O_3 . La Figura 7b muestra los patrones de XRD de la muestra $(Al_{0.995}Eu_{0.005})_2O_3$ (en el estado de obtención y con tratamiento térmico por 2 h en aire a $1200^\circ C$, $1300^\circ C$ y $1700^\circ C$) obtenida siguiendo el método de síntesis indirecta (síntesis por combustión influenciada por presión). El patrón de XRD de los polvos así obtenidos muestra, claramente, la sola presencia de la fase γ - Al_2O_3 . Esta figura también nos ayuda a dilucidar las transiciones de fase que ocurren durante el tratamiento térmico de los polvos dopados, mostrando la siguiente secuencia de transformaciones: γ - $(Al_{1-x}Eu_x)_2O_3$ a θ - $(Al_{1-x}Eu_x)_2O_3$ a α - $(Al_{1-x}Eu_x)_2O_3$ y finalmente a una mezcla de α - $(Al_{1-x}Eu_x)_2O_3$ y $AlEuO_3$, lo que implica la cristalización de una nueva fase. También se observa que la morfología de los polvos no cambia para un tratamiento térmico en el rango de $1300^\circ C$ a $1700^\circ C$. Claramente, la ruta indirecta sigue las mismas

transformaciones de la Al_2O_3 pura pero, debido a la presencia de Eu, la temperatura de enucleación de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se retarda hasta más de 1200°C . Recordemos que esta transformación ocurre debajo de los 1200°C para la Al_2O_3 sin dopar (Iler et al., 1961).

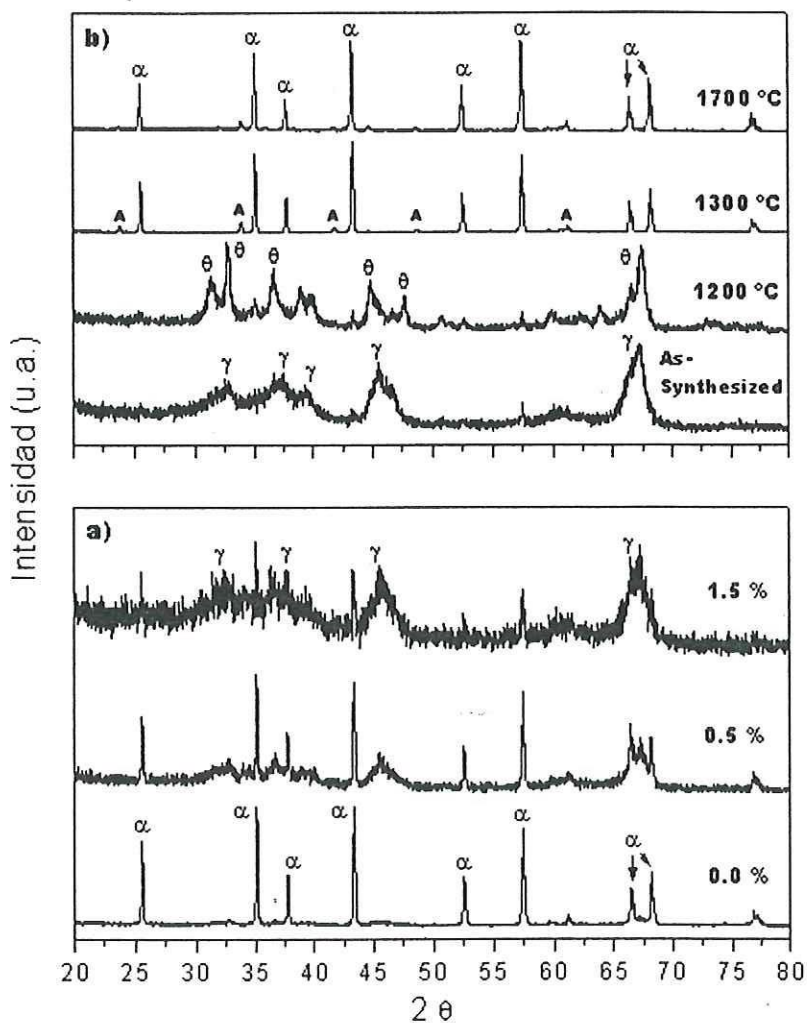


Figura 7. Espectros de difracción de rayos-X de $(\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ obtenida través de: a) el proceso directo con diferentes concentraciones de Eu: 0 %, 0.5 % y 0.5 %, b) Al_2O_3 dopada al 0.5 % obtenida a través del proceso indirecto, así obtenido y con tratamiento térmico en aire por 2 h a varias temperaturas: 1200°C , 1300°C y 1700°C . Los caracteres en griego representan las diferentes transiciones de fase de la alúmina y A indica los picos correspondientes al AlEuO_3 .

En la Figura 8 se muestran los espectros de emisión de CL de $(Al_{0.995}Eu_{0.005})_2O_3$ recocido a diferentes temperaturas. Todas las mediciones de CL fueron obtenidas al excitar la muestra con electrones acelerados por un potencial de 5 keV. Los espectros consisten de una serie de rasgos bien definidos a 598, 614 y 690 nm, que son asignados respectivamente a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, $J = 1, 2, 4$. Estas líneas de emisión pueden revelar mucho acerca del ambiente local del Eu^{3+} . Entre las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, las reglas de selección hacen a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de particular interés. La banda de emisión a 598 nm, que corresponde a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, es de dipolo magnético y difícilmente varía con la fuerza del campo cristalino alrededor del Eu^{3+} . Sin embargo, la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ a 614 nm es permitida por dipolo eléctrico, consecuentemente, depende del campo eléctrico local y, por tanto, de la simetría local. De estas consideraciones es claro que la razón de las intensidades $({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$, llamada la razón de asimetría, da una medida del grado de distorsión de la simetría de inversión del ambiente local del Eu^{3+} en la red cristalina. La razón de asimetría de la muestra de $(Al_{0.995}Eu_{0.005})_2O_3$ tratada a 1300°C tiene un valor de 4 y para la muestra tratada a 1400°C tiene un valor de 3.6. Un valor grande de la razón de asimetría obtenido para ambas muestras es indicativo de los fuertes campos eléctricos presentes en los sitios del Eu^{3+} . Ambos resultados sugieren que los iones de Eu^{3+} ocupan sitios de baja simetría, tal y como fue inferido anteriormente (Verdozzi et al., 1998). Es claro que la razón de asimetría decrece al incrementarse el tratamiento térmico. Para la muestra recocida a 1700°C, la razón de asimetría se reduce dramáticamente a aproximadamente

1.7, sugiriendo que ahora la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ es fuertemente prohibida debido a un cambio en la simetría ocupada por la mayoría de los iones de Eu^{3+} . A esta temperatura de recocido, también observamos un incremento en la intensidad de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. En la inserción de la Figura 8 aparece representada una gráfica de la intensidad de dos transiciones del Eu (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$) como función del tratamiento térmico de las muestras. La gráfica se ha dividido en tres regiones. La región **a** corresponde a las temperaturas donde encontramos a las alúminas de transición, **b** a la región dentro de la cual ocurre la enucleación de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y **c** a donde aparece el AlEuO_3 . Del decremento en la intensidad de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ en **c** se puede ver que hay un proceso de difusión que mueve a los iones desde una sustitución de cargas iguales en una $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ distorsionada al sitio de simetría que ocupan en el AlEuO_3 . De estas observaciones, se infiere que a 1700°C la mayoría de los Eu^{3+} están embebidos en una estructura de red diferente (AlEuO_3) donde los iones sí ocupan sitios con simetría de inversión. Debido a la intensidad de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ y, a pesar del patrón de XRD mostrado anteriormente, donde ambas aparecen estructuras ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y AlEuO_3), a 1300°C podemos atribuir el espectro de CL, principalmente, a los iones de Eu en la estructura de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

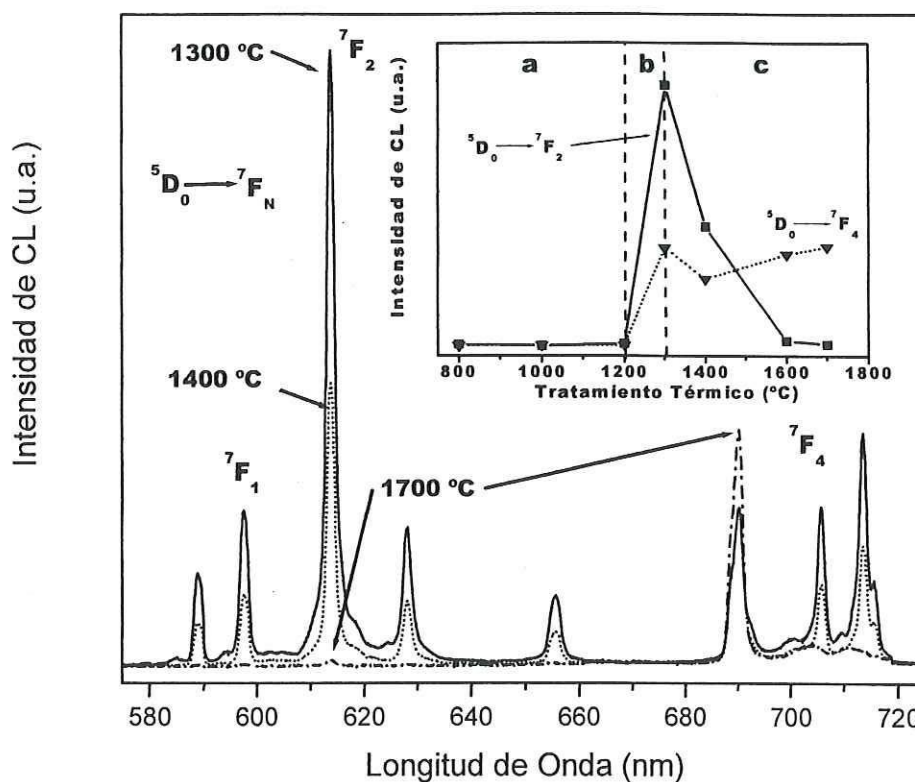


Figura 8. Espectros de CL de Al_2O_3 dopada al 0.5 % con tratamiento térmico a varias temperaturas. La inserción muestra la intensidad relativa de dos transiciones prominentes del Eu^{3+} como función de la temperatura de tratamiento. La región **a** corresponde a las alúminas de transición, **b** a la región donde ocurre la enucleación de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y **c** a la región de transformación de la estructura a AlEuO_3 .

La Figura 9 muestra el espectro de CL para el $(\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ con $x = 0.005\text{-}0.060$ preparado a través del método directo y calentado a 1300°C por 2 horas. Todas las muestras presentan una razón de asimetría de 4, que indica que los iones de Eu^{3+} ocupan un sitio sin simetría de inversión y, como ya se discutió, se infiere que la mayoría de los Eu^{3+} se encuentran en la estructura de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. En la inserción de la Figura 9 se presentan los espectros de CL de muestras de $(\text{Al}_{0.995}\text{Eu}_{0.005})_2\text{O}_3$ obtenidas a través de

los dos diferentes métodos de preparación y con tratamiento térmico de 2 h en aire a 1300°C. Cuando se compara la intensidad de CL de la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, a 614 nm, la muestra preparada por el método directo tiene casi el doble de intensidad que la preparada por el método indirecto. Para este tipo de aplicaciones se infiere que esto es debido a la formación de cristales más grandes de $\alpha-(Al_{1-x}Eu_x)_2O_3$, los cuales se excitan más fácilmente con los electrones energéticos. Además de esa diferencia significativa, se encuentra que las propiedades espectroscópicas de los cristales son independientes del método de preparación.

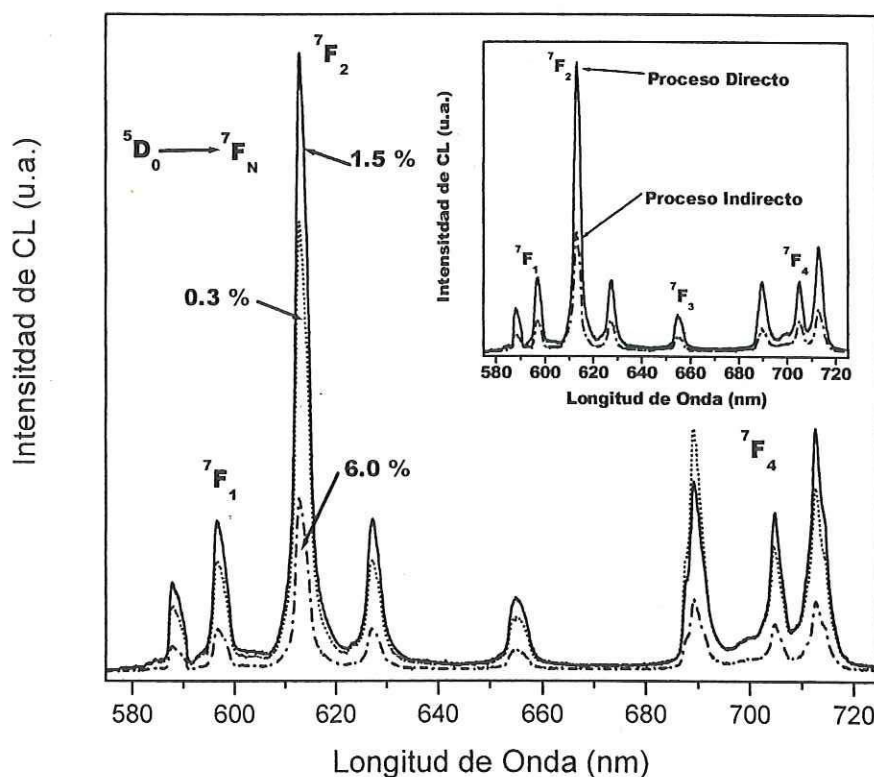


Figura 9. Espectros de CL de Al_2O_3 dopada con Eu a varias concentraciones. La inserción muestra polvos obtenidos a través de ambos procesos y calentados a 1300°C.

Se midieron los espectros de emisión de FL en las muestras de $(Al_{1-x}Eu_x)_2O_3$ para $x = 0.003-0.040$ preparados por el método indirecto y recocidos a $1200^\circ C$ por 2 h. La Figura 10 muestra dichos espectros de FL al excitarse las muestras con una longitud de onda de 395 nm que corresponde a la transición ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ del Eu^{3+} en una excitación directa del centro de luminiscencia. Las muestras que contienen 1.5 y 4.0 % at. de Eu muestran picos inhomogéneamente anchos, característicos de los Eu^{3+} , ocupando una variedad de sitios vacantes en la fase $\theta-Al_2O_3$. En contraste, la muestra con 0.3 % at. presenta picos angostos que corresponden a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, $J = 1, 2, 4$, siendo $J = 4$ la emisión más intensa. Este comportamiento se debe al hecho de que a una concentración de Eu del 0.3 % at. no hay suficientes iones dopantes como para prevenir la formación de la $\alpha-Al_2O_3$ a una temperatura de $1200^\circ C$. La diferencia en la concentración óptima de Eu para aplicaciones de CL y FL viene del hecho de que se trata de dos estructuras cristalinas diferentes. La $\alpha-(Al_{0.985}Eu_{0.015})_2O_3$, siendo más densa, permite a los iones Eu^{3+} ocupar sitios más cercanos entre sí; esto, a su vez, permite que el efecto de extinguido (quenching) ocurra a menores concentraciones. Muy diferente al caso de la $\gamma-(Al_{0.960}Eu_{0.040})_2O_3$, donde una variedad de sitios vacantes en una estructura de menor densidad permite una mayor distancia entre los Eu^{3+} colindantes.

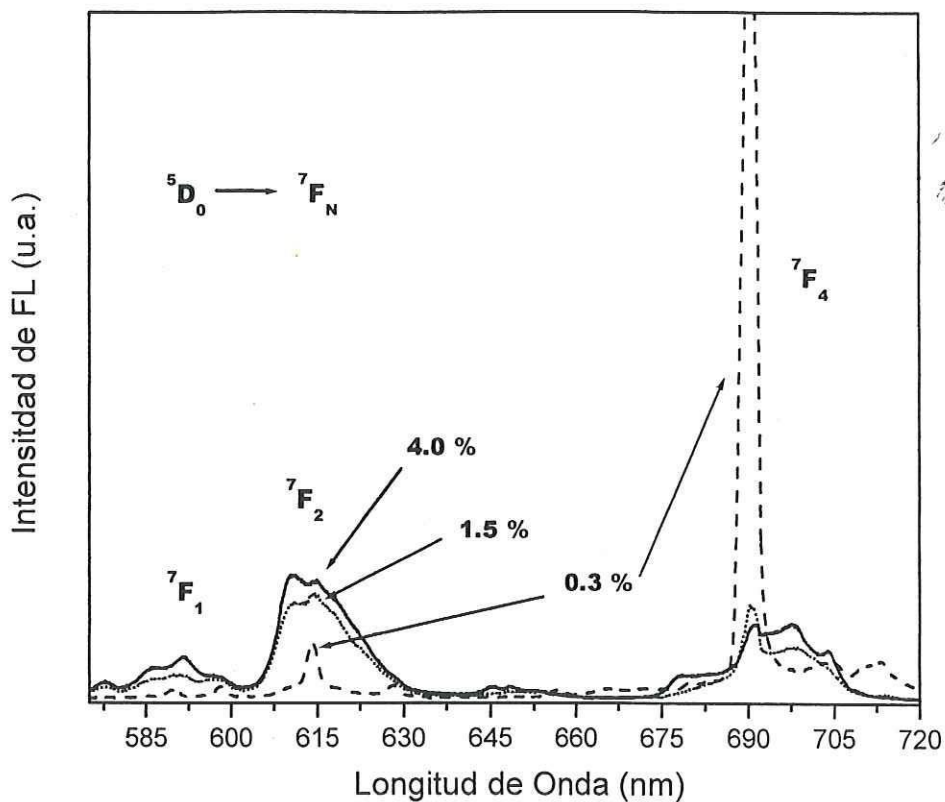


Figura 10. Espectros de FL de varias muestras de Al_2O_3 dopada con Eu a diferentes concentraciones obtenidas a través del método indirecto y con tratamiento térmico a 1200°C por 2 h en aire.

La intensa y angosta emisión de la transición $J = 4$ en el caso de la alúmina dopada al 0.3 % atómico hace pensar que este material podría aplicarse en la fabricación de dispositivos láser de longitud de onda de ~ 690 nm.

5. CONCLUSIONES

Mediante el método de síntesis por combustión modificado a baja temperatura se obtuvieron polvos nanocristalinos de γ - Al_2O_3 y microcristalinos de α - Al_2O_3 a temperaturas $< 300^\circ\text{C}$. Se encontró que la presión inicial dentro del reactor es el parámetro crucial al determinar la formación de las fases cristalinas α - Al_2O_3 y / o γ - Al_2O_3 en el proceso de combustión. Los resultados obtenidos también proveen, de manera directa, evidencia experimental de que las diferencias en las energías superficiales pueden favorecer la formación de una fase en particular.

Se demostró que los nanocristales de γ - Al_2O_3 (tamaño de cristal 5×40 nm) y los microcristales de α - Al_2O_3 (tamaño de cristal ~ 0.6 μm) pueden ser sintetizados mediante el proceso descrito en este trabajo, el cual es barato, reproducible, controlable y sencillo. Los polvos de γ - Al_2O_3 obtenidos mostraron ser poco propensos al sinterizado, permitiendo así la síntesis de α - Al_2O_3 nanocristalina (tamaño de cristal ~ 55 nm) después de calentar a 1200°C por 2 h en aire. Esta técnica ofrece buena controlabilidad de la composición química, fases cristalinas y produce materiales que presentan buena estabilidad térmica y cristalinidad con tamaños de partículas pequeños y uniformes. El conocimiento y el control de estos parámetros es importante para materiales avanzados.

El método de síntesis por combustión modificado a baja temperatura y presión atmosférica permite que el Eu^{3+} se incorpore en la red de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a pesar de la gran diferencia de tamaño entre el Eu^{3+} ($\sim 0.9 \text{ \AA}$) y el Al^{3+} ($\sim 0.5 \text{ \AA}$). A nuestro mejor conocimiento, este reporte es el primero en describir la incorporación de los iones de TR en la estructura de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el producto en el estado de obtención.

En resumen, se mostró que se puede sintetizar α o $\gamma\text{-(Al}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ para $x = 0.005\text{-}0.060$ por dos métodos diferentes a temperaturas de $\sim 300^\circ\text{C}$, que presentan buena estabilidad térmica y cristalinidad con tamaños de partícula pequeños y uniformes. La síntesis directa de $\alpha\text{-(Al}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ probó ser ventajosa en lo que concierne a la temperatura de formación de sub-microcristales y a la morfología del producto, que puede ser la razón para las altas intensidades de CL obtenidas por este método. En la misma forma, la síntesis influenciada por presión de $\gamma\text{-(Al}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ da lugar a un material luminiscente que emite en rojo y se excita con longitudes de onda UV largas ($\lambda = 360\text{-}400 \text{ nm}$). Estos parámetros y resultados pueden ser de importancia para su aplicación en materiales luminiscentes como componentes de lámparas y pantallas.

6. LITERATURA CITADA

Bagwell, R. B. y G. L. Messing. 1999. Effect of Seeding and Water Vapor on the Nucleation and Growth of Alpha- Al_2O_3 from Gamma- Al_2O_3 . J. Am. Ceram. Soc. 82: 825.

Barnes, M. D., A. Mehta, T. Thundat, R. N. Bhargava, V. Chabra y B. Kulkarni. 2000. On-Off Blinking and Multiple Bright States of Single Europium Ions in $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ Nanocrystals. J. Phys. Chem. B. 104: 6099.

Beiser, A. 1988. Conceptos de Física Moderna. 2a Edición. McGraw Hill. 57-60 pp.

Bhargava, B. N., D. Gallagher, X. Hang y A. Nurmikko. 1994. Optical Properties of Manganese-Doped Nanocrystals of ZnS. Phys. Rev. Lett. 72: 416.

Blasse, G. y B.C. Grabmaier. 1994. Luminescent Materials. Springer. Berlin Alemania.

Borcella, E., S. Botti, R. Giorgi, S. Martelli, S. Turtu, y G. Zappa. 1993. Laser-Driven Synthesis of Nanocrystalline Alumina Powders from Gas-Phase Precursors. Appl. Phys. Lett. 63: 1345.

- Burtin, P., J. P. Brunelle, M. Pojolat y M. Sostelle. 1987. Influence of Surface Area and Additives on the Thermal Stability of Transition Alumina Catalyst Supports. I: Kinetic Data. *Appl. Catal.* 34: 225.
- Can, N., P. D. Townsend, D. E. Hole, H. V. Snelling, J. Ballesteros y C. N. Afonso. 1995. Enhancement of Luminescence by Pulse Laser Annealing of Ion-Implanted Europium in Sapphire and Silica. *J. Appl. Phys.* 78: 6737.
- Christel P., A. Meuinier, J. Dolot, J. M. Crolet, J. Witvolet, L. Sedel, y P. Boritin. 1988. Bioceramics: Material Characteristics Versus In Vivo Behavior, P. Ducheyne y J. Lemons (ed.). *Ann. NY Acad. Sci.*, New York EU, p. 523.
- Cox, J. D., D. D. Wagman y V. A. Medvedev. 1989. CODATA Key Values for Thermodynamics. Hemisphere Publishing Corp. New York EU.
- Dudeney, A. W. L., M. A. Ghani, G. H. Kelsall y L. Zhang, Brit. 1991. An Aqueous Precipitation-Phase Extraction Route to Hydrous Alumina Particles. *Ceram. Proc.* 47: 13.
- Dwivedi, R. K. y G. Gowda. 1985. Thermal Stability of Aluminum Oxides Prepared from Gel. *J. Mater. Sci. Lett.* 4: 331.

- García, R., G. A. Hirata y J. McKittrick. 2001. New Combustion Synthesis Technique for the Production of $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ Powders: Hydrazine/Metal Nitrate Method. *J. Mater. Res.* 16: 1059.
- Gedanken, A., R. Reisfeld, L. Sominiski, Z. Zhong, Y. Kolytyn, G. Panczer, M. Gaft y H. Minti. 2000. Time-Dependence of Luminescence of Nanoparticles of Eu_2O_3 and Tb_2O_3 Deposited On and Doped in Alumina. *Appl. Phys. Lett.* 77: 945.
- ICSU-CODATA Task Group. 1972. *J. Chem. Thermodyn.* 4: 331.
- Iler, R. K. 1961. Fibrillar Colloidal Boehmite; Progressive Conversion to Gamma, Theta, and Alpha Aluminas. *J. Am. Ceram. Soc.* 44: 618.
- Ishizaka, T., R. Nozaki y Y. Kurokawa. 2002. Luminescence Properties of Tb^{3+} and Eu^{3+} -Doped Alumina Films Prepared by Sol-Gel Method Under Various Conditions and Sensitized Luminescence. *J. Phys. Chem. Sol.* 63: 613.
- Kaplyanskii, A. A., A. B. Kulinkin, A. B. Kutsenko, S. P. Feofilov, R. I. Zakharchenya y T. N. Vasilevskaya. 1998. Optical Spectra of Triply-Charged Rare-Earth Ions in Polycrystalline Corundum. *Phys. Solid State.* 40: 1310.
- Kingsley, J. J. y K. C. Patil. 1988. *Mater. Lett.* 6: 427.

Kumagai M. y G. L. Messing. 1984. J. Am. Ceram. Soc. 67: 230.

Krebs, J. K. y U. Happek. 2001. Yb³⁺ Energy Levels in Alpha-Al₂O₃. J. Lumin. 94: 65.

Mah, A. D. 1951. Heats of Formation of Alumina, Molybdenum Trioxide and Molybdenum Dioxide. J. Phys. Chem. 61: 1572.

McArdle, J. I. y G. Messing. 1993. J. Am. Ceram. Soc. 76: 214.

McCauley, J. W. y W. Haupin. 2001. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilschner y E. J. Kramer, S. Majan (ed.). Elsevier Science Ltd. Oxford RU, p. 127.

McHale, J. M., A. Auroux, A.J. Perrotta y A. Navrotsky. 1997. Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas. Science. 277: 788.

McKittrick, J., E. J. Bosze, C. F. Bacalski y L. E. Shea. 1999. Physical Properties of Combustion Synthesized Oxide Powders, F. D. S. Marquis (ed.). The Minerals, Metals & Materials Society, EU, p.139.

Messing, G. L., M. Kumagai, R. A. Shellman y J. L. McArdle. 1985. The Science of Ceramic Chemical Processing, L. L. Hench y D. R. Ulrich (ed.). Wiley, New York EU, p. 259.

Munir, Z. A. 1988. Synthesis of High-Temperature Materials by Self-Propagating Combustion Methods. Am. Ceram. Soc. bull. 67: 342.

Nogami, M. y Y. Abe. 1996. Enhanced Emission from Eu^{2+} Ions in Sol-Gel Derived $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glasses. Appl. Phys. Lett. 69: 3776.

Pampuch, R. 1999. Advanced HT Ceramic Materials Via Solid Combustion. J. Eur. Ceram. Soc. 19: 2395.

Pillonnet-Minardi, A., O. Marty, C. Bovier, C. Garapon y J. Mugnier. 2001. Optical and Structural Analysis of Eu^{3+} -Doped Alumina Planar Waveguides Elaborated by the Sol-Gel Process. Opt. Mater. 16: 9.

Polman, A. 1997. Erbium Implanted Thin Film Photonic Materials. J. Appl. Phys. 82: 1.

Reardon, J., A. K. Datye y A. G. Sault. 1998. Tailoring Alumina Surface Chemistry for Efficient use of Supported MoS_2 . J. Catal. 173: 145.

Reller, A. y D. L. Cocke. 1989. High Resolution Transmission Electron Microscopic (HRTEM) Determination of the Preferentially Exposed Faces on γ -Al₂O₃ and η -Al₂O₃. Catal. Lett. 2: 91.

Scott, D. W., G. D. Oliver, M. E. Gross, W. N. Hubbard y H. M. Huffman. 1949. Hydrazine: Heat Capacity, Heats of Fusion and Vaporization, Vapor Pressure, Entropy and Thermodynamic Functions. J. Am. Chem. Soc. 71: 2293.

Tsukada, T., H. Segawa, A. Yasumori y K. Okada. 1999. Crystallinity of Boehmite and its Effect on the Phase Transition Temperature of Alumina. J. Mater. Chem. 9: 549.

Verdozzi, C., D. R. Jennison, P. A. Schultz, M. P. Sears, J. C. Barbour y B. G. Potter. 1998. Unusual Structural Relaxation for Rare-Earth Impurities in Sapphire: Ab initio Study of Lanthanum. Phys. Rev. Lett. 80: 5615.

Williams, D. K., B. Bihari, B. M. Tissue y J. M. McHale. 1998. Preparation and Fluorescence Spectroscopy of Bulk Monoclinic Eu³⁺: Y₂O₃ and Comparison to Eu³⁺: Y₂O₃ Nanocrystals. J. Phys. Chem. B. 102: 916.

Yoldas, B. E. y D. P. Parlow. 1980. Am. Ceram. Soc. Bull. 59: 640.

Youn, H., J. W. Jang, I. T. Kim y K. S. Hong. 1999. Low-Temperature Formation of Alpha-Alumina by Doping of an Alumina-Sol. *J. Colloid Interf. Sci.* 211: 110.

Zhu, H. Y., J. D. Riches y J. C. Barry. 2002. Gamma-Alumina Nanofibers Prepared from Aluminum Hydrate with Poly(ethylene oxide) Surfactant. *Chem. Mater.* 14: 2086.